

钛合金表面铜铬合金层性能

刘先朋, 胡兰青

(太原理工大学, 山西 太原 030024)

摘要: 利用等离子表面合金化及辉光轰击热扩散复合处理技术在 Ti-6Al-4V 表面进行铜铬合金化处理。利用薄膜密贴法对合金层抗菌性能进行测试; 同时检测其耐磨性。通过 X 射线衍射 (XRD) 仪、扫描电子显微镜 (SEM) 以及能谱仪 (EDS) 分析合金层的物相结构、表面形貌以及元素成分分布, 并利用三维超景深显微镜检测磨痕深度。结果表明, 渗层厚度约为 12 μm ; 合金层含铜量约为 11%, 铬含量则达 13%; 铜铬合金层对大肠杆菌 (*E. coli*) 和金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*) 具有良好的抗菌性能; 同时也提高了基材的耐磨性。

关键词: Ti-6Al-4V; 复合处理; 铜铬合金; 抗菌性; 耐磨性

中图分类号: TG146.2³

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)03-0771-05

Ti-6Al-4V 由于密度小, 比强度高, 耐蚀性好, 在食品加工和医疗卫生方面的应用越来越多。由于使用过程中存在大量细菌污染, 所以提高基材表面抗菌性能具有广泛的市场需求^[1-3]。现阶段, 金属抗菌薄膜的制备主要是运用磁控溅射在基材表面制备一层抗菌层, 如 J. Musil 等人利用反应溅射制作 Cr-Cu-O 薄膜以及 Yu-Chu Kuo 等人利用该方法制备的 Cr-Cu-N 薄膜, 均取得较好抗菌性能^[4-7]; 其他方法如溶胶凝胶法^[8]、电镀与化学镀以及离子注入与微弧氧化等方法同样可制备抗菌薄膜^[9,10]。

由于磁控溅射等方法镀膜结合力较低, 并且铜在钛合金中的溶解度很低, 传统方法很难在其表面形成结合强度较高的合金层。所以运用等离子表面冶金和辉光轰击热扩散复合技术^[11,12], 在基材表面渗入 Cu、Cr 元素。Cu 是一种应用广泛的抗菌金属材料, 但如果只是将铜渗入基材, 会对其表面耐磨性造成影响^[13]; 所以选择一并添加 Cr 元素, 以提高耐磨性能。

1 实验

基材选用直径为 $\Phi 20$ mm, 厚度为 3 mm 的圆形 Ti-6Al-4V 试样 (需抛光至表面粗糙度 $Ra < 0.05 \mu\text{m}$)。所用 Cu-Cr 合金靶材纯度为 99.95%, 尺寸为 70 mm \times 60 mm \times 5 mm, Cu、Cr 摩尔比为 5:5。本实验运用双辉等离子冶金炉进行合金层制备^[14]。工作参数: 源级电压 720 V, 工件电压 470 V, 保温温度 850 $^{\circ}\text{C}$, 保温时间 3 h, 极间距 18 mm, 保护气体为 Ar, 工作气压 40 Pa。

等离子表面合金化和辉光轰击热扩散复合处理的基本原理^[12]是: 在源极-工件电压差下 Ar 击穿形成 Ar 离子, 并不断轰击工件及合金靶材表面, 其侵蚀掉工件表面氧化物等钝化层, 不断活化表面的同时, 并造成表层形成大量空位的晶体缺陷层, 从而可以溶入更多的合金元素; 与此同时, 铜离子以及铬离子溅射而出, 并在压差作用下不断轰击工件表面, 从而在离子轰击能以及热扩散效应的共同作用下, 合金元素在工件表面吸附并不断向内部扩散; 从而形成结合强度较高的合金层。

采用 TD-3500 型衍射仪对合金层表面进行物相结构分析; 采用 JSM-6700-F 型场发射扫描电子显微镜对合金层表面与渗层截面的结构形貌进行分析; 采用 TN-5400 型能谱仪对合金层表面与渗层截面进行元素成分分析; 采用 VHX-2000C 超景深显微镜检测磨痕样划痕深度。

利用薄膜密贴法对试样抗菌性能进行检测。采用菌种为大肠杆菌 (*E. coli*) 和金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*)。抗菌实验步骤如下:

(1) 将乙醇清洗后的基材与合金化试样在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下高温灭菌 20 min。

(2) 将接种后的菌液用 PBS(磷酸缓冲液)稀释成浓度约为 10^5 cfu/mL 的菌液。并将 0.3 mL 稀释后菌液均匀滴至合金化试样和基材表面。

(3) 试样与菌液作用 12 h 后置于培养皿中, 用 PBS 反复冲洗试样表面, 将混合液稀释成 10^4 cfu/mL,

收稿日期: 2015-03-15

基金项目: 长江学者与创新团队发展计划资助项目 (IRT0972)

作者简介: 刘先朋, 男, 1991 年生, 硕士生, 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024, E-mail: m18334701918@163.com

取 0.1 mL 滴至灭菌后的固体培养基中,用涂布棒将菌液均匀涂在培养基表面。

(4) 将涂了菌液的固体培养基放置于温度为 37℃ 的培养箱中培养 16 h 后取出,计算每个培养皿中的菌落个数,得出抗菌率 (%)。

$$\text{抗菌率} = \lambda_0 - \lambda_1 / \lambda_0 \quad (1)$$

其中, λ_0 为抗菌实验后对照试样表面的菌落数, λ_1 为抗菌后合金化表面的菌落数。

使用 MFW-02 高速往复摩擦磨损试验机对基材、Cu-Cr 合金化试样进行干接触摩擦磨损实验,得出摩擦系数与时间的关系;高速往复摩擦磨损试验的参数为:单次滑动行程为 5 mm,偶件为 $\Phi 3$ mm 的 GCr15 钢球,法相载荷为 3 N,往复滑动频率为 2 Hz,时间为 1200 s。同时运用 HVS-1000Z 显微硬度计检测待测试样的硬度;探讨硬度、摩擦系数与耐磨性减磨性之间的关系。

2 结果与讨论

2.1 合金层的成分与结构

2.1.1 合金层物相分析

图 1 为基材和合金化试样表面的 XRD 图谱。基材中主要存在 Ti、AlTi₂ 相;而合金层中主要有 CuTi₂ 以及 Cr₂Ti,并存在少量 Al₈Cr₅ 和 Al₂Cu₃ 相;表明合金化后试样表面相成分发生明显变化。

2.1.2 合金层形貌成分分析

图 2 为合金层截面与表面的扫描电镜形貌。可见,渗层厚度约为 12 μm ;合金化试样表面形貌为颗粒状。图 3 为合金层中 Cu、Cr 元素浓度分布曲线。可见,Cu、Cr 含量最高可达 13%Cu(质量分数,下同)与 14.4%Cr(质量分数,下同),随着距表面距离的增加,合金元素含量均呈递减趋势,当距表面约 20 μm ,Cu、Cr 元素含量分别下降到 1.9%Cu、1% Cr。

一方面,由于本实验采用等离子表面冶金技术,造成 Ar 离子对试样表面进行不断轰击,从而导致合金

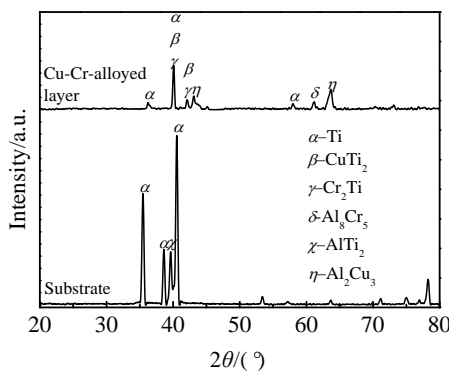


图 1 基材与合金层基材表面 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of substrate and Cu-Cr-alloyed layer

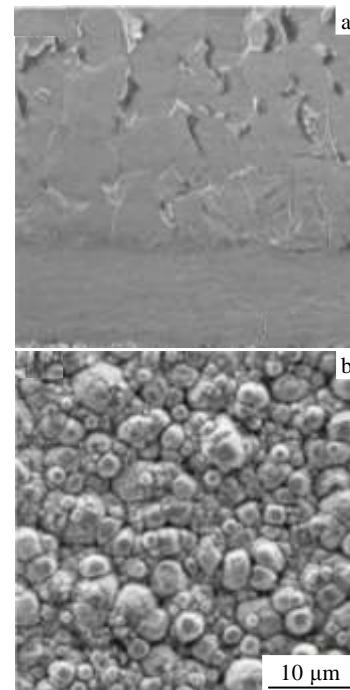


图 2 合金层截面与表面形貌

Fig.2 Cross-sectional (a) and surface (b) SEM morphologies of Cu-Cr-alloyed layer

化试样表面出现颗粒状形貌;另一方面,渗层厚度约为 12 μm ,而距表层约 20 μm 处仍能检测出合金元素 Cu、Cr,说明合金渗层与基体为冶金结合。

2.2 抗菌性能

本实验采用大肠杆菌和金黄色葡萄球菌作为试验菌种。大肠杆菌和金黄色葡萄球菌分别是革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌的典型代表,均是日常生活中常见菌种。观察 2 种细菌分别与基体和 Cu-Cr 合金化试样表面接触 12 h 后抗菌效果,如图 4 所示。图 4a、图 4b 分别是与基体接触后的大肠杆菌与金黄色葡萄球菌效果图。在接触 12 h 后细菌仍铺满培养基表面,说

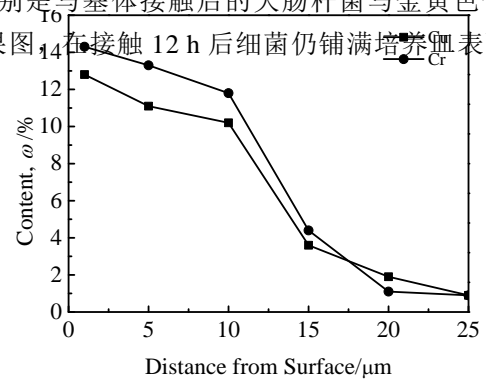


图 3 铜铬合金层各元素成分分布

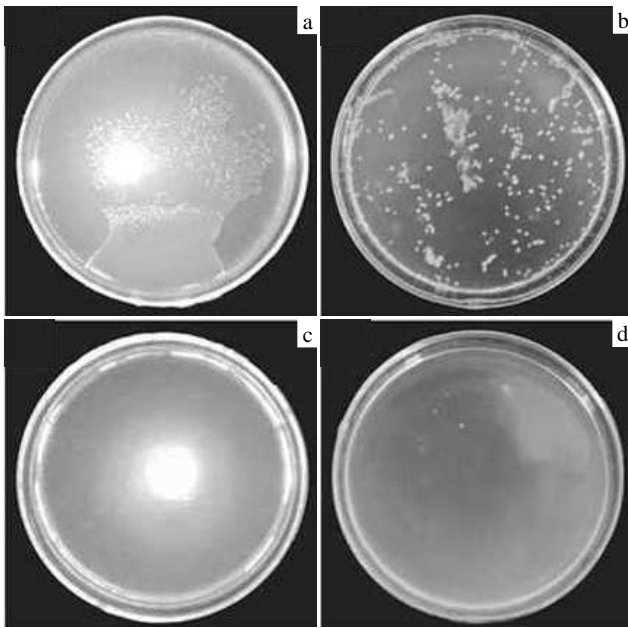


图 4 TC4 基材与铜铬合金化基材表面分别对大肠杆菌与金黄色葡萄球菌抗菌性能检测效果图

Fig.4 Photos of antibacterial effects of the tested surfaces of TC4 (a, b) and Cu-Cr-alloyed layer (c, d) against E.coli and S.aureus

明基材对 2 种细菌几乎没有抗菌效果；图 4c、图 4d 分别是 Cu-Cr 合金层对大肠杆菌及金黄色葡萄球菌的抗菌效果图，培养皿中几乎没有菌落。结果表明，Cu-Cr 合金化表面对于大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有有效的杀菌效果，杀菌率可达到 99% 以上。

关于铜的抗菌机理尚未完全明确。文献指出，在抗菌过程中，抗菌元素铜的价态发生变化是抗菌作用的主要原因^[15]；同时认为，抗菌机理是材料表面与菌液接触时会缓慢释放铜离子，溶出的铜离子会与细菌细胞壁发生作用，之后可能与细菌 DNA 分子相结合，破坏细菌的代谢过程，从而达到杀菌作用^[15,16]。

2.3 耐磨性分析

图 5 为基材与合金化基材表面摩擦系数与摩擦时间关系图。对基材，整个过程中没有出现饱和期，并且其摩擦系数基本保持在 0.321 左右；而 Cu-Cr 合金化基材表面，在开始阶段出现了维持 2 min 左右的饱和期，平均摩擦系数约为 0.681。表明，合金化试样表面摩擦系数较之基材有明显提高，减磨性则有所下降。

图 6a、6b 为基材与 Cu-Cr 合金化试样摩擦实验后金相显微镜观察的磨痕形貌图。可以看出，基材的磨痕深度明显，经检测最大磨痕深度达 27.56 μm，并与

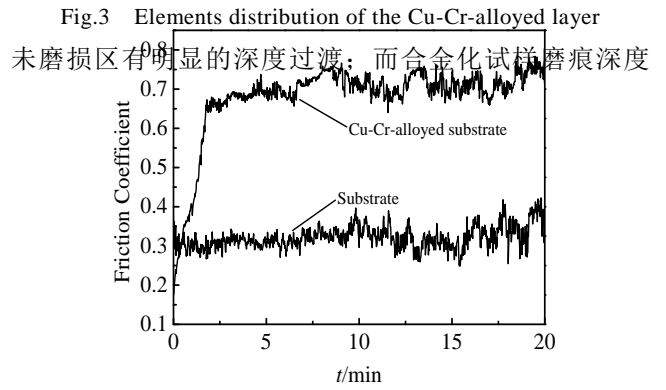


图 5 基材与铜铬合金化基材表面摩擦系数与时间关系

Fig.5 Relationships of the friction coefficients of TC4 and Cu-Cr-alloyed substrates as a function of time

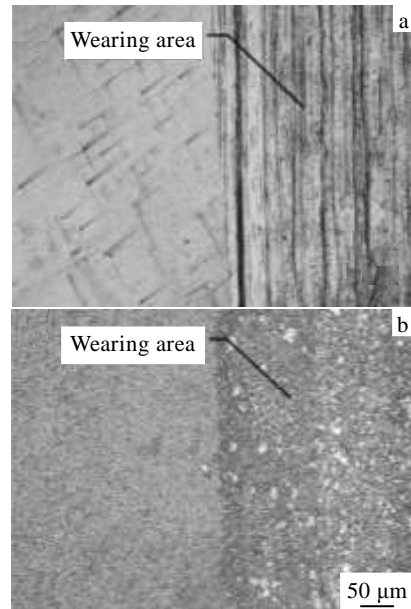


图 6 摩擦磨损试样的表面形貌

Fig.6 Surface metallographic structure of wear track of substrate TC4 (a) and Cu-Cr-alloyed substrate (b)

并不明显，最大深度差只有 7.81 μm，表明合金化试样表面耐磨性较之基材有很大提高。

对摩擦试样磨痕处进行扫描电镜观察。图 7a、7b 分别为基材、Cu-Cr 合金化基材表面划痕形貌图。可知，基材表面磨粒磨损严重，并伴有粘着磨损，致使表面出现大量犁沟和塑性流动特征；Cu-Cr 合金化基材表面磨痕相对较浅，局部区域表现出典型的粘着磨损特征；表明合金层明显提高了基材表面耐磨性。为了对照摩擦划痕，分别对基体以及合金层进行显微硬度测试。根据以下公式进行硬度值计算。

$$H_v = 1854.4 \frac{P}{d^2} \quad (2)$$

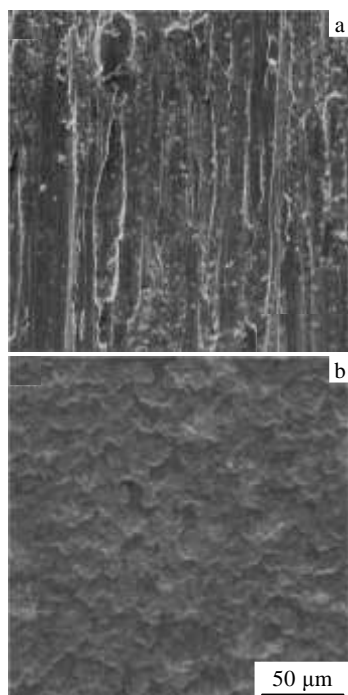


图 7 基材与铜铬合金化试样表面磨痕 SEM 照片

Fig.7 Surface SEM morphology of wear track of substrate TC4 (a) and Cu-Cr-alloyed substrate (b)

式中, H_v 为维氏硬度 (MPa); P 为负荷 (N); d 为压痕对角线长度 (μm)。

分别在基材以及 Cu-Cr 合金层表面取 6 点进行显微硬度检测, 载荷为 0.245 N, 计算后取平均值。基材表面平均压痕直径为 $9.221 \mu\text{m}$, 显微硬度硬度值为 5.34 MPa; 而合金层平均压痕直径为 $7.835 \mu\text{m}$, 显微硬度为 7.4 MPa。由此可见, 合金化试样表面硬度要明显高于基材; 从而验证了合金层磨痕深度明显低于基材的现象。

根据摩擦系数以及摩擦深度差和硬度值的比较, 可以得出, Cu-Cr 合金化后, 试样的耐磨性明显提高; 但由于合金化后, 试样表面的摩擦系数明显升高, 导致减磨性稍有下降。

3 结 论

1) 采用等离子表面合金化和辉光轰击热扩散复合处理在 Ti-6Al-4V 表面制备铜铬合金层。合金化表面对大肠杆菌(E.coli)和金黄色葡萄球菌(S.aureus)都

表现出良好的抗菌效果。

2) Ti-6Al-4V 铜铬合金化表层, 表现出良好的耐磨性。

3) 铜铬合金化 Ti-6Al-4V 可有效应用于医疗、食品器具方面, 具有良好的使用性能。

参考文献 References

[1] Ning Congqin(宁聪琴), Zhou Yu(周 玉). *Materials Science and Technology*(材料科学与工艺)[J], 2002, 10(1): 100

[2] Wang Zhangming(王章明), Sun Wei(孙 伟), Tian Xiubo(田修波). *Journal of Materials Science and Engineering*(材料科学与工程学报)[J], 2006, 24(5): 787

[3] Chai Hongwei, Guo Lei, Wang Xiantao et al. *J Mater Sci: Mater Med*[J], 2011, 22: 2525

[4] Musila J, Blazeka J, Fajfrlikb K. *Applied Surface Science*[J], 2013, 276: 660

[5] Stranak V, Wulff H, Rebl H et al. *Materials Science and Engineering C*[J], 2011, 31(7): 1512

[6] Ondoka V, Musil J, Meissner M et al. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*[J], 2010, 209: 158

[7] Kuo Yu-Chu, Lee Jyh-Wei, Wang Chaur-Jeng. *Surface & Coatings Technology*[J], 2007, 202: 854

[8] Zhu Yanfeng(朱燕峰), Zhang Juan(张 娟), Zhang Yiyong(张义永). *Acta Phys-Chim Sin*(物理学报)[J], 2012, 28(2): 393

[9] Davide Campoccia, Lucio Montanaro, Carla Renata Arciola. *Biomaterials*[J], 2013, 34(34): 8533

[10] Dan Z G, Ni H W, Xu B F et al. *Thin Solid Films*[J], 2005, 492(1-2): 93

[11] Xu Zhong(徐 重). *Plasma Surface Metallurgy*(等离子表面冶金学)[M]. Beijing: Science Press, 2008

[12] Xu Z, Liu X, Zhang P. *Surface and Coatings Technology*[J], 2007, 201(9-11): 4822

[13] Hong I T, Koo C H. *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 393(1-2): 213

[14] Zhang Xiangyu(张翔宇), Jiang Li(蒋 立), Huang Xiaobo(黄晓波). *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2012, 27(5): 519

[15] Chen Sihong(陈四红), Lü Manqi(吕曼棋), Zhang Jingdang(张敬党). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2004, 40(3): 314

[16] Ruparelia J P, Chatterjee A K, Duttagupta S P et al. *Acta Biomaterialia*[J], 2008, 4(3): 707

Properties of Cu-Cr-Alloyed Layer on Titanium Alloy Surface

Liu Xianpeng, Hu Lanqing

(Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The duplex treatment of plasma surface alloying with copper followed by thermal diffusion under the bombardment of glow was carried out on Ti-6Al-4V. The antibacterial properties against Gram-negative E.coli ATCC10536 and Gram-positive S. aureus ATCC25923 of the untreated and duplex-treated alloy were investigated by a spread plate method. In addition, the wear resistance was also tested. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS) were employed to analyze the phase structure and the elementary composition of the coatings, and the optical microscopy with 3D function was used to detect the wear depth. The results show that the copper concentration of the alloyed surface is about 11 wt%, the chromium concentration is 13%, and the thickness of alloyed layer is about 12 μm . The alloyed surface exhibits excellent antibacterial properties against both E.coli and S.aureus. Meanwhile, the wear resistance is improved significantly.

Key words: Ti-6Al-4V; duplex treatment; copper-chromium alloyed layer; antibacterial property; wear resistance

Corresponding author: Hu Lanqing, Professor, Institute of Materials and Science Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6010384, E-mail: hlqty@126.com