

316L 不锈钢表面溶胶-凝胶法制备 TiO_2 薄膜^{*}

王 军^{1,2}, 刘 莹¹, 刘小龙¹

(1. 南昌大学 机电工程学院, 南昌 330031; 2. 江西科技师范大学 江西省材料表面工程重点实验室, 南昌 330031)

摘 要: 为提高 316L 不锈钢的生物相容性, 采用溶胶-凝胶法在 316L 不锈钢上制备了 TiO_2 薄膜, 研究了改性前后 316L 不锈钢的耐腐蚀性及血液相容性。采用 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电镜(SEM)表征了退火温度对 TiO_2 微观结构的影响; 采用电化学工作站测试了涂覆 TiO_2 薄膜前后材料在模拟体液中的耐腐蚀性能; 基于接触角测试结果, 研究了退火温度对 TiO_2 薄膜亲/疏水性能的影响, 计算了 TiO_2 薄膜的表面能及薄膜材料与血液的界面张力。结果表明: 400 °C 和 500 °C 退火的 TiO_2 薄膜晶化为完整的锐钛矿结构, 表面结构致密, 接触角分别为 76.9° 和 80.1°, 在模拟体液中的自腐蚀电流分别为 4.04 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和 6.33 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 与血液间的界面张力远小于 316L 不锈钢。锐钛矿结构的 TiO_2 薄膜具有良好的耐腐蚀性及血液相容性。

关键词: 316L 不锈钢; 溶胶-凝胶; TiO_2 薄膜; 耐腐蚀性; 血液相容性

中图分类号: TG174.4

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2014)03-0020-05

Preparation of TiO_2 Films on 316L Stainless Steel by Sol-gel Method

WANG Jun^{1,2}, LIU Ying¹, LIU Xiao-long¹

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031; 2. Jiangxi Key Laboratory of Surface Engineering, Jiangxi Science & Technology Normal University, Nanchang 330031)

Abstract: To improve the biocompatibility of 316L stainless steel, TiO_2 thin films were prepared on 316L stainless steel by sol-gel method. The corrosion resistance and hemocompatibility of the 316L stainless steel samples were investigated. The effect of anneal temperature on the microstructure of TiO_2 were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The corrosion resistance in phosphate buffered saline (PBS) of the uncoated and coated TiO_2 films was evaluated by using Tafel polarization. Based on the contact angle, the effect of anneal temperature on the hydrophilic or hydrophobic properties of TiO_2 films was studied. The surface energy of TiO_2 films and the interface tension of thin film and blood were calculated. The results show that the TiO_2 film annealed at 400 °C and 500 °C has anatase phase, and mirror surface morphology. The contact angle is 76.9° and 80.1°, and the measured corrosion current is 4.04 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ and 6.33 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectively, for the TiO_2 films annealed 400 °C and 500 °C. The interface tension between the anatase TiO_2 films and blood is lower than 316L stainless steel. TiO_2 films with anatase phase have good corrosion resistance and hemocompatibility.

Key words: 316L stainless steel; sol-gel; TiO_2 thin film; corrosion resistance; hemocompatibility

0 引 言

316L 不锈钢具有价格低廉、力学性能良好及易于成型等优点, 作为生物医用植入材料, 在牙

齿矫正、整形外科、血管支架等方面得到了广泛的应用^[1]。

然而, 不锈钢作为血管支架材料植入后, 由

收稿日期: 2014-03-12; 修回日期: 2014-05-12; 基金项目: * 国家自然科学基金(51165031)

作者简介: 王军(1982-), 男(汉), 河南新县人, 讲师, 博士生; 研究方向: 材料表面改性

网络出版日期: 2014-05-13 14:31; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140513.1431.003.html>

引文格式: 王军, 刘莹, 刘小龙. 316L 不锈钢表面溶胶-凝胶法制备 TiO_2 薄膜 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(3): 20-24.

于血液中存在 Na⁺, K⁺, Cl⁻ 等离子, 导致 316L 不锈钢材料表面产生点蚀, 造成材料力学性能的降低; 同时, 溶出的镍离子和铬离子又会诱发血小板激活, 从而引起血栓^[2]。

近年来, 对 316L 不锈钢材料进行表面改性成为了研究热点, 黄楠等人^[3]采用离子注入和等离子体离子注入沉积等表面改性技术在 N 型硅衬底上制备了 Ti-O 薄膜, 研究了薄膜的微观结构、物理性能和血液相容性, 结果表明: TiO_{2-x} 薄膜血液相容性优于低温热解碳, 良好的血液相容性与 TiO_{2-x} 薄膜的半导体性质有关; 刘强等人^[4]采用溶胶-凝胶法, 系统研究了加入磁性粉末的 TiO₂ 薄膜的生物相容性, 加入磁粉后, 提高了材料的血液相容性。此外, 通过在不锈钢表面制备 ZrO₂^[5] 和 SiO₂^[6] 等陶瓷薄膜也能明显改善材料的耐腐蚀性。

在 316L 不锈钢表面制备薄膜的方法很多, 概括来讲, 有气相沉积法(物理气相沉积和化学气相沉积)和溶液法(水热法、水浴法、溶胶-凝胶法等)。其中, 溶胶-凝胶法具有制备设备简单, 组份易控制, 易于在复杂结构的衬底上成膜等优点^[7]。文中采用溶胶-凝胶法, 在 316L 不锈钢材料表面上制备 TiO₂ 薄膜, 并研究退火温度对薄膜微观结构、耐腐蚀性及血液相容性的影响。

1 材料与方法

1.1 TiO₂ 薄膜的制备

以钛酸四丁酯为原料, 乙醇为溶胶, 浓硝酸为催化剂, 初始溶液组份为 $n[\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4] : n[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] : n[\text{H}_2\text{O}] : n[\text{HNO}_3] = 1 : 30 : 1 : 0.5$ 。试验中, 将一定量的钛酸四丁酯溶于所需乙醇总量的一半, 搅拌 1 h; 再将浓硝酸和水溶于另一半乙醇, 并加入到搅拌中的钛酸四丁酯溶液中, 继续搅拌 1 h, 得到均匀、透明的前驱体溶液, 陈化 24 h, 待用。

采用电火花线切割将厚度为 1.2 mm 的 316L 不锈钢切割成 15 mm × 15 mm × 1.2 mm 的不锈钢片作为薄膜沉积的衬底。将切割下的不锈钢片分别用 360、600、800、1 000、1 200、1 500 和 2 000 号的碳化硅砂纸进行表面抛光, 然后用 0.5 μm 的金刚石抛光液进行机械抛光, 抛光后的 316L 不锈钢片无明显的划痕。在超声波清

洗器中, 依次采用丙酮、无水乙醇、去离子水将不锈钢衬底进行清洗, 烘干后用于薄膜的沉积及测试。

利用 TiO₂ 溶胶制备干凝胶粉末, 并将凝胶粉末在 400、500 和 600 °C 退火, 用于晶相分析。采用自制提拉仪, 提拉速度为 7 cm/min, 在不锈钢衬底上涂覆 TiO₂ 溶胶, 然后在干燥箱中 200 °C 进行热处理, 为了减少热处理中的微裂纹及薄膜中的缺陷, 重复上述工艺 3 次, 达到一定厚度后(200 nm 左右), 在石英管式炉中进行退火 1 h, 退火温度为 400、500 和 600 °C。

1.2 TiO₂ 薄膜的表征

采用 X 射线衍射仪表征了不同退火温度下 TiO₂ 粉末的微观结构。采用环境扫描电子显微镜观察薄膜表面形貌。电化学测试采用动电位极化测试, 电解池采用标准的三电极体系: 样品为工作电极, 铂片为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 用环氧树脂对样品进行封样, 暴露面积为 10 mm × 10 mm, 在磷酸盐缓冲盐水(Phosphate buffered saline, PBS)模拟体液中测试了样品的腐蚀行为, 模拟体液成分如表 1 所示^[8], 测试时, 电压扫描速度为 0.5 mV/s。采用接触角测试仪测试了不同退火温度的 TiO₂ 薄膜与不同溶液的接触角, 基于接触角, 分析了材料的亲/疏水性, 并计算薄膜的表面能及薄膜与血液的界面张力。

表 1 PBS 模拟体液的化学成分

Table1 Chemical composition of the PBS simulated body solution

Chemicals	NaCl	KCl	KH ₂ PO ₄	Na ₂ HPO ₄
Concentration/(g · L ⁻¹)	8	0.20	0.24	1.44

2 结果与讨论

2.1 组织形貌

为研究退火温度对 TiO₂ 晶体的影响, 在 400、500 和 600 °C 下退火 1 h 的 TiO₂ 干凝胶粉末的 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 400 °C 退火 1 h 的 TiO₂ 干凝胶粉末已晶化为锐钛矿结构。500 °C 退火后, 晶化更为完善, 锐钛矿结构的衍射峰明显, 根据 JCPDS 卡, 将相应的衍射峰指数标注在图中。当温度升高到 600 °C 时, TiO₂ 为金红石相(衍射峰指数标注在图中)。

XRD 结果表明,随着温度的升高,TiO₂ 由锐钛矿转变到金红石相。

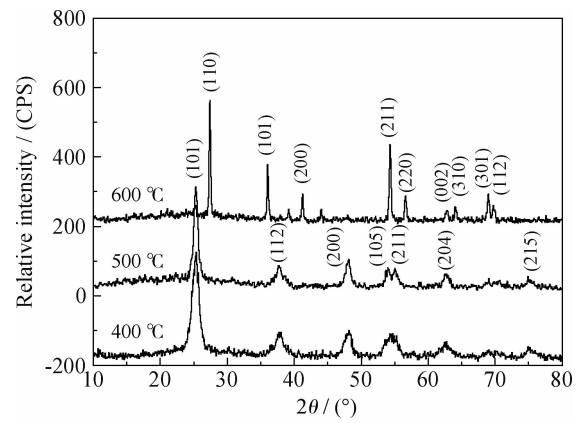


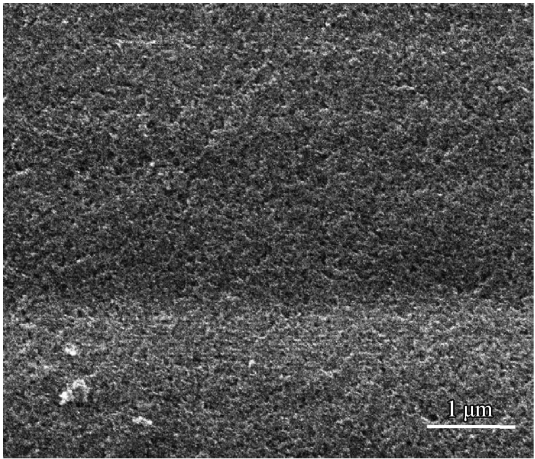
图 1 不同退火温度下 TiO₂ 粉末的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of the TiO₂ powders annealed at different temperature

图 2 给出了 316L 不锈钢衬底上不同退火温度下 TiO₂ 薄膜的表面形貌。结合 XRD 图谱可知: 400 °C 退火的薄膜已形成了细小的晶粒,随着退火温度的升高,薄膜生长更为完善,结构更致密,试验结果表明: 退火后的 TiO₂ 薄膜表面平整,没有明显的裂纹和孔洞。

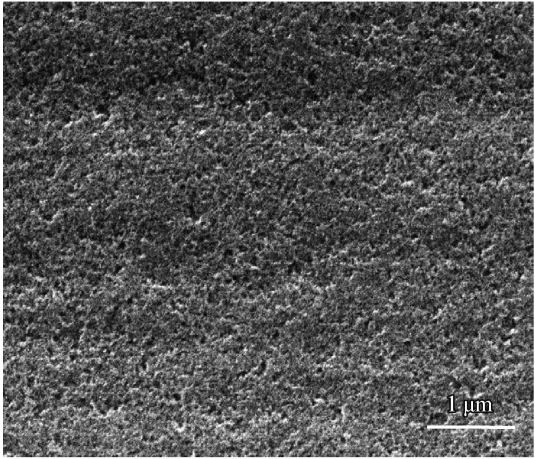
2.2 耐腐蚀性

为了研究 316L 不锈钢衬底上不同退火温度的 TiO₂ 薄膜的耐腐蚀性,在 PBS 模拟体液中测试了样品的动电位极化曲线,如图 3 所示。400 °C 和 500 °C 退火的 TiO₂ 薄膜的极化曲线类似,分别对应的自腐蚀电流密度为 4.04 μA/cm² 和 6.33 μA/cm²,而 316L 不锈钢基底的自腐蚀电流为 8.56 μA/cm²,说明 TiO₂ 薄膜对 316L 不锈钢有一定的保护作用。600 °C 退火的 TiO₂ 薄膜自腐蚀电流密度为 13.60 μA/cm²,且击穿电位低,对 316L 不锈钢没有保护作用。

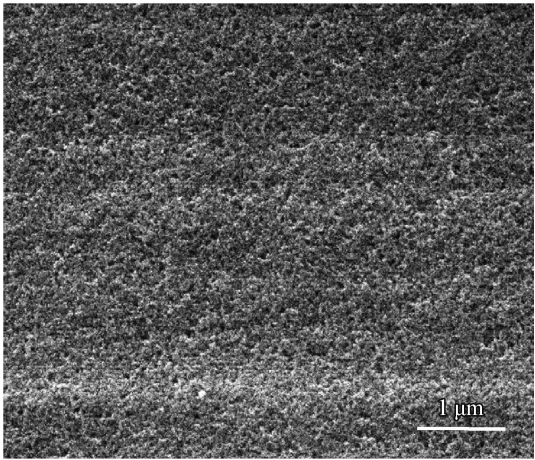
对于薄膜-衬底系统而言,影响薄膜耐腐蚀性好坏的主要因素是薄膜的致密性和薄膜与基底的结合力。600 °C 退火的 TiO₂ 薄膜样品腐蚀电流密度较大,可能是与涂层中存在缺陷,多次热处理导致的在薄膜厚度方向存在较大的残余应力,以及薄膜与基底的结合力较小等因素有关。H. Cheraghi^[9] 等人在研究 316L 衬底上溶胶-凝胶法制备的 TiO₂-NiO 纳米复合薄膜时,也观察到了类似的试验现象。



(a) 400 °C



(b) 500 °C



(c) 600 °C

图 2 不同退火温度下 TiO₂ 薄膜的表面形貌
Fig.2 Surface morphologies of the TiO₂ film annealed at different temperature

2.3 润湿性及血液相容性

316L 不锈钢衬底和不同退火温度下 TiO₂ 薄膜的接触角如表 2 所示。沉积 TiO₂ 薄膜后,

衬底的亲/疏水性发生了改变,400 ℃退火的 TiO₂ 薄膜接触角为 76.9°,具有亲水性,而随着退火温度的升高,接触角逐渐增大,500 ℃退火的 TiO₂ 薄膜接触角为 80.1°,而 600 ℃退火的 TiO₂ 薄膜接触角为 102.1°,具有疏水性。接触角的变化与薄膜的表面能有关,表面能越低,接触角越大,薄膜疏水性越强。

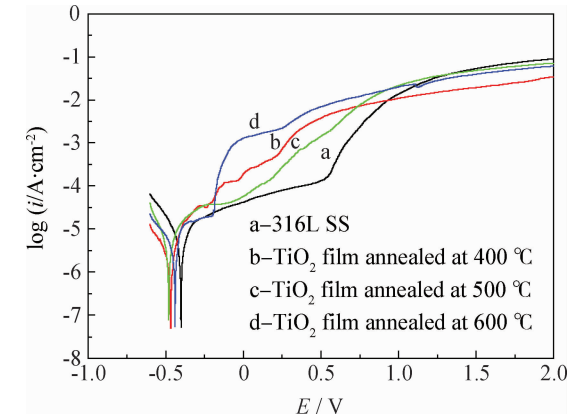


图 3 不同退火温度下 TiO₂ 薄膜的动电位极化曲线
Fig. 3 Potentiodynamic polarization plots of the TiO₂ films annealed at different temperature

表 2 不同液体与薄膜的接触角		
Table 2 Contact angles of the films with various liquids		
Materials	Contact angle/(°)	
	Distilled Water	Glycol
316L SS	96.3±0.22	74.2±0.11
TiO ₂ (400 ℃)	76.9±0.07	59.9±1.06
TiO ₂ (500 ℃)	80.1±0.31	63.4±0.89
TiO ₂ (600 ℃)	102.1±0.00	82.5±2.64

理论研究表明^[10-12],材料的表面自由能、材料与血液组份的界面张力、表面电荷以及微相结构与蛋白质的吸附密切相关。基于不同测试液体的接触角,计算了退火温度对 TiO₂ 薄膜的表面能和薄膜与血液成份的界面张力的影响,从而研究材料的血液相容性。

对于固液界面系统,接触角与固体和液体的表面能的关系为:

$$\frac{\gamma_{LV}(1+\cos\theta)}{2(\gamma_{LV}^d)^{1/2}}=(\gamma_s^d)^{1/2}+(\gamma_s^p)^{1/2}\frac{(\gamma_{LV}^p)^{1/2}}{(\gamma_{LV}^d)^{1/2}} \quad (1)$$

式中,θ 为固液界面接触角,γ_s^d、γ_s^p、γ_{LV}^d、γ_{LV}^p 分别为固体和液体表面能的色散和极性分量值。

将试验测试中得到的不同液体的接触角数值,以及测试液体的表面能参数^[3]代入公式(1)中,通过计算,得到试样表面能及其色散分量和极性分量,如表 3 所示。

表 3 试样的表面能参数			
Table 3 Surface energy parameters of the samples			
Materials	γ _s /(mJ·m ⁻²)	γ _s ^d /(mJ·m ⁻²)	γ _s ^p /(mJ·m ⁻²)
316L SS	21.10	17.86	3.24
TiO ₂ (400 ℃)	27.98	12.27	15.71
TiO ₂ (500 ℃)	39.10	25.43	13.67
TiO ₂ (600 ℃)	16.80	14.39	2.41

材料与血液的界面张力由下式计算得到:

$$\gamma_{sbc}=[(\gamma_{bc}^p)^{1/2}-(\gamma_s^p)^{1/2}]^2+[(\gamma_{bc}^d)^{1/2}-(\gamma_s^d)^{1/2}]^2 \quad (2)$$

式中,γ_{sbc} 为材料与血液的界面张力,γ_{bc}^p,γ_{bc}^d 为血液成份表面张力的极性和色散分量,其中,γ_{bc}^p,γ_{bc}^d 均为常数,可以从文献中查得,具体数据见表 4。

表 4 血液成份表面能的色散和极性分量值		
Table 4 Polar, dispersion parts of blood components		
	γ _{bc} ^d /(mJ·m ⁻²)	γ _{bc} ^p /(mJ·m ⁻²)
Blood ^[13]	11.20	36.30
Fibrinogen ^[14]	24.70	40.30
Albumin ^[14]	31.38	33.62

根据表 4 中血液组份的表面能参数值,利用公式(2)计算 316L 不锈钢改性前后与血液成份的界面张力,计算结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,400 ℃和 500 ℃退火的 TiO₂ 薄膜样品与血液成份之间的界面张力相差不大,远小于 316L 不锈钢和 600 ℃退火的 TiO₂ 薄膜样品。

薄膜材料的表面能及其与血液组份的界面张力对血栓形成初期的蛋白质吸附和变性影响较大。生物材料表面能越低,材料对蛋白质的吸附越少;材料与血液成份之间的界面张力越小,材料与血液的交互反应就越少,引起血小板凝聚的可能性就越小^[3]。结合退火对 TiO₂ 相结构的影响可知,高温退火的 TiO₂ 薄膜(金红石相)与血液之

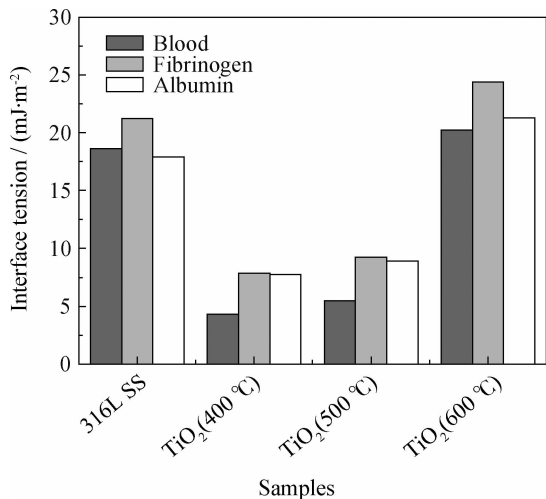


图4 316L 不锈钢衬底及薄膜与血液成份间的界面张力
Fig. 4 Interface tension of 316L substrate and thin films with blood component

间的界面张力较大,而锐钛矿相的 TiO_2 薄膜与血液间界面张力较小,具有良好的血液相容性。

3 结 论

采用溶胶-凝胶法在 316L 不锈钢衬底上制备了 TiO_2 薄膜,研究了退火温度对 TiO_2 微观结构的影响,讨论了改性前后 316L 不锈钢的耐腐蚀性及血液相容性,主要结论如下:

(1) 400 °C 和 500 °C 退火的 TiO_2 晶化为完整的锐钛矿结构,600 °C 退火转化为金红石相,提高退火温度改善了薄膜的微观结构。

(2) 退火温度影响 TiO_2 薄膜的亲/疏水性,锐钛矿结构表现为亲水性,而金红石相为疏水性。

(3) 在模拟体液中,锐钛矿结构的 TiO_2 薄膜的自腐蚀电流较小,具有良好的耐腐蚀性。

(4) 400 °C 和 500 °C 退火的 TiO_2 薄膜(锐钛矿相)与血液成份的界面张力小于 600 °C 退火的 TiO_2 薄膜(金红石相),表明锐钛矿结构的 TiO_2 薄膜具有较好的血液相容性。

参考文献

- [1] Fu T, Wen C S, Lu J, et al. Sol-gel derived TiO_2 coating on plasma nitrided 316L stainless steel [J]. Vacuum, 2012, 86(9): 1402-7.
- [2] Köster R, Vieluf D, Kiehn M, et al. Nickel and molybdenum contact allergies in patients with coronary in-stent restenosis [J]. Lancet, 2000, 356(9245): 1895-901.

- [3] Huang N, Yang P, Leng Y X, et al. Hemocompatibility of titanium oxide films [J]. Biomaterials, 2003, 24(13): 2177-87.
- [4] 刘强. 基于优化血液相容性的生物医用金属材料表面设计与改性 [D]. 苏州: 江苏大学, 2010.
- [5] Nagarajan S, Rajendran N. Sol-gel derived porous zirconium dioxide coated on 316L SS for orthopedic applications [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2009, 52(2): 188-196.
- [6] Vijayalakshmi U, Rajeswari S. Development of silica glass coatings on 316L SS and evaluation of its corrosion resistance behavior in ringer's solution [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2012, 43(12): 4907-19.
- [7] Balamurugan A, Kannan S, Rajeswari S. Evaluation of TiO_2 coatings obtained using the sol-gel technique on surgical grade type 316L stainless steel in simulated body fluid [J]. Materials Letters, 2005, 59(24/25): 3138-43.
- [8] Pan C J, Tang J J, Weng Y J, et al. Preparation and characterization of rapamycin-loaded PLGA coating stent [J]. Journal of Material Science: Material in Medicine, 2007, 18(11): 2193-200.
- [9] Cheraghi H, Shahmiri M, Sadeghian Z. Corrosion behavior of TiO_2 -NiO nanocomposite thin films on AISI 316L stainless steel prepared by sol-gel method [J]. Thin Solid Films, 2012, 522(11): 289-296.
- [10] Kaelble D H, Moacanin J. A surface energy analysis of bioadhesion [J]. Polymer, 1977, 18(5): 475-482.
- [11] Ruckenstein E, Gourisankar S V. A surface energetic criterion of blood compatibility of foreign surface [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1984, 101(2): 436-451.
- [12] Kawamoto N, Mori H, Terano M, et al. Blood compatibility of polypropylene surfaces in relation to the crystalline-amorphous microstructure [J]. Journal of Biomaterial Science: Polymer Edition, 1997, 8(11): 859-877.
- [13] Chen J Y, Leng Y X, Tian X B, et al. Antithrombogenic investigation of surface energy and optical bandgap and hemocompatibility mechanism of $\text{Ti}(\text{Ta}^{+5})\text{O}_2$ thin films [J]. Biomaterials, 2002, 23(12): 2545-52.
- [14] Agathopoulos S, Nikolopoulos P. Wettability and interfacial interactions in bioceramic-body-liquid system [J]. Journal of Biomedical Material Research, 1995, 29(4): 421-429.

作者地址: 江西南昌红谷滩新区学府大道 999 号 330031
南昌大学机电工程学院
Tel: (0791) 8396 8875
E-mail: lying@ncu.edu.cn

(责任编辑: 黄艳斐)