

# $\alpha+\beta$ 型生物钛合金磁控溅射TiN涂层磨损性能

郭爱红<sup>1,2</sup>, 崔文芳<sup>1</sup>, 刘向宏<sup>2</sup>, 周 廉<sup>2</sup>

(1. 东北大学 教育部材料各向异性和织构重点实验室, 辽宁 沈阳 110004)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

**摘 要:** 为提高 Ti6Al7Nb 合金耐磨性, 采用磁控溅射技术在合金表面制备了 TiN 涂层, 通过扫描电镜、光学显微镜、X 射线衍射仪和销-盘式磨损实验研究了涂层的相结构和磨损性能。结果表明: 涂层与基材结合良好, 涂层的成分与结构随溅射时间而变化。溅射 3 h 时, 涂层由表及里的相组成依次为 TiN、TiN+Ti<sub>2</sub>N、Ti<sub>2</sub>N, 其中 TiN 层硬度提高至基材的 3 倍。在 10~40 N 载荷下涂层明显改善了合金的抗磨损性。表面改性后合金的磨损机制由原来的氧化磨损+粘着磨损转变为以磨粒磨损为主。

**关键词:** Ti6Al7Nb 合金; 磁控溅射; TiN 涂层; 耐磨性能; 磨损机制

**中图分类号:** TG146.2<sup>3</sup>

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2009)03-0473-04

Ti6Al7Nb合金以其低毒性, 良好的力学性能和生物相容性, 优异的疲劳及耐腐蚀性能等特点而被越来越多地应用于牙齿整形外科的植入体材料或人工关节的替代材料<sup>[1~3]</sup>。然而, 由于钛合金的低耐磨性使得材料在使用过程中容易产生过度磨损而发生早期失效。因此, 有必要在Ti6Al7Nb合金表面涂镀具有良好的生物相容性和耐磨损性涂层, 以提高其使用寿命。实验证明: TiN涂层能够有效地提高生物钛合金的耐磨和耐蚀性<sup>[4]</sup>。目前常用的制备TiN涂层的方法有CVD、多弧离子镀、空心阴极离子镀、等离子体植入等技术<sup>[5,6]</sup>。其中CVD方法沉积晶形完好的TiN薄膜需要1000 °C以上的高温, 多弧离子镀、空心阴极离子镀也需要500~600 °C的温度, 而高的处理温度会严重影响基材的微观组织和性能。等离子体植入技术虽然基体温升低(300 °C), 但涂层制备所需时间长, 对于批量工业生产存在效率低的问题。而磁控溅射技术克服了上述弊端, 具有基体温升低、沉积速度快、涂层成分均匀、性能稳定、结合强度高优点, 能够满足大尺寸镀件的工业需求<sup>[7,8]</sup>。

本实验采用磁控溅射技术在Ti6Al7Nb合金表面制备TiN涂层, 研究溅射时间对TiN涂层的成分、结构和显微硬度的影响以及表面改性前后合金的磨损性能, 分析磨损机制。

## 1 实验方法

基材 Ti6Al7Nb 合金热锻棒材由西北有色金属研究院提供。将基片用 SiC 砂纸打磨至 2000#, 抛光, 丙酮超声波清洗 15 min 后采用多功能真空镀膜设备制备 TiN 涂层。以纯度为 99.9%金属钛靶作为溅射靶材, 纯度为 99.99%的 Ar 气作为工作气体, 纯度为 99.99%的 N<sub>2</sub> 作为反应气体, 采用直流反应磁控溅射制备方法在基材试样上沉积 TiN 涂层, 靶与试样的距离为 10 cm, 溅射前本底真空度在  $5 \times 10^{-3}$  Pa 以上。镀膜过程中, 对基体施加适当偏压, 真空室压强 0.2~1 Pa, Ar 气和 N<sub>2</sub> 的流量分别为 10 cm<sup>3</sup>/s 和 22 cm<sup>3</sup>/s, 阳极功率 400 W, 温度 573 K, 溅射时间分别为 1, 2, 3 h。

在 MG-2000 型销-盘式磨损试验机上考查表面改性前后 Ti6Al7Nb 合金的磨损性能, 对磨盘采用淬火态 40Cr 钢, 磨损试样为  $\phi 6$  mm $\times$ 12 mm 的圆柱。在干摩擦试验中, 选用 10~40 N 法向载荷, 滑动距离 1700 m, 滑动速度 0.8 m $\cdot$ s<sup>-1</sup>。磨损失重用精度为 $\pm 0.1$  mg 的电子天平来称量, 以单位面积的磨损失重来表征磨损速率。

利用扫描电镜 (SEM) 和光学显微镜 (OM) 观察涂层表面和剖面、磨损试样表面和磨屑的形貌, 测试涂层厚度; 用 Leitz 维氏显微硬度计在 50 g 载荷下测定带涂层试样剖面的显微硬度分布; 用 X 射线衍射仪 (XRD) 确定涂层相结构, K $\alpha$ Cu 靶辐射; 用能谱分析仪 (EDS) 测定涂层表面和磨损试样表面化学成分。

收稿日期: 2008-03-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30470486/C010515)

作者简介: 郭爱红, 女, 1980 年生, 博士生, 东北大学教育部材料各向异性和织构重点实验室, 辽宁 沈阳 110004, 电话: 024-83681679, E-mail: aihonggg@sina.com.cn

## 2 结果和分析

### 2.1 涂层表面形貌和结构

经过1和3 h磁控溅射后涂层表面形貌如图1所示。可以看出：溅射1 h时，涂层表面尚不均匀，有未覆盖的沟道。溅射时间延长至3 h时，溅射沉积物形成连续致密涂层，在冷却过程中未发现涂层从基体表面剥落现象。EDS能谱分析显示涂层中N元素含量随溅射时间延长而增加，在溅射3 h时， $Ti/N=56.6at\%/42.8at\% \approx 1.3$ ，略高于TiN中Ti和N原子比。

溅射2和3 h后的涂层XRD谱如图2所示。该图显示，涂层的相组成随沉积时间的变化而变化。溅射2 h时， $Ti_2N$ 相成为主强峰，而TiN、 $Nb_2N$ 和基体Ti的衍射峰较弱。溅射3 h时， $Ti_2N$ 和 $Nb_2N$ 峰均变弱，取而代之的是不同晶面衍射的TiN峰，其中以(220)面衍射为强，说明TiN择优沿(220)面生长。由上述结果可以推断：在溅射时间较短时，沉积在基体表面的N原子同时与Ti、Nb原子结合成 $Ti_2N$ 和 $Nb_2N$ ，N原子浓度相对较低。而随着溅射时间的延长，涂层逐渐覆盖了基体的表面，并且厚度的不断增加阻隔了Nb、N原子结合，只有沉积的Ti、N原子形成TiN相，这使得涂层结构由表及里依次为TiN、TiN+ $Ti_2N$ 、 $Ti_2N$  ( $Nb_2N$ )。

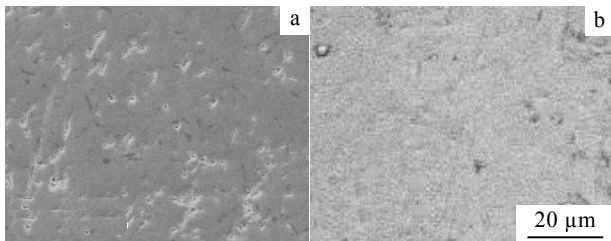


图1 磁控溅射1和3 h后涂层表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of coatings sputtered for 1 h(a) and 3 h(b)

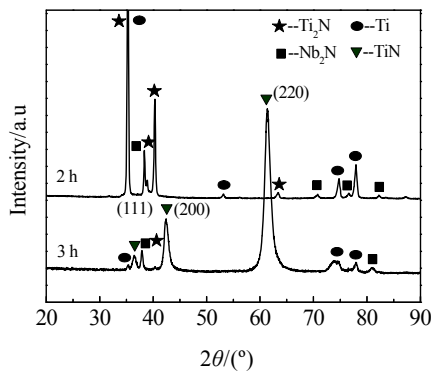


图2 溅射2 h和3 h后涂层的XRD图谱

Fig.2 X-ray diffraction patterns of the coatings sputtered for different times

### 2.2 涂层试样剖面硬度分布

图3和图4分别显示了不同溅射时间下涂层的厚度以及显微硬度随距涂层表面深度的变化曲线。由图3可以看出：溅射1 h时，试样表面无沟道处涂层致密，与基材结合良好，厚度约为3 μm。溅射3 h时涂层厚度增加到约10 μm，涂层变得较为疏松，但仍与基材保持很好的结合性。文献[9,10]认为：图3b显示的孔洞是涂层生长过程中形成的，在磁控溅射过程中，涂层的生长变厚过程是一个晶粒大块团聚形成柱状晶并以层层堆积的模式逐渐长大的过程，而这种生长模式会导致空隙出现。

图4表明：涂层亚表面的显微硬度明显高于原始基材硬度，并且随距表面深度的增加硬度逐渐降低。在相同深度处的显微硬度随着溅射时间的延长呈增加趋势，硬化层的深度与相应溅射时间下涂层的厚度相当。随着溅射时间的延长，涂层变疏松，但显微硬度却增加，这一结果看似矛盾，其实不然。这是因为随溅射时间延长，虽然涂层变疏松，但其相结构也发生变化。具有较高硬度的TiN相含量迅速增加，导致涂层硬度增加，并且该硬化作用处于主导地位，最终使得涂层显微硬度随溅射时间延长而增加。以上结果表明：在Ti6Al7Nb合金表面涂镀TiN涂层能有效提高材料表面

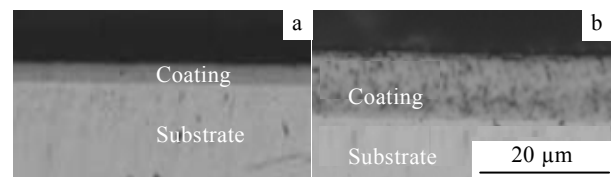


图3 磁控溅射1 h和3 h后涂层剖面形貌

Fig.3 Profile morphologies of the coatings deposited for 1 h(a) and 3 h(b)

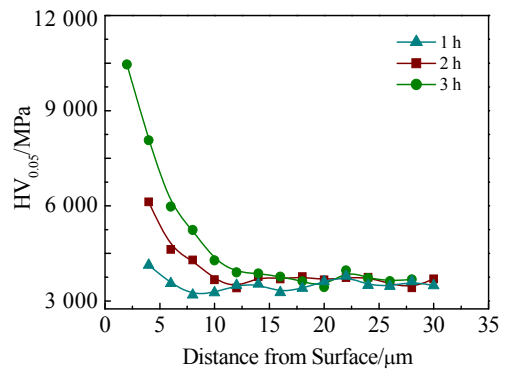


图4 带涂层试样剖面上显微硬度随深度变化曲线

Fig.4 Variation of micro-hardness vs. the depth from sputtered surface

的硬度, 而硬度增加的程度与涂层中TiN相的数量有关。外表层TiN相数量最多, 因而硬度也最高。

显然, 3 h溅射形成的疏松微观空洞结构会降低涂层的耐磨性, 但此时合金耐磨性仍远高于基材(图5), 可充分满足实际应用的要求。更重要的是, 这种具有微观空洞的疏松涂层结构还可提高合金的生物相容性。因为具有疏松多孔结构涂层的合金在用作人体硬组织替换和修复材料(例如作为全人工髋关节植入材料、脊椎骨关节置换材料以及人工牙种植体)时, 表面涂层的多孔结构可促进骨组织向多孔材料的“内生生长”(In-growth)、治疗药物的输送、营养交换等, 改善植入材料与真骨力学性能的匹配, 有效防止所谓的“应力屏蔽效应”问题。综合以上结果可知, 3 h时涂层较为理想, 具有实际应用的潜力。

### 2.3 涂层磨损性能和磨损机制分析

图5比较了表面溅射3 h和未处理试样在  $0.8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  滑动速度下, 滑动 1700 m 距离后的磨损速率。可以看出, 未处理试样的磨损速率随载荷量的增大几乎呈线性增加, 而带涂层试样在低于 20 N 载荷时, 磨损速率随载荷增加未见明显变化。当大于 20 N 载荷时磨损速率虽然迅速增加, 但也远小于相同载荷下的未处理试样的磨损速率。两种试样的磨损表面形貌也存在很大差异。在 10 N 载荷下, 带涂层试样磨损表面较为光滑, 只看到细浅的擦痕和颗粒状磨损粒子(图 6a), 表现出典型的磨粒磨损特征。无涂层试样磨损表面则出现深刻、清晰的沟槽。图 6b 中白色区域经 EDS 分析氧含量较高, 可认为是氧化物, 因此, 无涂层试样表现为氧化磨损和粘着磨损的混合机制。图 6c 表明在 40 N 载荷下带涂层试样磨损表面不再是单纯的磨粒磨损特征, 部分区域显示粘着磨损特征, 但沟槽少而细, 磨损表面仍然较为平坦。相比之下, 不带涂层试样在 40 N 载荷下磨损表面已出现严重塑性变形区, 并由此导

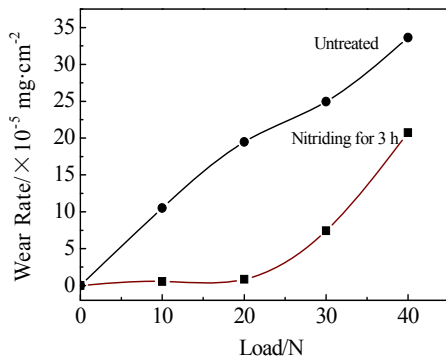


图5 试样表面改性前后磨损速率随载荷变化曲线

Fig.5 Variation of wear rate to load for the specimens with and without coating

致裂纹的形成, 见图 6d 箭头所示。磨损表面残留的片状磨屑说明在大载荷下已出现剥层磨损。这些结果说明: Ti6Al7Nb 合金表面磁控溅射 TiN 涂层后可显著改善合金的耐磨损性能, 特别是在低于 20 N 的小载荷磨损条件下效果更加明显, 这与合金表面处理前后其硬度和磨损机制发生改变有关。

在表面改性前, 试样表面硬度较低, 在大载荷作用下, 表面产生较大的变形堆砌层, 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。由于剥层附近区域粗糙度加大, 加剧了周围变形堆砌层的撕裂倾向, 使得剥层区域迅速扩展至整个表面, 磨屑尺寸较大, 增大了磨损失重。而在表面溅射 TiN 涂层后, 试样表面的硬度明显增高(例如溅射 3 h 后表面硬度提高了 3 倍), 即使在 40 N 载荷下也仅发生磨粒磨损和部分粘着磨损, 磨屑尺寸较小, 磨损失重小, 合金的耐磨性得到显著提高。

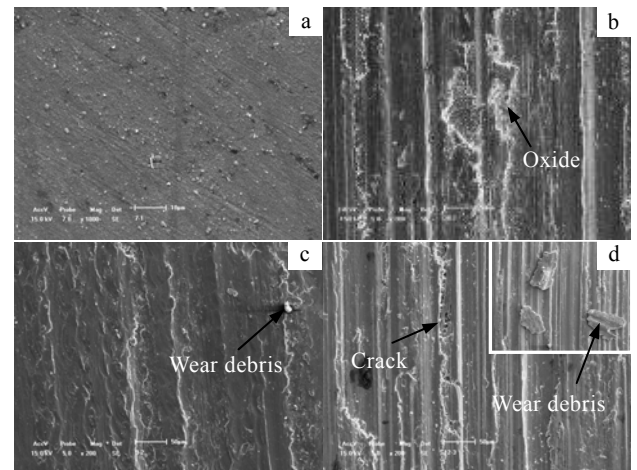


图6 带涂层和不带涂层试样在不同载荷下的磨损表面形貌  
Fig.6 Morphologies of the worn surface of the specimens with and without coating: (a) 10 N, with coating, (b) 10 N, without coating, (c) 40 N, with coating, and (d) 40 N, without coating

## 3 结论

1) 利用磁控溅射技术在 Ti6Al7Nb 合金表面涂镀 3 h TiN 涂层后, 涂层由表及里的相组成依次为 TiN、TiN+Ti<sub>2</sub>N、Ti<sub>2</sub>N (Nb<sub>2</sub>N), 涂层表面均匀, 与基材结合性良好, TiN 层硬度比基材提高了 3 倍。

2) TiN 涂层能显著改善 Ti6Al7Nb 合金的抗磨损性, 特别是在小于 20 N 载荷条件下。

3) 带涂层试样的磨损机制随载荷增加由磨粒磨损

转变为粘着磨损和磨粒磨损的混合机制, 材料损失表现为破碎的犁屑, 磨损失重小, 而基材试样的磨损机制以粘着磨损和氧化磨损为主, 材料损失表现为大块剥层撕裂, 磨损失重大, 耐磨性差。

#### 参考文献 References

- [1] Wang Guisheng(王桂生), Xu Guodong(许国栋), Wei Shouyong(魏寿庸) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2001, 25: 395
- [2] Christian Leinenbach, Dietmar Eifler. *Biomaterials*[J], 2006, 27: 1200
- [3] Lo'pez M F, Jime'nez J A, Gutie'rrez A. *Electrochimica Acta*[J], 2003, 48: 1395
- [4] Van Stappen M, De Bruy K, Quaeys haegens C *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 1995, 74~75: 143
- [5] Hilton M R, Salmeron M, Somorjai G A. *Thin Solid Films*[J], 1988, 167: L31
- [6] Rie K T, Broszeit E. *Surface and Coatings Technology*[J], 1995, 76~77: 425
- [7] Musil J, Bárdoš L, Rajs ký A *et al. Thin Solid Films*[J], 1986, 136: 229
- [8] Roth R, Schubert J, Fromm E. *Surface and Coatings Technology*[J], 1995, 74~75: 461
- [9] Schell N, Bfttiger J, Matz W. *NIM B*[J], 2003, 199: 133
- [10] Ghekiere P, Mahieu S, De Winter G *et al. Thin Solid Films*[J], 2005, 493: 129

## Wear Properties of Magnetron Sputtering TiN Coating on $\alpha+\beta$ Type Biomedical Ti6Al7Nb Alloy

Guo Aihong<sup>1,2</sup>, Cui Wenfang<sup>1</sup>, Liu Xianghong<sup>2</sup>, Zhou Lian<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials(Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110004, China )

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

**Abstract:** TiN coatings were successfully prepared by magnetron sputtering technology on biomedical Ti6Al7Nb alloy in order to improve its wear resistance. SEM and XRD were applied to observe the morphologies and analyze the structures of the coating, respectively. Pin-on-disc wear tests were carried out to compare the wear properties of specimen with and without coating. The results show that the coating has a good adhesion to the substrate. The composition and structure of the coating vary with sputtering time. When sputtered for 3 h, the coating is composed of TiN, TiN+Ti<sub>2</sub>N, Ti<sub>2</sub>N from the outer surface to the inner layer in sequence. The micro-hardness of TiN layer is increased to 3 times that of substrate. The wear resistance of the surface modified specimens is greatly improved under 10~40 N load, and wear mechanism changes from original oxidative and adhesive to abrasive-dominant.

**Key words:** Ti6Al7Nb alloy; magnetron sputtering; TiN coating; wear properties; wear mechanism

Biography: Guo Aihong, Candidate for Ph. D., Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110004, P. R. China, Tel: 0086-24-83681679, E-mail: aihonggg@sina.com.cn