ICS 11.040.40
C 35

YY

中华人民共和国医药行业标准

YY/T 1552—2017/ISO 16429:2004

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

Implants for surgery—Measurements of open-circuit potential to assess corrosion behaviour of metallic implantable materials and medical devices over extended time periods

(ISO 16429:2004,IDT)

2017-09-25 发布　　2018-10-01 实施

国家食品药品监督管理总局　发布

刮涂层 查真伪

目　　次

前言 …… Ⅰ
引言 …… Ⅱ
1　范围 …… 1
2　规范性引用文件 …… 1
3　术语和定义 …… 1
4　意义和应用 …… 2
5　仪器 …… 5
6　试样制备 …… 5
7　环境条件 …… 6
8　试验步骤 …… 7
9　报告 …… 7
附录A（资料性附录）　其他测试溶液 …… 9
参考文献 …… 10

前　言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用翻译法等同采用 ISO 16429:2004《外科植入物　评价金属可植入材料和医疗器械长期腐蚀行为的开路电位测量方法》。

与本标准中规范性引用的国际文件有一致性对应关系的我国文件如下：

——GB/T 6682—2008　分析实验室用水规格和试验方法(ISO 3696:1987,MOD)；

——YY/T 1427—2016　外科植入物　可植入材料及医疗器械静态和动态腐蚀试验的测试溶液和条件(ISO 16428:2005,IDT)。

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。

本标准由国家食品药品监督管理总局提出。

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、乐普(北京)医疗器械股份有限公司、常州奥斯迈医疗器械有限公司。

本标准主要起草人：姜熙、马金竹、李佳、蒋波、方元、陈长胜、刘玉丽。

引　言

与 ASTM G5《静电位和动电位极化测量方法》及其他文献对极化测量的方法有较好的描述相比，目前还没有典型的关于长期开路电位测量的标准，本标准就是在这样的背景下发展而来的。

植入物材料和外科植入器械在人体生理环境中的长期电化学行为与其腐蚀行为相关，而其体内性能正是我们感兴趣的问题。

金属表面在与电解质环境接触的界面处，自发地发生反应从而达到平衡状态。随着外界条件的变化，其相应的物理-化学和电化学反应可能是高活性和腐蚀性的，或者非常惰性和钝化的。对于易钝化的金属，比如那些通常用于外科植入物的金属，钝化膜的形成及稳定是这些材料在特定条件下耐腐蚀的一个非常重要的先决条件。

使用长期开路电位测量方法，可以评价在环境（电解液）中以钝化或活化形式发生的自发反应，稳态电位的形成及其稳定性。对于外科植入材料和器械，这些特性的测量是我们感兴趣的内容，因为这些特性可以帮助我们对植入材料体系进行表征以及优化处理过程、表面处理工艺和性能。此外，在施加机械载荷的情况下，测量长期开路电位可以提供关于机械、动态条件对于电化学电位、钝化作用和腐蚀行为施加影响的信息。

本标准规定了测量长期开路电位的条件。电解液（测试溶液）采用等渗 0.9％氯化钠（见 3.5）溶液。该溶液含有与人体体液近似相同浓度的氯离子，而溶液中的氯离子是最容易引起金属腐蚀的主要组分。含较高氯离子浓度的溶液作为更严苛的试验条件参见附录 A。

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

1　范围

本标准规定了浸没在与体液相关的试验环境中的植入材料和器械的长期开路电位测量方法，采用标准腐蚀电解池来研究器械的电化学腐蚀性能。

这种监测开路电位的方法也可与静态或动态机械载荷测试相结合。

本标准特别适用于形成耐腐蚀钝化膜的金属材料，其典型即为外科植入物用材料。

本试验方法旨在用于研究单一金属材料或合金。本标准不适用于不相似的材料组合，因为这需要在测量和结果解释方面予以特殊考虑。

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。

ISO 3696　分析实验室用水规格和试验方法(Water for analytical laboratory use—Specification and test methods)

ISO 16428　外科植入物　可植入材料及医疗器械静态和动态腐蚀和疲劳试验的测试溶液和条件(Implants for surgery—Test solution and environmental conditions for static and dynamic corrosion and wear tests on implantable materials and medical devices)

3　术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

腐蚀电位　corrosion potential

在特定的腐蚀系统中金属的电极电位。

3.2

腐蚀系统　corrosion system

系统由一个或更多金属及影响腐蚀的环境部分(包括试样、电解液、电极)组成。

3.3

环境测试条件　environmental test conditions

样品(试样)的测试条件，包括温度、气体环境、pH、标识、体积和液体交换速率。

3.4

自腐蚀电位　free corrosion potential

在没有净(外部)电流从金属表面流入或流出时的腐蚀电位。

3.5

等渗氯化钠(NaCl)溶液　isotonic NaCl solution

氯化钠水溶液(质量分数为0.9%),它具有与活体组织相同的表面张力。

注:在外科手术中应用可预防组织损害。

3.6

开路电位　open-circuit potential

当无电流流入或流出时,相对于参比电极或其他电极测量的电极电位。

参见**自腐蚀电位**(3.4)。

3.7

钝化膜　passive layer

在一定条件下,金属表面与环境发生反应或自发形成的表面膜,这种表面膜具有保护金属免受腐蚀的能力。

注:钝化膜通常是附着在金属表面的,并具有亚显微厚度(见ISO 8044)。

3.8

参比电极　reference electrode

有稳定和可重现电位的电极,被用作电极电位测量中的参照物。

3.9

工作电极　working electrode

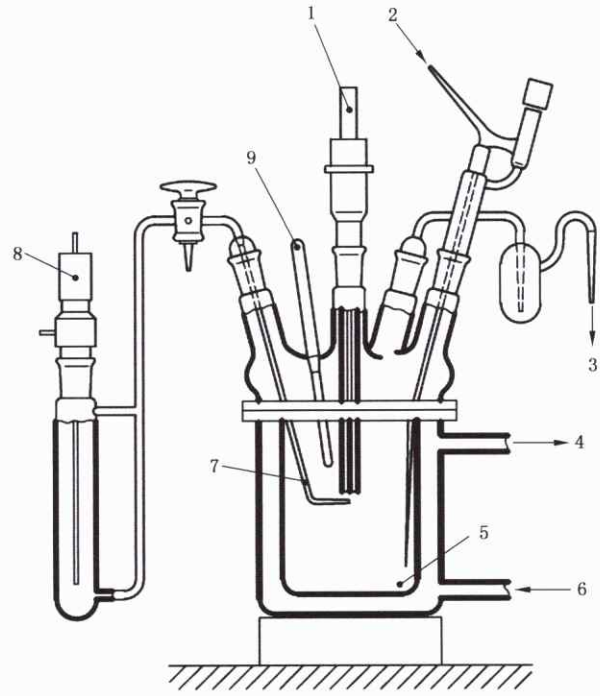
在电解池中的测试或工作电极,也就是在本标准正文中提到的测试试样。

4　意义和应用

4.1　原则

在本电化学测试方法中,试样(样品)被浸没于ISO 16428中描述的与人体生理环境相关的等渗氯化钠试验溶液中。其他试验溶液和环境条件在ISO 16428中也有描述。低pH值的酸性溶液作为更严苛的试验条件参见附录A。

在与ASTM G5描述的相似的电解池中进行试验。电解池中可以放置电极及其他必要设备(见图1)。



说明：

1——工作电极(试样)；

2——进气；

3——排气；

4——排水；

5——测试溶液(电解液)；

6——进水；

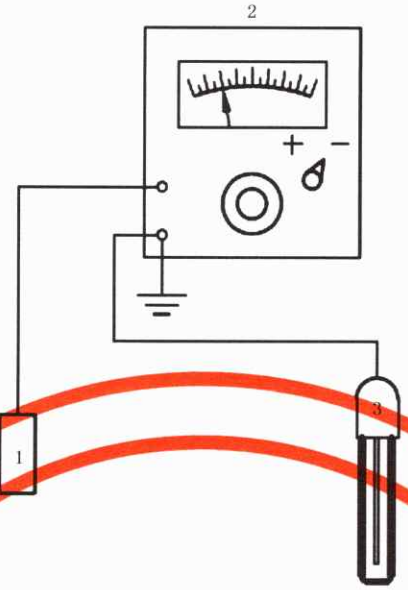
7——鲁金毛细管；

8——参比电极；

9——温度计。

图 1　电解池示例

当试样暴露于环境中一段特定时间后，开始连续记录开路电位随时间的变化情况。试样作为工作电极，测量它相对于参比电极的电化学行为(见图 2)。



说明：

1——工作电极(试样)；

2——电位测量仪器(电位仪)；

3——参比电极。

图 2　测量开路电位的电路示例

4.2　测量方法的意义

开路电位反映了在与测试溶液接触的试样(工作电极)表面上发生的(电化学)反应。根据条件的不同，通常试样在浸没 1 h 或 2 h 后，与测试溶液(电解液)接触的试样表面(电极)的反应达到平衡，电位变得更加稳定。在试验初期，钝化材料电位值增加，通常向(更)正值方向变化，表明试样在溶液中钝化，或随着耐腐蚀性增加，其钝化作用增强。电位值降低表明随着钝化特性的降低或消失，表面发生活化，从而表现出腐蚀的敏感性。稳态时的电位值、电位值的改变、电位的稳定与不稳定能反映发生在钝化膜上的电化学过程和被研究材料的腐蚀行为。

注：在等渗氯化钠试验环境中的氯离子是腐蚀性物质。溶液中钝化作用增强表明其相应材料的初始耐腐蚀水平较高。

本测试方法非常敏感，需要小心谨慎并在理解全过程的情况下控制好每个步骤，尤其是试样的表面状态十分关键，预处理过程需要认真进行并保证可重现性。

4.3　应用

本电化学试验方法适合研究材料和外科植入器械长期的钝化及腐蚀行为与其冶金性能、处理过程及表面条件的关系。

当这种开路电位测量方法与机械试验相结合时，也可以提供关于钝化膜机械稳定性的信息。

本试验方法可用于筛选材料，比较材料和表面处理工艺，优化耐腐蚀性，研究和表征材料体系。为了扩展评价范围，本试验方法可与其他电化学腐蚀实验配合使用。

注：术语如腐蚀系统(3.2)或腐蚀电位(3.1)并不意味着一定会发生明显的腐蚀。换言之，这些术语是从腐蚀机理及其评价的角度进行的科学化定义。

5 仪器

5.1 电解池

电解池由一个合适的玻璃容器构成，原则上与 ASTM G5 中给出的相似。图 1 给出了电解池的示例(平底型)。如果该系统预期不同时用于恒/动电位测量，则可以不使用对电极(辅助电极)。

注：硼硅玻璃被证明适合用作玻璃容器(ISO 3585)。如果开路电位测量与机械实验结合或由于其他原因，电解池的容器可以另行设计并且不含玻璃(ISO 16428)。

5.1.1 工作电极

工作电极即试样。

5.1.2 参比电极

可以使用饱和甘汞电极(SCE)或其他电极。然而为了便于数据的比较，后者在报告中也要转换成相对于 SCE 的数值。

5.1.3 盐桥中的鲁金毛细管

与参比电极连接。毛细管尖端和试样表面的距离应为 2 mm 或等于毛细管尖端的直径，二者中取其较大值。

5.1.4 进气和排气

5.1.5 温度计

用于测量试验溶液的温度。

5.2 电位测量仪器(电位仪或相应的数据记录器)

此装置适合长期记录数据，阻抗$>10^{11}$ Ω，监测电位变化的灵敏度为 1 mV。测量范围从−1 V～+1.5 V，如果测试系统需要，可以选择更大的测量范围。

5.3 pH 计

灵敏度为±0.1。

5.4 恒温系统

以适宜方式(水浴、加热管等)将测试溶液温度维持在(37±1)℃。

注：在使用动电位测量系统的试验中，铂电极适合作为对电极(辅助电极)。

6 试样制备

6.1 试样类型

在可比较的被研究体系中，材料试样应具备相似的形式和尺寸(例如棒、管、板、片)。当可植入器械接受测试时，可以其原有形式进行试验。如果器械需要被分成几部分，分开的表面和原始表面是不同的，这种不同可能影响测量，这点需要考虑在内。在分开的表面上涂敷上一种惰性的、有黏着性的不导

电物质可能会是一种有用的方法，然而，需要确保这不会引起局部腐蚀，如点蚀或缝隙腐蚀。

6.2 表面制备

试样表面的制备是本试验关键的一部分，这一过程的可重复性是一个重要要求。开路电位研究所需的表面制备取决于研究目的，根据具体的表面处理工艺（物理、机械、热处理等）及研磨/抛光/清洁/可能的干燥/可能的灭菌/贮存和试样的制备到测量之间的时间进行规范。在浸没到溶液之前，试样应无油脂和其他二次污染。这需要用纯乙醇清洁并用符合 ISO 3696 的纯水冲洗来确保。

如果材料的钝化行为需要在不受某种表面处理工艺（比如电解抛光、灭菌等）影响的情况下进行测量，则应该在试验开始前及时制备试样表面，可以用 240 号和 600 号的 SiC 砂纸湿磨，然后用水冲洗，在纯乙醇中去除油脂，最后用符合 ISO 3696 的纯水冲洗。

表面制备的步骤应记录。

6.3 试样的装配

一般地，试样的装配应确保在电解液以外的电路连接可靠，试样的装配不会带来测量误差和局部腐蚀如点蚀或缝隙腐蚀。

试样可以借助螺纹装配到连杆上，此连杆也要用与试样相似的表面方法进行处理，或者试样自身仅部分浸入溶液中，在溶液外的试样部分上建立可靠的电路连接。在对比研究中，浸入溶液的试样部分应相同。

7 环境条件

7.1 总则

环境条件应大体上遵循 ISO 16428。

7.2 试验溶液

将符合 ISO 16428 的等渗氯化钠溶液作为测试溶液。

当使用必要技术防护措施时，也可以使用磷酸盐缓冲氯化钠溶液（见 ISO 16428 和 YY/T 0695）。

如果需要使用更严苛的条件来研究腐蚀行为，可以采用添加分析纯盐酸来达到定义的 pH 要求的酸性氯化钠溶液（参见附录 A）。或者可使用倍增量的 0.9%氯化钠溶液（参见 A.3）。

对于使用其他形式的测试溶液是有一些原因的。这些溶液以及其他不同于 0.9%氯化钠等渗溶液的液体应在报告中予以体现。ISO 16428 和 YY/T 0695 中包含了其他的溶液形式。

7.3 温度

在试验过程中，应在(37±1)℃保持恒温。

7.4 pH

应以适合于被测系统的频率记录试验前、后及试验过程中的 pH。

7.5 通气

在试验过程中应持续向溶液中通入气体，要谨防气泡对试样表面带来扰动，以及对测量的干扰。

试验结果会受到溶液中存在氧气的影响。溶液通过以下方式净化：

a) 使用纯氧气便于钝化；

b) 使用纯氮气(无氧)来模拟将氧气排空；在这种情况下，在试验开始前通氮气 0.5 h。

为了便于比较，试验可以在气体和/或空气中进行。

吹氮净化要求使用一个密封的电解池。在氮气净化的条件下，可能需要超过 30 min 使系统达到稳定状态。

7.6 测试溶液的体积

为了试验的可比性，测试溶液的体积应相同。一般地，电解池中应装有 500 mL～1 000 mL 的溶液。测试溶液体积与试样表面积的比值应至少为 10 mL/cm^2。

8 试验步骤

8.1 试验的建立

在电解池中注入电解液，并放置装有测试溶液的盐桥。当溶液温度稳定后，通入选择的气体。然后测量 pH。装配试样，将试样浸没在测试溶液中，连接好电路。将盐桥的尖端调整到对准试样表面，并将距离调整到大约 2 mm。然后开始记录开路电位。

8.2 试验周期

根据需要尽可能长时间的进行实验，从而获得一定条件下测试体系的电极电位稳定值。作为第一次筛选，应该用 3 d 的时间记录开路电位。

如果开路电位测量结合机械测试，则后者应在记录过程中测定。

8.3 观察结果

注意测试过程中任何异常及测试溶液的变色及分解。

在试验结束后，在低倍显微镜下检查试样是否有任何腐蚀性表面的变化和局部腐蚀。

基于电化学的相关经验及专业技能来解释试验结果。

9 报告

报告应包含以下内容：

a) 试验目的；

b) 试样材料及其状态；

c) 试样的结构和尺寸；

d) 对于植入器械，器械的标识和生产批号；

e) 表面制备；

f) 电解池、试样装配和记录设备的描述；

g) 使用的环境条件的描述，包括：

1) 测试溶液；

2) 试验温度；

3) pH；

4) 通气条件；

5） 测试溶液的体积。

h） 试验时间；

i） 任何特殊条件或观察结果；

j） 试验结果(开路电位—时间的曲线，其中开路电位相对于参比电极来表示，当参比电极选择除SCE以外的其他电极时，也要转换成SCE值)；

k） 目力检查试样的结果。

附 录 A
（资料性附录）
其他测试溶液

A.1 总则

作为苛刻的测试条件，开路电位可以在含有氯离子浓度增加的溶液中进行测量，从而考察电位的稳定性和钝化条件。较高氯离子浓度的溶液可以依据 A.2 或 A.3 来制备。

对于对照试验，其中一个试验可以采用逐步增加氯离子浓度来获得测试溶液。

A.2 低 pH 的氯化钠溶液

等渗氯化钠 0.9%（质量分数）溶液的 pH 值为 6.8～7.4。向这样的溶液中加入分析纯的盐酸来制备溶液，获得以下 pH 值：

a) pH 6；
b) pH 5；
c) pH 4；
d) pH 3；
e) pH 2。

A.3 增加氯化钠浓度的溶液

使用符合 ISO 3696 的纯水制备倍增量的 0.9%分析纯氯化钠溶液：

a) 1.8% 氯化钠；
b) 2.7% 氯化钠；
c) 3.6% 氯化钠；
d) 4.5% 氯化钠。

参 考 文 献

[1] 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

[2] ISO 11845:1995 Corrosion of metals and alloys—General principles for corrosion testing

[3] ISO 3585 Borosilicate glass 3.3—Properties

[4] ISO 8044 Corrosion of metals and alloys—Basic terms and definitions

[5] ASTM G3 Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing

[6] ASTM G5 Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements

[7] ASTM G15 Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing

[8] JIS T0302 Testing method for corrosion resistance of metallic biomaterials by anodic polarization measurement

[9] 《中华人民共和国药典》(2015 年版)

中华人民共和国医药
行业标准
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
YY/T 1552—2017/ISO 16429:2004
*
中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)
网址 www.spc.net.cn
总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238
读者服务部:(010)68523946
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销
*
开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 24 千字
2017年11月第一版 2017年11月第一次印刷
*
书号:155066·2-32522 定价 24.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107

YY/T 1552-2017