

316L 不锈钢在模拟体液中的腐蚀行为

王军^{1,2}, 刘莹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:目的 研究 316L 不锈钢生物医用材料植入体内初期的表面行为。方法 在模拟体液中, 采用浸泡实验, 表征了 316L 不锈钢浸泡不同时间的表面形貌、润湿性及耐腐蚀性。结果 白光干涉测试结果表明, 样品表面粗糙度随浸泡时间的延长而变大。浸泡 1 d 后, 在样品表面出现大量无规则的腐蚀坑, 腐蚀坑内出现金属的溶蚀。润湿性测试结果显示, 随浸泡时间的延长, 316L 不锈钢的接触角减小, 亲水性增强, 表面能增加。电化学测试表明, 浸泡 1 周后, 316L 不锈钢的自腐蚀电流为浸泡前的 3 倍多, 腐蚀速度增大, 耐腐蚀性变差。结论 在模拟体液中, 316L 不锈钢表面存在局部腐蚀, 材料的表面形貌、成分、润湿性及耐腐蚀性均发生改变。

关键词: 316L 不锈钢; 浸泡实验; 表面形貌; 耐腐蚀性

中图分类号: TG174.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)11-0076-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.11.011

Corrosion Behavior of 316L Stainless Steel in Simulated Body Solution

WANG Jun^{1,2}, LIU Ying¹

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

ABSTRACT: The work aims to investigate the surface behavior of 316L stainless steel (316L SS) implanted in the body at the preliminary stage. The surface morphology, wettability and corrosion resistance of 316L SS in simulated body solution based on immersion test were characterized. The results of white light interference test showed that surface roughness increased with increasing immersion time. A large amount of irregular corrosion pits were found on the surface of 316L SS after immersion for 1 day. Metal ions were released in the corrosion pits. Wettability test results showed that, with prolonged immersion time, the contact angle of 316L SS decreased, while the hydrophily improved and surface energy increased. The electrochemical test indicated that self-corrosion current of 316L SS after immersion for 1 week was three times the amount of the one before immersion. The corrosion rate increased and corrosion resistance became worse. Local corrosion on the surface of 316L SS occurs in simulated body solution. The surface morphology, composition, wettability and corrosion resistance of 316L SS are changed.

KEY WORDS: 316L stainless steel; immersion test; surface morphology; corrosion resistance

收稿日期: 2016-04-14; 修订日期: 2016-07-11

Received: 2016-04-14; Revised: 2016-07-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51165031)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51165031)

作者简介: 王军 (1982—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为材料表面改性。

Biography: WANG Jun (1982—), Male, Ph. D., candidate, Research focus: surface modification of materials.

通讯作者: 刘莹 (1957—), 女, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为表面、界面工程与摩擦学。

Corresponding author: LIU Ying (1957—), Female, Professor, Ph. D., Supervisor, Research focus: surface, interfacial engineer and tribology.

金属因具有良好的力学性能和加工性能而广泛地用于生物医用材料,在体液中,金属植入材料需具有良好的耐腐蚀性和生物相容性,金属表面生成的氧化物薄层,可提高其耐腐蚀性,但氧化物薄层还无法使金属植入材料完全钝化^[1]。体液中含有氯离子、磷酸根离子等腐蚀性离子,在与植入体接触时,生物体/金属界面会发生相互作用,局部腐蚀产生,导致钝化膜的破坏,金属离子析出,腐蚀降低了植入材料的机械强度,腐蚀产物破坏了体液成分,影响其正常功能^[2-4]。

奥氏体 316L 不锈钢是临床上常用的金属植入材料之一,因其价格低廉及良好的力学性能,在外科手术中得到了广泛的应用^[5-7]。但与体液接触时,316L 不锈钢表面的钝化膜不稳定,腐蚀仍然存在,溶解出有毒离子导致植入失败。

近年来,对 316L 不锈钢进行表面改性,提高其耐腐蚀性和生物相容性的报道很多^[5,8-10],但对于 316L 不锈钢植入体内初期的行为研究报道较少,本文研究了 316L 不锈钢在磷酸盐缓冲液(PBS 模拟体液)中的腐蚀行为,探讨了浸泡时间对 316L 不锈钢表面形貌、微观结构和耐腐蚀性的影响,为理解 316L 不锈钢生物材料与体液接触初期的界面反应提供参考。

1 实验

1.1 材料与方法

采用电火花线切割技术将市售 316L 不锈钢切割成 15 mm×15 mm×1.5 mm 大小试样块,分别采用 600[#]、800[#]、1000[#]、1200[#]、1500[#]、2000[#]砂纸逐级打磨,并用抛光膏进行抛光。抛光后的试样在超声波清洗器中分别用丙酮、乙醇和蒸馏水清洗 5 min 以上,在空气中干燥待用。

PBS 模拟体液的成分为: NaCl 8 g/L, KCl 0.2 g/L, Na₂HPO₄ 1.44 g/L, KH₂PO₄ 0.24 g/L,所有试剂均为分析纯。将清洗干净的 316L 不锈钢放入模拟体液,在恒温水浴锅中,控制温度为(37±1)℃,分别浸泡 1 h、1 d 和 1 周,取出洗净烘干用于分析检测。

1.2 分析检测

采用白光干涉仪表征了不同浸泡时间样品表

面的粗糙度,采用光学显微镜和带能谱的扫描电镜观察样品表面形貌,并分析浸泡前和浸泡 1 d 后样品表面的成分。采用静态液滴法在室温测试样品的润湿性,液滴体积为 3 μL,在样品上不同地方测试 3 次,取其平均值。

电化学测试前用导线连接样品,并用环氧树脂密封,使暴露面积为 10 mm×10 mm。采用三电极在 PBS 模拟体液中测试不同浸泡时间的 316L 不锈钢的极化曲线,测试中样品为工作电极,饱和甘汞电极为参考电极,铂片电极为对电极,采用 Tafel 外推法得到了样品的腐蚀电位、腐蚀电流密度和极化电阻。

2 结果和讨论

2.1 表面形貌

图 1 为不同浸泡时间 316L 不锈钢表面粗糙度,测试面积为 1.2 mm×1.7 mm。结果显示,算术平均粗糙度 R_a 由浸泡前的 9.97 nm 升高到浸泡 1 周的 68.88 nm,均方根粗糙度 R_q 由浸泡前的 13.83 nm 升高到浸泡 1 周的 93.88 nm;浸泡 1 h 和 1 d 的样品粗糙度相差不大,但都大于浸泡前。随浸泡时间的延长,316L 不锈钢表面粗糙度增大,材料与体液的接触面积增加,导致血栓的可能性变大。

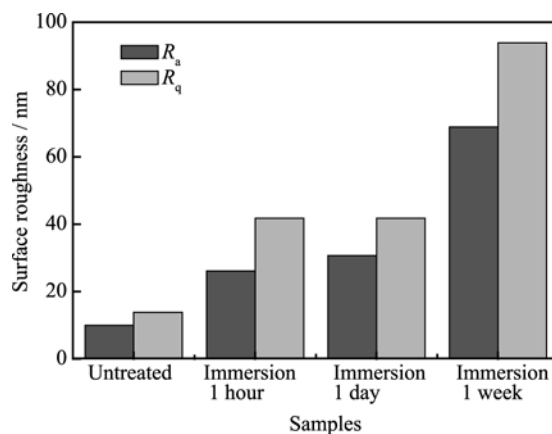


图 1 316L 不锈钢在模拟体液中不同浸泡时间的表面粗糙度
Fig.1 Surface roughness of 316L stainless steel for different immersion time in PBS simulated body solution

图 2 是 316L 不锈钢在模拟体液中浸泡不同时间的表面形貌,浸泡后不锈钢表面出现了形状不规则的腐蚀区域,腐蚀的出现使材料表面粗糙度增加(与粗糙度测试结果一致),浸泡 1 周后,材料表面腐蚀密度大,腐蚀严重。腐蚀的出现,降低了材

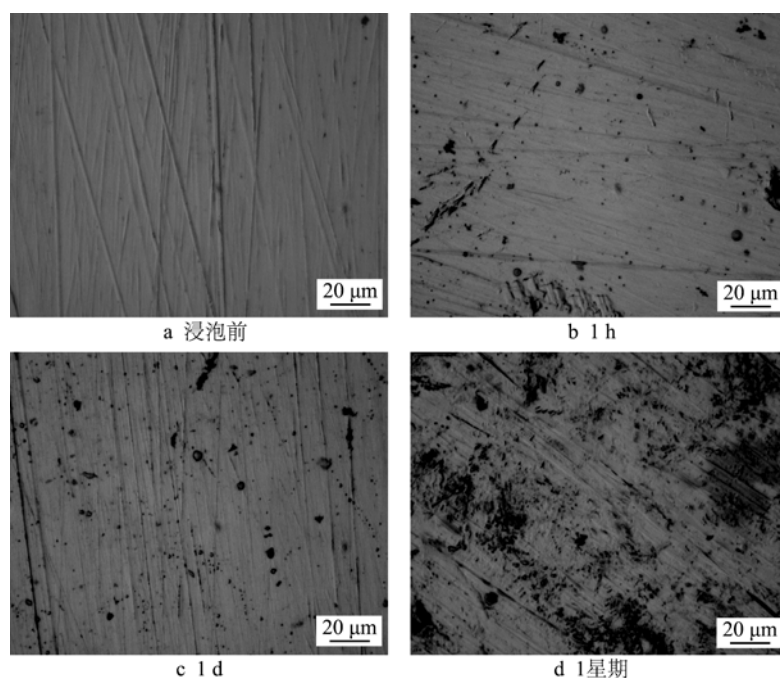


图 2 316L 不锈钢在模拟体液中不同浸泡时间的表面形貌

Fig.2 Surface morphology of 316L stainless steel for different immersion time in PBS simulated body solution: a) untreated; b) 1 h immersion; c) 1 day immersion; d) 1 week immersion

料的机械强度。

为了研究 316L 不锈钢在模拟体液中浸泡后表面成分的变化,测试了浸泡前及浸泡 1 d 后样品的扫描电镜图及浸泡前后样品的能谱图,如图 3 所示。比较图 3a 和 b 发现,浸泡后样品上出现了腐蚀坑,腐蚀坑大小和形状没有明显规律,发生的区域也没有显著特征。研究者认为^[11],不锈钢在模拟体液中点蚀的位置主要是围绕 MnS 区域,但 MnS 有润滑作用,为了保证不锈钢的机械加工性能,

MnS 又必不可少。

图 3c—e 为浸泡前及浸泡 1 d 后不同区域 316L 不锈钢的 EDS 图谱,相应的元素含量如表 1 所示。从元素含量的变化可以发现,浸泡后未腐蚀区域的元素含量与浸泡前基本相同,腐蚀区域内,Fe、Ni、Cr 等金属元素的含量大幅降低,C 元素含量升高,并出现了 O 元素,这与前面观察到的表面形貌的变化(粗糙度变大及不规则腐蚀的出现)是一致的。在区域 1 中,仍然存在 MnS,这可能是

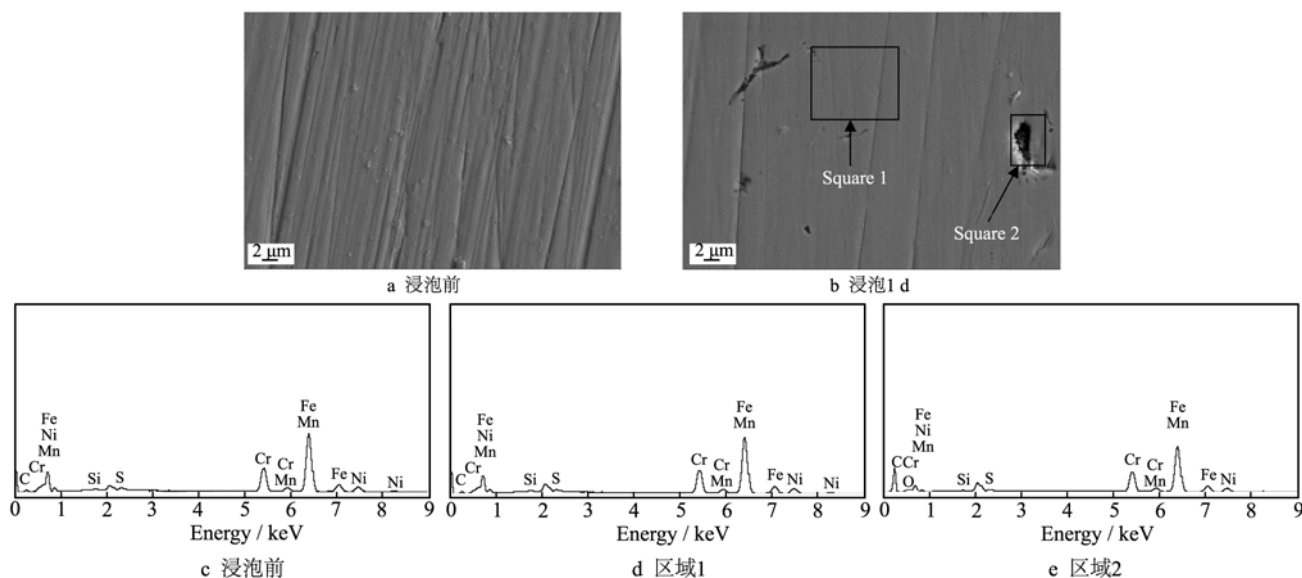


图 3 316L 不锈钢在模拟体液中浸泡前及浸泡 1 天的扫描电镜图谱及 EDS 图谱

Fig.3 SEM micrographs of (a) untreated 316L, (b) immersion 1 day in PBS simulated body solution and EDS spectrum of (c) untreated 316L, (d)square 1 (e) square 2 of immersion 1 day in PBS simulated body solution

表 1 316L 不锈钢浸泡前及浸泡 1 d 后不同区域元素含量
Tab.1 Element content of 316L stainless steel before immersion and 1 day after immersion

样品	Element content (at)/%							
	C	S	Si	Mn	Fe	Ni	Cr	O
316L stainless steel	17.35	1.19	0.92	1.22	56.78	7.55	14.99	—
Square 1 of 316L immersion 1 day	15.71	1.22	1.02	1.38	57.48	7.91	15.28	—
Square 2 of 316L immersion 1 day	70.41	0.33	0.18	0.44	19.63	2.4	5.56	1.41

样品较深区域的 MnS，同样，在区域 2 中，出现少量的 MnS 也可能是由于类似的原因。在腐蚀环境中，316L 不锈钢表面会形成一层薄弱的钝化膜，但由于存在不规则的 MnS 夹杂物，钝化膜并不均匀，腐蚀离子（如 Cl⁻等）会优先吸附在夹杂物处，形成易溶的盐类或络合粒子，导致腐蚀坑的产生。

2.2 润湿性及耐腐蚀性

接触角是反应材料表面性能的重要参数,对于生物材料而言，疏水性表面阻止液体与材料接触，可以改善材料的耐腐蚀性^[12—13]，而良好的亲水性有利于材料表面的细胞生长^[14—15]。表 2 给出了浸泡不同时间 316L 不锈钢的接触角。结果显示，随着浸泡时间的延长，接触角变小，润湿性增强，表面能增加。316L 不锈钢在模拟体液中浸泡后，材料表面的羟基含量增加，改善了不锈钢的润湿性，此外，表面粗糙度等微结构的改变对不锈钢的润湿性也有影响。

表 2 316L 不锈钢在模拟体液中浸泡不同时间的接触角
Tab.2 Contact angle of 316L stainless steel for different immersion time in PBS simulated body solution

Samples	Untreated	Immersion 1 hour	Immersion 1 day	Immersion 1 week
Contact angle / (°)	96.3±0.02	86.8±0.00	75.2±0.05	58.1± 0.34

图 4 给出了 316L 不锈钢在模拟体液中浸泡不同时间的极化曲线，表 3 是相应的动电位极化参数。浸泡 1 h，自腐蚀电位、自腐蚀电流及极化电阻变化不大，材料的耐腐蚀性没有明显变化；但浸泡 1 d 后，自腐蚀电流增大一倍，极化电阻减小；而浸泡 1 周后，自腐蚀电流增到原来的 3 倍，极化电阻为原来的三分之一。表明浸泡 1 d 以后，材料表面的腐蚀速度增加，耐腐蚀性变差。

随着浸泡时间的延长，材料的润湿性增加，体液中腐蚀性离子与材料接触更加充分。材料表面因

存在不规则的 MnS 夹杂物，不锈钢表面点蚀不可避免，大量的腐蚀离子在点蚀区域与金属内部离子接触，导致腐蚀加剧，腐蚀速度增加。

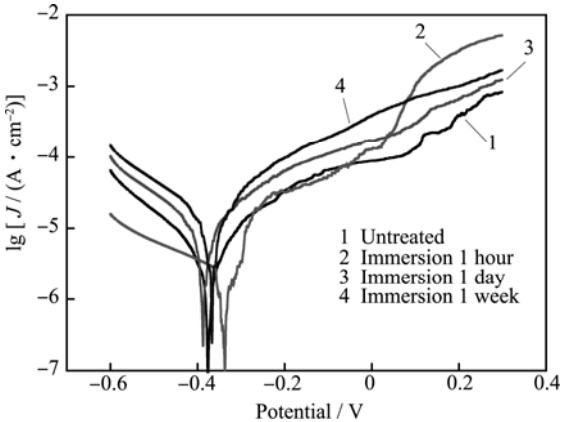


图 4 316L 不锈钢在模拟体液中浸泡不同时间的极化曲线
Fig. 4 Polarization plot of 316L stainless steel for different immersion time in PBS simulated body solution

表 3 316L 在模拟体液中不锈钢浸泡不同时间的动电位极化参数

Tab.3 Potentiodynamic parameters of 316L stainless steel for different immersion time in PBS simulated body solution

Samples	E_{corr} (vs. SCE)/V	$J_{corr}/(\mu A \cdot cm^{-2})$	$R_p/(k\Omega \cdot cm^{-2})$
Untreated	-0.376	5.870	6.702
Immersion 1 hour	-0.337	6.068	8.492
Immersion 1 day	-0.387	12.81	3.445
Immersion 1 week	-0.367	18.54	2.353

3 结语

- 1) 在模拟体液中，316L 不锈钢表面的腐蚀坑随浸泡时间的延长而增加，表面粗糙度增大，腐蚀坑大小、形状不规则，腐蚀坑内金属离子溶蚀严重。
- 2) 随浸泡时间的延长，316L 不锈钢与水的接触角减小，润湿性增强，表面能增加，材料的耐腐蚀性变差。
- 3) 316L 不锈钢表面 MnS 夹杂物的存在致使表层钝化膜不均匀，体液中腐蚀性离子(氯离子等)

与夹杂物优先接触,导致金属离子的溶解,点蚀的发生。

参考文献

- [1] KARIMI S, NICKCHI T, ALFANTAZI A M. Long-term Corrosion Investigation of AISI 316L, Co-28Cr-6Mo, and Ti-6Al-4V Alloys in Simulated Body Solutions[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(16): 6087—6096.
- [2] AL-MANGOUR B, DALLALA R, ZHIM F, et al. Fatigue Behavior of Annealed Cold-sprayed 316L Stainless Steel Coating for Biomedical Applications[J]. *Materials Letters*, 2013, 91: 352—355.
- [3] FU T, WEN C S, LU J, et al. Sol-gel Derived TiO₂ Coating on Plasma Nitrided 316L Stainless Steel[J]. *Vacuum*, 2012, 86(9): 1402—1407.
- [4] 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.
- [5] SHARIFNABI A, FATHI M H, EFTEKHARI Y B, et al. The Structural and Bio-corrosion Barrier Performance of Mg-substituted Fluorapatite Coating on 316L Stainless Steel Human Body Implant[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 288(1): 331—340.
- [6] GOPI D, RAMYA S, RAJESWARI D, et al. Development of Strontium and Magnesium Substituted Porous Hydroxyapatite/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Coating on Surgical Grade Stainless Steel and its Bioactivity on Osteoblast Cells[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2014, 114C(2): 234—240.
- [7] NOROUZI M, AFRASIABI G A. Corrosion Protection by Zirconia-based Thin Films Deposited by a Sol-gel Spin Coating Method[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(2): 2857—2861.
- [8] POURHASHEM S, AFSHAR A. Double Layer Bioglass-silica Coatings on 316L Stainless Steel by Sol-gel Method[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(1): 993—1000.
- [9] HABIBZADEH S, LI L, OMANOVIC S, et al. Biocompatibility of Ir/Ti-oxide Coatings: Interaction with Platelets, Endothelial and Smooth Muscle Cells[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 301: 530—538.
- [10] SALAHINEJAD E, HADIANFARD M J, MACDONALD D D, et al. A New Double-layer Sol-gel Coating to Improve the Corrosion Resistance of a Medical-grade Stainless Steel in a Simulated Body Fluid[J]. *Materials Letters*, 2013, 97(15): 162—165.
- [11] 张可敏, 杨大智, 邹建新, 等. 316L 不锈钢强流脉冲电子束表面改性研究 I. 表面选择净化及机理[J]. *金属学报*, 2007, 43(1): 64—70.
ZHANG Ke-min, YANG Da-zhi, Zou Jian-xin, et al. Surface Modification of 316L Stainless Steel by High Current Pulsed Electron Beam[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2007, 43(1): 64—70.
- [12] HOUMARD M, NUNES E H M, VASCONCELOS D C L, et al. Correlation Between Sol-gel Reactivity and Wettability of Silica Films Deposited on Stainless Steel[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 289(2): 218—223.
- [13] LATIFI A, IMANI M, KHORASANI M T, et al. Electrochemical and Chemical Methods for Improving Surface Characteristics of 316L Stainless Steel for Biomedical Applications[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 221(5): 1—12.
- [14] TALHA M, KUMAR S, BEHERA C K, et al. Effect of Cold Working on Biocompatibility of Ni-free High Nitrogen Austenitic Stainless Steels using Dalton's Lymphoma Cell Line[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2014, 35(1): 77—84.
- [15] PAULINE S A, RAJENDRAN N. Effect of Sr on the Bioactivity and Corrosion Resistance of Nanoporous Niobium Oxide Coating for Orthopaedic Applications[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2014, 36(7): 194—205.