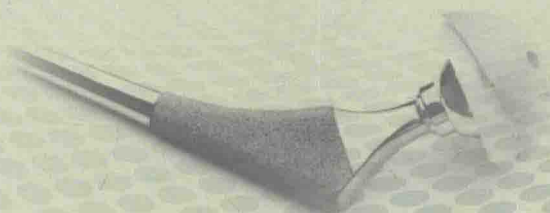


中国腐蚀状况及控制战略研究丛书
“十三五”国家重点出版物出版规划项目

人体环境中钛金属的 腐蚀状况及特性

徐玮辰 于 菲 编著



科学出版社

中国腐蚀状况及控制战略研究丛书
“十三五”国家重点出版物出版规划项目

人体环境中钛金属的 腐蚀状况及特性

徐玮辰 于 菲 编著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书首先从腐蚀电化学的基础知识入手,结合医用钛金属的类型和人体内的应用现状,阐述钛金属在人体内腐蚀的基本概念和特点。其次,对钛金属腐蚀的研究及进展进行详细介绍,包括不同的研究方法、各种影响因素及腐蚀机理等。最后,对体内钛金属腐蚀防护措施进行了简述。本书涵盖了钛及其合金材料在人体内腐蚀及相应防护的核心问题。

本书可供材料腐蚀领域、生物医学领域、临床工作领域的研究人员、工程技术人员、临床医生和相关领域的研究生阅读,也可作为高等院校生物医用材料、腐蚀与防护方向课程的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

人体环境中钛金属的腐蚀状况及特性/徐玮辰,于菲编著. —北京:科学出版社, 2017.3

(中国腐蚀状况及控制战略研究丛书)

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

ISBN 978-7-03-052270-2

I. ①人… II. ①徐… ②于… III. ①钛-腐蚀-研究 IV. ①TG178.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第053424号

责任编辑:李明楠 高 微/责任校对:贾伟娟

责任印制:张 伟/封面设计:铭轩堂

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

http://www.sciencep.com

北京建宏印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年3月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2017年3月第一次印刷 印张:11 1/4

字数:224 000

定价:88.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

“中国腐蚀状况及控制战略研究”丛书 顾问委员会

主任委员：徐匡迪 丁仲礼

委 员（按姓氏笔画排序）：

丁一汇	丁仲礼	王景全	李 阳	李鹤林	张 偲
金翔龙	周守为	周克崧	周 廉	郑皆连	孟 伟
郝吉明	胡正寰	柯 伟	侯立安	聂建国	徐匡迪
翁宇庆	高从堦	曹楚南	曾恒一	缪昌文	薛群基
魏复盛					

“中国腐蚀状况及控制战略研究”丛书 总编辑委员会

总 主 编：侯保荣

副总主编：徐滨士 张建云 徐惠彬 李晓刚

编 委（按姓氏笔画排序）：

马士德	马化雄	马秀敏	王福会	尹成先	朱锡昶
任小波	任振铎	刘小辉	刘建华	许立坤	孙虎元
孙明先	杜 敏	杜翠薇	李少香	李伟华	李言涛
李金桂	李济克	李晓刚	杨朝晖	张劲泉	张建云
张经磊	张 盾	张洪翔	陈卓元	欧 莉	岳清瑞
赵 君	胡少伟	段继周	侯保荣	宫声凯	桂泰江
徐玮辰	徐惠彬	徐滨士	高云虎	郭公玉	黄彦良
常 炜	葛红花	韩 冰	雷 波	魏世丞	

丛 书 序

腐蚀是材料表面或界面之间发生化学、电化学或其他反应造成材料本身损坏或恶化的现象,从而导致材料的破坏和设施功能的失效,会引起工程设施的结构损伤,缩短使用寿命,还可能导致油气等危险品泄漏,引发灾难性事故,污染环境,对人民生命财产安全造成重大威胁。

由于材料,特别是金属材料的广泛应用,腐蚀问题几乎涉及各行各业。因而腐蚀防护关系到一个国家或地区的众多行业和部门,如基础设施工程、传统及新兴能源设备、交通运输工具、工业装备和给排水系统等。各类设施的腐蚀安全问题直接关系到国家经济的发展,是共性问题,是公益性问题。有学者提出,腐蚀像地震、火灾、污染一样危害严重。腐蚀防护的安全责任重于泰山!

我国在腐蚀防护领域的发展水平总体上仍落后于发达国家,它不仅表现在防腐蚀技术方面,更表现在防腐蚀意识和有关的法律法规方面。例如,对于很多国外的房屋,政府主管部门依法要求业主定期维护,最简单的方法就是在房屋表面进行刷漆防蚀处理。既可以由房屋拥有者,也可以由业主出资委托专业维护人员进行防护工作。由于防护得当,许多使用上百年的房屋依然完好、美观。反观我国的现状,首先是人们的腐蚀防护意识淡薄,对腐蚀的危害认识不清,从设计到维护都缺乏对腐蚀安全问题的考虑;其次是国家和各地区缺乏与维护相关的法律与机制,缺少腐蚀防护方面的监督与投资。这些原因就导致了我国在腐蚀防护领域的发展总体上相对落后的局面。

中国工程院“我国腐蚀状况及控制战略研究”重大咨询项目工作的开展是当务之急,在我国经济快速发展的阶段显得尤为重要。借此机会,可以摸清我国腐蚀问题究竟造成了多少损失,我国的设计师、工程师和非专业人士对腐蚀防护了解多少,如何通过技术规程和相关法规来加强腐蚀防护意识。

项目组将提交完整的调查报告并公布科学的调查结果,提出切实可行的防腐蚀方案和措施。这将有效地促进我国在腐蚀防护领域的发展,不仅有利于提高人们的腐蚀防护意识,也有利于防腐技术的进步,并从国家层面上把腐蚀防护工作的地位提升到一个新的高度。另外,中国工程院是我国最高的工程咨询机构,没有直属的科研单位,因此可以比较超脱和客观地对我国的工程技术问题进行评估。把这样一个项目交给中国工程院,是值得国家和民众信任的。

这套丛书的出版发行,是该重大咨询项目的一个重点。据我所知,国内很多领域的知名专家学者都参与到丛书的写作与出版工作中,因此这套丛书可以说涉及

了我国生产制造领域的各个方面,应该是针对我国腐蚀防护工作的一套非常全面的丛书。我相信它能够各领域的防腐蚀工作者提供参考,用理论和实例指导我国的腐蚀防护工作,同时我也希望腐蚀防护专业的研究生甚至本科生都可以阅读这套丛书,这是开阔视野的好机会,因为丛书中提供的案例是在教科书上难以学到的。因此,这套丛书的出版是利国利民、利于我国可持续发展的大事情,我衷心希望它能得到业内人士的认可,并为我国的腐蚀防护工作取得长足发展贡献力量。

徐匡迪

2015年9月

丛书前言

众所周知,腐蚀问题是世界各国共同面临的问题,凡是使用材料的地方,都不同程度地存在腐蚀问题。腐蚀过程主要是金属的氧化溶解,一旦发生便不可逆转。据统计估算,全世界每 90 秒钟就有一吨钢铁变成铁锈。腐蚀悄无声息地进行着破坏,不仅会缩短构筑物的使用寿命,还会增加维修和维护的成本,造成停工损失,甚至会引起建筑物结构坍塌、有毒介质泄漏或火灾、爆炸等重大事故。

腐蚀引起的损失是巨大的,对人力、物力和自然资源都会造成不必要的浪费,不利于经济的可持续发展。震惊世界的“11·22”黄岛中石化输油管道爆炸事故造成损失 7.5 亿元人民币,但是把防腐蚀工作做好可能只需要 100 万元,同时避免灾难的发生。针对腐蚀问题的危害性和普遍性,世界上很多国家都对各自的腐蚀问题做过调查,结果显示,腐蚀问题所造成的经济损失是触目惊心的,腐蚀每年造成损失远远大于自然灾害和其他各类事故造成损失的总和。我国腐蚀防护技术的发展起步较晚,目前迫切需要进行全面的腐蚀调查研究,摸清我国的腐蚀状况,掌握材料的腐蚀数据和有关规律,提出有效的腐蚀防护策略和建议。随着我国经济社会的快速发展和“一带一路”战略的实施,国家将加大对基础设施、交通运输、能源、生产制造及水资源利用等领域的投入,这更需要我们充分及时地了解材料的腐蚀状况,保证重大设施的耐久性和安全性,避免事故的发生。

为此,中国工程院设立“我国腐蚀状况及控制战略研究”重大咨询项目,这是一件利国利民的大事。该项目的开展,有助于提高人们的腐蚀防护意识,为中央、地方政府及企业提供可行的意见和建议,为国家制定相关的政策、法规,为行业制定相关标准及规范提供科学依据,为我国腐蚀防护技术和产业发展提供技术支持和理论指导。

这套丛书包括了公路桥梁、港口码头、水利工程、建筑、能源、火电、船舶、轨道交通、汽车、海上平台及装备、海底管道等多个行业腐蚀防护领域专家学者的研究工作经验、成果以及实地考察的经典案例,是全面总结与记录目前我国各领域腐蚀防护技术水平和发展现状的宝贵资料。这套丛书的出版是该项目的一个重点,也是向腐蚀防护领域的从业者推广项目成果的最佳方式。我相信,这套丛书能够积极地影响和指导我国的腐蚀防护工作和未来的人才培养,促进腐蚀与防护科研成果的产业化,通过腐蚀防护技术的进步,推动我国在能源、交通、制造业等支柱产业上的长足发展。我也希望广大读者能够通过这套丛书,进一步关注我国腐蚀防护技术的发展,更好地了解 and 认识我国各个行业存在的腐蚀问题和防腐策略。

在此,非常感谢中国工程院的立项支持以及中国科学院海洋研究所等各课题承担单位在各个方面的协作,也衷心地感谢这套丛书的所有作者的辛勤工作以及科学出版社领导和相关工作人员的共同努力,这套丛书的顺利出版离不开每一位参与者的贡献与支持。

侯保荣

2015年9月

序

金属腐蚀给经济和社会的发展带来了非常严重的影响。中国工程院重大咨询项目“我国腐蚀状况及控制战略研究”的调查显示,2014年中国的腐蚀总成本达到21 278.2亿元,占当年中国国内生产总值(GDP)的3.34%。该项目覆盖了基础设施、能源、交通运输、水环境和生产制造及公共事业等六大领域的30多个行业。而人们很容易把“腐蚀”与公路桥梁、港口码头、海上平台、水利工程等行业联系起来,因为其腐蚀总量巨大,这些行业往往被看作是腐蚀问题的高发行业,可能导致巨大的经济损失。

除了这些行业之外,还有一些行业的腐蚀总量是相对较小的,如生物医用材料、电子工业及家电等。这些行业的腐蚀问题所造成的经济损失看似是微不足道的,却可能产生非常严重的影响。就生物医用材料的腐蚀而言,其所占的市场空间和腐蚀总量虽然无法与公路桥梁、港口码头这类基础设施相提并论,但是,该行业的腐蚀问题与人类的生命健康息息相关。例如,针对人体内使用的材料,很多都是耐蚀性能非常优秀的金属和合金材料,如钛和不锈钢等。从临床医学角度来讲,这些材料应在人体内服役相当长的一段时间(如10年以上),其腐蚀应处于非常低的水平。但是,人体环境极其复杂,包含各种体液和种类繁多的细胞和细菌。一旦人体植入体材料附近的某些化学条件和几何条件被满足,就可能对金属的钝化膜造成严重的破坏,导致腐蚀速率的升高。植入人体的腐蚀可能引发患者剧烈的疼痛,或导致手术的失败,甚至威胁患者的生命。因此,人体内的材料腐蚀问题是不能忽视的。

该书基于大量参考文献和作者的研究经历,进行系统的归纳、整合和提炼,详细阐述钛合金在人体环境中的腐蚀类型和多种人体环境对钛金属耐蚀性的影响,同时介绍几种典型的研究手段。另外,作者结合原创实验方法,针对近年来的研究热点——钛金属的“微动摩擦缝隙腐蚀”进行详细阐述。因此,该书能够为腐蚀学科和生物医用材料学科的科研工作者和广大学生群体提供一定的参考;作为“中国腐蚀状况及控制战略研究”丛书的内容,该书也丰富了丛书所涉及的领域和范围。希望该书能够让人们对人体内材料的腐蚀有新的认识,并引起人们对生物医用材料腐蚀问题的重视。

黄何雄

2017年2月

前 言

腐蚀是由于材料与周围环境互相作用而导致的材料破坏现象。随着材料科学与技术的发展，人们对材料的可靠性和长效性的需求越来越迫切，而腐蚀无疑是最重要的因素之一。集成电路上一根连接线的腐蚀，就可以导致大型计算机系统的崩溃；存储罐体上一个局部的穿孔，就可以导致核废液的泄漏。从某种程度上讲，材料腐蚀造成的对经济、资源、环境的影响，比材料本身的损失要大得多。根据中国工程院重大咨询项目“我国腐蚀状况及控制战略研究”的调查结果，2014年我国腐蚀总成本为 21 278.2 亿元，相当于每个中国人承担了 1555 元人民币。这项调查中的“腐蚀总成本”，既包括防腐费用、锈蚀材料更换费用等针对某一特定设施或装备的成本，也包括由腐蚀造成的更大范围的经济损失、环境破坏等。

提到腐蚀，人们首先联想到的不外乎几种常见的情形，如港口码头钢桩的腐蚀、混凝土钢筋的腐蚀、海洋平台和油气管道的腐蚀等，却很难联想到人体环境中植入体材料的腐蚀问题。的确，人体环境中的材料腐蚀，仅在最近的 20 年内才逐渐引起人们的重视，并在医学杂志和报纸上被报道。此类腐蚀问题不应被忽视，因为它直接影响患者术后的健康状况。腐蚀可能引发剧烈的疼痛和副作用，甚至导致植入体的失效，需要进行二次手术，给患者造成严重的身体和经济负担。对于非专业研究人员和非专业医护人员，的确很难有机会接触到此类问题，鉴于此，本书希望能借助基础层面和某些典型特例对人体环境中最主要的材料之一——钛及钛合金材料的腐蚀问题进行介绍，希望能引起人们对此类腐蚀问题的关注。

在最近的 40 年里，电化学方法在腐蚀研究领域的应用已经成为一种最重要的研究手段，因此本书首先对腐蚀电化学基础进行了介绍。关于这方面，已经有多位腐蚀界的世界级科学家撰写了多本著作，我国最经典的著作即为曹楚南先生的著作《腐蚀电化学原理》。由于人体环境中材料的腐蚀问题不仅面向材料腐蚀领域的科研工作者，也面向医学领域的科研工作者，因此本书不在腐蚀电化学的理论基础方面做非常详尽的阐述，仅从基础层面着手，对腐蚀的基本原理、基本特性、常见腐蚀类型等方面进行简要叙述，因此能够适用于非腐蚀专业的读者快速了解腐蚀原理和腐蚀电化学的核心内容，进而更容易了解本书关于钛及钛合金材料腐蚀的相关内容。

本书在介绍腐蚀电化学原理之后，对钛及钛合金材料在人体中的腐蚀环境、腐蚀特性和存在的问题等多方面进行了非常详细的阐述，有很多内容涉及目前最

新的研究结果和进展情况。这基于作者在英国多年的科研工作经验积累和与英国科学家共同工作的经历。

本书得到中国工程院“我国腐蚀状况及控制战略研究”重大咨询项目的支持，也得到了侯保荣院士、段继周研究员等专家的指导，借此机会向他们表示最衷心的感谢！本书内容比较丰富，作者尽量做到语言通俗易懂，但由于时间和水平有限，书中难免存在疏漏和不妥之处，恳请专家和读者朋友们批评指正。

编 者

2017年2月

目 录

丛书序	
丛书前言	
序	
前言	
绪论	1
第 1 章 腐蚀电化学基础	2
1.1 金属在液相环境中的腐蚀	2
1.1.1 阴极和阳极反应	2
1.1.2 腐蚀过程中 pH 的变化	3
1.2 腐蚀的热力学基础	4
1.2.1 电化学反应序列表	4
1.2.2 E -pH 图	5
1.2.3 阴极保护	7
1.3 腐蚀的动力学基础	7
1.3.1 电化学动力学	7
1.3.2 埃文斯图	8
1.3.3 开路电位	9
1.3.4 腐蚀速率的测量	9
1.3.5 物质扩散的影响	11
1.3.6 金属的钝化	12
1.4 典型腐蚀类型	12
1.4.1 点蚀	13
1.4.2 缝隙腐蚀	17
1.4.3 摩擦腐蚀	17
1.4.4 侵蚀腐蚀	17
1.4.5 大气腐蚀	17
1.4.6 晶间腐蚀	18
1.4.7 环境辅助的腐蚀裂纹	18
1.5 腐蚀控制策略简述	19

第2章 医用钛金属体内腐蚀概况	20
2.1 医用钛金属概况	20
2.1.1 生物医用材料概述	20
2.1.2 钛的本体性质	21
2.1.3 钛的表面性质	22
2.1.4 钛在生物医学领域的应用	23
2.1.5 常用的医用钛金属	26
2.2 钛金属腐蚀基本概念	30
2.2.1 钛腐蚀的电化学特性	30
2.2.2 Ti-H ₂ O 的普贝图	31
2.3 钛金属的腐蚀类型	32
2.3.1 均匀腐蚀	32
2.3.2 点蚀	33
2.3.3 缝隙腐蚀	34
2.3.4 微动摩擦缝隙腐蚀	35
2.3.5 摩擦腐蚀	36
2.4 钛金属体内腐蚀常用的研究方法	36
2.4.1 元素的痕量分析	37
2.4.2 X 射线分析技术	38
2.4.3 显微镜法	40
2.5 钛金属体内腐蚀产物	40
2.5.1 钛离子	40
2.5.2 钛金属或氧化物颗粒/碎片	42
2.6 钛腐蚀产物对人体组织的影响	45
2.7 钛发生体内腐蚀的可能原因	47
参考文献	51
第3章 钛金属体外腐蚀研究方法	55
3.1 引言	55
3.2 研究方法	56
3.2.1 重量法	56
3.2.2 溶液分析法	56
3.2.3 电化学方法	57
3.2.4 扫描电子显微镜法	58
3.2.5 原子力显微镜法	59

第 4 章 环境酸度对钛金属腐蚀的影响	60
4.1 引言	60
4.2 介质 pH 对钛腐蚀的影响	60
4.3 HCl 对钛金属腐蚀的影响	61
4.3.1 HCl 的浓度和温度对钛金属 OCP 的影响	61
4.3.2 HCl 的浓度和温度对钛金属阳极氧化的影响	62
4.3.3 HCl 对钛金属表面形貌的影响	65
4.4 小结	67
参考文献	67
第 5 章 共存的无机物与有机物对钛金属腐蚀的影响	68
5.1 引言	68
5.2 H ₂ O ₂ 对钛金属腐蚀的影响	68
5.2.1 表面形貌	68
5.2.2 H ₂ O ₂ 的普贝图	72
5.2.3 电化学阻抗谱研究	73
5.2.4 动电位阳极极化与动电位阴极极化	78
5.2.5 溶液分析法	81
5.3 白蛋白的影响	82
5.3.1 动电位极化曲线	83
5.3.2 动电位阳极极化和动电位阴极极化曲线	85
5.4 胶原蛋白和纤维蛋白的影响	86
5.5 白蛋白与 H ₂ O ₂ 共存的影响	86
5.5.1 溶液分析法	86
5.5.2 表面形貌	87
5.5.3 OCP 测试	88
5.5.4 动电位阳极极化和动电位阴极极化	90
5.5.5 静电位极化	91
5.5.6 浸泡实验	92
5.5.7 讨论	93
5.6 白蛋白与氟离子共存的影响	95
5.7 小结	99
参考文献	100
第 6 章 植入体周围环境中脂多糖对钛金属腐蚀的影响	101
6.1 引言	101

6.2 脂多糖对钛金属腐蚀的影响	102
6.2.1 电化学方法	102
6.2.2 溶液分析法	104
6.3 小结	111
参考文献	112
第7章 口腔细菌对钛金属腐蚀的影响	113
7.1 引言	113
7.2 研究方法	114
7.3 变形链球菌的影响	114
7.4 轻型链球菌的影响	117
7.5 内氏放线菌的影响	118
7.6 血链球菌的影响	120
7.7 小结	125
参考文献	126
第8章 真核细胞对钛金属腐蚀的影响	127
8.1 引言	127
8.2 中性粒细胞的影响	127
8.3 巨噬细胞的影响	132
8.4 成纤维细胞的影响	135
8.5 骨细胞的影响	137
8.6 小结	139
参考文献	140
第9章 微动摩擦缝隙腐蚀研究	141
9.1 引言	141
9.2 腐蚀研究装置的类别	141
9.2.1 摩擦腐蚀装置	143
9.2.2 微动腐蚀装置	144
9.2.3 微动摩擦缝隙腐蚀装置	145
9.3 研究装置机械参数的影响	149
9.4 多种化学物质对 MACC 的影响	151
9.5 小结	154
参考文献	155
第10章 钛金属腐蚀防护方法概述	157
10.1 新型钛合金的制备	157

10.2 表面改性技术	158
10.2.1 钛金属表面羟基磷灰石涂层改性	158
10.2.2 钛金属表面渗碳/渗氮改性	158
10.3 小结	159
参考文献	160

绪 论

针对人体环境,钛及其合金被广泛地应用于生物医学器件、组件中,尤其是硬组织置换装置及心血管支架等。钛金属由于其弹性模量相对低、机械性能良好、力学性能接近人骨、抗腐蚀性能和生物相容性优异,成为多用途的结构金属。近十几年来,在我国国民经济的各个领域,特别是在航空、医疗、石油、化工等领域得到了越来越广泛的应用。自20世纪50年代以来,钛及其合金就开始被广泛地应用于生物医学领域。据报道,每年有1000t的钛被用作生物医疗器械和人体组织,仅在牙科领域就占了4500万美元的市场份额。在美国和英国每年进行约30万台髋关节置换手术,预计到2030年可能达到目前的170%。

从钛的工业价值、资源寿命和发展前景看,随着新的技术革命和工业革命的深入,钛的重要地位将日益突显,将成为继铁、铝之后崛起的“第三金属”。21世纪将是钛的世纪。钛的广泛应用为社会带来了巨大的经济效益,在人类生产生活中发挥着重要的作用,钛的研究及应用也将越来越引起各国的重视。

在几十年的应用中,钛及合金的优良性能都得到了比较充分的验证,但在近年来临床上报道的腐蚀现象却给人们提出了新的问题。在人体中,任何腐蚀问题都不容小觑,小则导致患者的疼痛和手术失败,大则危机患者的生命。然而,医用材料的腐蚀总量在材料腐蚀总成本中的占比较小,在刚刚结束的中国工程院重大咨询项目“我国腐蚀状况及控制战略研究”中也非重点调查领域,因此其严重性常被忽略。本书把生物医学与腐蚀科学进行了有机的结合,有针对性地对人体典型服役环境中医用钛金属的腐蚀问题及特性进行了详细的梳理和讨论,并对医用钛合金材料腐蚀防护策略进行了阐述,以期对相关领域的研究人员提供有价值的参考信息,并引起人们对钛金属腐蚀问题的关注。