文章编号：1004-0609(2016)-06-1222-06

Hank's 模拟体液中 Ti-25Nb-3Mo-3Zr-2Sn 与 Ti-2.5Al-3Mo-2.5Zr 合金的微磨损行为

郑自芹[1,3]，王振国[2,3]，黄伟九[3]

(1. 中国兵器工业第五二研究所烟台分所，烟台 261053；
2. 有研亿金新材料有限公司，北京 102200；
3. 重庆理工大学 材料科学与工程学院，重庆 400054)

摘 要：采用 TE66 微磨粒磨损设备对医用 Ti-25Nb-3Mo-3Zr-2Sn (TLM)和 Ti-2.5Al-3Mo-2.5Zr(TAMZ)钛合金在 Hank's 模拟人体体液中的微磨损行为进行研究；考虑到载荷及磨粒浓度的影响，通过观察磨斑形貌建立合金磨损机制图，并结合磨损体积建立材料优选图。结果表明：载荷增加致使单个磨粒所承受应力增加，导致合金磨损体积随载荷增加而增加；合金磨损体积亦随磨粒浓度增加而增加；TLM 合金中含有细小 α_s 相致使其磨损体积较小。合金的摩擦因数均随载荷增加而增加，随磨粒浓度增加而降低，同等条件下 TAMZ 合金的摩擦因数要大。本实验条件下 TLM 合金的耐微磨损性能优于 TAMZ 合金的。磨损后 TLM 合金所呈现出来的磨损机制为二体和混合磨损机制，而 TAMZ 合金则呈二体、混合和三体磨损机制。TLM 合金在本实验条件下可选择的范围比 TAMZ 的大。

关键词：钛合金；生物材料；微磨损；模拟人体体液；磨损机制
中图分类号：TG172.2；TH117.1 **文献标志码**：A

Ti-Al-Mo-Zr (TAMZ)作为 20 世纪 90 年代开发的无钒医用钛合金，除钛合金的优异性能外，作为外科植入生物材料还具有良好的生物相容性等[1−2]。Ti-Zr-Nb-Mo-Sn (TLM)合金作为第三代医用近 β 型钛合金，具有低弹性模量、较高强度、高塑韧性、良好耐磨性及疲劳强度高等优良性能，综合性能优于传统医用钛合金的[3−4]。作为医用金属植入材料，TLM 和 TAMZ 合金可作为人工关节假体等使用，在植入人体后要承受体液腐蚀与人骨或其他植入件的磨损的共同作用，容易造成假体脱落或失效等[5]。人工关节假体在人体内腐蚀环境下与摩擦配偶(人骨或其他植入件)所发生的磨损大多为微磨损[6−7]。对于 TLM 和 TAMZ 钛合金在模拟体液环境中微磨损行为的研究取得了一些成果[7−10]，如磨粒浓度、载荷及摩擦配偶等的影响，但未对不同两种合金在相同工况条件下的微磨损行为进行对比，探索各个合金的不同之处。

因此，本文作者以 TLM 及 TAMZ 合金为研究对象，探索这两种医用钛合金在 Hank's 模拟人体体液环境中加载载荷和磨粒浓度对微磨损行为的影响。

1 实验

1.1 实验材料及参数

实验选用由西北有色金属研究院提供的 TLM 和 TAMZ 钛合金板材，主要化学组成如表 1 所列。实验时试样尺寸为 33 mm×25 mm×3 mm，试样经 200、400、600、800 和 1000 号 SiC 砂纸进行逐级打磨至光滑，然后清洗晾干再进行微磨粒磨损实验。

本实验在 TE66 微磨损试验机上进行，温度为(37±0.5) ℃，摩擦副为直径 25.4 mm 的 Si_3N_4 陶瓷球，模拟体液为 Hank's 溶液，其组成参见文献[11]，载荷设置为 0.05、0.5、1.0 和 2.0 N，磨粒为 SiC F1000 ((4.5±0.5) μm)，磨粒浓度设为 0.025、0.05、0.1、0.2 和 0.25 g/cm^3，滑移距离为 29.91 m，陶瓷球旋转速度为 75 r/min。用 DF−101S 型集热式恒温加热磁力搅拌

基金项目：国家自然科学基金资助项目(50405005，51401027)；教育部留学归国人员基金资助项目(2012-940)
收稿日期：2015-09-08；**修订日期**：2015-12-21
通信作者：黄伟九，教授，博士；电话：023-62563089；E-mail: huangweijiu@cqut.edu.cn

表 1　实验用钛合金的化学成分

Table 1　Main chemical composition of titanium alloys

Alloy	Mass fraction/%				
	Al	Nb	Mo	Zr	Sn
TLM	−	25.1	2.90	3.08	2.02
TAMZ	2.50	−	2.90	2.30	−

器保证恒定的温度的及浓度的均匀性。采用数显式显微镜测量磨斑直径。为保证实验的准确性，每次实验进行 3 次，取 3 次实验平均值。

1.2　磨损体积

磨斑磨损体积(V)由式(1)计算而得[12]：

$$V=\frac{\pi b^4}{64R} \tag{1}$$

式中：b 为磨斑直径(mm)；R 为 Si_3N_4 球直径。

2　结果与分析

2.1　磨损体积

图 1 所示为 TLM 与 TAMZ 合金在不同磨粒浓度下磨损体积与载荷的关系，图 1(a)和 1(b)所对应的磨粒浓度分别为 0.025 g/cm^3 和 0.2 g/cm^3。由图 1 可知，TLM 与 TAMZ 合金的磨损体积在不同磨粒浓度下均随载荷的增加而增加；TAMZ 合金的磨损体积在不同载荷下均大于 TLM 合金的。

随载荷增加，两摩擦配副之间单个磨粒所承受的正压力增大，致使磨粒嵌入试样表面深度亦会增加，同时磨粒还受到与滑动方向一致的切应力的作用，在切应力作用下滑动，对试样表面进行切削，之后试样表面出现平行于滑动方向的沟槽，使试样表面被磨损部位发生塑性变形而沿沟槽两侧堆积，在之后的磨损过程中堆积部分在正压力作用下又被碾平，如此循环往复变形、堆积、碾平，最终导致在试样表面产生裂纹而引起材料剥落，使得材料磨损体积增加；同时剥落的材料在滑动作用下进入两摩擦配副之间，并以硬质颗粒或磨粒的形式参与到磨损过程中，进一步加剧材料的损失。

TAMZ 作为 α+β 型钛合金，组织构成以 α 相和 β 相为主，而 TLM 作为近 β 型钛合金的组织由亚稳 β 相和少量 α 相及析出的细小次生 α 相(α_s)构成，细小 α_s 相质点在近 β 型钛合金中能起弥散强化和细晶强化作用[13−16]，可提高合金强度，进而增强合金耐磨性。

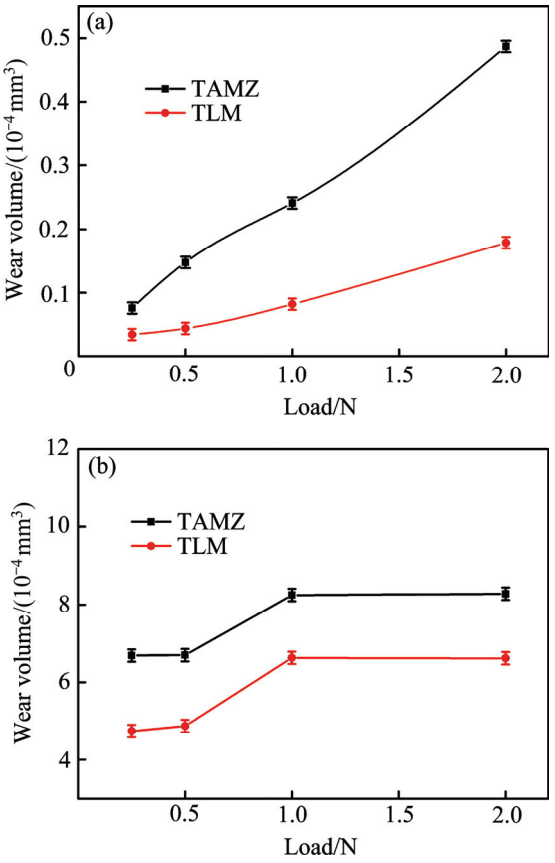

图 1　TLM 与 TAMZ 合金的磨损体积与载荷的关系

Fig. 1　Relationship between wear volume and load of TLM and TAMZ, abrasive concentration: (a) 0.025 g/cm^3; (b) 0.2 g/cm^3

图 2(a)和 2(b)所示分别为在载荷 1 N 和 2 N 下 TLM 与 TAMZ 合金的磨损体积与磨粒浓度的关系。由图 2 可知，这两种合金的磨损体积均随磨粒浓度增加而增加，且磨粒浓度越大，合金磨损体积增加趋势越大；TAMZ 合金的磨损体积均大于 TLM 合金的。

在磨损过程中当磨粒浓度增加时，单位体积内磨粒数量增加，试样表面的切削点增加，试样表面更容易产生应力集中，容易造成试样表面反复塑性变形，导致材料流失增加。且 Hank's 溶液本身具有腐蚀性 Cl^-等[9−10]，当磨损到一定阶段后，由磨损产生的沟槽内充满 Hank's 溶液，试样表面受到腐蚀性离子侵蚀，导致沟槽边沿堆积起来的材料变的疏松而易被磨掉，在磨损与腐蚀反复相互作用下，从而加剧材料流失[7, 12]。

2.2　摩擦因数

图 3(a)和图 3(b)所示分别为 TLM 与 TAMZ 合金的在磨粒浓度为 0.025 g/cm^3 和载荷为 1 N 时的摩擦

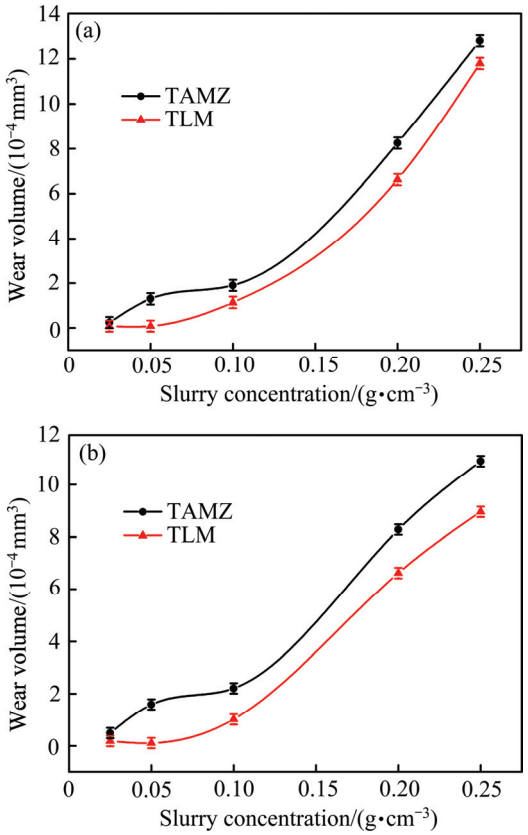

图 2 TLM 与 TAMZ 合金的磨损体积与磨粒浓度的关系

Fig. 2 Relationship between wear volume and abrasive concentration of TLM and TAMZ alloy at different loads: (a) 1 N; (b) 2 N

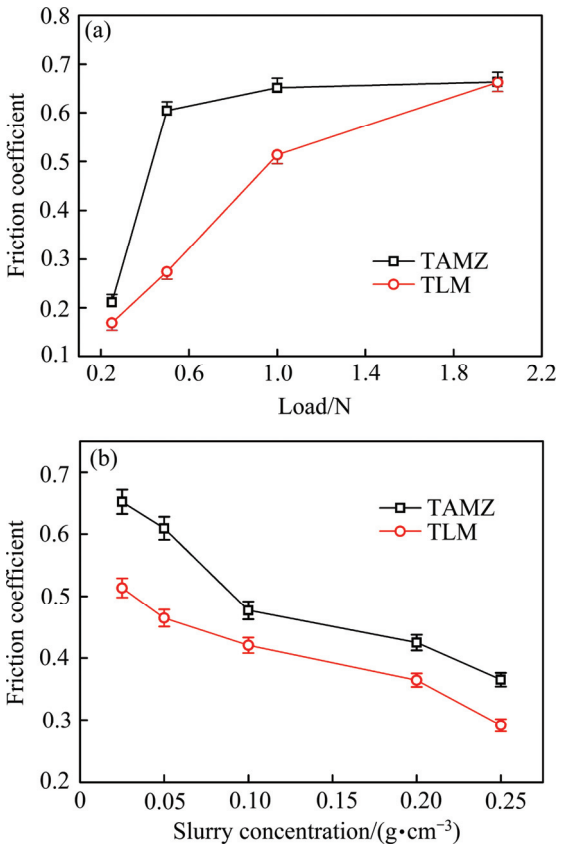

图 3 TLM 与 TAMZ 合金的摩擦因数

Fig. 3 Friction coefficients of TLM and TAMZ alloy at abrasive concentration of 0.025 g/cm^3(a) and load of 1 N(b)

因数。两种合金的摩擦因数均随载荷增加而增大，随磨粒浓度增加而减小；且 TAMZ 合金的摩擦因数大于 TLM 合金的。通常情况下载荷通过摩擦配偶之间的接触面积和被摩擦材料的变形状态来影响摩擦磨损，当载荷增加时两摩擦配偶之间接触面积增大，两摩擦配偶相对运动阻碍随之增大，摩擦因数亦会随之增大；而磨粒浓度对摩擦因数的影响主要通过材料表面形成钝化膜[10]，被摩擦表面若形成钝化膜，摩擦就会在膜层表面；由于钝化膜在磨损过程中产生，其性能要比两摩擦配偶的差，在磨损过程中钝化膜先被破坏，此时磨损表面发生粘着概率就很低，摩擦因数相应降低。由于合金表面磨损状态及合金性能不同，TLM 合金的摩擦因数要低于 TAMZ 合金的，说明相同条件下，TLM 合金摩擦磨损时两摩擦配偶之间的破坏较小。

2.3 磨损机制

通过观察不同载荷及磨粒浓度下合金的磨斑形貌绘制如图 4 所示的 TLM 和 TAMZ 合金的磨损机制。由图 4 可看出，随磨粒浓度的增加磨损机制由二体磨损(见图 5(a))逐渐过渡到混合磨损直至三体磨损(见图 5(b))，而在本实验条件下，在相同磨粒浓度不同载荷下的磨损机制基本上一样。由图 4 还可看出在较低载荷、较高磨粒浓度下，TAMZ 合金中出现了三体磨损机制，这与其前面提到的磨损体积的大小是相呼应的，这在一定程度上也间接说明了在相同条件下 TAMZ 合金的磨损体积要大于 TLM 合金的。

2.4 材料优选图

通过 TLM 和 TAMZ 合金的磨损体积和磨斑形貌建立选材图，如图 6 所示，为这 2 种合金在医疗器械等方面的应用提供一种依据或参考。图 6 显示，在本实验条件下 TLM 合金均可被选择；在浓度较高(0.1~0.25 g/cm^3)、载荷较低(小于 0.5 N)时优选 TLM 合金；在浓度 0.1~0.2 g/cm^3 范围、载荷 1.5~2.0 N 范围内同样优选 TLM 合金；在其余的区间范围内 TAMZ 和 TLM 合金均可作为备选材料。图 6 也可间接地说明 TLM 合金的耐磨性能在本实验条件下优于 TAMZ 合金的。

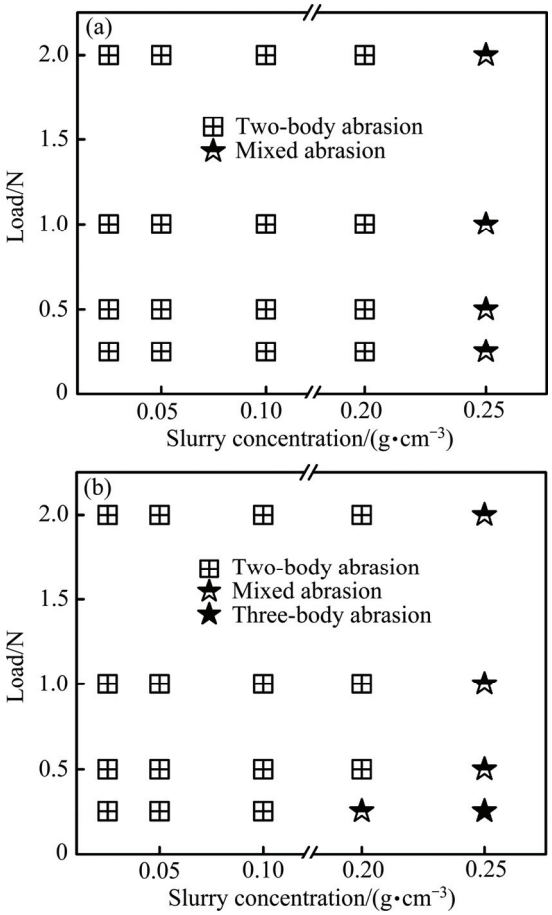

图 4　TLM 与 TAMZ 合金的磨损机制

Fig. 4　Wear mechanisms of two alloys: (a) TLM; (b) TAMZ

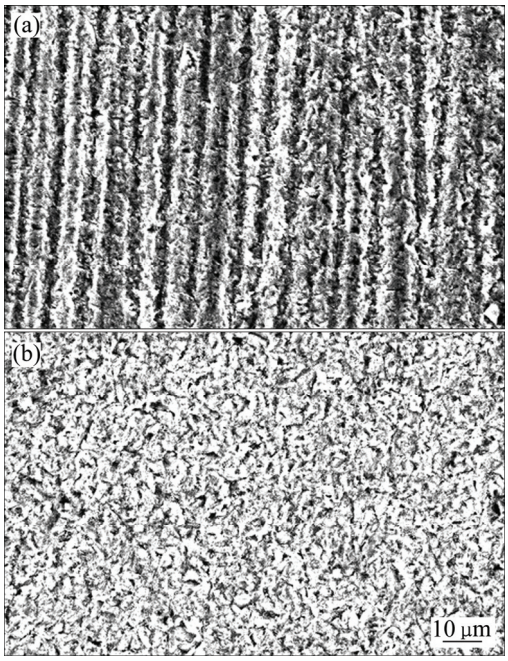

图 5　二体磨损与三体磨损的磨斑形貌

Fig. 5　Wear morphologies of two-body(a) and three-body(b) wear

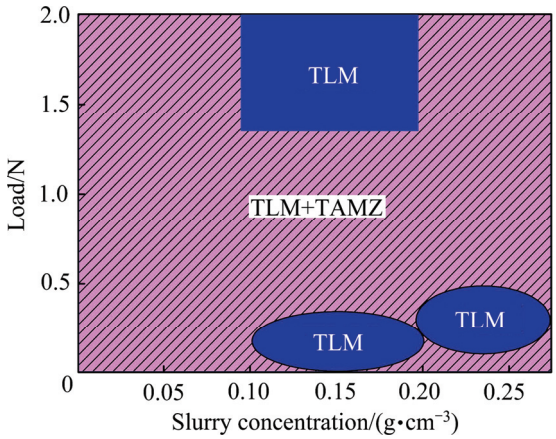

图 6　磨粒浓度—载荷下的选材图

Fig. 6　Map of selected material of abrasive concentration and load

3　结论

1) 医用 TLM 与 TAMZ 合金的微磨粒磨损体积随载荷和磨粒浓度增加而逐渐增加，相同实验条件下 TAMZ 合金的磨损体积要大于 TLM 合金的磨损体积。

2) TLM 与 TAMZ 合金的摩擦因数在浓度为 0.025 g/cm^3 时随载荷增加而降低，在载荷为 1.0 N 时随磨粒浓度增加而降低，且 TLM 合金的摩擦因数均要小于 TAMZ 合金的摩擦因数。

3) 通过观察合金的磨斑形貌得知，TAMZ 合金所表现出来的磨损机制有二体磨损、混合磨损及三体磨损(低载荷，较高的磨粒浓度)，而 TLM 合金仅仅表现出二体磨损和混合磨损机制。

4) 由材料优选图可知，TLM 合金在本实验条件下均可被选择；浓度较高(0.1~0.25 g/cm^3)、载荷小于 0.5 N 或在 1.5~2.0 N 范围内 TAMZ 合金不可选。

REFERENCES

[1]　李佐臣, 李常亮, 裘松波, 汪大林, 郭天文. 外科植入 TAMZ 合金生物学评价[J]. 稀有金属材料与工程, 1998, 27(1): 59−61.
LI Zuo-chen, LI Chang-liang, QIU Song-bo, WANG Da-lin, GUO Tian-wen. Biological evaluation of a new titanium alloy, TAMZ, as surgical implant material[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1998, 27(1): 59−61.

[2]　LIANG Cheng-hao, CHEN Bang-yi, SU Lin-lin, WU Bo. Electrochemical behavior of TAMZ alloy in artificial saliva solution[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(4):

625−628.

[3] YU Sen, YU Zhen-tao, HAN Jian-ye, WANG Gui, NIU Jin-long, DARGUSCH M S. Haemocompatibility of Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb biomedical alloy with surface heparinization using electrostatic self assembly technology[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(12): 3046−3052.

[4] YU Sen, YU Zhen-tao. Preparation and activation of micro-arc oxidation films on a TLM titanium alloy[J]. Biomedical Materials, 2008, 3(4): 1−5.

[5] 潘育松, 熊党生, 马如银. 聚乙烯醇水凝胶/钛合金摩擦磨损特性的正交试验研究[J]. 摩擦学学报, 2007, 27(2): 132−136.
PAN Yu-song, XIONG Dang-sheng, MA Ru-yin. Friction characteristics of poly vinyl alcohol hydrogel against titanium alloy studied by orthogonal method[J]. Tribology, 2007, 27(2): 132−136.

[6] SUN D, WHARTON J A, WOOD R J K. Abrasive size and concentration effects on the tribo-corrosion of cast CoCrMo alloy in simulated body fluids[J]. Tribology International, 2009, 42: 1595−1604.

[7] STACK M M, HUANG W, WANG G, HODGE C. Some views on the construction of bio-tribo-corrosion maps for Titanium alloys in Hank's solution: Particle concentration and applied loads effects[J]. Tribology International, 2011, 44: 1827−1837.

[8] 王 国, 黄伟九, 刘 明. 模拟体液环境下 TAMZ 合金的微磨粒磨损行为研究[J]. 润滑与密封, 2009, 34(5): 13−26.
WANG Guo, HUANG Wei-jiu, LIU Ming. Micro-abrasion performances of TAMZ alloy in simulated body fluid[J]. Lubrication Engineering, 2009, 34(5): 13−26.

[9] WANG Zhen-guo, HUANG Wei-jiu, MA Yan-long. Micro-scale abrasive wear behavior of medical implant material Ti-25Nb-3Mo-3Zr-2Sn alloy on various friction pairs[J]. Materials Science and Engineering C, 2014(42): 211−218.

[10] HUANG Wei-jiu, WANG Zhen-guo, LIU Cheng-long, YU Yong-mei. Wear and electrochemical corrosion behavior of biomedical Ti-25Nb-3Mo-3Zr-2Sn alloy in simulated physiological solutions[J]. Journal of Bio- and Tribo-Corrosion, 2015(1): 1−9.

[11] 尹晓利, 任平弟, 蔡振兵, 朱旻昊, 周仲荣. Hank's 溶液和生理盐水中纯钛的复合微动腐蚀特性[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(10): 1763−1768.
YIN Xiao-li, REN Ping-di, CAI Zhen-bing, ZHU Min-hao, ZHOU Zhong-rong. Dual-motion fretting corrosion behavior of pure titanium in Hank's and saline solutions[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(10): 1763−1768.

[12] 刘 明, 王振国, 黄伟九. Hank's 模拟体液中医用 TLM 合金的微磨粒磨损行为[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(5): 1293−1299.
LIU Ming, WANG Zhen-guo, HUANG Wei-jiu. Microscale abrasive wear behavior of medical material TLM alloy in Hank's simulated body fluids[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(5): 1293−1299.

[13] YU Zhen-tao, ZHENG Yu-feng, NIU Jin-long, HUANG Fu-qiang, ZHANG Ya-feng, YU Sen. Microstructure and wear resistance of Ti-3Zr-2Sn-3Mo-15Nb (TLM) alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17(S2): s495−s499.

[14] HUANG Run, LU She-min, HAN Yong. Role of grain size in the regulation of osteoblast response to Ti-25Nb-3Mo-3Zr-2Sn alloy[J]. Colloids and Surfaces B (Biointerfaces), 2013, 111: 232−241.

[15] KENT D, WANG G., YU Z, DARGUSCH M S. Pseudoelastic behaviour of a β Ti-25Nb-3Zr-3Mo-2Sn alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527(9): 2246−2252.

[16] 麻西群, 憨 勇, 于振涛, 孙巧艳, 牛金龙, 袁思波. 骨科植入用TLM钛合金的相转变与力学性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(9): 1535−1538.
MA Xi-qun, HAN Yong, YU Zhen-tao, SUN Qiao-yan, NIU Jin-long, YUAN Si-bo. Phase transformation and mechanical properties of TLM titanium alloy for orthopaedic implant application[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(9): 1535−1538.

Micro-scale wear behavior of biomedical material Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb and Ti-2.5Al-3Mo-2.5Zr alloy in hank's solution

ZHENG Zi-qin[1, 3], WANG Zhen-guo[2, 3], HUANG Wei-jiu[3]

(1. No. 52 institute of China Ordnance Industries Yantai Branch, Yantai 261053, China;
2. Grikin Advanced Materials Co., Ltd., Beijing 102200, China;
3. School of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

Abstract: The micro-scale wear behaviors of biomedical titanium alloys Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb (TLM) and Ti-2.5Al-3Mo-2.5Zr (TAMZ) in Hank's solution were studied by using the TE66 machine. The load and abrasive concentration were considered. The results show that the wear volumes of the two alloys increase with increasing load and abrasive concentration. The wear volume of TAMZ alloy is bigger. The friction coefficients of the two alloys increase with increasing load and decrease with increasing abrasive concentration, and the friction coefficient of TLM alloy is lower. Through observation the wear scar of the two alloys, the TLM alloy presents two-body wear and mixed-wear mechanism, the TAMZ alloy presents two-body, mixed and three-body wear mechanism. From the map of selected material, the chosen field of the TLM alloy is broader than that of the TAMZ alloy.

Key words: titanium alloy; biomaterial; micro-scale wear; Hank's simulated body fluid; wear mechanism

Foundation item: Projects(50405005, 51401027) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2012-940) supported by the Foundation of the Ministry of Education of China for Returned Scholars

Received date: 2015-09-08; **Accepted date:** 2015-12-21

Corresponding author: HUANG Wei-jiu; Tel: +86-23-62563089; E-mail: huangweijiu@cqut.edu.cn

(编辑　龙怀中)