

SPS 烧结 Ti-25Ta-3Ag 合金的组织演变与腐蚀行为研究

陈兴虎, 张俊敏, 于泳泉, 钊定泽, 刘金坤, 颜廷亭, 陈庆华

(昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

摘要: 采用 XRD、SEM 等测试手段对 SPS 烧结的 Ti-25Ta-3Ag 生物合金的物相、形貌和微观结构进行表征; 采用开路电位、动电位极化曲线和电化学阻抗谱等方法研究了不同烧结温度制备的合金在人工模拟体液 (Hank's 溶液) 中的电化学腐蚀行为。结果表明: Ti-25Ta-3Ag 烧结产物中存在 α 相(不规则多边形)、马氏体 α'' 相(针状)和 β 相(片层状), 同时在晶界处有单质 Ag (白色颗粒) 析出。电化学实验结果表明: 随着烧结温升高, 合金的耐腐蚀性能增强。该合金在人工模拟体液中耐腐蚀性能优异的主要原因是: Ag 提高了合金的腐蚀电位, 且在晶界析出, 由于 Ag 的高耐腐蚀性, 使得晶界不易发生腐蚀; 另一方面合金表面形成的钝化膜主要由 TiO_2 和 Ta_2O_5 氧化物、Ti 和 Ta 的低价态氧化物以及金属 Ag 组成, 且钝化膜与基体钛结合紧密, 其稳定性和保护性更强。

关键词: 钛合金; SPS 烧结; 电化学腐蚀

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)11-3925-07

钛合金因其良好的生物相容性、机械性能、耐腐蚀性、以及接近于人骨的弹性模量等成为人体硬组织植入与替代的理想材料之一。目前, 临床应用最广泛的钛合金是 Ti-6Al-4V、Ti-6Al-7Nb 和 Ti-Ni 等, 但该类合金中 V、Al 和 Ni 都存在毒副作用, 且其弹性模量远高于人体骨, 材料与骨之间弹性模量不匹配, 植入后容易引起无菌性松动, 影响长期植入效果, 另外高弹性模量会带来“应力屏蔽”效应, 造成种植体周围骨质疏松和骨萎缩等, 严重影响患者的正常生理活动^[1,2]。

Ti-Ta 合金作为医用金属材料, 其具有优异的力学性能, 耐腐蚀性能和良好的生物相容性。Zhou 等^[3]在实验中 (10%~80%, 质量分数) 验证了 Ti-Ta 合金的力学性能, 表明 Ti-25Ta 合金具有最低的弹性模量 (64 GPa), 与人骨弹性模量相匹配, 同时具有最高的强度/弹性模量比 (7.5)。Mareci 等^[4]在 Ti-Ta 电化学腐蚀实验中发现, Ti-Ta 合金在人工唾液中的耐腐蚀性优于 Ti-6Al-7Nb 合金。为了赋予 Ti-Ta 合金更优的物理性能、电化学性能以及更多的生物功能, 掺入贵金属元素制成 Ti-Ta-M 合金成为新的研究热点。其中, Ag 是一种具有高电动势的贵金属, 同时又是典型的广谱抗菌材料, 可用于增强合金的耐腐蚀性、抗菌性。向 Ti 中添加 Ag 有利于合金材料开路电位的增加和腐蚀电流密度降低, Zhang 等^[5,6]发现 Ti-Ag 合金相比于 CP-Ti 表现出更高的腐蚀电位和更大的阻抗等电化学行为;

Ti-5Ag-Fe 合金提高了 Ti 在生理盐水中的化学稳定性, 同时发现 Ag 消耗了氧化物层中的氧阴离子空位, 导致空位不足而降低了电流密度。Chen 等^[7]研究 Ti-Ag 合金表明纳米/微米级的 Ti_2Ag 相表现出很强的弥散强化性能, 同时单质 Ag 在微观结构中以固溶形式存在能提高合金的耐腐蚀性能, 且随着含量的增加其耐腐蚀性能越好。另外, Zheng 等^[8]研究 Ti-Ni-Ag 合金时发现 Ag 以无规则微米级颗粒析出, 微量 Ag 几乎不影响合金的形状记忆效应, 同时使得合金的抗菌性明显提高。Kang 等^[9]研究也发现 Ag 使得 Ti-Ag 合金的杨氏模量降低, 抗菌活性提高。从细节上看, Ag 的尺寸和含量对成骨细胞存在一定的影响。其中, Albers 等^[10]研究表明, 当 Ag 尺寸小于 50 nm 时, 对成骨细胞具有显著的细胞毒性, 而尺寸为 3 μm 左右的 Ag 则无细胞毒性。Oh 等^[11]研究 Ag 含量与细胞毒性间的关系发现, Ti-Ag 合金中 Ag 含量在 0%~4.5% (原子分数) 时, 对老鼠纤维细胞的几乎没有细胞毒性。

目前, 制备医用钛合金的常用方法包括常规烧结法、热压工艺以及电弧熔炼法等, 这些方法都存在烧结时间长、烧结产物致密度较差等问题。相比之下, 放电等离子真空烧结 (SPS) 技术具有升降温速率快 (可达 90 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上)、烧结时间短 (平均在 30 min 以内) 等优点, 它是通过对粉末通入直流脉冲电流激活晶粒表面, 在局部放电释放等离子体撞击粉体能活

收稿日期: 2019-11-15

作者简介: 陈兴虎, 男, 1993 年生, 硕士, 昆明理工大学材料科学工程学院, 云南 昆明 650093, E-mail: 1804681448@qq.com

化其颗粒表面,同时产生的焦耳热完成烧结,在停止脉冲电流时,粉末就停止加热,导致其降温速率极快(相当于淬火的过程),因而在快速降温过程中能再次发生相的转变,由于 Ag 的低熔点及在各相中的溶解度不同,有可能在此过程中析出,从而使合金的耐腐蚀性提高,同时具有良好的抗菌性。因而,更适用于制备含 Ag 的钛合金。Wen 等^[12]在其研究中就表明,使用 SPS 烧结的 Ti-15Ta-xAg 中会有单质 Ag 的析出。另外在外加高压力的作用下,烧结产物致密度极好,几乎可达到全致密度,同时在外加电场的作用下合金元素的扩散加快,可有效改善合金烧结过程中由于高熔点元素(Ta)加入而导致的成分偏析和组织不均匀等问题。

综合上述研究,本研究选用 7~10 μm 的 Ag 单质,控制其添加含量为 3%,通过 SPS 烧结制备 Ti-25Ta-3Ag 合金,促使合金中析出的 Ag 颗粒的尺寸为 3 μm 左右,使合金具有潜在的抗菌性能,重点研究烧结温度对其成分、析出相、微观结构以及电化学腐蚀行为的影响。

1 实 验

实验所用的原料为 Ti、Ta、Ag 3 种粉末(粒度和纯度见表 1)。

按质量分数 72%、25%、3%分别称取 Ti、Ta、Ag 原料,联合 ZrO₂ 球磨介质一同放入行星式球磨机(QM-3SP4J)的真空球磨罐中,球料比保持在 3.5:1,随后密封抽真空至 10 Pa,再充入氩气保护。球磨时转速设为 150 r/min,时间为 20 h。

将球磨混合后的金属粉末装入石墨模具中,规格为 φ20 mm×50 mm,在放电等离子设备(SPS-6321x, FDC)上烧结。烧结工艺为:以 90 °C/min 的升温速率升至所需温度,保温 5 min,关闭脉冲电流,样品随炉快速冷却,烧结过程持续施加 30 MPa 的轴向压力,系统的真空度为 2~8 Pa。烧结制备的样品用 400#~2000#砂纸逐层打磨,图 1 为打磨后的样品图。

合金试样经镶样、打磨和机械抛光,超声并经乙醇彻底清洗后用于物相及显微组织的表征。用 X 射线衍射仪(XRD, RIGAKUTTRIII-18KW)表征物相,扫

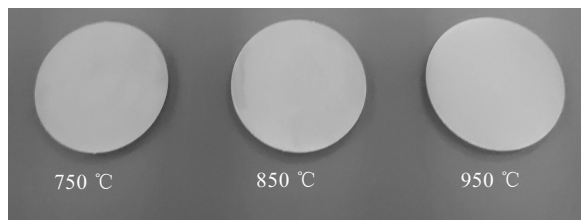


图 1 打磨后的样品图

Fig.1 Photos of samples after grinding

描电子显微镜(SEM, Nova NanoSEM 450)结合 EDS(EDAX)能谱进行微观形貌观测及元素成分分析。

采用 ModuLab XM 多功能电化学工作站测试,该电化学工作站使用三电极体系,辅助电极为铂网,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。实验使用人工模拟体液(Hank's 溶液),其成分配比为:NaCl: 8.0 g, KCl: 0.4 g, NaHCO₃: 0.35 g, Na₂HPO₄·12H₂O: 0.12 g, KH₂PO₄: 0.06 g, 葡萄糖: 1.0 g, 加去离子水至 1 L, 配置成 1 mol/L 的 Hank's 溶液,测试前浸泡 30 min。极化曲线电位扫描范围为: -2~2 V,扫描速度为 5 mV/s;电化学阻抗谱振幅为 10 mV,频率范围为 10⁻²~10⁵ Hz。

采用 X 射线光电子能谱仪(Thermo fisher Scientific K-Alpha)进行表面钝化膜的分析表征。XPS 图谱数据以表面污染碳 C1s (284.8 eV)为标准进行结合能校正。

2 结果与讨论

2.1 合金的物相及微观组织分析

图 2 是不同烧结温度下 Ti-25Ta-3Ag 合金在的 X 射线衍射(XRD)图谱。由图可知,合金中均出现了 Ti 的 α 相、马氏体 α'' 相、β 相、Ta 相以及 Ag 相的衍射峰。出现 Ag 的相衍射峰则表明合金中的 Ag 以单质态析出,且当烧结温度升高至 950 °C 时,Ag 相的衍射峰峰位明显,强度明显变高,表明合金中析出的 Ag 量有所增加。当 SPS 烧结停止脉冲电流时,原料粉末受热停止并以极快的速度降温,类似于淬火过程,会造成部分 β 相会转变为 α 相和马氏体 α'' 相。另外,SPS 高温烧结过程中 Ag 容易在 β 相中发生固溶,形成处于高能非平衡态的过饱和固溶体,同时其本身熔点较低(960 °C),能够在 β 相的晶界熔化和积聚,在随后的快速冷却过程中固化并在晶界处析出。另外,由于 Ag 在 β 相中溶解度大于在 α 相中的溶解度,故在 β 相转变的过程中也会有部分 Ag 的析出。

表 1 原料粉末的粒径与纯度

Table 1 Powder size and purity of raw material

Raw material	Ti powder	Ta powder	Ag powder
Particle size/μm	≤55	≤30	7~10
Purity/%	99.5	99.9	99.5

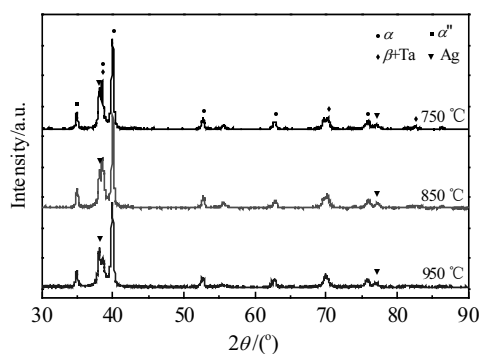


图 2 合金的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the alloy

图 3~图 5 分别为 Ti-25Ta-3Ag 合金的 OM 照片、SEM 照片及 EDS 元素面扫描分析。从图 3 可以看出,合金试样中 α 相为不规则多边形,马氏体 α'' 相为针状,混合在片层状的 β 相中,随烧结温度升高, α 相减少, β 相增多;合金中在 α 相和 β 相晶界处均有 Ag 颗粒存在,进一步证实快速冷却过程时 Ag 主要在晶界处聚集析出。图 4 中白色亮光区域为 Ta 富集区,灰白色区域为 β 相,黑色区域为 α 相,随烧结温度的升高,烧结产物中未熔的 Ta 的量减少,尺寸明显减小(从 50~100 μm 减小至 25 μm 以下),这是由于 β 相增多,作为 β 相稳定元素的 Ta 会快速固溶到 β 相中。由图 3c 可知,析出 Ag 颗粒的尺寸为 2~3 μm ,同时从图 5 中

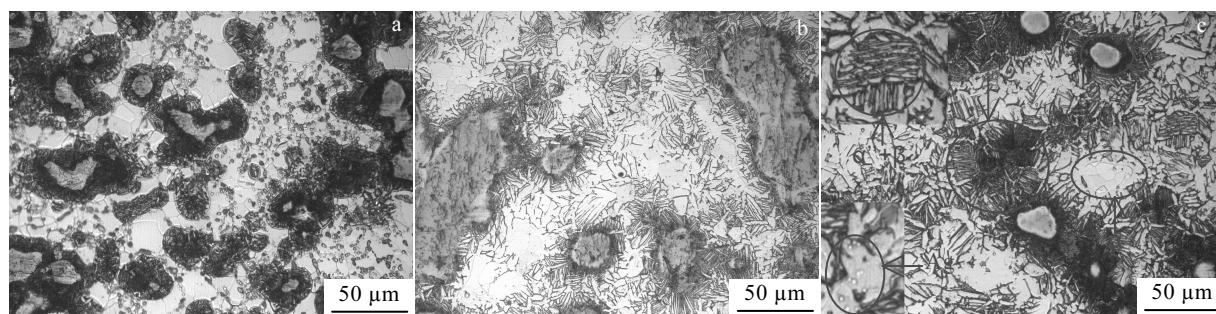


图 3 不同烧结温度下 Ti-25Ta-3Ag 合金的光学显微组织照片

Fig.3 OM images of Ti-25Ta-3Ag alloy at different sintering temperatures: (a) 750 °C, (b) 850 °C, and (c) 950 °C

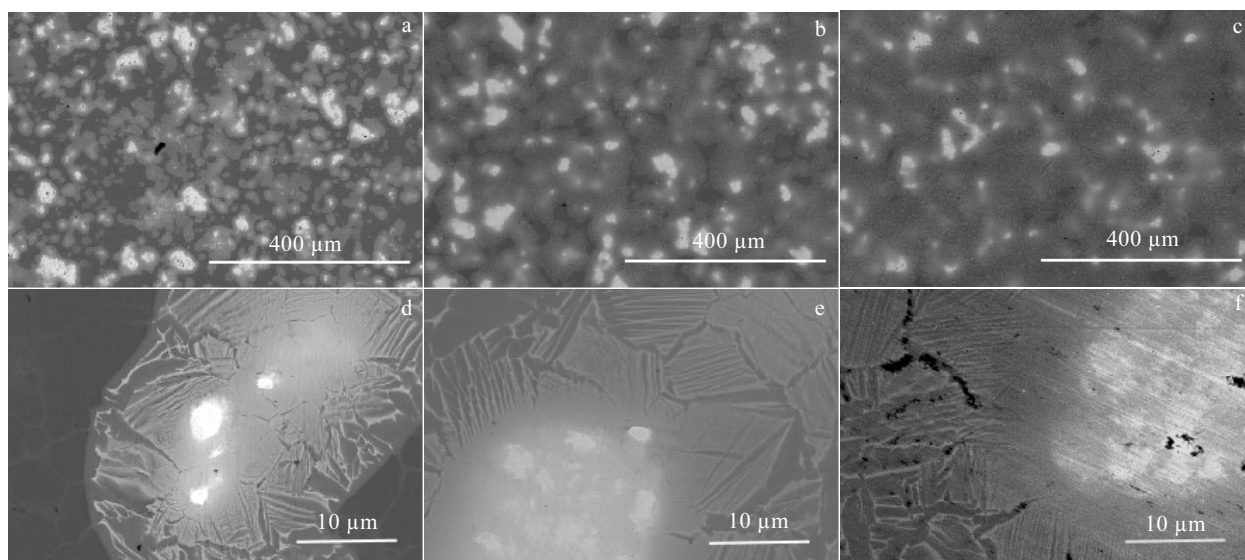


图 4 不同烧结温度下 Ti-25Ta-3Ag 合金的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of Ti-25Ta-3Ag alloy by SPS sintering at different temperatures: (a, d) 750 °C, (b, e) 850 °C, and (c, f) 950 °C

可知 Ag 的析出量为 1.6% (原子分数)。综合前文文献以及实验结果推断, Ti-25Ta-3Ag 合金具有潜在的抗菌性能。

2.2 合金的电化学研究

2.2.1 开路电位

图 6 是合金在 Hank's 溶液中开路电位曲线。随着时间的增加,合金的开路电位逐渐上升并趋于稳定,且变化值很小(12 mV 左右),说明合金表面在腐蚀环

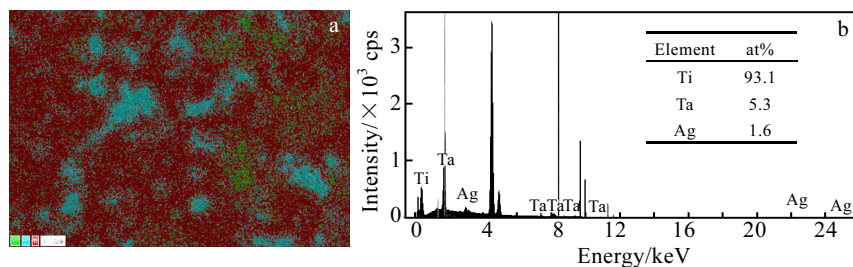


图 5 Ti-25Ta-3Ag 合金的 EDS 分析

Fig.5 EDS element mapping (a) and EDS spectrum (b) of Ag particle for Ti-25Ta-3Ag alloy: Ti (red); Ta (blue); Ag (green)

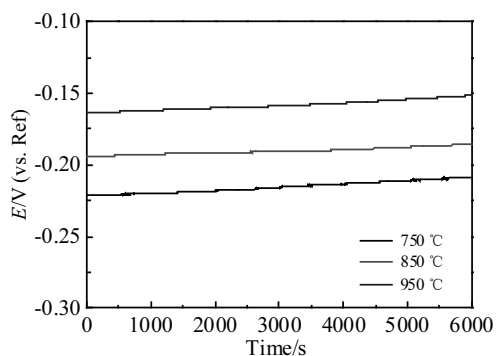


图 6 合金在模拟体液中开路电位曲线

Fig.6 Open circuit potential curves of alloy in Hank's solutions

境中发生钝化,能够在较短时间内形成相对稳定且致密的钝化膜,钝化膜能够有效提高合金的稳定性^[13]。表 2 是合金的稳定开路电位值。随烧结温度的升高,合金试样的开路电位由-208 mV 增加至-150 mV,有效降低了合金的腐蚀倾向,其耐腐蚀性能高。

2.2.2 电化学极化曲线

图 7 为合金在 Hank's 溶液中的电化学极化曲线。合金的阴极极化过程比较相似,阳极极化过程中趋于相对稳的电流密度 (I_{corr}),都发生了比较明显的活化-钝化转变;随电压的上升电流密度有缓慢增长的趋势,这是由于表面氧化膜厚度增长不足,需要一定的电流密度对其进行补偿。表 3 为电化学极化曲线实验结果。由表可以看出,腐蚀电位 E_{corr} 比开路电位小,比开路电位的开始电位更负,这是由于极化作用使得阴极极化过程阻滞,导致合金腐蚀电位降低,且合金表面形成的钝化层发生了部分溶解,因此腐蚀电位与

表 2 合金的稳定开路电位值

Table 2 Open circuit potential values of the alloy

Temperature/°C	750	850	950
Open circuit potential/mV	-208	-185	-150

开路电位相比发生负移。另外,腐蚀电位 E_{corr} 、自腐蚀电流密度 I_{corr} 、致钝电流密度 I_p 等是判断材料抗腐蚀性能的指标之一。腐蚀电位表明腐蚀发生的难易程度, E_{corr} 越高,腐蚀倾向越小;自腐蚀电流密度 I_{corr} 表达的是腐蚀程度的深浅, I_{corr} 越小,腐蚀速率越低,表面钝化膜对材料的保护能力越好;致钝电流密度 I_p 越小则说明材料从活化状态进入到钝化状态越容易,钝化膜的稳定性越高。本研究中,随烧结温度的升高,合金的腐蚀电位 E_{corr} 和线性极化电阻 R_p 增大,自腐蚀电流密度 I_{corr} 和致钝电流密度 I_p 减小,表明随烧结温度的升高合金的腐蚀倾向减小,同时腐蚀速率降低,材料表面易钝化^[13-16]。Ag 是一种贵金属,腐蚀电位高,会使合金形成了 Ti-Ag 混合电位,导致合金的腐蚀电位提高,同时 Ag 在晶界处析出,其具有高耐腐蚀性,使得界不易发生腐蚀,Ag 含量增加使得合金的耐腐蚀性能提高,这与前面 XRD 和相成分中 Ag 析出量的变化是一致的。

2.2.3 电化学阻抗谱

图 8a 是合金在 Hank's 溶液中的 Nyquist 图谱。图谱均呈现单一容抗弧特征,无感抗弧,表明在模拟体

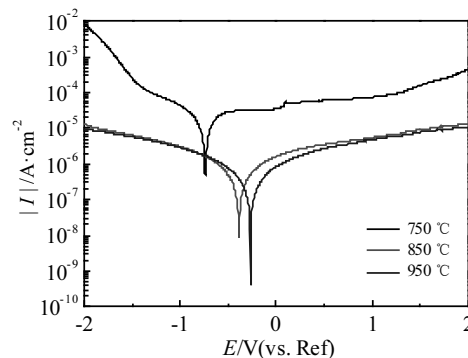


图 7 合金在 Hank's 溶液中电化学极化曲线

Fig.7 Cyclic potentiodynamic curves of alloys in Hank's solutions

表 3 电化学极化曲线的拟合结果

Table 3 Fitting parameters from the cyclic potentiodynamic curve of alloy samples

Temperature/°C	$I_{\text{corr}}/\times 10^{-7} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$I_p/\times 10^9 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$	$R_p/\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$	Corrosion rate/ $\times 10^{-11} \text{ mm}\cdot\text{a}^{-1}$
750	92	-738.6	492	82.0	95.4
850	1.38	-389.8	8.27	110.7	1.43
950	1.15	-269.4	0.38	324.4	1.19

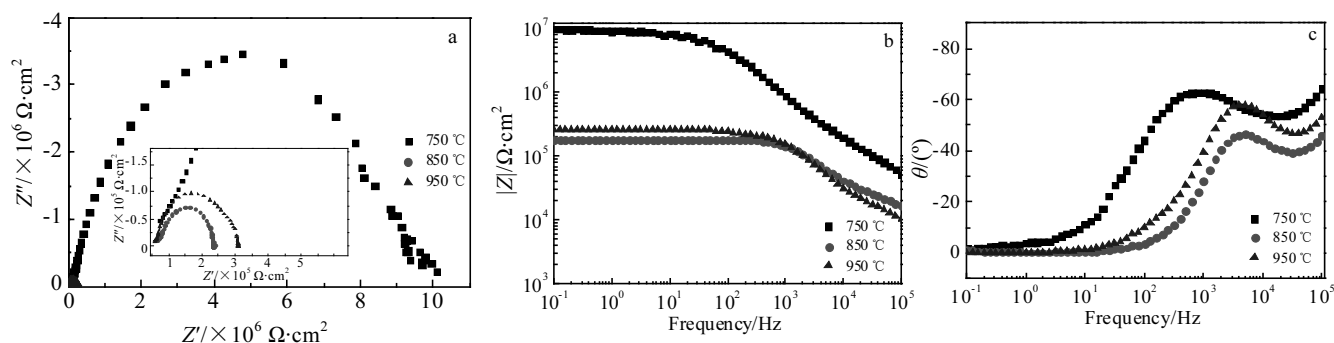


图 8 合金在 Hank's 溶液中的电化学阻抗谱

Fig.8 Electrochemical impedance plots of the alloy in Hank's solutions: (a) Nyquist plots, (b) Bode impedance plots, and (c) Bode phase angle plots

液中合金表面都能形成钝化膜; 容抗弧的拟合半径越大, 证明材料表面转移电阻越大, 表明合金的本征钝化膜的阻抗较高, 保护作用增强, 材料的耐蚀性越好。

图 8b 和 8c 分别是合金在 Hank's 溶液中的波德阻抗谱和相位角图谱。在低频较宽范围内表现出高阻抗模值, 相位角值趋于 0° , 呈现出纯电阻特征; 在中高频范围内, 阻抗谱呈线性, 斜率约为 -1, 相位角值达到 70° , 表明钝化膜具有高电容行为, 说明钝化膜的介电特性随时间的增加而保持稳定。除了 750°C 烧结的合金阻抗曲线稍现波动, 其余的曲线均较平滑, 无明显波动, 表明材料表面生成的钝化膜完整且均匀, 基本无缺陷, 在腐蚀过程中为均匀腐蚀, 没有出现点蚀^[13-15]。从波德阻抗曲线中反映出随着烧结温度的升高, 合金表面钝化膜的阻抗值先降低后升高, 这与 Nyquist 图谱的变化是一致的。

采用 ZSimDemo 软件对 EIS 数据进行参数解析和数据拟合, 可建立双层钝化膜的等效电路模型, 如图 9 所示, 图中, R_s 为溶液电阻; CPE_p 和 R_p 代表外层多孔层的常相位角元件和电阻; CPE_b 和 R_b 代表内层致密层的常相位角元件和电阻, 拟合结果如表 4 所示。各拟合参数的误差卡方值 χ^2 均处于 10^{-4} 附近, 可见测试值与拟合数据的吻合度比较好。合金的内层致密层电阻 R_b 具有很高的值 ($10^6 \Omega\cdot\text{cm}^2$) 且远大于外层多孔层电阻 R_p , 说明合金主要依靠内层致密层抵抗溶液腐蚀, 对合金表面的保护起主要作用。内层致密层 n_2 值接近于 1,

表明该层大约是理想的电容器, 而外层多孔层 n_1 值较低, 表明来自离子的相互作用, 反应生物电解质进入其孔中并在表面上形成新层。此外, 随烧结温度的升高, CPE 值在减小, R 值在增大, 说明钝化膜的厚度在逐渐增加。虽然外部多孔层的保护性较差, 但是人体流体中的离子和分子的扩散和结合过程都可以在其孔隙中发生, 合金表面与周围环境之间的相互作用有利于骨细胞的粘附等, 这表明合金具有潜在的生物活性和生物相容性, 利用这一特性可将该合金作为良好的植入材料在人体上应用^[13-15]。

综合上述电化学各方面分析可知, SPS 制备的 Ti-25Ta-3Ag 生物医用合金, 随着烧结温度的升高, 合金材料在人工模拟体液中的腐蚀电位和线性极化电阻增大, 腐蚀电流密度和钝化电流密度减小, 说明了钝化膜增厚, 同时腐蚀速率降低, 表明其在腐蚀环境中的化学稳定性和耐腐蚀性提高。

2.3 合金电化学极化后表面钝化膜的组成

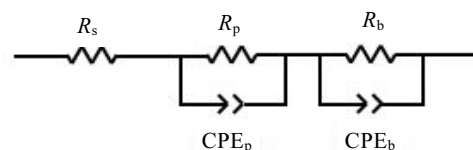


图 9 等效电路模型

Fig.9 Electric equivalent circuit

图 10 为合金电化学极化后表面钝化膜的 XPS 光谱。从图 10a 全谱可知, 合金表面钝化膜含有 Ti、Ta、Ag、O 和 C 元素。C 1s 峰来自标样以及在石墨模具中烧结过程带来的污染。图 10b~10e 分别是 Ti 2p、Ta 4f、Ag 3d 和 O 1s 的特征图谱。Ti 2p 谱峰结合能位于 463.7 和 457.9 eV 处, 谱峰由正常价态 (+4) 和一些低价态 (+2, +3) 氧化物组成, 证明表面钝化膜中 Ti 具有多种氧化态, 但主要是以 TiO₂ 形式存在; Ta 4f 谱峰结合能位于 27.5 和 25.6 eV 处, 显示出表面钝化膜中 Ta 是以 +5 氧化态和低价态 (+2, +3) 氧化物混合存在, 但主要是以 Ta₂O₅ 形

式存在; Ag 3d 谱峰的结合能位于 373.4 和 367.3 eV 处, 呈现出金属状态, 但由于相应结合能的部分重叠而不能排除存在少量的 +1 氧化物 (Ag₂O); O 1s 谱峰分别对应 OH⁻ (531.1 eV) 和 O²⁻ (529.5 eV), OH⁻ 主要是由于 TiO₂ 的亲水性导致, 而 O²⁻ 主要与合金表面 Ti 和 Ta 形成的氧化物及低价态氧化物有关^[14,16,17]。基于上述分析, 确定合金在 Hank's 溶液中形成的钝化膜主要由 TiO₂ 和 Ta₂O₅ 氧化物, Ti 和 Ta 的一些低价态氧化物以及金属单质 Ag 组成, 且钝化膜化膜与基体钛结合紧密, 其稳定性和保护性更强。

表 4 合金试样在 Hank's 溶液中的电化学阻抗谱拟合值

Table 4 Electrochemical impedance spectroscopy fitting values of alloy samples in Hank's solutions								
Temperature/ ℃	CPE _b /×10 ⁻¹¹ μF·cm ⁻²	n ₂	R _b / ×10 ⁶ Ω·cm ²	CPE _p /×10 ⁻¹⁰ μF·cm ⁻²	n ₁	R _p /×10 ⁵ Ω·cm ²	R _s / Ω·cm ²	χ ² /×10 ⁻⁴
750	7.5	0.92	11	4.7	0.81	1.2	18.7	9.4
850	1.8	0.94	3.2	4.1	0.85	1.9	17.3	1.3
950	1.6	0.99	4.2	2.1	0.87	2.9	13.4	3.2

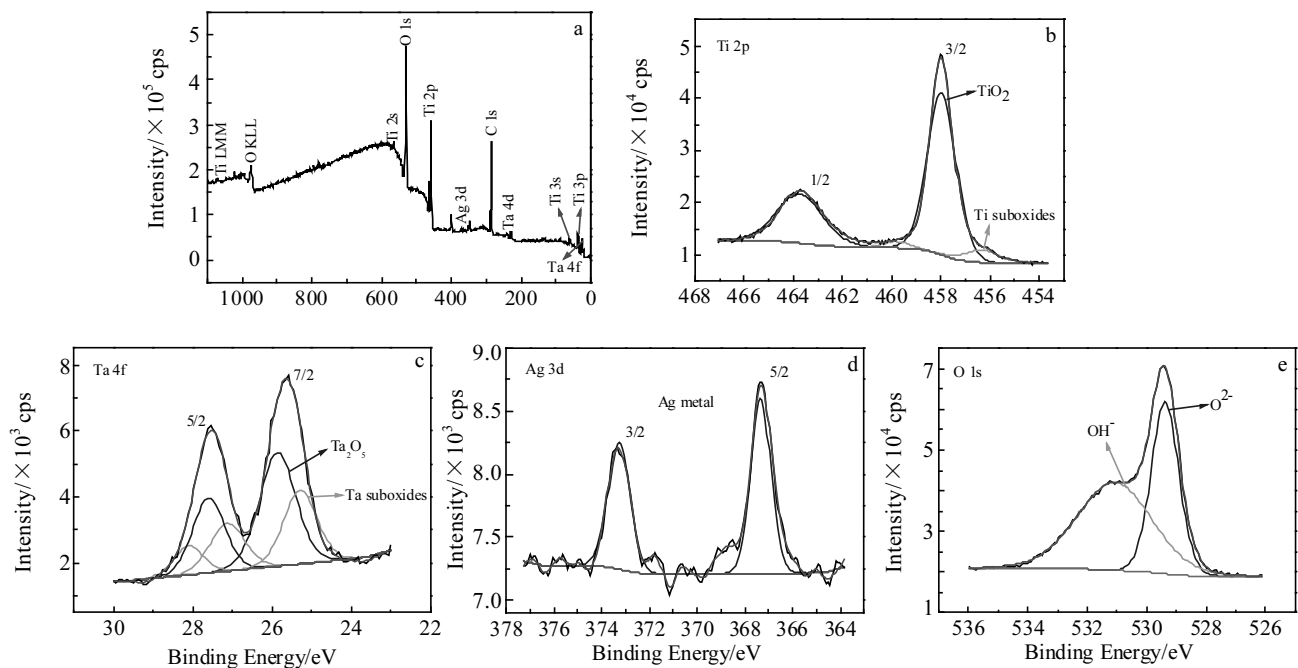


图 10 合金表面钝化膜的 XPS 光谱

Fig.10 XPS spectra of the passivation film on the alloy surface: (a) full spectra, (b) Ti 2p, (c) Ta 4f, (d) Ag 3d, and (e) O 1s

3 结 论

1) SPS 烧结的 Ti-25Ta-3Ag 合金中存在 α 相 (不规则多边形)、马氏体 α'' 相 (针状) 和 β 相 (片层状), 同时在晶界处有单质 Ag (白色颗粒) 析出。当烧结温度为 950 ℃ 时, α 相减少, β 相明显增多。

2) 随烧结温升高, Ti-25Ta-3Ag 合金的腐蚀电位和线性极化电阻增大, 腐蚀电流密度和钝化电流密度减小, 钝化膜增厚, 同时腐蚀速率降低, 表明在腐蚀环境中的化学稳定性和耐腐蚀性提高。

3) 在模拟体液中, Ti-25Ta-3Ag 合金表面形成的钝化膜主要由 TiO₂ 和 Ta₂O₅ 氧化物、Ti 和 Ta 的低价态氧

化物以及金属单质 Ag 组成, 钝化膜与基体钛结合紧密, 其稳定性和保护性更强。

参考文献 References

- [1] Wei Fenrong(魏芬绒), Wang Hai(王海), Jin Xudan(金旭丹) *et al. World Nonferrous Metals*(世界有色金属)[J], 2018(2): 260
- [2] Cai Dandan(蔡丹丹), Chen Dian(陈 钊), Zhang Gongmin(张 龚敏) *et al. China Medical Device Information*(中国医疗器械信息)[J], 2019, 25(9): 43
- [3] Zhou Y L, Niinomi M, Akahori T. *Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 371(1-2): 283
- [4] Mareci D, Chelariu R, Gordin D M *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2009, 5(9): 3625
- [5] Zhang B B, Qiu K J, Wang B L *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2012, 28(9): 779
- [6] Zhang B B, Wang B L, Wang Y B *et al. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*[J], 2012, 100B(1): 185
- [7] Chen M, Yang L, Zhang L *et al. Materials Science & Engineering C Materials for Biological Applications*[J], 2017, 75: 906
- [8] Zheng Y F, Zhang B B, Wang B L *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2011, 7(6): 2758
- [9] Kang M K, Moon S K, Kwon J S *et al. Materials Research Bulletin*[J], 2012, 47(10): 2952
- [10] Albers C E, Hofstetter W, Siebenrock K A *et al. Nanotoxicology* [J], 2013, 7(1): 30
- [11] Oh K T, Shim H M, Kim K N. *Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials*[J], 2010, 74B(1): 649
- [12] Wen M, Wen C, Hodgson P *et al. Key Engineering Materials* [J], 2012, 520: 254
- [13] Vasilescu C, Osiceanu P, Moreno J M *et al. Materials Science & Engineering C*[J], 2017, 71: 322
- [14] Gu H, Ding Z, Yang Z *et al. Materials & Design*[J], 2019, 169: 107 680
- [15] Oufella L S, Benchettara A. *Journal of Fundamental and Applied Sciences*[J], 2016, 8(3): 731
- [16] Vasilescu C, Drob S I, Calderon Moreno J M *et al. Corrosion Science*[J], 2015, 93: 310
- [17] Vasilescu C, Drob S I, Osiceanu P *et al. Metallurgical & Materials Transactions A*[J], 2016, 48(1): 1

Microstructure Evolution and Corrosion Behavior of Ti-25Ta-3Ag Alloy via Spark Plasma Sintering

Chen Xinghu, Zhang Junmin, Yu Yongquan, Chuan Dingze, Liu Jinkun, Yan Tingting, Chen Qinghua
(Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Biomedical Ti-25Ta-3Ag alloys were prepared by spark plasma sintering (SPS). The microstructure, morphology and phases of the alloy were characterized by XRD and SEM. The effects of sintering temperature on the electrochemical corrosion properties were investigated in artificial simulated body fluid (Hank's solution) by open-circuit potential, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. The results show that there are α phase (irregular polygon), martensite α'' phase (needle) and β phase (platelets) in the sintering product of Ti-25Ta-3Ag, and the elemental Ag (white particle) precipitates at the grain boundary. Electrochemical experiments show that the corrosion resistance of the alloy is improved with the increase of the sintering temperature. The excellent corrosion resistance of the alloy in Hank's solution is attributed to the fact that Ag addition in the alloy improves the corrosion potential as well as Ag precipitates at the grain boundary; due to the high corrosion resistance of Ag, the grain boundary is less prone to corrosion. On the other hand, the passivation film formed on the surface of the alloy consists of TiO_2 and Ta_2O_5 oxides, low ionic oxides of Ti and Ta as well as metal Ag precipitations, and the films bond tightly with the substrate, whose stability and protection are enforced.

Key words: titanium alloy; spark plasma sintering (SPS); electrochemical corrosion

Corresponding author: Chen Qinghua, Ph. D., Professor, Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, E-mail: 847501438@qq.com