

# 医用植入材料 Ti6Al4V 的腐蚀与防腐研究进展

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2018.03.012

丁子戔<sup>1</sup> 贺全国<sup>1</sup>  
丁泽良<sup>2</sup> 王双雄<sup>2</sup>  
李广利<sup>1</sup> 刘晓鹏<sup>1</sup>

1. 湖南工业大学  
生命科学与化工学院  
湖南 株洲 412007  
2. 湖南工业大学  
机械工程学院  
湖南 株洲 412007

**摘要:** Ti6Al4V 具有良好的生物相容性、力学性能和工艺性能,是当今医用植入体的首选材料。但 Ti6Al4V 植入人体后会被体液腐蚀并释致出对人体有毒副作用的金属离子,针对此问题,分析了医用植入材料 Ti6Al4V 在临床应用中的腐蚀行为及其被腐蚀后对人体的影响,综述了该材料防腐技术的研究进展,并对该材料表面改性研究提出了建议。

**关键词:** 医用材料; Ti6Al4V; 腐蚀; 表面改性

**中图分类号:** TB37

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2018)03-0084-07

## 0 引言

医用植入材料是指种植、埋藏、固定于宿主受损或病变部位,起支持、修复或替代功能的特殊医用材料<sup>[1]</sup>。根据材料性质,医用植入材料主要有高分子材料、陶瓷材料和金属材料3种<sup>[2]</sup>。金属材料因在强度、韧性、抗疲劳性能和加工工艺性等方面具有其他材料不可替代的优良性能,在矫形外科、关节外科、口腔种植和心血管疾病治疗等领域中得到了广泛的应用<sup>[3-5]</sup>,其在人体结构中的植入分布如图1所示<sup>[6]</sup>。

Ti6Al4V(代号TC4)是1954年由美国水城兵工厂研制开发的<sup>[7]</sup>,其化学成分包含Ti、Al、V、Fe等元素(见表1),密度为4.5 g/cm<sup>3</sup>,熔点为1660℃,因具有良好的生物相容性、耐腐蚀性、可加工性和力学性能等特点,成为当今人体硬组织替代物和修复物的首选材料,也是技术最成熟、应用最广泛的医用金属材料<sup>[8-10]</sup>。然而,随着植入时间的增加,人体体液对Ti6Al4V的腐蚀作用会造成其金属离子进入机体

组织并对宿主产生危害,最终导致植入体失效<sup>[11-13]</sup>。

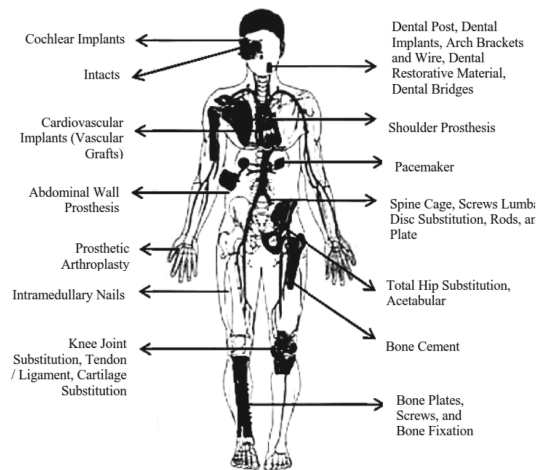


图1 人体结构中的植入体分布图

Fig. 1 Implants in body structure

为提高植入材料Ti6Al4V在服役期间的安全性和有效性,国内外学者围绕该材料的表面改性做了大量的研究工作,并取得了一定进展<sup>[14-16]</sup>。本文在分析植入材料Ti6Al4V腐蚀行为的基础上,综述了近

收稿日期: 2018-04-20

基金项目: 株洲市科技计划基金资助项目(201707-201806)

作者简介: 丁子戔(1994-),女,湖南株洲人,湖南工业大学硕士生,主要研究方向为生物材料,

E-mail: 644328668@qq.com

通信作者: 贺全国(1973-),男,湖南常德人,湖南工业大学教授,博士,主要从事纳米生物功能材料方面的研究,

E-mail: hequanguo@126.com

几年该材料防腐技术的研究进展, 并就今后的表面改性研究提出了建议。

表 1 Ti6Al4V 化学成分与电极电位

Table 1 The composition and electrode potential of Ti6Al4V

| 成分 | 质量分数 /% | 电极电位 /V                       |
|----|---------|-------------------------------|
| Al | 5.5~6.8 | -1.662 (Al <sup>3+</sup> /Al) |
| V  | 3.5~4.5 | -1.175 (V <sup>2+</sup> /V)   |
| Fe | 0.3     | -0.447 (Fe <sup>2+</sup> /Fe) |
| O  | 0.2     | 0                             |
| C  | 0.1     | 0                             |
| N  | 0.05    | 0                             |
| H  | 0.015   | 0                             |
| Ti | Balance | -1.630 (Ti <sup>2+</sup> /Ti) |

## 1 Ti6Al4V 在人体中的腐蚀行为

### 1.1 Ti6Al4V 在人体中的腐蚀形式

人体体液的成分复杂, 除水分和蛋白质外, 存在着大量的 O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sup>+</sup> 等无机物, 以及脂肪酸、脲酸等有机物, 同时还含有腐蚀性很强的 Cl<sup>-</sup> 以及导电能力很强的 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 等离子<sup>[17]</sup>。当 Ti6Al4V 与体液接触时, 体液中的介质尤其是 Cl<sup>-</sup> 易使其发生腐蚀<sup>[18]</sup>, 其腐蚀形式主要有: 均匀腐蚀、电偶腐蚀、点腐蚀、缝隙腐蚀、磨蚀、应力腐蚀开裂和疲劳腐蚀, 其中以点腐蚀、电偶腐蚀及应力腐蚀开裂最常见<sup>[19]</sup>。

1) 点腐蚀。点腐蚀是 Ti6Al4V 表面局部腐蚀的一种形式。在氯化物溶液环境下, Ti6Al4V 的自由腐蚀电位处通常会发生点腐蚀。点腐蚀过程可以分为 3 个不同的阶段, 即产生稳态凹坑和裸露面积阶段、形成亚稳态凹坑和底层金属局部溶解阶段以及不断产生新的稳态凹坑和亚稳态凹坑阶段, 腐蚀面积逐渐扩大<sup>[20-21]</sup>。

2) 电偶腐蚀。Ti6Al4V 中含有 Fe、Al、V 和 Ti 等金属元素, 在人体体液环境下, 其中化学活性很高的金属易与其他合金元素、杂质元素形成腐蚀电流, 诱发电偶腐蚀<sup>[19]</sup>。根据电极反应的原理, 由表 1 中各元素的电位可知, Ti6Al4V 中金属元素发生腐蚀的顺序依次是: Al、Ti、V、和 Fe。

3) 应力腐蚀开裂。在运动状态下, Ti6Al4V 受到循环荷载和高应力的作用会出现疲劳裂纹, 而体液浸入到裂纹中, 则会加快裂纹的扩展和植入体的损坏, 形成应力腐蚀开裂<sup>[19]</sup>。因此, 应力腐蚀开裂是电化学与力学共同作用的结果。换言之, 电化学

腐蚀加上应力的作用导致裂纹形成, 裂纹继续扩展, 直至断裂; 应力越大, 断裂时间越短。

### 1.2 Ti6Al4V 的腐蚀对人体的影响

Ti6Al4V 本身不会导致人体出现不良反应, 但是受到腐蚀的 Ti6Al4V 会向周围组织释放有毒害作用的金属离子, 如 Fe<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、V<sup>2+</sup> 等, 一旦这些金属离子在体内的含量超标, 就会引发人体出现不良反应, 如中毒、过敏、癌变等<sup>[12-13, 22-24]</sup>。

1) Fe 元素。Fe 元素是所有生物体的必需元素, 也是人类血红蛋白的重要组成部分, 有助于将氧从肺部携带到其他组织。但是, Ti6Al4V 释放的 Fe<sup>2+</sup> 会提高血液中的 Fe 含量, 导致蛋白质、DNA、脂质和其他细胞成分的损伤。如果治疗不及时, 过量的 Fe 还会损伤肝脏和心脏, 引起休克、肝衰竭、昏迷凝血功能障碍和长期器官损伤甚至死亡等<sup>[25-26]</sup>。

2) Al 元素。人体体内的 Al 元素会引起骨软化、贫血和神经紊乱等疾病, Al 元素的毒性与其在人体内的生物反应有关。Al 与无机 P 结合, 会致使 P 元素缺失, 诱发老年痴呆症等疾病。Al<sup>3+</sup> 与亲和力高的钙调蛋白结合, 会导致钙调蛋白无法调控 Ca<sup>2+</sup> 浓度, 造成 Ca<sup>2+</sup> 浓度升高、细胞机能改变甚至坏死。Al 元素的神经毒性是通过改变基因传递信号影响细胞活性, 引起神经元纤维异常蛋白质的合成, 从而造成神经元的病理改变<sup>[18, 27]</sup>。

3) V 元素。V 元素在人体内易形成钒酸盐和钒氧阳离子, 它们进入细胞后会被还原, 并与磷酸盐、蛋白质和乳酸等配位体结合。适量的钒酸盐和钒氧阳离子对生物体的机能起有益作用, 但当其超量聚集于人体体内, 如累积于肝肾、骨、脾等器官时, 将参与磷酸盐的代谢, 通过影响 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、H<sup>+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 等离子的 ATP 酶发生作用而引起癌变, 其毒性可能超过 Cr 元素和 Ni 元素<sup>[28]</sup>。

4) Ti 元素。Ti6Al4V 中的 Ti 元素比较活泼, 易与人体环境中的 O 元素反应生成耐腐和生物相容性较好的 TiO<sub>2</sub> 薄膜。但是, TiO<sub>2</sub> 薄膜较脆, 与基体结合不牢, 易被破坏, 且随着植入时间的增加, Ti 元素进入人体的几率增加。研究显示, 患者体内的钛合金植入体功能良好时, 患者血清中 Ti 离子的浓度增加 3 倍; 当植入体功能失效时, 其 Ti 离子浓度则增加 50 倍。当 Ti 离子释放到植入体周围组织时, 会引起这些组织发生变色<sup>[29]</sup>。因此, 过量 Ti 离子释放对植入体表面上的骨附着和骨生长都有一定危害。

## 2 医用植入材料 Ti6Al4V 的防腐技术

医用植入材料的表面性能和人体环境的性质是影响植入材料防腐性能的两大因素。人体的生理环境是不可改变的,要提高植入材料的防腐性能,只能从提高材料自身的性能入手。目前,医用植入材料 Ti6Al4V 的防腐技术主要是表面改性,常用的表面改性方法有表面涂覆、微弧氧化和离子注入等<sup>[29-35]</sup>。

### 2.1 表面涂覆

表面涂覆即在材料表面制备涂层,该方法被认为是目前医用金属植入材料表面改性的最佳方案之一。该方法主要包括气相沉积、电化学沉积、等离子喷涂、激光熔覆以及溶胶-凝胶法等。

1) 气相沉积。气相沉积是利用气相中发生的物理、化学过程,在基体表面形成涂层的一种表面改性法,按照成膜机理,分为化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)和物理气相沉积(physical vapor deposition, PVD)。

化学气相沉积是一种利用含有薄膜性质的单质或化合物与其他气相物质发生化学反应,生成原子态薄膜沉积于基底表面的气相沉积方法。这种方法制备的膜层致密,质量稳定,而且薄膜与基体结合牢固,沉积效率高。Wang J. Q. 等<sup>[36]</sup>利用热丝辅助化学气相沉积(hot-filament-assisted chemical vapor deposition, HFCVD)技术在 Ti6Al4V 表面制备了微米金刚石涂层(microcrystalline diamond, MCD)和纳米金刚石涂层(nanocrystalline diamond, NCD),研究了涂层的摩擦学、抗腐蚀性和生物相容性。研究表明,NCD的初始稳态电位最高、无源电位范围最大,其次是MCD和Ti6Al4V;NCD和MCD的摩擦系数分别为0.20和0.10,均小于Ti6Al4V的摩擦系数0.28;另外,金刚石涂层具有无细胞毒性和良好的生物相容性。也就是说,金刚石涂层的摩擦学、抗腐蚀性和生物相容性均优于Ti6Al4V,其中NCD的综合性能最优。

物理气相沉积是指在真空条件下,利用物理方法,使靶材蒸发或溅射,以原子、分子或离子状态迁移并沉积在基体表面的方法,主要有真空蒸镀、溅射、离子镀等工艺。B. Rahmati 等<sup>[37]</sup>采用物理气相沉积法在 Ti6Al4V 表面制备 TaO<sub>2</sub> 涂层,与未涂层的 Ti6Al4V 比较,涂层样品在 FBS 介质中的腐蚀电流降低 96.22%,防腐性能大大提高。V. M. C. A.

Oliveira 等<sup>[38]</sup>通过等离子体辅助物理气相沉积法在 Ti6Al4V 表面沉积 TiN 和 TiAlN/TiAlCrN 涂层,利用浸泡实验证明涂层试样具有较低的腐蚀电流密度和较高的阻抗,其防腐性能明显优于 Ti6Al4V 合金。

2) 电化学沉积。电化学沉积(electrophoresis deposition, EPD),又名电沉积,是指在直流电场作用下,带电胶体粒子移动至电极表面形成不溶解物而沉积于工件表面的过程。H. Farnoush, C. T. Kwok 等<sup>[39-40]</sup>采用 EPD 法在 Ti6Al4V 表面沉积羟磷灰石(hydroxyapatite, HA),与未涂层试样相比,涂层试样的腐蚀电流减小,耐腐蚀性提高。H. Farnoush 还研究了 TiO<sub>2</sub> 的质量分数分别为 0, 10% 和 20% 的 HA-TiO<sub>2</sub> 梯度涂层试样的电化学行为,结果显示,HA-TiO<sub>2</sub> 梯度涂层试样的防腐性能优于 HA 涂层试样和未涂层试样,其腐蚀电位为 -43 mV,仅为 Ti6Al4V 腐蚀电位的 13.14%。

3) 等离子喷涂。等离子喷涂采用直流电驱动的等离子电弧作为热源,将陶瓷、合金、金属等材料加热到熔融或半熔融状态,并高速喷向经过预处理的工件,在工件表面生成厚度为 0.05~0.10 mm 的涂层。该方法制备的涂层与基体之间的结合强度不高,涂层内部空隙较多,涂层的使用性能欠佳。R. Kumari 等<sup>[41]</sup>利用等离子喷涂技术在 Ti6Al4V 合金表面制备了 HA/TiO<sub>2</sub>(w(TiO<sub>2</sub>)=50%)和 HA/ZrO<sub>2</sub>(w(ZrO<sub>2</sub>)=10%) 2 种涂层,并分别在 650 °C 和 750 °C 温度下对它们进行热处理,研究其微观结构、腐蚀性能和生物活性。研究结果显示,未经热处理的 2 种涂层的孔隙率为 17%~19%,经热处理后,其孔隙率降为 11%~12%,而且点腐蚀电位增加,腐蚀速率降低;另外,涂层增强了 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 在 Ti6Al4V 表面的沉积效果和材料表面的润湿性,但未经热处理的涂层表面的沉积效果和润湿性均优于热处理涂层。

4) 激光熔覆。激光熔覆采用不同的填料方式在被涂覆基体表面上放置选择的涂层材料,经激光辐照使之与基体表面薄层同时熔化,并快速凝固形成稀释度极低并与基体材料冶金结合的表面涂层,从而改善基体材料表面的耐磨、耐蚀、耐热和抗氧化等性能。Hu L. F. 等<sup>[42]</sup>采用激光熔覆法在 Ti6Al4V 表面制备添加质量分数为 0~40% 的 TaC 的 Ni 基金属复合涂层,研究涂层的微观结构和腐蚀行为。研究结果显示,不含 TaC 涂层的表面钝化膜主要由 TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CrO<sub>3</sub>、NiO、Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 组成;加入 TaC

后, 钝化膜中出现  $Ta_2O_5$ , 且随着 TaC 含量的增加,  $Ta_2O_5$  的含量增加; 当涂层 TaC 的质量分数由 0 增加到 40% 时, 其腐蚀电位由  $-0.639\text{ V}$  提高到  $-0.348\text{ V}$ , 钝化电流密度由  $1 \times 10^{-5.4}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  降低到  $1 \times 10^{-6.9}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 即添加 TaC 能显著提高涂层的耐腐蚀性能。

5) 溶胶-凝胶法。溶胶-凝胶法是利用含高化学活性组分的化合物作前驱体, 在液相下将这些原料均匀混合, 并进行水解、缩合反应, 形成稳定的透明溶胶体系, 再经陈化和胶粒间的缓慢聚合, 形成三维空间网络结构的凝胶, 最后经过干燥、烧结固化等操作制备出致密材料的一种表面涂覆方法。该方法可以控制表面涂层的微观结构、厚度和组成, 确保涂层的高纯度和均匀性<sup>[43-44]</sup>; 但是, 涂层与基体结合不牢, 随着植入时间的延长, 涂层易脱落且生物稳定性较差。Fu T. 等<sup>[45]</sup> 采用溶胶-凝胶法在 Ti6Al4V 表面制备了 Ta-TiO<sub>2</sub> 复合涂层, 极化实验显示涂层试样具有更宽的钝化区范围和更小的钝化电流密度, 其耐蚀性明显高于未涂层试样。洪海云等<sup>[46]</sup> 在 Ti6Al4V 表面制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层, 对比研究涂层合金与裸露合金在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的电化学行为, 结果显示, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层提高了 Ti6Al4V 的耐腐蚀性能。

## 2.2 微弧氧化

微弧氧化 (microarc oxidation, MAO) 又称微弧放电氧化 (microarc discharge oxidation, MDO)、等离子体电解氧化 (plasma electrolytic oxidation, PEO), 是一种通过电解液与相应电参数的组合, 在 Al、Mg、Ti 及其合金表面依靠弧光放电产生的瞬时高温高压作用, 生长出以基体金属氧化物为主的陶瓷膜层的表面涂覆方法。在微弧氧化过程中, 化学氧化、电化学氧化、等离子体氧化同时存在。微弧氧化工艺简单, 涂层的耐磨性和抗腐蚀性较高, 而且可以通过调节电解液的成分来调控涂层的物相成分。但是, 膜层中存在大量的微孔和裂纹, 因此微弧氧化涂层的长期抗腐蚀性相对较差。

M. R. G. Jazi 等<sup>[47]</sup> 通过  $H_2SO_4/H_3PO_4$  电解液对 Ti6Al4V 进行阳极氧化, 研究试样在质量分数为 0.9% 的 NaCl 溶液中的腐蚀行为时发现, Ti6Al4V 氧化后的腐蚀电位升高、腐蚀电流密度减小, 耐腐蚀性能提高; 但是, 随着阳极电压升高, 氧化膜的孔隙率增加, 腐蚀电流增大, 耐腐蚀性能下降; 另外, 随着氧化电流密度的增加和工艺频率的降低, 涂层的厚度、涂层表面的粗糙度与孔隙率均增加, 而涂层的腐蚀电位

则呈现先升高后降低的变化趋势, 即电流密度较大时的涂层耐腐蚀性能反而下降<sup>[48]</sup>。E. Matykina 等<sup>[49]</sup> 采用等离子体电解氧化法在 Ti6Al4V 表面制备 Ca/P 涂层, 模拟体液的浸泡试验表明, 该涂层有效地阻止了 Ti6Al4V 的腐蚀和金属离子的释放。

## 2.3 离子注入

离子注入是指在真空状态下, 原子或者分子被电离后高速撞击材料表面并进入材料内部, 从而改变材料表面成分, 并改善表面的耐蚀性、耐磨性和生物相容性等性能的一种表面改性方法。根据注入元素种类, 离子注入分为非金属离子注入、金属离子注入以及多元离子注入。

Liu H. X. 等<sup>[50]</sup> 采用等离子体浸没离子注入 (plasma immersion ion implantation, PIII) 技术在 Ti6Al4V 表面注入  $Ag^+$ , 研究发现, 注入  $Ag^+$  和未注入  $Ag^+$  的 Ti6Al4V 表面均出现点腐蚀, 但是注入  $Ag^+$  试样的表面组织均匀、腐蚀坑少且小, 其耐腐蚀性能优于未处理的 Ti6Al4V。T. Sundararagan 等<sup>[51]</sup> 发现  $N^+$  注入和电化学钝化后的 Ti6Al4V 表面含有氧化物与氮氧化物, 其开路电位升高, 电流密度减小, 耐腐蚀性能优于未处理试样。D. M. Gordin 等<sup>[52]</sup> 将  $N^+$  注入 Ti6Al4V, 发现 Ti6Al4V 表面形成了 TiN 涂层, 而且表面硬度增加, 摩擦系数下降, 耐蚀性提高。冷崇燕等<sup>[53]</sup> 将 Ta 离子注入 Ti6Al4V 表面, 表面合金层、单质 Ta 和氧化物共同形成了 Ti6Al4V 表面抗 Hank's 溶液的腐蚀阻挡层, 提高了 Ti6Al4V 的抗腐蚀性性能。

## 3 总结与展望

Ti6Al4V 因其具有良好的生物相容性、生物力学性能和工艺性能等优点, 已成为了临床植入体的首选材料, 但其服役期间释放的金属离子会对人体产生毒副作用。尽管这些年国内外学者在 Ti6Al4V 表面防腐方面做了大量的工作, 但是其临床应用中的腐蚀等问题仍未圆满解决。根据已有的研究基础, 植入材料 Ti6Al4V 的防腐研究可从以下几方面入手:

1) 实用、高效、绿色的表面改性技术。现有的表面改性方法都存在一定的局限性, 如微弧氧化的涂层与及基体结合不牢且膜层质量差; 离子注入的深度有限; 而金属元素的注入可能引起基体材料的电偶腐蚀等。因此, 克服现有技术的不足, 探索新型表面改性工艺, 仍是医用植入材料临床应用方面的研究重点。

2) 多功能涂层。人体环境复杂, 造成植入材料被侵蚀、释放有毒物质乃至失效的原因较多, 除了腐蚀, 还有磨损和细菌侵蚀等因素。因此, 兼有耐腐、耐磨、抗菌以及生物相容性好的多功能复合涂层将是未来的发展趋势。

3) 涂基结合强度。涂层与基体结合牢固是涂层材料功能的正常发挥的前提。通常涂层与基体属于不同性质的两种材料, 其热膨胀系数等性能参数相差较大, 使得涂基间存在较大的界面应力, 从而导致涂基结合不牢和涂层脱落。影响涂层与植入体之间结合强度的因素很多, 如涂层材料、涂层结构、涂层制备方法以及制备参数以及植入体表面预处理等。因此, 开展涂层-基体结合强度的研究, 对于防止涂层失效意义重大。

#### 参考文献:

- [1] 王莉莎, 罗艳丽. 医用植入物材料与宿主相互作用及生物安全性[J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2008, 12(49): 9755-9758.  
WANG Lisha, LUO Yanli. Biosafety and Interactions Between Medical Implants and Host[J]. Journal of Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research, 2008, 12(49): 9755-9758.
- [2] IBRAHIM M Z, SARHAN A A D, YUSUF F, et al. Biomedical Materials and Techniques to Improve the Tribological, Mechanical and Biomedical Properties of Orthopedic Implants-A Review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 714: 636-667.
- [3] LONG M, RACK H J. Titanium Alloys in Total Joint Replacement-A Materials Science Perspective[J]. Biomaterials, 1998, 19(18): 1621-1639.
- [4] PARK J B, LAKES R S. Hard Tissue Replacement-II: Joints and Teeth[J]. Biomaterials, 2007, 395-458.
- [5] TIAN B, XIE D B, WANG F H. Corrosion Behavior of TiN and TiN/Ti Composite Films on Ti6Al4V Alloy in Hank's Solution[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2009, 39(3): 447-453.
- [6] PATEL N R, GOHIL P P. A review on Biomaterials: Scope, Applications & Human Anatomy Significance[J]. International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering, 2012, 2(4): 91-101.
- [7] CHEN Q Z, THOUAS G A. Metallic Implant Biomaterials[J]. Materials Science and Engineering, 2015(87): 1-57.
- [8] ATAR E, KAYALI E S, CIMENOGLU H. Characteristics and Wear Performance of Borided Ti6Al4V Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(19): 4538-4549.
- [9] RACK H J, QAZI J I. Titanium Alloys for Biomedical Applications[J]. Materials Science and Engineering: C, 2006, 26(8): 1269-1277.
- [10] GURRUPA I. Characterization of Titanium Alloy Ti6Al4V for Chemical, Marine and Industrial Applications[J]. Materials Characterization, 2003, 51(2-3): 131-139.
- [11] KRZAKALA A, SLUZALSKA K, DERCZ G, et al. Characterization of Bioactive Films on a Ti6Al4V Alloy[J]. Electrochim Acta, 2013, 104: 425-38.
- [12] OKAZAKI Y, GOTOH E. Comparison of Metal Release from Various Metallic Biomaterials in Vitro[J]. Biomaterials, 2005, 26(1): 11-21.
- [13] SARGEANT A, GOSWAMI T. Hip Implants-Paper VI: Ion Concentrations[J]. Materials & Design, 2007, 28(1): 155-171.
- [14] WANG S, LIAO Z H, LIU Y H, et al. Different Tribological Behaviors of Titanium Alloys Modified by Thermal Oxidation and Spraying Diamond Like Carbon[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 252: 64-73.
- [15] MU M, LIANG J, ZHOU X J, et al. One-step Preparation of TiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> Composite Coating on Ti6Al4V Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation and Its Tribological Properties[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 214: 124-130.
- [16] XIONG D S, YANG Y Y, DENG Y L. Bio-Tribological Properties of UHMWPE Against Surface Modified Titanium Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 228: S442-S445.
- [17] ABDULHAMEED Z N. Corrosion Behavior of Some Implant Alloys in Simulated Human Body Environment[D]. Baghdad: University of Technology, Iraq, 2011.
- [18] KAMACHI MUDALI U, SRIDHAR T, RAJ B. Corrosion of Bio Implants[J]. Sadhana, 2003, 28(3-4): 601-637.
- [19] RUNA M J, MATHEW M T, ROCHA L A. Tribocorrosion Response of the Ti6Al4V Alloys Commonly Used in Femoral Stems[J]. Tribology International, 2013, 68: 85-93.
- [20] MARCUS P, OUDAR J. Corrosion Mechanisms in Theory and Practice[M]. New York: Marcel Dekker Inc., 1995: 265-309.
- [21] ASRI R I M, HARUN W S W, SAMYKANO M, et

- al. Corrosion and Surface Modification on Biocompatible Metals: A Review[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2017, 77: 1261–1274.
- [22] JONES F H. Teeth and Bones: Applications of Surface Science to Dental Materials and Related Biomaterials[J]. *Surface Science Reports*, 2001, 42(3–5): 75–205.
- [23] WALKER P R, LEBLANC J, SIKORSKA M. Effects of Aluminum and Other Cations on the Structure of Brain and Liver Chromatin[J]. *Biochemistry*, 1989, 28(9): 3911–3915.
- [24] HAMANAKA H, YONEYAMA T. Corrosion of Metallic Biomaterials: A Review[J]. *Corrosion Engineering*, 2009, 38 (6): 333–339.
- [25] MATUSIEWICZ H. Potential Release of in Vivo Trace Metals from Metallic Medical Implants in the Human Body: from Ions to Nanoparticles-A Systematic Analytical Review[J]. *Acta Biomaterialia*, 2014, 10(6): 2379–2403.
- [26] HUSSAIN H D, AJITH S D, GOEL P. Nickel Release from Stainless Steel and Nickel Titanium Archwires-An in Vitro Study[J]. *Journal of Oral Biology and Craniofacial Research*, 2016, 6(3): 213–218.
- [27] WANG K. The Use of Titanium for Medical Applications in the USA[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1996, 213(1–2): 134–137.
- [28] WOODMAN J L, JACOBS J J, GALANTE J O, et al. Metal Ion Release from Titanium-Based Prosthetic Segmental Replacements of Long Bones in Baboons: A Long-Term Study[J]. *Journal of Orthopaedic Research*, 1983, 1(4): 421–430.
- [29] MAJ, WANG C Z, BAN C L, et al. Pulsed Laser Deposition of Magnesium-Containing Bioactive Glass Film on Porous Ti-6Al-4V Substrate Pretreated by Micro-Arc Oxidation[J]. *Vacuum*, 2016, 125: 48–55.
- [30] YU J M, CHOE H C. Mg-Containing Hydroxyapatite Coatings on Ti-6Al-4V Alloy for Dental Materials[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 432 (B): 294–299.
- [31] ANJANEYULU U, VIAYALAKSHMI U. Preparation and Characterization of Novel Sol-Gel Derived Hydroxyapatite/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Composites Coatings on Ti-6Al-4V for Biomedical Applications[J]. *Materials Letters*, 2017, 189: 118–121.
- [32] MOHSENI E, ZALNEZHAD E, BUSHROA A R, et al. Ti/TiN/HA Coating on Ti-6Al-4V for Biomedical Applications[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(10): 14447–14457.
- [33] CHELLAPPA M, VIJAYALAKSHMI U. Improved Corrosion Resistant and Mechanical Behavior of Distinct Composite Coatings (Silica/Titania/Zirconia) on Ti-6Al-4V Deposited by EPD[J]. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2017, 5(3): 326–333.
- [34] HEE A C, JAMALI S S, BENDAVID A, et al. Corrosion Behaviour and Adhesion Properties of Sputtered Tantalum Coating on Ti6Al4V Substrate[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 307: 666–675.
- [35] NARAYANAN T S N S, PARK I S, LEE M H. Strategies to Improve the Corrosion Resistance of Microarc Oxidation (MAO) Coated Magnesium Alloys for Degradable Implants: Prospects and Challenges[J]. *Progress in Materials Science*, 2014, 60: 1–71.
- [36] WANG J Q, ZHOU J, LONG H Y, et al. Tribological, Anti-Corrosive Properties and Biocompatibility of the Micro- and Nano-Crystalline Diamond Coated Ti6Al4V[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 258: 1032–1038.
- [37] RAHMATI B, SARHAN A A D, BASIRUN W J, et al. Ceramic Tantalum Oxide Thin Film Coating to Enhance the Corrosion and Wear Characteristics of Ti6Al4V Alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 676: 369–376.
- [38] OLIVEIRA V M C A, AGUIAR C, VAZQUEZ A M, et al. Improving Corrosion Resistance of Ti-6Al-4V Alloy Through Plasma-Assisted PVD Deposited Nitride Coatings[J]. *Corrosion Science*, 2014, 88: 317–327.
- [39] FARNOUSH H, MOHANDESI J A, ÇIMENOĞLU H. Micro-Scratch and Corrosion Behavior of Functionally Graded HA-TiO<sub>2</sub> Nanostructured Composite Coatings Fabricated by Electrophoretic Deposition[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2015, 46: 31–40.
- [40] KWOK C T, WONG P K, CHENG F T, et al. Characterization and Corrosion Behavior of Hydroxyapatite Coatings on Ti6Al4V Fabricated by Electrophoretic Deposition[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(13–14): 6736–6744.
- [41] KUMARI R, MAJUMDAR J D. Studies on Corrosion Resistance and Bioactivity of Plasma Spray Deposited Hydroxylapatite (HA) Based TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> Dispersed Composite Coatings on Titanium Alloy (Ti-6Al-4V) and the Same After Post Spray Heat Treatment[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 420: 935–943.
- [42] HU L F, LI J, LÜ Y H, et al. Corrosion Behavior of Laser-Clad Coatings Fabricated on Ti6Al4V with Different Contents of TaC Addition[J]. *Rare Metals*,

- 2017, 1: 1-12.
- [43] KIM H W, KON Y H, LI L H, et al. Hydroxyapatite Coating on Titanium Substrate with Titania Buffer Layer Processed by Sol-Gel Method[J]. *Biomaterials*, 2004, 25(13): 2533-2538.
- [44] 林琳, 肖芳, 盛志华, 等. 溶胶-凝胶法制备TiO<sub>2</sub>粉体及其光催化性能研究[J]. *包装学报*, 2015, 7(2): 32-37.  
LIN Lin, XIAO Fang, SHENG Zhihua, et al. The Synthesis of TiO<sub>2</sub> Powder by Sol-Gel Method and the Study of Its Photocatalytic Activity[J]. *Packaging Journal*, 2015, 7(2): 32-37.
- [45] FU T, SUN J M, ALAJMI Z, et al. Sol-Gel Preparation, Corrosion Resistance and Hydrophilicity of Ta-Containing TiO<sub>2</sub> Films on Ti6Al4V Alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(2): 471-476.
- [46] 洪海云, 陈贻焯, 朱立群. 钛基体上氧化铝膜层的耐高温和耐腐蚀性能研究[J]. *材料保护*, 2005, 38(6): 18-20.  
HONG H Y, CHEN Y C, ZHU L Q. Study of High Temperature Oxidation and Corrosion Resistance of Sol-Gel Alumina Coating on Titanium Alloy[J]. *Materials Protection*, 2005, 38(6): 18-20.
- [47] JAZI M R G, GOLOZAR M A, RAEISSI K, et al. Evaluation of Corrosion and Tribocorrosion of Plasma Electrolytic Oxidation Treated Ti-6Al-4V Alloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 244: 29-36.
- [48] KHANMOHAMMADI H, ALLAHKARAM S R, MUNOZ A I, et al. The Influence of Current Density and Frequency on the Microstructure and Corrosion Behavior of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Ti6Al4V[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2017, 26: 931-944.
- [49] MATYKINA E, ARRABAL R, MINGO B, et al. In Vitro Corrosion Performance of PEO Coated Ti and Ti6Al4V Used for Dental and Orthopaedic Implants[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 307: 1255-1264.
- [50] LIU H X, XU Q, ZHANG X W, et al. Wear and Corrosion Behaviors of Ti6Al4V Alloy Biomedical Materials by Silver Plasma Immersion Ion Implantation Process[J]. *Thin Solid Films*, 2012, 521: 89-93.
- [51] SUNDARARAJAN T, MUDALI U K, NAIR K G M, et al. Surface Characterization of Electrochemically Formed Passive Film on Nitrogen Ion Implanted Ti6Al4V Alloy[J]. *Materials Transactions, JIM*, 1998, 39(7): 756-761.
- [52] GORDIN D M, GLORIAN T, CHANE-PANE V, et al. Surface Characterization and Biocompatibility of Titanium Alloys Implanted with Nitrogen by Hardion+ Technology[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2012, 23(12): 2953-2966.
- [53] 冷崇燕, 周荣, 张旭. Ta离子注入Ti6Al4V合金的抗腐蚀性能[J]. *核技术*, 2012, 35(2): 14-19.  
LENG C Y, ZHOU R, ZHANG X. Corrosion Resistance of Ta+-Implanted Ti6Al4V Alloy in Hank's Solution[J]. *Nuclear Techniques*, 2012, 35(2): 14-19.

## Progress on the Corrosion Behavior and Anti-corrosion of Ti6Al4V for Medical Implants

DING Ziyu<sup>1</sup>, HE Quanguo<sup>1</sup>, DING Zeliang<sup>2</sup>, WANG Shuangxiong<sup>2</sup>, LI Guangli<sup>1</sup>, LIU Xiaopeng<sup>1</sup>

(1. College of Life Sciences and Chemistry, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;  
2. School of Mechanical Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** Ti6Al4V alloy has become the prevailing material for medical implants owing to its good biocompatibility, comprehensive mechanical and process performance, but the corrosiveness of human body fluids could cause Ti6Al4V alloys to corrode and release metal ions that are toxic to the human body. Aimed at this issue, the effects of corrosion behavior of implanted material Ti6Al4V alloy on human body were analyzed in clinical applications, with the research progress on anti-corrosion reviewed, and some suggestions on the surface modification of the material being put forward.

**Keywords:** medical material; Ti6Al4V; corrosion; surface modification