

粉末注射成形 Ti-12Mo 合金的摩擦磨损性能

支玲玲, 路新, 孙博, 岩雨, 刘程程, 曲选辉

(北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

摘要: 选择粉末注射成形制备的 Ti-12Mo 合金为主要研究对象, 与粉末冶金冷压烧结制备的纯 Ti 和 TC4 合金, 以及在口腔材料应用最广的铸造 TC4 钛合金作对照, 研究分析钛及其合金的耐磨性能及磨损机理。结果表明, 在相同摩擦磨损条件下, Ti-12Mo 合金耐磨性能要优于冷压烧结制备的纯 Ti 和 TC4 合金, 与铸造 TC4 合金相当; Ti-12Mo 合金为魏氏体组织, 由 β 相及 α 相组成, 其显微硬度 HV 为 3100 MPa, 其摩擦系数基本保持在 0.43 左右, 低于其他 3 种钛合金; Ti-12Mo 合金磨损机制主要为磨粒磨损。

关键词: 粉末注射成形; Ti-12Mo 合金; 摩擦磨损性能; 磨损机制

中图分类号: TG146.2³

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)03-0675-05

钛及钛合金具有与生物学相关的许多优点, 如密度小, 良好的力学性能、生物相容性和耐蚀性, 弹性模量低等, 使钛及钛合金做为骨科和牙科植入物具有良好的生物相容性^[1-6]。因此, 钛及钛合金获得了广泛的医学应用, 被称为最有发展前景的生物医用材料之一^[7-9]。目前, 在生物医用金属材料中, Ti-6Al-4V(TC4)和 Ti-6Al-7Nb 凭借优良的综合性能, 成为医用植入物产品的首选材料, 并几乎占据了整个生物植入领域^[7,8]。然而, 这些合金长期植入人体内会向人体释放有毒的金属离子(铝离子和钒离子), 对人体造成伤害; 并且这些合金的弹性模量较人体骨骼偏高, 会引起“应力屏蔽”效应, 导致植入物周围正常的人体组织萎缩, 最终造成植入失效^[10]。近年来新型医用 β 型钛合金的研制可有效改善以上问题, 90 年代初期, Ti-Mo 系 β 型钛合金作为医用材料得到了初步研究, 钼(Mo)元素已被证实在人体内不会产生生物毒性, Mo 元素被认为有助于调节人体内的酸碱平衡, 并且在人体内可以作为一些酶的辅助因子^[11,12]。同时 Ti-Mo 合金具有良好的耐腐蚀性能和力学性能^[13-15]。

目前 Ti-Mo 合金的制备主要采用铸造工艺, 但采用铸造工艺容易出现成分偏析和晶粒大小不均匀现象, 并且难以实现形状复杂、精度要求高的小型制件的批量制备。而粉末冶金制备钛合金工艺可有效解决以上问题, 并具有合金成分易精确控制、原料利用率高、生产工艺简单、生产效率高等特点。生物医用制品在加工方面要求较高, 采用具有近终成形特点的粉末注射成形技术(PIM)可在兼顾制品性能的同时, 实现形状复杂制件

的低成本、批量化制备^[16,17]。

Ti-Mo 合金可广泛应用于口腔医用材料^[18,19]。而口腔材料除了要求材料具有良好的力学性能和生物相容性外, 还应具有良好的耐磨性能。如口腔植入修复材料的耐磨性差, 长期使用后由磨损产生的磨屑在体内聚集, 游离于植入体附近, 不仅造成人体组织的发炎、感染、骨质流失或释放具有破坏性的酶等不良反应而且导致植入体的松动等后果^[20-22]。因此, 研究口腔植入修复材料的摩擦学特性是十分必要的^[23-25]。本研究选择粉末注射成形制备的 Ti-12Mo 合金为主要研究对象, 同时将粉末冶金冷压烧结制备的纯 Ti 和 TC4 合金, 以及在口腔材料应用最广的铸造 TC4 钛合金作为对照, 对比了 4 种材料的摩擦磨损性能, 并对不同工艺下制备的钛及其合金的摩擦机理进行了比较和分析。

1 实验

将粒度约为 25 μm 的 Ti 粉和 Mo 粉均匀混合, 加入改良的新型粘结剂, 其主要成分为石蜡、液体石蜡、硬脂酸、低密度聚乙烯、聚丙烯、聚乙二醇等。在 XSK-160 混炼机上于 145 $^{\circ}\text{C}$ 混炼 1 h, 粉末装载量为 65% (体积分数), 制得喂料后在 CJ-ZZ 注塑机上注射成形。成形坯放入 50 $^{\circ}\text{C}$ 左右正庚烷中进行溶剂脱脂, 脱脂时间为 15 h。之后在 Ar 气保护气氛中进行热脱脂, 将残余粘结剂完全脱除后在 700 $^{\circ}\text{C}$ 进行预烧结。最后脱脂坯在 Ar 气保护下进行烧结, 烧结温度为 1400 $^{\circ}\text{C}$, 保温时间为 2 h, 之后随炉冷却至室温, 得到注射成形制件。烧结后样

收稿日期: 2016-03-20

基金项目: 国家自然科学基金(51204015); 新金属材料国家重点实验室开放基金(2012Z-10)

作者简介: 支玲玲, 女, 1990 年生, 硕士生, 北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083, 电话: 010-82377286, E-mail: zhilingling916@163.com

品均匀收缩，没有明显变形现象。

分别以粒度约 25 μm 的 Ti 粉，粒度约 50 μm 氢化脱氢的 Ti6Al4V (TC4) 合金粉末为原料，采用粉末冶金传统冷压烧结工艺制备粉末冶金 (PM) 纯 Ti 和 TC4 合金制件，其烧结温度分别为 1300 和 1400 °C，保温时间为 2 h。试样尺寸均在 Φ30 mm×6 mm 左右，另外铸造 TC4 合金块，线切割成 Φ25 mm×10 mm 圆片。

样品表面经过打磨及抛光后，在 UMT II 型摩擦磨损仪上进行干摩擦实验。采用球-平面接触，往复滑动方式，对磨材料采用直径为 8 mm 的 ZrO₂ 球。实验载荷为 5 N，滑动频率为 1 Hz。由于试样的磨损量很小，所以采用摩擦系数和磨损后的磨损体积来表征磨损性能。其中摩擦系数的变化曲线由计算机自动采集的数据绘制而成；磨损体积是通过沿着磨痕等距离取 10 点在 DEKTAK150 表面形貌仪上测绘磨痕的二维形貌，算出磨痕的截面积，取其 10 点的平均值乘以磨痕长度所得的值作为材料流失体积。摩擦磨损试验后收集磨屑，在丙酮、乙醇和去离子水中分别超声清洗并干燥。

利用 HXD-1000 型显微硬度计来测定样品的硬度。采用 JSM-JSM-6510A 型扫描电镜(SEM)进行样品组织、磨痕表面形貌及磨屑形态观察。采用侵蚀液为 5%HF+10%HNO₃+85%H₂O 的 Kroll 溶液。

2 结果与讨论

2.1 显微组织

图 1 为 Ti-12Mo (PIM) 合金、纯 Ti (PM)、TC4 (PM) 合金以及铸态 TC4 合金的 XRD 图谱。由图可知，制备 Ti-12Mo (PIM) 合金主要由 β 和 α 相组成，所得

的衍射峰较为尖锐，衍射峰的半高宽较窄，峰形对称，结晶度较高。纯 Ti (PM) 是由单一 α 相组成，而 TC4 (PM) 及铸态 TC4 均是由 α 相及少量 β 相组成。

图 2 为 4 种钛试样的显微组织。整体上看，制备的 4 种试样致密度较高、成分组织均匀性好，其中对于粉末冶金方法制备的合金可以观察到部分孔隙的存在。Ti-12Mo 合金组织为典型的魏氏体组织，是由 β 相晶粒及其内部 α/β 板条组成。β 相晶粒直径大小在 60~80 μm 之间，而 α+β 相片层的平均厚度在 1 μm 以下，如图 1a 所示。烧结温度升高到 1400 °C 时 Mo 元素逐渐溶解于 Ti 基体中得到 β 相晶粒，在随炉冷却过程中，板条状 α 相逐渐在 β 晶界和 β 基体中析出，形成细小的魏氏体片层组织。纯 Ti (PM) 的显微组织全部由等轴 α 相晶粒组成，平均晶粒尺寸为 80 μm，如图 2b 所示。TC4 (PM) 合金的显微组织则由板条状 α 相及板条间少量的带状 β 相构成，α 相平均厚度在 20~40 μm 之间，如图 2c 所示。

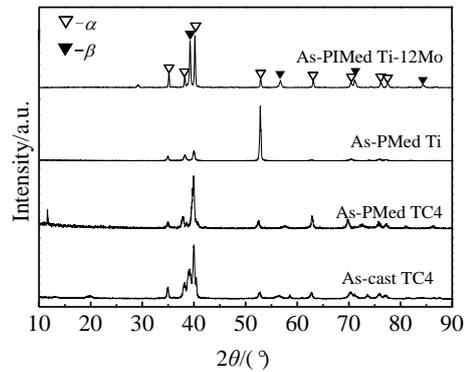


图 1 4 种钛试样的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of titanium specimens

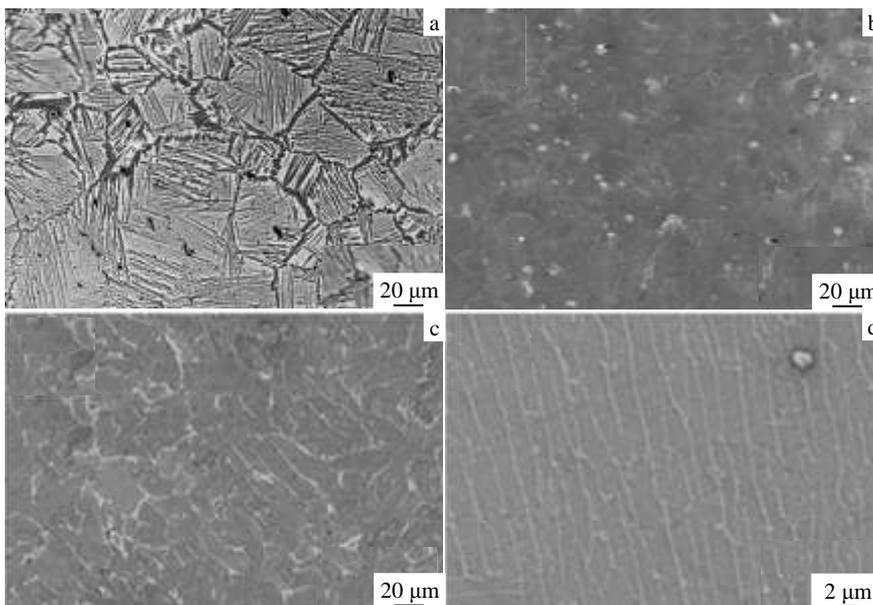


图 2 4 种钛试样的显微组织

Fig.2 Microstructures of titanium specimens: (a) PIM Ti-12Mo, (b) PM Ti, (c) PM TC4, and (d) cast TC4

由图 2d 可以看出铸造的 TC4 合金的显微组织与 TC4 (PM)合金的显微组织类型相似,但 α 相厚度明显较小,其平均厚度约为 2 μm 。

2.2 显微硬度

表 1 为 4 种钛试样的显微硬度。可以看出铸态的 TC4 合金具有最高的硬度值 (HV) 3250 MPa, 而 Ti-12Mo (PIM) 合金硬度值 (HV) 为 3100 MPa, 与铸态 TC4 合金接近。纯 Ti (PM) 的硬度值 (HV) 最小在 2250 MPa 左右, 其次是 TC4 (PM) 合金, 显微硬度 (HV) 为 2500 MPa 左右。

2.3 摩擦磨损性能

图 3 为 4 种钛试样的摩擦系数随着时间变化的关系曲线。由图可见, 钛及钛合金的摩擦系数随循环时间的变化趋势基本相似, 初始摩擦系数较高, 然后降低, 经过 100 s 左右, 摩擦系数在一定范围内波动后趋于稳态值。纯 Ti (PM)、TC4 (PM) 和 Ti-Mo (PIM) 合金以及铸态 TC4 合金钛合金在摩擦初始阶段, 4 个对磨面非常平滑, 但材料表面均存在氧化膜。在实验初期, 氧化膜的去除导致摩擦系数较高; 在磨损初期接触面摩擦后磨痕出现, 导致接触处平均应力减小摩擦系数降低; 100 s 之后进入稳定磨损期, 摩擦接触表面始终处于粗糙状态, 所以摩擦系数基本保持稳定; 进入磨损后期, 钛及钛合金在磨损后期摩擦系数稍微有所增大, 因为后期磨痕增多使试样表面粗糙度增大, 导致接触处平均应力增大。

对比钛及钛合金稳定态的摩擦系数发现, Ti-12Mo (PIM) 合金在整个实验阶段都低于其他 3 种钛合金的摩擦系数, 基本维持在 0.43 左右, 略低于 2 种 TC4 合

金, 其摩擦系数约为 0.45。而纯 Ti (PM) 摩擦系数明显最高, 基本保持在 0.53 左右。

相同摩擦磨损实验条件下, 4 种钛试样的磨损体积如表 2 所示。在相同实验条件下, Ti-12Mo (PIM) 合金的磨损体积为 0.099 mm^3 , 其磨损程度远低于纯 Ti (PM) 和 TC4 (PM) 合金, 接近铸态的 TC4 合金水平 (磨损体积为 0.095 mm^3)。材料的耐磨性与材料本身的组织结构、硬度及力学性能等多方面有关, 一般金属材料表面的耐磨性随硬度的增加而提高, 本实验结果与其硬度测试结果相一致。

2.4 摩擦磨损机理

图 4、图 5 分别为 4 种钛试样的摩擦磨损表面及磨屑形貌图。可以看出, Ti-12Mo (PIM) 合金与 PM 纯 Ti、TC4 合金以及铸造的 TC4 合金的磨痕形貌均呈现不同深度的犁沟和明显的塑性变形, 磨痕上分布有不同粒度的磨屑 (图 4 中白色区域颗粒)。

Ti-12Mo (PIM) 合金磨痕形貌 (图 4a) 是比较细的犁沟并且犁沟上面有细小的磨粒分布, 属于典型的磨粒磨损。磨屑颗粒 (图 5a) 较为细小也有轻微卷曲的切削。这些沟槽是 Ti-12Mo (PIM) 合金对磨面上的微凸体或脱落的硬质磨屑磨削作用形成了这些沟槽, 磨粒与表面材料接触时大部分发生滚动压入和犁皱, 犁出沟槽, 使表面的材料发生变形。犁削破碎脱落的磨屑尺寸较小, 轻微卷曲的切削是因为发生的微观切削所致。由此表明 Ti-12Mo (PIM) 合金磨损机制以磨粒磨损为主, 在摩擦过程中材料损失表现为犁削破碎, 虽然较高的硬度使得粘着分量和微凸体变形分量所占比例很小, 但是还是可以看到局部有粘着磨损的痕迹。

2 种 TC4 合金磨痕 (图 4c 和 4d) 较宽, 其中铸造 TC4 合金的磨痕较为平坦, 而 TC4 (PM) 合金能看到材料转移后形成的新接点。在摩擦磨损过程中, TC4 钛合金表面接触点与对磨体表面产生了粘着和挤压变形, 在随后的反复粘着和挤压过程中, TC4 钛合金表面生长成较大的变形堆砌层。在粘着力和机械力的作用下, 堆砌层发生加工硬化和氧化, 次表面内部萌生疲劳裂纹, 进而发生整块撕裂脱落, 形成剥层磨损。由于钛合金的塑性较高, 在较高压力下易发生塑性延展, 并涂敷堆积在一起, 磨痕中的条状亮带即为钛合金在较高接触应力下产生塑性延展时的边界。铸造 TC4 合金较 TC4 (PM) 合金的磨屑较小, 磨痕较宽, 划痕也较浅并且磨损体积小, 其磨损机理主要为磨粒磨损并伴随着粘着磨损。而

表 1 4 种钛试样的显微硬度

Table 1 Microhardness of titanium specimens (MPa)				
Specimens	Ti/PM	TC4/PM	Ti-12Mo	TC4
Hardness, HV	2250	2500	3100	3250

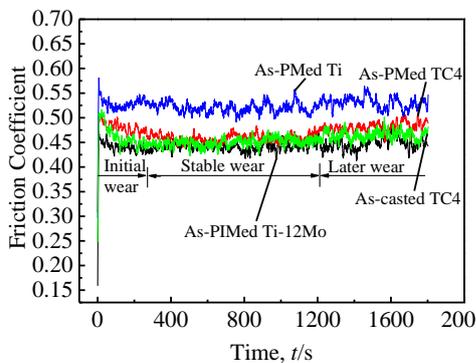


图 3 4 种钛试样摩擦系数曲线

Fig.3 Friction coefficient curves of titanium specimens

表 2 钛试样摩擦实验后的磨损体积

Table 2 Wear volumes of titanium specimens (mm^3)				
Specimens	Ti/PM	TC4/PM	Ti-12Mo	TC4
V	0.205	0.16	0.099	0.095

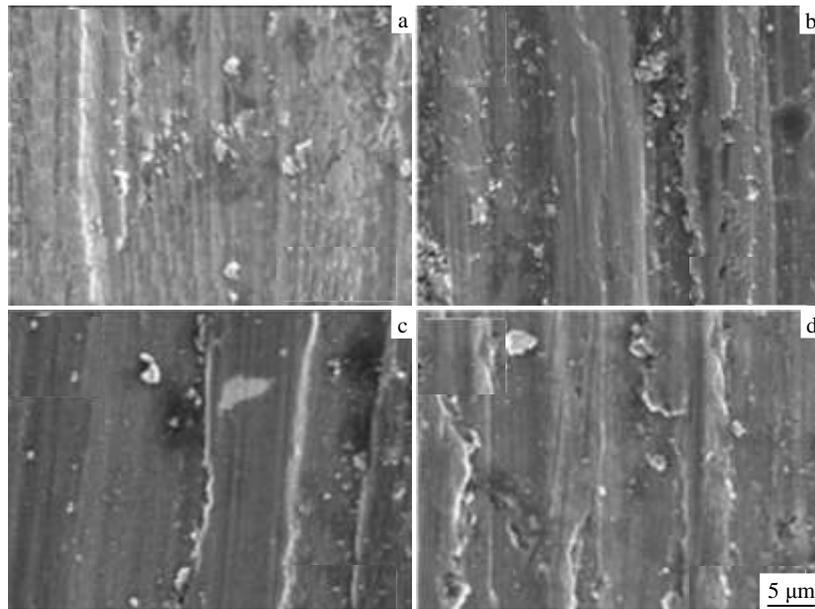


图 4 4 种钛试样的磨痕形貌

Fig.4 Wear morphologies of titanium specimens: (a) PIM Ti-12Mo, (b) PM Ti, (c) cast TC4, and (d) PM TC4

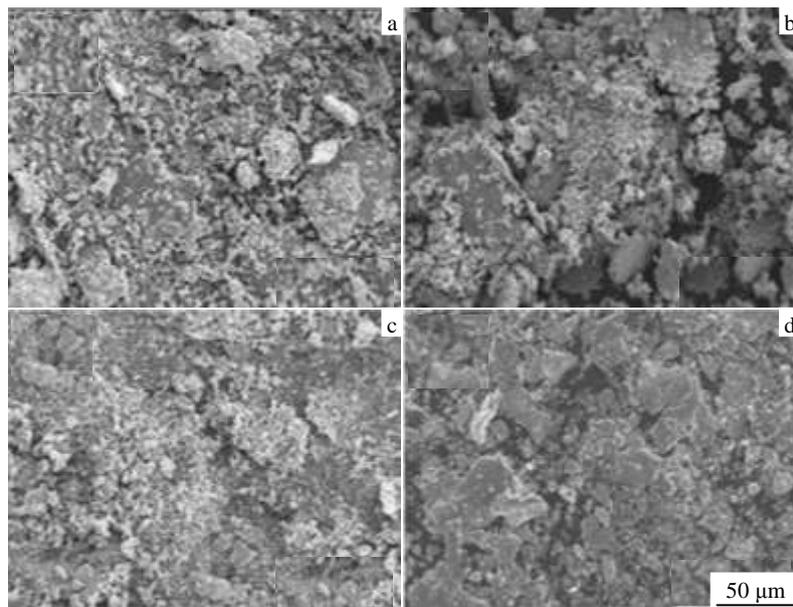


图 5 4 种钛试样的磨屑形貌

Fig.5 Chip morphologies of titanium specimens: (a) PIM Ti-12Mo, (b) PM Ti, (c) cast TC4, and (d) PM TC4

TC4 (PM) 合金磨痕较深，磨损体积大，从磨痕内形貌来看，其磨损机制应该主要是以粘着磨损为主。

纯 Ti (PM) 材料表面 (图 4b) 有犁出塑性沟槽并且较深，磨痕上粘附的磨屑较多，磨屑既有较细小的粒状又有大块的片状，可见发生了不同程度的磨粒磨损和粘着磨损，但从磨痕内部材料转移的形貌来看，其磨损机制以粘着磨损为主，伴随着磨粒磨损。

由此可知 Ti-12Mo (PIM) 合金和铸造 TC4 合金主

要发生的是以磨粒磨损为主，粘着磨损为辅的损伤；而 TC4 (PM) 和纯 Ti (PM) 发生的则是以粘着磨损为主磨粒磨损并存的混合磨损机制。

3 结 论

1) 以元素粉末为原料，采用新型石蜡基粘结剂，可得到高致密度的粉末注射成形 Ti-12Mo 合金制件，其硬度 (HV) 为 3100 MPa 左右，显微组织为魏氏体组织，

由 α 相和 β 相两相组成。

2) 在相同摩擦磨损条件下, 注射成形 Ti-12Mo 的磨损程度远低于冷压烧结制备的纯 Ti 和 TC4 合金, 接近铸态的 TC4 合金水平。

3) 粉末注射成形 Ti-12Mo 合金具有最低的摩擦系数, 基本保持在 0.43 左右, 与 TC4 合金相近, 而纯 Ti 的摩擦系数较高, 约为 0.53。

4) 在本研究的实验条件下, Ti-12Mo 合金和铸造 TC4 合金与 ZrO_2 对磨的磨损机制是以磨粒磨损为主, 粘着磨损为辅; 而 PMTC4 合金和纯 Ti 发生的则是以粘着磨损为主磨粒磨损并存的混合磨损机制。

参考文献 References

- [1] Grandin H M, Berner S, Dard M. *Materials*[J], 2012, 5(8): 1348
- [2] Niinomi M, Nakai M, Hieda J. *Acta Biomaterialia*[J], 2012, 8(11): 3888
- [3] Biesiekierski A, Wang J, Gepree M A H *et al.* *Acta Biomaterialia* [J], 2012, 8(5): 1661
- [4] Atapour M, Pilchak A L, Frankel G S *et al.* *Materials Science and Engineering: C*[J], 2011, 31(5): 885
- [5] Aziz-Kerrzo M, Conroy K G, Fenelon A M *et al.* *Biomaterials*[J], 2001, 22(12): 1531
- [6] Bolat G, Mareci D, Chelariu R *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2013, 113: 470
- [7] Wen C E, Yamada Y, Shimojima K *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*[J], 2002, 13(4): 397
- [8] Hutmacher D W. *Biomaterials*[J], 2000, 21(24): 2529
- [9] Long M, Rack H J. *Biomaterials*[J], 1998, 19(18): 1621
- [10] Gu Qisheng(顾其胜), Hou Chunlin(侯春林), Xu Zheng(徐政). *Practical Biomedical Materials Science*(实用生物医用材料学)[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 2005: 12
- [11] Rajagopalan K V. *Annual Review of Nutrition*[J], 1988, 8(1): 401
- [12] Kumar S, Narayanan T S N. *Journal of Dentistry*[J], 2008, 36(7): 500
- [13] Rezende M C R A, Alves A P R, Codaro E N *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*[J], 2007, 18(1): 149
- [14] Oliveira N T C, Guastaldi A C. *Corrosion Science*[J], 2008, 50(4): 938
- [15] Oliveira N T C, Guastaldi A C. *Acta Biomaterialia*[J], 2009, 5(1): 399
- [16] Yu Yaoting(俞耀庭), Zhang Xingdong(张兴栋). *Biomedical Materials*(生物医用材料)[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 2000: 135
- [17] Niinomi J M, Akahori T. *Journal of Japan Institute of Metals*[J], 2003, 67(10): 604
- [18] Jakekawa J, Sakurai N. *Jap Soc of Powder and Powder Met*[J], 1999, 46(8): 877
- [19] Lu X, Sun B, Zhao T *et al.* *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*[J], 2014, 21(5): 479
- [20] Çomaklı O, Yetim T, Çelik A. *Surface and Coatings Technology* [J], 2014, 246: 34
- [21] Geetha M, Singh A K, Asokamani R *et al.* *Progress in Materials Science*[J], 2009, 54(3): 397
- [22] Li S J, Yang R, Li S *et al.* *Wear*[J], 2004, 257(9): 869
- [23] Jasty M. *Journal of Applied Biomaterials*[J], 1993, 4(3): 273
- [24] Yu H, Wegehaupt F J, Wiegand A *et al.* *Journal of Dentistry*[J], 2009, 37(12): 913
- [25] Liu Y, Chen L F, Tang H P *et al.* *Materials Science and Engineering: A*[J], 2006, 418(1): 25

Friction and Wear Performance of Ti-12Mo Alloy by Powder Injection Molding

Zhi Lingling, Lu Xin, Sun Bo, Yan Yu, Liu Chengcheng, Qu Xuanhui

(State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The friction and wear performance of Ti-12Mo alloy fabricated by powder injection molding (PIM) were investigated. It was compared with that of as-PMed Ti and TC4 alloy and as-cast TC4 alloy, which is the most widely used in the dental materials field. The results show that the Ti-12Mo alloy exhibits higher wear resistance than the as-PMed Ti and TC4 alloy, and it is close to the as-cast TC4 alloy under the same sliding friction conditions. The Ti-12Mo alloy shows a typical Widmanstatten structure, consisting of β -Ti and α -Ti phases. The microhardness (HV) of Ti-12Mo alloy is about 3100 MPa, and the friction coefficient is stabilized at about 0.43, which are lower than those of the other three alloys. The wear mechanisms of Ti-12Mo alloy (PIM) is dominated by abrasive wear.

Key words: powder injection molding; Ti-12Mo alloy; friction and wear properties; wear mechanism

Corresponding author: Lu Xin, Ph. D., Associate Professor, Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-82377286, E-mail: luxin@ustb.edu.cn