

1998-05-28

An Investigation on Galvanic Corrosion Behavior of Co-Cr-Mo Alloy and Ti₆Al₄V Alloy

Zhijun Bai

Yinshun Wu

Tiancheng Zhang

Recommended Citation

Zhijun Bai, Yinshun Wu, Tiancheng Zhang. An Investigation on Galvanic Corrosion Behavior of Co-Cr-Mo Alloy and Ti₆Al₄V Alloy[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1998 , 4(2): Article 12.

DOI: 10.61558/2993-074X.2692

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol4/iss2/12>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

植入用 Co-Cr-Mo 合金与 Ti-6Al-4V 合金的电偶腐蚀研究

白志君* 吴荫顺 张天成

(北京科技大学表面科学与腐蚀工程系 冶金部腐蚀-磨蚀与表面技术开放研究实验室 北京 100083)

摘要 组件式设计常被用于人工髋关节, 钴铬钼合金 (Co-Cr-Mo) 与钛合金 (Ti-6Al-4V) 的配合最常用. 本文应用电化学方法研究了静态条件下两种合金的电偶腐蚀行为. 浸泡实验表明, 钴铬钼合金为阳极, 但电偶电流与其维钝电流相近, 并无明显加速腐蚀效应; 钛合金为阴极, 受到保护. 失重及金相观察结果显示, 在 45 天的浸泡实验周期内, 未发现腐蚀痕迹. 混合电位理论和电位保护理论分析结果显示, 这两种合金在静态条件下具有很弱的电偶腐蚀敏感性, 其电偶腐蚀电位处于两种合金的钝化电位区, 电偶电流为合金的维钝电流.

关键词 钴铬钼合金, 钛合金, 电偶腐蚀

目前, 临床上越来越多地使用组件式人工髋关节. 这不仅为医生选择适合不同患者的人工关节和实施手术提供了方便, 并且还可以充分利用植入材料的特性. 钴铬钼合金具有极好的耐磨性, 但比重大, 而钛合金具有较高的强重比, 低弹性模量及抗疲劳性能, 因此常用钴铬钼合金作易磨损的关节头, 用钛合金作关节柄. 但是, 异金属配合也增加了潜在的腐蚀敏感性, 如缝隙腐蚀, 电偶腐蚀和微动腐蚀. 对于 Co-Cr-Mo 合金与 Ti-6Al-4V 合金的配合, Mear^[1]和 Lucas^[4]都认为它们不会发生电偶腐蚀, 但 Rostoker 等^[5]报道在临床中观察到电偶腐蚀痕迹, Mathiesen^[2]等人从人体中取出的钴铬钼合金与钛合金配伍接触面间观察到了腐蚀现象; Collier 等人^[3]检测了 48 个异金属接触的关节中, 发现 25 个存在腐蚀现象, 他们认为腐蚀形式主要为缝隙腐蚀, 而缝隙腐蚀的起源正是电偶腐蚀造成的. 本文主要利用电化学方法配以浸泡失重测量和金相观察, 研究这两种合金的电偶腐蚀行为.

1 材料与方法

试验材料为人工关节生产厂家提供的医用铸造钴铬钼合金 (Co-Cr-Mo) 和钛合金 (Ti-6Al-4V), 其成份见表 1. 试验溶液选用模拟体液 Saline 溶液 (0.9% NaCl, wt. %), pH 为 7.2, 超级恒温水浴恒温 37℃.

本文 1997-07-05 收到, 1997-09-25 收到修改稿; 国家自然科学基金资助项目

* 通讯联系人

表 1 两种矫形合金材料的化学成份

Tab. 1 Chemical compositions of two orthopedic alloys

Alloy	Wt. %							
	Fe	Ni	Cr	Mo	C	Mn	Si	Co
Co-Cr-Mo	< 1.0	< 2.5	27.4	5.6	0.30	0.9	0.9	balance
	Al	V	C	Ti				
Ti-6Al-4V	6.85	5.42	0.013	balance				

从 $\varnothing 15$ mm 的棒材上线切割成厚 1 mm 的小圆片试样, 背后用塑皮铜导线点焊, 环氧树脂封样, 依次用水砂纸打磨至 900 #, 流动水冲洗, 丙酮擦拭, 去离子水冲净, 冷风吹干, 干燥待用。

动电位循环极化用 M351 腐蚀测量系统完成, 其它电化学测量用 PS-1 恒电位仪完成. 实验中进行了以下测试

1) 动电位循环极化: 测定两种材料在模拟体液中的点蚀电位和保护电位, 电位扫描速度 0.333 mV/s, 相同试验进行三次。

2) 开路电位测量: 测定了两种材料在模拟体液中的自然腐蚀电位随时间的变化关系曲线, 每种合金材料测量三个平行试样。

3) 浸泡实验: 将用砂纸抛光到 900 # 的钴铬钼合金用绝缘硅橡胶密封, 裸露面积为 20 mm², 将其与经抛光面积为 1 000 mm² 的钛合金偶接到一起, 浸泡到模拟体液中. 为了研究缝隙效应的影响, 准备了同样的一组试样, 但把钴铬钼合金的裸露面用弹性乳胶管套上, 造成缝隙. 实验周期 45 天, 监测电偶电位与电偶电流. 实验结束后, 超声波清洗样品, 用分析天平(精度 0.01 mg) 测量试样重量的变化, 并用显微镜观察表面形貌。

2 结果

2.1 动电位循环极化曲线

两种材料的三次动电位循环极化曲线测试都得到了类似图 1 的曲线, 相应的参数见表 2。

由表 2 及图 1 数据可知, 钴铬钼合金的点蚀电位有所波动, 但都在 400 mV 以上, 其保护电位与点蚀电位非常接近, 几乎不具有缝隙腐蚀敏感性. 钛合金更是在 800 mV 以下对点蚀免疫, 其回扫电流远小于相同电位下的阳极极化电流。

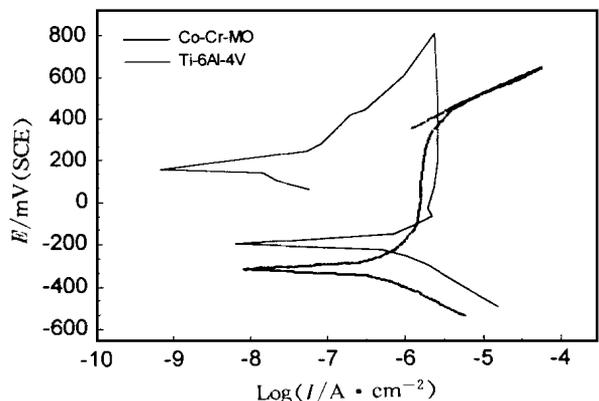


图 1 Co-Cr-Mo 合金和 Ti-6Al-4V 合金在模拟体液 (Saline) 中的极化曲线

Fig. 1 Cyclic polarization curves of Co-Cr-Mo alloy and Ti-6Al-4V alloy in saline solution, pH 7.2, 37 °C, scan rate 0.333 mV/s

表 2 Co-Cr-Mo 合金和 Ti-6Al-4V 合金在模拟体液 (saline) 中的点蚀电位 (E_b) 和保护电位 (E_p) 值

Tab. 2 The pitting corrosion potential and protection potential (vs. SCE) for Co-Cr-Mo alloy and Ti-6Al-4V alloy in saline solution

序号	Co-Cr-Mo 合金		Ti-6Al-4V 合金	
	E_b /mV	E_p /mV	E_b /mV	E_p /mV
1	431	431	> 800	> 800
2	422	423	> 800	> 800
3	405	405	> 800	> 800

2.2 E_R - T 曲线

图 2 为两种材料的自然腐蚀电位 E_R 随时间变化关系曲线 (三条曲线代表三个平行试样实验). 结果表明, 在实验周期内, 两种材料的自然腐蚀电位均有波动, 大约在几百毫伏范围之内, 并不存在一个确定的稳定腐蚀电位.

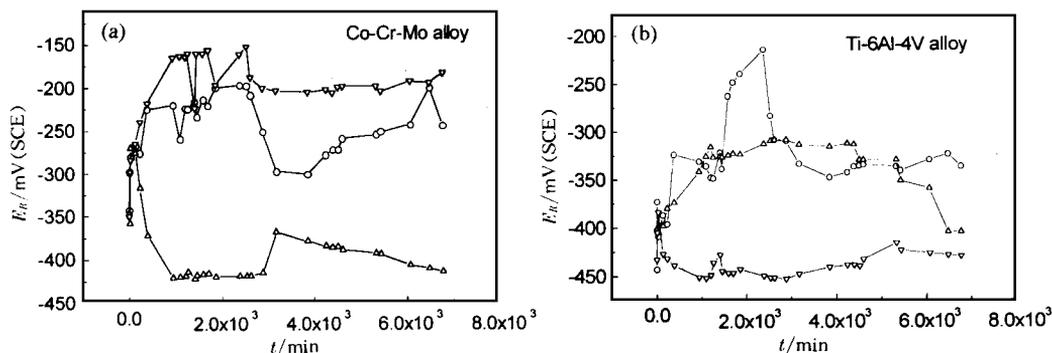


图 2 Co-Cr-Mo 合金和 Ti-6Al-4V 合金在模拟体液 (saline) 中的自然腐蚀电位/时间曲线

Fig. 2 Rest potential (E_R)/time (t) curves of Co-Cr-Mo alloy Ti-6Al-4V alloy in saline solution, 37 °C, pH, 7.2

2.3 浸泡实验

图 3 给出了两种电偶接触情况下, 其电偶电位 (E_g) 和电偶电流 (I_g) 随时间的变化关系曲线. 在电偶腐蚀过程中, 钴铬钼合金为阳极, 钛合金为阴极, 但腐蚀电流非常小, 与钴铬钼合金的维钝电流相当 (约 $0.01 \mu\text{A}/\text{mm}$). 缝隙使电偶电流略有增加 (在 30 天后), 这与缝隙造成局部溶液化学变化有关.

浸泡后的试样用万分之一的天平未检测出其失重, 在放大 100 倍的光学显微镜下亦未能看出腐蚀痕迹.

图 4 为两种材料在模拟体液中的阴极极化曲线, 从结果来看, 钴铬钼合金与钛合金在 Saline 溶液中的阴极反应为氧的还原反应:



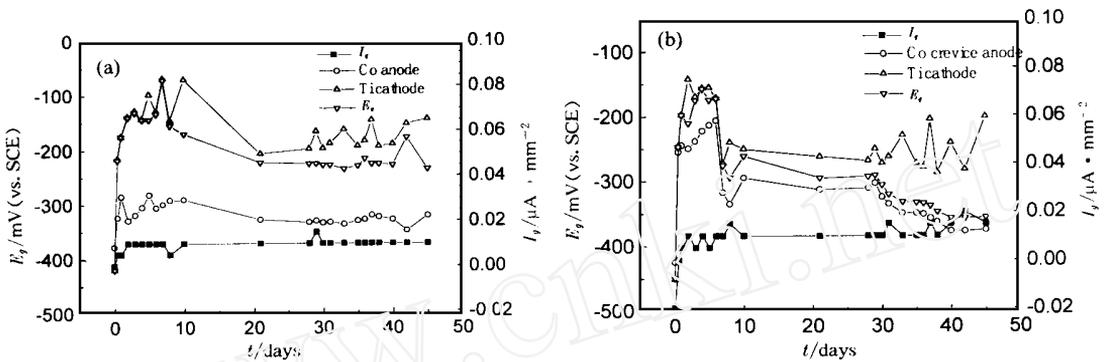


图 3 Co-Cr-Mo 合金和 Ti-6Al-4V 合金在模拟体液 (saline) 中的电偶电位 (E_g) 和电偶电流 (I_g) 随时间变化关系

Fig. 3 Galvanic potential (E_g) and galvanic current (I_g) as a function of time for Co-Cr-Mo alloy coupling with Ti-6Al-4V alloy in saline solution, pH 7.2, 37 °C (a) specimen without crevice (b) crevice specimen

该反应的标准电极电位 (25 °C) 和温度系数分别为 0.401 V (SHE) 和 $-1.680 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ [6], 因此 37 °C 时氧还原反应的标准电极电位 (E°) 为 0.381 V (SHE). 由 Nernst 公式可以求得 37 °C 时氧还原反应的平衡电极电位 ($E_{e,o}$) 为:

$$E_{e,o} = E^\circ + \frac{2.303 RT}{nF} \lg \frac{a_{H_2O} \cdot P_{O_2}}{a_{OH^-}^4}$$

$$= 1.233 - 0.062\text{pH} \quad (2)$$

当 pH=7.0 时, $E_{e,o} = 0.796 \text{ V (SHE)}$. 一般来说, 在中性水溶液中钝态金属的维钝电流密度远小于氧的极限扩散电流密度. 在中性 Saline 溶液中, 钴铬钼合金和钛合金的维钝电流密度 (i_p) 和氧的极限扩散电流密度 (i_d) 分别为

$$i_{p\text{Co-Cr-Mo}} = 1.67 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$$

$$i_{p\text{Ti-6Al-4V}} = 1.81 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$$

$$i_{d\text{Co-Cr-Mo}} = 6.0 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2, \text{ 和 } i_{d\text{Ti-6Al-4V}} = 2.09 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$$

即 $i_{p\text{Co-Cr-Mo}} < i_{d\text{Co-Cr-Mo}}$, $i_{p\text{Ti-6Al-4V}} < i_{d\text{Ti-6Al-4V}}$

文献 [7] 报道在催化电极 (如铂) 上氧还原反应的交换电流密度 (i_0^0) 为 $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ A/cm}^2$, 据此则对上述两种植入材料, 其氧还原反应的交换电流密度 $i_0 (< 10^{-9} \text{ A/cm}^2)$ 显然 $\ll i_p$. 由此可见, 两种植入材料在模拟体液中的自腐蚀条件下, 其氧还原过程为电化学反应步骤控制.

根据混合电位理论, 在自腐蚀条件下, 阴、阳极反应速率必然相等, 即 $i_c = i_a = i_p$. 电化学反应步骤控制时, 氧还原反应过电位的计算公式为

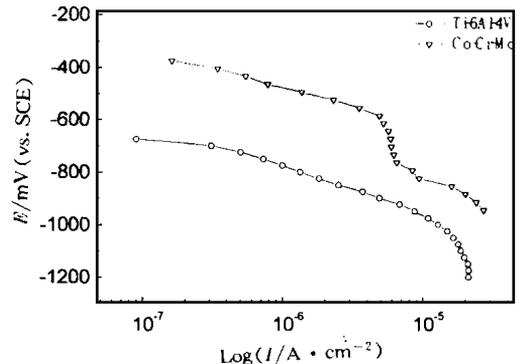


图 4 两种矫形合金材料在模拟体液 (saline) 中的阴极极化曲线

Fig. 4 Cathodic polarization curves for two orthopedic alloys in saline solution, 37 °C, pH 7.2

$$\eta_0 = - (2.303 RT / n_1 F) \lg(i_c / i_0^0) \quad (3)$$

式中 η_0 为氧还原过电位, R 为气体常数, T 为热力学温度, β 为传递系数, F 为法拉第常数, n_1 为氧还原过程控制步骤的反应电子数. 对本实验体系, 可认 $\beta = 0.5$, 另外, 氧还原过程控制步骤被认为是一电子反应过程^[8], 因而 n_1 为 1. 所以, 这两种合金在自然腐蚀状态下, 其氧还原极限过电位分别为:

钴铬钼合金: $\eta_0 = 0.396 \text{ V (SHE)}$

钛合金: $\eta_0 = 0.400 \text{ V (SHE)}$

同样, 在自腐蚀条件下, 阴阳极反应的电位相等, 且等于自然腐蚀电位, 因此可得其极限自然腐蚀电位:

钴铬钼合金: $E_{R, \text{lim}} = E_{e,0} + \eta_0 = 0.796 - 0.396 = 0.400 \text{ V (SHE)}$, 或 166 mV (SCE) ;

钛合金: $E_{R, \text{lim}} = E_{e,0} + \eta_0 = 0.796 - 0.400 = 0.396 \text{ V (SHE)}$, 或 162 mV (SCE) .

计算中, 我们取 $i_0^0 = 10^{-9} \text{ A/cm}^2$, 这是在铂电极上反应的上限值, 它比本实验体系的实际值大得多, 因而所得极限自腐蚀电位也是理论上限值. 从 E_R-t 测试及浸泡实验结果来看, 两种合金材料在模拟体液中的自腐蚀电位和电偶电位都没有超过这个值.

从动电位循环结果看, 钛合金在实验条件下, 点蚀电位皆大于 800 mV , 这远大于其极限自然腐蚀电位.

钴铬钼合金的点蚀电位与保护电位相差无几, 并且平行试样结果有所波动, 分析实验数据, 得到双尾学生分布:

$E_{b, \text{mean}} = 419 \text{ mV}$, 在概率为 99 % 的范围内, 偶然偏差为 $-131 \text{ mV} \sim 131 \text{ mV}$;

$E_{p, \text{mean}} = 420 \text{ mV}$, 在概率为 99 % 的范围内偶然偏差为 $-132 \text{ mV} \sim 132 \text{ mV}$;

图 5 示出, 两种材料的自然腐蚀电位 (E_R) 范围及其点蚀电位 (E_b) 和保护电位 (E_p) 的分布.

从图上不难发现, 在自然腐蚀状态下, 两种材料的极限自腐蚀电位远小于两种材料的点蚀电位 (E_b) 和保护电位 (E_p). 而偶合金属的电偶电位 (E_g) 将居于其自腐蚀电位之间, 因而可以认为, 在静态条件下, 钴铬钼合金与钛合金联用, 不会发生明显的电偶腐蚀, 即使由于表面状态不同而存在电位差, 此时这两种金属也都处于各自的钝化电位区间, 因而不会产生由于“偶合”而加速腐蚀的情况. 从模拟电偶浸泡实验结果来看, 当钛合金与钴铬钼合金偶合时, 钛合金的腐蚀速度为零, 受到保护, 而钴铬钼合金的腐蚀速度也处于其自腐蚀速度范围, 没有因存在电偶而加速腐蚀的现象. 换言之, 在静态条件下, 这两种材料联用, 钛合金的溶解速率为零, 而钴铬钼合金的溶解速率与其独自使用相同. 需要指出的是, 两种材料的维钝电流均处于 $1 \mu\text{A/cm}^2$ 数量级, 相当于 $10 \mu\text{m/年}$ 的溶解率, 这个速度对人体来说是偏高的, 这取决于合金本身的耐蚀性, 与电偶效应无关. 我们认为, 文献^[2,3,5]在临床上观察到的两种金属配伍发生腐蚀情况, 是一种动力学化学作用结果, 同时缝隙效应也有影响. 已有文献报道^[9,10]钴铬钼合金和钛合金之间存在微动腐蚀敏感性. 因此, 髌关节应用中, 钴铬钼合金与钛合金配伍应用是否会发生加速腐蚀, 还要考虑诸如“微动腐蚀”等力学化学因素.

4 结 论

1) 开路条件下,钴铬钼合金和钛合金在模拟溶液中的自然腐蚀电位呈现波动变化,但存在一个极限值,此时,两种合金处于钝化状态.

2) 钴铬钼合金和钛合金在静态条件下配伍,钛合金为阴极,腐蚀被抑制;钴铬钼合金为阳极但其溶解电流同维钝电流,不会发生加速腐蚀现象.

3) 在实际临床应用中,异金属配伍应用的腐蚀敏感性研究需考虑诸如微动等力学化学因素.

感谢北京京航生物医学工程公司罗培令女士为本实验提供了实验材料.

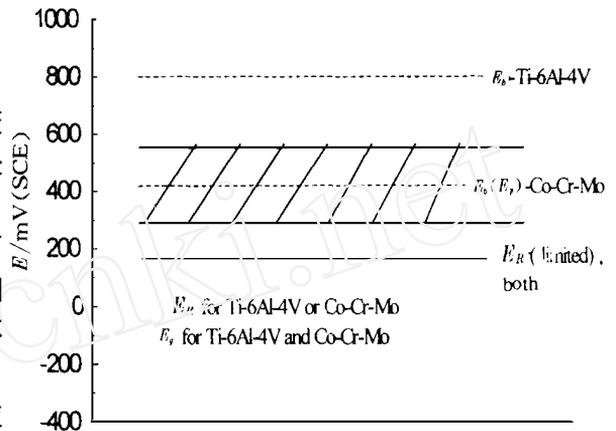


图 5 Co-Cr-Mo 合金和 Ti-6Al-4V 合金在模拟体液中的点蚀电位 (E_b)、保护电位 (E_p) 分布、电偶电位 (E_g) 分布及自然腐蚀电位 (E_R) 分布

Fig. 5 Distribution of the pitting corrosion potential (E_b), protection potential (E_p), galvanic potential (E_g) and Rest potential (E_R) for Co-Cr-Mo alloy and Ti-6Al-4V alloy in biosimulated solution

An Investigation on Galvanic Corrosion Behavior of Co-Cr-Mo Alloy and Ti-6Al-4V Alloy

Bai Zhijun* Wu Yinshun Zhang Tiancheng

(Dept. of Surface Science & Corrosion Engineering,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

Abstract The combination of Co-Cr-Mo alloy and Ti-6Al-4V alloy is widely used as total hip prostheses. The objective of this work is to quantify the possibility of the acceleration of corrosion due to the galvanic effect. Electrochemical tests based on mixed potential and protection potential theories were used to study the galvanic corrosion behavior of coupling these alloys. The results indicated that the galvanic potential between two alloys always was in the passive potential zone of the isolated alloy respectively, and that the galvanic current of the couple is same as the corrosion current of isolated alloy under passive state. The effect of galvanic coupling on corrosion

rate is not significant. These results were verified by direct coupling experiments. There is not weight loss of alloys measured by the analysis balance after immersion in saline solution for 45 days. Observation with optical microscope showed no extensive corrosion appearance for two alloys.

Key words Co-Cr-Mo alloy , Ti-6Al-4V , Galvanic corrosion

References

- 1 Mears D C. Metals in medicine and surgery. *International Metals Reviews* , 1977 , June , 119~ 155
- 2 Mathiesen E B , Urban Lindgren J , Blomgren G G A et al. Corrosion of modular hip prostheses. *J. Bone Joint Surg.* , 1991 , 73B : 569 ~ 575
- 3 Collier J P , Surprenant V A , Jensen R E et al. Corrosion at the interface of cobalt alloy heads on titanium alloy stems. *Clin. Orthop.* , 1991 , 271 : 305 ~ 312
- 4 Lucas L C , Buchanan R A , Lemons J E. Investigations on the galvanic corrosion of multialloy total hip prostheses. *J. Biomed. Mater. Res.* , 1981 , 5 : 731 ~ 747
- 5 Rostoker W , Galante J O , Lereim P. Evaluation of couple/ crevice corrosion by prosthetic alloy under in vivo conditions. *J. Biomed. Mater. Res.* , 1978 , 12 , 823~ 829
- 6 Milazzo , Caroli S. Tables of standard electrode potentials. Chichester Wiley , 1978 : 68
- 7 查全性. 电极过程动力学导论. 北京 : 科学出版社 , 1976 : 290
- 8 魏宝明主编. 金属腐蚀理论及应用. 北京 : 化学工业出版社 , 1984 : 105
- 9 Kawalec J S , Brown S A , Payer J H et al. Mixed metal fretting corrosion of Ti6Al4V and wrought cobalt alloy. *J. Biomed. Mater. Res.* , 1995 , 29 , 867 ~ 873
- 10 Viceconti M , Ruggeri O , Toni A et al. Design-related fretting wear in modular neck hip prosthesis. *J. Biomed. Mater. Res.* , 1996 , 30 , 181 ~ 186