

The Effect of Pore Structure on Corrosion Resistance of Porous Ti

Bo-qiong Li, Zhi-qiang Li, Xing Lu

Liaoning Key Materials Laboratory for Railway, School of Materials Science and Engineering,
Dalian Jiaotong University, Dalian, China
E-mail: lbq@djtu.edu.cn

Abstract: Open-pore Ti foam with porosity of <70 vol.% and average pore size of <500 μm were prepared by powder metallurgy method using polymethyl methacrylate (PMMA) as space holder. The results show that the corrosion resistance of porous Ti exhibits much higher than 316L stainless steel, and less than solid Ti in 1 M NaOH solution and 0.1 M H_2SO_4 solution. With increasing porosity and decreasing pore size, the corrosion resistance of porous Ti reduces. Porous Ti takes different cathodic polarization behavior from active-passive transition to spontaneously passivation in 1 M NaOH solution, while spontaneously passivation in 0.1 M H_2SO_4 solution.

Keywords: Porous Ti; powder metallurgy; pore; cathodic polarization

孔隙结构对多孔钛耐蚀性能的影响

李伯琼, 李志强, 陆兴

大连交通大学材料科学与工程学院, 辽宁省轨道交通关键材料重点实验室, 大连市, 中国, 116028
Email: lbq@djtu.edu.cn

摘要: 以聚甲基丙烯酸甲酯作造孔剂, 采用粉末冶金法制备出孔隙度<70 vol.%, 平均孔径<500 μm , 具有三维连通孔隙结构的多孔钛。结果表明: 在 1 M 氢氧化钠和 0.1 M 硫酸溶液中, 多孔钛的耐蚀性能低于致密钛, 但明显优于 316L 不锈钢。耐蚀性能随着孔隙度的增大和孔隙尺寸的降低而降低。在 1 M 氢氧化钠中, 多孔钛的阴极极化行为由活化-钝化逐渐转变为自钝化过程, 在 0.1 M 硫酸溶液中, 多孔钛均呈现自钝化行为。

关键词: 多孔钛; 粉末冶金; 孔隙; 阴极极化

1 引言

钛材由于具有理想的生物相容性[1]、优异的耐腐蚀性能[2]、高的疲劳强度和低弹性模量[3], 成为长效或永久的电极基体材料[4]。研究表明, 多孔结构钛具有高的比表面积和孔隙度, 可为电极基体填充更多的活性物质, 从而提高活性物质利用率, 增加了电池的容量, 降低电池内耗[5]。相对高密度的金属电极基体而言, 多孔结构有利于实现轻量化, 并为高能量、高强度、低内耗、轻量化电池的开发研制提供了强有力的支持和保证。

多孔钛在应用过程中面临电化学腐蚀、应力腐蚀及微动腐蚀等问题。由于其独特的多孔结构而使其腐蚀行为有别于致密钛, 可能造成一种复杂的点蚀、缝隙腐蚀等局部腐蚀行为[6]。Seah 等[7-9] 证实孔径<105 μm , 孔隙度<30%的多孔钛在 37 $^{\circ}\text{C}$ 0.9% NaCl 溶液中的耐

腐蚀性能要优于 316L 不锈钢, 但劣于致密钛。刘康美[10]制备的开孔率为 41.84%, 抗弯强度为 64.87 MPa 的多孔钛在硫酸等溶液中的腐蚀程度对抗弯强度反应敏感, 对粘性渗透系数次之, 对最大孔径反映迟钝。Blackwood 等[11] 研究表明, 多孔钛-石墨复合材料在 0.9%NaCl (37 $^{\circ}\text{C}$) 溶液中的腐蚀速度随着孔隙度的增大而增大。由此可见, 多孔钛的孔隙结构与腐蚀行为存在着密切联系。

为了进一步澄清孔隙对多孔钛耐蚀性能的影响规律, 比较不同介质中多孔钛的腐蚀行为, 本文以聚甲基丙烯酸甲酯作为造孔剂, 采用粉末冶金法制备一系列孔隙度和孔径的多孔钛; 通过电化学测试系统比较了多孔钛在强酸、强碱中的循环伏安特性和阴极极化行为; 分析了孔隙形态、数量及尺寸等结构因素对多孔钛耐蚀性能的影响, 为多孔钛的生产与应用积累科学数据。此外, 本文还对致密钛(未添加造孔剂, 采用相同的粉末冶金

工艺制备所得) 和 316 L 不锈钢进行了相同的测试进行对比。

2 实验材料及方法

本实验采用的钛粉粒度为 $\leq 45\ \mu\text{m}$, 纯度为 $> 99.3\%$ 。添加的造孔剂为球形聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 颗粒, 在 $250\text{--}340\ ^\circ\text{C}$ 分解并完全挥发。为了获得不同孔隙度和孔隙尺寸的多孔钛样品, 采用标准筛将造孔剂筛分出不同的粒度等级, 按一定的比例将称好的钛粉末和造孔剂混合均匀后, 取适量倒入 $\phi 10\ \text{mm} \times 14\ \text{mm}$ 型硬质合金模具中, 在 WE-300(最大的试验力 300 千牛顿)型液压万能试验机上采用 500 MPa 的压力单向压制, 保荷时间为 15 s。多孔钛的加热工艺分为两个阶段: ①低温放气(造孔剂的分解和挥发)阶段, 在 $250\text{--}400\ ^\circ\text{C}$ 保温 3 h; ②高温烧结阶段, 在 $1300\ ^\circ\text{C}$ 烧结 2 h。系统真空度为 $7 \times 10^{-4}\ \text{Pa}$ 。文中所用的致密钛为不添加造孔剂, 直接取相同钛粉在 500 MPa 压制后, 经 $1300\ ^\circ\text{C}$ 烧结 2 h 获得。

采用 JSM-6360LV 扫描电镜和 NEOPHOT-32 金相显微镜观察多孔钛的显微组织和孔隙特征。凭借定量金相法测定孔隙尺寸及分布, 参照 GB5164-85 液体静力平衡法测定孔隙度和开孔率。电化学腐蚀样品为 $10 \times 10 \times 3\ \text{mm}^3$ 的片状试样, 铜导线在边缘处连接该试样, 选择试样中心 $7 \times 7\ \text{mm}^2$ 位置预留, 其余部分用环氧树脂封满。用 232 型双铂片铂电极作为对电极, 213 型饱和甘汞电极为参比电极, 与工作电极(样品)一起组成三电极体系。所采用的 LK98B II 型的电化学分析系统, 扫描速率为 $200\ \text{mV/min}$ 。采用去离子水配制 1 M 氢氧化钠溶液和 0.1 M 硫酸溶液。

3 实验结果

3.1 多孔钛的孔隙结构

图 1 给出了平均孔径为 $300\ \mu\text{m}$, 孔隙度分别为 48 vol.% 和 60 vol.% 的多孔钛的显微组织。可以看到, 多孔钛具有三维连通的开孔隙结构, 其孔隙尺寸为几十到几百微米。随着孔隙度的增大, 孔隙数量增多, 连通程度增大, 孔隙之间的通道变宽, 但孔隙形态变化不大。

孔隙度为 50 vol.%, 平均孔径分别为 $250\ \mu\text{m}$ 和 $370\ \mu\text{m}$ 多孔钛的孔隙结构示于图 2。由图可知, 孔隙度一定时, 孔隙尺寸越小, 单位面积上的孔隙数量增多, 比表面积增大。

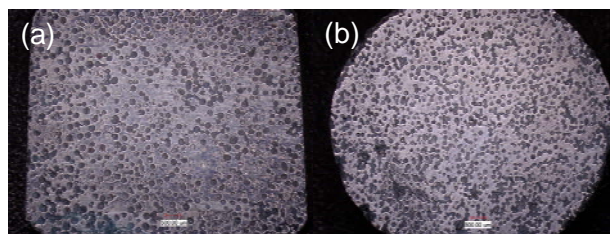


Figure 1. Microstructure of porous Ti with $300\ \mu\text{m}$ average pore size and the porosity of (a) 48 vol.%, (b) 60 vol.%.

图 1. 平均孔径为 $300\ \mu\text{m}$ 的多孔钛微观形貌

(a) 孔隙度为 48 vol.%

(b) 孔隙度为 60 vol.%

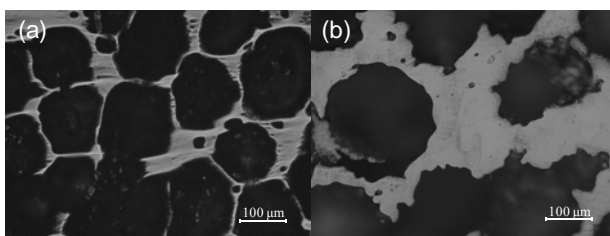


Figure 2. Microstructure of porous Ti with 50 vol.% porosity and average pore size of (a) $250\ \mu\text{m}$, (b) $370\ \mu\text{m}$.

图 2. 孔隙度为 50 vol.% 多孔钛的微观形貌

(a) 平均孔径为 $250\ \mu\text{m}$

(b) 平均孔径为 $370\ \mu\text{m}$

3.2 多孔钛的耐蚀性能

3.2.1 多孔钛在 1 M 氢氧化钠溶液中的耐蚀性能

图 3 描述了孔隙率为 40 vol.%, 平均孔径不同的多孔钛在 1 M 氢氧化钠溶液中的腐蚀行为。由图 3a 可以看出, 当电位从 0 V 开始负向扫描时, 在 $-0.82\ \text{V}$ 有较小的阴极电流, 随着电位进一步负移, 至 $-1.5\ \text{V}$ 时, 阴极电流急剧增大。由阴极极化曲线(图 3b)可知, 当多孔钛的平均孔径由 $186\ \mu\text{m}$ 增大至 $350\ \mu\text{m}$ 时, 腐蚀电位由 $0.477\ \text{V}$ 变为 $0.006\ \text{V}$, 腐蚀电流密度由 $0.042\ \text{mA/cm}^2$ 变为 $0.033\ \text{mA/cm}^2$ 。因此, 随着孔隙尺寸的增大, 腐蚀电位负移, 腐蚀电流密度减小, 阴极极化行为逐渐由活化-钝化转变为自钝化过程。

孔隙度对平均孔径 $200\ \mu\text{m}$ 的多孔钛在 1 M 氢氧化钠溶液中的腐蚀行为影响示于图 4。与孔隙尺寸影响类似, 不同孔隙度的多孔钛具有相似的循环伏安特性, 即循环伏安曲线上均没有出现明显的氧化还原峰。且随着孔隙度的增大, 多孔钛的腐蚀电位正移, 腐蚀电流密度越大, 阴极极化行为逐渐由自钝化转变为活化-钝化行为。

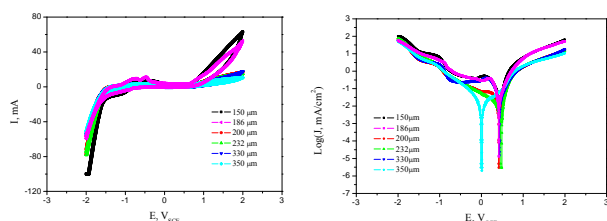


Figure 3. Effect of pore size on (a) cyclic voltammograms and (b) cathodic polarization curves of porous Ti in 1 M NaOH solution.

图 3. 孔隙尺寸对孔隙率为 40 vol.% 的多孔钛在 1 M 氢氧化钠溶液中耐蚀性能的影响

(a) 循环伏安曲线

(b) 阴极极化曲线

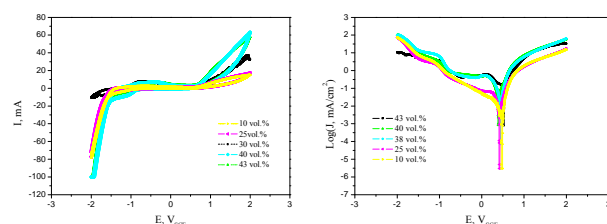


Figure 4. Effect of porosity on (a) cyclic voltammograms and (b) cathodic polarization curves of porous Ti in 1 M NaOH solution.

图 4. 孔隙度对平均孔径为 200 μm 的多孔钛在 1 M 氢氧化钠溶液中耐蚀性能的影响

(a) 循环伏安曲线

(b) 阴极极化曲线

3.2.1 多孔钛在 0.1 M 硫酸溶液中的耐蚀性能

图 5 为孔隙率为 40 vol.%, 平均孔径不同的多孔钛在 0.1 M 硫酸溶液中腐蚀行为。由图可以看出, 多孔钛的循环伏安曲线上没有明显的氧化还原峰, 当电位从 0 V 开始负向扫描时, 在 -0.45 V 有较小的阴极电流, 随着电位进一步负移, 至 -1.25 V 时, 阴极电流急剧增大, 随后进行正向扫描, 在 -0.95 V 处相交。不同孔隙度的多孔钛在 0.1 M 的硫酸溶液中具有相同的阴极极化行为-自钝化, 当多孔钛平均孔径由 186 μm

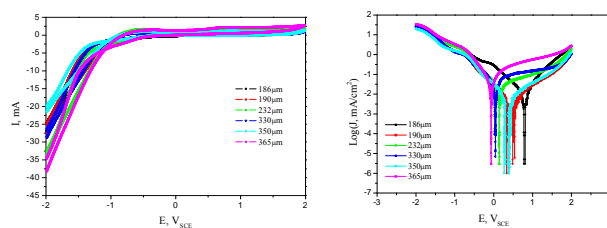


Figure 5. Effect of pore size on (a) cyclic voltammograms and (b) cathodic polarization curves of porous Ti in 0.1 M H₂SO₄ solution.

图 5. 孔隙尺寸对多孔钛 (孔隙度 40 vol.%) 在 0.1 M 硫酸溶液中耐蚀性能的影响

(a) 循环伏安曲线

(b) 阴极极化曲线

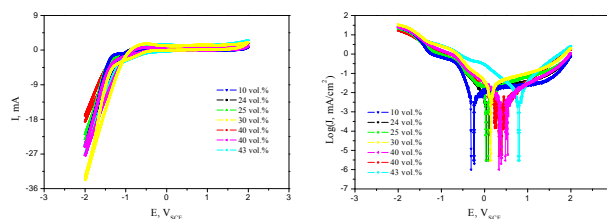


Figure 6. Effect of porosity on (a) cyclic voltammograms and (b) cathodic polarization curves of porous Ti in 0.1 M H₂SO₄ solution.

图 6. 孔隙度对多孔钛 (平均孔径为 200 μm) 在 0.1 M 硫酸溶液中耐蚀性能的影响

(a) 循环伏安曲线

(b) 阴极极化曲线

增至 330 μm 时, 其自腐蚀电位由 0.843 V 变为 -0.11 V, 自腐蚀电流密度为 0.024 mA/cm² 变为 0.005 mA/cm²。即随着孔隙尺寸的增大, 多孔钛的腐蚀电位越负, 腐蚀电流密度越小。

孔隙度对平均孔径 200 μm 的多孔钛在 0.1 M 硫酸溶液中腐蚀行为的影响示于图 6。与孔隙尺寸影响类似, 不同孔隙度的多孔钛具有相似的循环伏安特性和阴极极化行为。并且随着孔隙度的增大, 多孔钛的腐蚀电位正移, 腐蚀电流密度越大。

3.2.3 多孔钛、致密钛和 316L 不锈钢的耐腐蚀性能比较

图 7 比较了 316L 不锈钢、致密钛和孔隙度为 52 vol.% 的多孔钛在 1 M 氢氧化钠和 0.1 M 硫酸溶液中的循环伏安曲线。可以看出, 316L 不锈钢有明显的氧化还原峰, 而致密钛和多孔钛的循环伏安曲线上没有明显的氧化还原峰, 且与致密钛相比较, 在阴极阶段多孔钛的临界电位较正, 在阳极阶段多孔钛的临界电位较负。

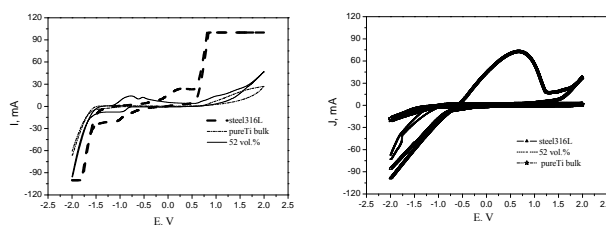


Figure 7. The cyclic voltammograms of porous Ti with 52 vol.% porosity, 316L stainless steel and solid Ti in (a) 1 M NaOH and (b) 0.1 M H₂SO₄ solution.

图 7. 孔隙度为 52 vol. % 的多孔钛、316L 不锈钢和致密钛的循环伏安曲线

(a) 1 M 氢氧化钠溶液

(b) 0.1 M 硫酸溶液

4 分析讨论

与 316L 不锈钢相比, 在 1 M 氢氧化钠和 0.1 M 硫酸溶液中, 钛的腐蚀电流密度较小, 并且没有明显的氧化还原峰出现, 阴极极化度较大, 阴极析氢过程受到明显阻滞, 表现出良好的耐腐蚀性能。这是由于钛金属极其活泼, 在试样表面极易形成一层致密、保护性的 TiO_2 钝化膜, 这层保护膜非常稳定, 在氧化性、中性和弱还原介质中十分稳定[12], 因此在一定程度上阻滞了钛与溶液的直接接触和物质传递, 即使在阴极极化过程中, 钛的表面状态发生改变, 表面氧化膜被除去而露出新鲜的纯钛表面, 或者有钛的氢化物膜生成。与钛钝化膜相比, 316L 不锈钢表面形成的钝化膜介电常数较高, 电极电位较低, 击穿应力较低, 稳定性差[2, 13], 从而降低了 316L 不锈钢的耐蚀性能。

比较致密钛和多孔钛的循环曲线可知, 多孔钛的腐蚀性能低于致密钛, 与文献[10-11]中孔隙度对多孔钛耐蚀性能的研究结果相符。由于致密钛表面比较均匀, 故表面生成的钝化膜均匀、稳定, 电极电位较高; 而多孔钛表面粗糙不平、造成表面钝化膜的不均匀性增加, 电极电位和稳定性降低, 促进了不均匀腐蚀和局部腐蚀的发生, 更重要的原因是试样暴露在溶液中的真实面积增大, 加速了电化学腐蚀程度。因此, 多孔钛的腐蚀速度随着孔隙度的增大和孔隙尺寸的降低而增大。但本文中孔隙度对多孔钛耐蚀性能的影响结果与 Seah 等[9]研究的结果相反。这是因为, 文献[9]中多孔钛的孔隙结构是通过制品的成型压力来调节, 且随着孔隙度的降低, 孔隙结构发生了变化, 由连通的开孔隙逐渐转变为孤立的闭孔隙, 且随着孔隙度的降低, 孔隙尺寸越小, 孔角越尖锐, 连通程度降低, 腐蚀液在孔隙位置流动性变差, 氧气供应不足, 钝化膜变薄, 促进局部腐蚀[7], 也会导致多孔钛耐蚀性能降低。而本文多孔钛的孔隙结构是通过造孔剂的尺寸和数量来调节[14], 在孔隙度和孔隙尺寸发生变化的同时, 孔隙结构仍然保持三维连通的开孔隙结构, 也就是说孔隙的数量和大小发生了变化, 仅在一定程度上增大了样品与电解质接触的表面积, 从而影响了腐蚀速度和耐蚀性能。由此表明, 表面积并不是影响多孔钛腐蚀速率的唯一因素, 复杂的孔隙结构和环境因素都是影响多孔钛极化行为的重要因素。

5 结论

(1) 采用聚甲基丙烯酸甲酯作为造孔剂, 在

7×10^{-4} Pa 的真空下烧结获得孔隙度 $< 70 \text{ vol.}\%$, 平均孔径为 $< 500 \mu\text{m}$, 并具有三维连通孔隙结构的多孔钛。

(2) 在 1 M 氢氧化钠和 0.1 M 硫酸溶液中, 多孔钛的耐蚀性能低于致密钛, 但明显优于 316L 不锈钢, 且随着孔隙度的增大和孔隙尺寸的降低而降低。

(3) 在 1 M 氢氧化钠溶液中, 随着孔隙度的降低和孔隙尺寸的增大, 多孔钛的阴极极化行为由活化-钝化逐渐转变为自钝化过程, 在 0.1 M 硫酸溶液中, 多孔钛均呈现自钝化行为。

References (参考文献)

- [1] Yaoting Yu, Xingdong Zhang. *Bio-medical Materials* [M]. Tianjin: Tianjin University Press, 2000: 28(Ch).
俞耀庭, 张兴栋. 生物医用材料[M]. 天津: 天津大学出版社, 2000: 28.
- [2] Zhanqi Mu, Chenhao Liang. Review on corrosion performance titanium biomedical materials. *Corros Sci Prot Technol* [J], 1998; 10(2): 103-108(Ch).
牟战旗, 梁成浩. 钛生物医学材料耐蚀性能研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1998, 10(2): 103-108.
- [3] Xinping Zhang, Sirong Yu, Lianjie Xia, Zhenming He. The present status of Ti alloys in dentistry. *Rare Metal Mat Eng* [J], 2002; 32(4): 246-251(Ch).
张新平, 于思荣, 夏连杰, 何镇明. 钛及钛合金在牙科领域中的研究现状[J]. 稀有金属材料与工程, 2002; 32(4): 246-251.
- [4] Fancai Chen, Jianhuang Zeng, Haihui Zhou, Cuilan Wu, Jiucheng Jin. Effect of ion implantation on hydrogen evolution activity of titanium electrode. *Zhongguo Yousejinshuxuebao Xuebao* [J], 2001; 11(2): 315-318(Ch).
陈范才, 曾建皇, 周海晖, 吴翠兰, 靳九成. 离子注入对钛电极析氢活性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001; 11(2): 315-318.
- [5] Peisheng Liu, Kaiming Liang, Shouren Gu, Qing Yu, Chao Fu, Tiefan Li, Meishuang Li. Substrate materials of porous metal electrode. *Chinese Journal of Rare Metals* [J], 2000; 24(6): 441(Ch).
刘培生, 梁开明, 顾守仁, 于青, 付超, 李铁藩, 李美栓. 多孔金属电极基体材料[J]. 稀有金属, 2000, 24(6): 441.
- [6] J.E. Lemons, L.C. Lucas. Corrosion and ion transfer from porous metallic alloys to tissues [J]. *Instr Course Lect*, 1986, 35: 258-261.
- [7] K.H.W. Seah, R. Thampuran, X. Chen, S.H. Teoh. A comparison between the corrosion behaviour of sintered and unsintered porous titanium [J]. *Corros Sci*, 1995, 37(9): 1330-1340.
- [8] K.H.W. Seah, X.Chen. A comparison between the corrosion characteristics of 316 stainless steel, solid titanium and porous titanium [J]. *Corros Sci*, 1993, 34 (11): 1841-1851.
- [9] K.H.W. Seah, R. Thampuran, S.H. Teoh. The Influence of Pore Morphology on corrosion [J]. *Corros Sci*, 1998, 4/5: 547-556.
- [10] Kangmei Liu. Research on the corrosion resistance of porous Ti. *Rare Metal Mat Eng* [J], 1989; 5: 55-58(Ch).
刘康美. 多孔钛抗腐蚀性能的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 1989; 5: 55-58.
- [11] D.J. Blackwood, A.W.C. Chua, K.H.W. Seah, R. Thampuran, S.H. Teoh, Corrosion behaviour of porous titanium-graphite composites designed for surgical implants [J]. *Corros Sci.*, 42 (2000): 481-503.
- [12] Yongkui Tian. *Metal-corrosion Protection* [M]. Beijing: China Machine Press, 1995:100(Ch).
田永奎. 金属腐蚀与防护[M]. 北京: 机械工业出版社, 1995: 100.

- [13] D.J. Blackwood, S.K.M. Chooi. Stability of protective oxide films formed on a porous titanium [J]. *Corros Sci.*, 2002, 44: 395-405.
- [14] Boqiong Li, Xing Lu, Jian Hou, Yingli Teng. The microstructure and pore characteristic of porous titanium by powder metallurgy.

Functional Materials (Supplement) [J], 2007; 38: 1762-1765(Ch).
李伯琼, 陆兴, 侯健, 滕颖丽. 烧结多孔钛的显微组织和孔隙特征[J]. 功能材料增刊, 2007, 38: 1762-1765.