

2000-05-28

Effect of N-ion Implantation on the Anodic Polarization Behavior of Surgery Medical Materials in Artificial Body Fluid

Liang GUO

Cheng-hao LIANG

Hong-yan SUI

Recommended Citation

Liang GUO, Cheng-hao LIANG, Hong-yan SUI. Effect of N-ion Implantation on the Anodic Polarization Behavior of Surgery Medical Materials in Artificial Body Fluid[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2000 , 6(2): 206-211.

DOI: 10.61558/2993-074X.1382

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol6/iss2/9>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2000)02-0206-06

离子注 N 对人体用金属材料在人工模拟体液中的阳极极化行为的影响

郭亮, 梁成浩*, 隋洪艳

(大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116012)

摘要: 采用电化学技术研究了离子注 N 对人体用金属材料, SUS316L 不锈钢、钴合金和钛合金在人工模拟体液中的阳极极化行为影响。自腐蚀电位和阳极极化曲线的测量结果表明, 离子注 N 后材料的耐蚀性明显有所提高。通过 X 射线衍射与 AES 分析发现, 材料表面有金属氮化物析出, 其化学效应和机械隔离起到了改善电化学性能的作用。

关键词: 人体用金属材料, 离子注 N, 人工模拟体液, 阳极极化行为

中图分类号: O646 **文献标识码:** A

人体关节用金属材料由于受到特殊环境限制, 不仅需要足够的力学性能, 还要具有良好的生物相容性和耐蚀性。目前常用的金属材料, 如 SUS316L 不锈钢、钴合金和钛合金, 都不能完全满足这些要求, 因而对其进行表面改性处理成为国内、外的研究热点。离子注 N 是表面改性较为常用的一种方法。目前, 关于离子注 N 对材料表面力学性能, 包括硬度、强度、耐磨性等影响的研究较多, 而对材料耐蚀性变化的研究较少^[1~3]。本文在人工模拟体液 Hand's 溶液中, 采用电化学测试技术研究了离子注 N 对 SUS316L 不锈钢、Co-Cr 合金和 Ti-6Al-4V 合金的阳极极化行为的影响。

1 实验

1.1 实验材料

SUS316L 不锈钢、Co-Cr 合金和 Ti-6Al-4 合金, 其化学成份见表 1。表面经砂纸逐级打磨至 1000#, 冲洗、干燥后, 进行 N 离子注入, 起始真空度 $P_0 = 5 \times 10^{-3}$ Pa, 充 N 后真空度 $P_n = 7 \times 10^{-3}$ Pa, 注 N 过程中前 2/3 能量为 50 keV, 后 1/3 为 25 keV, 注入量为 5×10^{17} N cm^{-2} , 基体温度为 100 。

收稿日期: 1999-08-13, 修订日期: 1999-10-03

* 通讯联系人

基金项目: 辽宁省自然科学基金项目(9172210)

表 1 离子注 N 材料的化学成分

Tab. 1 Chemical composition of N-ion implante specimens (wt %)

Materials	C	Si	Fe	Mn	Ni	Cr	Mo	Al	W	V	P	S	Co	Ti	N
SUS316L	0.019	0.71	bal.	0.97	12.08	17.43	2.15			0.027	0.011		0.027		
Co-Cr	1.04	0.64	2.43	1.63	2.48	19.78			3.92		<0.01	<0.01	bal.		
Ti-6Al-4V	0.004	0.16						6.45		3.81				bal.	0.004

1.2 实验介质

Hank 's 人工模拟体液^[4] 组成为 :NaCl 8.0 g + KCl 0.4 g + CaCl₂ 0.14 g + NaHCO₃ 0.35 g + C₆H₁₂O₆ (葡萄糖) 1.0 g + MgCl₂ ·6H₂O 0.1 g + MgSO₄ ·7HO 0.06 g + KH₂PO₄ 0.06 g + Na₂HPO₄ ·12H₂O 0.06 g + 1 L H₂O. 用 HCl 和 NaOH 溶液调节 pH = 7.5 ,温度控制在 37 ±1

1.3 电化学测试

自腐蚀电位的测量在试样浸入溶液 2 h 后开始,每隔 10 min 记录一次.采用三电极体系进行电化学测试,参比电极是饱和甘汞电极(SCE),辅助电极是 Pt 电极,试样的工作面积为 10 ×10 m²,其它部分用硅胶涂覆.将其浸入溶液,稳定 30 min 后开始极化,电位扫描速度为 30 mV/min.阳极极化过程中,以电流密度为 100 μA/cm² 时的电位定义为孔蚀电位 E_b.用 X 射线衍和 AES 分析了离子注 N 后试样表面的相结构和物质成分.

2 结 果

表 2 列出,在 37 Hank 's 溶液中,三种试样于离子注 N 前后的自腐蚀电位.可以看出,离子注 N 使各试样的自腐蚀电位都明显正移,SUS316L 不锈钢、Co-Cr 和 Ti-6Al-4V 分别正移了 193 mV、207mV 和 448 mV,这说明材料的热力学稳定性得到提高.

表 2 37 Hank 's 溶液中注 N 前后试样的自腐蚀电位

Tab. 2 E_{corr} of N-ion implanted and unimplanted specimens in Hank 's solution at 37

specimens	E _{corr} / mV (vs. SCE)		
	N-ion	N-ion	E _{corr}
	unimplanted	implanted	
SUS316L	- 246	- 53	193
Co-Cr	- 226	- 19	207
Ti-6Al-4V	- 414	34	448

图 1 比较了三种试样在 37 Hank 's 溶液中离子注 N 前后的阳极极化曲线.图 1(a) 示出,注 N 后 SUS316L 不锈钢的钝化区明显加宽, E_b 值从 280 mV 升至 454 mV,耐孔蚀性增加.注 N 改善了 Co-Cr 合金的电化学性能亦得到改善(图 1(b)),其 E_b 值从 628 mV 上升了

189 mV. 注 N 对 Ti-6Al-4V 合金阳极极化行为的影响见图 1(c). 可以看出, 注 N 前后试样的阳极极化曲线都经历一次钝化和二次钝化过程. 在 1 200 mV 以下的一次钝化区, 注 N 试样的维钝电流密度小于 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 而未注的则为 $8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. 阳极极化电位达到 1 800 mV 时, 试样进入二次钝化区. 达到高电位后 ($> 4 \text{ V}$), 未注 N 试样的钝化膜发生局部活性溶解, 形成孔蚀, 而注 N 仍然保持钝态, 说明其具有良好的电化学稳定性.

离子注 N 后三种试样在 37 Hank's 溶液中的阳极极化行为比较示于图 2. 可以看出, Ti-6Al-4V 的钝化区约为 4 V, 维钝电流密度小, 孔蚀电位在 4 V 以上. 而 Co-Cr 合金的电化学性能优于 SUS316L 不锈钢的.

图 3 是注 N 试样阳极极化后表面的 X 射线衍射图谱, 可以看出在三种材料表面均有氮化物产生. SUS316L 表面有 $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{N}$ 和 Cr_2N 相 (图 3(a)); Co-Cr 合金表面有 $\text{Co}_{5.47}\text{N}$, Co 和 CrCo 相 (图 3(b)); Ti-6Al-4V 合金表面有 Ti, Ti_2N , TiN 和 TiO_2 相 (图 3(c)).

3 讨论

比较离子注 N 试样自腐蚀电位 (表 2) 及其阳极极化行为 (图 1), 都反映出注 N 后试样的阳极极化行为改善、电化学性能稳定. 由 X 射线衍射分析结果 (图 3) 可知, 注 N 后 SUS316L 不锈钢表面有 $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{N}$ 、 Cr_2N 等化合物形成一层保护膜覆盖着基体, 使基体与环境溶液隔离, 阻止了溶解; 同时由于膜的电阻比较大, 提高了其自腐蚀电位. 研究认为^[5], 不锈钢蚀孔内酸化度是由 Cr^{3+} 水解控制的, Cr^{3+} 水解反应快则酸度升高, 促进腐蚀; 水解反应慢则酸度升高慢, 腐蚀减缓. 注 N 后, Cr_2N 的形成阻止了 Cr^{3+} 的水解, 提高了 SUS316L 不锈钢的耐蚀性能. 同时, N 容易与 H^+ 结合形成 NH_3 , 降低腐蚀区酸度亦可以起到减缓腐蚀的作用. A. Pichat 等^[6]发现,

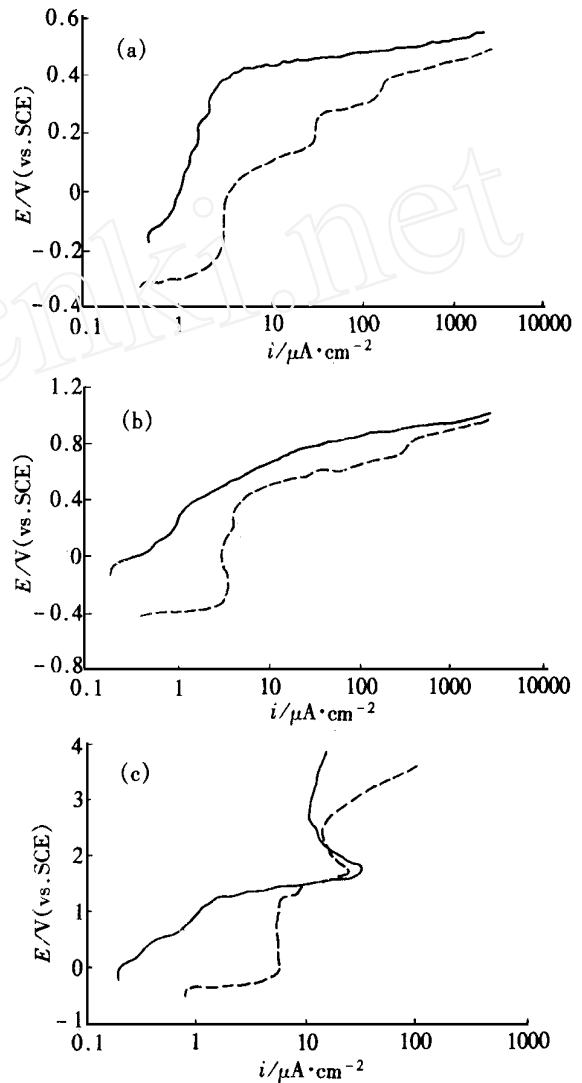
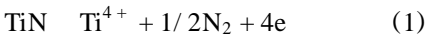


图 1 37 Hank's 溶液中注 N 前后试样阳极极化曲线
Fig. 1 Anodic polarization curves of N-ion implanted and unimplanted specimens in Hank's solution at 37
a) SUS316L stainless steel b) Co-Cr alloy c) Ti-6Al-4V alloy

除了注 N 后 SUS316L 不锈钢表面形成氮化物外,发生马氏体转变,并且离子注 N 促进 Fe_3O_4 的产生,这都有利于耐蚀性的改善.

在动物体内试验 Co 具有毒性和致癌性,且其金属粒子易引起过敏反应^[7],所以对 Co 基合金进行恰当的表面处理以提高其耐蚀性,阻碍 Co 离子的释放是必要的.离子注 N 后,Co 基合金表面形成的 $Co_{5.47}N$ 相对于基体起到保护作用,降低了腐蚀速率.

Ti-6Al-4V 合金 N 化后阳极极化行为得到显著改善(图 1(c)),这与姜鸿志^[8]等的研究结果相一致,但与 E. Leitao^[9]的有差异. E. Leitao 认为离子注入量为 $10^{16} N \cdot cm^{-2}$ 时 Ti-6Al-4V 合金的耐蚀性明显提高,而 $10^{17} N \cdot cm^{-2}$ 的注入量不利于耐蚀性的改善.可见,关于离子注入量与耐蚀性之间的关系还需要作进一步的研究.由 XRD 图谱看出,注 N 后 Ti-6Al-4V 合金表面有电化学性能稳定的氮化钛膜层,随着阳极极化的开始,首先发生阳极溶解(见式 1).



氮化钛的化学效应使注 N 试样在一次钝化区的阳极电流密度小于未注氮的.极化到 1800 mV 后,氮化钛溶解产生了 Ti^{4+} 在氧化性介质中,与原子氧结合生成 TiO_2 覆盖在金属表面,进入二次钝化,继续起到阻碍阳极溶解的作用(见式 2).

从阳极极化前后离子注 N 的 Ti-6Al-4V 合金的 AES 图谱也可以看到(图 4),试样表面含有 N 和 O 元素.通过比较发现,极化后表层 N 浓度降低,而 O 浓度升高.造成 N 元素浓度降低的主要原因是氮化物阳极溶解,它以 N_2 的形式释放;而 O 在表面的富集,是由于有钛的氧化物生成.这与上面的分析是相吻合的.可以认为,离子注 N 在 Ti 合金表面形成的氮化钛膜层的化学效应及机械隔离作用使其基体电化学性能得到了提高.

另外, Wisbey^[3]证明 Ti 合金表面经溅射 TiN 涂层后,对人体有毒性的钒的释放可以忽略不计,而且徐林^[10]等的动物试验也说明氮化钛材在体内反应轻微、无毒性,可见对 Ti 合金的离子注 N 是一种比较理想的表面改性方法.

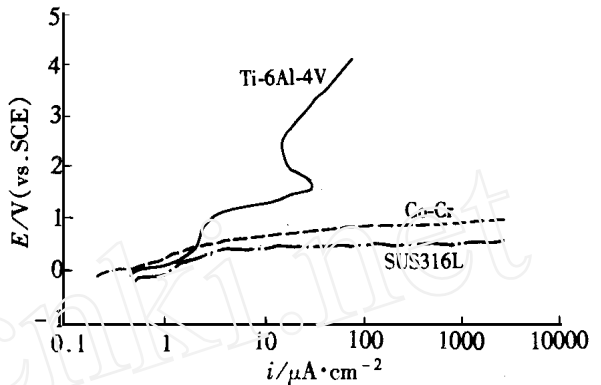


图 2 37 Hank's 溶液中注 N 试样的阳极极化曲线
Fig. 2 Anodic polarization curves of N-ion implanted in Hank's solution at 37

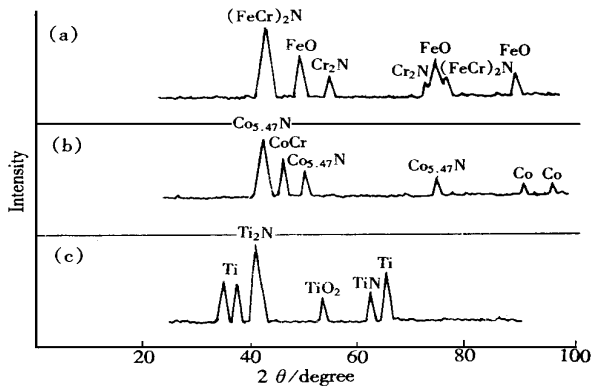


图 3 阳极极化后注氮试样的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD spectrums for the anodic polarized N-ion implanted specimens
a) SUS316L stainless steel b) Co-Cr alloy c) Ti-6Al-4V alloy

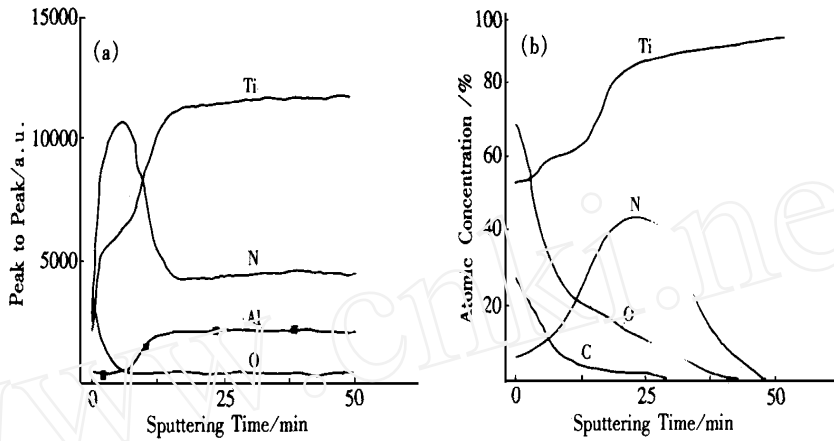


图 4 阳极极化后注氮 Ti-6Al-4V 合金 AES 图谱

Fig. 4 AES profile of the anodic polarized N-ion implanted Ti-6Al-4V alloy

4 结 语

1) 离子注 N 使 SUS316L 不锈钢、Co-Cr 和 Ti-6Al-4V 的自腐蚀电位都显著正移,提高其热力学稳定性. 通过极化曲线比较也说明,注 N 使其电化学行为得到改善.

2) 离子注 N 后不同试样的阳极极化行为比较结果表明:注 N 的 Ti-6Al-4V 合金的耐蚀性最佳,其钝化区拓宽约为 4V, E_b 值大于 4V; Co-Cr 合金的耐蚀性略优于 SUS316L 不锈钢的,但两者的钝化区都分别为 800 mV 和 600mV.

3) 离子注 N 后,在金属表面产生氮化物,其机械隔离和化学效应起到改善耐蚀性作用.

Effect of N-ion Implantation on the Anodic Polarization Behavior of Surgery Medical Materials in Artificial Body Fluid

GUO Liang, LIANG Cheng-hao^{*}, SUI Hong-yan

(School of Chem. Engin., Dalian Univ. of Tech., Dalian 116012, China)

Abstract: Effect of N-ion implantation on the anodic polarization behavior of surgery medical materials, such as SUS316L stainless steel, Co-Cr alloy and Ti-6Al-4V alloy, has been investigated with electrochemical technology in artificial body fluid Hank's solution. With the tests of corrosion potential and anodic polarization curves, it can be seen that the anti-corrosion behavior is

developed after implantation. XRD and AES profiles have shown that the metal nitride coated on the matrix after N-ion implantation, which isolates the matrix from environmental solution. The metal nitride film with high electrochemical capability plays an important role in inhibiting corrosion of the specimens.

Key words: Surgery medical materials, N-ion implantation, Artificial body fluid, Anodic polarization behavior

References:

- [1] Mucha. A, Requisite parameters for optimal wear performance of Nitrogen-Implanted titanium and Ti-6Al-4V[J]. Surface and Coatings Technology, 1992;50:135~139.
- [2] Farges. G, et al. Tribological behaviour and structure of N-Implanted Ti-6Al-4V surfaces [J]. Surface and Coatings Technology, 1988;35:231~235.
- [3] Mchargue. G.J Ion-Implantation in metal [M]. Shanghai: Surface Engineering, 1995.
- [4] Mou Zhanqi, et al. Effect of different artificial body fluids and their pH on corrosion of biomedical metallic materials[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection(in Chinese), 1998;18(2):126~130.
- [5] Yang Wu, et al. Local corrosion of metal [M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 1993:44~49.
- [6] Pichat A, et al. Effect of ion implantation on titanium alloy/polyethylene and 316L stainless steel/polyethylene friction couples running in joint prostheses[J]. Surface and Coatings Technology, 1991, 45:15~20.
- [7] Hitoshi Hamanaka, et al. Corrosion of metallic biomaterials [J]. Corrosion Engineering, Japan, 1989;38:333~337.
- [8] Jiang Hongzhi, et al. Nitrided titanium artificial joint[J]. Chinese Journal of Biomedical Engineering, 1982;1(1):35~39.
- [9] Leitao L, et al. Electrochemical and surface modifications on N⁺- Ion implanted Ti-6Al-4V immersed in HBSS [J]. Corrosion Science, 1995;37(11):1861~1867.
- [10] Xu Lin, et al, Experimental study on nitrided titanium and titanium artificial joint materials in corrosion-resisting property in living tissue[J]. Chinese Journal of Biomedical Engineering, 1983;2(4):35~41.