

ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG CHỐNG ĂN MÒN CỦA MÀNG (Ti, Cr)N ĐƯỢC CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP HỒ QUANG CATHOD (arc-PVD) TRÊN NỀN THÉP SS304

VŨ VĂN HUY⁽¹⁾, RODIONOV N. B.⁽²⁾, ĐOÀN THANH VÂN⁽¹⁾, NGUYỄN VĂN THÀNH⁽³⁾, NGÔ THANH BÌNH⁽¹⁾, LÊ NGỌC QUYÊN⁽⁴⁾, HOÀNG THANH LONG⁽¹⁾, NGUYỄN VĂN HINH⁽⁵⁾

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Theo Tổ chức Y tế Thế giới, dân số toàn cầu từ 60 tuổi trở lên được dự đoán sẽ đạt 2 tỷ vào năm 2050. Già hóa dân số dẫn đến sự gia tăng các bệnh liên quan đến loãng xương, gãy xương, viêm khớp đòi hỏi phải sử dụng các thiết bị cấy ghép chỉnh hình (Orthopedic implants) để thay thế khớp, xương hoặc nâng đỡ xương bị tổn thương, đây là một trong các nguyên nhân thúc đẩy ngành công nghiệp chế tạo implant chỉnh hình phát triển. Theo báo cáo nghiên cứu gần đây thị trường implant chỉnh hình toàn cầu năm 2019 đạt khoảng 50,6 tỷ USD. Thị trường dự kiến có mức tăng trưởng vào 5,48% và sẽ vượt qua 73,5 tỷ USD vào năm 2026 [1]. Các công ty hàng đầu trên thị trường là Wright Medical Group NV, CONMED Corporation, Johnson & Johnson (DePuy Synthes), Zimmer Biomet. Ở Việt Nam số lượng các ca phẫu thuật chấn thương chỉnh hình cũng tăng nhanh, nhu cầu sử dụng vật liệu y sinh lớn, chỉ riêng ở TP Hồ Chí Minh và Hà Nội hàng năm sử dụng 6000 bộ nẹp vít xương làm phương tiện kết xương [2]. Tuy nhiên phần lớn các loại nẹp xương dùng trong bệnh viện đa phần đều phải nhập ngoại, một số ít sản xuất trong nước nhưng tính tương thích sinh học còn thấp [3-4].

Cùng với sự phát triển của ngành chế tạo implant chỉnh hình là sự gia tăng số lượng các ca biến chứng liên quan đến nhiễm trùng sau phẫu thuật, dị ứng, đào thải implant và các vấn đề liên quan độc tính do ion kim loại và mảnh vỡ thoát ra từ implant [5]. Điều này làm cho việc nghiên cứu, sản xuất vật liệu mới trong lĩnh vực implant diễn ra liên tục, trong đó nâng cao khả năng tương thích sinh học và cơ tính bề mặt implant bằng các loại màng phủ từ compozit, gốm, phát phát canxi đã được ứng dụng lên các dòng implant mới và còn nhiều tiềm năng phát triển trong tương lai [2].

Nẹp, vít xương được chế tạo chủ yếu từ hợp kim titan (Ti6Al4V, Ti6Al7Nb) và thép không gỉ (304L, 316L). Hợp kim titan có khả năng chống ăn mòn cao, tính tương thích cơ học tốt với xương và tính tương đồng sinh học tốt, đây là vật liệu thích hợp dùng cho ngành chấn thương chỉnh hình. Tuy nhiên các bộ nẹp, vít xương từ hợp kim titan có giá thành cao. Các implant kết xương được chế tạo từ thép không gỉ có giá thành vừa phải, phù hợp với điều kiện kinh tế của Việt Nam. Tuy nhiên các implant này chỉ thích hợp nếu thời gian để trong cơ thể không quá lâu, bên cạnh đó dưới tác dụng của dịch cơ thể người chúng bị ăn mòn và có thể giải phóng các ion độc hại như (Cr^{3+} , Ni^{2+}) gây độc tế bào, dị ứng và đào thải implant. Theo thống kê thì từ 10-15% dân số có phản ứng phản vệ với các ion kim loại, vì vậy sự giải phóng ion từ các implant là nguyên nhân chính dẫn đến khoảng 60% implant cấy ghép hoạt động không ổn định [6].

Trong khoảng 15 năm trở lại đây, các kết quả thử nghiệm lâm sàng cho thấy lớp phủ TiN, CrN có khả năng chống ăn mòn tốt và tính tương thích sinh học cao. TiN, CrN đã được ứng dụng để phủ trên các chi tiết, thiết bị ốc vít chế tạo bằng thép không gỉ dùng trong sửa chữa, cấy ghép chỉnh hình đầu gối, xương hông và nẹp vít xương [7]. Hãng Johnson & Johnson của Mỹ đi đầu trong ứng dụng công nghệ bốc bay để phủ TiN, CrN lên nẹp vít xương, các sản phẩm của hãng đã và đang được ứng dụng tại Việt Nam và các nước trên thế giới.

Nghiên cứu chỉ ra rằng các lớp phủ đa lớp giúp tăng khả năng chống ăn mòn và hạn chế sự xâm nhập các ion kim loại vào cơ thể con người. Các lớp phủ đa lớp được phát triển chủ yếu theo nguyên tắc giảm dần độ cứng từ ngoài vào trong, điều này giúp cải thiện mô đun đàn hồi; chống lại ứng suất và biến dạng cơ học; tăng độ bám dính với nền; kết hợp được các đặc tính tốt của từng loại lớp phủ [8-9]. Vì vậy nghiên cứu, chế tạo lớp phủ đa lớp lên vít, nẹp xương để tăng khả năng chống ăn mòn, tính tương thích sinh học và hạn chế sự rửa trôi các ion kim loại vật liệu nền là hướng đi mới, có tính khả thi cao.

Nghiên cứu của M. Ben Daia và cộng sự [10] đã chế tạo màng đa lớp Ti/TiN được cấu tạo từ nhiều lớp con (Ti+TiN) có chiều dày từ 2,5 nm đến 20 nm bằng phương pháp phun xạ phản ứng trên nền silicon, và nhận thấy độ cứng lớp compozit tăng khi chiều dày các lớp con giảm. Và lớp compozit đạt độ cứng lớn nhất khi chiều dày lớp con 2,5 nm. Nghiên cứu của N.D. Nam và cộng sự [11] đã tiến hành so sánh các màng đa lớp Ti/TiN, Cr/TiN, Ti/CrN, Cr/CrN được chế tạo bằng phương pháp phun xạ phản ứng RF trên nền thép 316L với các tỷ lệ các lớp con là 3:7 và ghi nhận màng Cr/CrN có hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn cao nhất (99,99%). Nghiên cứu của Q. Yang và cộng sự [12] đã lắng đọng màng Ti/CrN/TiN trên nền hợp kim titan Ti-6Al-4V sử dụng DC magnetron. Phân tích nhiễu xạ tia X cho thấy màng phát triển theo 2 hướng chính là (111) và (200), trong đó màng có định hướng ưu tiên (200) thì có độ cứng lớn hơn. Nghiên cứu của M. Herranen và cộng sự [13] đã chế tạo màng đa lớp Ti/TiN bằng phương pháp mạ ion và ghi nhận thấy khả năng chống ăn mòn của lớp phủ tăng khi dùng lớp con có độ dày lớn. Ngoài ra trong các nghiên cứu [14-15] cũng ghi nhận sự gia tăng cơ tính cũng như khả năng chống ăn mòn của màng Ti/TiN của cấu trúc đa lớp compozit. Sự xen kẽ của các lớp Ti giúp hạn chế sự hình thành của cấu trúc cột của màng TiN [11-16].

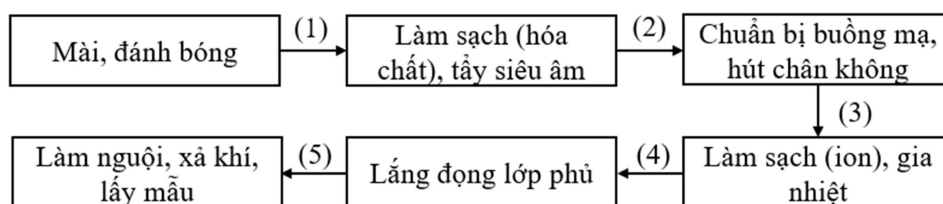
Như vậy, cấu trúc compozit đa lớp của màng TiN, CrN giúp cải thiện màng cơ tính cũng như khả năng chống ăn mòn của vật liệu, tuy nhiên chưa có nghiên cứu nào đánh giá khả năng chống ăn mòn của màng đa lớp được cấu tạo từ nhiều loại vật liệu như Ti, TiN, CrN trên nền thép không gỉ (304 hoặc 316L), vì vậy nghiên cứu này tập trung vào chế tạo và đánh giá, so sánh khả năng bảo vệ ăn mòn của lớp phủ có cấu trúc compozit đa lớp đa thành phần (TiN/CrN/Ti, CrN/TiN/Ti), đa lớp đơn thành phần (TiN/Ti, CrN/Ti) và đơn lớp (TiN/Ti) trên nền thép SS304.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Chuẩn bị vật liệu

Trong nghiên cứu, các lớp phủ TiN, CrN được lắng đọng trên thiết bị Dreva Arc 400-VTD tại Trung tâm Quang-Điện tử, Viện Ứng dụng Công nghệ. Dreva Arc 400-VTD là hệ thống dùng chế tạo các lớp phủ bằng phương pháp hồ quang cathod với thể tích buồng $\Phi 400 \times 400$ mm, chân không có thể đạt $6,10^{-5}$ mbar, công suất cấp đến 3 kW, thiên áp để đến 1200 V. Hệ thống được trang bị 3 đầu hồ quang AS65M cách đều nhau với góc 120° gần bia kích thước $\Phi 65$ mm $\times$ 15 mm. Bia được che kín bằng gốm và màn chắn tĩnh điện để ngăn điểm hồ quang di chuyển ra khỏi bề mặt bia. Dưới bia có hệ thống làm mát tuần hoàn giúp cho bề mặt bia trong quá trình phóng điện hồ quang không bị nung nóng với nhiệt độ quá cao.

Quy trình chế tạo các lớp phủ cứng bằng phương pháp hồ quang chân không bao gồm các bước như trong hình 1.



Hình 1. Quy trình chế tạo lớp phủ

(1) Mài, đánh bóng: Mẫu thép 304 kích thước $\Phi 14 \times 1,5$ mm, $15 \times 10 \times 1,5$ mm được mài bằng giấy nhám kích thước hạt từ 3 ÷ 50 μ m, tương ứng với các loại giấy nhám: P120, P180, P240, P320, P400, P600, P800, P1000, P1200, P1500, P2000, P2500 (ISO 6344), sau đó được đánh bóng bằng đĩa ni kết hợp bột kim cương (1 μ m) đến khi bề mặt sáng, bóng gương. Công đoạn mài, đánh bóng mẫu được thực hiện trên máy LECO SPECTRUM SS1100 (Chi Nhánh Phía Nam/Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga).

(2) Làm sạch (hóa chất), tẩy siêu âm: Mẫu sau khi mài đánh bóng được làm sạch dầu mỡ bằng axeton, và tẩy siêu âm trong bồn BANDELIN.

(3) Chuẩn bị buồng mạ, hút chân không: Mẫu sau khi làm sạch được gá trên bàn quay, cách tâm bia 70 mm, tâm bia cao hơn mẫu 60 mm, mẫu cách hollow cathod 179 mm. Sau đó tiến hành hút chân không buồng mạ đến áp suất 1×10^{-4} mbar.

(4) Làm sạch (ion), gia nhiệt: Thiết bị Dreva Arc 400 được trang bị nguồn hollow cathod cho mục đích gia nhiệt và làm sạch chi tiết.

- Gia nhiệt: Khi chân không buồng đạt dưới 10^{-4} mbar cấp dòng điện 100 A, điện áp 13 V cho dây điện trở vonfam trong cathod rỗng, khi nhiệt độ dây điện trở đạt 1300°C cathod rỗng phát xạ electron. Sử dụng electron để gia nhiệt chi tiết: Lưu lượng khí Ar = 52 $\text{cm}^3/\text{phút}$ được đưa vào buồng chân không qua ống cathod rỗng. Cấp dòng điện 120 A, điện áp 13 V duy trì plasma và phát xạ trong cathod rỗng trong 15 phút (tương ứng nhiệt độ đến 200°C). Đặt thiên áp để -200 V trong quá trình gia nhiệt. Cathod rỗng được môi tạo ra plasma và tự duy trì phát xạ electron, electron và ion trong plasma bắn tới và gia nhiệt chi tiết.

- Làm sạch: Các ion từ cathod rỗng phun xạ trên bề mặt chi tiết loại bỏ các lớp hấp thụ và lớp mỏng vật liệu trên bề mặt đế. Lưu lượng khí Ar = 11 cm³/phút được đưa vào buồng chân không qua ống cathod rỗng. Cấp dòng điện 120 A, điện áp 13 V duy trì plasma và phát xạ trong cathod rỗng trong 5 phút, nhiệt độ để đạt 300°C. Đặt thiên áp để -200 V trong quá trình làm sạch, độ chân không buồng đạt $2,5 \times 10^{-3}$ mbar.

(5) Lắng đọng lớp phủ:

(6) Làm nguội, xả khí và lấy mẫu: Dừng lắng đọng, áp suất buồng giảm xuống $6,3 \times 10^{-5}$, làm nguội tự nhiên trong 30 phút, xả khí và lấy mẫu.

2.2. Kiểm tra đặc điểm màng

Độ dày màng được đo bằng kính SEM (FE SEM S4800, Trung tâm nghiên cứu triển khai Khu công nghệ cao) trên mặt cắt ngang mẫu sau khi mài và đánh bóng. Cấu trúc pha được phân tích bằng nhiễu xạ tia X (X PANalytical Empyrean, Chi cục Kiểm định Hải Quan 3) sử dụng bức xạ CuK α tốc độ quét (2 θ /s) là 0,03°/s. Cấu trúc bề mặt, độ nhám được quan sát, xác định bằng kính quang laser (Microscope OLS5100-SAF, Công Ty TNHH Kỹ Thuật TBB). Độ bám dính màng với nền được kiểm tra theo tiêu chuẩn ISO 26443:2008 (E) sử dụng máy đo độ cứng Rockwell (Rockwell Analog, Phòng thí nghiệm Kim loại và Hợp kim, Trường Đại học Bách Khoa - ĐHQG TP.HCM) để tạo vết lõm và kính hiển vi soi ngược (Leica DMI8, Chi nhánh Phía Nam, Trung tâm Nhiệt đới Việt-Nga) để soi vết nứt theo độ phóng đại 10X÷20X.

2.3. Thử nghiệm điện hóa

Đo đường cong phân cực theo phương pháp thế động (potentiodynamic) trong dung dịch NaCl 3,5% được thực hiện trên thiết bị Autolab Metrohm PGSTAT302N (Phòng Độ bền Nhiệt đới, Chi nhánh Phía Nam, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga) với hệ 3 điện cực: Điện cực làm việc WE (thép không gỉ được phủ màng TiN, CrN), điện cực so sánh RE (AgCl trong KCl bão hòa), điện cực đối (Pt). Khoảng thế quét từ -1÷1 V với tốc độ quét 5 mV/s. Thời gian ngâm mẫu 300 giây.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Thông số lắng đọng 05 loại màng (ký hiệu M1÷M5) được trình bày trong bảng 1-2, các màng có chiều dày 2300 nm, trong đó:

M1: Cấu trúc gồm 01 lớp bám dính Ti (50 nm) và 01 lớp TiN (2250 nm);

M2: Cấu trúc gồm 10 lớp con, mỗi lớp con gồm 01 lớp Ti (30 nm) và 01 lớp TiN (200 nm);

M3: Cấu trúc gồm 10 lớp con, mỗi lớp con gồm 01 lớp Ti (30 nm) và 01 lớp CrN (200 nm);

M4: Cấu trúc gồm 10 lớp con, mỗi lớp con gồm 01 lớp Ti (30 nm), 01 lớp CrN (100 nm) và 01 lớp TiN (100 nm);

M5: Cấu trúc gồm 10 lớp con, mỗi lớp con gồm 01 lớp Ti (30 nm), 01 lớp TiN (100 nm) và 01 lớp CrN (100 nm).

Bảng 1. Thông số lắng đọng màng

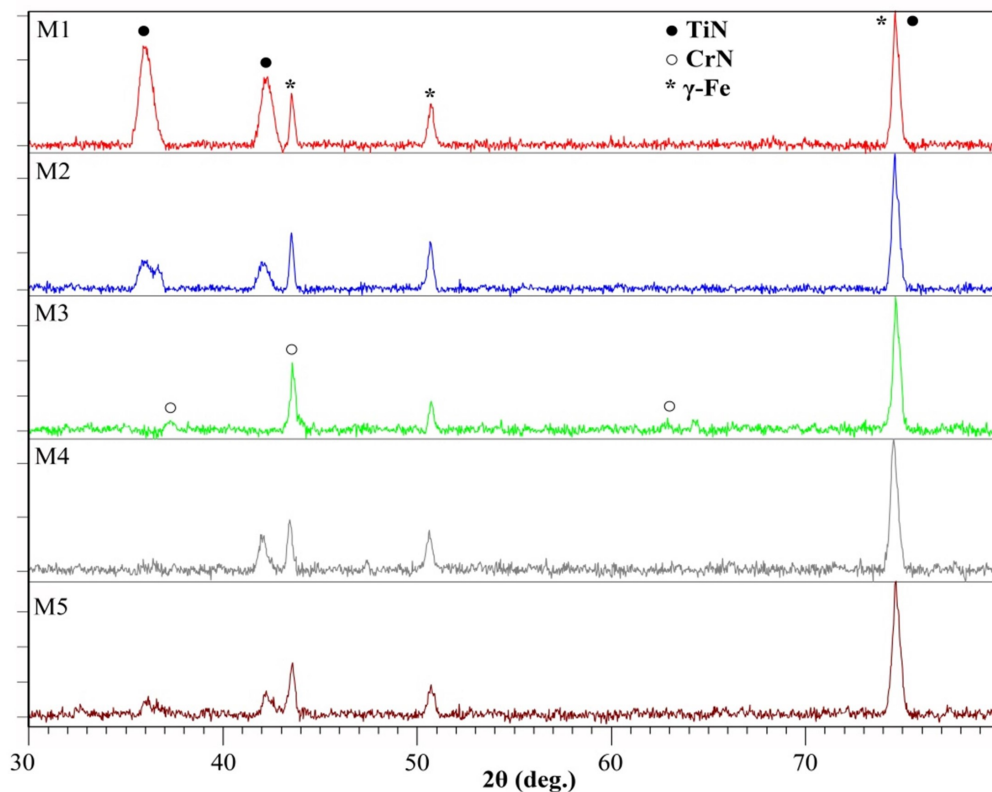
Loại màng	Bia	Áp suất, mbar	Ar, sccm	N ₂ , sccm	Điện áp hồ quang, V	Dòng hồ quang, A	Thiên áp đế, V	Nhiệt độ đế, °C
Ti	Ti (99,95%)	$2,5 \times 10^{-2}$	11	0	20	60	-100	200
TiN	Ti (99,95%)	$2,5 \times 10^{-2}$	11	250	20	60	-100	200
Cr	Cr (99,95%)	$2,5 \times 10^{-2}$	11	0	20	60	-100	200
CrN	Cr (99,95%)	$2,5 \times 10^{-2}$	11	250	20	60	-100	200

Bảng 2. Thông số màng chế tạo

Kí hiệu	Nền thép	Lớp màng	Chiều dày (nm)	Số lớp	Tổng chiều dày màng (nm)	Số mẫu		
						Φ14 ×3 (1,2) mm	50×50 ×3 (1,2) mm	15×10×3 (1,2) mm
M1	304	TiN/Ti	2250/50	1	2300	3	4	2
M2	304	TiN/Ti	200/30	10	2300	3	4	3
M3	304	CrN/Ti	200/30	10	2300	3	4	3
M4	304	TiN/CrN/Ti	100/100/30	10	2300	3	4	4
M5	304	CrN/TiN/Ti	100/100/30	10	2300	3	4	4

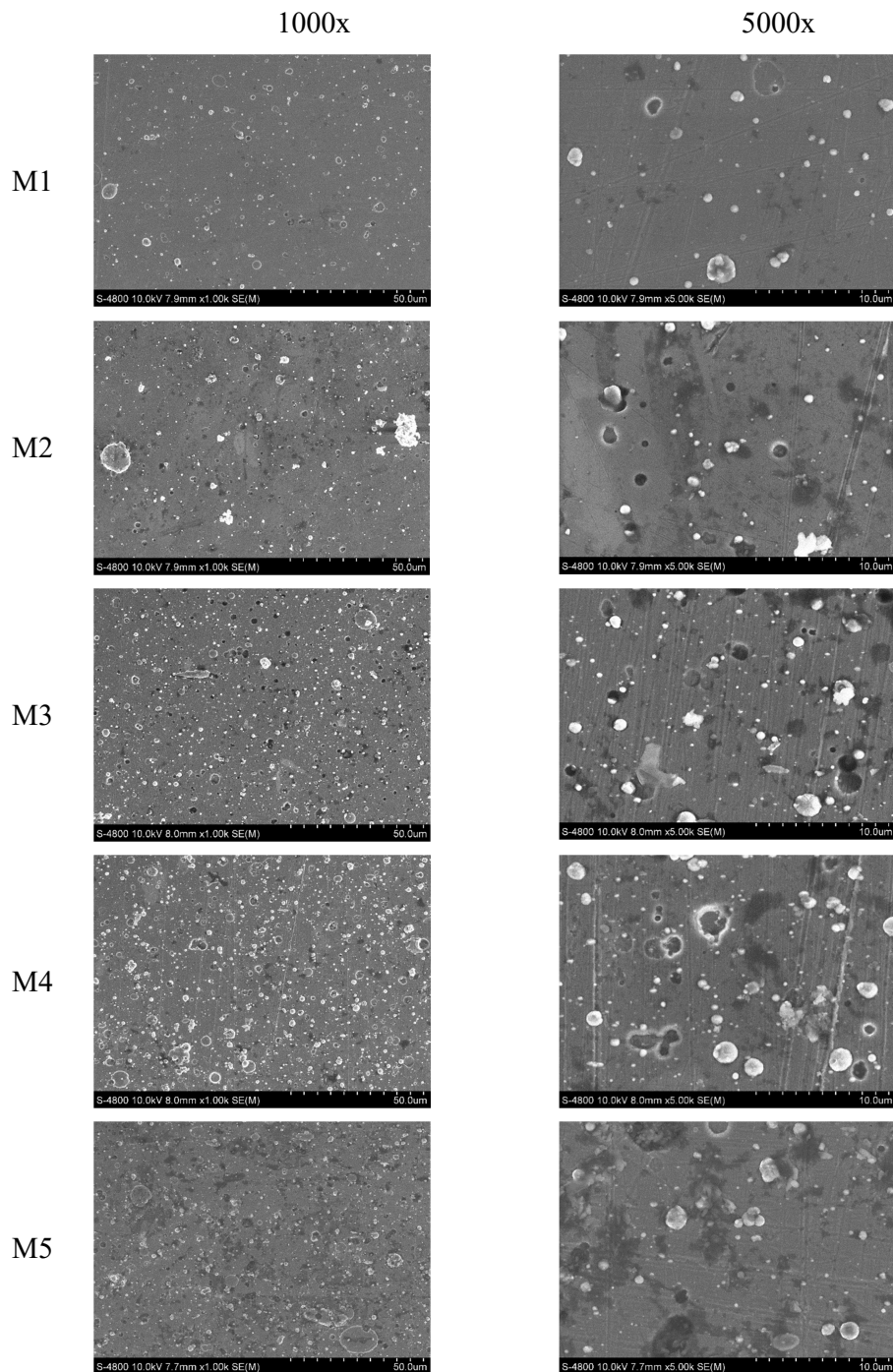
Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu M1÷M5 được trình bày trên hình 2. Các mẫu M1÷M5 có chiều dày trung bình đạt 2300 nm, tia X đi xuyên qua lớp phủ đến nền thép SUS304, vì vậy ngoài các đỉnh đặc trưng cho TiN, CrN xuất hiện các đỉnh của γ -Fe ở 43,61°; 50,79°; 74,68° (COD 96-901-5072). Mẫu đơn lớp TiN (M1) có cấu trúc gồm một lớp bám dính Ti (50 nm) + lớp TiN (2250 nm), vì vậy đỉnh nhiễu xạ của TiN ở các góc 36,68°; 42,61°; 71,4° (COD 96-101-1100) có cường độ cao hơn so với các mẫu M2, M4, M5 và có định hướng ưu tiên (111). Và ở mẫu M4, M5 khi sử dụng cấu trúc đa lớp, đa thành phần (TiN, CrN, Ti) ghi nhận đỉnh nhiễu xạ ở góc 36,68° với cường độ thấp, màng chuyển định hướng ưu tiên từ (111) sang (200). Mẫu M3 có cấu trúc đơn thành phần đa lớp, được tạo thành từ nhiều lớp con Ti (30 nm) và CrN (200 nm), màng có định hướng (200), trên phổ ghi nhận các đỉnh đặc trưng của CrN ở các góc: 37,56°; 43,64°; 63,43°. Kết quả trên cho thấy sử dụng các cấu trúc đa lớp giúp chuyển định hướng ưu tiên từ (111) sang (200), đây là hướng giúp tăng độ cứng, modun đàn hồi cho màng [10].

Quan sát hình ảnh SEM bề mặt (hình 3-4; bảng 3-4) của các mẫu sau khi phủ, ghi nhận sự xuất hiện của nhiều hạt “macro” (peaks) và các lỗ (valley) với kích thước khác nhau (0,1-1 μm) phân bố đều trên bề mặt. Các hạt này tạo thành do sự “bùng nổ” vật chất hoặc áp suất plasma trong điểm cực âm (cathode spot) lên kim loại nóng chảy. Quá trình này là không thể tránh khỏi đối với phương pháp hồ quang cathod, có thể hạn chế sự tích tụ của chúng lên bề mặt vật liệu phủ bằng sử dụng từ trường hay tấm lọc [18]. Còn các lỗ hình thành do sự bong tróc hạt “macro” ra khỏi bề mặt vật liệu.

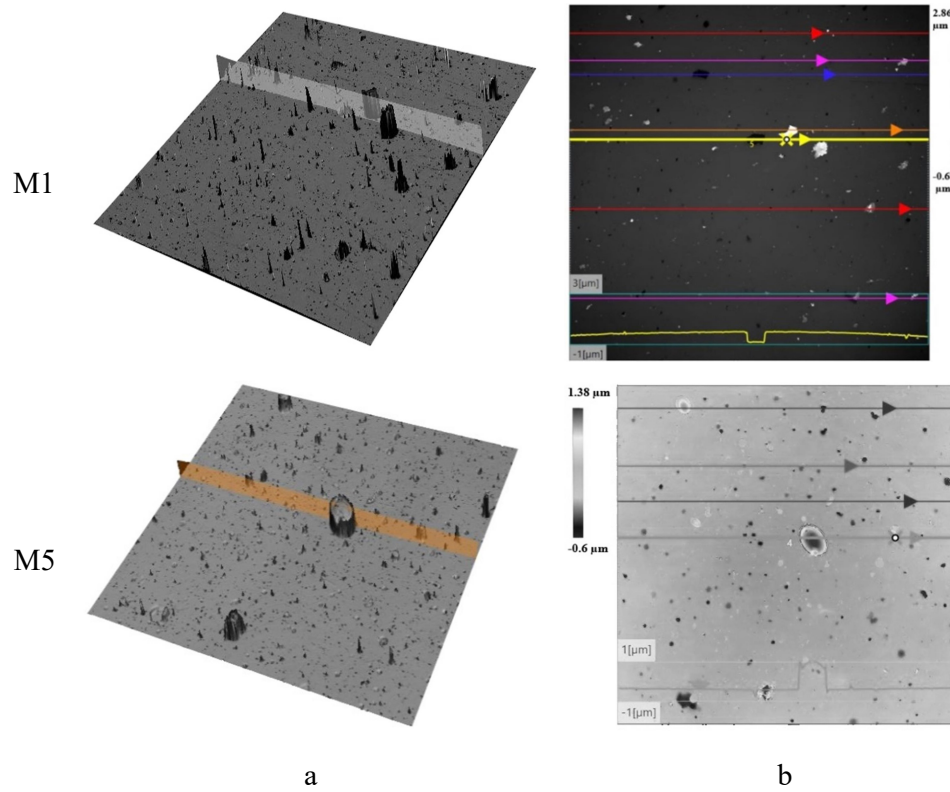


Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X của các lớp phủ chế tạo được

Nhìn chung các mẫu đơn lớp, đơn nguyên tố M1 (TiN/Ti) có chất lượng tốt nhất, bề mặt mịn, có độ đồng nhất cao, độ nhám bề mặt trong khoảng $R_a = 0,08 \div 0,1 \mu\text{m}$. Các mẫu đa lớp M2÷M5 có chất lượng bề mặt thấp hơn, xuất hiện nhiều hạt marco và các lỗ, độ nhám trung bình của mẫu M4÷M5 dao động trong khoảng $R_a = 0,1 \div 0,2 \mu\text{m}$. Điều này có thể được giải thích qua cơ chế tạo màng [18], khi tạo màng đa thành phần quá trình bật, tắt bia thay đổi liên tục giữa Ti và Cr, dẫn đến quá trình bốc bay vật liệu ở điểm “cathode spot” không ổn định.



Hình 3. Ảnh hiển vi điện tử quét FESEM bề mặt các lớp phủ mẫu sau lắng đọng màng. Độ phóng đại 1000 (trái) và 5000 (phải)



Hình 4. Cấu trúc bề mặt mẫu sau khi phủ

a) Cấu trúc 3D bề mặt; b) Cấu trúc 2D kèm thang đo độ nhấp mô bề mặt

Bảng 3. Giá trị độ nhám mẫu M1 trước thử nghiệm điện hóa

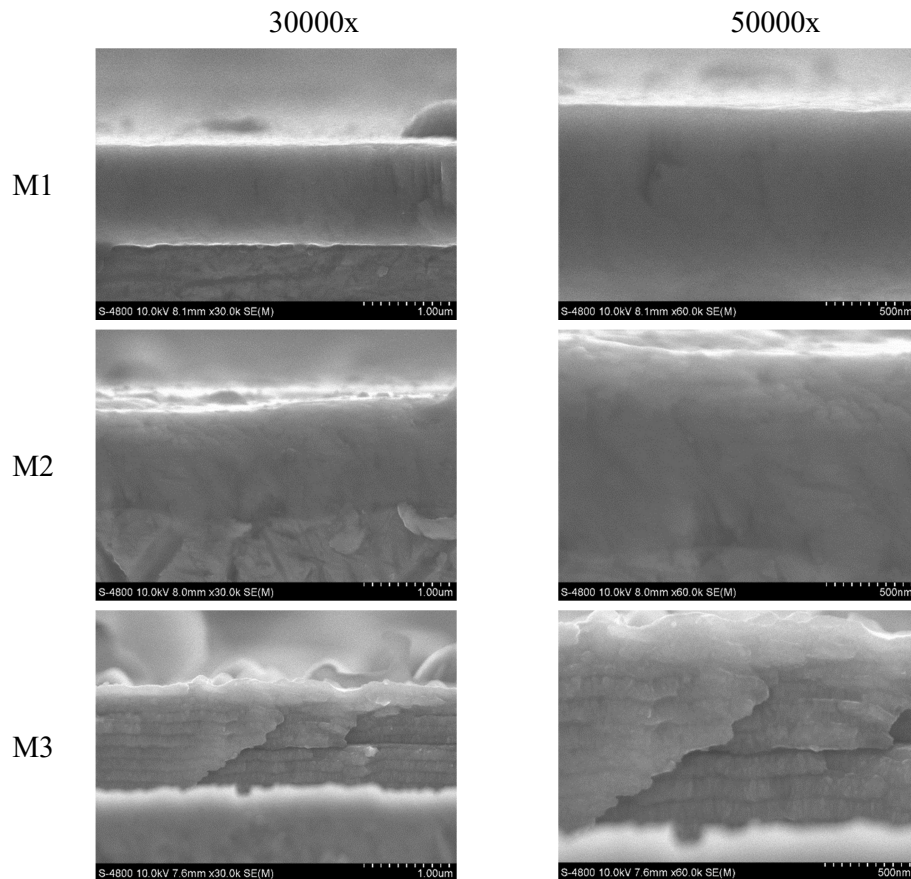
Thông số độ nhám bề mặt	1	2	3	4	5	6	7
Ra(μm)	0,087	0,106	0,116	0,189	0,107	0,093	0,093
Rp(μm)	0,577	2,241	1,142	3,608	0,164	1,115	1,697
Rv(μm)	0,742	0,809	0,676	0,692	0,598	0,249	0,326
Rz(μm)	1,319	3,050	1,819	4,299	0,762	1,365	2,023

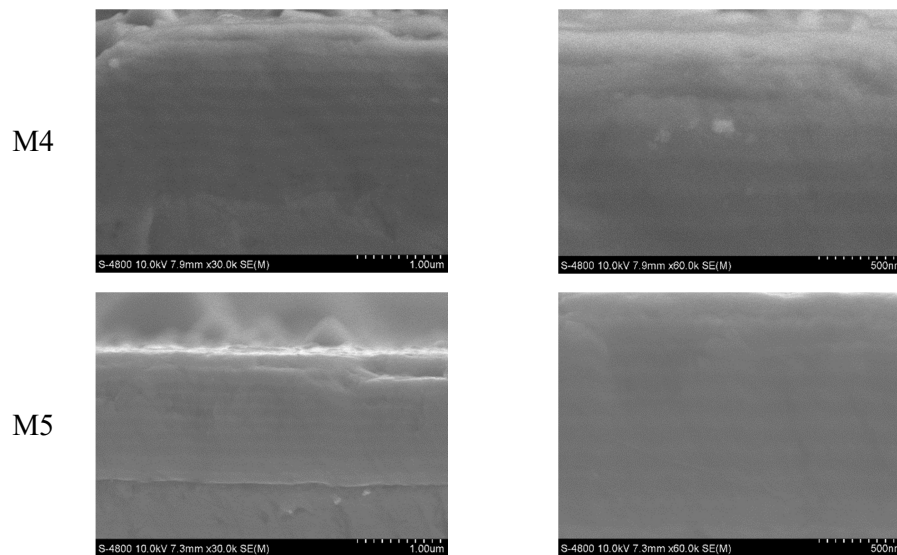
Bảng 4. Giá trị độ nhám mẫu M5 trước thử nghiệm điện hóa

Thông số độ nhám bề mặt	1	2	3	4
Ra (μm)	0,1	0,23	0,22	0,181
Rp(μm)	1,049	1,446	1,333	1,428
Rv(μm)	0,654	0,503	0,666	0,465
Rz(μm)	1,703	1,959	1,999	1,893

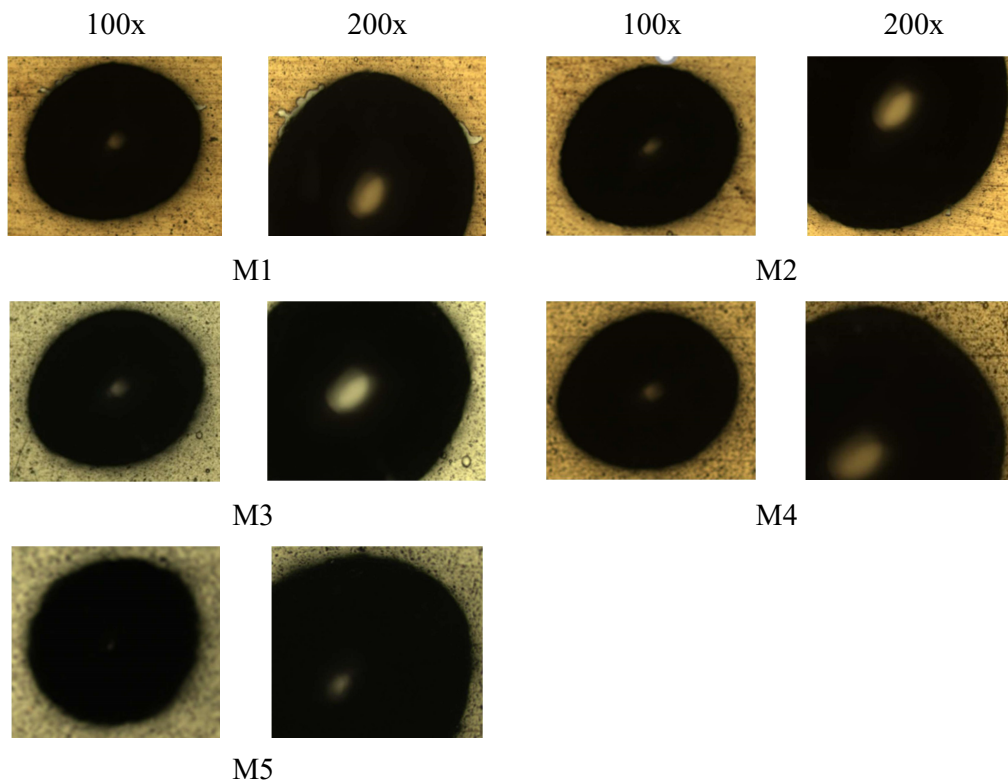
Cấu trúc mặt cắt lớp phủ được thể hiện trên hình 5, lớp phủ đơn lớp M1 có cấu trúc liên tục, dạng cột, lớp phủ M2÷M3 được cấu tạo từ 10 lớp con TiN/Ti hoặc CrN/Ti với chu kỳ 230 nm. Mẫu M4÷M5 có cấu trúc đa lớp, đa nguyên tố TiN/CrN/Ti hoặc CrN/TiN/Ti với chu kỳ 230 nm, tổng chiều dày các màng nghiên cứu khoảng 2300 nm. Việc xen kẽ các lớp Ti giúp tăng độ bám dính, giảm ứng suất dư, tăng khả năng chống ăn mòn cho lớp phủ [12,13,14, 18].

Kết quả đo độ bám dính được đánh giá theo tiêu chuẩn ISO 26443:2008, ngoại trừ mẫu M1 (đơn lớp, đơn thành phần) các mẫu còn lại đều có độ bám dính ở Class 0 (hình 6), xung quanh vết lõm không ghi nhận các vết nứt, bong tróc, màng có độ bám dính tốt. Riêng mẫu M1 (đơn lớp, 2300 nm), xung quanh vết lõm không xuất hiện các vết nứt theo chu vi, tuy nhiên ghi nhận bong tróc màng ở một số vùng, theo tiêu chuẩn ISO 26443:2008 (E) độ bám dính xếp vào Class 2, màng không đạt yêu cầu theo tiêu chuẩn ISO 26443:2008 (E). Như trình bày ở trên, với màng đơn lớp không có các lớp trung gian (Ti) đóng vai trò lớp đệm giúp giảm ứng suất trong nội bộ màng do cấu trúc màng TiN, CrN có độ cứng cao. Vì vậy nếu khi phủ màng đơn lớp, khi tăng chiều dày thì dễ dẫn đến bong tróc.

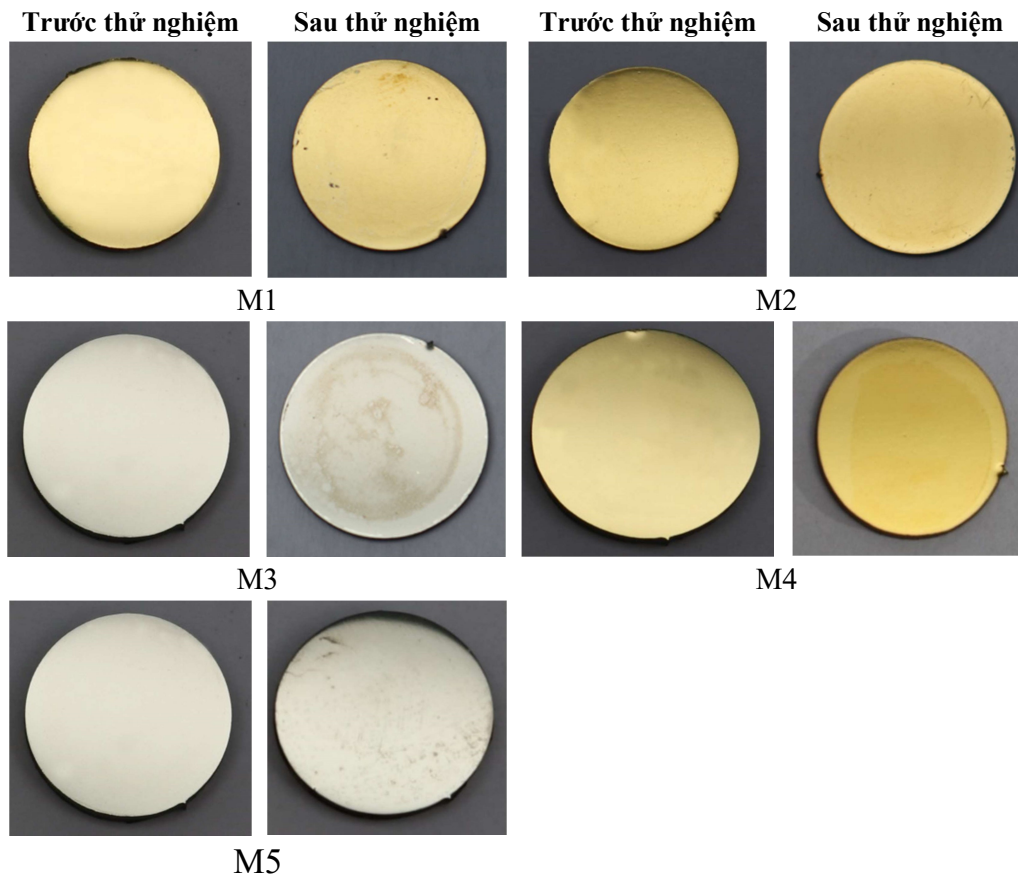




Hình 5. Cấu trúc mặt cắt ngang sau khi mài và đánh bóng (kính SEM, độ phóng đại 30000 và 50000)

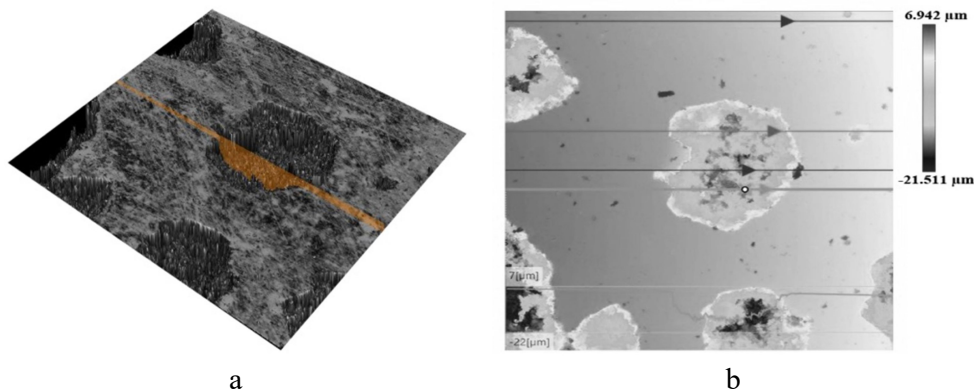


Hình 6. Bề mặt mẫu sau thử nghiệm độ bám dính (kính hiển vi quang học, độ phóng đại 100 và 200)



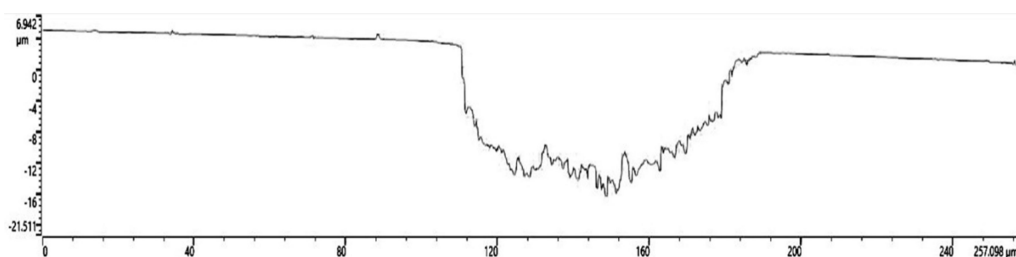
Hình 7. Ảnh mẫu trước và sau thử nghiệm điện hóa (M1-M5)

Kết quả đo ăn mòn điện hóa bằng phương pháp quét thế động được thể hiện trên hình 7-10, bảng 5-6. Bảng kỹ thuật ngoại suy Tafel có thể xác định hiệu điện thế ăn mòn, mật độ dòng ăn mòn theo tiêu chuẩn ASTM G102-89 (2015) E1.



Hình 8. Bề mặt mẫu M1 sau thử nghiệm điện hóa

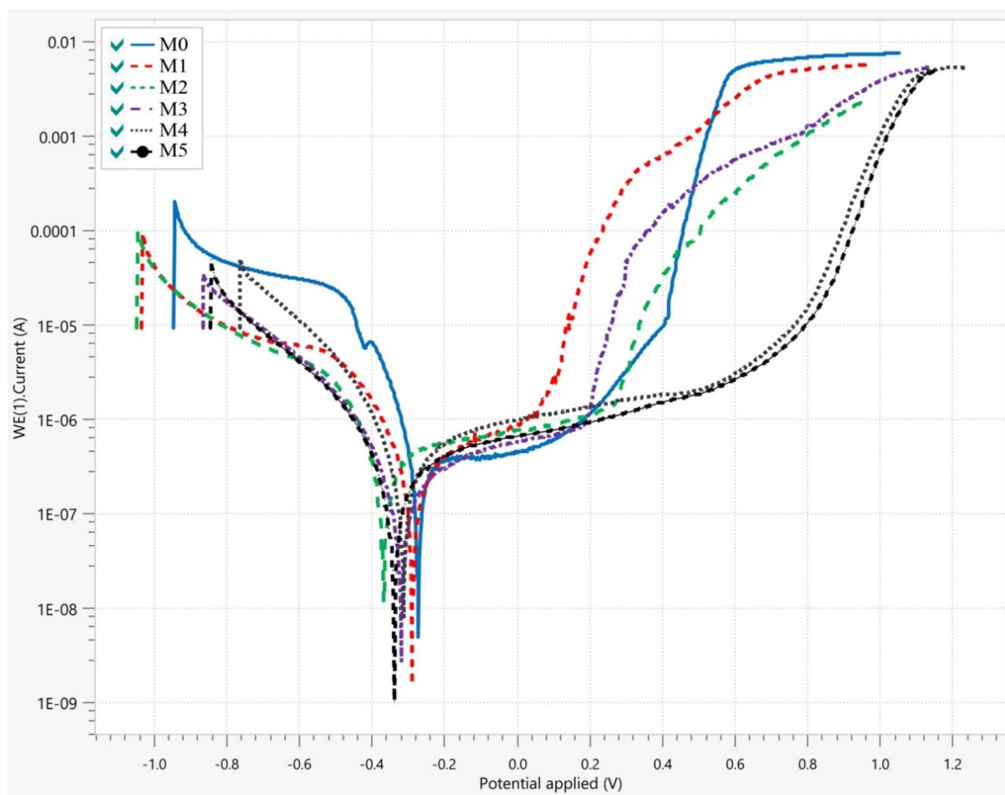
a) Cấu trúc 3D vết ăn mòn; b) Cấu trúc 2D vết ăn mòn kèm thang đo độ nhấp nhô bề mặt



Hình 9. Profin cắt ngang vết ăn mòn rỗ

Bảng 5. Giá trị độ nhám mẫu M1 sau thử nghiệm điện hóa

Thông số độ nhám bề mặt	1	2	3	4
Ra (μm)	0,105	20,101	26,218	20,463
Rp (μm)	1,586	5,290	11,065	5,334
Rv (μm)	0,532	14,811	15,153	15,129
Rz (μm)	2,119	20,101	26,218	20,463



Hình 10. Đường cong phân cực Tafel của các mẫu lớp phủ M0 và M1÷M5

Với hầu hết các mẫu phủ TiN, CrN ghi nhận sự giảm nhẹ thể ăn mòn từ -0,27 V (M0) xuống khoảng -0,29 ÷ -0,37 V và dòng ăn mòn từ $2,22 \times 10^{-7}$ A (M0) xuống khoảng $5,08 \times 10^{-8}$ A ÷ $1,19 \times 10^{-7}$ A, tốc độ ăn mòn giảm từ 2÷4 lần. Trong đó thể ăn mòn gần như không thay đổi với mẫu đơn lớp (M1) và giảm với các mẫu đa lớp (M2÷M5). Nhìn chung thể và dòng ăn mòn phụ thuộc vào bản chất vật liệu, vì vậy dòng ăn mòn thấp nhất quan sát được ở mẫu M3 (CrN/Ti) sau đó tăng dần theo thứ tự: M5 (CrN/TiN/Ti); M4 (TiN/CrN/Ti); M2 (TiN/Ti). Để đánh giá được khả năng chống ăn mòn điện hóa của vật liệu cần xem xét tốc độ tăng dòng ăn mòn khi thể dịch về chiều dương [13]. Với mẫu nền M0 (304) vùng thụ động nằm trong khoảng -0,2÷0,1 V, ở khoảng thế này quá trình ăn mòn bề mặt tạo lớp thụ động (Cr_2O_3) trên bề mặt mẫu, giúp dòng ăn mòn không tăng hoặc tăng biên độ nhỏ. Mẫu M1 (đơn lớp, đơn thành phần) có vùng thụ động giảm (-0,2÷0 V), tốc độ dòng ăn mòn nhanh nhất trong tất cả các mẫu thử nghiệm. Điều này có thể được giải thích do sự hình thành cấu trúc cột trong quá trình lắng đọng, cấu trúc này có nhiều lỗ, khe hở và cho phép dung dịch điện ly dễ dàng thẩm thấu qua màng bảo vệ nếu lớp phủ không đủ dày. Ngoài ra khi dung dịch điện ly thẩm thấu vào màng, thì chính vật liệu tạo màng và nền tạo thành cặp pin điện hóa thúc đẩy quá trình ăn mòn. Vì vậy sau điểm breakdown potential (0 V), đường Tafel mẫu M1 gần như thẳng đứng, sau thử nghiệm trên bề mặt mẫu M1 xuất hiện điểm ăn mòn rõ quan sát được bằng mắt thường, quét cấu trúc 3D bề mặt ghi nhận các vết ăn mòn (hình 8) có chiều sâu lớn nhất ở trung tâm, và giảm dần về hai bên (hình 9), chiều sâu lớn nhất đạt 26 μm (bảng 5).

Các mẫu đa lớp đơn thành phần (M2, M3) có vùng thụ động trong khoảng -0,2 ÷ 0,2 V, sau vùng này dòng ăn mòn tăng nhanh, cao hơn mẫu nền M0, khi thể vượt quá 0.4 V thì dòng ăn mòn tăng chậm hơn (hình 10). Bề mặt mẫu sau thử nghiệm sẫm màu, nhưng không ghi nhận vết mòn rõ bằng mắt thường (hình 7).

Ở các mẫu đa lớp, đa thành phần M4, M5 ghi nhận vùng thụ động dài nhất 0,2 ÷ 0,6 V, trong vùng thế này dòng ăn mòn tăng chậm và chỉ bắt đầu tăng nhanh khi khi thể vượt 0,8 V, bề mặt mẫu sau thử nghiệm không thay đổi nhiều, không ghi nhận vết ăn mòn rõ. Vì vậy mặc dù mẫu M4, M5 (có số lớp nhiều nhất) có thể ăn mòn thấp hơn (mẫu nền, M1, M2, M3) và dòng ăn mòn cao hơn (M3), nhưng cho khả năng bảo vệ tốt hơn nhờ vùng thụ động kéo dài. Điều này có thể giải thích do cấu trúc đa lớp thúc đẩy quá trình tái tạo mầm trong các lớp phủ, tạo ra một số lượng lớn mặt và giảm độ rỗng, cản trở sự lan truyền của các vết nứt nhỏ và tránh các lỗ kim và lỗ rỗng liên tục, ngăn cản sự xâm nhập của dung dịch điện ly, hạn chế quá trình ăn mòn điện hóa [13].

Bảng 6. Kết quả ngoại suy các đường cong phân cực Tafel

Mẫu	$E_{\text{corr, Calc}}$ (V)	$E_{\text{corr, Obs}}$ (V)	j_{corr} (A/cm ²)	i_{corr} (A)	Điện trở phân cực (Ω)	Hệ số ăn mòn (mm/năm)
M0	-0,270	-0,270	2,83E-07	2,22E-07	119080	0,001837
M1	-0,286	-0,290	1,44E-07	1,08E-07	201110	0,000898

Mẫu	E_{corr} , Calc (V)	E_{corr} , Obs (V)	j_{corr} (A/cm ²)	i_{corr} (A)	Điện trở phân cực (Ω)	Hệ số ăn mòn (mm/năm)
M2	-0,367	-0,368	1,51E-07	1,19E-07	157860	0,001005
M3	-0,319	-0,319	6,47E-08	5,08E-08	352420	0,000421
M4	-0,315	-0,312	1,13E-07	8,88E-08	178190	0,000743
M5	-0,337	-0,338	8,94E-08	7,02E-08	282340	0,000588

4. KẾT LUẬN

- Trên bề mặt màng TiN, CrN lắng đọng bằng phương pháp hồ quang cathod ghi nhận sự xuất hiện của nhiều hạt macro (peak) và lỗ (valley) với kích thước trong khoảng $0,1 \div 1 \mu\text{m}$. Các màng đơn lớp đơn nguyên tố có độ đồng đều, mịn hơn $R_a = 0,08 \div 0,1 \mu\text{m}$ so với các màng đa lớp đơn nguyên tố và đa lớp đa nguyên tố $R_a = 0,1 \div 0,2 \mu\text{m}$.

- Màng đơn lớp có độ bám dính kém, dễ bong tróc do thiếu các lớp trung gian đóng vai trò các lớp đệm và giảm ứng suất trong màng, màng đơn lớp TiN dày $2,3 \mu\text{m}$ có độ bám dính không đạt theo tiêu chuẩn ISO 26443:2008 (E).

- Màng đa lớp (TiN/CrN/Ti, CrN/TiN/Ti) có định hướng ưu tiên về (200) so với (111) của các màng đơn lớp (TiN/Ti).

- Màng đa lớp có khả năng chống ăn mòn tốt hơn màng đơn lớp, do cấu trúc đa lớp thúc đẩy quá trình tái tạo mầm trong các lớp phủ, cản trở sự lan truyền của dung dịch điện ly và quá trình ăn mòn điện hóa. Trong đó màng đa lớp giúp kéo dài vùng bị động: $-0,2 \div 0,6 \text{ V}$ (Ti/TiN/CrN, Ti/CrN/TiN); $-0,2 \div 0,2 \text{ V}$ (TiN/Ti, CrN/Ti) so với các màng đơn lớp: $-0,2 \div 0 \text{ V}$ (TiN/Ti) và nền SS304 ($-0,2 \div 0,1 \text{ V}$).

- Cấu trúc màng đa lớp đa nguyên tố dựa trên nền TiN và CrN có nhiều ưu điểm về khả năng chống ăn mòn so với các cấu trúc đơn lớp, đa lớp đơn thành phần, có tiềm năng ứng dụng trong các thiết bị y tế như đinh vít, nẹp xương, tuy nhiên cần có các nghiên cứu về khả năng tương thích sinh học của chúng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. <https://www.globenewswire.com>.
2. Nguyễn Thị Khuyển, *Nghiên cứu công nghệ chế tạo lớp phủ titannitrit lên nẹp vít xương dùng trong y tế*, Đề tài Viện Ứng dụng Công nghệ, 2003.
3. Nguyễn Tiến Tài, *Nghiên cứu chế tạo hợp kim titan y sinh cấy ghép trong cơ thể người*, Đề tài cấp Nhà nước KC.02.03/11-15, 2014.
4. Phạm Thị Năm, *Nghiên cứu tổng hợp màng hydroxyapatit bằng phương pháp điện hóa trên nền thép không gỉ 316L có và không có màng nitrua*, Luận án tiến sỹ hóa học, Học viện Khoa học và Công nghệ, 2016.
5. Abdullah M. Z. B., Ahmad M. A., Abdullah A. N., et al., *Metal release of multilayer coatings by physical vapour deposition (PVD)*, Procedia Engineering, 2016, **148**:254-260.

6. Geyao Lan, Deng Yang, Wanglin Chen, Chengyong Wang, *Development and application of physical vapor deposited coatings for medical devices: A review*, Procedia CIRP, 2020, **89**:250-262.
7. Wang X. M., Zhang Y., Zhou G. H., et al., *Research progress on surface modification and corrosion wear of medical stainless steel*, Corrosion Science and Protection Technology 2015, **27**:95-98.
8. B. Subramanian, K. Ashok, K. Subramanian, D. Sastikumar, G. Selvan & M. Jayachandran, *Evaluation of corrosion and wear resistance titanium nitride (TiN) coated on mild steel (MS) with brush plated nickel interlayer*, Surface Engineering, 2009, **25**(7):490-495.
9. Calderon S., Alves C. F. A., Manninen N. K., Cavaleiro A., Carvalho S., *Electrochemical corrosion of nano-structured magnetron-sputtered coatings*, Coatings, 2019, **9**:682.
10. Ben Daia M., Aubert P., Labdi S., Sant C., Sadi F. A., Houdy Ph., *Nanoindentation investigation of Ti/TiN multilayers films*, Journal of Applied Physics, 2000, **87**:7753.
11. Nam N. D., Kim M. J., Jo D. S., Kim J. G., Yoon D. H., *Corrosion protection of Ti/TiN, Cr/TiN, Ti/CrN, and Cr/CrN multi-coatings in simulated proton exchange membrane fuel cell environment*, Thin Solid Films, 2013, **545**:380-384.
12. Yang Q., Seo D. Y., Zhao L. R., *Multilayered coatings with alternate pure Ti and TiN/CrN superlattice*, Surface and Coatings Technology, 2004, **177-178**:204-208.
13. Herranen M., Wiklund U., Carlsson J. O., Hogmark S., *Corrosion behaviour of Ti/TiN multilayer coated tool steel*, Surface and Coatings Technology, 1998, **99**(1-2):191-196.
14. Dück A., Gamer N., Gesetzke W., Griepentrog M., Österle W., Sahre M., Urban I., *Ti/TiN multilayer coatings: deposition technique, characterization and mechanical properties*, Surface and Coatings Technology, 2001, **142-144**:579-584.
15. Shanaghi Ali, Ghasemi Sajjad, Chu Paul, Ahangarani Sh., Zhao Ying, *Effect of Ti interlayer on corrosion behavior of nanostructured Ti/TiN multilayer coating deposited on TiAl6V4*, Materials and Corrosion, 2019, **70**, 10.1002/maco.201910883.
16. Atmani T. D., Gaceb M., Aknouche H., Nouveau C., Bouamrene M. S., *Parametric study of the mechanical properties of nanocrystalline TiN/CrN multilayer coatings with a special focus on the effect of coating thickness and substrate roughness*, Surfaces and Interfaces, 2021, **23**:101001.
17. Jian W. Du, Li Chen, Jie Chen, Jian L. Yue, *Effects of additional oxygen on the structural, mechanical, thermal, and corrosive properties of TiN coatings*, Ceramics International, 2022, **48**(10):14432-14441.

18. Sanchette F., Ducros C., Schmitt T., Steyer P., Billard A., *Nanostructured hard coatings deposited by cathodic arc deposition: From concepts to applications*, Surface and Coatings Technology, 2011, **205**(23-24):5444-5453.
19. Maria Nordin, Merja Herranen, Sture Hogmark, *Influence of lamellae thickness on the corrosion behaviour of multilayered PVD TiN/CrN coatings*, Thin Solid Films, 1999, **348**(1-2):202-209.

SUMMARY

EVALUATION OF CORROSION RESISTANCE OF (Ti, Cr)N FILMS COATED ON SS304 STAINLESS STEEL USING CATHODIC ARC DEPOSITION

The monolayer (TiN/Ti), multilayer single-component (Ti/TiN; Ti/CrN) and multilayer multicomponent (Ti/TiN/CrN; Ti/CrN/TiN) films were deposited on SS304 steel by cathodic arc deposition method with an average thickness of 2300 nm. Research results showed that many macro particles (peaks) and holes (valleys) appeared and evenly distributed on the surface, the monolayer film had better quality ($R_a = 0,08-0,1 \mu\text{m}$) than the multilayer film ($R_a = 0,1-0,2 \mu\text{m}$), but the adhesion to the substrate was poor. X-ray diffraction spectroscopy recorded the preferred orientation (111) with monolayer films and switched to (200) with multilayer films. The corrosion potential and current of the fabricated films were both reduced compared to the SS304, but in the multilayer films, the expansion of the passive regions was recorded: $-0,2-0,6 \text{ V}$ (Ti/TiN/CrN Ti/CrN/TiN) and $-0,2-0,2 \text{ V}$ (TiN/Ti, CrN/Ti).

Keywords: *PVD, monolayer film, multilayer film, corrosion potential, corrosion current, màng đơn lớp, màng đa lớp, thế ăn mòn, dòng ăn mòn.*

Nhận bài ngày 28 tháng 6 năm 2022

Phản biện xong ngày 04 tháng 8 năm 2022

Hoàn thiện ngày 18 tháng 10 năm 2022

⁽¹⁾ Phòng Độ bền Nhiệt đới, Chi nhánh Phía Nam, TTNDVN

⁽²⁾ Troitsk Institute of Innovative and Thermonuclear Research

⁽³⁾ Trung tâm Quang - Điện tử, Viện Nghiên cứu Ứng dụng, Bộ KHCN

⁽⁴⁾ Đại học Y dược Thành phố Hồ Chí Minh (UMP)

⁽⁵⁾ Đại học Sao Đỏ

Liên hệ: Vũ Văn Huy

Chi nhánh Phía Nam, Trung tâm Nhiệt đới Việt-Nga

Số 3, đường 3 tháng 2, Phường 11, Quận 10, TP.HCM

Điện thoại: 0989.858.468; Email: huy241989@gmail.com