

# 纯钛材与大变形纯钛材微弧氧化膜层的力学性能研究

许晓静<sup>1</sup>, 徐琳<sup>2</sup>, 牛小丫<sup>1</sup>, 丁建宁<sup>2,3</sup>, 朱利华<sup>1</sup>

(1. 江苏大学 先进制造与现代装备技术工程研究院, 江苏 镇江 212013)

(2. 江苏大学 微纳米科学技术研究中心, 江苏 镇江 212013)

(3. 常州大学, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 采用微弧氧化法在纯钛材及大变形纯钛材表面制备了含钙、磷的多孔氧化膜层, 研究膜层的微观形貌、硬度、膜基结合力、滚动摩擦磨损性能等性能, 探讨钛基材组织细化对其膜层结构及力学性能的影响。结果表明: 与纯钛材微弧氧化膜层相比, 大变形纯钛材微弧氧化膜层表面微纳米尺度的孔洞更多, 孔隙率更高 (10.84% vs. 9.68%), 孔洞孔径更小 (8.67  $\mu\text{m}$  vs. 9.68  $\mu\text{m}$ ), 表面更平坦, 锐钛矿相含量更高 (43.13% vs. 37.74%), 膜-基结合能力更强 (17 N vs. 8 N), 摩擦系数较低 (0.338 vs. 0.358), 耐磨性能更优, 以上的膜层结构及力学性能的改善归因于其钛基材大变形化提高了晶体缺陷。

**关键词:** 大变形纯钛材; 微弧氧化; 表面形貌; 膜-基结合力; 滚动磨损

**中图分类号:** TH117

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2017)02-0473-06

目前, 骨科临床广泛应用的承力植入物医用金属材料主要有不锈钢、纯钛材、Co-Cr 合金、钛合金 (Ti-6Al-4V、TiNi) 等。然而除纯钛材外, 这些材料都含有对人体有害的元素 (如 Ni、Cr、Co、Al 等), 从而会给人体带来一定的潜在危险<sup>[1,2]</sup>。但是, 纯钛材应用于人工关节、紧固件、种植牙等场合时存在着强度不足的问题。

新一代生物医用金属材料<sup>[3]</sup>—大变形纯钛材与纯钛材相比, 具有好的力学性能<sup>[4]</sup>、不含对人体有害的金属元素、更良好的生物相容性<sup>[3,5-7]</sup>以及对表面处理具有良好的诱导作用<sup>[8,9]</sup>等一系列的优良特性。生物医用纯钛材组织结构的大变形化, 主要是表现在材料内部大角度晶界显著增多以及晶界、晶粒的尺寸小。通过等通道转角大应变技术 (equal channel angular pressing/extrusion, ECAP/E) 制备的大变形纯钛材的力学性能明显优于目前临床上广泛使用的生物医用钛合金 (Ti-6Al-4V 等)<sup>[4,10]</sup>。但仍需进一步改善大变形纯钛材的生物相容性, 微弧氧化技术是目前改善纯钛材表面性能及其生物活性的有效方法之一<sup>[11-13]</sup>。利用微弧氧化技术, 通过在电解液中添加含  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  的溶质, 使其表面获得含有  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  的多孔氧化膜, 并

且在基材晶粒纳米化的诱导作用下, 氧化膜的表面生成大量的微纳米尺度的孔洞。据大量的研究表明, 生物医用材料表面的纳米尺度的几何形貌能够有效提高其生物相容性<sup>[3,14-16]</sup>。因此可以通过微弧氧化技术来对其进行表面改性处理获得优良生物医用性能改性氧化膜层。

本实验采用微弧氧化技术分别在纯钛材和大变形纯钛材表面制备含钙、磷的多孔微弧氧化膜层, 研究纯钛材大变形对其改性膜层表面微观形貌、相组成、膜-基结合力、硬度以及滚动摩擦磨损性能等力学性能的影响, 以期生物医用钛植入材料的发展提供实验依据。

## 1 实验

实验所用基材为纯钛材 (titanium, Ti) 和大变形纯钛材 (large plastic deformed titanium, LPD Ti)<sup>[17]</sup>。钛基材打磨、抛光后依次经丙酮、乙醇和去离子水中超声清洗。采用 MAO-I 型微弧氧化装置选用电参数为频率 600 Hz, 氧化时间 10 min, 占空比 10%, 电流密度 8  $\text{A}/\text{dm}^2$  的条件下进行微弧氧化处理, 电解液为磷酸二氢钠、乙酸钙、去离子水按照一定的比例混合而配得。

收稿日期: 2016-02-01

基金项目: 江苏省高校自然科学基金重大项目 (11KJA430004); 江苏省高校自然科学基金 (12KJD460002); 江苏省优势学科资助

作者简介: 许晓静, 男, 1967 年生, 博士, 教授, 博士生导师, 江苏大学先进制造与现代装备技术工程研究院, 江苏 镇江 212013, 电话: 0511-88792058, 传真: 0511-88792058, E-mail: xjxu67@ujs.edu.cn

制得的微弧氧化试样超声后，干燥备用。

采用带有X射线能谱仪(EDS)的S-3400N型扫描电子显微镜(SEM)观察膜层微观形貌。采用D8-ADVANCE型X衍射仪进行物相分析，扫描速度为7°/min、步宽0.01°、Cu靶、管流200 mA、扫描角度为10°~80°。采用MHT-4型显微硬度测试仪检测膜层硬度，为确保测量的准确性，测试前，首先使用荧光笔在表面涂抹荧光颜色，然后在显微镜下选取膜层表面相对较平整的区域进行检测，测量时载荷选择0.5 kg、保荷时间20 s、载荷速度10 g/s，每个试样选择8个不同的位置进行测试，取平均值作为其维氏硬度测试结果。采用MFT-4000型涂层附着力自动划痕仪以划痕试验模式测试膜-基界面结合力，实验采用120°锥角，半径R=0.2 mm的金刚石压头匀速在微弧氧化膜层表面滑动，并以5 N/min的加载速率施加至载荷35 N，划痕长度为3 mm。采用CETR UMT-2型球-盘式摩擦磨损试

验机测试微弧氧化膜层的滚动摩擦磨损性能，试验条件：室温、模拟体液(SBF)、载荷为100 g、时间为10 min、频率为20 Hz、摩擦滚动直径为Φ3 mm、对磨件为Φ4的Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>，其硬度为13000 MPa。

## 2 结果与分析

### 2.1 膜层表面形貌表征

图1为纯钛材微弧氧化膜层(Ti-M)及大变形纯钛材微弧氧化膜层(LPD Ti-M)的SEM形貌。可以看出，大变形纯钛材微弧氧化膜层有无数微小的类似火山喷口的孔洞，这些孔洞的尺寸范围在微纳米级别，孔洞之间具有相互贯穿的现象，膜层表面呈现层层叠叠的层状结构生长状态。通过Image pro plus 6.0图像分析软件计算得到的纯钛材微弧氧化膜层的孔洞平均孔径为9.68 μm，孔隙率为9.68%。与纯钛材微弧氧化膜层(Ti-M)相比，微弧氧化后的大变形纯钛材表面微纳米

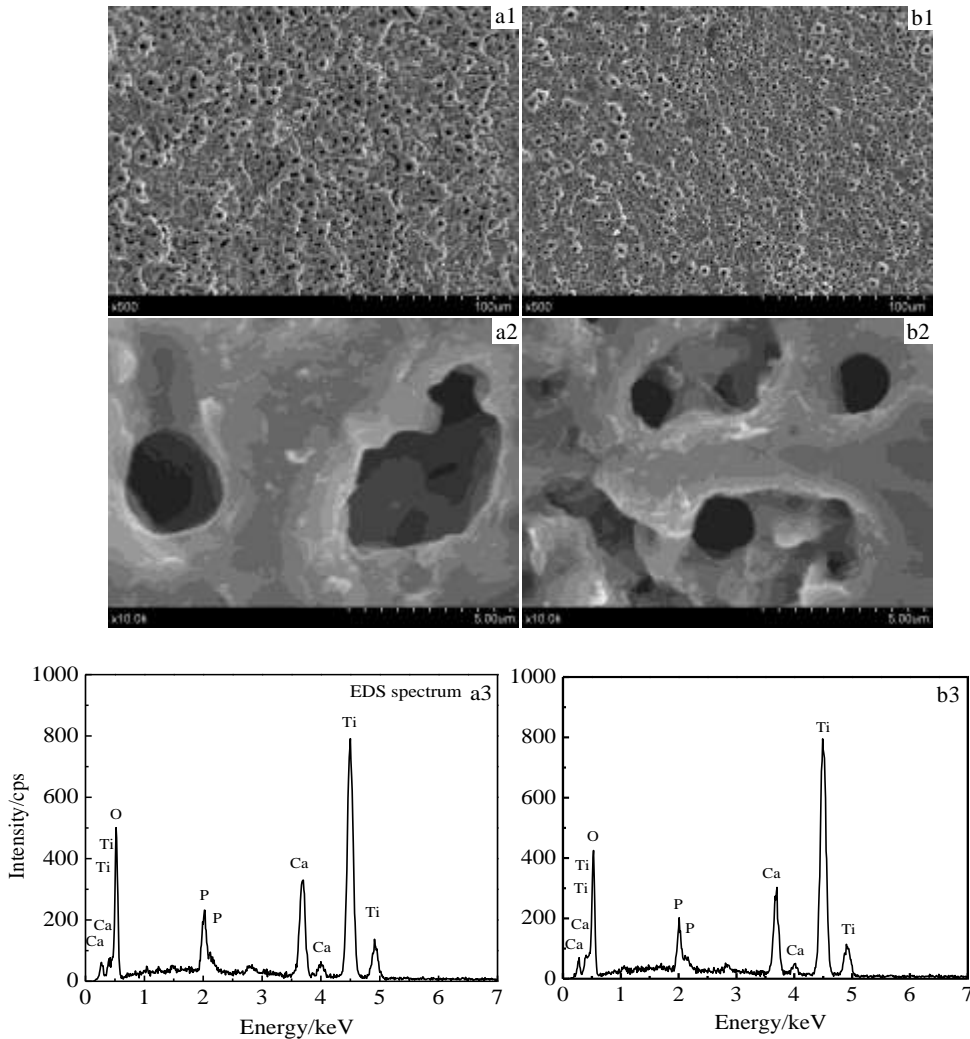


图1 纯钛材及大变形纯钛材微弧氧化膜层的SEM形貌及能谱分析

Fig.1 SEM images and EDS spectra of MAO coatings on conventional titanium and large plastic deformed titanium: (a) Ti-M and (b) LPD Ti-M

尺度的孔洞尺寸更小，平均孔径减少至 8.67 μm，孔隙率增大至 10.84%。纯钛材及大变形纯钛材微弧氧化膜层形貌产生明显区别的原因在于，大变形纯钛材由于经强烈塑性变形后晶粒细化，位错密度、孪晶及大角度晶界等晶体缺陷增多，为微弧氧化膜层的形核提供了额外的能量与扩散通道，使得大变形纯钛材膜层表面放电微孔数量更多，孔隙平均孔径更小。大变形纯钛材微弧氧化膜层表面孔洞数目均大于纯钛材微弧氧化膜层，孔隙密度更高，孔隙率更高。同时从表面成分分析谱 EDS 上可以看出，两者表面的元素组成成分相同，均含有 Ti、O、Ca、P 元素，其中 Ca、P 来自电解液。Larsson 等<sup>[18,19]</sup>研究表明富含 Ca、P 元素的钛种植体有利于成骨细胞的粘附与增殖。作为人体骨组织的基本成分，微弧氧化膜层表面 Ca、P 元素的存在，改善了钛材的生物活性，提升了生物学性能。

### 2.2 膜层相组成

图 2 所示为纯钛材微弧氧化膜层和大变形纯钛材微弧氧化膜层的物相分析 XRD 图谱。

纯钛材微弧氧化膜层和大变形纯钛材微弧氧化膜层的物相组成相同，均出现了金红石相(Rutile)TiO<sub>2</sub>、锐钛矿相(Anatase)TiO<sub>2</sub>以及来自于钛基材的 Ti 这 3 种物相的衍射峰，Ti 衍射峰的存在主要是微弧氧化膜层呈多孔结构，且膜层不厚。能谱分析显示微弧氧化膜层表面含有 Ca、P 元素，但 XRD 谱未见明显的含有 Ca、P 物相的衍射峰，可推断 Ca、P 元素可能是以非晶态的形式存在。由此可见，纯钛材微弧氧化膜层和大变形纯钛材微弧氧化膜层均为锐钛矿相与金红石相 TiO<sub>2</sub> 的混晶结构。根据金红石相 TiO<sub>2</sub> (110)晶面和锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> (101)晶面 X 射线衍射峰强度<sup>[20]</sup>计算出二者的相对含量如表 1 所示。

由表 1 可知，纯钛材微弧氧化膜层的金红石相和锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的相对含量分别 62.26%与 37.74%。与纯钛材微弧氧化膜层相比，大变形纯钛材氧化膜层金红石相(110)晶面和锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> (101)晶面 X 射线衍射峰强度更强更尖锐，且锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的相对含量更多，其值为 43.13%。

### 2.3 膜层硬度

图3给出了纯钛材微弧氧化膜层和大变形纯钛材微弧氧化膜层表面的维氏硬度。

由图可知纯钛材微弧氧化膜层的硬度值为 2591 MPa，大变形纯钛材微弧氧化膜层的硬度值为 3292 MPa，二者表面的显微硬度均明显高于纯钛材的显微硬度 1900 MPa，这说明微弧氧化改性可以有效提升钛基材料的硬度。微弧氧化膜层硬度的提高与其成膜机制密切相关，微弧氧化过程中，在弧光放电的作用

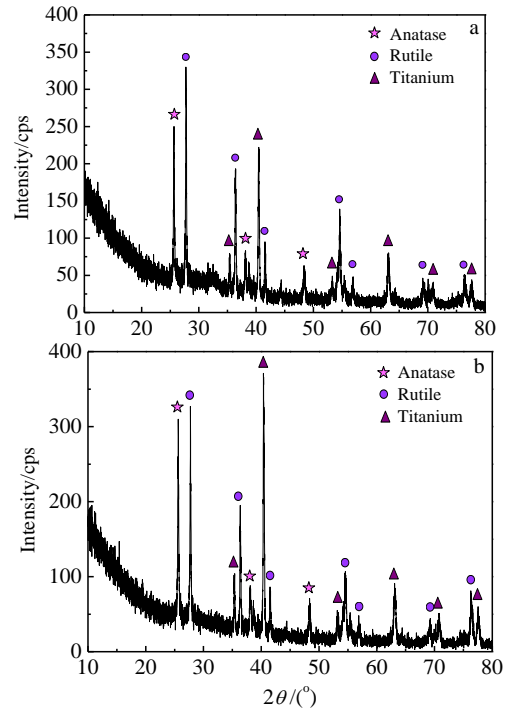


图 2 纯钛材及大变形纯钛材微弧氧化膜层的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of MAO coatings on conventional titanium and large plastic deformed titanium:(a) Ti-M and (b) LPD Ti-M

表 1 纯钛材及大变形纯钛材微弧氧化膜层金红石与锐钛矿的相对含量

Table 1 Relative content of rutile and anatase in MAO coatings on conventional titanium and large plastic deformed titanium (%)

Sample	Anatase	Rutile
Ti-M	37.74	62.26
LPD Ti-M	43.13	56.87

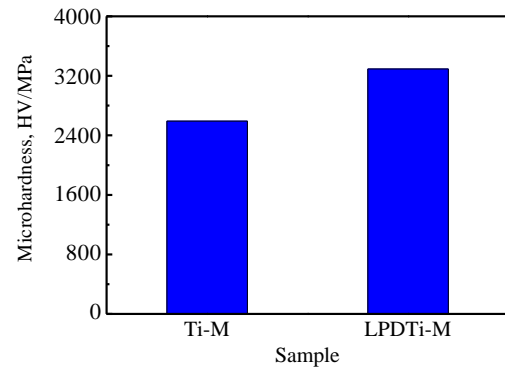


图 3 纯钛材及大变形纯钛材微弧氧化膜层的硬度

Fig.3 Microhardness of MAO coatings on conventional titanium and large plastic deformed titanium

下, 反应区域瞬时温度高达 8000 K, 钛基材表面熔融并发生氧化生成  $\text{TiO}_2$  [21], 融化的氧化物以液态形式沿放电通道喷出后向外流淌, 与膜层表面低温的电解液接触, 在电解液的冷淬作用下而迅速凝固形成金红石相与锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  混晶的陶瓷膜层, 使得硬度提高。与纯钛材微弧氧化膜层的硬度相比, 大变形纯钛材微弧氧化膜层的硬度高了 27.1% 的原因可能在于, 大变形纯钛材组织的超细化, 位错、晶界等晶体缺陷增多, 自由能增强, 为微弧氧化膜层的形核提供了更多额外的能量与驱动力, 使更多高能量的 Ti 和 O 离子相互反应生成  $\text{TiO}_2$  [22], 微弧氧化反应更剧烈, 电解液对其冷淬效果更显著,  $\text{TiO}_2$  晶粒与膜层表面的孔洞排列更加致密, 使得大变形纯钛材微弧氧化膜层具有更强的硬度。

#### 2.4 膜基界面结合力

图4示出了纯钛材微弧氧化膜层和大变形纯钛材微弧氧化膜层的膜基结合力划痕测试曲线。

微弧氧化改性后, 纯钛材和大变形纯钛材表面都生成了  $\text{TiO}_2$  致密层、含钙磷  $\text{TiO}_2$  过渡层、钙磷疏松层的多层复合的  $\text{TiO}_2$  氧化膜层, 伴随着载荷的不断增大, 复合膜层也逐层被划破。微弧氧化膜层与钛基材界面结合力确定的关键是如何判定临界载荷值。由于微弧氧化膜层与钛基材的摩擦系数不同, 因此可以通过观察划痕过程中的摩擦系数曲线发生突变的拐点处结合力划痕形貌来综合判断压头是否划破膜层压入基体, 得出膜层从基体剥落时所施加的临界载荷作为其膜基界面结合力值。从图4中可以看出, 当施加载荷较小时, 压头从微弧氧化膜层表面划过, 膜层具有较好的耐划擦能力, 划痕前端窄且浅, 划痕区域光滑, 未见裂纹与剥落现象, 随着载荷的增加, 压头压入膜层内部, 膜层出现塑性变形, 复合层的多孔钙磷疏松层、过渡层及致密层依次被划破与基体剥离, 划痕逐渐变宽变深, 划痕区域较平整, 边界处局部出现小片剥落的现象, 当载荷增大至临界载荷处, 膜层脱落, 压头直接与基体划擦, 摩擦系数曲线出现突变拐点, 基体塑性变形速增大, 划痕宽度基本不变, 末端呈现堆积隆起。纯钛材微弧氧化膜层表面的摩擦系数曲线呈现下降的趋势, 于 8 N 左右后基本趋向平稳, 而大变形纯钛材微弧氧化膜层的摩擦系数曲线同样呈现出减少的规律, 于 17 N 左右后基本趋向平稳。据此判定纯钛材与微弧氧化膜层间的膜基结合力约为 8 N, 与前者相比, 大变形纯钛材与其微弧氧化膜层间具有较高的膜基结合力, 约为 17 N。这主要是纯钛材大变形后, 组织得到超细化, 晶界等晶体内部的缺陷增多, 自由能增大, 扩散能力也增强。这些条件为钛基材在微弧氧化改性时氧化膜层晶体的成核及晶粒的生长提供了更多的能

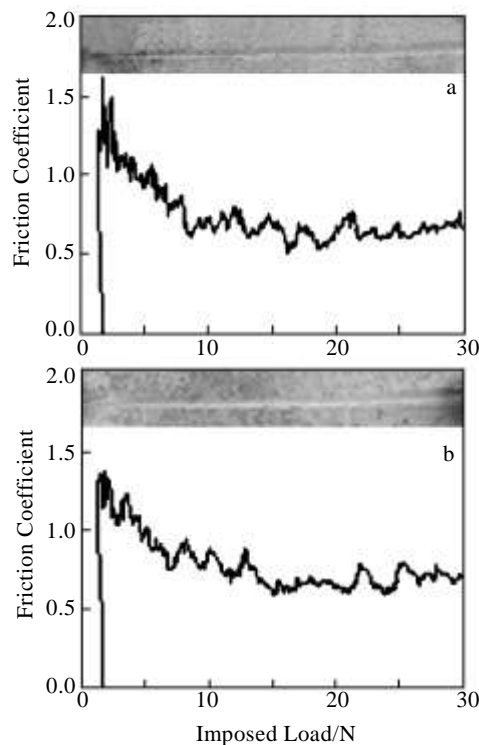


图 4 纯钛材及大变形纯钛材微弧氧化膜层的膜基结合力划痕测试曲线

Fig.4 Scratch testing curves for interface bonding force of MAO coatings on conventional titanium and large plastic deformed titanium: (a) Ti-M and (b) LPD Ti-M

量和扩散通道, 从而使得氧化后表面的微纳米尺度的孔洞更多更密, 提高了膜层与大变形纯钛材的物理结合力; 与此同时晶粒的超细化, 钛化学反应活性提高, 更多高能量的 Ti 和 O 离子相互反应生成  $\text{TiO}_2$ , 化学结合力增强, 增大了膜层与大变形纯钛材的化学结合力, 使得大变形纯钛材与微弧氧化膜层具有更高的膜基结合力。

#### 2.5 膜层摩擦磨损性能

图 5 所示为纯钛材微弧氧化膜层及大变形纯钛材微弧氧化膜层在模拟体液 (SBF) 润滑条件下载荷为 100 g、频率为 20 Hz、时间 10 min 时的滚动摩擦系数随时间变化的曲线。

从图中可以看出纯钛材微弧氧化膜层及大变形纯钛材微弧氧化膜层的摩擦曲线都比较平稳, 整个试验时间内没有出现摩擦系数的突变并略有下降的趋势, 氧化膜没有被磨穿, 说明微弧氧化处理后的膜层表面具有比较好的耐磨损性能。与纯钛材微弧氧化膜层相比, 大变形纯钛材微弧氧化膜层的摩擦系数更低, 两者摩擦系数平均值分别为 0.358 和 0.338。

图 6 所示为纯钛材微弧氧化膜层及大变形纯钛材

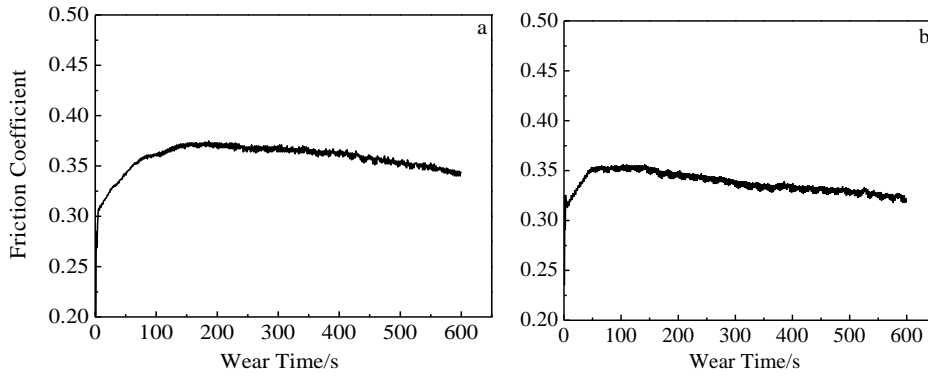


图 5 模拟体液润滑条件下纯钛材微弧氧化膜层及大变形纯钛材微弧氧化膜层摩擦系数随时间的变化关系

Fig.5 Variations of friction coefficient with time for MAO coatings on conventional titanium and large plastic deformed titanium under simulated body fluid sliding condition: (a) Ti-M and (b) LPD Ti-M

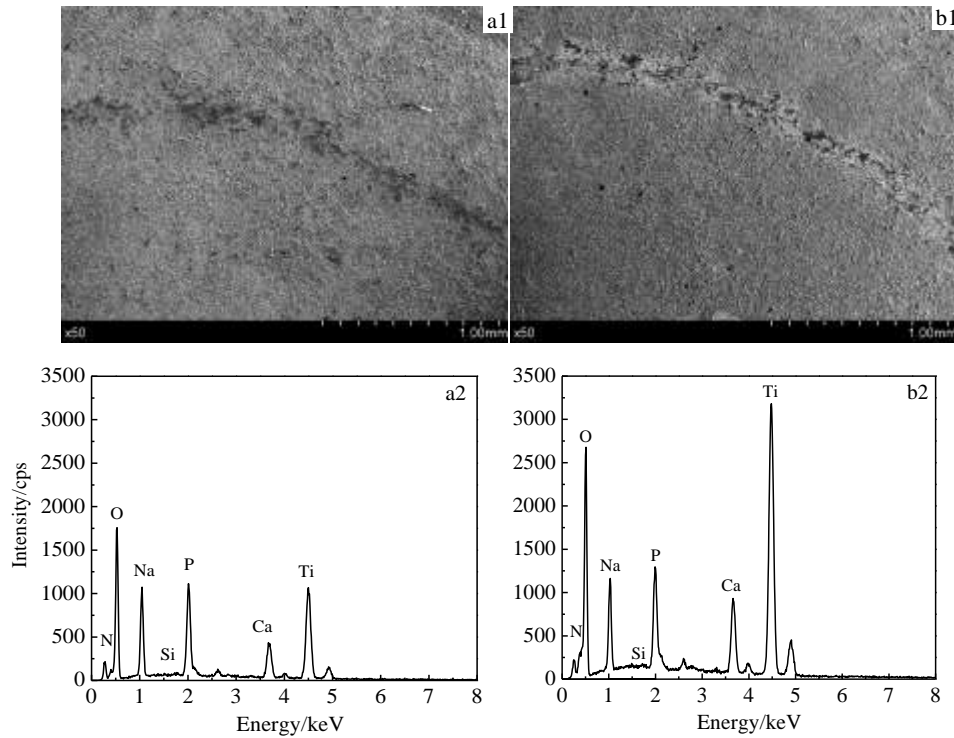


图 6 模拟体液润滑条件下纯钛材微弧氧化膜层及大变形纯钛材微弧氧化膜层的磨痕形貌和 EDS 分析

Fig.6 Wear track images and EDS spectra of MAO coatings on conventional titanium and large plastic deformed titanium under simulated body fluid sliding condition: (a) Ti-M and (b) LPD Ti-M

微弧氧化膜层表面的滚动摩擦磨痕的 SEM 形貌及其成分 EDS 分析谱。可以看出，两者表面的磨损都比较轻微，磨痕较窄，未见大量微裂纹及剥落现象，磨损区域仍保有多孔形貌，尤其是大变形纯钛材微弧氧化膜层表面磨损情况相对更轻，磨斑沿磨道零星散落分布。

大变形纯钛材微弧氧化膜层的耐磨性更优、摩擦系数较低，这主要是因为其微弧氧化膜层表面孔洞微纳米尺度分布的更平整紧密，硬度更高，摩擦过程中，

磨屑产生较少，减少了磨粒磨损的出现。与此同时，膜层表面存在的微纳米尺寸的孔洞贮存了较多的模拟体液(SBF)起到了液体润滑与冷却的效果，从而降低了摩擦粘着倾向，摩擦学性能更优良。

### 3 结 论

1) 微弧氧化处理后，纯钛材和大变形纯钛材表面得到了含钙、磷的多孔微弧氧化膜层，均为锐钛矿相

与金红石相TiO<sub>2</sub>的混晶结构。

2) 与纯钛材微弧氧化膜层相比,大变形纯钛材微弧氧化膜层表面微纳米尺度的孔洞更多,孔隙率更高(10.84% vs. 9.68%),孔洞孔径更小(8.67 μm vs. 9.68 μm),表面更平坦,锐钛矿相含量更高(43.13% vs. 37.74%)。

3) 大变形纯钛材微弧氧化膜层的膜-基结合能力更强(17 N vs. 8 N),摩擦系数较低(0.338 vs. 0.358)。

4) 大变形纯钛材微弧氧化膜层的结构及力学性能的改善归因于其钛基材大变形化提高了晶体缺陷所致。

#### 参考文献 References

- [1] Chen X B, Li Y C, Hodgson P D *et al.* *Acta Biomater*[J], 2009, 5(6): 2290
- [2] Okazaki Y, Gotoh E. *Corros Sci* [J], 2008, 50(12): 3428
- [3] Geetha M, Singh A K, Asokamani R *et al.* *Prog Mater Sci*[J], 2009, 54(3): 397
- [4] Xu X J, Shao H H, Gao J C *et al.* *Mater Sci Eng A*[J], 2008, 493(1-2): 195
- [5] Yuri E, I E P, M A *et al.* *Acta Biomater*[J], 2011, 7(2): 900
- [6] Park J W, Kim Y J, Park C H *et al.* *Acta Biomater*[J], 2009, 5(8): 3272
- [7] Truong V K, Lapovok R, Estrin Y S *et al.* *Biomaterials*[J], 2010, 31(13): 3674
- [8] Shao H H, Yu C H, Xu X J *et al.* *Appl Surf Sci*[J], 2010, 257(5): 1649
- [9] Yao Z Q, Ivanisenko Y, Diemant T *et al.* *Acta Biomater*[J], 2010, 6(7): 2816
- [10] Xu Xiaojing(许晓静), Sheng Xinlan(盛新兰), Zhang Tifeng(张体峰) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(10): 2053
- [11] Vangolu Y, Arslan E, Totik Y *et al.* *Surf Coat Tech*[J], 2010, 205(6): 1764
- [12] Li J X, Zhang Y M, Han Y *et al.* *Surf Coat Tech*[J], 2010, 204(8): 1252
- [13] Xu Lin(徐琳), Ding Jianning(丁建宁), Xu Xiaojing(许晓静) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(12): 3100
- [14] Mendonça G, Mendonça D B S, Aragão F J L *et al.* *Biomaterials*[J], 2008, 29(28): 3822
- [15] Venkatsurya P K C, Thein-Han W W, Misra R D K *et al.* *Mater Sci Eng C*[J], 2010, 30(7): 1050
- [16] Guéhenec L, Soueidan A, Layrolle P *et al.* *Dent Mater*[J], 2007, 23(7): 844
- [17] Valiev R Z, Langdon T G. *Prog Mater Sci*[J], 2006, 51(7): 881
- [18] Larsson C, Thomsen P, Aronsson B O *et al.* *Biomaterials*[J], 1996, 17(6): 605
- [19] Wang Y J, Wang L, Zheng H D *et al.* *Appl Surf Sci*[J], 2010, 256(7): 2018
- [20] Spurr R A, Myers H. *Anal Chem*[J], 1957, 29(5): 760
- [21] Xu Jilin(徐吉林), Liu Fu(刘福), Luo Junming(罗军明) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(10): 1770
- [22] Yu Chunhang(于春杭), Shao Honghong(邵红红), Xu Xiaojing(许晓静). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(2): 320

## Mechanical Properties of Micro-arc Oxidation Coating on Titanium and Large Plastic Deformed Titanium

Xu Xiaojing<sup>1</sup>, Xu Lin<sup>2</sup>, Niu Xiaoya<sup>1</sup>, Ding Jianning<sup>2,3</sup>, Zhu Lihua<sup>1</sup>

(1. Engineering Institute of Advanced Manufacturing and Modern Equipment Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

(2. Center of Micro/Nano Science and Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

(3. Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Porous oxide coatings containing Ca and P were prepared on the surface of titanium and large plastic deformed titanium by micro-arc oxidation (MAO). The surface morphology, hardness, film-substrate bonding force, fretting friction and wear properties and bioactivity of MAO coatings on titanium and large plastic deformed titanium were investigated. Results reveal that compared with the MAO coating of conventional titanium, there are more pores on the MAO coating of large plastic deformed titanium distributed more uniformly and compactly, which have smaller size (8.67 μm vs. 9.68 μm). The MAO coating of large plastic deformed titanium has a better quantity, a higher porosity (10.84% vs. 9.68%) and hardness, a lower friction coefficient (0.338 vs. 0.358), a stronger adhesion strength (17 N vs. 8 N), a larger relative content of rutile TiO<sub>2</sub> (43.13% vs. 37.74%) and a smoother and more-level surface. These improvements are caused by the increase of crystal defects (internal energy) due to the microstructure refinement of large plastic deformed titanium.

**Key words:** large plastic deformed titanium; micro-arc oxidation (MAO); surface morphology; film-substrate bonding force; rolling wear

Corresponding author: Xu Xiaojing, Ph. D., Professor, Engineering Institute of Advanced Manufacturing and Modern Equipment Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, P. R. China, Tel: 0086-511-88792058, E-mail: xjxu67@ujs.edu.cn