

Hank's 溶液和生理盐水中纯钛的复合微动腐蚀特性

尹晓利¹, 任平弟^{1,2}, 蔡振兵¹, 朱旻昊¹, 周仲荣¹

(1. 西南交通大学 材料先进技术教育部重点实验室 摩擦学研究所, 成都 610031;

2. 西南交通大学 生命科学与工程学院, 成都 610031)

摘要: 采用球/平面接触方式, 进行纯钛(TA2/TA2)在Hank's溶液和生理盐水中的常温切向和径向复合微动腐蚀实验。实验接触角 θ 为 45° , 最大径向载荷 F_{\max} 为100、200和300 N, 微动循环周次为 5×10^4 次。在摩擦动力学分析和耗散能计算分析基础上, 用扫描电镜(SEM)和激光共焦扫描显微镜(LCSM)测定了磨损量, 分析磨损机制。结果表明: 在Hank's溶液和生理盐水中, 复合微动 $F-D$ 曲线呈现准梯形和椭圆形二阶段特征; 相同载荷条件下, TA2在Hank's溶液中材料损失量比在生理盐水中小, 这与在相同条件下Hank's溶液中的耗散能比在生理盐水中小的结果一致。在二种介质条件下, TA2的复合微动磨损主要以磨粒磨损和剥层方式进行。

关键词: 钛; 生理盐水; Hank's 溶液; 微动腐蚀; 复合微动

中图分类号: TH 117.1

文献标识码: A

Dual-motion fretting corrosion behavior of pure titanium in Hank's and saline solutions

YIN Xiao-li¹, REN Ping-di^{1,2}, CAI Zhen-bing¹, ZHU Min-hao¹, ZHOU Zhong-rong¹

(1. Tribology Research Institute, Key Laboratory of Advanced Materials Technology Ministry of Education, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China;

2. School of Life Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

Abstract: The dual-motion fretting corrosion tests of pure titanium (TA2) flats against TA2 ball were carried out in Hank's and saline solutions by a hydraulic fretting tester. During the tests, the contact angle of two fretting pairs was set to 45° , the applied normal load was varied from 100 N to 300 N, and the number of fretting cycles was 5×10^4 . The kinetic behaviours of the dual-motion fretting of TA2/TA2 pairs were analyzed. The fretting damages on the TA2 plate were characterized through optical microscope and scanning electrical microscope (SEM). The results indicate that the $F-D$ curves of TA2/TA2 pairs present two types of shapes, i.e. the trapezoidal and elliptical. The volume-loss of TA2 plate is smaller in Hank's solution than that of in saline solution, which is consistent with the analyses of friction dissipation energy. The fretting wear mechanisms of TA2 plate are mainly identified as abrasive wear and delamination mechanism in both media.

Key words: titanium; saline solution; Hank's solution; fretting corrosion; dual-motion fretting

微动腐蚀是机械构件紧配合界面在电解质或其他腐蚀性介质(如海水、酸雨、腐蚀性气氛等)中发生的微动损伤^[1], 是材料受到腐蚀和磨损协同作用的一种复杂的损伤过程。海洋工程中使用的机械装备在海水

及盐雾气氛中的微动腐蚀、核反应堆中热交换器导热管与管支撑件之间在高温高压水汽中的破坏、高压输电线在雨水中的损伤破坏、口腔精密附着体及骨固定装置在体液环境中发生的腐蚀磨损等等, 都是微动

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50305030; 50625515); 教育部科学技术研究重点资助项目(106137)

收稿日期: 2008-02-29; 修订日期: 2008-06-08

通讯作者: 任平弟, 教授; 电话: 028-87634734; E-mail: rpdd@21cn.com

腐蚀的实例。近年来,由于生物医用材料在矫形外科、制作人工假体等方面的广泛应用,人们已认识到微动腐蚀是金属植入件的主要损伤形式之一^[2],对金属植入材料微动腐蚀的研究也逐渐受到重视^[3-5]。尽管国内外对金属植入体微动腐蚀已有一定的研究^[6-9],但关于复合微动方式应用于植入材料研究的报道十分罕见,已有工作一般采用切向微动简化模式,这与实际工况有明显差异。考虑到植入器件在实际服役时受力的复杂状况,本文作者将复合微动引入到植入材料TA2的研究,这对于探讨植入材料在复杂微动条件下的微动腐蚀具有重要的实际应用和理论指导意义。

1 实验

实验采用球/平面接触方式,实验装置参见文献[10-11]。实验中平面样品与竖直方向的夹角为 45° 。实验材料为TA2,显微硬度为HV189~200,其成分(质量分数)为0.10% C、0.10% Si、0.015% H、0.25% O、0.30% Fe、其余Ti。试样通过机械加工成 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ 矩形,并经过研磨抛光至表面粗糙度为 $R_a=0.1\text{ }\mu\text{m}$,对摩副为同材料直径 $d=40\text{ mm}$ 球体($R_a=0.3\text{ }\mu\text{m}$)。试验前平面试样和球表面均用丙酮清洗后吹干。

实验在控制载荷的复合微动模式下进行。主要参数为:最大外加载荷 F_{\max} 分别为100、200和300 N,加载速度为 $2.0\times 10^{-4}\text{ m/s}$ 。为保证接触副始终接触,设置最小载荷 F_{\min} 为50 N,循环周次为 5×10^4 次,温度为 $(23\pm 3)^\circ\text{C}$,环境湿度为 $(50\pm 15)\%$ 。介质选用生理盐水(0.9%NaCl溶液)和Hank's溶液(主要化学成分:0.792% NaCl, 0.040% KCl, 0.014% CaCl_2 , 0.035% NaHCO_3 , 0.099% $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, 0.010% $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.006% $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.006% KH_2PO_4 , 0.006% $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$)。介质通过一次性输液器加至接触表面,适当控制流速使接触界面始终被液体封闭。试验结束后用光学显微镜和PHILIPS 2000扫描电镜(SEM)对磨痕形貌进行分析,用OLS1100激光共焦扫描显微镜(LCSM)测量(深度方向分辨率1 nm)体积磨损量。

2 结果与讨论

2.1 动力学分析

载荷一位移曲线($F-D$ 曲线)反映了微动的动力学

行为,复合微动条件下, $F-D$ 曲线有3种基本类型,即准梯形型、椭圆型和直线型。根据 $F-D$ 曲线的形状可将复合微动划分为3个阶段:阶段I、阶段II和阶段III^[1,10]。图1所示为TA2在 $F_{\max}=300\text{ N}$ 时在Hank's溶液及生理盐水条件下的 $F-D$ 曲线。结果表明: $F-D$ 曲线在Hank's溶液中演变规律与在生理盐水中相似,曲线在起始阶段为准梯形,微动运行于滑移区,即切向微动分量运行于滑移区,接触界面发生相对滑移是其主要特征,此时接触副的相对位移较大。在第5次循环后, $F-D$ 曲线呈现椭圆形,复合微动进入第II阶段,随着循环次数的增加,椭圆逐渐变窄,但在实验条件下未观察到直线型 $F-D$ 曲线,这与材料性能及接触界面液体介质润滑作用有关^[1]。如图1(c)至(f)所示,随着微动循环周次的增加,垂向位移值逐渐减小。图2显示了不同介质条件下TA2复合微动位移随循环次数的变化历程。两种介质中,在复合微动的阶段I,垂向位移随循环次数的增加而迅速降低,表明试样接触表面的切向位移迅速减小,这是为适应变形和磨损过程位移进行协调的结果;随后位移缓慢降低,在载荷一位移曲线上表现为准梯形到椭圆形的突变,位移的不断降低说明微动过程的变形刚度在不断增加,是材料形变硬化的结果;几百次循环后,两种介质下位移都基本保持稳定。相同载荷条件下,Hank's溶液中初期位移比在生理盐水中小,显示了滑移阶段介质的作用及其差异性;但稳定后,两种介质条件下位移相差不大。在两种介质中,当载荷增大时,初始位移明显增大,说明随着载荷的增加,相对滑移增大,介质影响增加。

2.2 摩擦耗散能分析

复合微动过程中,能量的转换是其重要的摩擦学特征,表现了接触界面由于微动过程所产生的变化。通过计算 $F-D$ 曲线所包围的面积,得出了TA2在不同条件下微动腐蚀的耗散能随循环次数的变化关系。由图3可以看出,由于在开始时接触界面发生较大的相对滑动, $F-D$ 曲线呈准梯形,因此初次循环的耗散能较大,随后耗散能迅速降低。耗散能的不断降低主要是因复合微动切向滑移程度减少,径向作用加强,材料不断塑变和加工硬化的结果。约3 000次循环后耗散能基本趋于稳定。相同载荷条件下,TA2在Hank's溶液中的耗散能比在生理盐水中的耗散能小,这与材料损失量有很好的对应关系。而在同种介质中,随着载荷的增加,耗散能显著增大,说明随着载荷的增加,切向滑移和塑性变形均增大。

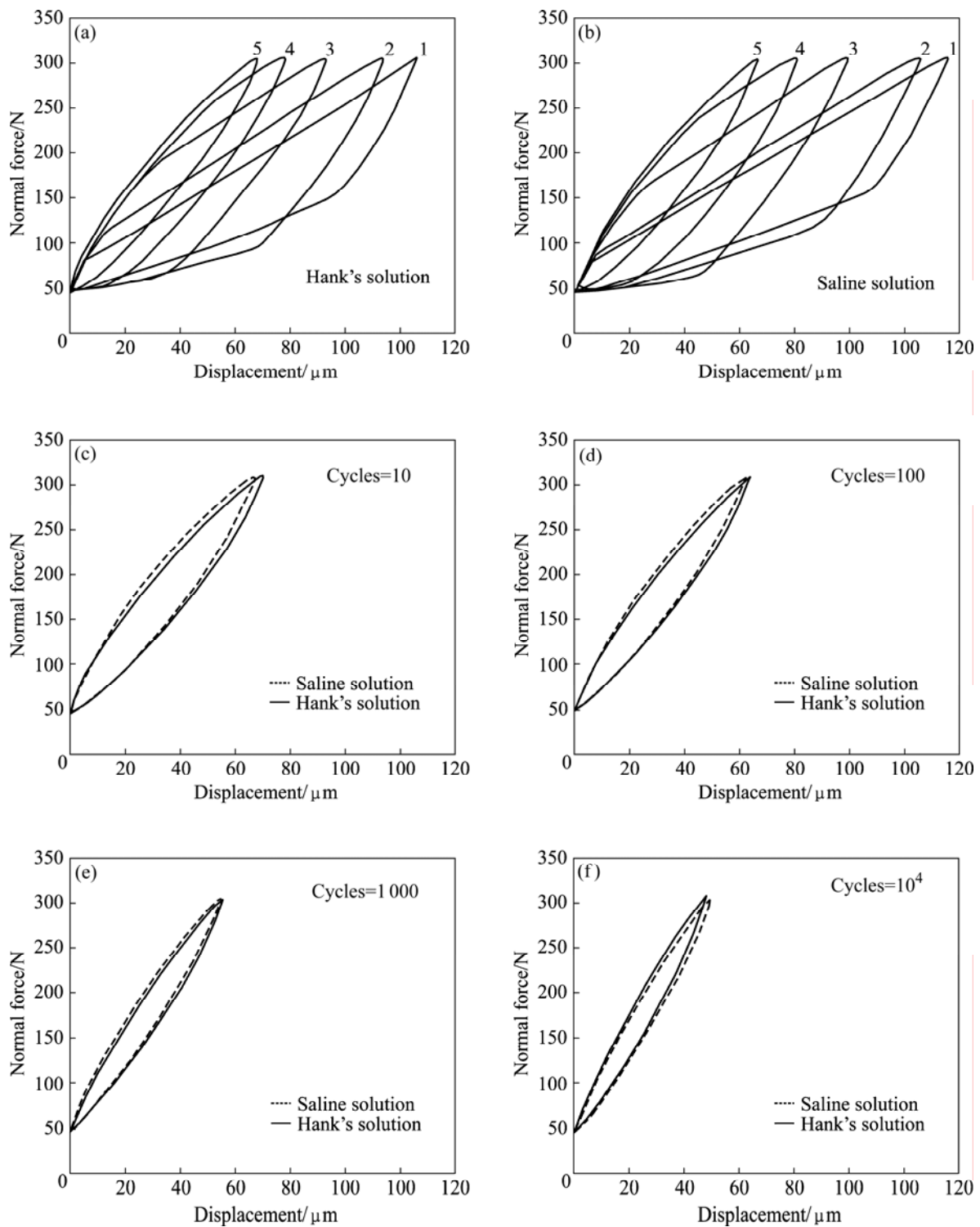


图 1 TA2 在不同循环周次的载荷—位移曲线

Fig.1 $F-D$ curves of TA2 under different cycles ($F_{max}=300\text{ N}$, $\theta=45^\circ$)

2.3 损伤分析

复合微动中, 载荷与位移的关系与微动损伤密切相关。在复合微动的阶段 I, $F-D$ 曲线呈准梯形, 切向微动分量处于完全滑移状态, 接触界面相对滑移幅值较大, 试验材料经过几次循环就可观察到明显的损

伤^[1]。图 4 所示为最大载荷为 300 N 时, TA2 在 Hank's 溶液中 5 万次循环后的磨痕形貌。此时 $F-D$ 曲线呈椭圆形, 复合微动运行于阶段 II。载荷的倾斜施加使材料产生非均匀变形, 导致磨痕形貌具有明显的非对称性, 磨痕边缘有少量磨屑堆积, 由滑动磨损

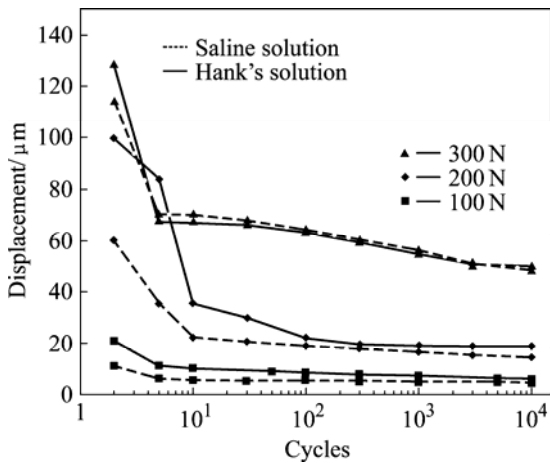


图2 TA2在不同介质中位移随循环次数的变化
Fig.2 Variations of displacement of TA2 alloy with cycles in different medium ($\theta=45^\circ$)

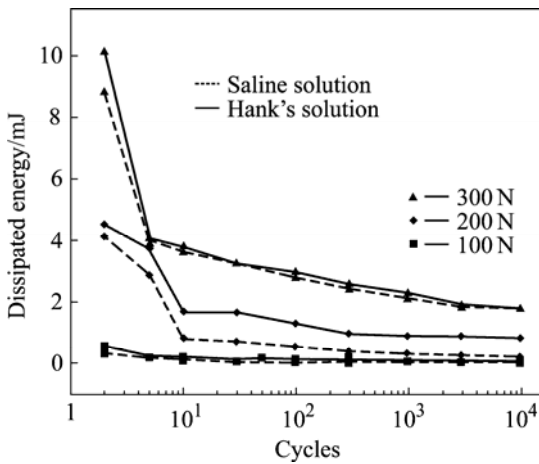


图3 TA2在不同介质中耗散能随循环次数的变化
Fig.3 Variations of friction dissipated energy of TA2 with cycles in different medium ($\theta=45^\circ$)

造成的犁沟状划痕清晰可见(图4(a))。磨痕中心(图4(b))表面存在大量的犁沟、磨屑及腐蚀产物磨粒。磨痕边缘(图4(c))可见剥层特征。图5所示为载荷为300 N时, TA2在生理盐水中5万次循环后的磨痕形貌。与TA2在Hank's溶液中磨痕形貌对比可见:从磨痕整体形貌(图5(a))来看,在两种介质中磨痕特点具有相似性,接触表面有明显的擦伤痕迹,磨痕形貌具有非对称性;磨痕中心(图5(b))及边沿(图5(c))可见材料产生塑性变形,微动磨损机制主要是磨粒磨损和剥层共同作用的结果。但是TA2在生理盐水中磨粒尺寸大于在Hank's溶液中,而且损伤更为严重。

图6所示为TA2在两种介质中的材料体积磨损量随载荷的变化情况。从图中可以看出,相同载荷条件下,TA2在Hank's溶液中的材料损失量小于在生理盐

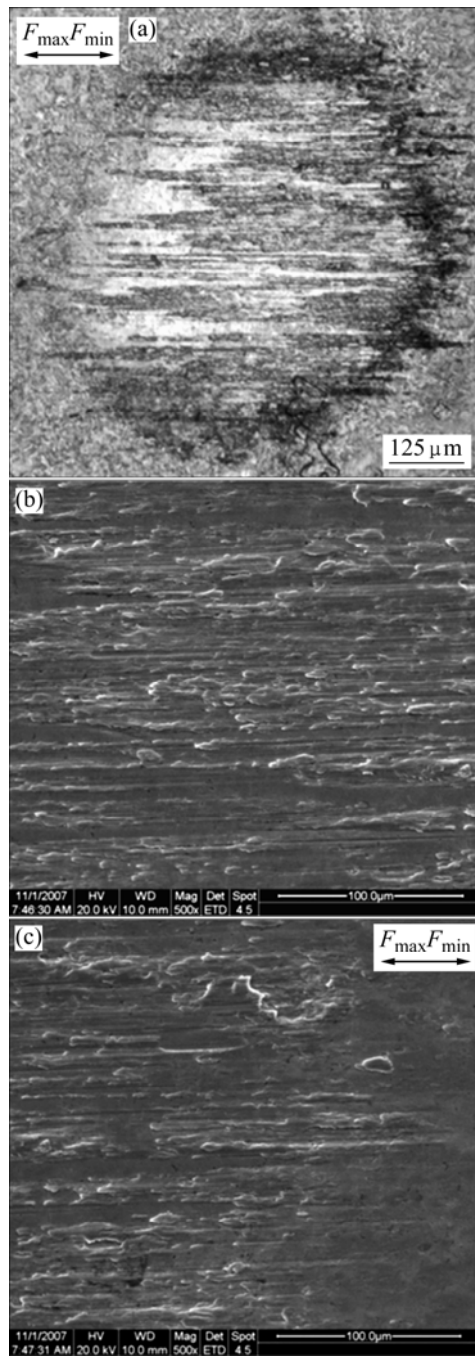


图4 TA2在Hank's溶液中的磨痕形貌
Fig.4 Micrographs of worn scar of TA2 in Hank's solution ($F_{max}=300\text{ N}$, $\theta=45^\circ$): (a) Worn scar; (b) Center of scar; (c) Side of scar

水中的材料损失量,这与磨痕形貌分析的结果一致。材料损失量随着载荷的增加而显著增加,相同介质条件下,300 N时材料损失量比100 N时提高了3倍以上。

虽然TA2在生理盐水和体液中都是耐蚀性很好的材料,但在微动腐蚀条件下,磨损与腐蚀交互作用,磨损使已经形成的致密表面保护层不断损伤,活性金属不断裸露并持续较快地发生腐蚀反应,磨损加速了

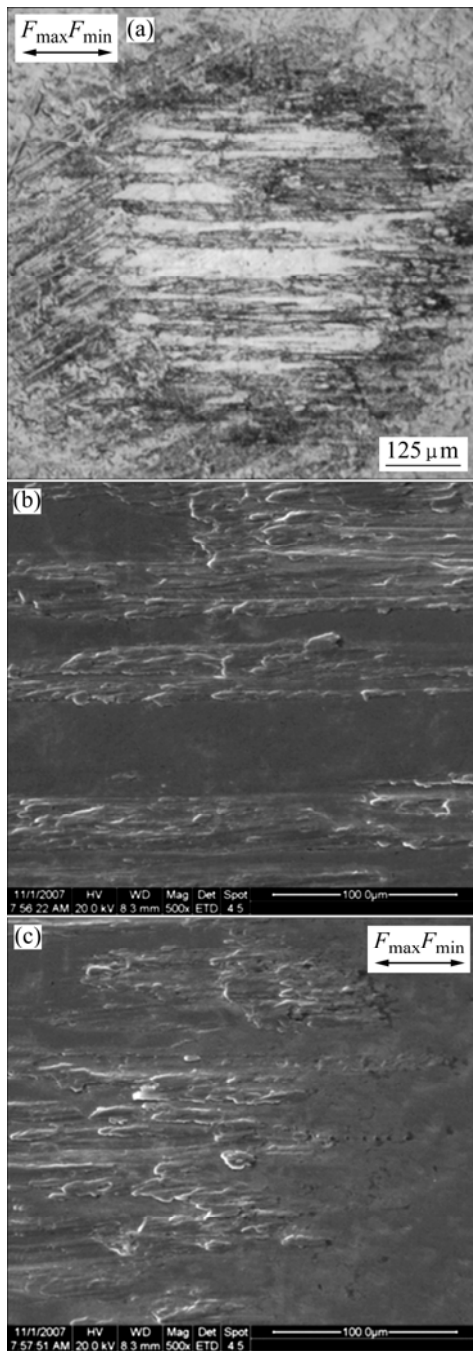


图 5 TA2 在生理盐水中的磨痕形貌
Fig.5 Micrographs of worn scar of TA2 in saline solution ($F_{max}=300\text{ N}$, $\theta=45^\circ$): (a) Worn scar; (b) Center of scar; (c) Side of scar

腐蚀反应过程。另一方面, 由于腐蚀反应持续发生, 磨损过程产生了腐蚀分量, 如果腐蚀产物不能显著改变微动摩擦学行为, 则磨损因腐蚀而被加速。由于介质的流动也使磨屑较干态更容易溢出摩擦界面, 导致第三体的调节和保护作用降低, 磨损加剧。因此在两种介质中, TA2 的磨损量都较大。在生理盐水中, 溶

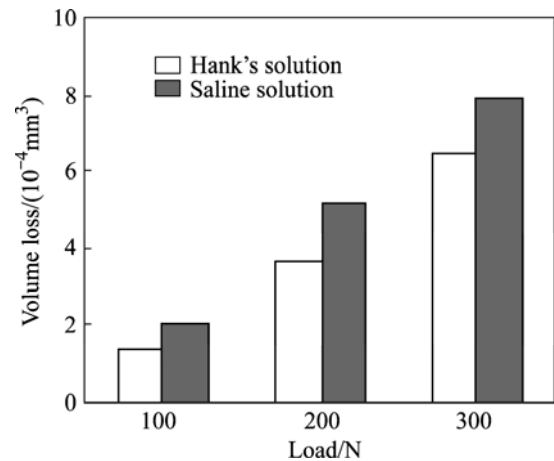


图 6 TA2 在不同介质中的磨损量
Fig.6 Wear volume of TA2 in different mediums

液中 Cl^- 对钛的腐蚀成为影响磨损体积的主要因素, Cl^- 离子能优先吸附在钛的钝化膜上, 与钝化膜的阳离子结合成可溶性氯化物, 加速了钛的腐蚀磨损, 因此 TA2 在生理盐水中的腐蚀磨损量较大。Hank's 溶液是一种近似于人体体液环境的腐蚀介质, 其中的 SO_4^{2-} 离子能吸附在磨损表面形成表面润滑膜^[12], 而 HPO_4^{2-} 和 H_2PO_4^- 也能吸附在金属表面形成 $\text{M}_{(\text{OX})}^{n+} \cdot \text{H}_2\text{PO}_4^- (\text{ads}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{M}_{(\text{OX})}^{n+} \cdot \text{HPO}_4^{2-} (\text{ads}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{M}_{(\text{OX})}^{n+} \cdot \text{PO}_4^{3-} (\text{ads}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的吸附膜^[13-14], 形成边界润滑, 抑制了介质对钛的腐蚀; 另外, Hank's 溶液中的葡萄糖具有缓蚀能力^[15], 在一定程度上也降低了腐蚀。因此, TA2 在 Hank's 溶液中的材料损失量相对生理盐水较小。

3 结论

- 1) 实验条件下, TA2 在两种溶液中复合微动 $F-D$ 曲线呈现准梯形和椭圆形二阶段特征。
- 2) 相同载荷条件下, TA2 在 Hank's 溶液中的磨损量比在生理盐水中小。
- 3) 在 Hank's 溶液和生理盐水中, TA2 复合微动腐蚀主要表现为磨粒磨损和剥层机制的共同作用。

REFERENCES

[1] 周仲荣, 朱旻昊. 复合微动磨损[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2004.
 ZHOU Zhong-rong, ZHU Min-hao. Composite fretting[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2004.

[2] WATERHOUSE R B. Fretting corrosion[M]. Oxford: Pergamon

- Press, 1972.
- [3] WATERHOUSE R B. Fretting in hostile environments[J]. *Wear*, 1975, 34(3): 301–309.
- [4] HOEPPNER D W, CHANDRASEKARAN V. Fretting in orthopaedic: A review[J]. *Wear*, 1994, 173(1/2): 189–197.
- [5] PARK Y W, SANKARA NARAYANAN T S N, LEE K Y. Fretting corrosion of tin-plated contacts: Evaluation of surface characteristics[J]. *Tribology International*, 2006, 40(3): 548–559.
- [6] 郭亮, 梁成浩, 隋洪艳. 模拟体液中纯钛及Ti6Al4V合金的腐蚀行为[J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11(1): 107–110.
GUO Liang, LIANG Cheng-hao, SUI hong-yan. Corrosion behavior of commercially pure Ti and Ti6Al4V alloy in artificial body fluid[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, 11(1): 107–110.
- [7] DUISABEAU L, COMBRADE P, FOREST B. Environmental effect on fretting of metallic materials for orthopaedic implants [J]. *Wear*, 2004, 256(7/8): 805–816.
- [8] BARRIL S, MISCHLER S, LANDOLT D. Electrochemical effects on the fretting corrosion behaviour of Ti6Al4V in 0.9% sodium chloride solution[J]. *Wear*, 2005, 259(1/6): 282–291.
- [9] GERINGER J, FOREST B, COMBRADE P. Wear analysis of materials used as orthopaedic implants[J]. *Wear*, 2006, 261(9): 971–979.
- [10] 朱旻昊, 周仲荣. 关于复合式微动的研究[J]. *摩擦学学报*, 2001, 21(3): 182–186.
ZHU Min-hao, ZHOU Zhong-rong. A study on composite fretting[J]. *Tribology*, 2001, 21(3): 182–186.
- [11] ZHU Min-hao, ZHOU Zhong-rong, KAPSA P. An experimental investigation on composite fretting mode[J]. *Tribology International*, 2001, 34(11): 733–738.
- [12] 任平弟, 陈光雄, 周仲荣. 不同水介质润滑下 GCr15 钢的微动磨损特性[J]. *摩擦学学报*, 2003, 23(4): 331–335.
REN Ping-di, CHEN Guang-xiong, ZHOU Zhong-rong. Fretting wear behavior of GCr15 steel under lubrication of various aqueous mediums[J]. *Tribology*, 2003, 23(4): 331–335.
- [13] LIANG Cheng-hao, MOU Zhan-qi. Effects of different simulated fluids on anticorrosion biometallic materials[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2001, 11(4): 579–582.
- [14] YOSHIMITSU O, ATSSUO I, TETSUYA T. Effect of alloying elements on anodic polarization properties of titanium alloys of medical implants in acid solutions[J]. *J Japan Inst Metals*, 1993, 57: 338–346.
- [15] TOSHIHIRO K. Preparation of calcium phosphate glassbased materials for biomedical use and their coating on titanium alloys[J]. *Materia Japan*, 2000, 39(3): 250–255.

(编辑 何学锋)