

钛表面不同厚度氧化钛纳米管层的摩擦磨损行为*

罗锦洁, 冯 波, 郭振永, 范兴平, 屈树新

(西南交通大学 材料科学与工程学院 材料先进技术教育部重点实验室, 成都 610031)

摘 要: 为了改善钛的摩擦学性能, 采用阳极氧化法在钛表面制备了纳米管径约 100 nm, 厚度分别为 500 nm、1 000 nm 和 1 500 nm 的 TiO₂ 纳米管层, 并在 450 °C 保温 3 h 进行热处理。对试样的表面形貌、显微硬度和粗糙度进行测试。利用摩擦磨损试验考察了热处理前后不同试样在大气环境下的摩擦磨损行为。结果表明: 干摩擦下, 纳米管层的存在降低了钛与 GCr15 轴承钢球之间的摩擦系数; 随 TiO₂ 纳米管层厚度的增加, 试样的摩擦因数逐渐降低, 磨损逐渐下降; 热处理使纳米管由无定型氧化钛转变为锐钛矿晶型, 进一步降低了摩擦因数, 增加了钛的耐磨性能; 纳米管层的磨损机制为磨粒磨损, 接触疲劳磨损和粘着磨损。

关键词: 钛; 氧化钛纳米管层; 阳极氧化; 热处理; 摩擦磨损

中图分类号: TG115.58 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2012)04-0094-06

Friction and Wear Behavior of Titania Nanotube Layers with Different Thicknesses on Titanium Surface

LUO Jin-jie, FENG Bo, GUO Zhen-yong, FAN Xing-ping, QU Shu-xin

(Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031)

Abstract: To improve the tribological properties of titanium, anodic oxidation was used to fabricate a series of nanotube layers on Ti surface with the same inner diameter about 100 nm and different thicknesses of 500 nm, 1 000 nm and 1 500 nm. Specimens were heat-treated at 450 °C for 3 h. Morphology, micro-hardness and roughness of specimens surface were measured. The friction and wear properties of the specimens treated before and after heat-treatment in atmosphere were investigated by friction and wear experiments. The results indicate that in dry friction condition, the friction coefficients between Ti and GCr15 bearing steel ball decrease due to the existence of nanotube layers. The friction coefficients and wear rates decrease with the increase of the nanotube thickness. Amorphous titania nanotubes transform into anatase through heat-treatment, which reduces the friction factor and increases the wear resistance of titanium. The wear mechanisms of the nanotube layers involve abrasive wear, fatigue wear and adhesive wear.

Key words: titanium; titania nanotube layers; anodic oxidation; heat treatment; friction and wear

0 引 言

钛及其合金具有优良的机械性能和生物相容性, 被广泛应用于医用材料和航空航天器械等。

但是钛抗塑性剪切能力差, 且耐磨性较差,

从而限制了其应用^[1-2]。现阶段提高钛的耐磨性的方法很多, 如碳/氮/氧离子注入、等离子体氮/氧化、类金刚石薄膜涂覆、微弧氧化和热氧化等^[3-8], 但是这些方法对设备要求高, 工艺不稳定。

近年, 钛表面纳米结构化改性受到广泛关

收稿日期: 2012-03-21; 修回日期: 2012-06-29; 基金项目: * 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2012CB933602); 国家自然科学基金(50975239)

作者简介: 罗锦洁(1986—), 女(汉), 四川仪陇人, 硕士生; 研究方向: 材料表面改性

网络出版日期: 2012-07-13 11:31; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120713.1131.002.html>

引文格式: 罗锦洁, 冯波, 郭振永, 等. 钛表面不同厚度氧化钛纳米管层的摩擦磨损行为 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(4): 94-99.

注。采用阳极氧化法在钛表面制备的 TiO_2 纳米管,为高度有序的阵列结构,其几何尺寸可控,与基底结合牢固^[1,9]。该方法用于医用钛植入体的表面改性,改善了钛的生物医学性能,包括生物活性和耐生理腐蚀性等^[10-11]。此前在微动磨损条件下对不同管径纳米管层的摩擦学行为进行了研究,发现钛表面氧化钛纳米管的存在降低了磨损率和摩擦因数^[12-13]。因此,利用阳极氧化法在钛表面制备了不同厚度的纳米管层,并对试样进行热处理,在干摩擦环境下考察了热处理前后纳米化钛表面的摩擦磨损性能,分析了其摩擦磨损机理。

1 试验部分

1.1 试验材料及制备

材料为工业纯钛 TA2,规格为 $5\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ 。预处理程序为:打磨,水洗,脱脂,酸洗,水洗后吹干待用。纳米管层的制备方法参照文献^[12],电解液为 $2\text{ mol/L H}_3\text{PO}_4 + 0.15\text{ mol/L HF}$ 混合溶液 100 mL ,设定氧化电压为 20 V ,3种试样的氧化时间分别为 $1, 6$ 和 24 h ,得到的试样分别记为 A1, A6 和 A24。阳极氧化后的试样再置于大气环境中,在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理 3 h ,相应试样记为 A1H, A6H 和 A24H。热处理前后的无纳米管平面钛作为对照组,记为 T 和 TH。

1.2 性能测试

采用 Quanta200 型扫描电子显微镜观测表面形貌,X射线能量色散谱仪(EDX)对磨副表面元素进行分析。采用 MVK-H21 显微硬度仪测试试样硬度,测量载荷为 0.98 N 。试样的表面粗糙度测试采用 JB-3C 轮廓仪,探针划痕步长为 5 mm ,速度为 0.1 m/s 。磨斑的纵截面轮廓由 VK-9700K 激光显微镜测量。

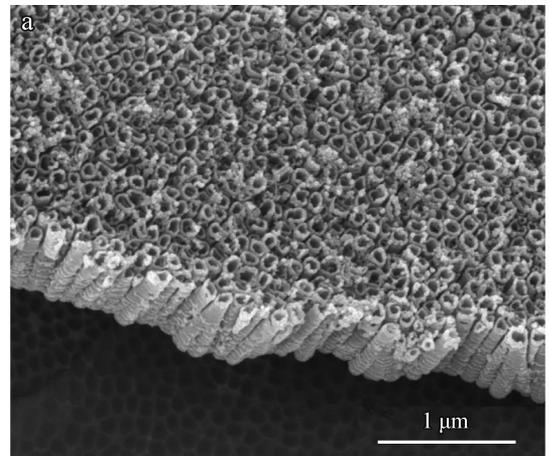
摩擦磨损试验在 MFT-R4000 高速滑动磨损试验机上进行,采用球/平面接触形式。摩擦副为 GCr15 轴承钢球,直径 6 mm ,表面粗糙度 R_a 小于 $0.1\text{ }\mu\text{m}$,滑动位移 5 mm ,循环次数 $4\ 800$ 次。参照钛植入体的服役状况,选择往复频率 2 Hz ,法向载荷 10 N ,室温下进行,计算机自动跟踪记录不同循环次数下试样的摩擦系数。

2 结果及讨论

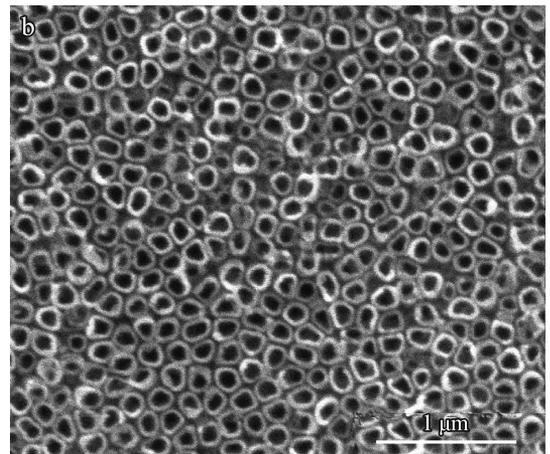
2.1 TiO_2 纳米管层的形貌

图 1 为 TiO_2 纳米管层热处理前后的表面形

貌。阳极氧化所产生的纳米管均匀有序地分布于钛表面。对照热处理前后试样的纳米管表面形貌图可发现,热处理后纳米管形态仍保持完整。当电解液确定后,纳米管层的厚度随氧化时间的延长而增加^[1,14]。试验制得试样的纳米管层的平均厚度依次为 $500, 1\ 000$ 和 $1\ 500\text{ nm}$ 。由于电压是控制纳米管直径的主要因素^[14],因此 20 V 电压下所有试样的氧化钛纳米管平均内径均为 100 nm 。已有的研究表明,阳极氧化表面纳米管层热处理前为无定形的 TiO_2 ,经过 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后纳米管由无定型转化为锐钛矿型^[10,12]。



(a) A6



(b) A6H

图 1 TiO_2 纳米管层热处理前后的表面形貌

Fig. 1 Surface morphologies of the TiO_2 nanotube layers before and after heat treatment

2.2 TiO_2 纳米管层的表征

图 2 为各试样的显微硬度。可知,当纳米管层较薄时,其硬度低于纯钛。这是因为试样表面纳米管层的存在使金刚石更易压入,而且氧化

层很薄时,底材将承受较大负荷,因此其值低于纯钛^[15]。当纳米管层厚度增加,显微硬度受底材的影响逐渐减小,而氧化钛硬度大于钛的硬度,故显微硬度值随厚度的增加呈梯度上升。热处理后,各组试样的硬度均略有所增加,这与无定形氧化钛转化为锐钛矿晶体有关。

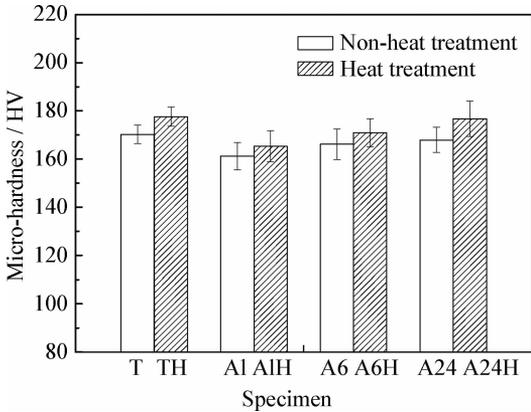


图2 试样表面显微硬度

Fig. 2 Micro-hardness of specimen surface

图3为试样表面粗糙度,由于热处理前后试样的表面形貌几乎未发生变化,所以仅取未热处理组为代表。试样表面粗糙度的范围在153~215 nm,可见试样表面整体较平滑。由于电压是控制管径的主要因素,得到的是3组纳米管径基本相同的试样,因此粗糙度应该相近。而图3显示,阳极氧化组中A1的粗糙度最大,后两组试样数值接近,这可能是由于A1的氧化时间比较短,所形成纳米管的规整性较后两组试样差,导致其粗糙度略高。

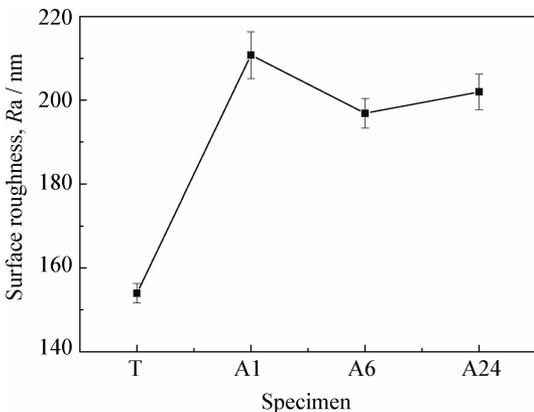


图3 试样表面的粗糙度

Fig. 3 Roughness of specimen surface

2.3 SEM磨斑形貌

因试样较多,且部分试样的磨痕形貌相近,故图4仅列出了其中有代表性的试样的SEM磨斑形貌。由图4可知,试样磨斑中存在大量塑性变形层和犁沟,部分区域出现粘着坑(图4(a))和曲线状纹理图(图4(c)(d))。GCr15轴承钢球作为对磨偶件,其硬度和抗塑性剪切能力高于试样。

图5(a)和(b)分别为磨损后试样与钢球表面磨斑处的EDX图谱。结果表明在试样表面和钢球磨斑处均测得了高含量的Ti元素和低含量的Fe元素。这说明试样磨损程度严重,在摩擦磨损的过程中出现了材料剥落并转移到钢球表面的现象。

在摩擦磨损初期,钢球与试样表面微凸接触,这些接触区域的纳米管具有脆性而产生了破裂,破裂物附着在材料上。随着摩擦磨损不断进行,一部分粘附物从材料表面脱落、破碎、形成磨粒,另一部分转移并粘附在对偶钢球上。随着时间的延长,在摩擦力和摩擦热的作用下,表层材料逐渐发生加工硬化,产生裂纹源并延生拓展。因钛底材相对较软,循环应力导致其表层的塑性变形增大,疲劳磨损加剧,引起表层脱落,在试样表面留下剥落坑^[16]。表层的脱落使得钛基底与钢球直接对磨,发生粘着磨损并出现了粘着坑。同时大量磨粒的产生使试样出现犁沟、划痕。试验结束后,在磨斑边缘及低凹处聚集了大量的磨屑。综上可知,各试样的主要磨损机制有磨粒磨损、粘着磨损和接触疲劳磨损。

2.4 摩擦因数分析

图6为干摩擦条件下试样的摩擦因数曲线。由图可知:干摩擦条件下,氧化钛纳米管层试样的摩擦因数均比纯钛的低,其中以未热处理试样更为明显。而在1000~1500次循环之前,纳米管试样的摩擦系数呈现出相近的变化趋势。这与纳米管层的磨损状况相关。

基于摩擦因数的变化并结合磨损形貌,可知未热处理组的摩擦过程可大致分为3个阶段:第一阶段为1000次循环之前,由于纳米管层的存在,摩擦因数保持较为平稳的状态,随着纳米管层被磨穿,试样表面由平滑转向粗糙,并开始出现裂纹源(图7(a))。第二阶段大概在1000~3000次循环之间,钛基体与钢球发生对磨,而纯钛抗黏着

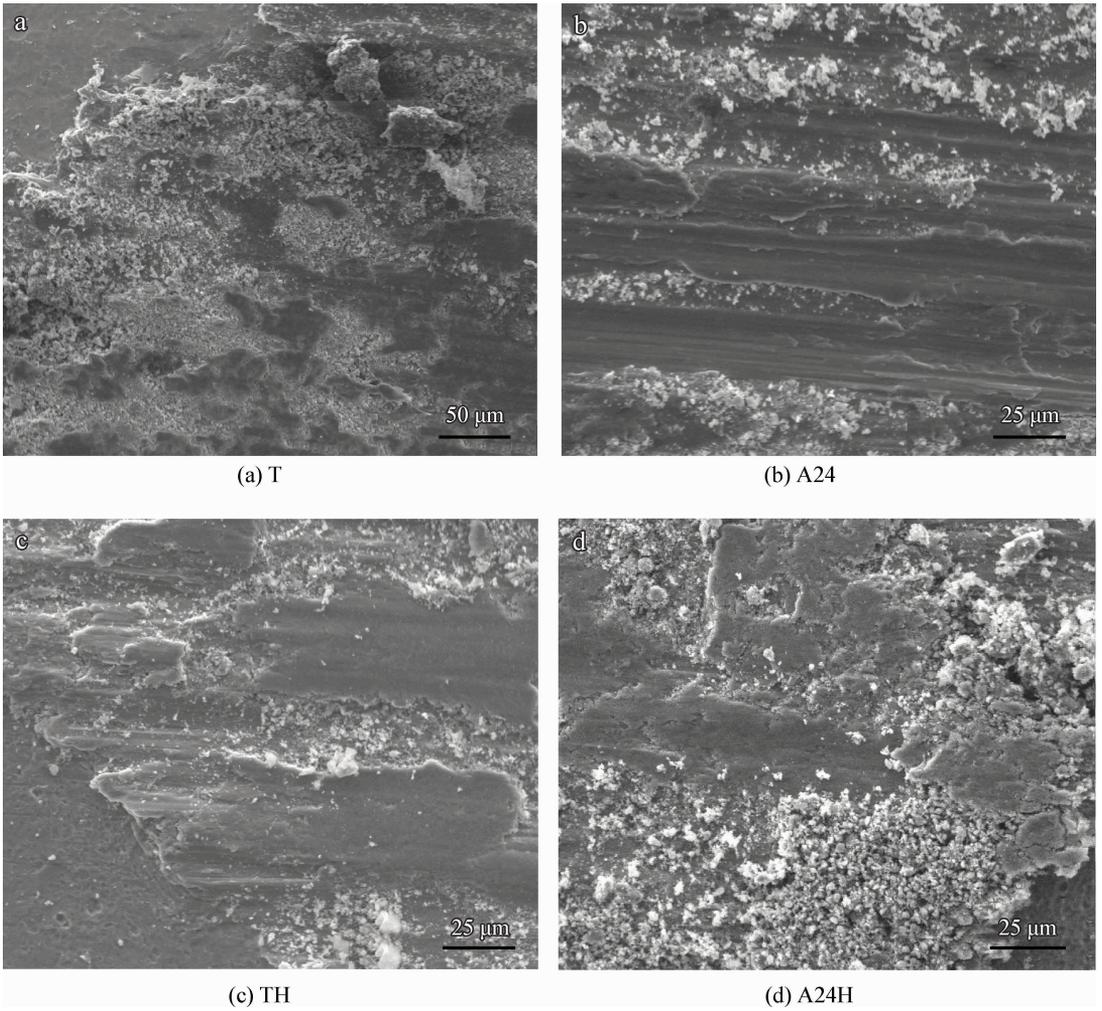


图 4 不同试样的 SEM 磨斑形貌
 Fig. 4 Worn scars morphologies of different samples

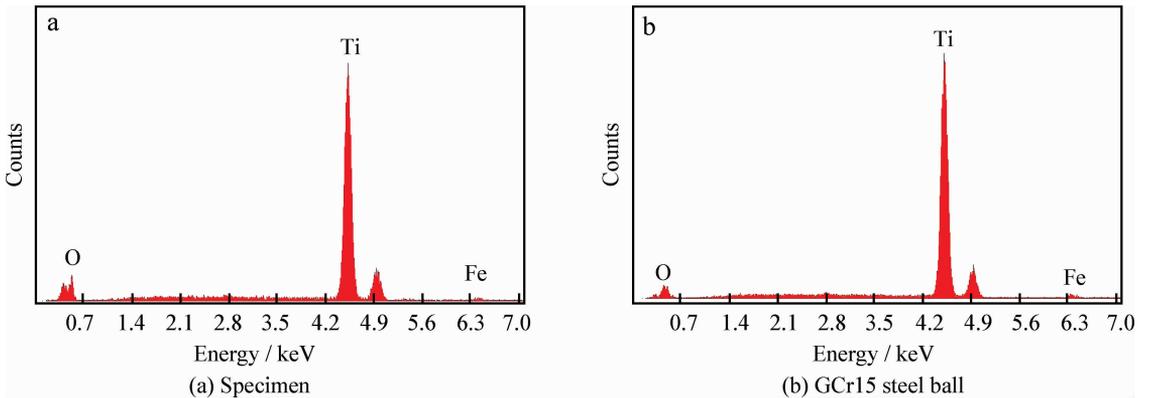


图 5 试样与钢球磨斑处的 EDS 能谱图
 Fig. 5 EDS spectra of the worn scars on the specimens and steel balls

磨损能力差, 出现塑性变形、粘着坑、犁沟及大量磨屑(图 7(b)), 结果使材料表面粗糙度增加, 摩擦因数明显上升(图 6(a)). 随后, 钛基底与钢球

的摩擦出现一种相对稳定的状态, 即磨屑的产出和排除呈动态平衡状态, 摩擦因素曲线渐趋稳定(图 6(a)和图 7(c)).

热处理后,试样的摩擦因数均有所降低,各组试样的摩擦因数及其变化趋势均相近,这与未热处理组的摩擦因数相比较差别明显。热处理组试样的摩擦过程大致可分为两个阶段:第一阶段为 1 500 次循环之前,磨损初期摩擦因数曲线基本保持稳定,这是因为热处理后形成的锐钛矿

型氧化钛纳米管层因硬度提高其粘着磨损能力增强,延缓了裂纹的产生(图 6(b)和图 8(a))。摩擦因数曲线增长幅度相比未热处理组明显降低。之后,随纳米管层逐渐被磨损,钛基底和钢球接触,这一阶段的磨损环境粗糙恶劣(图 8(b)),摩擦因数到达峰值,最后又渐渐趋于一致。

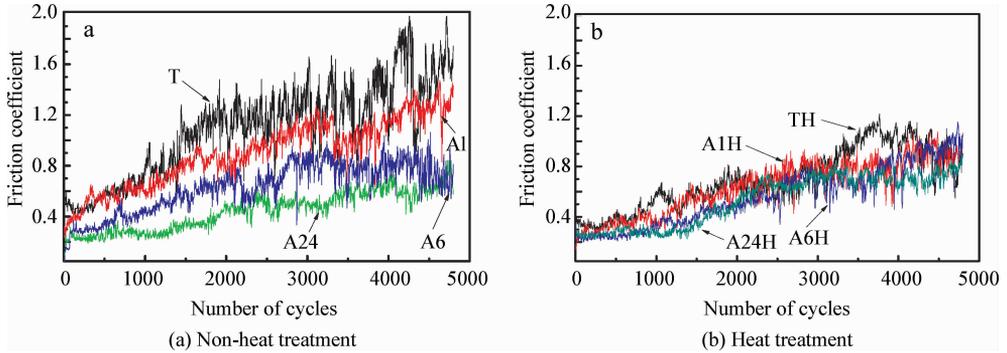


图 6 干摩擦条件下试样的摩擦因数曲线

Fig. 6 Friction coefficient of specimens under dry friction

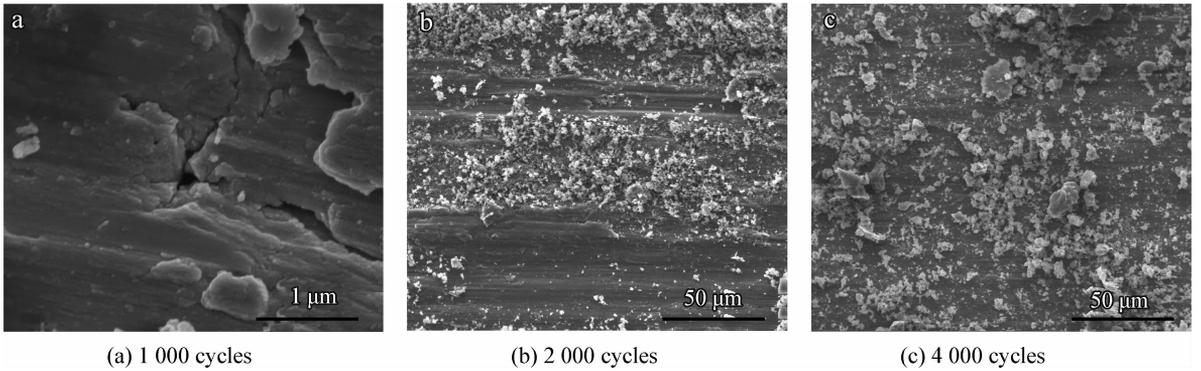


图 7 热处理前不同时间点下 A24 的 SEM 磨斑形貌

Fig. 7 SEM topographies of worn scar of A24 at different time before heat treatment

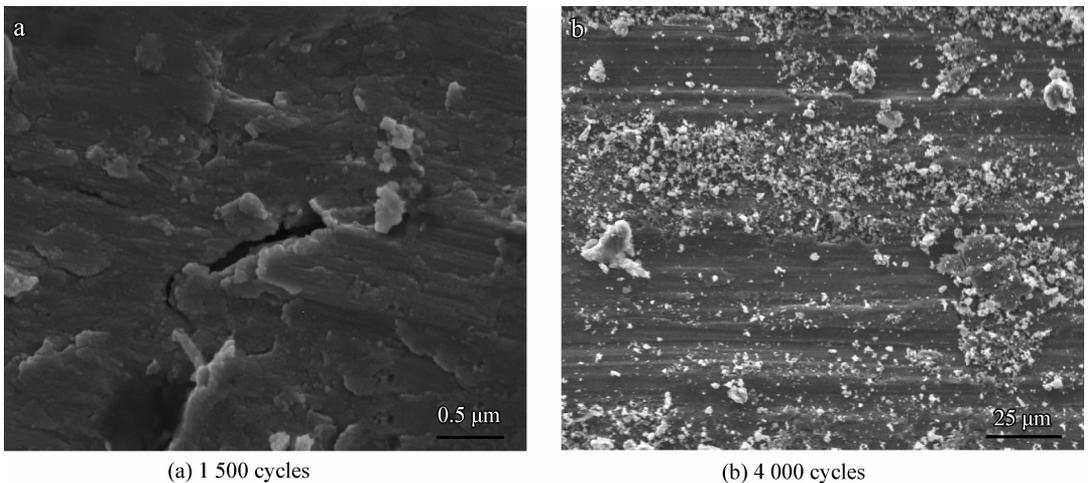


图 8 热处理后不同时间点下 A24H 的 SEM 磨斑形貌

Fig. 8 SEM morphologies of worn scar of A24H at different time after heat treatment

2.5 磨损深度分析

图9为试样磨损深度。由磨损深度知,在干摩擦环境下,纯钛的磨损深度最大,纳米管层试样的磨损深度均有所降低,说明纳米管层的存在有助于减小磨损。热处理后试样的磨损深度均比未热处理组低,其可能原因在于热处理使纳米管层的无定形 TiO_2 转化成锐钛矿型 TiO_2 ,而锐钛矿型 TiO_2 硬度高于无定形 TiO_2 ,这是其耐磨性增加的原因之一。此外,在摩擦力的切向作用下,锐钛矿 TiO_2 会产生晶体滑移,从而降低摩擦系数。而随着滑移的进行,由于滑移面的转动或弯曲加剧,使滑移越来越困难,便产生加工硬化,同时使得膜的硬度升高,脆性增加,进而发生脆断。脆断后的锐钛矿 TiO_2 分散性较好,形成的磨粒较细,因而磨损深度较小。

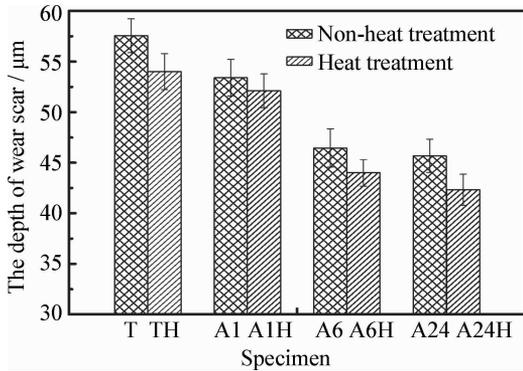


图9 试样的磨损深度

Fig. 9 Wear depth of the specimens

3 结论

(1) 随 TiO_2 纳米管层厚度的增加,试样的显微硬度逐渐升高,热处理使纳米管由无定型氧化钛转变为锐钛矿晶型氧化钛,进一步提高了纳米管层的硬度。

(2) 氧化钛纳米管层的存在增加了钛的耐磨性,降低了其摩擦因数。随着纳米管层厚度的增加,试样的摩擦因数和磨损率逐渐降低。未热处理中最厚 TiO_2 纳米管层试样的摩擦因数最低,热处理后纳米管试样的摩擦因数进一步降低。

(3) 试样的磨损机制为磨粒磨损,接触疲劳磨损和粘着磨损。磨损过程中钛基体向对偶件发生了材料转移。

(4) 在钛表面制备锐钛矿型纳米管层是改善其摩擦学性能的一种简单且有效的方法。

参考文献

- [1] Grimes C A, Mor G K. TiO_2 Nanotube Arrays—Synthesis, Properties, and Applications [M]. Springer Dordrecht Heidelberg London New York, 2009.
- [2] 崔爱永,胡芳友,张忠文,等. 钛合金表面激光熔覆修复技术 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(2): 61-64.
- [3] Aizawa T, Mitsuo A, Akhadejdamrong T. Chemical Modification of Titanium Nitride Films via Ion Implantation. Materials Transactions [J]. 2003, 44(10): 1962-70.
- [4] Okazaki Y. Effect of friction on anodic polarization properties of metallic biomaterials [J]. Biomaterials, 2002, 23(9): 2071-77.
- [5] Platon F, Fournier P, Rouxel S. Tribological behaviour of DLC coatings compared to different materials used in hip joint prostheses [J]. Wear, 2001, 250(1): 227-236.
- [6] Wang Y M, Lei T Q, Guo L X, et al. Fretting wear behaviour of microarc oxidation coatings formed on titanium alloy against steel in unlubrication and oil lubrication [J]. Applied Surface Science, 2006, 252(23): 8113-20.
- [7] Feng B, Lu X, Chen J M, et al. Fretting wear behavior of titanium modified by heat-treatment [J]. Surface Engineering, 2011, 27(4): 246-252.
- [8] Feng B, Weng J, Qu S X, et al. Improving Wear Resistance by Heat-Treatment in Different Atmospheres [J]. Key Engineering Materials, 2005, (288/289): 641-644.
- [9] 王道爱,刘盈,王成伟,等. 阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管阵列膜及其应用 [J]. 化学进展, 2010, 22(6): 1035-43.
- [10] Feng B, Chu X, Chen J, et al. Hydroxyapatite coating on titanium surface with titania nanotube layer and its bond strength to substrate [J]. Journal of Porous Materials Science, 2010, 17(4): 453-458.
- [11] 于榕,冯波,汪建新,等. TiO_2 纳米管表面蛋白质-羟基磷酸灰石复合涂层及其结合强度 [J]. 无机材料学报, 2011, 26(9): 987-992.
- [12] 罗荣,冯波,刘达理,等. 表面纳米化纯钛的摩擦磨损性能 [J]. 润滑与密封, 2009, 34(10): 1-4.
- [13] 罗荣,冯波,屈树新,等. 不同管径氧化钛纳米管层的微动磨损性能 [J]. 摩擦学报, 2010, 30(5): 491-497.
- [14] Jan M Macak, Patrik Schmuki. Anodic growth of self-organized anodic TiO_2 nanotube in viscous electrolytes [J]. Electrochimica Acta, 2006, 52(3): 1258-64.
- [15] Crawford G A, Chawla N, Das K, et al. Microstructure and deformation behavior of biocompatible TiO_2 nanotubes on titanium substrate [J]. Acta Biomaterialia, 2007(3): 359-367.
- [16] 张永振. 材料的干摩擦学 [M]. 北京: 科学出版社, 2007.

作者地址: 四川省成都市二环路北一段 111 号 610031
西南交通大学材料先进技术教育部重点实验室
电话: (028) 8763 4023
E-mail: luoke1949@126.com