doi: 10.11933/j.issn.1007−9289.20160713001

封闭处理对316L不锈钢超声场下磷化膜性能的影响

邵红红，陈婷婷，祁昌洋，王　兰
(江苏大学 材料科学与工程学院，江苏 镇江 212013)

摘　要: 316L不锈钢因其优良的力学性能、耐蚀性以及相对较低的价格成为人工关节、固定支架、齿科、心脏外科等植入材料之一。但316L不锈钢在临床应用中仍然存在着耐磨性差以及对人体有害元素镍离子的溢出等问题，为了改善316L不锈钢的生物医用性能，在316L不锈钢磷化处理中引入超声场，并采用封闭处理提高磷化膜的致密性，通过单因素试验法优化封闭处理工艺参数。借助扫描电子显微镜、X射线衍射仪、电化学工作站等仪器对磷化膜的表面形貌、结构、耐蚀性、抗凝血性能和镍离子溢出等性能进行研究。结果显表明：经过封闭处理后，磷化膜的孔隙率由原先的9.8%下降到2.9%；磷化处理后的试样均能诱导类骨磷灰石形成，抗凝血时间从基材的25 min增加到60 min以上；镍离子的溢出量从基材的1.827 μg/mL降低到0.134 μg/mL，有效阻隔了镍离子的溢出。

关键词: 316L不锈钢；超声磷化；封闭处理；耐蚀性；生物性能
中图分类号: TG174.44　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 1007−9289(2017)01−0063−07

Effects of Sealing Treatment on Properties of Phosphating Film on 316L Stainless Steel Under Ultrasonic Field

SHAO Hong-hong, CHEN Ting-ting, QI Chang-yang, WANG Lan
(School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu)

Abstract: 316L stainless steel has become one of the implant materials in the field of artificial joint, fixed bracket, dental and cardiac surgery because of its excellent mechanical properties, corrosion resistance and relatively low price. However, the poor wear resistance and nickel ion release problem limit its widespread clinical application. In order to improve the biomedical properties of 316L stainless steel, the phosphating film was prepared by phosphating treatment in ultrasonic field. Sealing treatment was performed to enhance the density of the coating and its processing parameters were optimarized using single factor experimental method. The surface morphologies and structure of the films were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The corrosion resistance was investigated using electrochemical workstation. The results show that the density of the phosphating coating is obviously improved with the porosity decreasing from 9.8% to 2.9% after sealing treatment. After phosphating treatment in ultrasonic field, all the sample can successfully induced the formation of hydroxyapatite. Its anti clotting time increases from 25 min to over 60 min, the spillage of nickel ion reduces from 1.827 μg/mL to 0.134 μg/mL,which effectively blocks the release of nickel ion.

Keywords: 316L stainless steel; ultrasonic phosphating; sealing treatment; corrosion resistance; biological properties

---

收稿日期：2016-07-13；**修回日期**：2016-12-12
网络出版日期：2016-12-23 14:48；**网络出版地址**：http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20161223.1448.008.html
通讯作者：邵红红(1959—)，女(汉)，教授，博士；**研究方向**：生物医用材料；**E-mail**：1000001267@ujs.edu.cn
基金项目：国家自然科学基金(50772044)；江苏省介入医疗器械研究重点实验室开放基金(JR1106)
Fund：Supported by National Natural Science Fundation of China(50772044) and Jiangsu Provincial Key Laboratory for Interventional Medical Devices(JR1106)
引文格式：邵红红, 陈婷婷, 祁昌洋, 等. 封闭处理对316L不锈钢超声场下磷化膜性能的影响[J]. 中国表面工程, 2017, 30(1): 63-69.
SHAO H H, CHEN T T, QI C Y, et al. Effects of sealing treatment on properties of phosphating film on 316L stainless steel under ultrasonic field[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(1): 63-69.

0 引 言

在生物医用材料中，奥氏体不锈钢因其良好的力学性能、耐腐蚀性以及低廉的价格，而受到广泛的应用[1]。自316 L不锈钢开发以来，其在齿科、骨外科以及整形外科等领域都得到了较好的发展。但由于表面硬度较低，耐磨性较差，医用不锈钢在临床使用后期容易产生松动以及Ni、Cr、Mo等有害金属离子的溢出[1-2]，影响使用性能。故需对其进行表面改性，目前应用比较广泛的是磷化处理。通过前期的研究表明[3]，在不锈钢表面制备的超声磷化膜比普通磷化处理膜要致密和均匀，但仍存在孔隙。316 L不锈钢在医学上的应用主要有植入治疗和介入治疗两类。两者对材料表面状态要求不同，人体植入材料要求材料表面在微观上呈现出多孔结构，这样的结构及粗糙的内外表面有利于成骨细胞的粘附、增殖和分化，促进组织再生与重建，加快愈合过程。而人体介入材料，则要求材料表面致密和光滑，以阻挡有害离子的溢出，减少血小板、血浆蛋白的依附，维持血液的常规输送。文中研究的316 L不锈钢应用在介入医疗器械领域，所以要降低磷化膜的孔隙率。

磷化膜的封闭处理可以达到大幅度降低膜层孔隙率的效果，使得膜层更加连续致密。目前，磷化膜的封闭处理大多数均采用铬酸盐溶液，但铬酸盐溶液中存在的六价铬离子对环境污染十分严重[4-5]，因而现代科研工作者一直致力于研发绿色环保、污染小的封闭溶液，以进行无铬封闭[6]。金华兰等人[7]采用硅酸钠替代铬酸盐用于镁合金磷酸钡转化膜封闭处理中，结果表明硅酸钠不仅能与磷化膜主要组分发生反应得到新化合物，还能发挥物理填充作用，进一步提升磷化膜的耐蚀性。且硅酸钠在自然界中的分布范围较广，储量丰富，成本低廉，没有毒副作用，是一种绿色环保的试验材料。因此文中采用硅酸钠封闭处理来获得一层更加致密均匀的复合磷化膜，以降低磷化膜孔隙率，提高耐蚀性，抗凝血性能，为磷化膜的封闭研究奠定理论基础，提供试验依据。

1 试验与方法

1.1 超声磷化处理

基材为316 L奥氏体不锈钢板材，尺寸为10 mm×10 mm×1 mm，试样上方打孔，以方便悬挂。

磷化处理的工艺流程为：化学除油[8]→水洗→活化(自然钝化膜的去除)→水洗→超声磷化→干燥→检测。

不锈钢表面转化膜的存在是影响磷化效果的关键因素，文中所用活化溶液组成为：98~102 g/L $(NH_4)_2SO_4$，85~90 g/LH_2SO_4，活化温度为50~60 ℃，时间为20 min。硫酸铵作为促进剂，可以提高酸液对不锈钢转化膜的去除能力，加快酸洗速度，提高酸洗效率。

针对医用316 L不锈钢磷化处理，改进已有的磷化配方[9]，去除磷化液中对人体的有害元素，添加对人体无害的Ca^{2+}，旨在改善磷化膜的物理化学性能，并提高其表面的生物活性。磷化液各成分组成及工艺条件为：4 g/L ZnO，0.1 mol/L HNO_3，0.12~0.15 mol/L $Ca(NO_3)_2$，0.035~0.05 mol/L $Zn(H_2PO_4)_2$，磷化温度为75 ℃，磷化时间为1 h。超声装置选用KQ-200KDE型高功率数控超声清洗器，超声功率为200 W。

1.2 封闭处理

将一定量SiO_2和NaOH加到总容积为500 mL蒸馏水的烧杯中，用玻璃棒搅拌至溶质均匀，得到封闭处理溶液，静置适当时间后备用。封闭处理工艺流程：蒸馏水清洗→封闭处理→干燥。

在参考相关资料后[10-11]，文中封闭处理温度设为80 ℃，采用单因素实验法研究硅酸钠浓度以及封闭处理时间对试样耐蚀性的影响。试验中的变量硅酸钠的浓度分别为1、5、10和15 g/L，封闭处理时间分别为5、10、15 和20 min，封闭处理结束后，将样品放在40 ℃恒温的真空干燥箱烘干。

1.3 表征及性能测试

采用JSM-7001型扫描电子显微镜表征磷化膜的表面形貌和微观结构。采用D/max-2500PC型X射线衍射仪对磷化膜相组成进行分析，Cu靶Kα射线，扫描速度4°/min，角度20°~80°。采用CHI-600E/700E电化学分析仪在37 ℃模拟人体体液(Simulated body fluid，简称SBF)中进行耐蚀性能测试，按照Kokubo提出的SBF配制方法配制SBF溶液[12]，三电极测量体系，工作电极为待测试样，参比电极为饱和甘汞电极，辅助电极为铂电极，扫描速度0.01 V/s，测试电极面积100 mm^2，非测试区域用704硅密封胶封闭。

抽取人体新鲜血液2 mL，用移液管迅速地在试样表面滴加20 μL血液，每个试样静置预设时间。到达预定时间后，将试样放置于装有蒸馏水的烧杯中，静置10 min。待试样表面的未凝血液充分溶在蒸馏水之后，将溶有血液的蒸馏水加入到提前洗净并干燥的比色皿中，使用722型分光光度计(波长540 mm)测量溶液中的红细胞光度值[13]，得出随时间和未凝红细胞吸光度的关系曲线。

2　结果与讨论

2.1　磷化膜封闭处理工艺

2.1.1　硅酸钠浓度对磷化膜的影响

图1是磷化膜经过不同硅酸钠浓度封闭处理后在SBF溶液中的阳极极化曲线，其自腐蚀电位和自腐蚀电流变化趋势如图2所示。随着硅酸钠的浓度的增加，自腐蚀电位出现峰值，相应的自腐蚀电流呈现出相反的变化趋势，浓度继续升高耐蚀性下降，其原因是过高的离子浓度加速了磷化膜产物的腐蚀。同时，由曲线可知：几种情况下都出现了钝化平台，这从侧面也反映出在腐蚀发生的过程中，复合磷化膜的完整性给基材表面提供了很好的保护作用，它们的区别在于膜层致密性上的差异，导致试样的耐蚀性不同。结果表明，硅酸钠浓度为10 g/L时，复合磷化膜的耐蚀性最好。

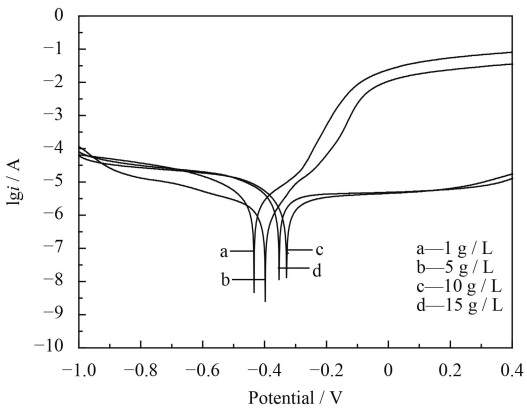


图 1　不同硅酸钠浓度下磷化膜的极化曲线

Fig.1　Polarization curves of the phosphating films at different concentration of Na_2SiO_3

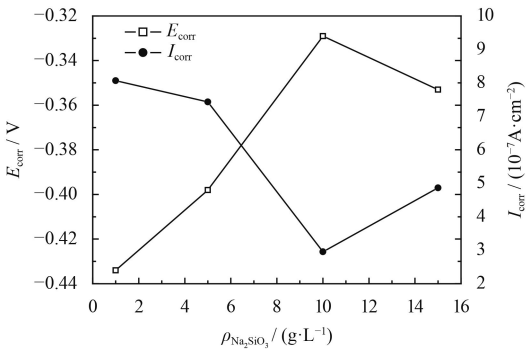


图 2　不同硅酸钠浓度下磷化膜的自腐蚀电流及电位

Fig.2　Corrosion current and potential of the phosphating films at different concentration of Na_2SiO_3

2.1.2　封闭时间对磷化膜的影响

图3是磷化膜经过不同时间封闭处理后在SBF溶液中的阳极极化曲线，其自腐蚀电位和自腐蚀电流变化趋势如图4所示。随着封闭时间的延长，自腐蚀电位出现峰值，时间过长同样使磷化膜产物产生过度腐蚀，相应的自腐蚀电流呈现出相反的变化趋势，由此可见，封闭处理的反应时间需要控制在一定范围内，才能发挥封闭处理最佳的作用，试验中封闭时间控制在15 min左右，不锈钢表面的耐蚀性最优。

通过单因素试验，在文中试验条件下，最佳

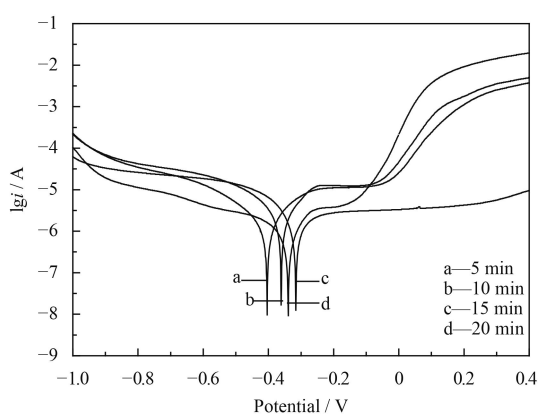


图 3　不同封闭处理时间下磷化膜的极化曲线

Fig.3　Polarization curves of the phosphating films at different sealing treatment time

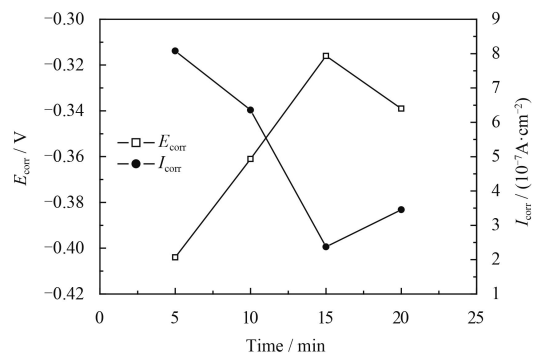


图 4　不同封闭处理时间下磷化膜的自腐蚀电流及电位

Fig.4　Corrosion current and potential of the phosphating films at different sealing treatment time

封闭处理的工艺参数为：硅酸钠浓度10 g/L，处理时间15 min，温度80 ℃。

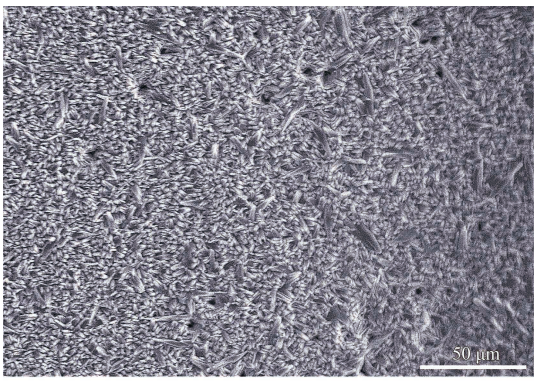
2.2 封闭处理后磷化膜的组织与结构

2.2.1 磷化膜的表面形貌

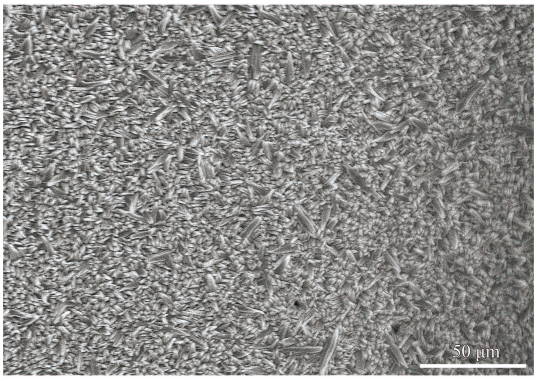
图5是磷化膜在优化封闭处理工艺条件下，经封闭处理后的表面形貌。图中显示，经过硅酸钠封闭处理后的磷化膜致密性明显提高。其原因是封闭处理时，在磷化膜表面生成的硅酸盐化合物填补了其空隙。

封闭后的磷化膜的致密性可以通过膜层表面的孔隙率来表征，文中利用图像分析软件来计算封闭前后磷化膜的孔隙率[14-15]。从SEM形貌可以看出，孔隙、裂纹等缺陷处的颜色更深，通过Photoshop软件以孔隙处色阶设定适当的阀值，高于此值的区域呈现白色，低于此值的区域呈现黑色，由此生成黑白分明的灰度照片，然后通过Image J软件计算灰度照片中黑色面积所占的百分比率，此值定义为磷化膜的孔隙率。

图6是磷化膜孔隙率的测定结果，结果表明，未经封闭处理的磷化膜孔隙率达到9.8%，封闭后的磷化膜孔隙率仅为2.9%，说明封闭处理对于提高磷化膜的致密性、降低表面孔隙率起到了很大的促进作用。



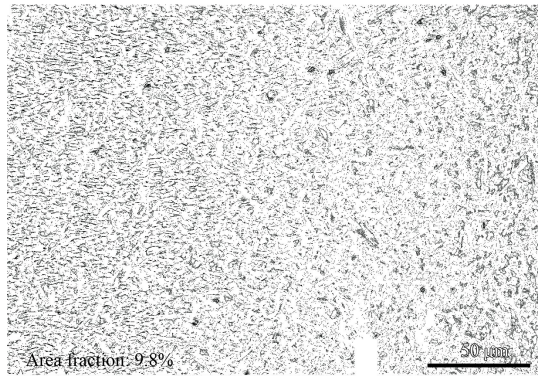
(a) Unsealed phosphating film



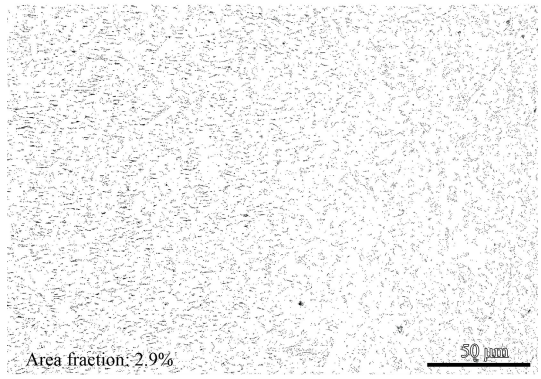
(b) Sealed phosphating film

图 5 封闭处理前后磷化膜的形貌

Fig.5 Morphologies of the phosphating films before and after sealing treatment



(a) Unsealed phosphating film



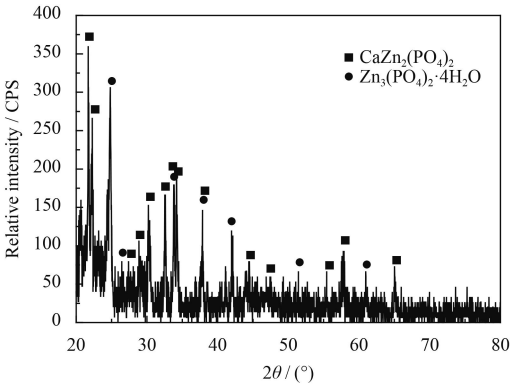
(b) Sealed phosphating film

图 6 封闭处理前后磷化膜的孔隙率图谱

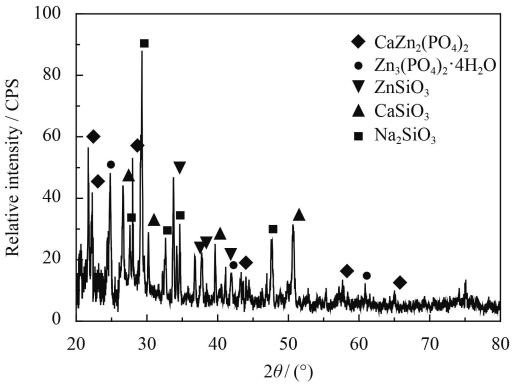
Fig.6 Porosity of the phosphating films before and after sealing treatment

2.2.2 磷化膜的结构

图7是封闭处理前后磷化膜的XRD分析结果，封闭处理前的磷化膜物相组成主要有$Zn_3(PO_4)_2$、$CaZn_2(PO_4)_2$，此外还存在许多杂乱的小峰，说明该磷化膜的相组成复杂，其原因是封闭前不锈钢表面磷化膜相对并不平整，晶粒之间留有孔隙，物相分析时也会显示其他成分。封闭处理后的复合磷化膜，其主要成分有$Zn_3(PO_4)_2$、$CaZn_2(PO_4)_2$、$ZnSiO_3$、$CaSiO_3$和Na_2SiO_3等，膜层中存在$ZnSiO_3$、$CaSiO_3$相，说明封闭的效果不是单纯依靠硅酸钠的物理填充作用来实现的，封闭处理过程伴随有物质间的化学反应，实际上是磷化膜产物与硅酸钠溶液中的硅酸负离子反应，在磷化膜的孔隙间形成了新的硅酸盐沉淀，同时结晶析出的Na_2SiO_3晶体相也会填充在孔隙、裂纹之间，从而



(a) Unsealed phosphating film



(b) Sealed phosphating film

图 7　封闭处理前后磷化膜的XRD图谱

Fig.7　XRD patterns of the phosphate films before and after sealing treatment

修补了磷化膜的缺陷，大大降低了腐蚀介质通过磷化膜的孔隙侵蚀不锈钢基材的发生率，使得不锈钢表面磷化膜的耐蚀性得到进一步提升。

2.3　封闭处理后磷化膜的性能

2.3.1　动态凝血时间检测

文中以吸光度随时间的变化绘制曲线，吸光度值越大，代表检测溶液中的血细胞浓度越高，参加凝血反应的血细胞数量越少，血液凝固性差，凝血过程趋于缓慢，即材料的血液相容性越好。对于一般材料而言，血液凝固的过程遵循速率由快到慢的规律，最终趋于平稳。图8是316 L不锈钢基材和封闭处理前后试样的吸光度-时间曲线。

比较曲线的走势可以看出，改性后的316 L不锈钢其表面的吸光度均高于基材本身的吸光度，即经过不同改性工艺得到的磷化膜层均在不同程度上改善了不锈钢表面的抗凝血性能。综合比较3种情况，封闭处理磷化膜的曲线走势最为平缓，在规定试验时间间隔内，它的吸光度值也处于优势水平。一般吸光度≤0.1对应的是初凝时间，吸光度≥0.01对应的是全凝时间，试验时间设定60 min，表面制备单一磷化膜和封闭后复合磷化膜的316 L不锈钢在与血液接触时间达到时间上限60 min时，吸光度都在0.01左右，表明两种试样表面在该试验条件下初凝时间均在60 min左右，而基材的初凝时间在25 min左右，说明其抗凝血性能相较基材都得到了提升。

因此，在316 L不锈钢表面采用磷化处理后，其抗凝血性能得到改善，其中经过封闭处理后的磷化膜的抗凝血性能更佳。

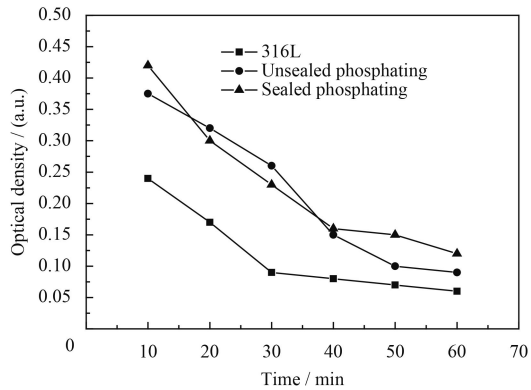


图 8　封闭处理前后试样表面的吸光度-时间曲线

Fig.8　Absorbance-time curves of the samples before and after sealing treatment

2.3.2　磷化膜的耐蚀性能

图9是封闭处理前后磷化膜在SBF溶液中的极化曲线，表1是其自腐蚀电位和自腐蚀电流。随着电位的增加，两种磷化膜的电流密度相对平稳，极化曲线变化幅度小且光滑，表明膜层均未发生点蚀，其中封闭后的复合膜层的自腐蚀电位正移最为明显，其原因是封闭后的试样表面微小间隙

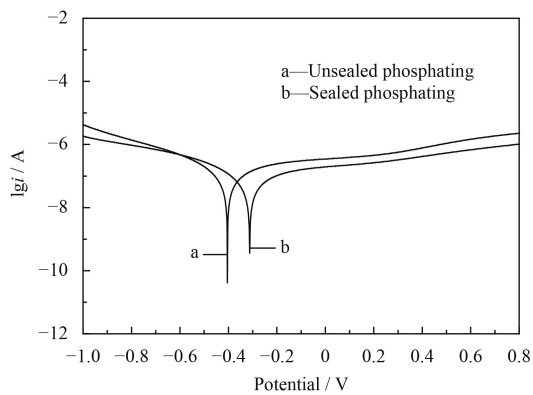


图 9　封闭处理前后磷化膜的极化曲线

Fig.9　Polarization curves of the phosphating films before and after sealing treatment

表 1 封闭处理前后磷化膜的自腐蚀电流及电位

Table 1 Corrosion current and potential of the phosphating films before and after sealing treatment

Films	Corrosion current / (10^{-7} A)	Corrosion potential / V
Unsealed phosphating	3.169	–0.404
Sealed phosphating	2.078	–0.312

被生成的硅酸盐填充。在不锈钢表面得到了磷化膜和硅酸盐膜层共沉积的复合磷化膜，且更加均匀、完整、致密。同时硅酸盐化合物在复合磷化膜中还能起到延缓腐蚀的作用，主要是通过生成细小致密的$ZnSiO_3$、$CaSiO_3$阻止材料腐蚀的扩展来提高其耐蚀性。

2.3.3 磷化膜表面镍离子溢出检测

镍在人体内含量极微，正常情况下，成人体内含镍约10 mg，血液中镍离子正常浓度为0.11 μg/mL。将316 L不锈钢表面磷化膜封闭处理前后的样品分别放在SBF溶液之中，并在7 d和14 d后利用光谱仪检测溶液中镍离子的溢出量，结果如图10所示。可以看出，镍离子的溢出量整体略微偏高，但从趋势来说，316 L不锈钢基材表面制备磷化膜以及封闭处理复合磷化膜后，镍离子的溢出明显减少，比较试样在SBF溶液中前后各半周期的相对溢出量，也可以看出基材表面镍离子的溢出速率在后半周期内趋于减慢。试验进行到14 d时，经表面处理后的试样表面镍离子溢出量相对基材来说均有很大程度的降低，其中，封闭处理后的复合磷化膜的镍离子溢出量小于单一超声磷化膜，说明封闭处理的磷化膜给基材提供了更优的屏蔽效果，耐蚀性得到提升，并且更好地阻止了镍离子的溢出。

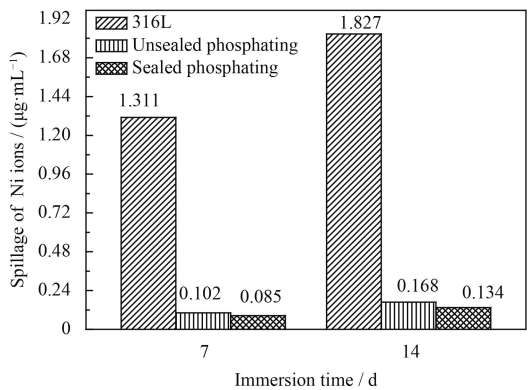


图 10 封闭处理前后试样在SBF溶液中浸泡后镍离子的溢出量

Fig.10 Spillage of the Ni ions in samples before and after sealing treatment after soaking in SBF solution

3 结 论

(1) 在试验范围内，磷化膜封闭处理的最佳硅酸钠浓度为10 g/L，最佳反应时间为15 min。经过封闭处理后试样表面磷化膜的孔隙率由原先的9.8%下降到2.9%。

(2) 封闭处理后试样表面的初凝时间在60 min以上，高于基材的初凝时间(25 min)，抗凝血性能得到了提升。

(3) 封闭处理后试样表面的镍离子溢出量为0.134 μg/mL，与基材的镍离子溢出量(1.827 μg/mL)相比大大降低，明显阻止了镍离子的溢出。

参考文献

[1] 孙建华, 刘金龙, 王庆良, 等. 医用316L不锈钢表面改性的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(9): 95-98.
SUN J H, LIU J L, WANG Q L, et al. Research progress in surface modification of biomedical 316L stainless steel[J]. Materials Review, 2011, 25(9): 95-98 (in Chinese).

[2] 杨柯, 任伊宾. 医用不锈钢的研究与发展[J]. 中国材料进展, 2010, 29(12): 1-3.
YANG L, REN Y B. Research and development of medical stainless steels[J]. Materials China, 2010, 29(12): 1-3 (in Chinese).

[3] 邵红红, 祁昌洋, 王兰, 等. 超声场对316L不锈钢表面磷化组织和性能的影响[J]. 材料保护, 2016, 49(2): 14-16.
SHAO H H, QI C Y, WANG L, et al. Effects of ultrasonic field on structure and properties of phosphating films on 316L stainless steel[J]. Materials Protection, 2016, 49(2): 14-16 (in Chinese).

[4] 崔学军, 周吉学. 镁合金AZ31表面无铬磷酸盐转化膜的制备、结构及性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(1): 13-17.
CUI X J, ZHOU J X. Preparation, structure and corrosion resistance of chrome-free phosphate film for magnesium alloy AZ31[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2012, 32(1): 13-17 (in Chinese).

[5] 董春艳, 安成强. 镁合金无铬化学转化膜的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2011, 33(3): 17-21.
DONG C Y, AN C Q. Research progress of chrome-free chemical conversion coating for magnesium alloy[J]. Plating & Finishing, 2011, 33(3): 17-21 (in Chinese).

[6] 崔作兴, 顾云飞. 镁合金化学转化膜的制备及其性能研究[J]. 分子科学学报, 2012, 28(1): 57-61.
CUI Z X, GU Y F. Study on preparation of chemical conversion coating of magnesium alloy[J]. Journal of Molecular Science, 2012, 28(1): 57-61 (in Chinese).

[7] 金华兰, 赖勇来, 杨湘杰, 等. 封闭处理对镁合金磷酸钡转

化膜的影响[J]. 电镀与涂饰, 2012, 31(6): 31-34.
JIN H L, LAI Y L, YANG X J, et al. Effect of sealing treatment on barium phosphate conversion coating of magnesium alloy[J]. Electroplating & Finishing, 2012, 31(6): 31-34 (in Chinese).

[8] 唐春华. 不锈钢表面处理技术[M]. 化学工业出版社, 1990.
TANG C H. Stainless steel surface treatment technology[M]. Chemical Industry Press, 1990 (in Chinese).

[9] 朱立群. 不锈钢材料磷酸盐氧化处理及溶胶-凝胶膜层研究[J]. 材料工程, 2004(7): 27-31.
ZHU L Q. Study of stainless steel's phosphate oxidation disposal and advanced film prepared by sol-gel method[J]. Journal of Materials Engineering, 2004(7): 27-31 (in Chinese).

[10] 夏吉利, 李广宇, 邵忠财, 等. 封闭工艺对镁合金磷酸盐转化膜的影响[J]. 电镀与环保, 2016, 36(1): 38-40.
XIA J L, LI G Y, SHAO Z C, et al. Effect of sealing treatment on phosphate conversion coating of magnesium alloy[J]. Electroplating & Pollution Control, 2016, 36(1): 38-40 (in Chinese).

[11] 安成强, 刘新院, 陈梨, 等. 锌锰系磷化膜硅酸钠封闭工艺研究[J]. 表面技术, 2012, 41(3): 84-86.
AN C Q, LIU X Y, CHEN L, et al. The study on process of sodium silicate sealing for zinc-manganese phosphate coating[J]. Surface Technology, 2012, 41(3): 84-86 (in Chinese).

[12] KOKUBO T, TAKADAMA H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?[J]. Biomaterials, 2006, 27(15): 2907-15.

[13] 王心美. NiTi合金的超弹性力学特性及其应用[M]. 科学出版社, 2009.
WANG X M. The superelastic mechanical properties of NiTi alloy and its application[M]. Science Press, 2009 (in Chinese).

[14] 周明, 王鸿博. 基于图像处理技术的纳米纤维膜孔隙率表征[J]. 纺织学报, 2012, 33(1): 20-23.
ZHOU M, WANG H B. Characterization of porosity of nanofiber membrane based on image processing technology[J]. Journal of Textile Research, 2012, 33(1): 20-23 (in Chinese).

[15] 任朋军. 锆盐体系AZ91D镁合金微弧氧化制备自封闭膜层研究[D]. 西安: 长安大学, 2015: 17-18.
REN P J. Study on the self-sealing ceramic coating preparation of micro-arc oxidation on AZ91D Mg alloy in zirconium-salt solution[D]. Xi'an: Chang'an University, 2015: 17-18 (in Chinese).

(责任编辑: 黄艳斐)