DOI：10.16410/j.issn1000-8365.2023.3116

纯钛表面纳米化后沉积铜在润滑条件下的摩擦行为研究

罗锦洁，纪安平，左都全，赵英杰，邓正华
（重庆三峡学院 机械工程学院，重庆 404000）

摘　要：目前钛表面进行纳米结构化改性受到了广泛关注，但是关于钛表面纳米结构化后的摩擦学性能研究报道较少。为了改善钛的摩擦学性能，采用微弧氧化法在纯钛表面制备了 TiO_2 孔径在 400 nm 左右的介孔层，利用电化学脉冲沉积法将铜沉积在介孔层上。通过摩擦磨损试验考察了改性层在润滑状态下的摩擦磨损行为，利用扫描电镜对改性层的表面形貌、磨损磨斑形貌进行表征。结果表明，TiO_2 纳米介孔层对沉积铜的粒径大小、致密度具有一定影响；微弧氧化沉积铜试样的磨损机制主要表现为犁沟磨损；微弧氧化试样制备的表层铜膜具有优异的减摩性能。

关键词：纯钛；沉积铜；润滑；摩擦
中图分类号：TG115.5+8　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1000-8365(2023)10-0948-05

Friction Behavior of Copper Deposited by Micro-arc Oxidation on Pure Titanium Surface under Lubrication Conditions

LUO Jinjie, JI Anping, ZUO Duquan, ZHAO Yingjie, DENG Zhenghua
(College of Mechanical Engineering, Chongqing Three Gorges University, Chongqing 404000, China)

Abstract: At present, nanostructured modification of the surface of pure titanium has received extensive attention, but few studies on the tribological properties of nanostructured titanium surfaces have been reported. A TiO_2 mesoporous layer with an ~400 nm pore size was prepared on the surface of pure titanium by micro-arc oxidation to improve the tribological properties of titanium. Copper was deposited onto this mesoporous layer by electrochemical pulse deposition. The friction behavior of the modified layer under lubrication was investigated by friction testing. The surface morphologies and wear scars of the modified layer were characterized by scanning electron microscopy (SEM). The results indicate that the TiO_2 nano-mesoporous layer affects the particle size and shape of the deposited copper. Furrow wear is characterized as the primary wear mechanism of micro-arc oxidation while micro-arc oxidation samples with copper deposition show excellent wear reduction under lubrication.

Key words: titanium; plated copper; lubrication; friction

钛及其合金具有比重轻、强度高、耐热性高、耐腐蚀性好等特点，被应用于化工、生物工程、医疗、建筑、航空航天及军工等领域，在国民经济发展及工业中占有重要的地位[1-5]。目前人类生产对钛及钛合金的性能要求进一步提高，而钛的生物性能懒惰，硬度较低且耐磨性较差，从而限制了其应用，对钛及其合金进行表面改性，可以优化其性能[6-8]。对钛进行表面改性以提高其耐磨性的方法有很多，如激光熔覆表面处理、表面沉积涂层法、表面纳米化法、热扩散法、多涂层表面处理、等离子喷涂等[9-13]，但是这些方法工艺复杂，且不稳定。而对钛表面进行纳米结构化改性受到了广泛关注，在钛表面用阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管作为医用钛植入人体，此法改善了钛的生物医用性能，包括生物活性和耐生理腐蚀性[14-16]。罗荣等[17]研究了不同管径的纳米管层在干摩擦环境下的微动磨损状态，发现纳米管层的存在有助于提高耐磨性。在滑动磨损情况下，不同厚度纳米管层的摩擦学行为，进一步证实了纳米管层的存在降低了磨损率[18-19]。使用脉冲沉积技术在纳米管层上沉积具有自润滑性的铜，试样表面粗糙度降低、

收稿日期：2023-05-16
基金项目：重庆市教育委员会科学技术研究(KJQN202101214)；重庆市自然科学基金(cstc2021jcyj-msxmX0899)
作者简介：罗锦洁，1986 年生，硕士，讲师. 主要从事材料科学、材料摩擦等研究工作. Email: 710083890@qq.com
引用格式：罗锦洁，纪安平，左都全，等. 纯钛表面纳米化后沉积铜在润滑条件下的摩擦行为研究[J]. 铸造技术，2023，44(10): 948-952.
LUO J J, JI A P, ZUO D Q, et al. Friction behavior of copper deposited by micro-arc oxidation on pure titanium surface under lubrication conditions[J]. Foundry Technology, 2023, 44(10): 948-952.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

显微硬度增加[20]。

目前关于钛表面纳米结构化后的摩擦学性能研究报道较少,本文通过微弧氧化及脉冲沉积技术在纯钛表面制备二氧化钛介孔层并沉积铜来进一步分析表面改性后在润滑条件下的摩擦学性能,以期扩大该技术在钛表面改性方面的应用。

1　实验方法

1.1　材料及设备

实验材料为工业纯钛 TA2(10 mm×25 mm),经过金相研磨、抛光、除油、冲洗、酸洗、冲洗、吹干等晾干保存。微弧氧化实验试剂为 H_3PO_4(磷酸)、HF(氢氟酸),镀铜实验试剂为 $CuSO_4$(硫酸铜),所有试剂为分析纯。微弧氧化实验设备同阳极氧化装置一致,镀铜实验设备为 CHI600 电化学工作站[20]。

1.2　性能测试

利用 Quanta200 型扫描电子显微镜观察试样微观组织,试样的表面粗糙度测试采用 JB-3C 轮廓仪,探针划痕步长为 5 nm,速度为 0.2 m/s。摩擦实验采用 MFT-R4000 高速滑动磨损试验机,整个实验在润滑状态下进行。润滑液是浓度为 0.9%的氯化钠水溶液,起到减少表面接触,冲走磨屑的作用。对摩副采用 GCr15 轴承钢球(R=6 mm, Ra<0.1 μm),载荷 15 N,实验在大气环境下进行,保持室温 20 ℃左右,滑动位移为 5 mm,频率 2 Hz,时间为 40 min(4 800 次循环)。

1.3　试样制备

微弧氧化制备 TiO_2 介孔层的实验方法参照文献[12, 19],电解液为 1 mol/L H_2SO_4,设定氧化电压 150 V,氧化时间 5 min。脉冲电化学法镀铜实验设备采用 CHI600 电化学工作站,电解液为 1 mol/L $CuSO_4$ 100 mL,水温保持 40 ℃,电解液放于电解槽里,阳极接入铂金板,阴极接入试样,参比电极为氯化钾,电极距离间隔 3 cm,实验采用脉冲循环电位 (-0.07 A,1 s)(0,1 s)(0.07 A,1 s),脉冲宽度 600 s,脉冲时间 10 min[20]。实验结束后,纯钛及 TiO_2 介孔层薄膜表面都沉积了一层铜,其中 150 V 电压的微弧氧化试样沉积铜之后标记为 150 V-Cu,纯钛试样沉积铜之后标记为 Ti-Cu。

2　实验结果与分析

2.1　试样表面形貌图及粗糙度

如图 1a 所示,纯钛试样表面可以观察到一些细小的划痕和坑,这是在制备金相的过程中用砂纸打磨试样后留下的一些细小划痕,经过酸洗会留下小坑,但试样整体平滑,没有较深的划痕、凹坑及裂纹源。现有研究发现微弧氧化法制备的 TiO_2 纳米介孔层试样,其孔径随着电压的增高而增大[13]。图 1b 为微弧氧化试样在 150 V 高压下制备的 TiO_2 纳米介孔层,孔与孔之间的连通性好。

采用脉冲电化学法在 2 个试样上沉积铜 10 min 后形貌如图 2 所示。实验结束后,试样表面都镀上了一层铜,总体铜粒径排列紧密,少有团聚、晶枝现象。Ti-Cu 试样不如 150 V-Cu 试样排列紧凑,Ti-Cu 试样铜粒径尺寸更大,且铜粒径尺寸不统一,形状不规则;150 V-Cu 试样经过电化学沉积铜后,基底的

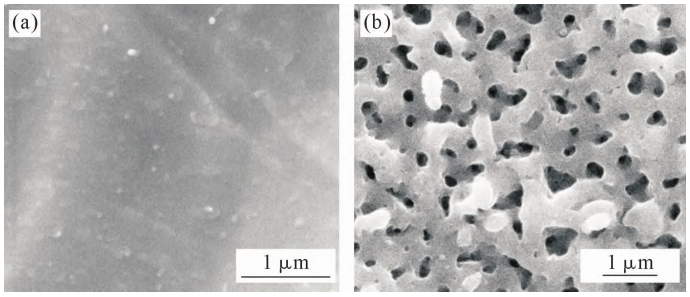


图 1　试样形貌:(a) 纯钛试样,(b) 微弧氧化试样

Fig.1　Morphology of the samples: (a) pure titanium sample, (b) micro-arc oxidation sample at 150 V

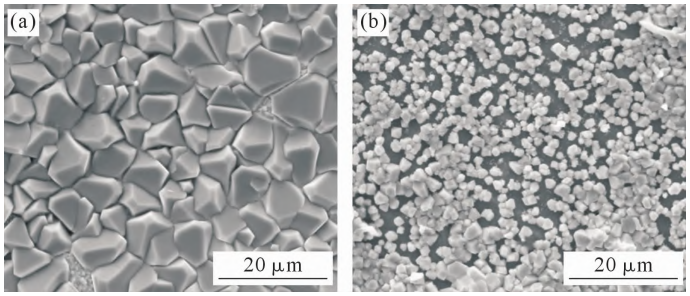


图 2　脉冲电化学法沉积铜后试样形貌:(a) Ti-Cu 试样,(b) 150V-Cu 试样

Fig.2　Morphology of the samples after copper deposition by the pulse electrochemical method: (a) Ti-Cu, (b) 150 V-Cu

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

TiO_2 纳米介孔层被完全遮盖，形貌消失了，150 V-Cu 试样整体铜粒径排列比 Ti-Cu 试样紧凑，150 V-Cu 试样铜粒径尺寸整体偏小，说明 TiO_2 纳米介孔层对铜粒子的整体排列、铜粒径的大小及形状都产生了影响。

图 3 中 Ti-Cu 试样表面的粗糙度在 258 nm 左右，150 V-Cu 试样表面粗糙度在 212 nm 左右。150 V-Cu 试样表面比 Ti-Cu 试样的表面更光滑，可能是由于 150 V-Cu 试样表面的铜粒径排列更加紧凑，且铜粒径尺寸小。Ti-Cu 试样的表面略微粗糙，可能是由于 Ti-Cu 试样表面铜粒径排列不够紧凑，且铜粒径尺寸更大。

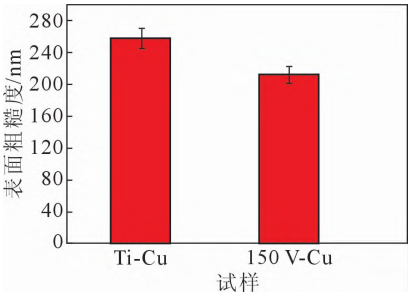


图 3 试样表面粗糙度

Fig.3 Roughness of specimen surface

2.2 磨斑形貌图

试样摩擦实验后观察 2 个试样的整体磨斑形貌如图 4 所示，Ti-Cu 试样磨斑形貌成椭圆形，磨斑面积大且磨损程度深(图 4a)，150 V-Cu 试样磨斑形貌接近线性，磨损深度浅(图 4b)。由前述沉积铜后试样表面的形貌发现，150 V-Cu 试样比 Ti-Cu 试样表面的铜颗粒更细小，分布更均匀，说明铜膜的致密度对摩擦结果产生了影响，铜膜致密度更高的 150 V-Cu 试样比 Ti-Cu 试样的磨损面积明显小得多。在浓度为 0.9%生理盐水的润滑作用下，两试样对磨接触面由于液体的渗入产生了润滑和保护作用，在很大程度上降低了直接对磨产生的摩擦磨损，由于润滑液隔绝了空气，可以使摩擦过程中试样的氧化腐蚀得到改善，同时润滑液可以改善摩擦升温现象，在摩擦过程中带走所产生的摩擦热量，减轻由摩擦生热产生的试样粘着等现象。试样表面沉积的铜膜具有自润滑的特点，塑性、强度好，对基底起到保护作用。2 个试样的磨斑周围磨屑很少且弥散在润滑液中。

图 5a 选取 Ti-Cu 试样中间磨斑形貌，图 5b 选取 Ti-Cu 试样边缘磨斑形貌，图 5c 选取150 V-Cu 试样中间磨斑形貌，图 5d 选取 150 V-Cu 试样边缘磨斑形貌，润滑条件下两者的磨损机理不同，Ti-Cu 试样的磨损机理主要表现为粘着磨损、磨粒磨损，150 V-Cu 试样主要表现为犁沟磨损。

实验在润滑状态下进行，对磨副 GCr15 轴承钢球与试样摩擦初期，两摩擦副之间渗入了润滑液，切向力往复运动使对磨副之间摩擦生热，但是热量很快被润滑液带走，同时摩擦产生的一部分磨屑也随着摩擦过程弥散在润滑液中，润滑液减少了摩擦磨损。同时铜膜也具有润滑性，可以对摩擦初期的损伤进行减磨修复，随着摩擦行为继续进行，对磨副对试样的破坏超过铜膜的自我修复能力，铜膜被划破、脱落，铜膜之下的钛基底裸露出来。150 V-Cu 试样表面没有明显的塑性变形层(图 5c)，从整体来看 150 V-Cu 试样犁沟很浅，能看到线性方向排列的一些被压实的曲线状鳞片，凸起和极少的磨屑(图 5c~d)，150 V-Cu 试样主要表现为犁沟磨损。润滑条件下的 Ti-Cu 试样相对与 150 V-Cu 试样磨损情况严重，出现了摩擦升温带来的塑性变形层，犁沟和一些磨屑(图 5b)，Ti-Cu 试样铜膜和基底结合不够紧密，随着摩擦力往复运动导致试样表层的铜膜较早脱落，铜膜无法对基底产生保护作用，摩擦形式也转变成了钢球和钛基底的直接对磨，循环应力及粘着现象导致塑性变形增加、片层脱落(图 5a~b)，Ti-Cu 试样磨损机制表现为粘着磨损、磨粒磨损。

2.3 摩擦系数分析

摩擦系数随循环次数变动曲线如图 6 所示，150 V-Cu 试样和 Ti-Cu 试样在润滑条件下的摩擦系数曲线变化趋势和数值相差较大。在 0~2 000 循环之间，Ti-Cu 试样摩擦系数在 0.6 左右浮动，这一阶段钢球先与 Ti-Cu 试样表层的铜膜产生摩擦，此

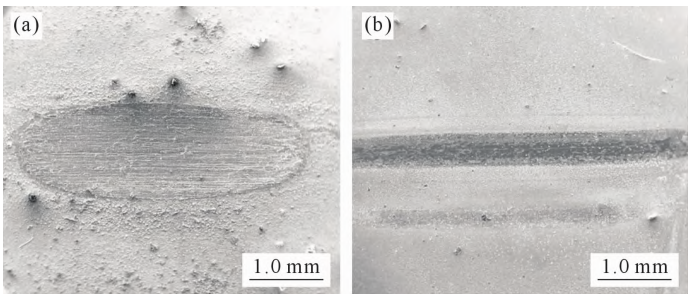


图 4 试样摩擦实验后整体形貌：(a) Ti-Cu 试样，(b) 150V-Cu 试样

Fig.4 Overall wear scar morphology of the samples: (a) Ti-Cu, (b) 150 V-Cu

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

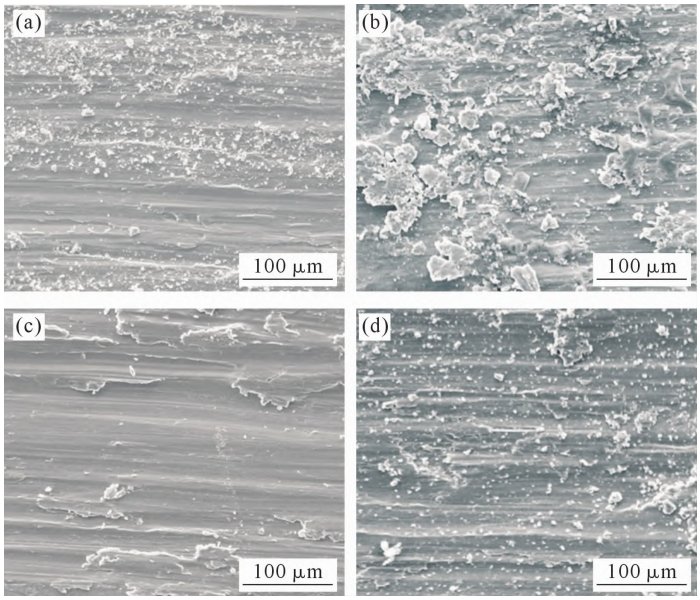


图 5 试样摩擦实验后局部形貌:(a) Ti-Cu 试样–中间,(b) Ti-Cu 试样–边缘,(c) 150 V-Cu 试样–中间,(d) 150 V-Cu 试样–边缘
Fig.5 Partial morphology of the wear scar of the samples: (a) Ti-Cu sample-in the center, (b) Ti-Cu sample-on the edge, (c) 150 V-Cu sample-in the center, (d) 150 V-Cu sample-on the edge

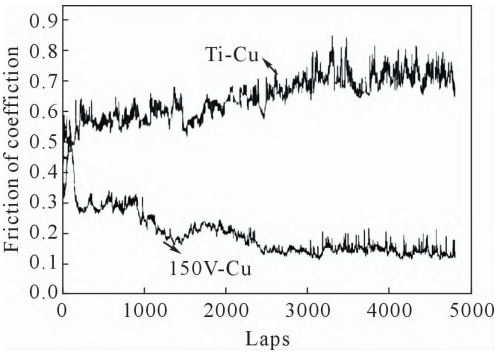


图 6 摩擦系数随循环次数变动曲线
Fig.6 Curve of friction coefficient varied with number of cycles

时铜膜在一定程度上起到了减摩抗磨的作用,使摩擦系数保持水平;在 2 000~3 500 次循环之间,伴随着铜膜被磨穿及磨屑、剥落块的产生,试样表面变得粗糙,由于液体的润滑作用,这些生成物不会像干摩擦阶段发生的情况一样被反复粘附, 碾压,剪切,部分磨屑及剥落块随着液体被排出,摩擦系数缓慢增值,在 3 500 次循环时摩擦系数达到了峰值;在 3 500 次循环之后, 对磨副和钛基底摩擦达到平衡,摩擦系数趋于水平。

150 V-Cu 试样的摩擦系数较低,说明微弧氧化试样所制得的铜膜在润滑条件下表现出了优异的减摩性能,这应该与孔径较大试样所镀的铜膜更致密,与基体的结合性好有一定的关系。在 0~1 500 次循环之间,150 V-Cu 试样的摩擦系数从 0.4 降至 0.2,试样表层致密的铜膜减轻了纯钛的粘着磨损现象,同时防止了试样底材裂纹的增生,对摩擦副双方都起到一定的保护作用,使磨损变得缓和,同时润滑液使接触体间的剪切应力和黏着力减小;在 1 500 次循环之后,润滑下试样的摩擦系数曲线趋于平稳。

3 结论

(1)150 V-Cu 试样比 Ti-Cu 试样表面的铜颗粒分布的更加致密均匀, 说明微弧氧化介孔层对铜膜致密度产生了影响。

(2)润滑条件下 Ti-Cu 试样磨斑形貌成椭圆形,磨斑面积大且磨损程度深,150 V-Cu 试样磨斑形貌接近线性,磨损深度浅,铜膜致密度更高的 150 V-Cu 试样比 Ti-Cu 试样的磨损面积明显小得多。

(3)润滑条件下两者的磨损机理不同,Ti-Cu 试样的磨损机理主要表现为疲劳磨损、粘着磨损, 150 V-Cu 试样主要表现为犁沟磨损。

(4)与 Ti-Cu 试样相比,150 V-Cu 试样的摩擦系数极低,说明 150 V-Cu 试样制备的表层铜膜具有优异的减摩性能。

参考文献:

[1] QING X Z, WEI W H, SHAO Z W, et al. Electrodeposition of fluorohydroxyapatite gradient coating on titanium alloy [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2020, 4(17): 1966-1975.

[2] 赵永庆,葛鹏,辛社伟,等. 近五年钛合金材料研发进展[J]. 中国材料进展,2020, 39(7): 527-534.
ZHAO Y Q, GE P, XIN S W, et al. Progresses of R&D on Ti-Alloy materials in recent 5[J]. Materials China, 2020, 39(7): 527-534.

[3] GEETHA M, SINGH A K, ASOKAMANI R, et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants- A review [J]. Progress in Materials Science, 2009, 54(3): 397-425.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[4] 朱康平，祝建雯，曲恒磊. 国外生物医用钛合金的发展现状[J]. 稀有金属材料与工程，2012, 41(11): 2058-2063.
ZHU K P, ZHU J W, QU H L. Development and application of biomedical Ti alloys abroad [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(11): 2058-2063.

[5] XUE W, KRISHNA B V, BANDYOPADHY AY A, et al. Processing and biocompatibility evaluation of laser processed porous titanium[J]. Acta Biomaterialia, 2007, 3(6): 1007-1018.

[6] GRIMES C A, MOR G K. TiO_2 nanotube arrays: Synthesis, properties, and applications[M]. New York: Springer, 2009.

[7] 罗锦洁，纪安平，罗强，等. 二氧化钛纳米管层上沉积铜工艺研究[J]. 铸造技术，2016, 37(10): 2109-2111.
LUO J J, JI A P, LUO Q, et al. Study on copper deposition process on titanium dioxide nanotube layer[J]. Foundry Technology, 2016, 37(10): 2109-2111.

[8] 赵英杰，宋渊明，罗锦洁. 钛合金防腐材料在舰船推进系统的关键零部件上的应用[J]. 舰船科学技术，2017，39(12): 185-186, 194.
ZHAO Y J, SONG Y M, LUO J J. The application of titanium alloy anticorrosive materials in the key parts of the ship propulsion system[J]. Ship Science and Technology, 2017，39(12): 185-186, 194.

[9] OKAZAKI Y. Effect of friction on anodic polarization properties of metallic biomaterials[J]. Biomaterials, 2002, 23(9): 2071-2077.

[10] SONGUR F, DIKICI B, NIINOMI M, et al. The plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings to enhance in-vitro corrosion resistance of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloys: The combined effect of duty cycle and the deposition frequency[J]. Surface & Coatings Technology, 2019, 374: 345-354.

[11] HU Y B, CHEN H N, JIA X H, et al. Heat treatment of titanium manufactured by selective laser melting: Microstructure and tensile properties[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 18: 245-254.

[12] YANTIO NJANKEU SABEYA G R, PARIS J Y, DENAPE J. Fretting wear of a coated titanium alloy under free displacement [J]. Wear, 2008, 264(3-4): 166-176.

[13] BACHE M R. A review of dwell sensitive fatigue in titanium alloys: the role of microstructure, texture and operating conditions [J]. International Journal of Fatigue, 2003, 25(9-11): 1079-1087.

[14] JAEGGI C, FRAUCHIGER V, EITEL F, et al. The effect of surface alloying of Ti powder for vacuum plasma spraying of open porous titanium coatings[J]. Acta Materialia，2011，59(2): 717-725.

[15] FENG B, CHU X. Hydroxyapatite coating on titanium surface with titania nanotube layer and its bond strength to substrate[J]. Journal of Porous Materials Science, 2010, 17(4): 453-458.

[16] LIANG C Y, JIANG X J, JI R L, et al. Preparation and surface modification of 3D printed Ti-6Al-4V porous implant [J]. Rare Metals, 2021, 40: 1164-1172.

[17] 罗荣，冯波，屈树新，等. 不同管径氧化钛纳米管层的微动磨损性能 [J]. 摩擦学报，2010, 30(5): 491-497.
LUO R, FENG B, QU S X, et al. Fretting wear properties of titanium oxide nanotube layers with different diameters[J]. Tribology, 2010, 30(5): 491-497.

[18] 罗锦洁，赵英杰，纪安平，等. 表面纳米化纯钛沉积铜的摩擦行为研究[J]. 铸造技术，2017, 38(11): 2626-2628.
LUO J J, ZHAO Y J, JI A P, et al. Friction behavior of depositing copper on nano-size pure titanium[J]. Foundry Technology, 2017, 38(11): 2626-2628.

[19] 罗锦洁，冯波，郭振勇，等. 钛表面不同厚度氧化钛纳米管层的摩擦磨损行为[J]. 中国表面工程，2012, 25(4): 94-99.
LUO J J, FENG B, GUO Z Y, et al. Friction and wear behavior of titania nanotube layers with different thicknesses on titanium surface[J]. China Surface Engineering, 2012, 25(4): 94-99.

[20] 罗锦洁，纪安平，邓正华，等. 纯钛表面镀铜工艺的对比研究[J]. 铸造技术，2016, 37(2): 256-258.
LUO J J, JI A P, DENG Z H, et al. Comparison research on copper plating methods for pure titanium[J]. Foundry Technology, 2016, 37(2): 256-258.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net