

# 基于自组装技术改性处理钛金属的摩擦学特性研究

孙昌国, 张会臣

(大连海事大学, 辽宁 大连 116026)

**摘要:** 为了使钛金属应用于具有相对运动的摩擦副, 采用自组装技术对钛金属表面进行改性处理, 并对制备的试样进行紫外照射。利用接触角测量仪、原子力显微镜和微摩擦磨损试验机对制备的试样进行表征和摩擦学特性测试, 探讨不同方法进行钛金属表面羟基化的作用效果, 并分析载荷、滑动速度以及紫外照射对试样摩擦学特性的影响。结果表明: Piranha 溶液结合紫外照射能有效地提高钛基底的羟基化程度, 经 FOTS (Perfluorooctyltrichlorosilane) 自组装分子膜改性处理的钛金属表面平整均匀, 具有疏水特性和良好的摩擦学性能。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 球与 FOTS 自组装分子改性处理试样间的摩擦系数随载荷和滑动速度的增大而增大。紫外照射 5 min 可有效地提高 FOTS 自组装分子膜改性处理的效果, 在降低摩擦系数的同时, 薄膜也具有较好的耐久性。

**关键词:** 自组装单分子膜(SAMs); 紫外照射; 摩擦; 磨损

**中图分类号:** TH 117.1; TG146.2<sup>+</sup>3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2009)11-1978-05

钛具有密度小、比强度高、耐热性能高、耐腐蚀性能好、生物兼容性好等特点, 在航空航天、海洋、化工机械和生物医学等领域得到越来越广泛的应用<sup>[1]</sup>。然而, 钛的摩擦学性能较差, 这在一定程度上限制了钛的应用, 使它的潜在性能得不到充分发挥, 因而如何提高其摩擦学性能引起了相关科研人员的广泛兴趣。

改善钛及其合金摩擦学特性最常用的方法就是材料表面改性技术。这些传统技术包括: 双层辉光离子渗碳技术<sup>[2]</sup>、等离子体注入技术<sup>[3]</sup>、激光熔覆<sup>[4]</sup>、微弧氧化<sup>[5]</sup>等。近年来分子自组装技术的迅速发展<sup>[6]</sup>, 特别是在硅基体上制备自组装分子膜技术的不断完善, 为钛及其合金的润滑提供了一种新的手段。Tosatti等在钛和氧化钛表面制备了十二烷基磷酸盐和羟基-十二烷基磷酸盐自组装分子膜, XPS分析表明, 在两种基体上形成了分子致密排列的自组装分子膜, 通过自组装溶液的改变可控制薄膜的水接触角, 从而控制自组装分子膜的表面化学和界面张力<sup>[7]</sup>; Kanta等在氧化钛基体上制备了十八烷基亚磷酸自组装分子膜, 采用紫外照射、热处理和大气等离子处理的方法改变自组装分子膜的润湿性<sup>[8]</sup>; Mani等研究了钛基体上甲基和羟基磷酸自组装分子膜在大气和紫外照射条件下的稳定性, 其中紫外照射加速自组装分子膜的分解<sup>[9]</sup>。然而, 到目前为止, 有关采用自组装技术对钛金属改性处理的摩擦学特性的研究还未见报道。

本实验采用自组装技术对纯钛表面进行改性处理, 用多功能微摩擦磨损试验机研究FOTS自组装分子膜改性处理的钛金属表面的摩擦学特性, 同时研究了紫外照射对改性处理的影响, 旨在为自组装技术在钛金属改性上的应用提供技术支持。

## 1 实验

实验所用的基底材料为工业纯钛, 厚度为 2 mm。成膜药品为 1H,1H,2H,2H-全氟辛烷基三氯硅烷(1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltrichlorosilane, 纯度为 95%, 购自 Fluka 公司。去离子水经超纯装置(Puric-Z)净化, 电阻率为 16.8 MΩ·cm。其余的试剂包括: 异辛烷, 丙酮, 乙醇, 均为分析纯。

将纯钛金属切割成 0.8 cm×0.8 cm 的正方形, 然后按如下步骤处理: (1)对切割好的钛金属试样进行机械抛光、电化学抛光以获得平整的表面; (2)分别用丙酮、乙醇和超纯水超声清洗试样 2 min 以除去表面的杂质; (3)分别在 45 °C 恒温水浴的碱液(Na<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>·12H<sub>2</sub>O、NaOH 与 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O)、90 °C 恒温水浴的 Piranha 溶液(98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=7:3, V/V)、紫外照射以及 Piranha 溶液结合紫外照射的方法对钛金属表面进行羟基化<sup>[10]</sup>; (4)以 1 mL 异辛烷为溶剂, 用微量注射器吸取 15 μL 左右的 FOTS, 配制成 FOTS 溶液; (5)将羟基化的钛金属浸入所配溶液中, 反应 12 h 后, 取出钛金属试样, 依次用丙酮、乙醇、超纯水进行超

收稿日期: 2008-10-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50275015)

作者简介: 孙昌国, 男, 1979 年生, 在读博士, 大连海事大学机械工程系, 辽宁 大连 116026, E-mail: cgsun@newmail.dlmu.edu.cn

声洗涤,并用高纯  $N_2$  吹干;(6)将制备好的试样置于烘箱内,于  $90\text{ }^\circ\text{C}$  保温处理 30 min;(7)置于紫外装置内进行不同时间的照射处理。

用德国产 Easy-Drop 型接触角测量仪测定去离子水在试样表面的接触角并计算表面能。使用美国 DI 公司制造的 Nanoscope IIIa 型原子力显微镜(AFM)对试样进行表征,使用的参数为:电压为 0 V,扫描速率为 2 Hz,扫描范围为  $5\text{ }\mu\text{m}$ ,高度分辨率为 100 nm,测试时采用 Contact 模式,使用的探针材料为  $Si_3N_4$ ,其悬臂弹性系数为 0.06 N/m。采用 CETR UMT-2 型微摩擦磨损试验机在 mN 尺度下测试样品的摩擦学特性,采用往复滑动,单向距离为 5 mm,摩擦偶件为  $\phi 3\text{ mm}$  的  $Si_3N_4$  球。试验环境为室温、相对湿度 40%~45%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 钛金属的羟基化

接触角与表面能是衡量试样表面状态的重要参数,如果样品表面处于高能状态,具有较小的接触角,则表明样品表面羟基化程度较好,能很好地与自组装分子发生键合反应形成致密的润滑膜。表 1 为钛金属表面经 4 种方法羟基化后的接触角和表面能。可以看出,经碱液羟基化的表面接触角和表面能没有太大变化,这是由于钛金属的化学性质不活泼,不能在碱液中直接羟基化。Piranha 溶液羟基化处理的表面接触角减小,表面能变大,且处理的时间越长,接触角越小,表面能越大,但机械抛光和电化学抛光获得的光滑表面遭到破坏,表面出现剥落。经紫外照射羟基化的表面,随着照射时间的增长,接触角变小,表面能变大,但照射时间达到 15 min 后,接触角和表面能不再发生变化,这可能与照射使用的装置有关。而短时间的 Piranha 溶液结合紫外照射的方法羟基化效果最好,接触角为  $10.6^\circ$ ,具有良好的亲水性。

### 2.2 试样表面的表征

不同紫外照射时间的试样表面由于其亲水性不同而呈现不同的接触角和表面能(图 1): FOTS 自组装分子膜改性处理后的钛金属表面的接触角显著变大,表面能变小,呈现出良好的疏水性;接触角随照射时间呈现出线性变化,在 0 至 5 min 内,随着紫外照射时间的增长,接触角逐渐增大,表面能下降,至 5 min 时呈现出最佳的疏水性,而后随着紫外照射时间的增长,接触角开始变小,表面能变大,至 13 min 时,改性的钛金属表面由疏水变为亲水,说明 FOTS 自组装分子膜局部遭到破坏;而至 17 min 时,改性处理的钛金属表面的接触角和表面能接近于原始的钛金属表

表 1 不同方法羟基化钛金属表面的水接触角和计算的表面能  
Table 1 Water contact angle and calculated surface energy for Ti surface hydroxylated by different methods

Method	Contact Angle/ $^\circ$	Surface Energy/ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
Bare Titanium	50.5	53.5
Alkali solution (15 min)	47.5	54.98
Piranha solution (1 min)	45.8	56.17
Piranha solution (5 min)	23.6	67.35
Piranha solution (10 min)	12.3	71.17
UV (5 min)	44.2	57.04
UV (12 min)	33.4	62.80
UV (15 min)	33.3	62.89
Piranha solution (3 min) & UV (15 min)	10.6	71.60

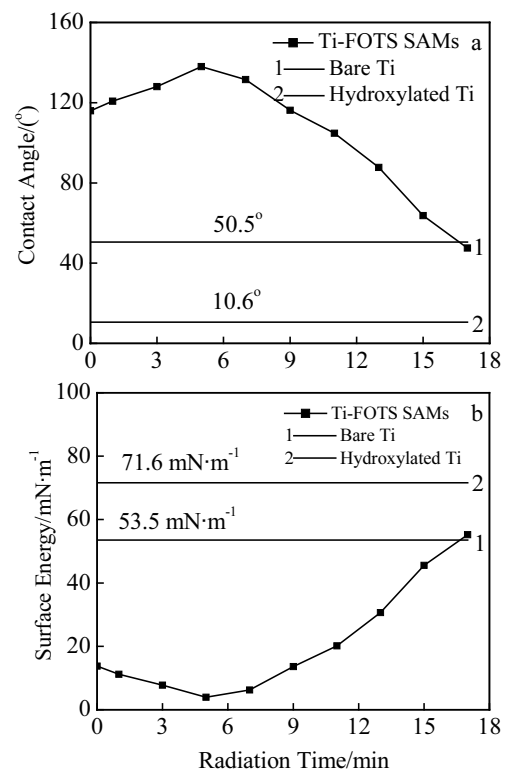


图 1 接触角及表面能随照射时间的变化曲线

Fig.1 Variation of contact angle (a) and surface energy (b) with radiation time

面,说明 FOTS 自组装分子形成的润滑膜已遭到完全破坏。

图 2a 所示为钛基底的表面形貌。从图中可以看出,经机械抛光、电化学抛光及羟基化后的钛基底表面较粗糙。图 2b 所示为经 FOTS 自组装分子膜改性处理的钛金属的表面形貌。可以看出,表面比较平坦均匀,说明钛基底上形成 FOTS 自组装分子膜,改变了基底的

表面形貌。图 2c 所示为经紫外照射 5 min 后的改性钛金属的表面形貌。可以看出, 经紫外照射 5 min 的改性表面比未经照射的改性表面更加平整。这是由于经过紫外照射, 表面物理吸附的有机杂质被蒸发掉<sup>[11]</sup>, 同时那些没有键合的自组装分子也被蒸发掉的缘故。

钛基底和 FOTS 自组装分子膜改性处理的钛金属以及经紫外照射 5 min 处理的改性钛金属表面粗糙度参数如表 2 所示。从表 2 可以看出,  $R_q$ 、 $R_a$  和  $R_{max}$  3 个参数具有同样的规律。钛基底的  $R_q$ 、 $R_a$  和  $R_{max}$  最大, 经紫外照射 5 min 的改性表面的  $R_q$ 、 $R_a$  和  $R_{max}$  最小。

### 2.3 试样的摩擦学特性

在滑动速度恒定为 1 mm/s, 法向载荷分别为 50、400、1000 mN 的条件下, 测试了试样的磨损特性。 $Si_3N_4$  球与钛基底、FOTS 自组装分子膜改性处理的钛金属表面以及经紫外照射 5 min 的改性表面间的摩擦

系数随磨损时间变化如图 3 所示。

从图中可以看出, 在未发生磨损前, 被测样品的摩擦系数随载荷的增大而增大, 与文献[12]中得出的结论一致, 这是由于在边界润滑过程中, 摩擦系数主要取决于  $Si_3N_4$  球与试样之间发生直接接触部分的面积, 当载荷增大时, 直接接触的面积变大, 因此摩擦系数变大。从图中还可以看出, 载荷较小时发生磨损,

表 2 钛基底和改性处理及经紫外照射的钛金属表面粗糙度参数

**Table 2 Surface roughness parameters of titanium substrate, modified titanium and UV radiated modified titanium**

Sample	$R_q$ /nm	$R_a$ /nm	$R_{max}$ /nm
Titanium substrate	3.972	2.992	37.259
Modified titanium	2.906	2.311	22.358
UV Radiated modified titanium	1.535	1.177	17.671

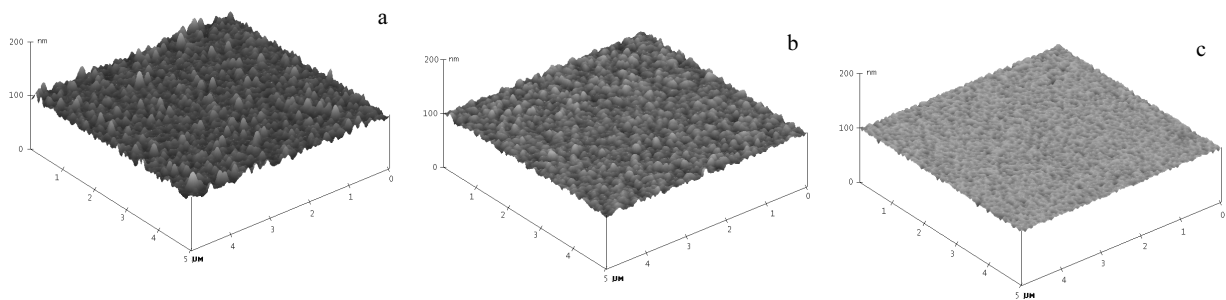


图 2 羟基化的钛基底和改性处理及紫外照射的钛金属表面的 AFM 图像

Fig.2 AFM images of (a)titanium substrate, (b) modified titanium, and (c)UV radiated modified titanium

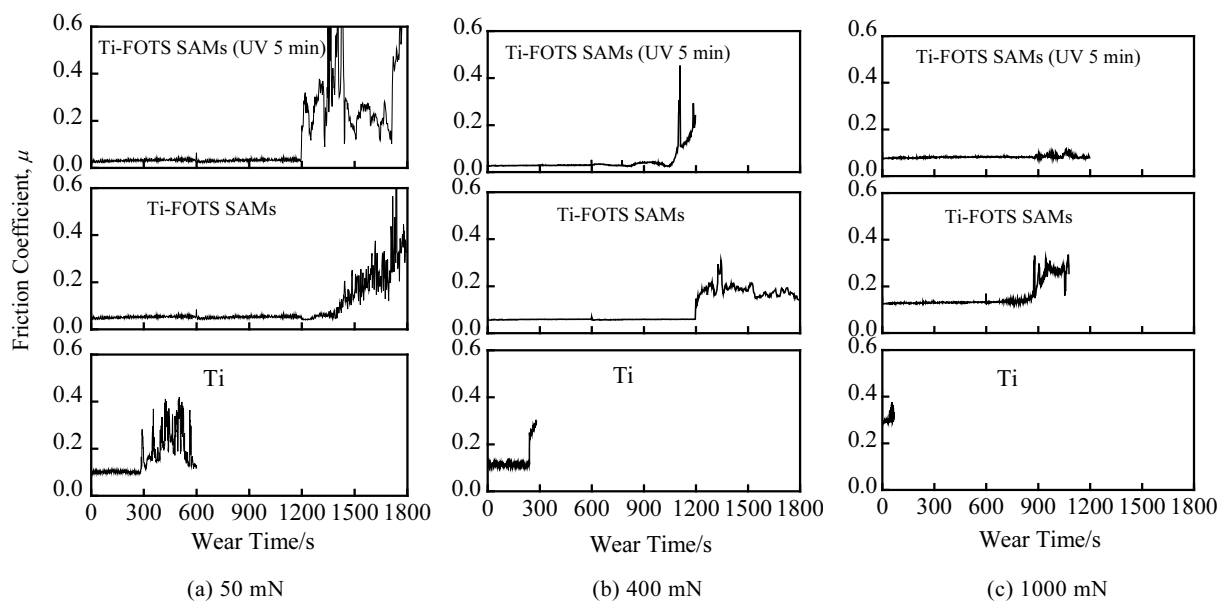


图 3 不同载荷下摩擦系数随磨损时间的变化曲线

Fig.3 Variation of friction coefficient with wear time under different loads

摩擦系数波动较大，载荷较大时发生磨损，摩擦系数波动较小。钛金属基底在 50 mN 下经 240 s 后发生磨损，摩擦系数急剧变大，而随着载荷的增大，磨损时间变短，在 1000 mN 下经 40 s 后就发生磨损，耐磨损性能受载荷影响显著。而 FOTS 自组装分子膜改性处理的钛金属表面在载荷为 50、400 mN 下发生磨损的时间没有太大变化，分别为 1240 和 1200 s，在载荷为 1000 mN 时，在大约 900 s 发生磨损，耐磨损性能略有下降。经紫外照射 5 min 的改性表面在载荷为 50、400 mN 下，发生磨损的时间分别为 1200 和 1120 s，载荷为 1000 mN 时，在 880 s 左右发生磨损。因此可以认为在 50、400 mN 载荷较小的情况下，经紫外照射 5 min 和未经照射的改性表面的耐磨损性能受载荷的影响不大，而在 1000 mN 载荷较大的情况下，改性表面的耐磨损性能随载荷的增大而下降。

在法向载荷恒定为 1000 mN，滑动速度分别为 0.1、0.4、2.5 mm/s 的条件下，测试了试样的磨损-滑动速度特性。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 球与钛基底、FOTS 自组装分子膜改性处理的钛金属表面以及经紫外照射 5 min 的改性表面间的摩擦系数随磨损时间变化如图 4 所示。从图中可以看出，在未发生磨损前，被测样品的摩擦系数随滑动速度的增大而增大，这是由于在摩擦过程中，滑动速度增大使得被测表面的润滑膜受到挤压后未能及时回复，从而使得润滑效果变差。同时滑动引起的发热和温度变化会改变自组装分子膜的结构，使得 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 球与基体之间的接触增多，从而使摩擦系数增大。而 Hild 等人<sup>[12]</sup>研究 OTS、FDTS 的摩擦学性能时发现摩擦系数受滑动速度的影响不大。其原因是，本实验条件下所使

用的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 球可能有着较高的粗糙度，而且滑动速度范围要比其研究的速度范围大得多，这样摩擦过程中在压力的作用下更易使 FOTS SAMs 发生变形，耗能模式增多，能量散失速率加快，使摩擦系数增高。钛金属基底在滑动速度为 0.1 mm/s 时经 160 s 后发生磨损，摩擦系数急剧变大，随着滑动速度的增大，磨损时间变短，在 2.5 mm/s 下经 30 s 后就发生磨损，耐磨损性能受滑动速度影响显著。而 FOTS 自组装分子膜改性处理的钛金属表面在滑动速度为 0.1、0.4 mm/s 时发生磨损的时间没有太大变化，分别为 1300 和 1200 s，在滑动速度为 2.5 mm/s 时，在大约 850 s 发生磨损，耐磨损性能变差。经紫外照射 5 min 的改性表面在滑动速度为 0.1、0.4 mm/s 时，发生磨损的时间分别为 1240 和 1180 s，滑动速度为 2.5 mm/s 时，在 840 s 左右发生磨损。因此可以认为在 0.1、0.4 mm/s 滑动速度较小的情况下，经紫外照射 5 min 和未经照射的改性表面的耐磨损性能受滑动速度的影响不大，而在 2.5 mm/s 滑动速度较大的情况下，改性表面的耐磨损性能随滑动速度的增大而下降。

如图 3 和图 4 所示，FOTS 自组装分子膜改性处理的钛金属表面的摩擦系数比钛基底的摩擦系数显著减小，这表明在钛金属表面自组装 FOTS 分子膜具有良好的减摩润滑作用；经紫外照射 5 min 的改性表面的摩擦系数最小，表明适当时间的紫外照射可进一步改善自组装分子膜的润滑效果。从图 3 和图 4 中还可以看出，经紫外照射 5 min 的改性表面和未经照射的改性表面在变载荷、变滑动速度条件下的耐磨损性能几乎相同，紫外照射 5 min 的改性表面在摩擦系数减小的同时，保持了薄膜的耐久性。

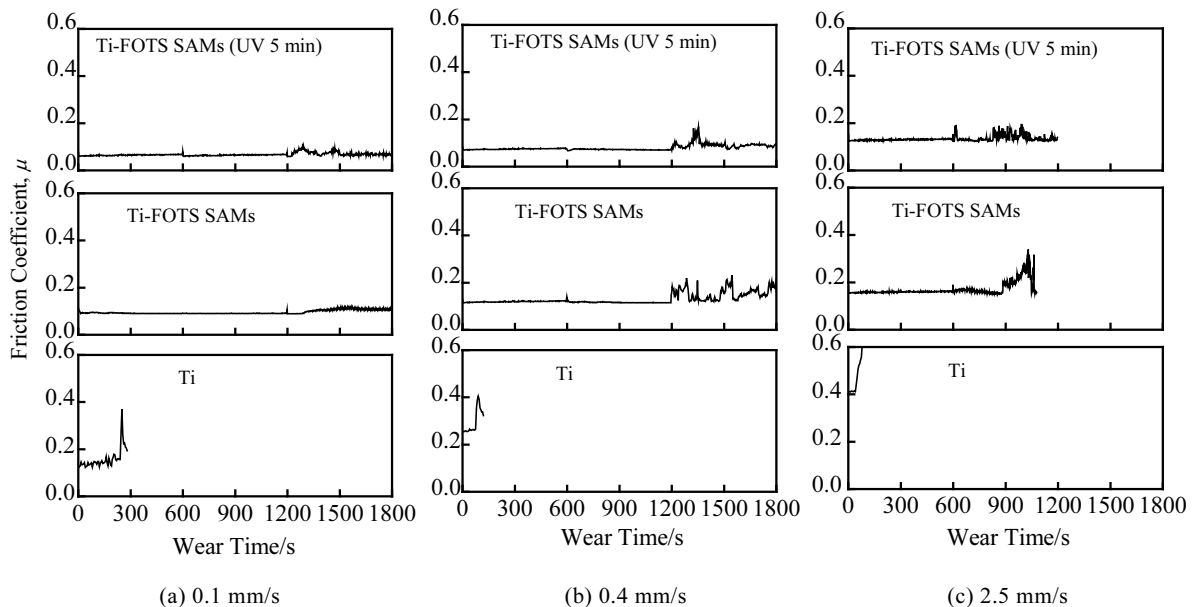


图 4 不同滑动速度下摩擦系数随磨损时间的变化曲线

Fig.4 Variation of friction coefficient with wear time under different sliding velocities

### 3 结 论

1) 钛金属在碱液中不能直接羟基化, Piranha 溶液羟基化处理的表面随着处理时间的增长, 表面遭到破坏。经紫外照射羟基化的表面在照射时间达到 15 min 后, 接触角和表面能不再发生变化, Piranha 溶液结合紫外照射能有效地提高钛基底的羟基化程度。

2) 经 FOTS 自组装分子膜改性处理的钛金属表面具有疏水特性和良好的摩擦学性能, 摩擦系数随载荷和滑动速度的增大而增大。改性表面在较小载荷、较低滑动速度下, 耐磨损性能较好且受载荷的影响不大, 而较高载荷或较大滑动速度下, 表面的耐磨损性能略有下降。

3) 紫外照射 5 min 可有效地提高 FOTS 自组装分子膜改性处理的效果, 在减小摩擦系数的同时, 摩擦副也具有良好的耐久性。

#### 参考文献 References

[1] Aimi M F, Rao M P, MacDonald N C *et al. Nature Materials*[J], 2004, 3(2): 103  
 [2] Li Zhengxian(李争显), Du Jihong(杜继红), Zhou Hui(周慧) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(11): 1174

[3] Xin Guoqiang(辛国强), Yang Xueqin(杨学勤), Dong Nan(董楠) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(2): 316  
 [4] Sun Ronglu(孙荣禄), Niu Wei(牛伟), Wang Chengyang(王成扬). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2007, 36(1): 7  
 [5] Li Kejie(李克杰), Li Quan'an(李全安). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2007, 36(S3):199  
 [6] Zhang Huichen(张会臣), Sun Changguo(孙昌国), Yan Li(严立). *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报) [J], 2004, 18(3): 301  
 [7] Tosatti S, Michel R, Textor M *et al. Langmuir*[J], 2002, 18(9): 3537  
 [8] Kanta A, Sedev R, Ralston J. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng Aspects*[J], 2006, 291: 51  
 [9] Mani G, Johnson D M, Marton D *et al. Langmuir*[J], 2008, 24(13): 6774  
 [10] Zwahlen M, Tosatti S, Textor M *et al. Langmuir*[J], 2002, 18(10): 3957  
 [11] Ye T, McArthur E A, Borguet E. *Journal of Physical Chemistry B*[J], 2005, 109(20): 9927  
 [12] Hild W, Ahmed S I, Hungenbach G *et al. Tribology Letters*[J], 2007, 25(1): 1

## Tribological Properties of Modified Titanium Based on Self-Assembled Technique

Sun Changguo, Zhang Huichen

(Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

**Abstract:** In order to use titanium in frictional pair with relative motion, titanium surfaces were modified by self-assembled method and the prepared samples were irradiated by ultraviolet radiation/ozone photochemical process. The characterization and tribological properties of samples were conducted by contact angle measuring meter, atomic force microscopy and microtribometer, and the hydroxylation of titanium surfaces by different methods was explored. The effects of load, sliding velocity and ultraviolet radiation on the tribological properties of samples were analyzed. The results show that the combining Piranha solution with ultraviolet radiation/ozone photochemical process can prove the effect of titanium surfaces hydroxylation. The titanium surface modified by FOTS SAMs is uniform and exhibits good hydrophobic and tribological properties. The friction coefficient between  $\text{Si}_3\text{N}_4$  balls and sample surfaces modified by FOTS SAMs increases with load and sliding velocity increasing. The effect of modification treated by FOTS SAMs can be improved by an ultraviolet radiation/ozone photochemical process for 5 min. The durability of friction pairs is retained in the case of reduction of coefficient of friction for the modified titanium surfaces.

**Key words:** self-assembled monolayers(SAMs); ultraviolet radiation; friction; wear

Biography: Sun Changguo, Candidate for Ph. D., Department of Mechanical Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, P. R. China, E-mail: cgsun@newmail.dlmu.edu.cn