工艺参数对离子束辅助沉积 TiN 薄膜性能的影响

李国明[1],孙世尧[2], 陈学群[1]
(1. 海军工程大学理学院化学与材料系,湖北 武汉 430033;2. 中国人民解放军第 161 医院,湖北 武汉 430033)

[摘 要] 为进一步提高牙科材料的生物相容性、耐磨性和耐腐蚀性能,将离子束辅助沉积制备 TiN 纳米薄膜技术引入到铁铬钼牙科材料的研究中,在 Fe-Cr-Mo 合金基体上制备了 TiN 薄膜。测定了表面膜层的显微硬度,在模拟口腔环境的溶液中,采用电化学方法,对经不同工艺参数沉积 TiN 薄膜的牙科用 Fe-Cr-Mo 合金的耐蚀性进行测试,并以未进行表面镀膜的 Fe-Cr-Mo 合金为对照。结果表明:经 TiN 镀膜处理的 Fe-Cr-Mo 软磁合金硬度明显增加,在口腔环境中的耐腐蚀性较未经表面镀膜处理的有明显提高。工艺参数不同,硬度增加的程度不同,耐蚀性差别也较大,当氮气流量为 1.5mL/min,溅射时间为 4h 时,得到的膜厚为 2μm,此时 TiN 膜硬度最高,在口腔溶液中耐腐蚀性最好。

[关键词] 铁铬钼软磁合金;离子束辅助沉积;显微硬度;耐蚀性;TiN 薄膜
[中图分类号]TG174.45 [文献标识码]A [文章编号]1001 - 3660(2008)06 - 0066 - 03

Effects of Film Forming Parameter on the Properties of Ion-beam Aiding Deposition TiN Thin Film

LI Guo-ming[1], *SUN Shi-yao*[2], *CHEN Xue-qun*[1]
(1. Materials and Chemistry Department of Science College, Naval Engineering University, Wuhan 430033, China;
2. No. 161 Hospital of the PLA. Wuhan 430010, China)

[**Abstract**] To improve the biocompatibility and abrasion resistance and corrosion resistance of the dentistry materials, the ion-beam assisted deposition (IBAD) method was introduced to the study on the dentistry Fe-Cr-Mo alloys. The thin TiN film was prepared on the substrate of dentistry Fe-Cr-Mo alloys using IBAD method. The hardness of the film was measured. In the simulated mouth solution, the corrosion resistance of this film was examined in terms of corrosion potential, corrosion current density, polarization resistance and dynamic polarization curves. The blank Fe-Cr-Mo alloys substrate was used as comparison group. The results show that Fe-Cr-Mo alloys with TiN film has higher hardness and better corrosion resistance than the alloys without IBAD treatment. The TiN film has different hardness and corrosion resistance according to different film forming parameters. In IBAD treatment, when the nitrogen flux rate is 1.5ml/min and the treating time is 4 hours, we can obtained the most abrasion resistant and corrosion resistant TiN thin film in the simulated mouth solution.

[**Key words**] Fe-Cr-Mo magnetism alloys; Ion-beam aiding deposition; Microhardness; Corrosion resistance; TiN film

0 引 言

口腔牙科修复技术中,磁性固位技术是近年来发展起来的一种修复体固位技术,现已成为改善口腔、颌面修复体固位的重要手段[1]。磁性附着体包括磁体和衔铁两部分,依靠两者间的磁吸力使义齿获得良好的固位与稳定。目前各国开发研制的磁性附着体均采用永磁体-软磁合金衔铁系统,制作衔铁的材料多为铁铬钼系软磁合金,它具有良好的磁性能和机械加工性能,而且有研究表明,它在口腔环境中的耐腐蚀性介于钴铬合金与镍铬合金之间[2-3],在口腔环境中的耐腐蚀性对附着体的应用效果有重要影响,是评估其可否用于临床的重要指标,如能进一步提高其耐腐蚀性,对于其在口腔中的长期应用具有重要意义。TiN 薄膜是当前研究最多、应用范围最广的一种减磨耐摩镀层。离子束辅助沉积(IBAD)技术最显著的优点是:1)低温或常温下合成;2)合成的薄膜非常致密;3)与基体的粘着力极强;4)对材料本体无影响、无附着问题;5)可靠性高,重复性好[4-7]。并且,这种膜层还具有耐磨性好和耐蚀性优异等特点[8-9]。这种处理技术如果能在医学上得到普及应用,必然会带来牙科医学的长足发展。

本试验将离子束辅助沉积(IBAD)制备 TiN 纳米薄膜技术引入到铁铬钼合金耐腐蚀性的研究中,以期进一步提高其耐磨性和耐腐蚀性。磁性附着体应用在口腔中时存在着一定程度的腐蚀现象,已经临床观察和基础实验研究证实,提高其耐腐蚀性能是在口腔中长期应用的重要保证[10]。

[收稿日期]2008 - 07 - 23
[作者简介]李国明(1972 -),男,湖北武汉人,博士,主要从事金属腐蚀与防护和电化学的相关研究。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

铁铬钼棒材来源于 161 医院，为 Z-1、Z-2 型磁性附着体的衔铁软磁合金 Fe-16Cr-2Mo。所有试件制备成直径 8mm × 厚 4mm 的圆片，试样的测试面用 200#、400#、600#、1 000#金相砂纸逐级磨光，共制备 16 枚。试验组试件表面应用 IBAD 制备 TiN 纳米薄膜，氩气流量 20mL/min，钛靶纯度为 99.9%，界面制备时轰击能量为 40keV，工作气压 0.1Pa，磁性溅射功率 300W，沉积过程中辅助离子束能量为 600eV，选择不同氮气流量及溅射时间等工艺参数制备 3 组试件。

1.2 试验方法

试验介质采用国际标准人工唾液配方，其组分如下：0.260g/L Na_2HPO_4、0.700g/L NaCl、0.330g/L KSCN、0.200g/L KH_2PO_4、1.500g/L $NaHCO_3$、1.200g/L KCl。人工唾液的配制在无菌操作条件下完成。介质 pH 值为 6.65 ± 0.01，试验温度为 (25 ± 1)℃。电化学试验在 M283 恒电位仪上进行，用 M352 软件进行数据处理，动电位扫描速度为 20mV/min。线性极化试验电位扫描区间为 (E_{corr} ± 20) mV，扫描速度为 1mV/s。用光学显微镜对试验前后试样的表面形貌进行观察，将试样磨抛后在读数显微镜下观察样品的截面并同时测量膜层的厚度，采用 HXS-1000 型显微硬度计测量表面膜的硬度。

2 试验结果与讨论

2.1 工艺参数对 TiN 薄膜形貌的影响

采用离子束辅助沉积法，在氩气流量一定的情况下，控制氮气流量和溅射时间，具体参数如表 1 所示，在牙科材料基体上制备了 3 种不同厚度和颜色的 TiN 薄膜，可以看到，随着氮气流量的增加，TiN 颜色由金黄色变成紫色。根据文献[11-13]的报道，随着氮分压的增大，膜层的成分依次变化是 Ti→Ti_2N→TiN，颜色依次变化是银白→淡黄→金黄→红黄→褐色，可见这里的结果与文献的报道是一致的。当镀膜时间增加时，膜层厚度相应也增加。对沉积的膜层在光学显微镜下观察发现，增加镀膜时间，膜层的完整性也增加，由图 1 可以看出，虽然 2#氮气流量和 3#相同，但由于 3#溅射的时间较长，因此其表面膜较厚，表面无缺陷，而 2#处理的时间只有 3#的一半，表面膜较薄，因此表面有较多的缺陷，缺陷处未沉积上 TiN 而呈现银白色。

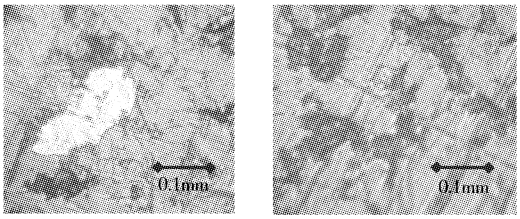
表 1 试验材料及其制备工艺参数

Table 1 Testing materials and the preparation methods and parameters

试件编号	氮气流量 /(mL · min^{-1})	溅射时间 /h	膜厚 /μm	表面颜色
1#	4	2	1.0	紫色
2#	1.5	2	1.0	金黄
3#	1.5	4	2.0	金黄
4#		未镀膜		

2.2 工艺参数对 TiN 薄膜显微硬度的影响

采用 HXS-1000 型显微硬度计，对不同工艺参数所得的 TiN 薄膜的硬度进行测量，结果如表 2 所示。可以看到，处理工艺不同，膜层的硬度有很大差别，氮气流量不同，表面硬度的差别不大，而当溅射时间由 2h 提高到 4h 时，表面的硬度提高了约 50%。在所有情况下，镀膜试样的硬度都比未处理试样的硬度明显提高。由此也可看出，当其应用于牙科材料时，耐磨性必然大大提高。



a 2# b 3#

图 1 TiN 膜的微观形貌

Figure 1 Micrographs of the TiN film

表 2 不同 TiN 镀膜工艺下试样的表面硬度

Table 2 Surface hardness of the sample with different TiN film forming parameters

试件编号	1#	2#	3#	4#
硬度 HV	914.2	1 045.5	1 498.4	606.7

2.3 工艺参数对 TiN 薄膜在口腔模拟溶液中耐蚀性的影响

图 2 为经不同处理后的 4 个试样在人工唾液中自然浸泡时自腐蚀电位随时间的变化关系。可以看出，表面镀膜试样的电位明显高于未镀膜试样，经过 1h 后均较稳定。3#试样的电位明显高于其它 3 个试样，这主要是由于 3#试样的表层 TiN 膜较厚，其完整性较好，可以很好地覆盖基体，因此可以看到，它在口腔溶液中浸泡时电位可以很快稳定。而 1#和 2#试样由于溅射时间较短，膜层较薄，表面膜有较多的缺陷，从而形成基体合金和 TiN 之间的电偶作用，而且膜层的缺陷面积较小，使暴露的基体合金面积也小，从而形成大阴极小阳极效应，加速膜层缺陷处基体在口腔溶液中的活化，并且使活化作用不断加强，从而使得自腐蚀电位不断降低。

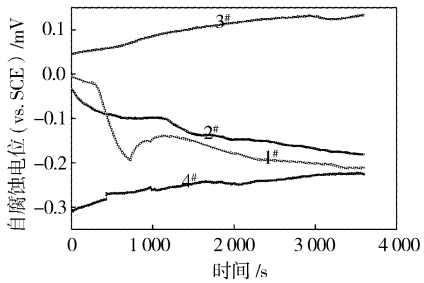


图 2 试样在人工唾液中的自腐蚀电位

Figure 2 Corrosion potential of the sample in the simulated mouth solution

图 3 为 4 组试样在人工唾液中的动电位极化曲线，可以看出每组试样均有 1 个钝化区，经镀膜处理的试样钝化区较宽，且维钝电流较未镀膜试样小，表面镀膜试样的钝化性能明显优于未镀膜试样。经表面镀膜处理的试样中，2#和 3#样品的维钝电流相差不大，但 3#样品的击破电位比 2#样品高，且 2#样品和 3#样品的耐蚀性明显优于 1#样品，这也说明当氮气流量较大时，

TiN 膜层中 N 的含量增加,使膜层的耐蚀性下降[11]。

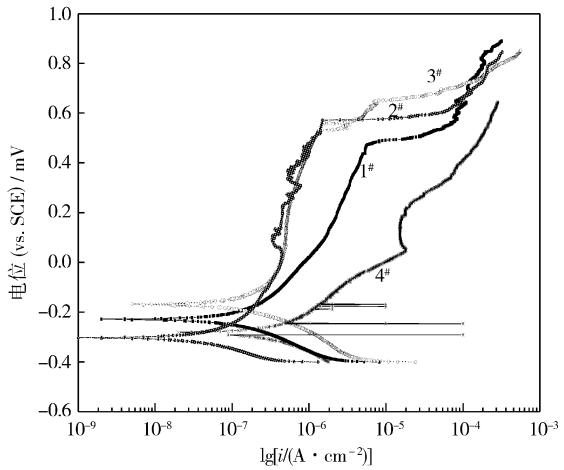


图 3 4 种材料在人工唾液中的极化曲线

Figure 3 Potentiodynamic polarization plots of the materials in simulated mouth solutions

利用线性极化法测得 4 种试样的腐蚀电流密度、极化电阻、腐蚀速率,每组间均有显著差异,表面镀膜试样的极化电阻明显高于未镀膜试样,腐蚀电流密度及腐蚀速率明显低于未镀膜试样(表 3)。且镀膜时间越长,氮气流量越小,试样的极化电阻越大,镀层的耐蚀性越好。这一结果与动电位扫描结果有很好的对应性。

表 3 4 种材料在人工唾液中的腐蚀电流密度、极化电阻和腐蚀速率

Table 3 Corrosion current density and polarization resistance and corrosion rate of the materials in the simulated mouth solutions

试件编号	自腐蚀电流密度 /(nA · cm^{-2})	极化电阻/kΩ	腐蚀速率 /(mm · a^{-1})
1#	514	83.2	0.239×10^{-3}
2#	219	254.6	0.101×10^{-3}
3#	200	289.5	0.096×10^{-3}
4#	719	67.5	0.315×10^{-3}

处理时间不同、氮气流量不同,所得的 TiN 薄膜的结构和厚度有很大的区别[12-13]。氮气流量较大时,将使 N 的含量增加,膜层空位和缺陷增多,从而会降低其耐蚀性。如 1# 样品处理时,由于氮气流量较大,因此膜中氮元素的含量比 2# 样品和 3# 样品都要高,而 Ti 的含量要低,这种膜的结构和成分上的差异,使得其在人工唾液中的钝化性能降低,因此耐蚀性也较差。当处理的时间不同时,膜层厚度对耐蚀性影响也很大,由于 1# 和 2# 样品处理时间比 3# 样品短,因此表面膜不完整,缺陷处相对于膜完整处成为阳极,形成大阴极小阳极的状况,因此使其耐蚀性有所降低。

TiN 镀膜层另外一个显著的优点在于其高耐磨性,试验结果也较好地反应了这一特点,这对于牙科材料来说是相当重要的,另外 TiN 的生物相容性也优于铁基牙科材料,从某种意义上来说,本研究为临床进一步提高 Fe-Cr-Mo 合金的耐腐蚀性和进一步应用提供了新的手段。

3 结 论

1) 工艺参数对 TiN 膜层的硬度和耐蚀性有较大影响,本研究中当氮气流量为 1.5mL/min、溅射时间为 4h 时,所得样品表面无缺陷,表面膜为金黄色,膜厚均匀,为 2μm,其硬度最高,耐磨性最好,在口腔环境中的耐蚀性也最好。

2) 本研究为临床进一步提高铁铬钼合金的耐腐蚀性提供了新的手段。

[参 考 文 献]

[1] 徐君伍. 口腔修复理论与临床[M]. 北京:人民卫生出版社,1999. 551-553

[2] 赵铱民,陈文. 齿科用铁铬钼软磁合金耐腐蚀性的电化学方法测定[J]. 中华口腔医学杂志,1994,29(2):119-121

[3] 裘松波,曹风华,孙占波,等. 动电位极化技术在口腔修复材料腐蚀测定中的应用[J]. 第三军医大学学报,2001,23(2):227-229

[4] 刘永辉. 金属腐蚀学原理[M]. 北京:航空工业出版社,1993. 58-63

[5] 柳襄怀,李昌荣,郑志宏,等. 离子束薄膜合成及其应用[J]. 功能材料与器件学报,2001,7(2):113-115

[6] Moberg L E. Electrochemical properties of corroded amalgams[J]. Scand. Dent. Res, 1987,95(3):441-444

[7] Von Fraunhofer J A. Effects of fusedring antibiotic on metallic corrosion[J]. J. Biomed Eng, 1991, 13(3): 424-428

[8] 胡祖光. 离子镀 TiN/Ti(CN)多层涂层的力学性能与切削性能[J]. 表面技术, 2004,33(6):63-66

[9] 梁成浩. 离子镀 TiN 膜耐孔蚀性研究[J]. 表面技术, 1994,23(5):206-210

[10] 森户光彦,长谷川钦司,平野进,等. 磁性アタッチメント用キ-パの臨床的观察[J]. 日本磁気歯科学会雑誌, 1996,5(1):45-50

[11] 费跃. 磁控溅射镀 TiN 工艺分析[J]. 真空,1990,27(4):52-57

[12] 李晓青. 氮分压对多弧离子镀 TiN 层相结构及性能影响的研究[J]. 真空,1990,27(3):1-5

[13] 刘雄飞,涂国辉. 工艺参数对磁控溅射 TiN 膜成分影响的研究[J]. 真空科学与技术学报,1999,19(3):22-24

徐滨士院士参观《表面技术》展位

由中国机械工程学会表面工程分会主办的“第七届全国表面工程学术会议暨第二届表面工程青年学术论坛”于 2008 年 10 月 11 日在武汉隆重召开。大会主题是:中国表面工程发展的创新与挑战。会议由中国机械工程学会表面工程分会主任委员徐可为教授主持,武汉材料保护研究所所长顾卡丽研究员代表中国机械工程学会表面工程分会秘书处挂靠单位和此次会议协办单位致欢迎词。中国机械工程学会副秘书长王瑞刚教授、中国机械工业联合会执行副会长朱森第教授、装甲兵工程学院徐滨士院士、华中科技大学崔昆院士以及武汉市科协副主席张太玲等领导出席了会议开幕式。来自全国各地大专院校、科研院所、厂矿企业的专家、学者、企业家、科研和工程技术人员等共计近 300 人参加了会议。

《表面技术》杂志在此次会议精心布置了展位,更加广泛地宣传杂志,进一步提高了杂志的知名度和影响力。参展期间,装甲兵工程学院徐滨士院士参观了《表面技术》展位,称赞杂志办得好,并与编辑部人员亲切合影。