

表面等离子 Mo 合金化提高 Ti-5Zr-3Sn-5Mo-15Nb 耐磨性的研究

郭莉莉, 贾亚斌, 易宏, 孔凡友, 秦林

(太原理工大学, 山西 太原 030024)

摘要: 采用等离子合金化技术在 Ti-5Zr-3Sn-5Mo-15Nb (TLM) 表面制备含钼改性层, 对改性层组织、成分分布和显微硬度进行分析, 并测量去离子水在渗钼试样表面的接触角, 同时研究在模拟人工体液中改性层的摩擦磨损行为。结果显示: 所制备的钼改性层均匀致密, 厚度约为 12 μm , 主要由 Mo 相组成。与 TLM 基体相比, 渗钼后试样表面硬度显著增加。由于改性后 Mo 合金层的形成和表面粗糙度增加, 使接触角减小, 进而提高了表面润湿性。钼合金化后的 TLM 具有较低的摩擦系数, 耐磨能力较未处理的合金提高约 50 倍, 表现出良好的耐摩擦磨损性能。

关键词: Ti-5Zr-3Sn-5Mo-15Nb; 钼改性层; 显微硬度; 耐磨性

中图分类号: TG174.445

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)08-2278-05

β 型钛合金是近年来骨植入材料研究的一个热点, 因为其强度和塑韧性较好, 不含 Al 和 V 等毒性离子^[1,2], 而且其弹性模量接近骨组织, 有利于提高骨结合能力^[3,4]。 β 型钛合金元素的种类和含量有很多, 在使用时可以通过调节配比和工艺制备出所需性能的钛合金。本实验采用西北有色金属研究院自主开发的近 β 钛合金 Ti-5Zr-3Sn-5Mo-15Nb (质量分数), 简称 TLM^[5]。其生物相容性好, 综合机械性能匹配优于报道的其它 β 型钛合金^[6]。

与不锈钢、镍基合金等其他生物医用金属材料相比, 钛合金的摩擦系数大, 表面硬度较低, 作为人体置换材料不足以抵抗由关节间的相对运动引起的粘着和磨粒磨损, 最终导致种植失败。因此, 希望通过表面处理提高钛合金表面的硬度和耐磨性。目前, 钛合金的表面改性技术较多, 诸如物理气相沉积、化学气相沉积等^[7,8], 这些工艺在一定程度上改善了钛合金的耐磨性, 但存在明显的膜基界面。而等离子表面合金化技术是将欲渗元素粒子吸附于基材表面, 然后经高温扩散进入基体, 合金元素成分呈梯度分布, 与基体属于冶金结合, 不仅能提高耐磨性, 也能增大承载能力。

Mo 元素具有熔点高和杨氏模量高的优点, 是较好的耐磨材质。Mo 在 β 型钛中无限固溶, 其在对合金固溶强化的同时能够保持合金的塑性, 并能提高合金的耐蚀性^[9]。此外, Mo 表面具有极强的亲水性^[10], 有利于细胞的附着、伸展和细胞骨架的发育^[11]。研究

表明在钛合金表面渗 Mo 可以改善其表面耐磨性能^[12,13], 并能抑制细菌在细胞表面的吸附^[14]。近年来国内外对钛合金的渗 Mo 处理集中于 TC4 和纯钛, 而针对 TLM 钼合金化的研究甚少。本实验采用双辉等离子合金化技术在 TLM 表面进行渗 Mo 处理, 并分析比较合金化前后的表面显微硬度和摩擦磨损性能。

1 实验

将 TLM 合金棒切割加工成 $\Phi 13 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的圆片, 研磨抛光至表面光洁度 $R_a < 0.015 \mu\text{m}$ 。源极为纯度 99.99% 的钼靶, 尺寸为 $80 \text{ mm} \times 60 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 。利用太原理工大学自主研制的 LS-450 型双辉等离子渗金属真空炉, 在 TLM 试样表面制备钼改性层。源极所加电源为 BD 直流偏压电源, 工件所加电源为 BP 单极脉冲偏压电源。渗钼具体工艺参数如下: 源极电压 500~800 V, 工件极电压 200~500 V, 氩气气压 35 Pa, 源极-工件极间距 20 mm, 渗金属温度 $(850 \pm 5) ^\circ\text{C}$, 保温时间 3 h。

采用 TESCAN Mira3 LMH 型扫描电子显微镜观察 Mo 合金化改性层的表面、截面组织形貌和摩擦磨损后的磨痕形貌, 利用其附件能谱仪 (EDS) 测定其成分分布。用 DX-2700 型 X 射线衍射仪分析试样的物相组成, 使用 Cu-K α 靶, 步长为 0.03° 。利用 HVS-1000 型显微维氏硬度计测量试样的表面显微硬度, 保载时间为 20 s。采用接触角测量系统 (SL200A, KINO, USA), 结合

收稿日期: 2016-08-18

基金项目: 山西省留学回国人员科研经费资助项目 (2013-030)

作者简介: 郭莉莉, 女, 1990 年生, 硕士, 太原理工大学表面工程研究所, 山西 太原 030024, E-mail: liliguoh@163.com

数字成像技术和系统自带的 CAST 2.0 软件测量 2 μL 去离子水在试样表面的接触角, 分析表面润湿性。

采用中国科学院兰州化学物理研究所研制的 MFT-R4000 型往复摩擦磨损试验机分析研究试样在模拟人工体液^[15]中的摩擦磨损行为, 摩擦配副为 Φ4.02 mm 的氧化铝球, 硬度 (HV) 为 18 000 MPa。摩擦实验参数: 法向载荷 5 N, 磨痕长度 5 mm, 频率 2 Hz, 摩擦时间 15 min, 温度 25 °C, 湿度 65%。磨痕轮廓由华中科技大学研制的 WIVS 白光干涉三维轮廓测量仪测量, 进而得到磨损体积和比磨损率。

2 结果与分析

2.1 渗钼试样的形貌、成分分布及物相组成

图 1 是 TLM 试样经双辉等离子渗 Mo 处理后的截面形貌和对应的成分分布, 可见试样表面形成了一层均匀致密的 Mo 改性层, 无剥落现象。结合 EDS 能谱分析结果可以看出, Mo 改性合金层厚度约为 12 μm, 其中表层 5 μm 为合金元素 Mo 沉积层, 而后 Mo 含量逐渐下降至与基体一致。渗层成分呈梯度分布, 改性层和基体间的结合为冶金结合, 具有良好的协调变形能力。图 2 为 TLM 基体和渗 Mo 试样的 XRD 图谱, 显示基体只含有 β 相。结合图 1b 分析得到 Mo 合金层主要由 Mo 相组成, 此外还有少量的 MoNb 相和基体 β 相。

2.2 去离子水在基体与渗钼试样表面的接触角

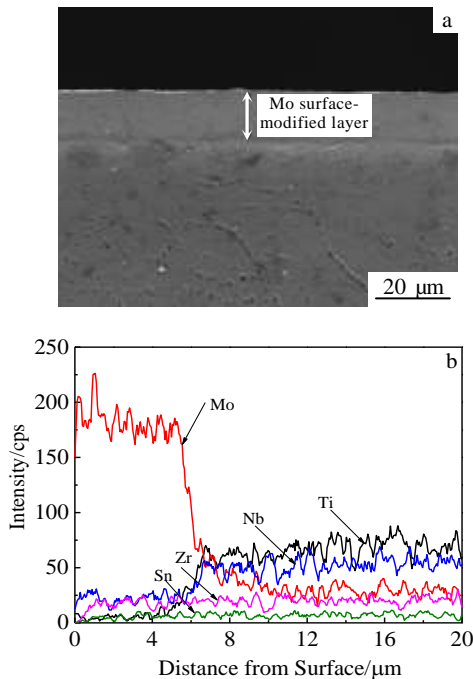


图 1 TLM 渗 Mo 试样截面形貌和元素分布
Fig.1 Cross-section SEM image (a) and elements distribution (b) of Mo surface-modified TLM

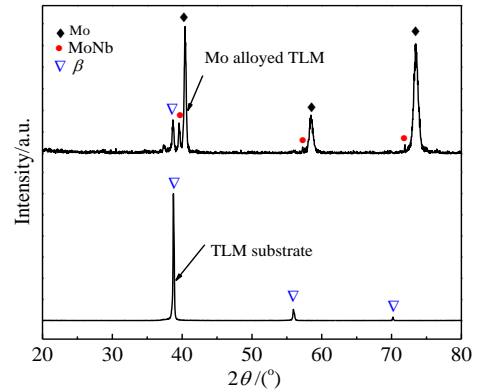


图 2 渗 Mo 试样和 TLM 基材的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of Mo alloyed sample and TLM substrate

采用悬滴法测量去离子水在 TLM 基体与渗钼试样表面的接触角, 结果显示去离子水在基体表面的接触角为 $(36.47 \pm 2.98)^\circ$, 在钼合金化试样表面则为 $(25.75 \pm 0.68)^\circ$ 。TLM 基体在渗钼处理后接触角减小, 这与表面形成钼层有关, 也与渗钼处理后试样表面粗化有关。由白光干涉三维轮廓测量仪测得渗 Mo 后试样表面粗糙度 R_a 为 1.14 μm, 而表面改性前试样经抛光处理 R_a 为 0.45 μm。粗糙度的增加是由于在等离子合金化过程中, 工件表面受到高能 Ar^+ 粒子的轰击和刻蚀作用^[13]。根据 Borgs 等人对润湿和铺展现象的研究, 当接触角小于 90° 时, 粗糙表面的接触角会更小^[16]。与基体相比, 钼合金化试样表面接触角较小, 表面能较高, 有利于成骨细胞的附着和增殖, 更促进了 TLM 钛合金在医学方面的应用。

2.3 TLM 钼合金化前后的表面硬度

对表面改性层而言, 表面硬度值为基材-表面改性层体系的复合硬度。图 3 为 TLM 基体与渗钼试样的表面显微硬度。结果显示, 随着载荷的增加, 渗钼试样表面显微硬度的降低幅度较基体大。由图 1b 可知渗层成分随深度呈梯度分布, 当压入深度 (载荷) 逐渐增加时, 应力作用影响区不断扩大, 基体与渗层发生交互作用的程度也越大, 因此所测得的复合硬度值逐渐降低。而基体为均匀试样, 表面显微硬度反映的是其本征硬度。但是因为存在压痕尺寸效应^[17], 当施加小载荷 (0.098 N) 时硬度 (HV) 较大, 之后逐渐趋于稳定, 约为 2200 MPa。总之, 每个载荷下渗钼试样的表面显微硬度均高于未处理试样。由 Mo-Ti 相图可知, Mo 与 β 型钛以置换方式无限互溶, 在双辉渗金属高温条件下, Mo 可大量扩散进入基体形成固溶体, 起到固溶强化的作用, 提高其表面硬度。

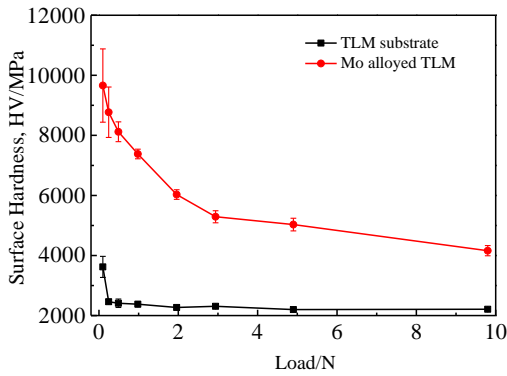


图 3 TLM 基体和渗 Mo 试样的表面显微硬度

Fig.3 Surface hardness of TLM substrate and Mo modified sample

2.4 TLM 钼合金化前后的摩擦磨损性能分析

2.4.1 摩擦系数

图 4 表示在模拟人工体液中，TLM 钼合金化前后试样在 5 N 载荷作用下与刚玉球对磨后的摩擦系数随滑动时间的关系。摩擦开始阶段，TLM 基体和渗钼试样摩擦系数均较高，这是刚玉球与试样表面微凸体发生紧密接触进而相互摩擦的结果。当表面微凸体被磨去后，基体的摩擦系数随着磨损时间的增加在 0.6 和 0.75 之间上下抖动，而渗钼处理后试样摩擦系数基本稳定在 0.32 处。由于基体较软，发生严重的粘着磨损，随着试验的进行，粘着—剪断—脱落—再粘着不断循环，导致摩擦系数剧烈波动。Mo 合金化后试样磨损较轻，另外摩擦试验是在模拟体液中进行的，所以摩擦系数曲线非常平滑。显然，TLM 合金经 Mo 合金化后大大降低了摩擦系数，且摩擦稳定性提高，体现出很好的减摩效果。

2.4.2 磨损表面形貌

图 5 是放大 50 倍的 TLM 基体和 Mo 合金层在往复摩擦 15 min 后的典型磨痕形貌 SEM 图像。很明显，

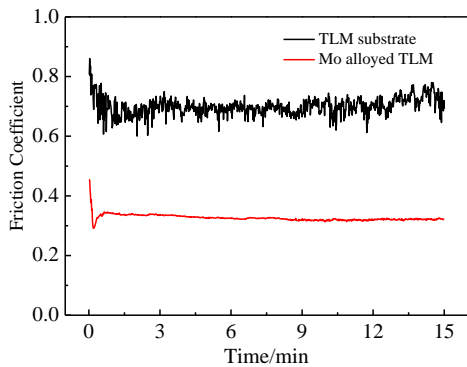


图 4 TLM 基体和渗 Mo 试样摩擦系数随滑动时间的变化

Fig.4 Friction coefficient vs sliding time for TLM substrate and Mo modified sample

未经处理的 TLM 合金试样磨损远大于渗 Mo 处理后的试样。基体表面切削比较严重，粘着堆积物（黑色部分）较多。而处理后试样表面没有明显划痕，只有少量的堆积物。图 6 为基体和渗 Mo 试样磨痕黑色部分放大 3000 倍的 SEM 图像，可以看出基体表面有非常明显的犁沟，磨痕中间有大量剥落的痕迹，说明基体发生了严重的磨粒磨损并伴随一定的粘着磨损。基体硬度较低，在法向载荷作用下，与刚玉球对磨产生磨损后剥落形成磨屑，造成磨粒磨损；同时摩擦表面

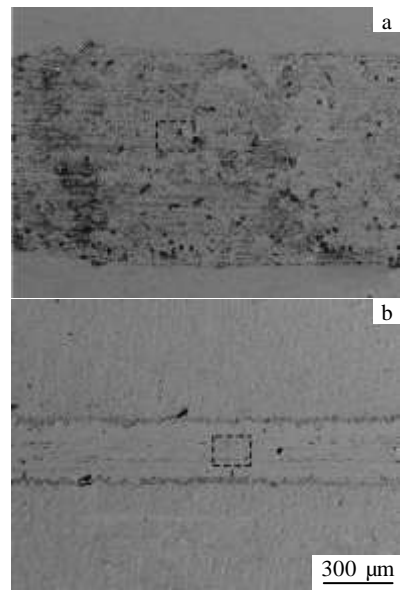


图 5 低倍下的表面磨痕形貌

Fig.5 Wear scars of low magnification: (a) TLM substrate and (b) Mo modified sample

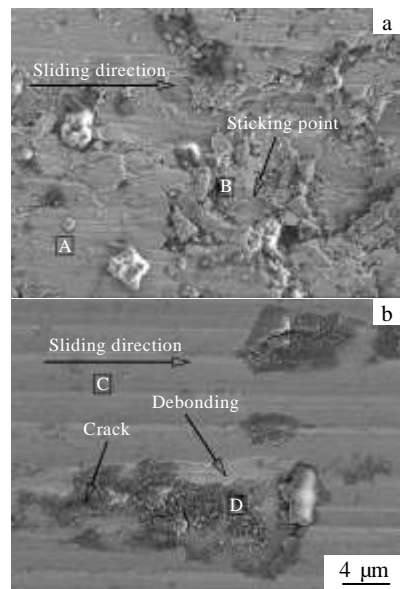


图 6 高倍下的表面磨痕形貌

Fig.6 Wear scars of high magnification: (a) TLM substrate and (b) Mo modified sample

因有较大的磨损而发热, 导致两接触面间原子产生强烈的键合作用。随着两接触面的继续相对运动, 粘着结点被剪切而使表面形成凹坑。由图 7 的 EDS 能谱可知, 在磨痕凹坑 B 处含有较多的 Al 和 O, 证明了粘着磨损的存在。Mo 合金化后的试样表面硬度高, 在摩擦过程中不易发生塑性变形和粘着, 磨痕平整, 接触位置产生少量的犁削。此外, 从图 6b 中能看到少量微裂纹和渗层剥落的现象, 这可能因为渗层在模拟人工体液中发生腐蚀, 在载荷的循环作用下产生了疲劳裂纹, 裂纹长大形成片状剥层。EDS 分析结果显示,

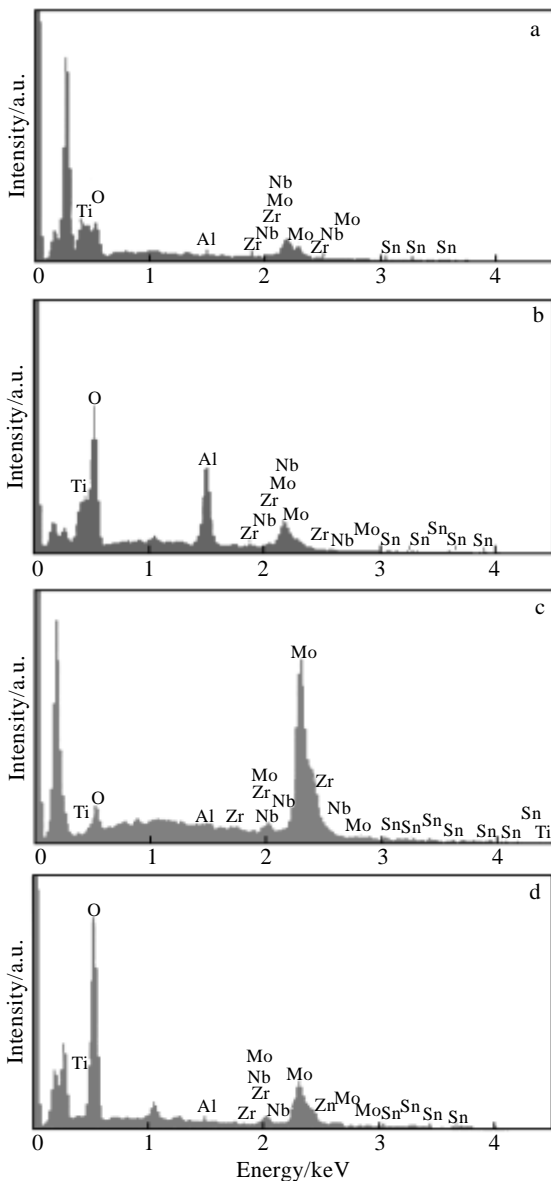


图 7 图 6 中基体和渗 Mo 层磨痕的 EDS 能谱

Fig.7 EDS spectra of wear scars in Fig.6: (a) point A, (b) point B, (c) point C, and (d) point D

磨痕 D 处与 C 处相比 Mo 含量减少, O 含量增多, 也说明了渗层有小部分剥落, 同时发生了氧化磨损。总之, 基体的磨损是犁削效应与粘着效应的综合, 而渗 Mo 试样为轻微的磨粒磨损与疲劳磨损。

2.4.3 磨损体积与比磨损率

本实验试样磨损量较小, 为了减小测量误差, 采用磨损体积和比磨损率来对比合金化前后的耐磨性。图 8 为渗 Mo 前后的表面磨痕轮廓曲线, 可见处理后试样磨痕宽度和深度较基体小很多。基体磨痕轮廓高低不平, 与磨痕形貌中明显的犁沟相对应。Mo 改性层和基体往复摩擦磨损试验后的磨损结果如表 1 所示, 发现 Mo 改性层相对于同等条件下的基体, 磨损体积和比磨损率都小的多。试样表面渗 Mo 处理后, 比磨损率仅为基体的 1/50, 表现出优异的耐磨性能。这归因于渗 Mo 后高的表面硬度, 这种高硬层对摩擦副的磨损有很好的抵抗作用, 同时由于这种渗 Mo 层与 TLM 基体为冶金结合, 结合强度高, 加之 Mo 扩散层对表面沉积层有良好的支撑作用, 虽然在与刚玉球对磨时产生少量的剥层现象, 但磨痕较浅, 摩擦结束后仍有大量合金层存在, 说明摩擦试验没有超出渗层的磨损寿命。总之, 与未处理的 TLM 试样相比, 硬度较大的 Mo 改性层削减了摩擦过程中产生的塑性变形, 进而达到提高耐磨性的目的。

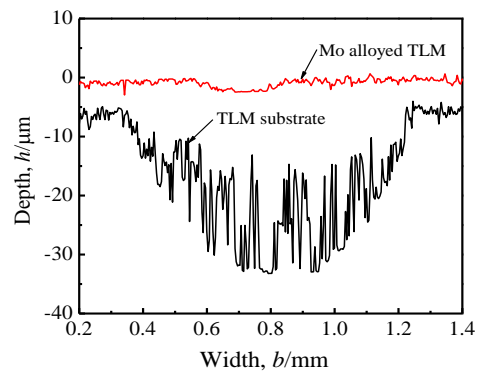


图 8 TLM 基体和渗 Mo 试样的表面磨痕轮廓

Fig.8 Wear profiles of TLM substrate and Mo modified sample

表 1 渗 Mo 前后试样的磨损体积和比磨损率

Table 1 Wear volume and specific wear rate of substrate and treated sample

Material	Wear width, b/mm	Wear depth, $h/\times 10^{-3}\text{mm}$	Wear volume, $Wv/\times 10^{-3}\text{mm}^3$	Specific wear rate, $K/\times 10^{-5}\text{mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$
Substrate	0.96	31.00	98.79	109.77
Modified Sample	0.29	2.00	1.95	2.17

3 结 论

1) TLM 钛合金在 850 °C 下等离子渗 Mo 处理 3 h 后形成一层均匀的厚度为 12 μm 的改性层, 主要由 Mo 相组成, 此外还有少量的 MoNb 相和基体 β 相。

2) 改性后试样较基体表面接触角小, 表面能高, 这与形成的 Mo 合金层有关, 也和表面粗糙度增加有关。

3) 由于 Mo 本身硬度较高, 又存在 Mo-Ti 固溶强化, 所以 Mo 合金化后的试样在每个载荷下的表面复合硬度均比基体高。

4) 在模拟人工体液中, 经渗 Mo 处理后的试样摩擦系数较基体小且平稳, 基体的磨损机制为磨粒磨损与粘着磨损, 处理后试样则为轻微的磨粒磨损与疲劳磨损, 比磨损率仅为基体的 1/50, 具有良好的减摩和耐磨性能。

参考文献 References

- [1] Zhou Y, Li Y X, Yang X J *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 486(1-2): 628
- [2] Ma Xiqun(麻西群), Yu Zhentao(于振涛), Niu Jinlong(牛金龙) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(11): 1956
- [3] Niinomi M, Hattori T, Morikawa K *et al.* *Materials Transactions*[J], 2002, 43(12): 2970
- [4] Huang H H, Wu C P, Sun Y S *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2013, 549: 87
- [5] Zhao L Z, Wei Y P, Li J X *et al.* *Journal of Biomedical Materials Research Part A*[J], 2010, 92(2): 432
- [6] Zhao Lingzhou(赵领洲), Zhang Yumei(张玉梅), Wei Yanping(魏艳萍) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S1): 201
- [7] Wei Xiangfei(魏祥飞), Zhang Pingze(张平则), Wei Dongbo(魏东博) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(3): 707
- [8] Chen Fei(陈 飞), Zhou Hai(周 海), Zhang Yuefei(张跃飞) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(1): 124
- [9] Lu Jinwen(卢金文), Zhao Yongqing(赵永庆), Ge Peng(葛 鹏) *et al.* *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2012, 29(2): 10
- [10] Xu Shihong(许世红), Wang Jinqing(王金清), Wang Bo(王博) *et al.* *Tribology*(摩擦学学报)[J], 2003, 23(6): 468
- [11] Lee J H, Lee S J, Khang G *et al.* *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*[J], 1999, 10(3): 283
- [12] Tang J G, Liu D X, Tang C B *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22(8): 1967
- [13] Qin Lin(秦 林), Tang Bin(唐 宾), Zhao Jinxiang(赵晋香) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2003, 13(3): 570
- [14] Fan A L, Qin L, Tian L H *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2008, 255(2): 419
- [15] Zheng Y F, Wang B L, Wang J G *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 438-440: 891
- [16] Borgs C, De Coninck J D, Kotecky R *et al.* *Physical Review Letters*[J], 1995, 74(12): 2292
- [17] Sangwal K, Surowska B, Blaziak P. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2003, 80(2): 428

Improving the Wear Resistance of Ti-5Zr-3Sn-5Mo-15Nb by Plasma Mo Surface Alloying

Guo Lili, Jia Yabin, Yi Hong, Kong Fanyou, Qin Lin
(Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: A Mo surface-modified layer onto Ti-5Zr-3Sn-5Mo-15Nb (TLM) substrate was prepared by a plasma surface alloying technique. The microstructure, component distribution and micro-hardness of the Mo modified layer were analyzed. Contact angles with deionized water were measured, and wear behavior of the samples against corundum ball in simulated human body fluids was investigated. Results indicate that a uniform Mo surface-modified layer of about 12 μm in thickness is obtained, which is mainly composed of Mo phase. The surface hardness of Mo alloyed TLM increases significantly compared with that of untreated TLM, and the contact angle is lowered due to the generation of Mo layer and the increase of surface roughness, enhancing the surface wettability. More importantly, compared to the as-received TLM alloy, the Mo modified alloy exhibits great improvement of wear resistance, about 50 times, with lower friction coefficient.

Key words: Ti-5Zr-3Sn-5Mo-15Nb; Mo modified layer; microhardness; wear resistance

Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6010540, E-mail: qinlin@tyut.edu.cn