

文章编号: 1000-324X(2005)04-0940-07

Ti/TiN 纳米多层薄膜改性层在 Troyde's 模拟体液中的抗腐蚀性能

刘成龙^{1,2}, 林国强², 杨大智^{1,2}, 赵彦辉², 邓新绿²

(1. 大连理工大学三束材料改性国家重点实验室; 2. 大连理工大学材料系, 大连 116024)

摘 要: 用电弧离子镀设备, 在医用不锈钢基体上沉积 Ti/TiN 纳米多层薄膜, 考察薄膜在 Troyde's 模拟体液中的抗腐蚀性能. 结果表明, 在中性与酸性模拟体液中 316L+Ti/TiN(45/45s) 体系的击穿电位分别提高 5 倍和 2 倍. 腐蚀电流密度为基体的 1/8 与 1/3, 明显降低发生局部腐蚀的敏感性, 但滞后环的出现说明薄膜被击穿后自修复能力较差. 分析说明薄膜的纳米多层结构与纯 Ti 层的存在可能有效提高医用不锈钢在 Troyde's 模拟体液中的抗点蚀能力.

关 键 词: Ti/TiN 纳米多层薄膜; 抗腐蚀性能; 医用不锈钢; 模拟体液

中图分类号: TG174;TB43 **文献标识码:** A

1 引言

作为医用植入材料, 316L 不锈钢被用来制作牙科、骨科与血管支架等植入器件^[1]. 316L 不锈钢植入物植入体内后, 含蛋白质、无机盐、碱金属和有机酸等物质的体内环境对植入物生物功能性具有不良影响, 可以导致 Ni 离子的析出和腐蚀的产生^[2], 这些缺陷成为 316L 不锈钢植入物进一步发展的“瓶颈”.

近年来, 随着表面改性技术的迅速发展, 具有良好力学性能的 TiN 单层与 Ti/TiN 纳米多层薄膜被制备出来, 应用到机械、电子等领域^[3]. 但是研究发现离子镀 TiN 薄膜为柱状结构, 内部存在缺陷, 缺陷为腐蚀溶液渗透进材料与涂层间的界面提供了通道, 腐蚀容易在缺陷处产生^[4]. 通过控制 N₂ 的通断和时间, 利用多弧离子镀制备的两层 Ti/TiN 纳米薄膜具有晶粒尺寸小、硬度与强度高、压应力低等优点, 在充 N₂ 的 0.1mol/L H₂SO₄ 中的耐蚀性能得到较大的提高^[5]; Marco 也发现了 Ti/TiN/Ti/TiN 薄膜的抗盐雾腐蚀性能的增强^[4].

Ti/TiN 多层薄膜的优良性能为医用 316L 不锈钢植入物的应用发展提供了新的契机. 到目前为止对 Ti/TiN 多层薄膜改性材料的抗腐蚀性能研究还主要集中于在酸性环境中的评价^[5,6]. 作为植入物表面改性层的抗腐蚀性能评价, 首先要考虑在接近体内的生物生理环境中进行. 本文基于电化学腐蚀机理, 研究医用 316L 不锈钢经电弧离子镀 Ti/TiN 纳米多

收稿日期: 2004-05-14, 收到修改稿日期: 2004-08-03

基金项目: 国家自然科学基金 (50081001); 高等学校博士点基金 (20010141003); 国家高技术研究发展计划 (863 计划)(2002AA326010); 大连理工大学三束材料表面改性国家重点实验室开放课题

作者简介: 刘成龙 (1976-), 男, 博士研究生. E-mail: liucl@student.dlut.edu.cn

层薄膜改性后在 Troyde's 模拟体液中的腐蚀过程, 评价其抗腐蚀性能, 分析其腐蚀机制, 为医用不锈钢经薄膜改性后在生物医学领域的进一步开发应用提供参考。

2 实验方法

2.1 Ti/TiN 纳米多层薄膜的合成与表征

用俄产 Bulat-6 型电弧离子镀设备在医用不锈钢试样表面沉积 Ti/TiN 纳米多层薄膜。

如图 1 所示, 设备有两个 Ti 阴极靶, 引发电弧后在真空室中得到等离子体, 在放有试样的基片台上施加负偏压, 则在试样表面会沉积得到纯 Ti 膜; 而在送气孔中通入氮气, 则在试样表面沉积得到 TiN 薄膜; 如果采用间歇送入氮气的方法, 则可沉积制取 Ti/TiN 多层薄膜; 如果控制间歇送气的时间, 则可将单层厚度控制在几十到几百纳米范围内。

试样为医用 316L 不锈钢圆片 ($\Phi 12\text{mm} \times 3\text{mm}$), 经表面抛光清洗后放入真空室中, 极限真空为 $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。

两个 Ti 阴极靶弧电流均为 80A, 通氮气时气压为 0.36Pa; 控制氮气通断间歇时间, 制备出 30s/30s 和 45s/45s 两种通断间隔的 Ti/TiN 纳米多层薄膜, 以下简称 30/30s 镀层与 45/45s 镀层。

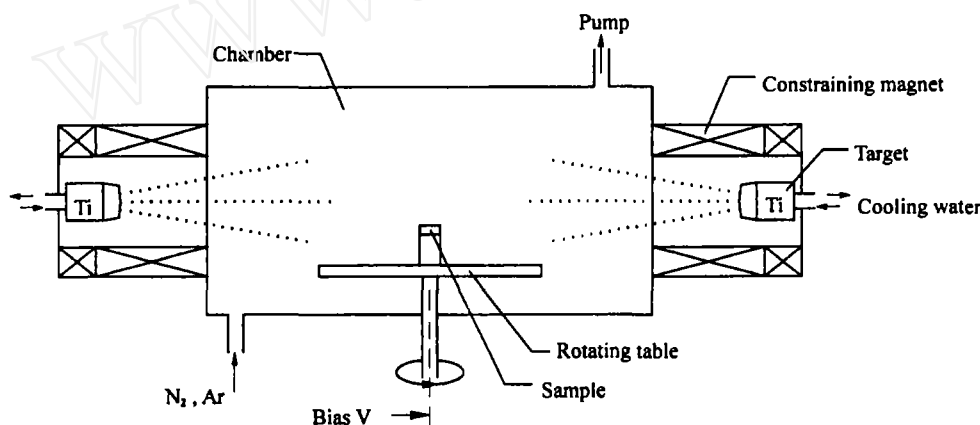


图 1 Bulat-6 型电弧离子镀设备示意图

Fig. 1 Diagram of multi-arc ion plating

用 JEOL-JSM-5600LV 型扫描电子显微镜 (带 EDS 能谱分析附件) 观察薄膜表面形貌; 用岛津 X 射线衍射仪 (XRD) 分析薄膜的结构; 用划痕实验 (在 WS-92 型划痕试验机上进行) 检验膜基结合强度; 在 DMH-2LS 型努氏显微硬度计上检测薄膜硬度; 用美国产 UMT-2 型多功能摩擦磨损系统测量薄膜的摩擦系数。

2.2 抗模拟体液腐蚀性能测试

电化学腐蚀实验前, 将试样各非工作面用导电银胶引出导线, 然后用环氧树脂浇封固化, 仅露出面积为 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 的工作面。腐蚀测量系统采用三电极体系, 以饱和甘汞电极为参比电极, Pt 电极为辅助电极, 研究试样为工作电极, 测量温度控制在 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

腐蚀测定从两个方面进行研究: 1) 将极化电路设置为开路状态, 将试样在 Troyde's 模拟体液中稳定 30min 后, 测定自腐蚀电位的变化; 2) 动态极化测试, 以 60mV/min 的扫描速度进行动电位扫描测定薄膜改性体系的耐蚀性能。

Troyde's 溶液的配方^[7]为: NaCl 8.0g/L, KCl 0.35 g/L, NaHCO₃ 0.006 g/L, KH₂PO₄ 0.0475 g/L, Na₂HPO₄ 1g/L, 葡萄糖 3.57 g/L. 用醋酸和 NaOH 溶液调节 Troyde's 模拟体液的 pH 值.

3 实验结果

3.1 Ti/TiN 多层薄膜的相结构

对不同工艺条件下制备的薄膜进行 X 射线衍射分析, 衍射图谱如图 2 所示. 两种工艺条件下制备的 Ti/TiN 纳米多层薄膜都具有 TiN 的面心立方 (fcc) 结构, 以 (220) 择优取向为主, 同时存在纯 Ti 的衍射峰, 分别对应 (100) 与 (101) 取向. XRD 结果显示薄膜由 Ti 和 TiN 两种物相构成.

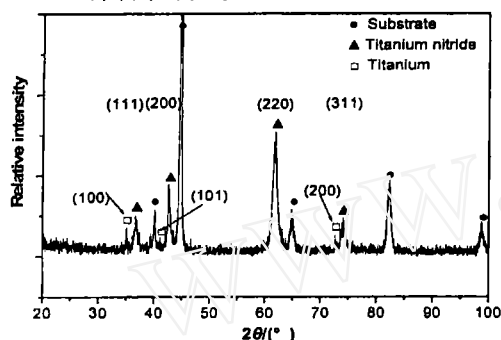


图 2 Ti/TiN 纳米多层薄膜 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of Ti/TiN multilayer films

从以上 XRD 与 SEM 的实验结果, 可以肯定制备的改性层为 Ti/TiN 纳米多层薄膜, 它与基体 316L 不锈钢一起构成了医用不锈钢 +Ti/TiN 纳米多层薄膜 (316L+Ti/TiN) 改性层体系.

3.2 Ti/TiN 纳米多层薄膜的表面形貌与多层衬底

图 3 为 Ti/TiN 纳米多层薄膜的 (45/45s 镀层) 扫描电镜形貌像, 图 3(a) 可以观察到薄膜表面存在电弧离子镀特有的大颗粒, 除此之外表面平整; 图 3(b) 为对薄膜侧截面用化学腐蚀法提高了衬度后, 观察到的清晰的纳米多层结构. 由于制样时出现倒边现象, 薄膜从基体向外并没有显示到外边缘. 由显示区域共 32 层、厚度为 1.79μm 来计算, 得出每层单元厚度为 56nm.

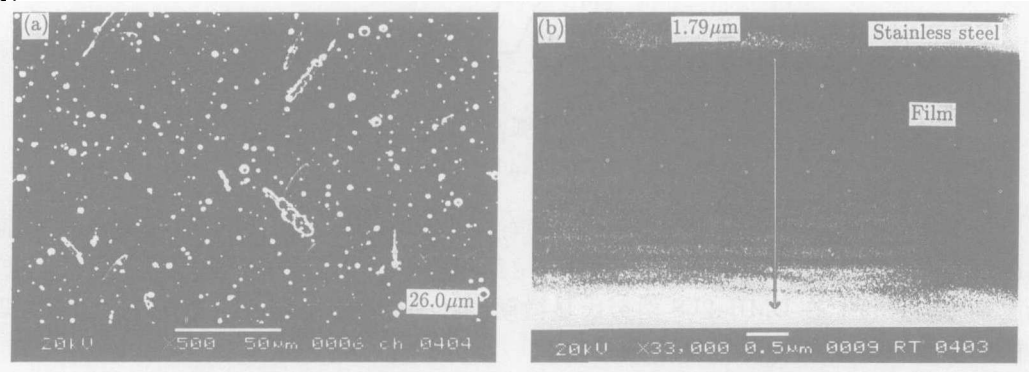


图 3 Ti/TiN 纳米多层薄膜平面 (a) 与截面 (b) 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of plane (a) and cross section (b) of nano-multilayered Ti/TiN films

3.3 Ti/TiN 纳米多层薄膜的力学性能

Ti/TiN 纳米多层薄膜较为平整致密, 表面均方根粗糙度在 12nm 左右; 薄膜与基体之间的结合强度为 89N; 努氏硬度为 $H_K 34840\text{N/mm}^2$; 膜层的摩擦系数为 0.18; 从总体力学性能上看, 电弧离子镀 Ti/TiN 纳米多层薄膜的综合力学性能要优于普通 TiN 薄膜^[3].

3.4 316L+Ti/TiN 纳米多层薄膜体系的电化学稳定性

316L+Ti/TiN 体系自腐蚀电位与时间的变化曲线如图 4 所示. 316L 不锈钢在中性模拟体液中的自腐蚀电位 (E_{corr}) 在 0~1.0h 时间内逐步降低, 然后保持在 -230mV 左右. 316L+Ti/TiN 体系在中性模拟体液中的自腐蚀电位的变化趋势相同, 都呈现出先快速增大, 然后在一稳定值左右微变的态势, 30/30s 镀层与 45/45s 镀层体系的自腐蚀电位分别稳定在 70mV 和 121mV, 比基体 316L 不锈钢的自腐蚀电位要高. 从图 4 还可以观察到, 自腐蚀电位出现突然下降和恢复, 这是薄膜局部发生击穿与再修复过程所导致. 上述实验结果表明, Ti/TiN 纳米多层薄膜较好的致密性与膜基结合强度可以很好地阻止溶液侵入膜基之间的过渡层, 推迟界面电池的形成, 提高 316L 不锈钢在中性 Troyde's 模拟体液中的电化学稳定性.

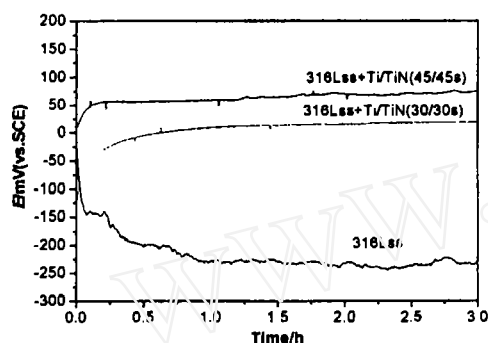


图 4 316L+Ti/TiN 体系的自腐蚀电位变化

Fig. 4 Changes of the open circuit potential of different systems by Ti/TiN films

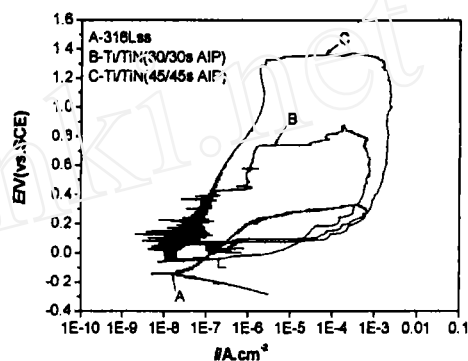


图 5 316L+Ti/TiN 体系在中性模拟体液中的阳极极化行为

Fig. 5 Cyclic polarization curves of the systems modified by Ti/TiN films in simulated bodily fluid (pH=7.0)

3.5 316L+Ti/TiN 纳米多层薄膜体系的抗腐蚀性能

由于人体体液正常的 pH 值为 7.2~7.4, 但当植入物植入人体后, 宿主反应会导致植入物周围体液的 pH 值降到 5.2 左右, 在 10~15 天后才可以恢复^[8], 因此考察 316L+Ti/TiN 体系在不同 pH 值 Troyde's 模拟体液中的腐蚀性能是必要的.

316L+Ti/TiN 体系在中性 Troyde's 模拟体液中的阳极极化曲线如图 5 所示, 根据表 1 中的电化学参数, 试样的腐蚀电流密度变化为 $C > B > A$, 45/45s 镀层体系的腐蚀电流密度为 316L 不锈钢基体的 1/8 左右. 比较击穿电位可知, 改性体系的击穿电位明显提高, 间歇通气 30s 与间歇通气 45s 的 Ti/TiN 体系的击穿电位比不锈钢的分别高 3 倍和 5 倍多. 极化过程中存在明显的钝化区, 其中间歇通气 30s 的 Ti/TiN 体系还存在二次钝化的现象. 此外, Tafel 极化的 b_a 值大小变化为 $A < B < C$. 上述结果表明, Ti/TiN 纳米多层薄膜能为医用不锈钢提供很好的耐腐蚀保护, 而且纯 Ti 层的厚度对改性体系的耐腐蚀性能也具有影响, 45/45s 镀层体系的性能更好. 当电极电位达到击穿电位后, 体系很快被破坏, 腐蚀产物的挤压导致 Ti/TiN 薄膜形貌遭受较大的破坏, 出现剥离现象 (如图 6 所示).

图 7 表明 316L+Ti/TiN 体系在酸性 (pH=5.5) Troyde's 模拟体液中的阳极极化行为. 根据表 2 中的数据, 相对于 316L 不锈钢, 体系的自腐蚀电位获得不同程度的提高, 即电化学稳定性增强, 另外 316L+Ti/TiN 体系腐蚀电流密度约降低 1 个数量级, 击穿电位增大,

Tafel 极化的 b_a 增大. 综合比较来看, 同样是 45/45s 镀层体系表现出较好的电化学稳定性和维钝性能. 腐蚀后的 316L+Ti/TiN 体系遭受到的破坏较为严重.

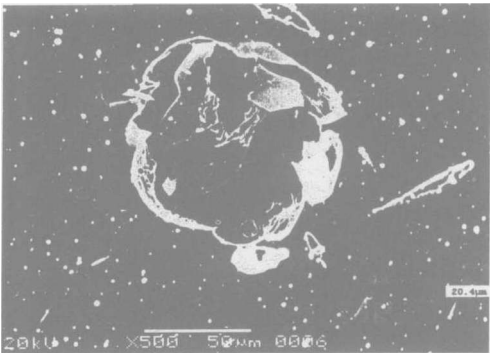


图 6 Ti/TiN 薄膜在中性模拟体液中腐蚀后的蚀孔形貌
Fig. 6 SEM micrograph of eroded pore of Ti/TiN film in neutral simulated bodily fluid (pH=7.0)

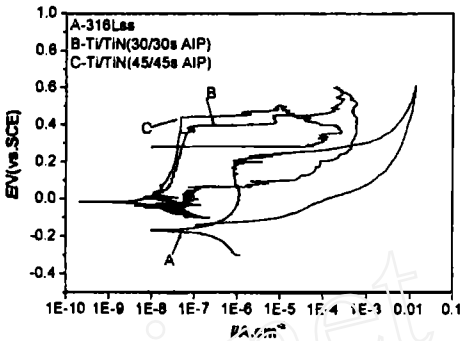


图 7 316L+Ti/TiN 体系在酸性模拟体液中的阳极极化行为
Fig. 7 Cyclic polarization curves of the systems by Ti/TiN films in simulated bodily fluid (pH=5.5)

表 1 316L+Ti/TiN 体系在中性模拟体液中的电化学参数

Table 1 Electrochemical parameters of Ti/TiN films on 316L stainless steel in neutral simulated bodily fluid (pH=7.0)				
Sample	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$i_{\text{corr}}/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	E_b/mV	$b_a/\text{V}\cdot\text{decade}^{-1}$
316Lss	-142	$9.54\text{E-}2$	268	0.14
Ti/TiN(30/30s)	113	$1.75\text{E-}2$	786	0.79
Ti/TiN(45/45s)	86	$1.16\text{E-}2$	1357	0.87

表 2 316L+Ti/TiN 体系在酸性模拟体液中的电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters of Ti/TiN films on 316L stainless steel in acid simulated bodily fluid (pH=5.5)				
Sample	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$i_{\text{corr}}/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	E_b/mV	$b_a/\text{V}\cdot\text{decade}^{-1}$
316Lss	-167	$3.63\text{E-}1$	232	0.039
Ti/TiN(30/30s)	7.3	$2.11\text{E-}2$	395	0.085
Ti/TiN(45/45s)	-14.4	$1.34\text{E-}2$	445	0.097

根据上述实验结果, 316L+Ti/TiN 体系在中性与酸性 Tyrode's 模拟体液中的电化学稳定性和耐腐蚀性能得到不同程度的提高, 在中性模拟体液中的改善效果更加明显; 而且纯 Ti 层厚度的变化对以上性能有一定的影响, 间歇通气 45s 比间歇通气 30s 的 316+Ti/TiN 体系的改性作用更明显.

4 讨论

根据腐蚀实验结果, Ti/TiN 纳米多层薄膜可以有效提高 316L 不锈钢在中性与酸性 Troyde's 模拟体液中的耐腐蚀性能, 主要表现为腐蚀电流密度的降低, 自腐蚀电位和击穿电

位的增大以及 b_a 值的提高. 但在酸性的 Troyde's 模拟体液中, 由于受到更多 H^+ 的作用, 造成产生闭塞电池的缺陷处酸化加剧, 从而促进了腐蚀的自催化过程, 因此 Ti/TiN 薄膜在酸性模拟体液中的改性作用相对弱化.

无缺陷的柱状结构 TiN 薄膜是一种惰性膜, 不参与腐蚀反应^[10]. 但在 TiN 薄膜形成过程中, 由于离子轰击、基体缺陷等原因导致薄膜存在缺陷. 由于缺陷的存在, 使基体材料或者薄膜与基体之间的过渡层暴露出来, 成为溶液侵入的通道, 诱发腐蚀产生^[4]. 对 Ti/TiN 纳米多层薄膜而言, 纯 Ti 层可以有效抑制 TiN 层柱状结构的生长, 穿过整个涂层的柱状结构被打乱, 薄膜内的缺陷数量减少^[5,11]. 根据自腐蚀电位的变化趋势, 在试样浸入模拟体液的 3h 工作时间内, 自腐蚀电位没有出现剧烈下降的趋势, 保持相对稳定, 说明溶液没有侵入 316L 不锈钢与 Ti/TiN 纳米多层薄膜界面中. 45/45s 镀层比 30/30s 镀层体系的自腐蚀电位更高, 说明镀层的纳米多层结构提高了其致密性, 减少了溶液通过镀层内的通孔侵入薄膜与基体界面的可能, 有效抑制闭塞电池的产生. 从图 3(b) 可以观察到基体与镀层之间具有良好的结合, 存在一过渡层, 良好的膜基结合强度也对自腐蚀电位的提高具有帮助.

在阳极极化过程中, 316L+ Ti/TiN 体系表现出较好的耐 Troyde's 模拟体液腐蚀能力. 在中性与酸性的模拟体液中, b_a 值大小变化同为 $A < B < C$, 说明镀层增大了体系在模拟体液中阳极溶解的阻抗, 降低了其阳极溶解速度. 这可以从其腐蚀电流密度的降低得到证明. 阳极极化过程中, 镀层的维钝电流密度降低, 维钝区间明显增大, 其中间歇通气 30s 的 Ti/TiN 体系还存在二次钝化的现象, 而且随着纯 Ti 层厚度增大, 镀层的维钝电位区间在增大, 一方面是由于纳米多层结构的镀层致密性提高可有效抑制缺陷处点蚀的增强; 另一方面, 纯 Ti 层和 TiN 之间发生电偶腐蚀时, Ti 为阳极, TiN 为阴极, Ti 可提高镀层的抗点蚀能力. 表面改性薄膜残余应力的降低与膜基结合强度的增大可增强其作为阴极性保护层的作用^[12]. 通过 XRD 分析, 可以得出, 45/45s 镀层的残余压应力大约为 2.95GPa, 而且膜基结合强度为 89N, 优于单层 TiN 薄膜^[3]. 腐蚀实验表明在 pH=7.0 时, 45/45s 镀层将击穿电位提高了 5 倍之多, 对基体不锈钢提供的保护作用非常明显. 此外, 纳米多层结构的存在可有效抑制镀层中的大颗粒生成, 从而降低大颗粒引起的相间电偶腐蚀^[13] 的发生, 增强镀层的耐腐蚀能力. 图 5、7 表明滞后环大小为 $C > B > A$, 其中 316L+ Ti/TiN 体系极化曲线的回扫环出现滞后说明, 镀层被击穿后, 自修复能力较差, 会形成腐蚀的自催化, 从而造成 316L 不锈钢腐蚀加剧, 而镀层会受到腐蚀产物的挤压而脱落, 最终在基体形成腐蚀坑 (如图 6 所示).

总之, 电弧离子镀 316L+ Ti/TiN 体系提高基体耐蚀性能的原因主要在于: 1) 相对于柱状结构 TiN 薄膜, Ti/TiN 纳米多层薄膜中缺陷的数量减少、晶粒尺寸的降低、残余应力的减小以及膜基结合强度的增大, 可造成腐蚀溶液直接扩散通道被阻塞, 闭塞的电池形成被抑制; 2) 由于纳米多层的存在可有效抑制镀层中的大颗粒生成, 从而阻碍大颗粒引起的相间电偶腐蚀的发生, 增强镀层的耐腐蚀能力. 而且纯 Ti 层的存在可以提高镀层耐点蚀能力.

5 结论

利用电弧离子镀技术在医用不锈钢表面沉积 Ti/TiN 纳米多层薄膜, 薄膜具有致密的纳米多层结构, 且膜基结合强度高. 电化学腐蚀实验表明, 经 Ti/TiN 纳米多层薄膜改性后的

体系在中性与酸性的 Troyde's 模拟体液中的电化学稳定性能与维钝能力提高. 氮气通断间歇时间对薄膜的耐腐蚀性能有一定影响, 45/45s 镀层体系在两种溶液中的击穿电位分别提高 5 倍和 2 倍, 腐蚀电流密度为基体的 1/8 与 1/3, 明显降低发生局部腐蚀的敏感性, 保护作用更为明显.

参考文献

- [1] Overview of Biomaterials and Their Use in Medical Devices. Handbook of Materials for Medical Devices. Chapter 1.
- [2] Steinemann S G. *Injury*, 1996, **27**(3): 16-21.
- [3] 黄美东, 孙超, 林国强, 等. 金属学报, 2003, **5**: 516-520.
- [4] Jones M I, McColl I R, Grant D M, et al. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2000, **52**(2): 413-421.
- [5] Herranen M, Wiklund U, Carlsson J O, et al. *Surface and Coatings Technology*, 1998, **99**: 191-196.
- [6] Hubler R, Cozza A, Marcondes T L, et al. *Surface and Coatings Technology*, 2002, **142-143**: 1078-1083.
- [7] Praver S, Nugent K W, Lifshitz Y, et al. *Diamond and Related Materials*, 1996, **5**: 433-437.
- [8] 梁成浩, 郭亮, 隋洪艳. 稀有金属材料与工程, 2001, **30**(6): 433-436.
- [9] Li Ying, Li Qu, Wang Fuihui. *Corrosion Science*, 2003, **45**: 1367-1372.
- [10] Lakatos-Varsanyi M, Darko Hanzel. *Corrosion Science*, 1999, **41**: 1585-1590.
- [11] Marco J F, Agudelo A C, Gancedo J R, et al. *Surf. Interface Anal.*, 1999, **27**: 71-75.
- [12] Chen Jia-Yang, Yu Ge-Ping, Huang Jia-hong. *Materials Chemistry and Physics*, 2000, **65**: 310-315.
- [13] Wang H W, Slack M M, Lyon S B, et al. *Surface and Coating Technology*, 2000, **126**: 279-287.

Electrochemical Corrosion of Nano-multilayered Ti/TiN Films on 316L Stainless Steel in the Simulated Bodily Fluid

LIU Cheng-Long^{1,2}, LIN Guo-Qiang², YANG Da-Zhi^{1,2}, ZHAO Yan-Hui², DENG Xin-Lu²

(1. State Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams; 2. Department of Materials Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Nano-multilayered Ti/TiN films were synthesized on biomedical 316L stainless steel through the Bulat-6 arc ion plating system. The anti-corrosion performances of different films were studied elementarily in Troyde's simulated bodily fluid. The results show that it is about 5 and 2 times, for the breakdown potential of 316L+Ti/TiN in neutral and acidic Troyde's simulated bodily fluid, higher than that of 316L stainless steel, and one eighth and one third of the corrosion current density of the substrate, respectively, which indicates that the sensitivity of local corrosion for the substrate is depressed greatly. However, the delay in reverse cathodic scanning is caused by the worse self-repairable property of Ti/TiN film. The anti-corrosion performance of 316L+Ti/TiN, in Troyde's simulated bodily fluid, is improved effectively by the existence of the nano-multilayered structure and pure titanium layer.

Key words nano-multilayered Ti/TiN film; corrosion-resistance; medical stainless steel; simulated bodily fluid