

316L 不锈钢在 NaCl 溶液微动 过程中局部腐蚀作用研究

闫建中 吴荫顺 张琳 李久青

(北京科技大学腐蚀与防护中心, 腐蚀、磨蚀与表面技术开放研究实验室 北京 100083)

摘要: 采用球-平面接触微动磨损设备, 对轧制固溶 316L 不锈钢在 0.9% NaCl 溶液微动过程中局部腐蚀的作用进行了研究. 结果表明微动是使不锈钢发生腐蚀的主导因素. 开路状态下, 316L 不锈钢在微动过程中发生严重缝隙腐蚀, 金属离子在微动区外发生氧化反应, 生成碱性氢氧化物沉淀, 加剧了微动区中心的贫氧特征, 并改变了材料表面钝化膜与基体间的应力状态, 使材料表面氧化膜发生局部损伤, 成为主导微动损伤扩展的主要因素之一. 在强阳极极化态下, 微动区边缘磨屑诱发点蚀, 促进了微动损伤区的扩展过程, 增大了不锈钢的微动失重.

关键词: 微动 缝隙腐蚀 点蚀 316L 不锈钢 0.9% NaCl 溶液

中图分类号: TG113.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2000)04-0237-06

1 前言

微动损伤是导致人体金属植入件失效的主要原因之一^[1~4]. 微动疲劳、微动磨损、微动腐蚀是微动的三种损伤形式. 这三种微动损伤形式往往同时发生, 共同作用, 对植入件服役性能带来严重危害.

金属植入材料在人体中的腐蚀行为大多是由于电化学因素引起的. 在体内对植入材料起破坏作用的主要是 Cl^- . 对于表面形成钝化膜的材料而言, 由于 Cl^- 在钝化膜上的特性吸附, Cl^- 的破坏作用尤为显著. 在力学和化学作用下, 点蚀^[5,6]、缝隙腐蚀^[7,8]、微动损伤^[9,10]及腐蚀疲劳^[11]都是金属植入件在使用过程易遭受的失效形式. 植入件在服役过程遭受腐蚀损伤不仅导致紧固件松动, 材料力学性能下降, 而且腐蚀产生的金属离子被人体组织吸收, 进入人体的生命循环系统, 会引起组织排斥和变异反应, 不锈钢金属植入材料对微动损伤的敏感性已成为影响其服役性能的一个主要因素.

因为植入件上的缝隙结构以及金属植入件之间、金属植入件与人体组织间的微动行为在许多情况下不可避免, 这两个因素共同作用导致金属植入件的严重腐蚀损伤^[12,13]. 对人体植入材料微动腐蚀行为的研究表明, 在人工关节和暂时性内固定件的接触区是微动损伤的高发区,

收稿日期: 1999-08-16; 修订日期: 1999-10-28

基金项目: 高等学校博士点基金项目(97000812)

作者简介: 闫建中, 1970 年生, 男(汉), 山西省沁源人, 北京科技大学博士生, 研究金属人体植入材料的力学化学损伤

但对微动腐蚀磨损的起源及损伤发展机理尚需做进一步的研究,以认清其作用机理和影响规律.

2 实验方法

2.1 实验材料

实验材料为经固溶处理的轧制 316L 不锈钢.微动副材料为氮化硅陶瓷球.表 1 和表 2 分别列出了实验材料的化学组成、热处理制度及微动副材料的性能参数.

$\Phi 10\text{mm}$ 的金属试样用环氧树脂密封侧面和背面,背部焊接导线导通.试样暴露面积为 0.785 cm^2 ,表面机械抛光.试验前在丙酮溶液中用超声波清洗.

Table 1 Chemical composition(%) and heat treatment of tested material 316LSS

Ni	Cr	Mo	C	Mn	Si	P	S	Fe
12.45	17.61	2.29	0.021	1.05	0.69	0.031	0.002	Balance
Heat treatment			solution annealed at 1050°C for 2 h then quenched in water					

Table 2 Property of mating ceramic ball

Diam /mm	Density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Hardness /HV	Elastic modulus /GPa	Fracture toughness /MPa	Non-roundness /mm	Compressive strength /MPa	Bending Strength /MPa	
6	3.18	1500	300	8	<0.05	3200	$\sigma_{RT} = 750$	$\sigma_{1200} = 500$

2.2 实验装置与实验体系

球-平面微动实验装置测试系统工作原理如图 1 所示.

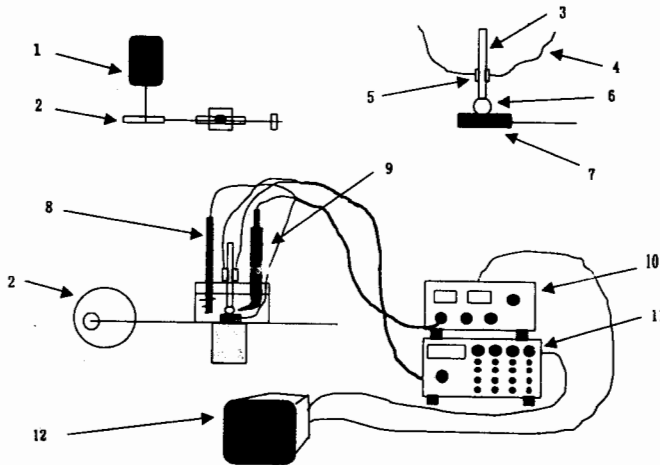


Fig. 1 Schematic drawing of testing apparatus for fretting corrosion

1 Adjustable motor, 2 Modifiable eccentric wheel, 3 Loading rod, 4 Leads, 5 Resistance strain pieces, 6 Ceramic ball (fretting mate), 7 Round metal specimen (working electrode), 8 Carbon bar (auxiliary electrode), 9 Reference electrode (saturated calomel electrode + Luggin probe), 10 Type PS-1 potentiostat, 11 Strain gauge, 12 Monitor (computer)

微动实验装置由无级调速电机驱动,并控制微动频率为 8Hz;微动幅通过偏心轮调整,实验过程控制微动幅在 120 μm ;法向载荷通过加载杆加在试样之上;微动过程微应变由测试系统(应变片+应变仪+微机)测试.微动试样封装于试验槽中,槽中加适量 0.9% NaCl 溶液(saline 溶液).

用高纯碳棒为辅助电极,以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极.参比电极通过鲁金毛细管与实验体系相通,鲁金毛细管尖端置于距微动接触区中心 5 mm 位置.用 PS-1 型恒电位仪及微机对实验过程电化学参数进行控制与测试,动电位扫描速度 0.333 mV/s.实验在室温下进行,溶液 pH 值 7.0.

3 结果与讨论

3.1 316L 不锈钢在 saline 溶液中动、静态电化学行为测试

用 M351-2 腐蚀测试系统对 316L 不锈钢在 0.9% NaCl 溶液中的电化学行为进行测试.测试分 3 种情况:(a)静态无载荷状态;(b)与微动试验相同的载荷及接触状态下,静置 8 h,模拟材料在静应力作用下与微动副接触面间的缝隙腐蚀行为;(c)在微动腐蚀条件下微动 8 h(循环 2.3×10^5 周次),以研究微动一定时间后动应力对材料电化学性能的影响.测试结果如图 2 所示.

动电位极化测试结果表明,在相同接触状态及接触时间内,在试验载荷下的静应力对 316L 不锈钢的电化学行为几乎不产生影响.材料自腐蚀电位、自腐蚀电流、维钝电流及点蚀电位都没有发生明显的变化,微动副间没有发生缝隙腐蚀行为.而在微动条件下,循环 8 h 后,材料电化学行为发生了显著的变化.微动引起材料自腐蚀电位大幅负移,自腐蚀电流显著增大.由于力学化学因素共同作用,材料发生弹、塑性变形和表面活化,微动区贫氧、酸化等,在微动状态下,材料没有明显的钝化区.这一实验结果与 Brown^[14] 等报道的一致.可以认为,316L 不锈钢植入件在使用过程所受的机械损伤是促进腐蚀产生的重要因素.

3.2 316L 不锈钢微动磨蚀过程的缝隙腐蚀形貌

图 3 是 316L 不锈钢试样在 0.9% NaCl 溶液中,开路状态下,不同微动时间的微动磨蚀形貌(非同一样).从图 3(a)中可以看出,微动进行一定时间后,在材料微动损伤区域的周围生成了环状斑痕.斑痕呈棕黄色,与基体结合紧密.同时,在斑痕区域发生了明显的磨损,而在斑痕以外区域及微动中心与斑痕间的过渡区域则没有明显的磨损发生.随微动的继续进行,斑痕区域磨损加剧(图 3(b)),材料表面氧化膜脱落,基体晶粒清晰可见(图 3(c)).而这一阶段,在微动区中心与斑痕间的过渡区几乎不发生损伤.

这一现象表明,微动损伤过程进行到一定阶段,微动中心区域由于微动副间相对闭塞的几

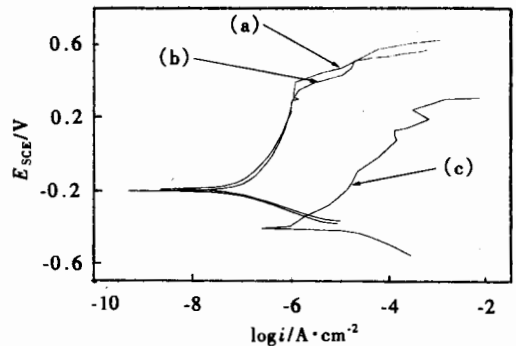


Fig. 2 Polarization curves of solution annealed 316L stainless steel in 0.9% NaCl solution
(a) static condition without loading
(b) static condition with the same loading as in fretting
(c) fretting condition, for 8 h (2.3×10^5 cycles)

何形状因素影响,微动区外部溶液难以进入微动区中心,阴极过程所消耗的氧不能得到及时的补充,造成局部贫氧.同时,腐蚀产生的金属离子与溶液中 Cl^- 生成的氯化物水解,使微动中心区域溶液酸化,从而使微动腐蚀过程具有了缝隙腐蚀的溶液化学特征.

在微动中心区域贫氧、酸化的条件下,腐蚀产生的金属离子处于热力学稳定态.图 3(a)中晕斑的生成应为金属氯化物外逸,在距微动中心一定距离处发生水解,并与向内扩散的氧相互作用生成碱性氢氧化物沉淀的结果(见图 4).而这一氧化反应在微动区外发生,进一步加剧了微动中心区域的贫氧特征.化学反应产生热效应及其它活化效果以及碱性氢氧化物在环状反应区沉积等,这些因素共同作用,改变了晕环处表面氧化膜与材料基体间的应力状态,使发生沉淀处的表面氧化膜优先遭受磨蚀破坏,从材料基体剥落.

微动区贫氧使得金属表面氧化膜的再钝化过程难以进行,微动损伤区域呈活化溶解状态,表现为动电位极化曲线中,316L 不锈钢在微动磨蚀过程中没有明显的钝化区(图 2).

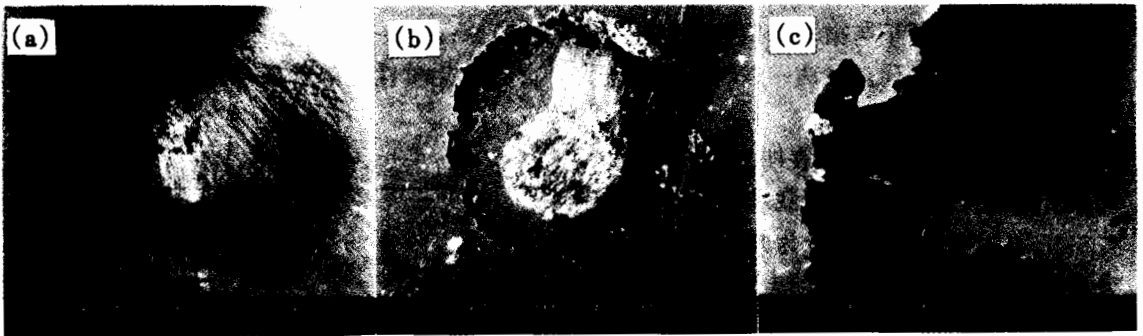


Fig.3 Fretting scars of 316LSS in saline solution for various time

(a)fretting for 5×10^4 cycles, (b)fretting for 1.0×10^5 cycles, (c)local magnification of (b)
 $P = 15 \text{ N}, S = 120 \mu\text{m}, f = 8 \text{ Hz}, 0.9\% \text{ NaCl}, \text{pH} = 7.0, t = 20 \sim 22^\circ\text{C}$, open circuit condition

根据上述分析结果,可以把 316L 不锈钢微动磨蚀过程的缝隙腐蚀作用机制示意如图 4:陶瓷球与不锈钢组成的微动副发生微动行为;微动区中心区域贫氧酸化,产生 H^+ 与 Cl^- 的富积;金属离子在距微动中心一定距离处遇氧生成碱性氢氧化物沉淀.

3.3 点蚀在微动磨蚀过程中的作用

磨屑是材料在微动过程中产生的第三相物质.磨屑的大小形状与试验条件有关,而且在不同的位置,磨屑的大小形状也有区别,一般在微动区的边缘处产生最大磨屑.对于磨屑的形成,有不同的观点^[15,16],在大多数情况下,磨屑是由剥离产生的片状物.Stewers 等^[17]在试验过程中观察到了有层状结构的球形磨屑,Hurricks^[18]对这一过程进行分析认为,球形磨屑的形成与微动副在微动过程局部接触区的粘着及反复形变有关.

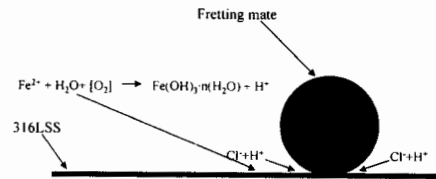


Fig. 4 Illustration of crevice effect in fretting corrosion process

在较强的阳极极化状态下,316L 不锈钢与陶瓷球接触区发生了明显的点蚀(图 5(a)). 大的点蚀坑发生在微动区边缘,呈现出规则的半球状形态,这些点蚀坑加剧了材料的微动失重(图 5(b)). 点蚀坑同时促进了微动损伤区域的外向扩展过程. 发生点蚀的微动区边缘表现出向外扩展的态势,并且由于点蚀的影响,微动区边界具有波状外形(图 5(c)).

对于发生在强阳极极化态下微动区边缘的点蚀,较合理的解释可以认为,一方面在强阳极极化状态下,损伤过程化学作用强,腐蚀疲劳作用大,材料微动过程疲劳所致微断裂行为使磨屑容易剥落,并以较大的块状从基体分离;另一方面,在微动磨蚀过程中,微动区在机械作用下,表面氧化膜遭到彻底破坏,微动区表面处于活化状态. 在非微动区,材料表面仍保持了较好的钝化状态. 而在微动区边缘过渡区域,材料处于不完全活化状态. 微动磨屑在微动区边缘的聚集,不仅会由于磨屑与材料表面间的缝隙结构造成这一区域溶液体系的不均匀,而且使这一区域在材料微动过程处于周期性不均匀的应力状态,促进了点蚀的发生. 外逸后脱离基体的微动磨屑在微动区以外的地方同样可诱发产生点蚀(图 5(a)).

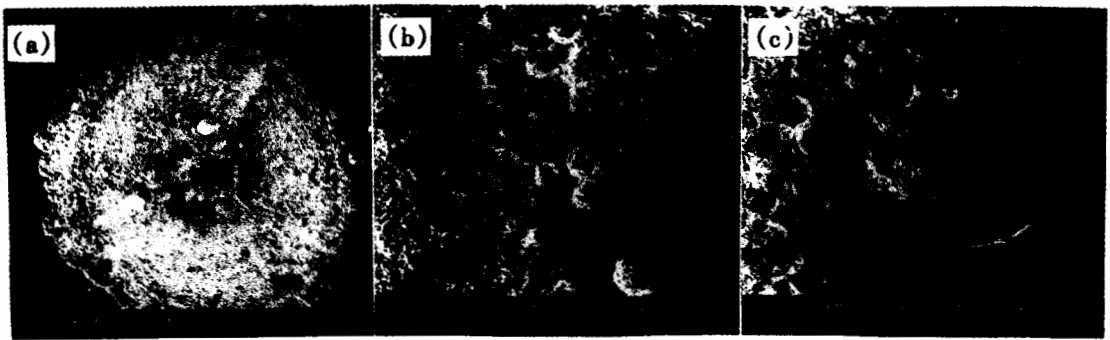


Fig.5 Pitting effect on fretting of 316LSS (fretting for 5×10^4 cycles)

$P = 15 \text{ N}$, $S = 120 \mu\text{m}$, $f = 8 \text{ Hz}$, $0.9\% \text{ NaCl}$, $\text{pH} = 7.0$, $t = 20 \sim 22^\circ\text{C}$, polarization potential 250 mV SCE

(b)&(c) local magnification of (a)

4 结论

(1) 在开路态下,微动副间相对运动产生机械损伤是造成微动腐蚀的诱发因素. 材料微动过程微应力状态与微动副间缝隙结构相结合,共同造成 316L 不锈钢的严重微动腐蚀.

(2) 微动腐蚀产物在距微动区中心某一距离氧化并沉积,使沉积处的局部氧化膜与基体间的应力状态发生改变而遭受腐蚀破坏,从材料基体剥落.

(3) 在强阳极极化态下,微动产生的磨屑在微动区边缘集聚造成溶液及应力状态不均匀,诱发了明显的点蚀,促进了微动损伤区域的扩展,加剧了材料微动损伤程度.

参考文献:

- [1] Waterhouse R B. Fretting Corrosion[M]. New York: Pergamon Press, 1972
- [2] Waterhouse R B. Fretting Fatigue[M]. London: Appl. Sci. Publ. LTD, 1981
- [3] 李诗卓,董祥林. 材料的冲蚀磨损与微动磨损[M]. 北京:机械工业出版社, 1987
- [4] 李东紫. 微动磨损与防护技术[M]. 西安:陕西科学技术出版社, 1992

- [5] Silva R, Barbosa M A, Rondet B, et al. Impedance and photoelectrochemical measurement on passive films formed on metallic biomaterials[J]. Br. Corros. J., 1990, 25(2):136
- [6] Lewis G, Daigle K. Electrochemical behavior of Ti-6Al-4V alloy in static biosimulating solutions[J]. J. of Applied Biomaterials, 1993, 4:47
- [7] Brown S A, Simpson J P. Biomed J. Crevice and fretting corrosion of stainless-steel plate and screws[J]. J. Biomed. Mater. Res., 1981, (15):867
- [8] Prabhat Kamar, Anthony J Hick, Asphahani A I, et al. Properties and characteristics of cast, wrought, and powder metallurgy(P/M) processed cobalt-chromium-molybdenum implant materials[A]. In: Fraker A C, Griffin C D, eds. Corrosion and Degradation of Implant Materials, ASTM SIP859[C]. Philadelphia. 1985. 30
- [9] Brown S A, Meritt K. Fretting Corrosion in saline and serum[J]. J. Biomed. Mater. Res., 1981, (15):479
- [10] John P Sheehan, Charles R Morin, Kenneth F. Packer. Study of stress corrosion cracking susceptibility of type 316L stainless steel in vitro[A]. In: Fraker A C, Griffin C D, eds. Corrosion and Degradation of Implant Materials, ASTM SIP859[C], Philadelphia. 1985. 57
- [11] Taira M, Lautenschlager E P. In vitro corrosion fatigue of 316L cold worked stainless steel[J]. J. Biomed. Mater. Res., 1992, (26): 1171
- [12] Mevellec C, Burleigh T D, Shanbhag A S. Corrosion in modular femoral hip prostheses: A study of 22 retrieved implants[A]. Southern, Biomedical Engineering Conference Proceedings IEEE[C], Piscataway, NJ, USA, 96IH8154, 1996. 3
- [13] Musolino M C, Pettit F S, Burleigh T D, et al. Analysis of corrosion in stainless steel total hip prostheses[A]. Southern Biomedical Engineering Conference-Proceedings IEEE[C], Piscataway, NJ, USA, 96IH8154. 1996. 5
- [14] Brown S A, Simpson J P. Crevice and fretting corrosion of stainless-steel plate and screws[J]. J. Biomed. Mater. Res., 1981, (15):867
- [15] Suh, N P. The delamination theory of wear[J]. Wear, 1973, (25):111
- [16] Spooler E S, Gaul D J, Duquette D J., Fundamentals of Tribology[M]. Eds. Suh N P, Saka N, MIT. 1980. 585
- [17] Stowers I F, Rabinowicz, E. Spherical particles formed in the fretting of silver[J]. J. Appl. Phys., 1972, (43):2485
- [18] Hurricks P L. The occurrence of spherical particles in fretting wear[J]. Wear, 1974, (27):319

THE EFFECT OF LOCALIZED CORROSION ON FRETTING ATTACK OF 316L STAINLESS STEEL IN 0.9% NaCl SOLUTION

YAN Jianzhong, WU Yinshun, ZHANG Lin, LI Jiuqing

(Corrosion and Protection Center, Open Laboratory of Corrosion,

Erosion and Surface Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing, 100083)

Abstract: The effect of localized corrosion, such as crevice corrosion and pitting on fretting attack of solution annealed 316L stainless steel in saline solution, has been studied with ball-plane contacted fretting test system. The results suggested that fretting induced remarkable corrosion, and the combination of fretting and crevice-like condition made the material suffer severe corrosion damage. The oxidation of the fretting corrosion product resulted in alkaline deposit on the surface outside of the fretted center, which would play an important role in the fretting process. Debris could play some apparent role on the damage when fretting carried on under high anodic polarization condition. The concentration of debris on the edge of fretting area might accelerate the occurrence of pitting, which made great contribution to the damage and the expansion of fretting scars.

Key words: fretting, crevice corrosion, pitting, 316L stainless steel, 0.9% NaCl solution