

# 纯钛表面渗 Mo 改性层在模拟人工体液中的腐蚀行为研究

秦妍梅<sup>1</sup>, 孙斌煜<sup>1</sup>, 张秀芝<sup>1</sup>, 闫晓燕<sup>1</sup>, 范爱兰<sup>2</sup>

(1. 太原科技大学, 山西 太原 030024; 2. 太原理工大学, 山西 太原 030024)

**[摘要]** 为了提高纯钛表面的耐磨性, 并检测改性层在模拟人工体液中的耐蚀性能, 利用等离子表面合金化技术在纯钛表面渗 Mo, 对改性层的组织、成分进行测试, 并对其在模拟人工体液中的耐蚀性进行了研究。结果表明: 表面改性层由渗层及扩散层组成, 改性后的钛材不但表面硬度显著提高, 在模拟人工体液中的耐蚀性也得到改善。

**[关键词]** 钛; 表面改性; 渗 Mo; 电化学腐蚀

**[中图分类号]** TG174.445; TG146.2

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2008)01-0032-02

## Study on Corrosive Behavior of Plasma Mo Modified Titanium in Artifical Blood Solution

QIN Yan-mei<sup>1</sup>, SUN Bin-yu<sup>1</sup>, ZHANG Xiu-zhi<sup>1</sup>, YAN Xiao-yan<sup>1</sup>, FAN Ai-lan<sup>2</sup>,

(1. Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**[Abstract]** In order to improve corrosion resistance of pure titanium surface and check the corrosion resistance of the modified layer in artificial blood solution, Mo diffusion duplex layer was fabricated on titanium substrate by plasma surface alloying technique. Electrochemistry behavior of Mo modified layer in Hank's solution was measured. The result shows that the corrosion resistance of Mo diffusion duplex layer is enhanced obviously.

**[Key words]** Ti; Surface modification; Fabricating Mo; Electrochemistry corrosion

## 0 引言

作为人体植入材料, 不仅要有足够的力学性能, 还要有优异的耐蚀性和生物相容性。而钛合金由于具有质轻、耐蚀以及良好的生物相容性便脱颖而出, 成为新一代的医用材料。目前常用的植入金属材料有 SUS316L 不锈钢、钴合金、工业纯钛和 Ti6Al4V<sup>[1]</sup>。而医用金属材料的耐蚀性多在模拟人工体液中进行。工业纯钛虽然无毒性且具有良好的生物相容性, 但其硬度小、不耐磨又限制了它的使用。已有研究<sup>[2-3]</sup>表明, 对钛表面渗 Mo 可以大大提高其表面的耐磨性。因此, 本研究利用双层辉光离子渗金属技术对纯钛进行表面改性, 为离子渗金属技术在医疗器械上的使用提供参考。

## 1 试样制备及测试方法

### 1.1 试样制备

试验设备为 LS-450 型辉光离子渗金属真空炉, 其试验装置工作原理见图 1。工艺参数: 阴、源极电压 550 ~ 600V, 气压 30

~35Pa, 极间距 15 ~ 20mm, 温度 830 ~ 850℃, 保温时间 3h。首先将试样和源极放置在真空炉中, 抽真空至极限真空 (< 10Pa)。然后将炉内充入大量氩气对试样进行清洗, 升温到 850℃后保温 3h, 缓慢降温。

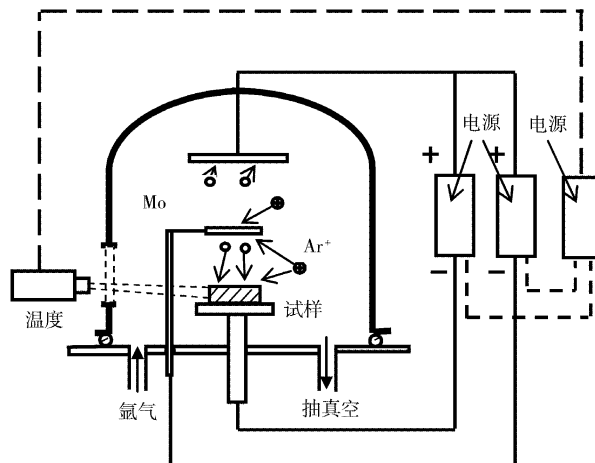


图 1 等离子表面合金化原理示意图

Figure 1 The principle of plasma surface alloying

### 1.2 检测仪器及方法

1) 用 Axiovert 25CA (Zeiss) 光学图像分析仪观察改性层的显微组织。

2) 用 Micrometer-II 显微硬度计测定改性层的表面硬度。

3) 用 GDA750 分析仪测定改性层的元素分布情况, 并应用

**[收稿日期]** 2007-08-30

**[基金项目]** 校青年基金 (钛及钛合金表面改性层腐蚀及腐蚀磨损性能研究, 2006140)

**[作者简介]** 秦妍梅 (1975-), 女, 山西沁县人, 助教, 硕士, 研究方向: 钛及钛合金表面改性。

D/max2500 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶, 40kV) 分析改性层结构。

4) 采用 PS-168 型电化学测试系统在室温下测定原材料及改性层的极化曲线。待测试样为纯 Ti 基材、渗 Mo 改性试样。待测试样分别用 703 硅胶封出  $1\text{cm}^2$  的裸面。腐蚀介质为模拟人工体液, 配方<sup>[4]</sup>:  $8.0\text{g NaCl} + 0.2\text{g KCl} + 0.2\text{g Na}_2\text{HPO}_4 + 0.2\text{g KH}_2\text{PO}_4 + 1\text{L H}_2\text{O}$ , 介质不除氧。参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为铂电极。

## 2 结果与分析

### 2.1 改性层组织结构、成分及 XRD 分析

图 2 是渗 Mo 试样在 200 倍下渗层的金相照片。由图 2 可以看出, 试样渗层为厚度均匀的白亮层, 与基体之间有明显过渡, 渗层厚度为  $4\mu\text{m}$ 。表面硬度为  $1923\text{HV}_{0.025}$ , 较纯钛的表面硬度 ( $364\text{HV}_{0.025}$ ) 提高了许多。采用 GDA750 分析仪测定渗层的成分分布, 其中成分检测用质量分数表示, 结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, 纯钛渗 Mo 后, 改性层由纯 Mo 镀层及 Mo 的扩散层组成。

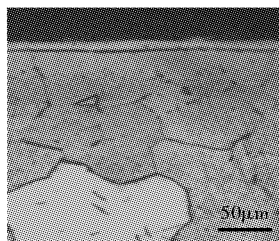


图 2 纯 Ti 表面改性层横截面金相组织

Figure 2 Micrograph of the cross-section morphology of modified layer

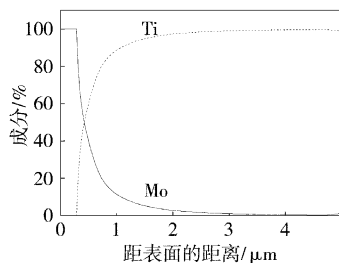


图 3 表面改性层成分分布

Figure 3 Elements distribution of surface modified layer

渗层 X 射线衍射图谱如图 4 所示。由图 4 可知, 试样表面由纯 Mo 层组成。

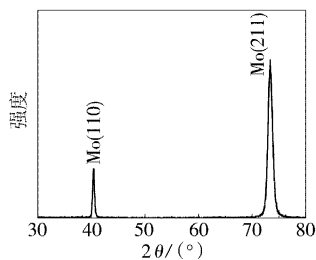


图 4 纯钛渗 Mo 改性层的 XRD 图谱

Figure 4 X-ray diffraction pattern of Mo modified surface layer

### 2.2 模拟人工体液中的电化学腐蚀行为

采用 PS-168 电化学测试系统测试纯钛及渗 Mo 改性层的极

化曲线, 结果如图 5、图 6 所示。图 5 为纯钛在模拟人工体液中的极化曲线, 由图 5 可看出, 首先是阴极极化。可以看出, 随着电位的升高, 电流密度逐渐减小。在电位升到其自腐蚀电位  $E_k = -294\text{mV}$  后进入阳极极化, 随着电位的升高, 电流波动大, 说明钛在溶液中不断地出现钝化-活化的状态, 而没有进入一稳定的钝化区间。

图 6 是纯钛渗 Mo 后在模拟人工体液中的极化曲线。阴极极化变化平稳, 自腐蚀电位上升到  $221\text{mV}$ 。阳极极化过程中, 电流变化小, 整个过程腐蚀电流只从  $0.0008\text{mA}/\text{cm}^2$  变为  $0.017\text{mA}/\text{cm}^2$ , 无钝化, 无点蚀。

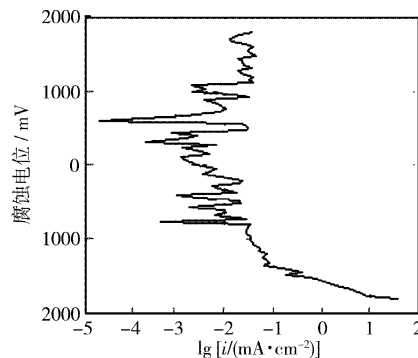


图 5 纯 Ti 基材在模拟人工体液中的极化曲线

Figure 5 Polarized curve of the pure titanium in Hank's solution

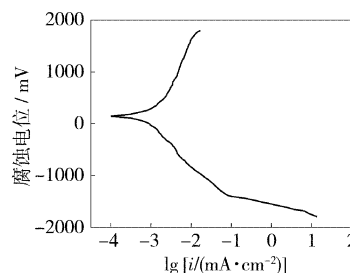


图 6 纯 Ti 渗 Mo 表面改性层在模拟人工体液中的极化曲线

Figure 6 Polarized curve of the Mo modified layer in Hank's solution

另外, 根据法拉第定律, 把表面合金改性层和基材的腐蚀电流密度  $i_{\text{corr}}$  转化成表面合金改性层及基材在腐蚀介质中的腐蚀速度, 计算公式如下<sup>[5]</sup>:

$$V = 3.73 \times 10^{-4} M/n \times i_{\text{corr}}$$

式中,  $M$  为金属的克原子量,  $g$ ;  $n$  为金属原子价,  $i_{\text{corr}}$  为腐蚀电流密度,  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ;  $V$  为腐蚀速度,  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

其自腐蚀电流  $i$ 、自腐蚀电位  $E_k$ 、腐蚀速度  $V$  见表 1。从结果可看出, 纯钛渗 Mo 改性层的自腐蚀电流为  $0.0016\text{mA}/\text{cm}^2$ , 腐蚀速度为  $9.5 \times 10^{-3}\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 较纯钛的自腐蚀电流 ( $0.0008\text{mA}/\text{cm}^2$ ) 和腐蚀速度 [ $2.98 \times 10^{-2}\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ] 有明显减小。结果表明, 纯钛经改性后在模拟人工体液中的耐蚀性大大提高。

表 1 纯 Ti 改性层在模拟人工体液中电化学腐蚀测试结果

Table 1 Testing result of modified layer in Hank's solution

试样工艺	自腐蚀电位/mV	自腐蚀电流/ ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	腐蚀速度/ ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )
纯 Ti	-294	0.0008	$2.98 \times 10^{-2}$
渗 Mo	221	0.0016	$9.5 \times 10^{-3}$

(下转第 50 页)

表3 粘着磨损耐磨性数据表

Table 3 Relative abrasive resistance date of adhesive wear

试样	纯铜	固溶处理后	时效处理后
磨损失重/g	0.053 54	0.001 38	0.002 73
相对耐磨性 $\varepsilon$	1.000	38.797	22.591

经过渗铝固溶处理和渗铝固溶+时效处理后,试样的合金层以塑性好的 $\alpha$ (Cu)为基体,其上均匀分布着硬度较高的 $\beta'$ 相,亚表面层的组织结构和它的表面结构也相差不大<sup>[3]</sup>,在高温条件下,这两种试样的表面在空气中容易被氧化,合金中的铝元素被氧化为 $Al_2O_3$ 颗粒,在粘着磨损时表面也会产生一薄层致密的 $Al_2O_3$ 颗粒氧化层<sup>[4]</sup>,增加了其耐磨性。

## 2.4 热疲劳

热疲劳的本质在于晶内微观缺陷和晶界处的应力集中。急冷急热作用引起极大热应力,超过材料屈服点将使其发生塑性变形,促使了内部微观缺陷的产生和运动,缺陷随着运动在晶界附近积聚,造成应力集中,破坏基体原子的结合,形成裂纹,引起热疲劳破坏。表4为纯铜试样、固溶处理的表层渗铝试样和固溶+时效处理的表层渗铝试样经不同次数热疲劳试验后的质量损失率。

表4 热疲劳试样质量损失率

Table 4 Quality losing ratio of thermal fatigue

试验次数/次	纯铜试样	固溶试样	固溶+时效试样
50	13.37	0.08	0.10
100	28.16	0.13	0.17
150	49.93	0.24	0.35
200	60.58	0.36	0.50
250	69.98	0.47	0.63

纯铜试样经930℃循环加热冷却,没有热裂纹,形状也基本未发生变化,见图7c。但其质量损耗很大,其总质量损失率为69.98%;纯铜由于高温氧化腐蚀抗力小,试样表面极易被腐蚀、氧化,因此纯铜试样的尺寸很快变小因而迅速失效。

纯铜渗铝固溶试样和渗铝固溶+时效试样在热疲劳试验的过程中尽管质量损失很小,仅为0.47%和0.63%,但变形明显。由于纯铜渗铝固溶+时效试样(见图7a)表层的铜铝在空气中易被氧化生成 $Al_2O_3$ 颗粒<sup>[5-7]</sup>,因此在热疲劳试验的过程中,不易被氧化腐蚀,因此质量损失很小。但其表层含铝量较高,在930℃循环加热冷却的过程中极易发生相变,这种相变产生很大的内应力,由于 $\beta'$ 相为脆性相,在内应力的反复冲击下容易被破坏,产生失效。

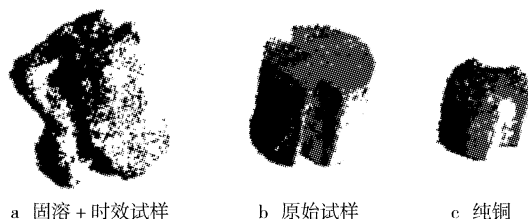


图7 250次热循环试样的形状(实物)

Figure 7 Real object of thermal fatigue sample after 250 times thermal cycle

## 2.5 纯铜深层渗铝固溶时效工艺综合性能分析

综上所述,固溶时效试样具有高强度、优异的耐磨性和高温

抗氧化性,但固溶时效试样的热疲劳性能并不是很好,这是作为冶金设备用材料的一大缺点。但是纯铜深层渗铝固溶时效工艺具有简单易行、成本低等优点,因此在冶金设备用传热铜材料的服役温度低于300℃的条件下,从综合性能和成本的角度考虑,应采用纯铜深层渗铝固溶时效工艺来制备冶金设备用材料,可以获得综合性能优异的冶金设备用传热铜材料。同样纯铜深层渗铝固溶时效工艺也可以用来制备常温下在复杂条件下工作的各种中小型耐磨件,例如用来制造齿轮、轴套、蜗轮、弹簧等。

## 3 结 论

1) 纯铜深层渗铝固溶时效处理后,其表层组织主要为 $\alpha+\beta'$ 。

2) 纯铜深层渗铝固溶时效处理后,其表面硬度、耐磨性、抗氧化性比纯铜大大提高,在冶金设备用传热铜材料的服役温度小于300℃时,为理想的制备冶金设备用传热铜材料工艺。

### [参 考 文 献]

- [1] 张德生. 冶金设备用传热铜材料及表面强化技术[J]. 山东冶金, 2002,16(10):35-37
- [2] 赵必能. 铜的表面硬化技术[J]. 国外金属热处理,1993,14(6):48-50
- [3] 石子源,丁志敏. 纯铜的表面弥散硬化及其性能[J]. 大连铁道学院学报,1998,19(1):30-32
- [4] 张运,武建军,李国彬,等. 铜铝合金的内氧化[J]. 材料科学与工艺,1999,7(2):91-95
- [5] 周国洪,李华伦,胡锐. 铜铝合金的氧化分析[J]. 西北工业大学学报,2002,20(2):176-178
- [6] 王武孝. 影响内氧化生成 $Al_2O_3/Cu$ 表面复合层厚度及组织的因素[J]. 复合材料学报,2001,18(3):56-59
- [7] 万怡灶,王玉林,成国祥,等.  $Al_2O_3/Cu$ 合金复合材料的磨损特性研究[J]. 材料工程,1997,20(11):6-11

(上接第33页)

## 3 结 论

1) 利用等离子技术在纯钛表面渗Mo,表面完全改性,渗层表面硬度显著提高。

2) 在模拟人工体液中的电化学腐蚀结果表明,纯钛经改性后表面的耐蚀性大大提高。

### [参 考 文 献]

- [1] 梁成浩,郭亮,陈婉. Hank's人工模拟体液中离子注氮对4种植入金属材料腐蚀行为的影响[J]. 稀有金属材料工程,2002,31(4):274-278
- [2] 秦林,唐宾,范爱兰,等. 钛合金Ti6Al4V表面渗Mo层的摩擦磨损性能[J]. 中国有色金属学报,2003,3(3):570-573
- [3] 范爱兰,李秀燕,唐宾,等. Ti6Al4V表面渗Mo及其抗腐蚀性能研究[J]. 太原理工大学学报,2004,35(增刊):87-88
- [4] 郭亮,梁成浩,郭海霞,等. 纤维原蛋白对模拟人工体液中不锈钢腐蚀行为的影响[J]. 生物医学工程学杂志,2001,18(4):565-567
- [5] 刘永辉. 电化学测试技术[M]. 北京:北京航空航天大学出版社,1986. 79-80