

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.2016.01.013

# Ti6Al4V 钛合金超声波冷锻/微弧氧化涂层的制备及 耐磨性能<sup>\*</sup>

顾艳红<sup>1</sup>, 马慧娟<sup>1</sup>, 陈玲玲<sup>2</sup>, 杨远航<sup>1</sup>, 刘琦<sup>1</sup>, 刘家浚<sup>3</sup>

(1. 北京石油化工学院 机械工程学院, 北京 102617; 2. 北京化工大学 机电工程学院, 北京 100029; 3. 清华大学 机械工程系, 北京 100084)

**摘 要:** 为了提高生物医用钛合金的耐磨性, 利用超声波冷锻技术(UCFT)作为预处理, 采用微弧氧化(MAO)技术制备出具有生物活性的 MAO 涂层。采用透射电子显微镜(TEM)和原子力显微镜(AFM)测量钛合金 UCFT 处理后表面纳米晶粒大小和表面粗糙度, 采用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)和显微硬度计测量涂层的微观形貌、相组成和显微硬度, 并在高速往复摩擦磨损试验机上对试样进行摩擦学性能测试。结果表明: 超声波冷锻后的钛合金表面晶粒得到细化, 平均表面粗糙度仅为 36.98 nm; UCFT-MAO 涂层的显微硬度从 330 HV<sub>0.05</sub> 提高到 518 HV<sub>0.05</sub>, 经超声波冷锻预处理后的微弧氧化涂层的摩擦因数降低, UCFT-MAO 试样在仿生液中的磨损量仅为基体试样的 1/3。超声波冷锻技术作为预处理, 显著提高了钛合金微弧氧化涂层的耐磨性能。

**关键词:** 钛合金; 超声波冷锻; 微弧氧化; 耐磨性

**中图分类号:** TG174.451; TG115.58

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1007-9289(2016)01-0087-09

## Wear Resistance of MAO Coated Ti6Al4V Alloy Prepared by Ultrasonic Cold Forging Technology

GU Yan-hong<sup>1</sup>, MA Hui-juan<sup>1</sup>, CHEN Ling-ling<sup>2</sup>, YANG Yuan-hang<sup>1</sup>, LIU Qi<sup>1</sup>, LIU Jia-jun<sup>3</sup>

(1. College of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617; 2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029; 3. Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

**Abstract:** To improve the wear resistance of biomedical titanium alloys, ultrasound cold forging technology (UCFT) was used as a pretreatment before micro-arc oxidation (MAO) coatings were prepared. The grain size and surface roughness of the sample treated by UCFT was measured by transmission electron microscope (TEM) and atomic force microscope (AFM). Morphologies and phase composition were conducted by scan electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Micro-hardness tester was used to measure the sample hardness. The high-speed reciprocating friction and wear tester was used to test the wear performance of the samples. The results show that the surface of titanium alloys is refined with small grain by UCFT. The average surface roughness is only 36.98 nm. The hardness increases from 330 HV<sub>0.05</sub> of the untreated samples to 518 HV<sub>0.05</sub> of the UCFT-MAO samples. The friction coefficient decreases and the weight loss of improved by UCFT-MAO samples is only one third of the untreated samples. The wear resistance of the MAO coated titanium alloys is improved by UCFT processing.

**Keywords:** titanium alloys; ultrasonic cold forging technology (UCFT); micro-arc oxidation(MAO); wear resistance

**收稿日期:** 2015-10-07; **修回日期:** 2015-11-26; **基金项目:** \*北京市自然科学基金(3152011); 国家自然科学基金(51305036)

**通讯作者:** 顾艳红(1977-), 女(汉), 副教授, 博士; **研究方向:** 摩擦学表面工程; **Tel:** (010) 8129 2290; **E-mail:** gu\_yanhong@163.com

**网络出版日期:** 2016-01-30 17:57; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.tg.20160130.1757.026.html>

**引文格式:** 顾艳红, 马慧娟, 陈玲玲, 等. Ti6Al4V 钛合金超声波冷锻/微弧氧化涂层的制备及耐磨性能[J]. 中国表面工程, 2016, 29(1): 87-95. GU Y H, MA H J, CHEN L L, et al. Wear resistance of MAO coated Ti6Al4V alloy prepared by ultrasonic cold forging technology[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(1): 87-95.

## 0 引言

在生物医学领域,钛及其合金凭借良好的生物相容性、比强度高、韧性好、弹性模量与人骨相近及在生物环境下耐腐蚀性能好等优点,被广泛地应用于人体硬组织的替换和修复<sup>[1-5]</sup>。但是,钛合金在生理环境中及负载条件下耐磨性能较差,摩擦后形成的磨屑很容易在体内扩散,引起骨组织周围的炎症,这些缺点影响了钛合金在生物医学上的进一步应用<sup>[6]</sup>。

钛合金的表面改性是解决钛合金在生物医学上耐磨性差的较好途径。微弧氧化技术是近年来常用的并商业化的表面原位生长技术,是在金属表面依靠弧光放电产生的瞬时高温高压作用,在金属表面原位生长出以金属氧化物为主的陶瓷层的一种新技术,这种技术可以用来解决轻金属材料的耐蚀性和耐磨性<sup>[7]</sup>。然而,近年来钛合金的表面纳米化预处理引起了许多研究人员的兴趣,表面纳米化可以使钛合金表面的晶粒细化,晶格重新排列,从而改变钛合金的许多机械性能。目前,研究人员已采用多种方法实现了钛合金表面的纳米化。Che等人<sup>[8]</sup>采用激光冲击的方法实现了钛合金表面的纳米化并提高了钛合金的微动磨损性能。Jelliti等人<sup>[9]</sup>采用机械研磨在钛合金表面实现纳米化,进而使耐蚀性得到改善。Ge等人<sup>[10]</sup>采用超音速微粒轰击研究其对钛合金表面气体氮化的影响,结果表明钛合金表面纳米化后会得到更厚、硬度更高的氮化层。Li等人<sup>[11]</sup>采用快速多重旋转碾压法在钛合金表面实现的纳米化处理层改善了其耐蚀性。姚再起等人<sup>[12]</sup>在钛合金上采用高能喷丸作为微弧氧化涂层的预处理技术,从而提高了微弧氧化涂层与基体的结合力。然而,这些方法使钛合金表面晶粒细化的同时,还会产生大量的热量,导致钛合金表面产生不可预知的相变,且加工环境不环保等<sup>[13]</sup>。

超声波冷锻技术(Ultrasonic cold forging technology, UCFT)是最近发展的一种操作简便、加工效率高、加工过程噪音低、无粉尘污染的表面纳米化冷加工技术,在其加工过程中,工件始终处于常温状态。超声波冷锻处理后,工件表面能够获得较低的粗糙度,相对较厚、较硬的表面纳米化层<sup>[13]</sup>。目前,超声波冷锻作为一种表面纳米化技术,仅应用在模具钢<sup>[13]</sup>、工具钢<sup>[14]</sup>、

316L不锈钢<sup>[15]</sup>和镁合金<sup>[16]</sup>上,其在钛合金方面的应用少见报道,且采用超声波冷锻技术作为钛合金微弧氧化涂层的预处理更未见报道。

因此文中采用超声波冷锻技术作为预处理,使钛合金表面纳米化,然后对纳米化后的样品进行微弧氧化处理,制备具有生物活性的钙磷涂层。分析表面纳米化后的钛合金晶粒大小及表面粗糙度,对涂层的表面和截面形貌、相组成及显微硬度进行分析,进而研究超声波冷锻技术对钛合金微弧氧化涂层耐磨性的影响。

## 1 试验与方法

### 1.1 试样的制备

试样为60 mm×60 mm×3 mm的Ti6Al4V合金,其主要成分见表1。首先用240、800和1200号不同粒度的砂纸对试样进行打磨,在绒布上涂抹金刚石粉抛光后,使用超声波清洗仪对试样进行清洗,吹风机吹干。

表1 Ti6Al4V的元素组成

Table 1 Element composition of Ti6Al4V (w/%)

Element	Al	V	Fe	O
Content	5.5-6.8	3.5-4.5	≤0.3	≤0.2
Element	H	C	Ti	
Content	≤0.15	≤0.1	Bal.	

采用超声波表面加工装置(TDH,天津天东恒科技发展有限公司)对钛合金进行预处理,其原理示意图如图1所示<sup>[13]</sup>。它将一定频率的超声振动转换成机械振动,即在加工工作头上沿表面法线方向施加一定幅度的超声机械振动,并在一定静压力和进给速度条件下,工作头将压力和

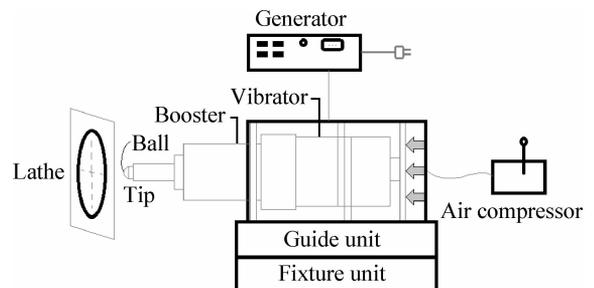


图1 超声波冷锻设备原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the UCFT device

超声冲击振动传递给处于旋转状态的被加工机械零部件表面,利用金属在常温状态下的冷缩性特点,使材料产生弹塑性变形,进而达到表面光滑、晶粒细化的目的。超声波冷锻预处理的具体工艺参数见表 2。

表 2 超声波冷锻预处理参数

Table 2 UCFT pretreatment parameters

Parameters	Values
Frequency/kHz	20
Amplitude/ $\mu\text{m}$	30
Load/N	300
Spindle speed/( $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ )	200
Freed rate/( $\text{mm} \cdot \text{r}^{-1}$ )	0.02
Number of shots/ $\text{mm}^{-2}$	40 000

采用 HNMAO-20 型微弧氧化设备,电源采用恒压模式,电压为 500 V,脉冲频率为 500 Hz,脉冲宽度为 50,微弧氧化时间为 20 min。电解液配方为:乙酸钙( $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) 2.4 g/L、次磷酸钙( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ) 1.4 g/L、氢氧化钠( $\text{Na}(\text{OH})$ ) 1.5 g/L。将 Ti6Al4V 钛合金样品作为阳极,盛有微弧氧化电解液的不锈钢电解槽壁作阴极;空气搅拌器用来对电解液进行搅拌使其均匀一致,同时起到散热作用。微弧氧化过程中由于样品表面的微弧产生大量的热量,故通过循环冷却系统将电解液温度维持在 30~50  $^{\circ}\text{C}$ 。

经超声波冷锻后的试样标记为 UCFT,经微弧氧化后的试样标记为 MAO,经超声波冷锻/微弧氧化后的试样标记为 UCFT-MAO,未经处理的试样标记为 Untreated。

## 1.2 试样的表面性能测试

采用 SPM-9500J3 原子力显微镜 (AFM, 日本岛津) 观察 UCFT 试样的表面粗糙度; JEM-2010 透射电子显微镜 (TEM, 日本光学公司) 观察 UCFT 试样处理层的晶粒大小和排布; SSX-550 扫描电子显微镜 (SEM, 日本岛津公司) 观察微弧氧化涂层的表面形貌和截面形貌; SmartLab X 射线衍射仪 (XRD, 日本理学株式会社) 分析微弧氧化涂层的相组成; HVS-1000 显微硬度计测量试样的显微硬度, 载荷为 0.49 N, 加载时间 10 s。

## 1.3 耐磨性能测试

采用 MGW-02 高速往复摩擦磨损试验机进

行磨损试验。将试样固定在装有仿生液 (Simulated body fluid, SBF) 的槽中, 摩擦副为  $\Phi 6.25$  mm 的 GCr15 轴承钢球, 硬度为 61 HRC; 滑动速度为 2 mm/s, 滑行距离为 10 mm, 法向施加载荷 10 N, 频率为 0.1 Hz, 滑行时间为 30 min。记录摩擦因数, 使用天平测量样品失重。每个样品的磨损实验重复 3 次, 磨损失重取平均值。采用立体显微镜 (尼康, AMZ745T) 观察磨损后的样品宏观形貌。

仿生液中离子组成 (浓度均为 mmol/L) 为: 142.0  $\text{Na}^+$ 、5.0  $\text{K}^+$ 、2.5  $\text{Ca}^{2+}$ 、1.5  $\text{Mg}^{2+}$ 、147.8  $\text{Cl}^-$ 、1.0  $\text{HPO}_4^{2-}$ 、4.2  $\text{HCO}_3^-$  和 0.5  $\text{SO}_4^{2-}$  [17]。表 3 所示为配制 1 000 mL、pH=7.25 的仿生液所需的试剂纯度及质量, 使用加热装置保持仿生液恒温 (36.5 $\pm$ 0.5)  $^{\circ}\text{C}$ 。

表 3 1 000 mL、pH 为 7.25 的仿生液的化学组成

Table 3 Chemical composition of the SBF (1 000 mL, pH=7.25)

Composition	Purity/%	m/g
NaCl	99.5	7.996
NaHCO <sub>3</sub>	99.5	0.350
KCl	99.5	0.224
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O	99.0	0.228
MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	98.0	0.305
CaCl <sub>2</sub>	95.0	0.278
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	99.0	0.071
(CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub>	99.9	6.057
1 mol/L HCl		To adjust pH

## 2 结果与讨论

### 2.1 超声波冷锻处理层的形貌

#### 2.1.1 表面粗糙度

图 2(a) 和 (b) 分别为未经处理和经超声波冷锻处理后的钛合金 AFM 表面形貌, 粗糙度 Ra 值列于表 4 中。可见, 未经处理试样的区域平均表面粗糙度是 49.88 nm, 而经超声波冷锻处理的试样平均表面粗糙度为 36.98 nm (图 2(b)), 相对于未处理的试样, 经超声波冷锻处理后的钛合金表面粗糙度值有所降低。这说明超声波冷锻改善了钛合金的表面粗糙度。

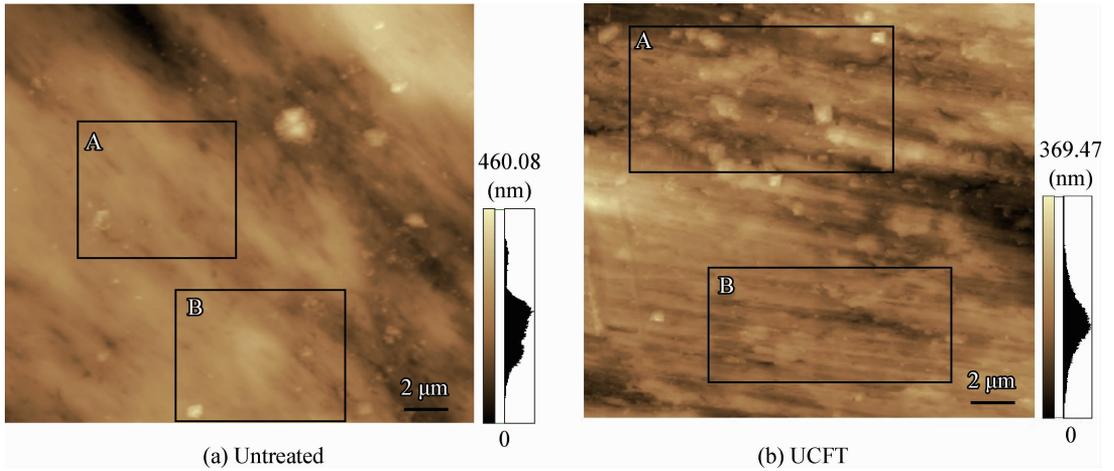


图2 试样的原子力显微镜图像  
Fig.2 AFM images of the samples

表4 样品的粗糙度  $R_a$

Table 4 Surface roughness  $R_a$  of the samples (nm)

Sample	All area	Area A	Area B
Untreated	49.88	18.94	87.60
UCFT	36.98	32.95	17.17

### 2.1.2 晶粒尺寸

金属的形变离不开位错,当相邻位错胞间的错角小,且位向适当时,他们可能发生相干散射,共同形成展宽的衍射峰。这时的宽化就不是一个位错胞而有多个位错胞参与,用测得的宽化来计算一个位错胞的大小必然有误<sup>[18]</sup>。因此定量确定位错胞或晶粒的大小难度大,故文中采用透射电镜估计位错胞或晶粒的大小。

图3为超声波冷锻试样距离表面不同深度(0、20和40  $\mu\text{m}$ )的TEM组织。由图3可见,超声波冷锻后的试样最小晶粒尺寸约为200 nm。

图3(a)中的晶粒清晰可见,晶粒和晶粒之间的晶界也很明显,只有少部分的晶界有错位的现象。图3(b)中位错胞之间的界限变得模糊,没有清晰可见的界限,晶界由很多小的错位构成。图3(c)中的晶粒内部和晶界周边存在着大量的位错,晶粒内部还存在位错,亚晶增多。以上结果说明,超声波冷锻处理后的试样最表面塑性变形比较大,已经形成了清晰可见的晶粒和晶界。当距表面20  $\mu\text{m}$ 时,晶粒、晶界和位错同时存在,晶粒和晶界比较模糊;当深度为40  $\mu\text{m}$ 时,只有大量的位错和少量的晶界存在。说明距离表面越远处,位错还没有足以形成晶界,故位错胞还没有形成,可能因为UCFT使得钛合金的塑性变形还没有达到一定的深度。可见,钛合金最表层表面纳米化的程度最好,样品经过超声波震荡后,使样品表面产生了大量的位错,位错堆积后形成亚晶界,最后形成亚晶。

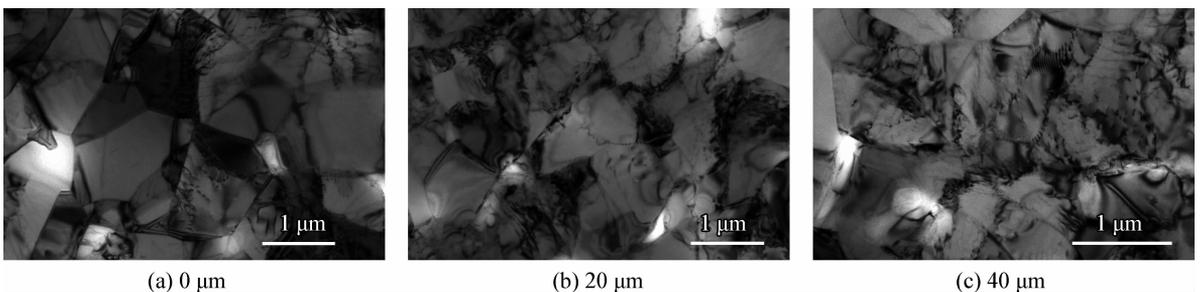


图3 UCFT试样在距离表面不同深度的TEM形貌

Fig.3 TEM images of the UCFT treated samples under different depths from the surface

## 2.2 微弧氧化涂层的形貌

### 2.2.1 表面形貌

图4为微弧氧化 MAO 及超声波冷锻/微弧氧化 UCFT-MAO 试样的表面形貌。涂层表面呈现典型的蜂窝状多孔结构。由图 4(a)与 4(c)比较可见,超声波冷锻/微弧氧化涂层表面较均匀,微孔的尺寸相对较小。由图 4(b)(d)高放大

倍数图可以看出,MAO 涂层孔的形状和尺寸大小不均匀,出现了许多小的微孔,而 UCFT-MAO 涂层微孔的形状和大小都比较均匀,孔周边比较圆滑。这可能是由于经超声波冷锻后,钛合金表面的晶粒细化,出现了大量的晶界和位错,导致微弧氧化处理时,钛合金表面的放电通道均匀一致,从而形成了较致密的微弧氧化涂层。

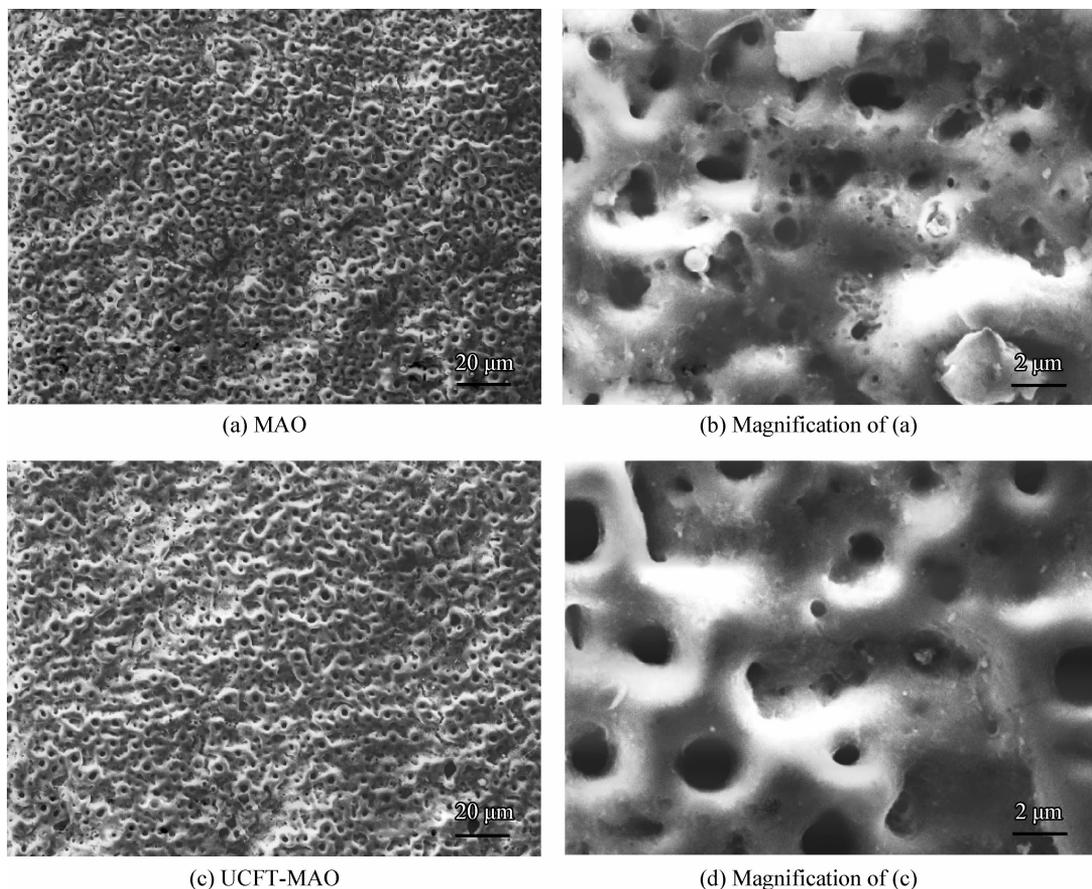


图4 MAO 和 UCFT-MAO 试样的表面形貌

Fig. 4 Surface morphologies of MAO and UCFT-MAO coatings

### 2.2.2 截面形貌

图5为微弧氧化及超声波冷锻/微弧氧化后试样的截面形貌。两个试样的涂层厚度差别不大(约为  $5 \mu\text{m}$ ),说明超声波冷锻预处理对微弧氧化涂层的厚度没有显著影响。两种试样的涂层和基体之间的界面比较清晰。但是,图 5(a)中,涂层的内侧与基体结合处存在微孔,而图 5(b)中,在涂层内侧未出现微孔,说明超声波冷锻后,基体表面晶粒得到细化,微弧氧化过程中放电通道均匀细小,进而生成的涂层较致密,与基体结合较紧密。

### 2.3 试样的相组成

图6为微弧氧化和超声波冷锻/微弧氧化涂层的相组成。涂层的主要成分是  $\text{TiO}_2$ ,还含有少量 Ti、羟基磷灰石( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HA)和磷酸三钙( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , TCP)。涂层中 HA 和 TCP 的生成表明电解液中的钙元素和磷元素参与了微弧氧化的过程。

合成羟基磷灰石 HA 与磷灰石具有非常相似的性质。与生物相关的磷灰石属于正磷酸盐,自然存在于牙齿和骨骼中。骨骼以生物磷灰石(无机物成分)和由胶原蛋白及水组成的有机化

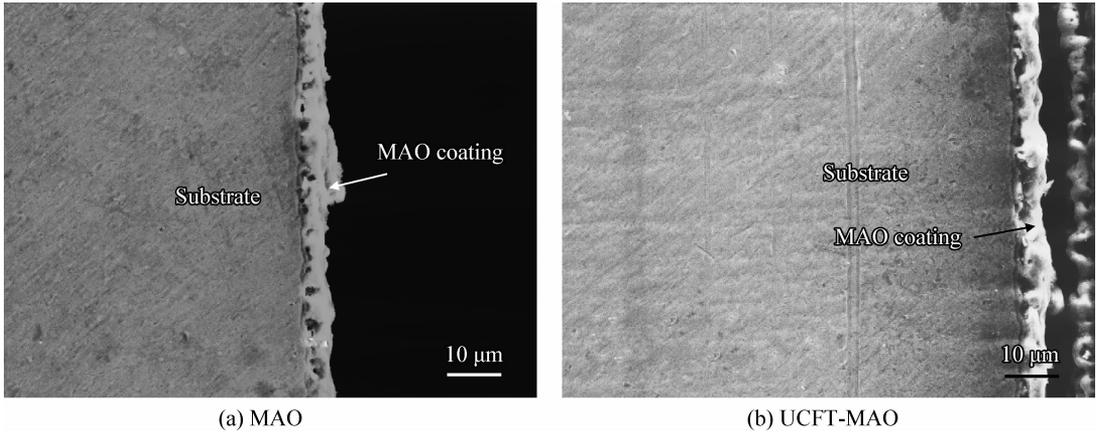


图5 MAO和UCFT-MAO试样的截面形貌

Fig. 5 Cross section morphologies of MAO and UCFT-MAO coatings

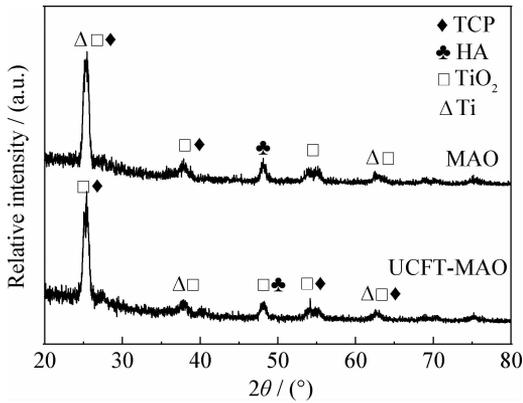


图6 MAO及UCFT-MAO涂层的XRD图谱

Fig. 6 XRD patterns of MAO and UCFT-MAO coatings

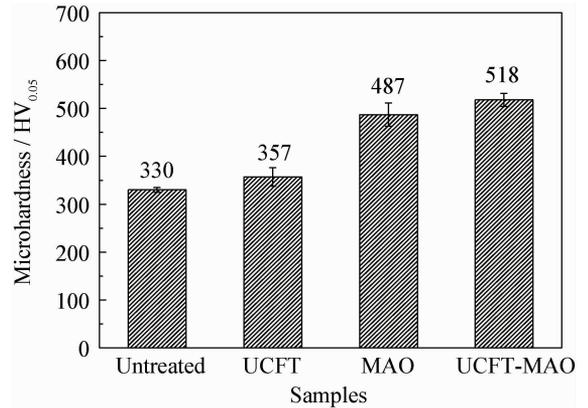


图7 不同试样的显微硬度

Fig. 7 Microhardness of the samples

合物构成。因此, Ca-P 涂层长期以来一直用来防止磨损和腐蚀, 提高骨科装置的生物相容性。

微弧氧化涂层 MAO 和超声波冷锻/微弧氧化涂层 UCFT-MAO 的相组成没有明显区别, 说明超声波冷锻对形成的微弧氧化涂层的相组成影响不大。

## 2.4 试样的硬度

图7为不同试样的显微硬度。钛合金基体的硬度值最小, 为 330 HV<sub>0.05</sub>。经过超声波冷锻后, 钛合金表面的硬度有所提高(357 HV<sub>0.05</sub>)；微弧氧化后, 涂层的硬度有了明显提高, 约为基体的 1.5 倍；超声波冷锻/微弧氧化涂层的硬度值最高, 达到 518 HV<sub>0.05</sub>。这与图4中 UCFT-MAO 涂层的表面致密性相关, 涂层越致密, 硬度相对越高。

## 2.5 试样的摩擦学性能

### 2.5.1 摩擦因数

图8为不同试样在仿生液中的摩擦因数变

化。钛合金基体在整个摩擦过程中摩擦因数始终保持在 0.4~0.5 之间, 这与文献<sup>[19]</sup>的研究结果一致。经超声波冷锻后的试样, 由于晶粒细化, 表面粗糙度降低, 初始的摩擦因数在 0.35 左右, 当摩擦时间达到 10 min 时, 超声波冷锻试样的摩擦因数上升到与基体的相同, 这表明超声波冷锻形成的处理层已经被磨损掉。

MAO 涂层和 UCFT-MAO 涂层的摩擦因数在初始阶段相同, 约为 0.3；当摩擦进行到 10~20 min 时, MAO 试样的摩擦因数上升, 这可能由于 MAO 试样表面的涂层被破坏；而 UCFT-MAO 的摩擦因数没有明显的变化, 这可能因为 UCFT-MAO 试样表面的涂层被破坏后, 超声波冷锻预处理的纳米层暴露出来, 与对摩擦球之间形成摩擦副；随着摩擦时间的进行, UCFT-MAO 试样表面的预处理层也被磨损掉, 当摩擦时间接近 30 min 时, MAO 试样和 UCFT-MAO 试样的

摩擦因数基本一致。这说明超声波冷锻技术可以提高钛合金的减摩性,及作为微弧氧化技术的预处理,在摩擦的稳定阶段提高了微弧氧化涂层的减摩性。

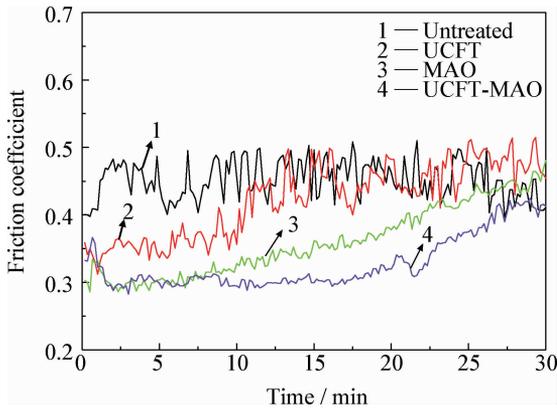


图 8 试样在仿生液中的摩擦因数

Fig. 8 Friction coefficient of the samples in SBF

### 2.5.2 磨损量

图 9 为不同试样在仿生液中磨损 30 min 后的失重。钛合金基体的磨损量最大,为 19 mg,这与文献<sup>[20]</sup>的磨损量一致;经过超声波冷锻后的试样磨损量减少到 15 mg,说明超声波冷锻在细化钛合金表面晶粒的同时,降低了表面粗糙度值进而提高了耐磨性;微弧氧化试样的磨损量比基体和超声波冷锻试样的都小,说明微弧氧化涂层在提高钛合金表面耐磨性方面比超声波冷锻技术更胜一筹;超声波冷锻/微弧氧化试样的磨损量最小,仅为 6 mg,这说明超声波冷锻技术和微弧氧

化技术两者结合起来,更能提高钛合金的耐磨性,对钛合金在生物医用方面具有重要的意义。

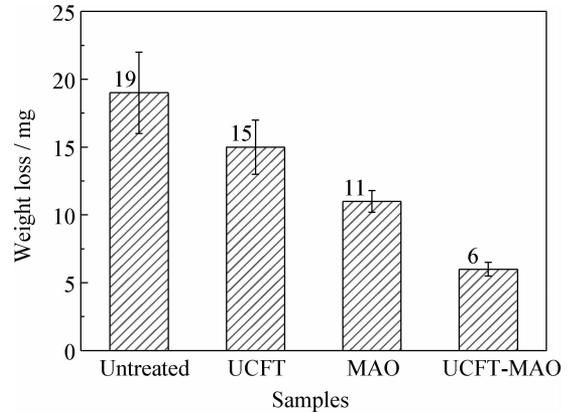


图 9 试样在仿生液中磨损后的重量损失

Fig. 9 Weight loss of the samples after wearing in SBF

## 2.6 磨损形貌

### 2.6.1 宏观形貌

图 10 为试样磨损后的宏观形貌。可见未经处理的钛合金磨痕的宽度(图 10(a))比超声波冷锻试样(图 10(b))的略宽,磨痕的深度也略深,这由于超声波冷锻技术提高了试样表面的硬度,进而提高了钛合金的耐磨性。图 10(c)和图 10(d)为微弧氧化涂层和超声波冷锻/微弧氧化涂层的磨损外观,磨痕的颜色和涂层的颜色一致,未见金属的颜色,说明涂层均未被磨破,涂层具有更高的耐磨性,这与 UCFT-MAO 涂层具有更高的硬度(图 7)紧密相关,硬度越大,耐磨性越好。

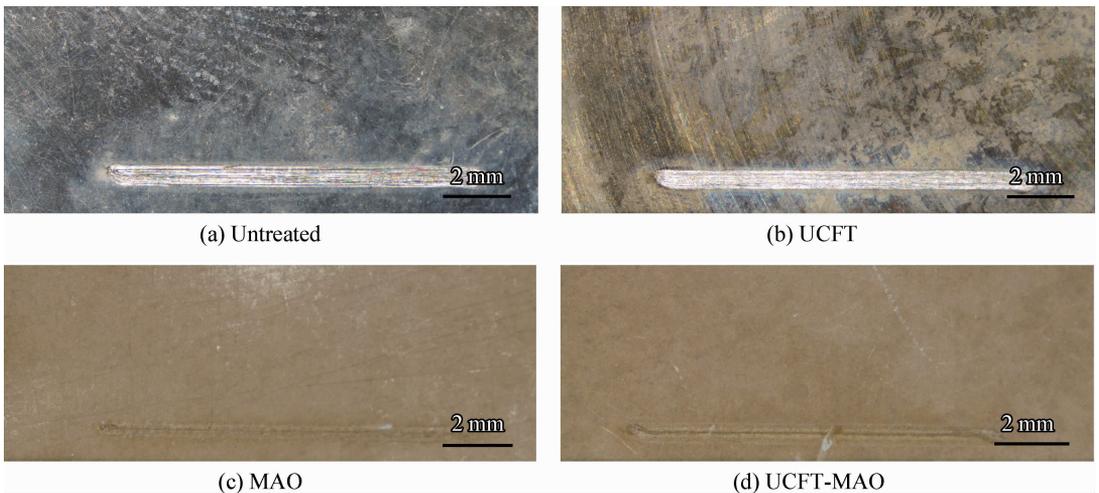


图 10 试样磨损后的宏观形貌

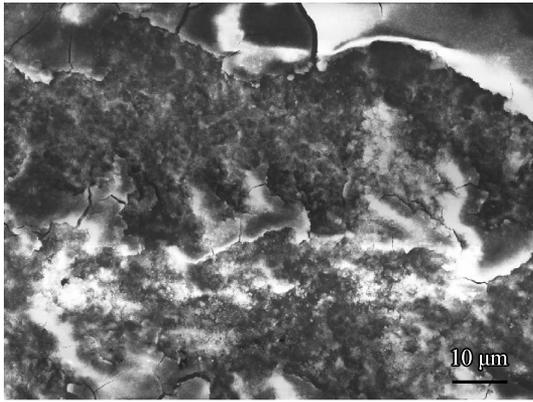
Fig. 10 Macro morphologies of the samples after wearing

### 2.6.2 微观形貌

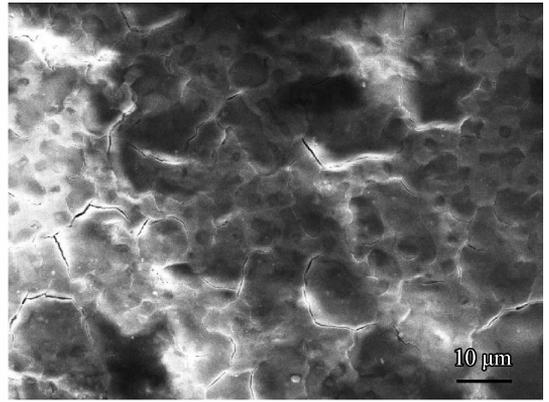
从宏观图像(图 10)已知涂层样品比未涂镀样品的耐磨性有了明显提高,为了更深入地研究涂层样品腐蚀后的微观形貌,分别对 MAO 和 UCFT-MAO 样品进行了高倍率的 SEM 观察,其形貌如图 11 所示。从微弧氧化试样表面的涂层可见,部分涂层被磨损掉,周边的涂层也充满了裂纹,微弧氧化涂层的微孔结构不再明显(图 11(a));而超声波冷锻/微弧氧化涂层表面虽然也有小裂纹存在,但仍然可见微孔结构,整个表面没有腐蚀坑,也没有剥落层(图 11(b))。这表明超声波冷锻/微弧氧化涂层的耐磨性得到了改善,这与 UCFT-MAO 涂层的致密性(图 4(b))、硬

度高、表面粗糙度低和表面晶粒小有关。

从宏观和微观形貌来看,微弧氧化涂层样品的磨损程度大幅度减弱,其中超声波冷锻和微弧氧化复合处理的样品磨损程度最弱。耐磨性的好坏取决于样品表面的特性,UCFT 样品的耐磨性之所以比未处理的样品好,是因为其表面纳米化后晶粒细化使样品的表面粗糙度大大降低;且超声波冷锻后的样品硬度提高,也对耐磨性的提高做出贡献。另外,涂层样品的耐磨性比未涂镀的都强,是因为其涂层表面形貌致密,且硬度大大提高。UCFT-MAO 样品具有最好的耐磨性,是因为其耐磨性受微弧氧化涂层和纳米化层的共同影响。



(a) MAO



(b) UCFT-MAO

图 11 MAO 和 UCFT-MAO 涂层磨损后的表面形貌

Fig. 11 Surface morphologies of the MAO and UCFT-MAO coatings after wearing

## 3 结 论

(1) 超声波冷锻技术可以改善钛合金表面的粗糙度;超声波冷锻处理后的钛合金表面最小晶粒达到 200 nm,产生大量的晶界和位错,为微弧氧化提供更多的放电通道。

(2) SEM 显示了涂层主要的微孔结构,涂层厚度大约为 5  $\mu\text{m}$ ;XRD 结果表明涂层主要由  $\text{TiO}_2$ 、羟基磷灰石(HA)和磷酸三钙(TCP)构成,超声波冷锻技术使得涂层更致密,提高了钛合金和涂层的硬度,但对厚度和相组成没有明显影响。

(3) 超声波冷锻技术不仅能提高基体的耐磨性能,而且作为微弧氧化涂层的预处理技术,可以降低涂层的摩擦因数和磨损量,显著提高微弧氧化涂层的耐磨性能。

## 参考文献

- [1] 曹鑫,党新安,杨立军. 干燥和沉积工艺对钛基羟基磷灰石涂层性能的影响[J]. 中国表面工程, 2014, 27(5): 125-130. CAO X, DANG X A, YANG L J. Effect of dry and deposition process on the properties of hydroxyapatite coating on titanium alloys[J]. China Surface Engineering, 2014, 27(5): 125-130 (in Chinese).
- [2] WANG Y M, ZHANG P F, GUO L X, et al. Effect of microarc oxidation coating on fatigue performance of Ti-Al-Zr alloy[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(20): 8616-8623.
- [3] JIANG J Y, XU J L, LIU Z H, et al. Preparation, corrosion resistance and hemocompatibility of the superhydrophobic  $\text{TiO}_2$  coatings on biomedical Ti-6Al-4V alloys[J]. Applied Surface Science, 2015, 347: 591-595.
- [4] CHEN H T, SHU H Y, CHUNG C J, et al. Assessment of bone morphogenic protein and hydroxyapatite-titanium dioxide composites for bone implant materials[J]. Surface

8. Coatings Technology, 2015, 276: 168-174.
- [5] 王月勤, 陶杰. 钛基材上电化学沉积羟基磷灰石[J]. 中国表面工程, 2006, 19(6): 47-50.  
WANG Y Q, TAO J. Hydroxyapatite coatings deposited electrochemically on titanium substrate[J]. China Surface Engineering, 2006, 19(6): 47-50 (in Chinese).
- [6] 曹辉亮, 刘宣勇, 丁传贤. 医用钛合金表面改性的研究进展[J]. 中国材料进展, 2009, 28(9/10): 9-17.  
CAO H L, LIU X Y, DING C X. Research progress of surface modification on medical titanium alloy[J]. Materials China, 2009, 28(9/10): 9-17 (in Chinese).
- [7] 倪尔鑫, 严继康, 唐婉霞, 等. 钛及钛合金复合微弧氧化的研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(S1): 457-461.  
NI E X, YAN J K, TANG W Y, et al. Review on the composite micro-arc oxidation on the titanium and titanium alloy surface[J]. Materials Review, 2015, 29(S1): 457-461 (in Chinese).
- [8] CHE Z G, YANG J, GONG S L, et al. Self-nanocrystallization of Ti-6Al-4V alloy surface induced by laser shock processing[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(5): 1056-1060.
- [9] JELLITI S, RICHARD C, RETRAINT D, et al. Effect of surface nanocrystallization on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V titanium alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 224(7): 82-87.
- [10] GE L L, TIAN N, LU Z X, et al. Influence of the surface nanocrystallization on the gas nitriding of Ti-6Al-4V alloy[J]. Applied Surface Science, 2013, 286(4): 412-416.
- [11] LI Y, SUN K N, LIU P, et al. Surface nanocrystallization induced by fast multiple rotation rolling on Ti-6Al-4V and its effect on microstructure and properties[J]. Vacuum, 2014, 101(3): 102-106.
- [12] 姚再起, 罗志聪, 葛振东, 等. 高能喷丸预处理对钛表面组织及生物活性微弧氧化层的影响[J]. 功能材料, 2010, 41(6): 1005-1007, 1011.  
YAO Z Q, LUO Z C, GE Z D, et al. Effect of high-energy shot peening pretreatment on surface structure and biological activity of micro-arc oxidation coating on titanium alloy[J]. Function Materials, 2010, 41(6): 1005-1007, 1011 (in Chinese).
- [13] 余丁顺, 岳文, 付志强, 等. 超声波冷锻对 Cr12MoV 钢渗氮组织与性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2013, 34(7): 129-135.  
SHE D S, YUE W, FU Z Q, et al. Effect of ultrasonic cold forging technology on the microstructure and properties of Cr12MoV steel nitriding[J]. Transactions of Metal and Heat Treatment, 2013, 34(7): 129-135 (in Chinese).
- [14] SUH C M, SONG G H, SUH M S, et al. Fatigue and mechanical characteristics of nano-structured tool steel by ultrasonic cold forging technology[J]. Materials Science and Engineering: A, 2007, 443(1/2): 101-106.
- [15] WANG Y Y, YUE W, SHE D S, et al. Effects of surface nanocrystallization on tribological properties of 316L stainless steel under MoDTC/ZDDP lubrications[J]. Tribology International, 2014, 79(11): 42-51.
- [16] CHEN L L, GU Y H, LIU L, et al. Effect of ultrasonic cold forging technology as the pretreatment on the corrosion resistance of MAO Ca/P coating on AZ31B Mg alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 635: 278-288.
- [17] KOKUBO T, KUSHITANI H, SAKKA S, et al. Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1990, 24(6): 721-734.
- [18] 何家文. 追溯历史评表面形变纳米化[J]. 中国表面工程, 2014, 27(5): 1-13.  
HE J W. Comments on Nano-treatment of surface attrition via historical review[J]. China Surface Engineering, 2014, 27(5): 1-13 (in Chinese).
- [19] 李兆峰, 廖志谦, 匡蒙生, 等. Ti-6Al-2Zr-1Mo-3Nb 合金微弧氧化陶瓷膜的结构与性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(1): 40-44.  
LI Z F, LIAO Z Q, KUANG M S, et al. Structure and properties of micro-arc oxidation ceramic coating on Ti-6Al-2Zr-1Mo-3Nb[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(1): 40-44 (in Chinese).
- [20] 杜楠, 王帅星, 赵晴, 等. TC4 钛合金微弧氧化 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜的结构及摩擦磨损性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(3): 621-624.  
DU N, WANG S X, ZHAO Q, et al. Structure and wear properties of composite coating treated by micro-arc oxidation with Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on TC4[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(3): 621-624 (in Chinese).

(责任编辑: 常青)