

纳米压痕和划痕法测定 TiO_2 纳米薄膜的力学性能

龙东平¹, 薛建荣², 晏智鑫¹

(1. 湖南科技大学 难加工材料高效精密加工湖南省重点实验室, 湖南 湘潭 411201;
2. 湖南科技大学 化学化工学院, 湖南 湘潭 411201)

摘要: 目的 研究相同工艺条件下阳极氧化法在不同钛合金基底(TA1, TC4, TC4F136)上生成的 TiO_2 薄膜的力学性能差异。方法 采用扫描电镜结合原子力显微镜观察3种薄膜的形貌和结构, 用 UNHT 型纳米压痕仪测试 TiO_2 纳米薄膜的力学性能, 利用纳米划痕法测试3种钛合金表面生成的 TiO_2 薄膜与基底的结合强度及摩擦性能, 用纳米压痕技术测试 TiO_2 的显微硬度和弹性模量。结果 电解液及其它电化学条件相同时, 不同钛合金基底上形成的 TiO_2 薄膜结构(管直径、管壁厚及管长度)不同。结论 阳极氧化法在钛合金基底上生成的 TiO_2 纳米薄膜的力学性能, 由 TiO_2 微观结构及其与基底的结合强度决定, 微观结构和结合强度归根到底由合金中元素决定。

关键词: 钛合金; TiO_2 薄膜; 力学性能; 纳米划痕; 纳米压痕

中图分类号: TG174.451; TG113.25 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2015)06-0115-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.06.022

Nanoindentation and Nanoscratch Measurements to Determine the Mechanical Properties of TiO_2 Nano Films

LONG Dong-ping¹, XUE Jian-rong², YAN Zhi-xin¹

(1. Hunan Provincial Key Laboratory of High Efficiency and Precision Machining of Difficult-to-Cut Material, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

ABSTRACT: **Objective** To determine the differences in mechanical properties of TiO_2 nano-film prepared by the method of anodic oxidation on different titanium alloy surfaces (TA1, TC4, TC4F136) under the same processing conditions. **Methods** SEM and AFM were used to observe morphology and structure of these three kinds of samples. The UNHT nanoindenter was used to test the mechanical property of TiO_2 nano-film, and nano scratch was performed to determine the adhesive strength and the friction property between TiO_2 nano-films on the three titanium alloy surfaces and the substrate. Nanoindentation was used to test microhardness and elastic modulus of TiO_2 nano-films. **Results** It showed that the structure (tube diameter, wall thickness and length) of TiO_2 films formed on different titanium alloy substrate differed from each other although they were prepared in the same electrolyte and other electrochemical conditions. **Conclusion** The mechanical properties of TiO_2 nano-films on titanium alloy substrates which are pre-

收稿日期: 2015-02-19; 修订日期: 2015-03-29

Received: 2015-02-19; Revised: 2015-03-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(51105385, 31271057); 中国博士后基金(2012M511397)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51105385, 31271057) and China Postdoctoral Science Foundation(2012M511397)

作者简介: 龙东平(1977—), 女, 河北人, 博士, 讲师, 主要从事生物材料表面改性、摩擦学、机械设计等方面的研究。

Biography: LONG Dong-ping(1977—), Female, from Hebei, Doctor, Lecturer, Research focus: surface modification, tribology and mechanical design.

pared by anodic oxidation depend on the micromorphology of TiO_2 and its adhesive strength with the substrates which ultimately depend on the difference of elementary composition of those alloys.

KEY WORDS: titanium alloy; TiO_2 film; mechanical property; nanometer scratch; nanometer indentation

钛合金生物相容性好,是应用最广的体内植入材料,常用作人工关节、人工义牙、人工心脏、血管支架等。钛合金生物相容性好主要归功于其表面的 TiO_2 薄膜,但自发生长的 TiO_2 薄膜很薄、没有晶化,效果不够理想。通常需要对钛及其合金进行表面改性,可采用阳极氧化法在钛合金表面制备 TiO_2 薄膜,获得形貌可控、结构有序的纳米结构 TiO_2 薄膜^[1-2]。阳极氧化法对钛合金进行表面改性工艺简单,且可通过改变工艺条件和电解液成分来控制膜层的微观结构和形貌,实现功能薄膜设计^[1-2]。经过阳极氧化生成的 TiO_2 薄膜,能明显提高材料的生物相容性及耐腐蚀性等性能^[3-4]。

本文研究用作血泵(人工心脏)材料的钛合金进行阳极氧化改性后的表面力学性能。钛合金作为血泵的首选材料,工作条件较苛刻,一方面作为植入物在役时受到体液浸蚀、外力作用及微动磨损等影响;另一方面血泵工作时旋转件与静止件之间的相对运动会有摩擦产生,加之血液的冲刷作用会导致 TiO_2 薄膜溶解、剥落、磨损,使薄膜失效。当前研究多偏重于薄膜的制备方法及薄膜耐腐蚀性等方面,而对钛合金表面 TiO_2 薄膜的力学性能研究不足,尤其是不同条件下制备的薄膜力学性能,如硬度、弹性模量、膜与基底的结合强度、薄膜表面摩擦性能等,研究尚存在不足,这些性能关系到植入体的服务寿命及服务质量。因此研究阳极氧化法所生成的薄膜的显微硬度、弹性模量及膜与基底的结合强度、摩擦系数等对钛合金材料在人体内的应用具有重要意义。

本文对 3 种不同钛合金基底进行阳极氧化,制备出了规则有序的 TiO_2 薄膜,采用纳米压痕和纳米划痕方法测得薄膜的力学性能^[5-9],为进一步研究钛合金在体内的摩擦学、服役情况提供借鉴^[10-11]。

1 实验

将厚度为 3 mm 的纯钛 TA1(纯度>99.9%)、工业钛合金 Ti-6AL-4V(TC4,纯度>99.5%)、工业钛合金(TC4F136,纯度>99.5%)板线切割成试样并编号,见表 1。利用双电极阳极氧化装置对各试样进行表面改性,制备 TiO_2 薄膜。制备过程如下:将 1[#]—3[#]试

样由粗到细依次用 600,800,1000,1500,2000 目金相砂纸打磨、抛光;再用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗 10 min,吹干待用^[15-16]。采用 0.5%(质量分数)氯化钠加 2.7%(质量分数)硫酸钠混合溶液做为电解液,采用 DW1722DC 直流稳压电源供电,采用恒压法进行阳极氧化,氧化电压为 25 V,试样 1[#],2[#],3[#]为阳极,石墨做阴极,室温下反应 20 min,即可制得 TiO_2 薄膜。将生成 TiO_2 薄膜后的各试样放入 SX-6-14 型马弗炉加热到 450 ℃,保温 3 h 待用。

表 1 钛合金试样的编号与规格

Tab.1 The number and shape of titanium alloy samples

| 编号 | 牌号 | 规格 | 膜层 |
|----------------|---------|------------------|----------------|
| 1 [#] | TA1 | 15 mm×20 mm×3 mm | TiO_2 |
| 2 [#] | TC4 | 15 mm×15 mm×3 mm | TiO_2 |
| 3 [#] | TC4F136 | φ25 mm×3 mm | TiO_2 |

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 纳米薄膜形貌及结构分析

图 1 所示为 1[#]—3[#]试样表面 TiO_2 薄膜形貌。观察发现其表面为有序纳米孔,结合原子力显微镜观察其侧面为纳米管状结构,分别见右上角小图。其中 1[#]

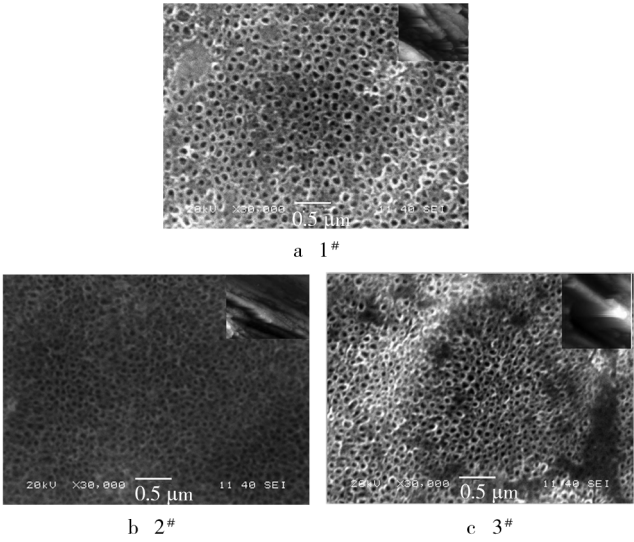


图 1 试样表面 TiO_2 纳米薄膜形貌及结构

Fig.1 Morphology and structure of TiO_2 nano-film on the sample surface

试样管径约为 80 ~ 120 nm,管壁厚约为 20 ~ 30 nm,其管长(即薄膜厚度)约为 2.7 μm;2[#]试样管径约为 50 ~ 80 nm,管壁厚约为 30 ~ 40 nm,其管长(即薄膜厚度)约为 5.6 μm;3[#]试样管径约为 70 ~ 100 nm,管壁厚约为 30 ~ 40 nm,其管长(即薄膜厚度)约为 3.6 μm。反应条件相同,钛合金中元素不同时,生成纳米管的形貌结构及长度不同。

2.2 纳米划痕分析

采用瑞士 CSM 公司的 UNHT 型超纳米压痕仪进行压痕和划痕实验,测试 1[#]—3[#]试样表面 TiO₂ 薄膜

的力学性能。实验中金刚石球形压头半径为 100 μm,有效加载载荷为 100 ~ 25 μN,载荷分辨率为 1 nN,位移分辨率为 0.0003 nm,最小接触力为 100 nN,最大压痕深度为 100 μm。

纳米划痕实验最大载荷为 20 mN,加载速度为 20 mN/min,恒力增量为 0.33 mN/s,划痕速度为 3 mm/min,划痕长度为 3 mm。划后利用光学显微镜进行观察形貌,结合其摩擦力信号分析薄膜受力致失效的过程,实验结果如图 2 和图 3 所示,图 3 为图 2 摩擦力局部放大。

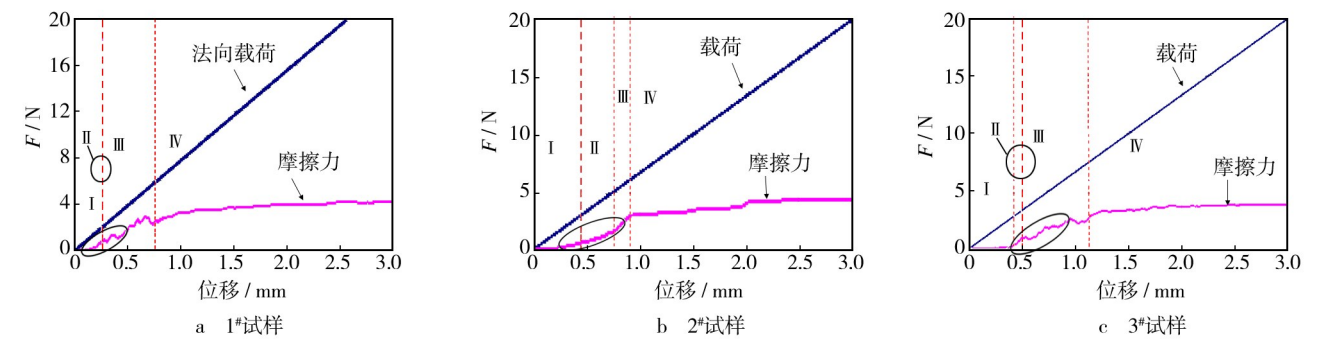


图 2 试样载荷、摩擦力与位移之间的关系
Fig. 2 Relationship of load, friction force and displacement for samples

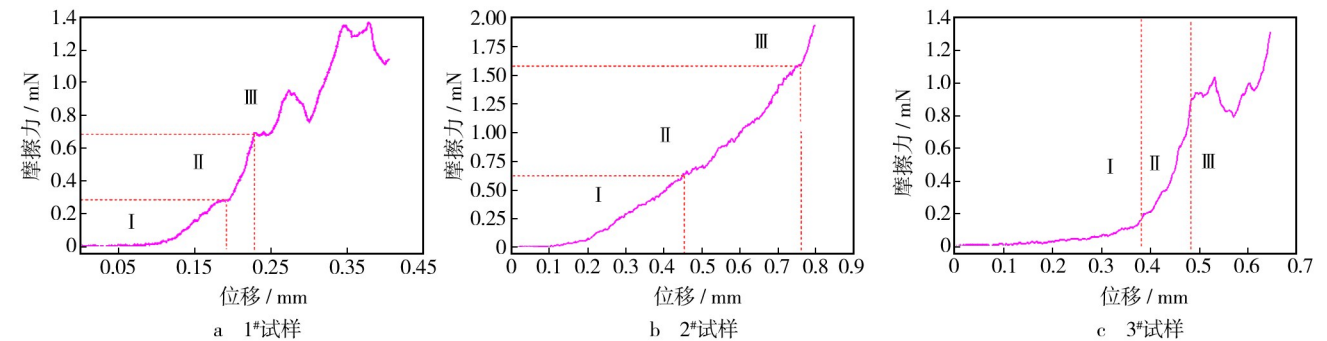


图 3 摩擦力与位移关系局部放大图
Fig. 3 The partial amplified schema of relationship of friction force and displacement

在纳米划痕实验中 TiO₂ 薄膜的受力致失效的过程,可分为 4 个阶段,如图 2 和图 3 所示。第 I 阶段,称为薄膜的弹性变形阶段,探针压头与薄膜接触并向前运动,在薄膜表面产生摩擦,摩擦力产生,在摩擦力和正压力作用下,发生弹性变形,此刻摩擦力随载荷增大线性增大,摩擦系数相对较小;第 II 阶段,塑性变形阶段,在前一个阶段的弹性变形的基础上,压力继续增大,摩擦力同时增大,当压力和摩擦力的合力超过薄膜的弹性变形极限达到塑性变形阶段时,塑性变形阶段划痕不断加深,与弹性变形阶段相比摩擦系数

大,此阶段摩擦力曲线斜率大,当压头针尖将薄膜划穿,划到基底时摩擦曲线出现拐点;第 III 个阶段,薄膜破裂阶段,正压力持续增大,划痕深度继续增大,此时薄膜开始出现大片剥离,划痕宽度明显变宽,摩擦力及塑性变形突然增大,摩擦力曲线出现剧烈波动;第 IV 个阶段,压头与基体直接摩擦,由于薄膜完全破碎,基底露出,压头针尖与基底直接接触,随着正压力和时间的增加探针在基底上的划痕不断加深。

采用纳米划痕测试薄膜的力学性能时,当法向载荷超过薄膜与基底结合的强度值时,薄膜破裂,压头

与基底摩擦,摩擦力发生剧烈波动,此载荷为膜基粘附失效的临界载荷。临界载荷受薄膜和基材的硬度、弹性模量、薄膜的结构、厚度等^[12-15]因素共同影响。图 2 和图 3 列出了上述 3 种试样表面膜层临界载荷,1[#]试样法向压力约为 1.5501 mN,摩擦力约为 0.6920 mN 达到临界载荷;2[#]试样法向压力为 5.07921 mN,摩擦力为 1.5735 mN 达到临界值;3[#]试样法向压力为 3.29251 mN,摩擦力为 0.9174 mN。研究表明,TiO₂ 薄膜的表面摩擦力与纳米的管长度及管径相关,纳米管径越大,管壁越薄摩擦系数越大,耐磨性越差,临界载荷越小;管径越小管壁越厚摩擦系数越小,耐磨性越好,临界载荷越大。薄膜越厚,受相同载荷薄膜磨损所需要的时间就越长,即耐磨性就越好。

2.3 纳米压痕实验

纳米压痕实验通过记录连续的加、卸载荷-位移曲线,可以获得材料的硬度、弹性模量等指标^[5-6]。采用瑞士 CSM 公司的 UNHT 型超纳米压痕仪进行实验,加载力为 20 mN,加载速率为 40 mN/min,保载时间为 10 s。为了保证数据的可靠性,每个试样取 3 个点进行压痕试验,取其平均值。如图 4 为 3 种试样试验时表面 TiO₂ 薄膜表面的加载卸载-位移曲线。

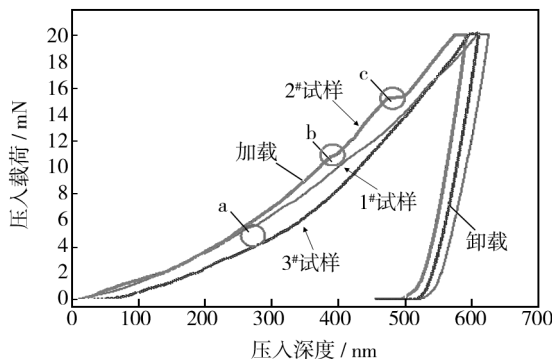


图 4 3 种试样加载、卸载-位移曲线

Fig. 4 Upload/unload-displacement curves of 3 samples

图 4 所示 1[#]—3[#]试样压头压入过程,随着载荷的增加,压头探针压入深度不断增大,薄膜首先发生弹性变形,再发生塑性变形。1[#]试样和 2[#]试样压痕载荷曲线上存在着台阶见图 4 中 a, b, c 所示位置。这些不连续性的台阶说明在压入过程中,TiO₂ 薄膜发生破裂。2[#]试样曲线中存在 b 和 c 两处台阶,可能是由于所生成纳米管状薄膜不连续,中间存在断裂引起。

试样在加载过程中,相同载荷作用下 3[#]试样压入最深,2[#]试样压入最浅,2[#]试样硬度最大平均值为

2.99 GPa,1[#]试样次之为 2.37 GPa,3[#]试样硬度最小为 1.94 GPa;在卸载过程中,3 种试样的保持深度依次为 1[#]试样最深,2[#]试样次之,3[#]试样最浅,其弹性模量依次为 2[#]试样>1[#]试样>3[#]试样。3 个试样弹性模量平均值由小到大依次为 136.68, 106.78, 80.02 GPa,如图 5 所示。结合图 1 薄膜形貌发现 2[#]样的管径最小,管壁相对较厚,而薄膜的厚度大,管壁厚与管径之比最大,所以表现出其硬度值和弹性模量相对较高。

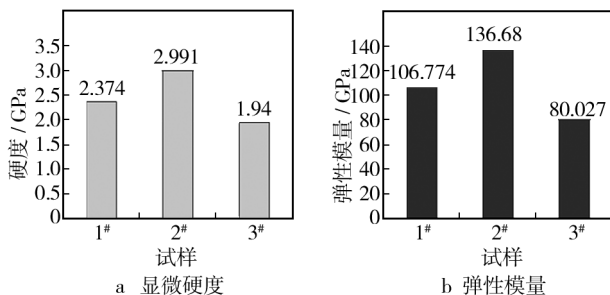


图 5 试样表面 TiO₂ 薄膜性能

Fig. 5 Mechanical properties of TiO₂ film on the sample surface

3 结论

1) 阳极氧化法在钛合金表面制备 TiO₂ 薄膜,基底合金成分不同时生成的 TiO₂ 纳米薄膜微观形貌及结构不同,而薄膜的微观形貌和结构决定了薄膜的力学性能,分析发现薄膜力学性能与纳米管径大小、管壁厚度及纳米管的长度密切相关。

2) TiO₂ 薄膜与基体结合强度影响其力学性能,薄膜发生剥落的破坏力的大小,与薄膜厚度及结合强度有关,TiO₂ 薄膜越厚、结合强度越高的,抵抗破坏的能力也越强。

参考文献

- [1] GONG D W, GRIMES C A, VARGHESE O K, et al. Titanium Oxide Nanotube Arrays Prepared by Anodic Oxidation [J]. Journal of Materials Research, 2001, 16(12): 3331—3334.
 - [2] MICHAEL Z. Synthesis and Characterization of Anodized Titanium-oxide Nanotube Arrays [J]. Journal of Materials Science, 2009, 44(11): 2820—2827.
 - [3] 张杭州, 孙羽, 王琳, 等. 羟基磷灰石/TiO₂ 纳米管复合物的生物相容性 [J]. 中国组织工程研究, 2014, 18(3): 335—340.
- ZHANG Hang-zhou, SUN Yu, WANG Lin, et al. Biocompatibility of Hydroxyapatite/TiO₂ Nanotube Composites [J]. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2014, 18

- (3):335—340.
- [4] 张勤杰,姚文红,贺本林,等. 阳极氧化法制备 TiO₂ 膜在模拟深海热液区的耐腐蚀性能[J]. 中国腐蚀与防护学报,2013,33(1):23—28.
ZHANG Qin-jie, YAO Wen-hong, HE Ben-lin, et al. Corrosion Behavior of TiO₂ Film Prepared by Anodic Oxidation Method in Simulated Deep Sea Hydrothermal Region[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2013,33(1):23—28.
- [5] OLIVER W C, PHARR G M. An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus using Load and Displacement Sensing indentation Experiments[J]. Journal of Materials Research, 1992,7(6):1564—1583.
- [6] 黎明,温诗铸. 纳米压痕技术理论基础[J]. 机械工程学报,2003,39(3):142—145.
LI Ming, WEN Shi-zhu. Theoretical Methods on Nanoindentation[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2003,39(3):142—145.
- [7] 马峰,蔡珣. 膜基界面结合强度表征和评价[J]. 表面技术,2001,30(5):15—19.
MA Feng, CAI Xun. Characterization and Evaluation of the Interfacial Bond Strength Between Coating and Substrate[J]. Surface Technology, 2001,30(5):15—19.
- [8] 黄珂,杨伏良,陈力学,等. 划痕法测定 TiAlN 涂层结合强度的研究[J]. 表面技术,2013,42(5):108—112.
HUANG Ke, YANG Hu-liang, CHEN Li-xue, et al. Study on the Adhesion Strength of a TiAlN Coating by Scratch Tester[J]. Surface Technology, 2013,42(5):108—112.
- [9] 蒋洪奎,胡礼广,朱春耕,等. 微/纳米尺度构件力学性能测试技术研究[J]. 表面技术,2006,35(4):77—79.
JIANG Hong-kui, HU Li-guang, ZHU Chun-geng, et al. Testing Technology of Mechanical Properties of Micro/nanoscale Component[J]. Surface Technology, 2006,35(4):77—79.
- [10] 晏智鑫,胡忠举,龙东平. TC4 钛合金超亲/疏水 TiO₂ 膜制备及其摩擦性能分析[J]. 材料导报,2014,28(8):117—120.
YAN Zhi-xing, HU Zhong-ju, LONG Dong-ping. Preparation and Tribological Properties Analysis of superhydrophilicity/superhydrophobic TiO₂ Film on TC4 Titanium Alloy[J]. Materials Review, 2014,28(8):117—120.
- [11] 龙东平,薛建荣,晏智鑫. 钛表面有序 TiO₂ 纳米管状薄膜的力学性能及摩擦性能实验研究[C]//第十一届全国摩擦学大会论文集,2013.
LONG Dong-ping, XUE Jian-rong, YAN Zhi-xin. Study on TiO₂ Film with High Order Nanotube Arrays and Mechanical Properties and Tribology[C]//11th National Conference on Tribology, 2013.
- [12] 张泰华. 微/纳米力学测试技术及其应用[M]. 北京:机械工业出版社,2005.
ZHANG Tai-hua. Micro/Nano Mechanics Testing Technology and Application[M]. Beijing:China Machine Press, 2005.
- [13] 张泰华. 影响纳米压入测试结果的因素[J]. 实验力学,2004,19(4):437—442.
ZHANG Tai-hua. Factors Influencing Nanoindentation Test Data[J]. Journal of Experimental Mechanics, 2004,19(4):437—442.
- [14] STALLAR D J, POULAT S, TEER D G. The Study of the Adhesion of a TiN Coating on Steel and Titanium Alloy Substrates using a Multi-mode Scratch Tester[J]. Tribology International, 2006,39:159—166.
- [15] 张星,王鹤峰,袁国政,等. Ti, TiN, TiO₂ 改性层的纳米力学性能测试与分析[J]. 实验力学,2012,27(6):721—726.
ZHANG Xing, WANG He-feng, YUAN Guo-zheng, et al. Nanomechanical Properties Test and Analysis of Ti, TiN and TiO₂ Modified Layers[J]. Journal of Experimental Mechanics, 2012,27(6):721—726.
- (上接第 114 页)
- [9] 陆大雄. 摩擦学导论[M]. 北京:北京出版社,1990.
LU Da-xiong. Tribology Introduction[M]. Beijing:Beijing Press, 1990.
- [10] 王成彪,刘家浚. 摩擦学材料及表面工程[M]. 北京:国防工业出版社,2012.
WANG Cheng-biao, LIU Jia-jun. Tribological Materials and Surface Engineering[M]. Beijing:Defense Industry Press, 2012.
- [11] 成大先. 机械设计手册[M]. 北京:化学工业出版社,2010.
CHENG Da-xian. Mechanical Design Handbook[M]. Beijing:Chemical Industry Press 2010.
- [12] 杨国庆,熊美华. 3D 粗糙表面的数字化特征与接触特性分析[J]. 西安交通大学学报. 2012(11):15—22.
YANG Guo-qing, XIONG Mei-hua. Numerical Characterization and Contact Performances for 3D Rough[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University. 2012(11):15—22.
- [13] 赵永武,吕彦明. 新的粗糙表面弹塑性接触模型[J]. 机械工程学报,2007(13):1—3
ZHAO Yong-wu, LYU Yan-ming. Elastic Contact Model of New Rough Surface[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2007(13):1—3.
- [14] 宋敏. 真实粗糙表面接触模型研究[J]. 机械科学与技术,2001(12):3—5
SONG Min. Contact Mode of Real Rough Surface[J]. Mechanical Science and Technology, 2001(12):3—5.