



中华人民共和国医药行业标准

YY/T 1772—2021

外科植入物 电解液中电偶腐蚀试验方法

Implants for surgery—Standard test method for conducting and
evaluating galvanic corrosion tests in electrolytes

2021-03-09 发布

2022-04-01 实施

国家药品监督管理局 发布

目 次

前言 III

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 意义和应用 1

4 仪器 1

5 测试样品 2

6 测试环境 4

7 试验步骤 4

8 试样的评价 5

9 报告 5

附录 A（资料性附录） 典型的测试电解池 6

附录 B（资料性附录） 基本原理 7

参考文献..... 9

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由国家药品监督管理局提出。

本标准由全国外科植入物和矫形器械标准化技术委员会(SAC/TC 110)归口。

本标准起草单位:天津市医疗器械质量监督检验中心、国家药品监督管理局医疗器械技术审评中心、江阴法尔胜佩尔新材料科技有限公司、国标(北京)检验认证有限公司。

本标准主要起草人:姜熙、李文娇、张家振、阿茹罕、陈庆福、王玲玲、张文梅、樊志罡。

外科植入物 电解液中电偶腐蚀试验方法

1 范围

本标准给出了外科植入物电偶腐蚀测试和评价方法,涵盖了试样选取、试样准备、测试环境、暴露方式和表征电偶对在电解液中腐蚀行为的测试结果评价方法。

本标准适用于表征作为外科植入物或其部件应用于人体的两种或两种以上不同金属在电接触状态下的腐蚀行为。

本标准不适用于评价外科植入物所发生的其他形式腐蚀和降解影响。本标准也不适用于评价表面状态的改变。

注1:可能需要评估的器械型式包括不同合金的重叠支架、支架和支架标记物的组合、骨板和螺钉中一个或多个螺钉与该器械的其余部分属于不同合金的组合、两种或两种以上合金制成的多部件结构。对于那些部分植入但长期接触人体的器械(如外固定器械)也可以使用本标准进行评价。

注2:器械所发生的其他形式腐蚀和降解影响包括但不限于以下情况:如微动腐蚀、缝隙腐蚀、任何电偶腐蚀对应力腐蚀和腐蚀疲劳的影响等。

注3:表面状态改变包括但不限于以下情况:如(植入过程可能导致的)划痕或(在制造过程中的)焊接影响等。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

YY/T 0695—2008 小型植入器械腐蚀敏感性的循环动电位极化标准测试方法

YY/T 1552 外科植入物 评价金属植入材料和医疗器械长期腐蚀行为的开路电位测量方法

3 意义和应用

3.1 可植入的医疗器械可以由不同的金属制成,也可以与不同的金属发生电接触,从而引起电偶腐蚀。这可能导致腐蚀产物的释放,从而引发有害的生物反应,或牺牲器械的结构完整性。因此测量这些可植入器械的电偶腐蚀敏感性是很重要的。

3.2 使用本测试方法是为了提供两种不同金属相互接触时腐蚀的电偶部件信息。相互接触的不同金属可以在同一件植入器械上,也可以是独立的植入器械部件。

3.3 本测试方法的设计通过使用各种各样的夹具以适应各种不同的器械形状和尺寸。

3.4 本标准是在模拟生理环境下进行电偶腐蚀试验的测试方法。严格遵循本测试方法有助于避免这类测试中一些固有的困惑。

4 仪器

4.1 恒电位仪

4.1.1 可接成零阻电流表(ZRA)的高阻抗的恒电位仪。

4.1.2 试验过程中测量到的电流可能在纳安(nA)范围(或更低)。所使用的仪器应能确保测量数据的精确性和可靠性。

4.2 测试样品

被作为电偶对的单个电极。电极和夹具的构造将取决于被测试样品的型式,如 5.2 所述。样品夹具可以设计成各种结构型式,只要它与样品有良好的电路连接,并能提供电解池外的电路连接方法,以确保样品完全位于电解池液面以下,不与电解池中的任何其他元件或测试装置发生物理接触,并考虑到夹具与样品连接部位的良好密封。

4.3 参比电极

经验证过的饱和甘汞电极(SCE)是首选的参比电极。当使用其他标准电极时(如银/氯化银),在报告结果时应将数据转换成相对于 SCE 的电位值。

4.4 盐桥

如鲁金毛细管,可用于工作电极和参比电极之间。

4.5 适宜的电解池

电解池的体积至少达到 500 cm^3 。如果需要容纳更大的样品,电解池的体积可能需要大于 500 cm^3 。

4.6 恒温装置

水浴或其他可将试验溶液温度保持在 $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的加热装置。

注:使用加热板加热并/或搅拌溶液(例如,使用磁力搅拌)会造成过大的噪声,干扰电化学数据。

4.7 通气装置

能够以 150 mL/min 的速度提供通气并与试验溶液充分混匀。

4.8 温度计

测量精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

4.9 pH 计

测量精度为 ± 0.1 。

4.10 电解池装置的典型示例

参见附录 A。

5 测试样品

5.1 材料

除非另有说明,试验选用的全部样品应是取自经过所有正常制造工艺并被认为是可用于临床使用的成品。可以使用外观不合格品或其他非临床样品,只要上述因素不影响器械的电偶腐蚀行为,但该试样的冶金和表面状态应与成品处于相同或尽可能相近的状态。如果能证明灭菌和其他制造工艺对产品的电偶腐蚀没有影响,则可省略这些工艺。

应尽可能合理地模拟样品在体内的装载或放置,因为这些可能影响材料的整体腐蚀行为。由于阳极和阴极应分开进行测试,此步骤可能难以实现也是公认的。

5.2 阳极与阴极的选择

5.2.1 在开始试验前,最好先评估这些部件,以确定哪个可能是阳极,哪个可能是阴极。例如,在含有两种合金的器械中,如带有标记的支架,一种材料将是阳极,另一种材料将是阴极。

5.2.2 已出版关于电偶系列的文献将有助于确定阳极或阴极。然而,需要注意的是,这些系列是针对特定的电解液而发布的,这些电解液可能不能完全准确地代表测试电解液或体内环境。此外,还可以按照 YY/T 1552 规定的方法测量所选电解液中每种材料的开路电位(OCP),以便建立不同材料的电偶序。OCP 值较负的材料可能是阳极。为确定阳极或阴极状态,应在接触溶液至少 1 h 后测量 OCP。测量 OCP 的样品不应再用于电偶测试。

5.2.3 当阳极和阴极的相对尺寸存在选择时(例如,如果该类器械有多种尺寸规格,且不同尺寸器械的阳极与阴极表面积比不同),应该记住,最严重的电偶腐蚀在小阳极大阴极的情况下发生。

5.2.4 如果要测试三个或三个以上合金的电偶腐蚀行为,则应选择最活泼的单个部件(阳极)相对于其他部件的组合进行测试。如果多组件器械中有一个以上的组件被认为易于发生电偶腐蚀,则可将上述每个组件作为阳极与连接在一起的其余组件进行测试。其余组件应以相互电接触的方式安装在一起,像一个单一的电极(或电极束)。这可以通过用电路连接的方式分别与电解池外的部分连接;或通过将电解池内预期一起试验的组件连接起来实现,后者可能需要点焊或其他连接技术。在连接和装配过程中,重要的是,要遮盖所有被点焊或以其他连接方式改变其原有形态的区域,使这些区域不成为测试的一部分。适合用于遮盖的材料应能防水,并能使被遮盖的部位绝缘,而不产生缝隙效应。

5.2.5 阳极和阴极应分开进行测试。在某些器械中,特别是那些含有复杂的、多合金部件的器械,这些部件可能被熔融或钎焊在一起,阳极和阴极的分离可能是困难的或不可实现的。在这种情况下,可以用绝缘材料把不需要测试的部分涂覆或遮盖起来,只暴露所需要测试的部分。

5.2.6 若可能,在保持阳极和阴极的表面积比恒定的前提下,应尽可能多地测试该器械。通常,器械的小面积部分可能因夹持的需要有所遮盖。

5.3 表面积计算

5.3.1 在试验过程中,应保持试验样品中阳极材料与阴极材料的相对表面积比率(即模拟实际器械)不变。可以使用最恶劣情况的表面积比率,但这应基于器械上实际的表面积比率,该比率依赖于器械公差、尺寸不同或预期用途的差异(见 5.2.3)。不建议采用人为最恶劣的情况(例如,选择不会发生的比率,或人为设置高的比率)。

5.3.2 整个阳极和整个阴极的表面积应根据图纸或测量结果计算。由于材料与测试仪器连接的区域被遮盖,所以应扣除该区域的表面积。如果支架包含多个标记,则应使用标记物总暴露表面积。

在理想情况下,应拆解组成电偶的阳极和阴极,从而可以对整个子部件进行测试。在这种情况下,阳极与阴极的表面积比应该保持不变。然而,在某些情况下,在保留部件的同时将需要测试的材料拆开可能是无法操作的。在这些情况下,可以使用一个试样来模拟待测材料的总面积。例如,如果要测试带有多个标记的支架,可以将标记材料中的单个部分(如条、管或薄片,其冶金状态应尽可能与标记件接近)与一个已去除标记或遮盖标记的裸支架进行测试。其中标记部分的面积等于该器械中标记材料暴露的总表面积。

5.4 试样数量

为了确定电偶腐蚀行为的变异系数,至少应该测试两件、最好是三件试样。

6 测试环境

6.1 所选测试溶液应近似于预期的体内环境。

6.2 所用化学品应为分析纯试剂。

6.3 所用蒸馏水或去离子水应符合 GB/T 6682 规定的三级水要求。

6.4 除非另有规定,应使用磷酸盐缓冲溶液(PBS)作为标准试验溶液。可参见 YY/T 0695—2008 附录 B 列出的多种模拟生理溶液。

6.5 如果需要,电解液的 pH 值应根据溶液的性质进行调整,根据需要添加 Na_2HPO_4 (碱)或 NaH_2PO_4 (酸)。几种 pH 值调节方法见 YY/T 0695—2008 附录 B。

6.6 试验应在通气环境中进行。

注:为了使电解液中存在适当浓度的溶解氧,可以通入实验室空气。

7 试验步骤

7.1 应小心处理样品,以免污染或造成其改变。例如,应戴手套以防止样品被手上的油脂污染。收到样品后,在体视显微镜下进行检查,以便在测试前对样品状态进行评估。

注:使用显微镜检查的目的是记录器械的一般特征,但无法做到完全表征。

7.2 按照 5.2 选择阳极和阴极。将测试样品安装在合适的夹具上,并遮盖连接点。样品应完全浸没于电解液中以进行测试。应将任何未浸没的样品部分或夹具导电部分涂覆或遮盖起来,以尽量减少对实验的干扰。

7.3 按照 5.3 分别计算试样暴露于溶液中的阳极和阴极的总表面积。

7.4 准备足够的测试溶液以浸泡样品和电极,并准备足够的补充溶液,以避免溶液的腐蚀性发生明显变化。在试验过程中,腐蚀溶液因其成分消耗或腐蚀产物累积可能影响进一步腐蚀试验。至少在清洁的电解池中使用 500 mL 的电解液。测试前后分别测量并记录溶液的 pH 值。

7.5 将参比电极(可使用盐桥)、温度计和通气部件放入电解池中,使测试溶液的温度达到 $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。将实验室空气通入电解池中,使电解液充气搅拌(经验证,约 150 mL/min 的速率是足够的)。测试前应提前 30 min 开始通气。整个测试过程中需持续通气(在试验期间,可采用较低的流速,但应保证充分混合液体)。

7.6 将电极或连接好的电极束缓慢地浸入测试溶液中。电极应尽可能靠近,以尽量减少电极之间的溶液电阻引起的电压降,但应保持足够的距离,以防止金属接触。

7.7 在进行电偶腐蚀试验前,简要记录阳极和阴极试样(未偶接)的 OCP。每次测量的时间应不超过 1 分钟,并在此步骤之后尽快启动电偶腐蚀试验。这个步骤的目的是捕捉样本瞬时的非偶 OCP,从而表征电偶腐蚀测试前的电偶驱动力。

7.8 将电极与仪器电连接。最好将被认为是阴极的电极或已连接的电极束接到恒电位仪的辅助(对)电极端或接地端,将被认为是阳极的电极接到恒电位仪的工作电极端。这种连接应该会产生正的电偶电流读数。如果得到负电流读数,则表示电极的极性与原来的假设相反(也就是说,被认为是阴极的实际上是电偶对中的阳极)。不论得到的是正电流还是负电流,8.1.1 和 8.1.2 给出了数据的处理和腐蚀速率的计算方法。

7.9 启动电偶腐蚀试验,并保持条件至少 24 h,同时记录电偶电位和电流。测量频率 1 min/次或间隔时间更短。如果在 24 h 内未达到平衡,则需要继续试验直到达到平衡为止。

注:如果数据显示在试验过程中电流密度一直在持续下降,那么在试验结束时的数据给出了电偶电流的上限,用于计算稳态腐蚀速率。

7.10 在试验结束时,断开试样。将样品从溶液中取出,用去离子水冲洗,然后晾干。

8 试样的评价

8.1 试验过程中的测量

8.1.1 试验过程中记录的数据可包括 OCP、电偶腐蚀电流和电偶腐蚀电位。测量电位时推荐相对于经过验证的 SCE。如果使用其他标准电极(例如银/氯化银),数据应进行调整,以便报告与 SCE 相关的数据。根据法拉第定律,电流数据可以转换成理论腐蚀速率。在此计算中,应取最后 15 min 内收集的电流和电位数据来计算平均值。一般最后 15 min 的平均数据提供了在测试结束时电流和混合电位的合理稳态值。

注:理论腐蚀速率的计算方法可参见 ASTM G 102。

8.1.2 在一些电偶对中,样品的电极极性对调了,测量的电流是负值。这意味着作为工作电极连接的样品实际上是阴极,而不是测试设置时最初假定的阳极。在这种情况下,仍然可以按照 8.1.1 计算腐蚀速率;但是,实际上应当使用连接到阴极上的样品的表面积和材料特性(如密度和当量),这是因为电流负值表明此样品实际是阳极。在计算中应使用测量电流的绝对值。

8.1.3 在测量过程中,可能出现一些电流或/和电位的噪声和瞬时峰值。这些可能是由外部来源(例如建筑物中的能量峰值或其他设备产生的电磁噪声)、测试装置(例如参比电极上的气泡或加热板的使用)造成的,或者是样品本身产生的(样品经历了一段短暂的腐蚀活动)。应尽可能消除外来干扰。当发现异常噪声或瞬时峰值(来源已知或未知)时,应评估此类干扰对测试结果完整性的影响。

8.2 移除样品后的评估

用体视显微镜或/和扫描电镜检查样品,以评估表面状况,并记录试验过程中任何显著变化(例如变色、均匀腐蚀、表面外观变化或点蚀)。

9 报告

9.1 报告应包括对试验样品的详细说明,包括接触电解液的面积、关于试验条件的有关数据(包括样品几何特征)、腐蚀测试后样品的显微镜观察和腐蚀评价结果。

9.2 试验样品的数据应包括物理尺寸、化学成分、冶金历史、表面处理和试验后清洗方法。

9.3 试验条件的细节应包括电解液的化学组成、pH 值和试验时间。

9.4 报告应包含电化学数据,如阳极和阴极的初始未偶 OCP,在测试过程中电偶腐蚀电位和电流密度随时间变化的曲线。电位应报告相对于 SCE 的结果。按照 8.1 分别计算最后 15 min 内电偶腐蚀电位和电流的平均值,作为电位和电流的稳态(最终)数值给予报告。

9.5 试验结果应以单位时间内的腐蚀穿透率(例如毫米/年)或质量损失或厚度损失表示。计算得出的电偶腐蚀电流密度也可与未偶接阳极的腐蚀电流密度(参见 B.1)进行比较,假设它是在类似的环境条件下(即相似的通气条件、相同的电解液、相似的测试时间等)。如果观察到了局部腐蚀,则应在报告中加以说明。

9.6 通过照片的形式记录试样的外观或腐蚀的任何变化。

附 录 A
(资料性附录)
典型的测试电解池

图 A.1 中显示了典型的测试电解池的设置。电解池为一个有端口的封闭容器,可插入气体喷管(用于通气)和三个电极(工作电极、辅助电极、参比电极)。一个开放的端口可以减轻气体通入带来的压力。如需要,在电解池上方增加冷凝器可以帮助减少试验溶液的蒸发损失。

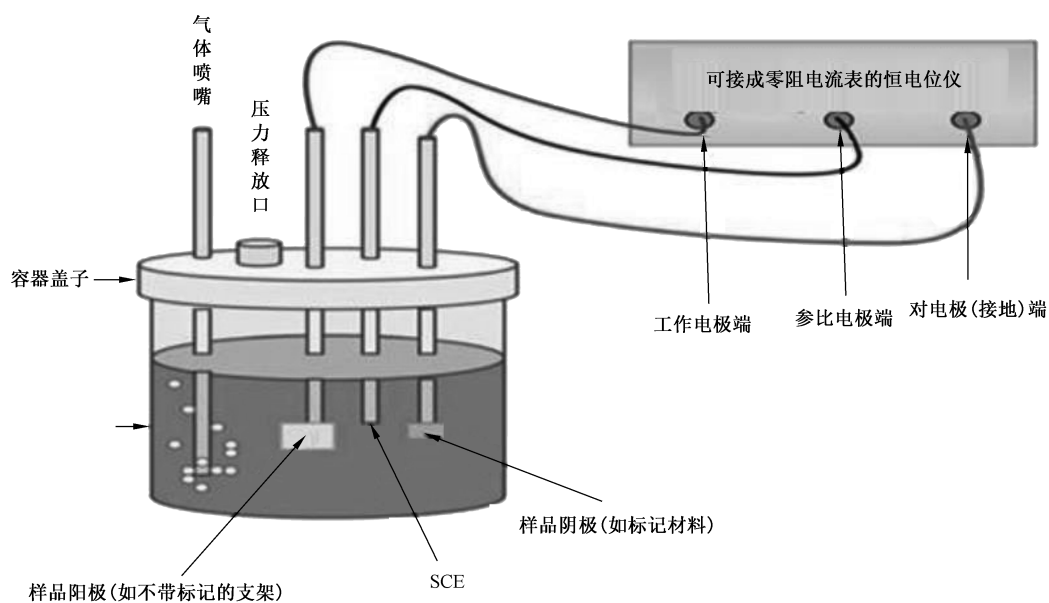


图 A.1 典型的测试电解池设置示意图

附 录 B

(资料性附录)

基 本 原 理

B.1 如果多部件植入物是由电化学性质不同的金属构成并相互接触,由于电偶的相互作用,植入物可能会经受更严重的腐蚀。这些部件本身可能具有不同的开路电极电位。在这些电位下,每个电极上的氧化电流(阳极)和还原电流(阴极)是平衡的。然而,当电极在电解液中接触短路时,不同电极的电位会向一个共同的电偶电位变化,从而扰乱电流的平衡,尽管整个系统的整体平衡(所有阳极电流之和等于阴极电流之和的绝对值)仍然保持。随着阳极电流超过阴极电流的绝对值,有些部件电极被极化(使电位发生偏移)到更高的电位而成为阳极,腐蚀的驱动力得以提高。随着阴极电流的绝对值超过阳极电流的值,电极的腐蚀驱动力降低或电极极化至更低的电位而成为阴极。

用这种试验方法测量的流向阳极的电偶电流等于该电极上阳极电流(氧化)和阴极电流(还原)绝对值的差值。它也等于其他电极或电极束上的阳极(氧化)和阴极(反应)电流之和的绝对值差值,上述电极通过零阻电流表与阳极短路。如果阳极的电位偏移足够大,使阳极上的阴极电流可以忽略,电偶电流实际上就等于腐蚀电流,可以用来计算阳极在电偶条件下的腐蚀电流密度和腐蚀速率。

当阳极在活化控制状态下时(活化腐蚀),随着电位的增加,阳极电流密度呈指数性增长,随着阳极极化的增强,阳极电流很快就等于阳极上由电偶连接引起的腐蚀电流的增加。然而,可植入合金材料大多处于钝化状态,这种电位变化导致阳极电流密度的变化相对较小,或者根本没有变化。对于理想的钝化行为,阳极电流密度是不受电位影响的,由电偶引起的极化不会增加腐蚀速率,即便腐蚀电流与腐蚀速率成正比,因阳极上的阴极电流已经最小化。

在解释电偶腐蚀电流数据时,应考虑上述关系。如果已知非偶电极(质控电极)的腐蚀电流密度,则可以将其与电流数据计算得出的腐蚀电流密度进行比较,并可确定加速系数(如果有的话)。电偶腐蚀电位与阳极 OCP 之间的电位差可以用来估计由于阳极上可能残存的阴极电流而产生误差的概率。对于阳极处于不依赖于电位的钝化状态且典型阴极塔菲尔常数为 0.1 V/dec. 时,电偶相互作用应使阳极的电位增加约 100 mV ,才能使电偶电流达到真实阳极电流的 90% ,即钝化状态的实际电流。对于活化腐蚀的阳极和在活化控制下塔菲尔常数为 $\pm 0.1 \text{ V/dec.}$ 的反应,需要在阳极上增加大约 50 mV 的电位才能使电流达到新增加的腐蚀电流的 90% 左右。

如果质控数据不可用,则应注意考虑电流数据含义的不确定性。当通过腐蚀电流数据计算出的腐蚀速率远高于非偶电极的预期腐蚀速率时,其变化可能主要是由电偶效应引起的。另一方面,电流密度的低值不能确切地解释为不存在电偶腐蚀。

B.2 虽然电偶电流的流动可能标志着腐蚀速率的增加,但也应考虑阳极电位向正方向移动可能产生的有害影响。对于处于钝化状态的植入物,当电极电位超过临界值(即击穿电位 E_b)时钝化膜被击穿,这通常比均匀溶解更危险。测量 E_b 应按照 YY/T 0695—2008 规定的方法进行试验。因为与具有较高腐蚀电位(阴极)的电极的电偶相互作用,使阳极的电位更接近 E_b ,这样就降低了 OCP 与 E_b 之间电位差的安全范围。在最恶劣的情况下,电偶电位可能超过 E_b ,并引起点蚀,这种情况下会产生较高的腐蚀电流。需要注意的是,YY/T 0695—2008 规定的测试是在一个除氧的环境中进行的,但是本测试是在通空气的溶液中进行的。因此,在比较这些数据时应谨慎。

B.3 电偶腐蚀试验应在电解液中存在适当浓度溶解氧的条件下进行。随着单个电极的电位向共同的电偶电位移动,电极上阴极(还原)动力学的变化决定了电偶相互作用的严重程度。由于溶解氧还原是人体体液和组织中的一个主要还原过程,因此,同种阴极条件的近似性决定了电偶腐蚀试验的有效性。

在本试验中,试验电解液的氧化作用是通过充入空气饱和和溶液来维持的。虽然空气中的氧分压为 160 mmHg ,高于体液和组织,并且不同植入部位有差异(动脉血液中为 100 mmHg ,而在静脉血液和间

质液中大约为 40 mmHg),但这些差异对腐蚀的影响很小(在氧化还原反应的平衡电位理论值中只有大约 10 mV)。含氧越高对于试验越严格。

B.4 测试电解池中阳极和阴极的分离是一些误差的来源,因为电流和溶液电阻的乘积导致两个电极之间的电位差,同时也降低了电流。对于处于钝化状态的植入物合金,电流通常较低,不会产生很大的误差,这可以通过在避免接触的同时合理保持阳极和阴极之间的距离来尽量减小误差。

B.5 绘制电偶(混合)电位和电流密度随时间的变化曲线,可以表征样品在试验过程中的变化。混合电位与时间的关系显示了电偶对的相对稳定性。一般地,预计混合电位位于两个电极未偶的 OCP 之间的某个位置,并且在测试过程中相对稳定。混合电位的突然变化可以表明样品的电化学活性。电流密度体现了试验过程中的腐蚀速率。通常,电流密度预计为正(即电子从阴极流向阳极)。负电流密度表示反向(即电子向相反的方向流动,假设的阳极实际上是电偶对中的阴极)。电流密度最初可能较高,但预计随着时间的推移会趋向于零。

参 考 文 献

- [1] Marek, M., “Corrosion Testing of Implantable Medical Devices,” Handbook of Materials for Medical Devices, Vol. 23, ASM International, 2012
- [2] ASTM G1 Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens
- [3] ASTM G3 Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing
- [4] ASTM G5 Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements
- [5] ASTM G15 Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing (Withdrawn 2010)
- [6] ASTM G16 Guide for Applying Statistics to Analysis of Corrosion Data
- [7] ASTM G31 Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals
- [8] ASTM G46 Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion
- [9] ASTM G47 Guide for Examination and Evaluation of Crevice Corrosion
- [10] ASTM G59 Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements
- [11] ASTM G71 Guide for Conducting and Evaluating Galvanic Corrosion Tests in Electrolytes
- [12] ASTM G82 Guide for Development and Use of a Galvanic Series for Predicting Galvanic Corrosion Performance
- [13] ASTM G102 Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements