

激光冲击强化对 Ti6Al4V 钛合金骨板表面改性与摩擦学性能的影响

李金坤, 王守仁*, 王高琦, 杨学锋, 杨丽颖

济南大学机械工程学院, 山东 济南 250022

摘要 TiO₂ 纳米管具有纳米级空心盲腔排列结构, 既可以提高 Ti6Al4V 骨板表面的生物相容性, 又可以作为抗菌药物的载体, 提高基体的抗菌能力。因此, TiO₂ 纳米管层在医用植入物方面具有巨大潜力。目前制备的 TiO₂ 纳米管与基体之间的附着力较低, 在使用过程中容易脱落; 同时, 基体的表面特性与 TiO₂ 纳米管层之间的关系没有得到充分研究。鉴于此, 本文采用激光冲击强化法来改变 Ti6Al4V 的表面特性, 并在改性后的 Ti6Al4V 表面通过阳极氧化法制备了 TiO₂ 纳米管层。在模拟体液条件下, 研究了表面改性后骨板的摩擦磨损行为, 并分析了表面改性后骨板的表面性能及耐磨性。结果表明: Ti6Al4V 经过激光冲击强化后, 晶粒细化程度提高; 经阳极氧化后形成了排列有序、尺寸较大的纳米管, 表面的显微硬度和表面接触角降低, TiO₂ 纳米管层的附着力、生物相容性和耐磨性提高。

关键词 激光技术; 激光冲击强化; 阳极氧化; TiO₂ 纳米管层; 接骨板; 摩擦磨损

中图分类号 TG174.45

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202249.0202010

1 引言

临床骨科手术有内固定和外固定法。内固定法因治愈率高而在骨科临床上被普遍采用^[1]。目前, 内固定材料主要以钛合金(Ti6Al4V)为主, 其优点是组织相容性好, 符合生物力学和临床要求^[2-3], 但临床发现仍存在如下问题: 1) 钛是生物惰性元素, 很难与骨组织形成直接的化学键, 难以诱导骨膜生长和促进骨组织再生^[4-5]; 2) 钛合金表面氧化膜在体液环境中经受摩擦作用时易脱落, 而且磨损所产生的细微磨屑会扩散到接骨板组织周围, 引起不良异物反应^[6-8]; 3) 在开放性骨折和骨科植入手术中, 骨板表面会形成一层细菌生物膜, 抵制宿主免疫系统对细菌的防御, 时常诱发细菌感染, 导致临床骨科手术失败^[9-10]。为了解决术后感染的难题, 研究人员通常采用表面改性后的钛合金载体运杀菌药物, 这方面的研究也是目前医工交叉领域的热点。

国内外研究人员针对 Ti6Al4V 骨板表面改性

的科学问题进行了大量研究。阳极氧化原位生成 TiO₂ 纳米管层技术因具有工艺简单、成本低、膜层形貌可控等优点, 已成为钛合金骨板表面改性的有效方法。该方法可以实现 Ti6Al4V 表面 TiO₂ 纳米管结构的有序调控, 促进骨髓间充质干细胞的形成, 并在骨板周围形成骨结合物, 促进植入物与周围骨组织有效融合^[11]。TiO₂ 纳米管层技术可以改善成骨细胞的增殖和黏附已有文献报道^[12], 而且 TiO₂ 纳米管均匀分布的管状结构可以改善骨板表面润湿性并促进骨板与组织融合的现象也在文献中有所描述^[13], 这说明在钛合金骨板表面通过阳极氧化原位生成 TiO₂ 纳米管层的方法有望实现实际临床应用。然而, 笔者在试验过程中发现, TiO₂ 纳米管层与基体之间存在较弱的附着力, 在使用过程中较易脱落。如何增强 TiO₂ 纳米管层的附着力, 实现纳米管阵列的形貌调控仍是一个挑战。笔者设想通过激光冲击强化方法来改变钛合金基体表面的特性、组织形貌和应力状态, 以期制备出与基体结合力强

收稿日期: 2021-06-08; **修回日期:** 2021-07-02; **录用日期:** 2021-07-09

基金项目: 国家自然科学基金(51872122)、山东省自然科学基金重点项目(ZR2020KE062)、重大基础研究项目(ZR2020ZD06)、济南市自主创新团队人才项目(2019GXRC012)

通信作者: *me_wangsr@ujn.edu.cn

且形貌可控的 TiO_2 纳米管膜层。有证据表明, TiO_2 纳米管的生长可以通过改变基体的表面状态来调控^[14]。激光冲击强化方法可以细化组织, 产生残余压应力, 抑制裂纹的萌生和扩展, 提高基体的疲劳寿命以及耐蚀性和耐磨性^[15-17]。Dai 等^[18]发现, 激光冲击后, Ti6Al4V 表面的显微硬度得到提高, 表面产生了残余压应力, 耐磨性得到提高。Zhou 等^[19]发现, 激光冲击强化后, Ti6Al4V 的磨损机制由严重的氧化磨损转变为轻微的黏着磨损和磨粒磨损, 降低了 Ti6Al4V 植入物碎片剥落的风险。但是, 目前尚未发现在激光冲击强化后的钛合金骨板表面进行阳极氧化制备 TiO_2 纳米管的公开报道。本文先采用激光冲击强化技术对 Ti6Al4V 骨板表面进行改性, 然后采用阳极氧化方法在改性表面制备 TiO_2 纳米管膜层, 对激光冲击强化改性的机理进行研究, 接着通过摩擦磨损试验对骨板表面的摩擦学特性进行分析和评价, 以指导医用材料在实际临床上的应用。

2 试验方法

2.1 试验材料和样品制备

试验材料选用 Ti6Al4V 钛合金板材, 并采用电

火花线切割机将其切割成尺寸为 $20\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 3.5\text{ mm}$ 的试样; 然后采用 600~2500 目金相砂纸将其打至磨表面无明显划痕, 接着使用抛光布进行机械抛光, 抛光时间为 5~10 min。在精细抛光过程中使用了粒度为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的金刚石悬浮液和蒸馏水, 以消除手工打磨痕迹。每个样品都被打磨成镜面效果。然后用无水乙醇对试样进行超声波清洗, 清洗后将试样放入干燥箱烘干, 待用。

2.2 激光冲击强化试验

本试验采用的激光冲击强化设备型号为 YS80-M165, 其工作原理如图 1(a) 所示。激光器的脉冲宽度为 20 ns, 波长为 1064 nm, 工作频率为 5 Hz。约束层采用厚度约为 1 mm 的透明去离子水。不透明的黑胶带作为烧蚀层附着在材料表面。当激光冲击波的峰值压力超过 Ti6Al4V 钛合金的 Hugoniot 弹性极限时, 材料表面就会产生塑性变形。因此, 本课题组确定在试验中使用功率密度为 5 GW/cm^2 、光斑搭接率为 50%、光斑直径为 2.4 mm 的激光冲击 Ti6Al4V 表面。激光冲击路径如图 1(b) 所示。

2.3 TiO_2 纳米管层的制备

如图 2 所示, 将激光冲击强化试样与未强化试样分别通过电极夹固定在电解槽端盖上作为阳极,

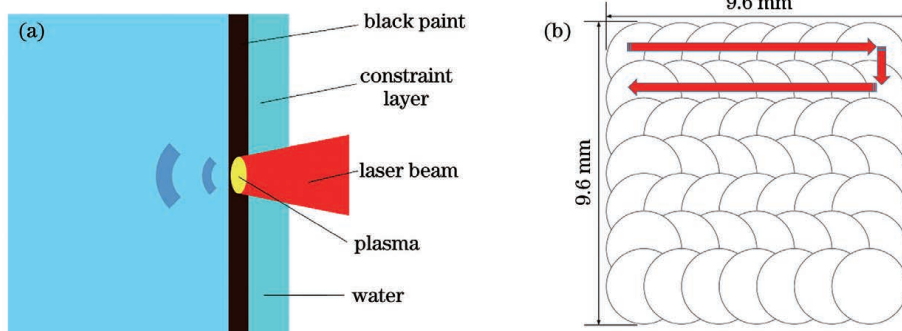


图 1 激光冲击强化试验。(a) 激光冲击强化工艺示意图; (b) 激光冲击路径示意图

Fig. 1 Laser shock peening experiment. (a) Schematic of laser shock peening; (b) diagram of laser shock path

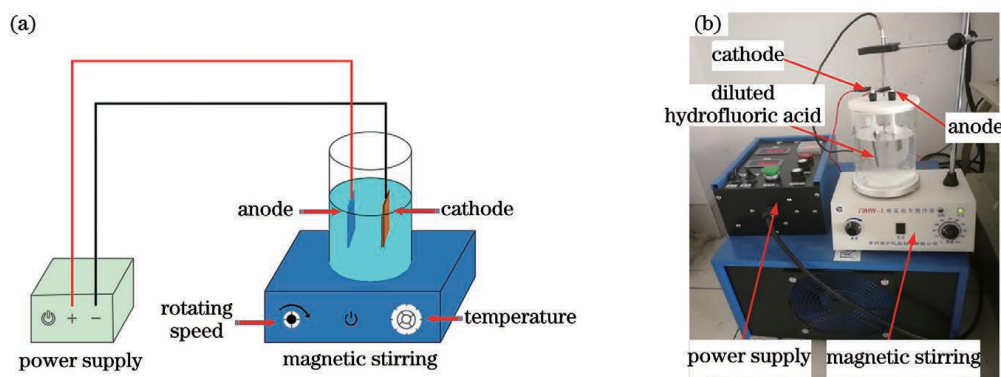


图 2 阳极氧化试验。(a) 装置示意图; (b) 试验装置照片

Fig. 2 Anodic oxidation experiment. (a) Schematic of the installation; (b) photograph of experimental installation

选用高纯石墨板作为阴极,保持两电极平行放置,间距为 3 cm 左右,并且阳极、阴极同时没入电解液中。其中,电解液为含 NH_4F 和水的乙二醇有机电解液, NH_4F 的质量分数为 0.3%,水的体积分数为 2%。打开氧化电源开关,调节阳极氧化电压为 60 V,制备 TiO_2 纳米管,氧化时间为 6 h^[20]。在整个阳极氧化过程中,通过磁力搅拌器保持电解液的成分均匀以及快速散热。将阳极氧化后的钛合金试样取出,并迅速用大量去离子水冲洗,然后在无水乙醇中超声波清洗 5 min,目的是去除纳米管层表面的无序丝状残留物,最后自然晾干。阳极氧化法制备的 TiO_2 纳米管为非晶态,需要对其进行热处理才能获得稳定的结晶态 TiO_2 纳米管。将上一步得到的样品置于坩埚中,在真空气氛炉中进行热处理。设定真空气氛炉的升温速率为 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 2 h,然后自然冷却至室温,取出。

根据激光冲击强化和阳极氧化两个工艺过程,将基体、阳极氧化后的基体、激光冲击强化后的基体以及激光冲击强化+阳极氧化后的基体分别命名为 Ti6Al4V、Ti6Al4V- TiO_2 、Ti6Al4V-LSP 和 Ti6Al4V-LSP- TiO_2 。

2.4 表面参数的表征

采用白光干涉仪获取改性前后样品的表面粗糙度和轮廓图;采用 JSM-7610F 型场发射扫描电镜 (FESEM) 观察试样表面的微观形貌;采用 JEM-2100 型高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 观察表面的微观结构,在 200 kV 加速电压下操作;使用具有规则四边形金刚石压头的 402MVD 型维氏硬度测试仪测试所有样品的显微硬度,在 0.98 N 载

下测量了每个样品表面的 6 个点,保压时间为 15 s;采用 PROTO 型残余微区应力测试仪测量试样经激光冲击强化前后的表面残余应力值,每个样品取 3 个点,每点测量 3 次,取 3 次测量的平均值;使用 DSA100 型接触角测试仪测量纯水与样品表面之间的静态水接触角,每个样品测量 3 次,取平均值作为最终的水接触角;采用 MFT-4000 型多功能材料表面性能测试仪测定 TiO_2 纳米管层与基体之间附着力的临界载荷,设置加载速率为 $10\text{ N}/\text{min}$,试验荷载在 $0\sim 25\text{ N}$ 范围内线性增大,运行速度为 $5\text{ mm}/\text{min}$,运行次数为 3 次,取平均值作为样品的临界载荷。

2.5 摩擦磨损试验

样品的摩擦磨损试验是在 MFT-5000 型摩擦磨损试验机上进行的,采用球-平面往复滑动接触方式,如图 3 所示。对磨件为 GCr15 球体,其直径为 6.35 mm,表面粗糙度 (R_a) 为 $0.154\text{ }\mu\text{m}$ 。参照接骨板在人体内的服役状况,摩擦磨损试验在模拟液体中进行。摩擦磨损试验参数选取如下:往复频率 $f=2\text{ Hz}$,法向载荷 $F_n=10\text{ N}$,试验时间为 30 min。整个试验是在室内环境下进行的,室内温度为 $(20\pm 3)\text{ }^\circ\text{C}$ 。在摩擦磨损试验前后,均采用无水乙醇对试样进行超声波清洗,时间为 5 min,然后在电热强制空气对流干燥箱中干燥 10 min,最后采用精度为 0.1 mg 的电子天平称重(计算质量损失)。为了保证测试的可重复性,在相同的条件下对每个样品进行了三次测试,将三次测试的平均摩擦因数和损失质量作为最终的试验结果。采用 FESEM 和 X 射线能量色散谱仪 (EDS) 对摩擦副的磨损形貌及表面成分进行分析。

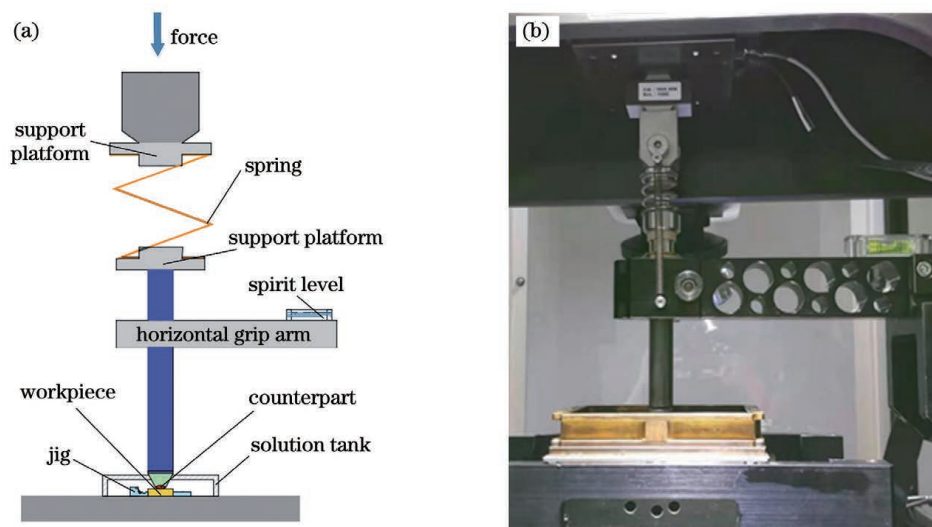


图 3 摩擦磨损试验。(a)试验机理图;(b)测试装置

Fig. 3 Friction and wear test. (a) Test mechanism diagram; (b) photograph of test equipment

3 结果与讨论

3.1 三维表面形貌和粗糙度

图 4 显示了 4 个样品的三维形态和线轮廓, 每个轮廓图形都标有深度值。从图 4(a)~(b) 不难发现, 与 Ti6Al4V 样品相比, Ti6Al4V-LSP 样品的表面形貌呈现出明显变化: 表面凹凸不平且深度增大。由图 4(c)~(d) 可以看出, 经阳极氧化后, 试样的表面粗糙度明显增加, 从表 1 可以看出表面粗糙度从基体的 $(0.5 \pm 0.05) \mu\text{m}$ 增大到 Ti6Al4V-LSP-TiO₂ 的 $(4.5 \pm 0.15) \mu\text{m}$, 这意味着

试样的整体光滑度降低。具体而言, Ti6Al4V、Ti6Al4V-LSP、Ti6Al4V-TiO₂ 和 Ti6Al4V-LSP-TiO₂ 的表面粗糙度值分别为 (0.5 ± 0.05) , (2.1 ± 0.1) , (4.1 ± 0.12) , $(4.5 \pm 0.15) \mu\text{m}$ 。由此可知, 激光冲击强化有利于提高 TiO₂ 纳米管层的表面粗糙度。此外, 骨板表面粗糙度值的增大可以增强内固定系统之间的摩擦, 从而在愈合过程中提供更好的初期稳定性, 减少愈合过程中的有害磨损。与此同时, TiO₂ 纳米管层粗糙度值的增大也为细胞生长创造了更大的表面, 有利于促进成骨细胞的增殖。

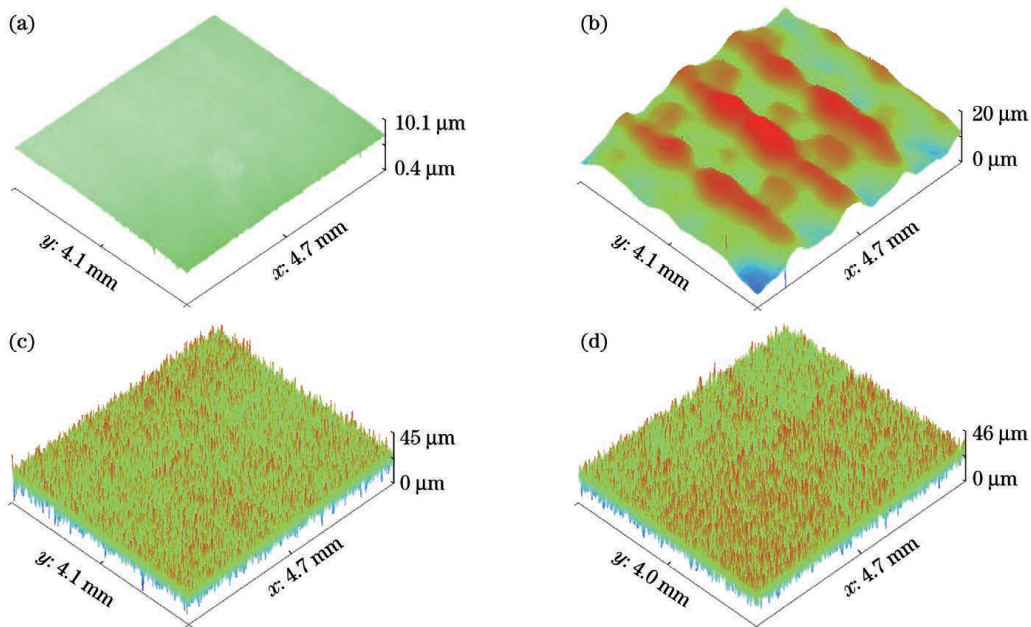


图 4 4 个试样的三维形貌。(a) Ti6Al4V; (b) Ti6Al4V-LSP; (c) Ti6Al4V-TiO₂; (d) Ti6Al4V-LSP-TiO₂
Fig. 4 Three-dimensional morphologies of four samples. (a) Ti6Al4V; (b) Ti6Al4V-LSP; (c) Ti6Al4V-TiO₂; (d) Ti6Al4V-LSP-TiO₂

表 1 4 个试样的表面粗糙度、显微硬度、附着力和残余应力

Table 1 Surface roughness, microhardness, adhesion force, and residual stress of four samples

Sample	$R_s / \mu\text{m}$	Microhardness /HV	Adhesion force /N	Residual stress /MPa
Ti6Al4V	0.5 ± 0.05	346 ± 8.5		-58.19 ± 10.17
Ti6Al4V-LSP	2.1 ± 0.1	397 ± 9.2		-348.32 ± 15.47
Ti6Al4V-TiO ₂	4.1 ± 0.12	89 ± 5.1	10.7 ± 0.6	
Ti6Al4V-LSP-TiO ₂	4.5 ± 0.15	101 ± 4.2	12.6 ± 0.5	

3.2 TiO₂ 纳米管表面的微观形貌

Ti6Al4V-TiO₂ 和 Ti6Al4V-LSP-TiO₂ 样品上 TiO₂ 纳米管层的表面形貌和横截面形貌如图 5 所示。由图 5 可以看出: 两种材料表面均形成了均匀排列的 TiO₂ 纳米管层, 纳米管管口呈圆形或椭圆形, 管壁清晰完整; 然而, 纳米管的长度和管径存在

显著差异; 激光冲击强化后, 纳米管层的形貌结构较为良好, 纳米管的壁厚和长度增加, 纳米管排列规则均匀, 管口和管壁破碎较少, 更有利于改善接骨板表面的整体性能。笔者认为纳米管形貌改变一方面是因为激光冲击强化工艺产生了晶粒细化, 晶界增加, 在阳极氧化工艺的通电过程中晶界方向促进了

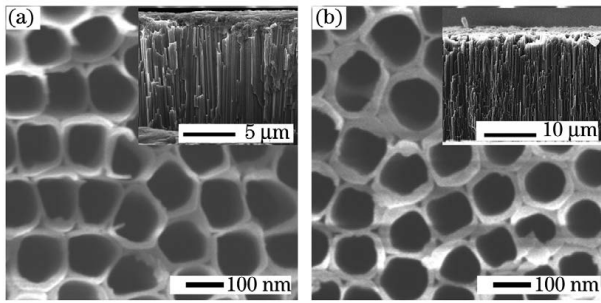


图 5 纳米管的表面和横截面形貌。(a) Ti6Al4V-TiO₂ ; (b) Ti6Al4V-LP-TiO₂

Fig. 5 Surface and cross-section morphologies of nanotubes. (a) Ti6Al4V-TiO₂ ; (b) Ti6Al4V-LSP-TiO₂

TiO₂ 纳米管的生长,使壁厚和长度增加;另一方面是因为表面冲击强化后,残余压应力增加(如表 1 所示),在通电过程中应力释放,诱发 TiO₂ 纳米管形成。同时,TiO₂ 纳米管固有的管状结构可以作为营养物质和蛋白质运输通道,有利于细胞的快速生长。

3.3 接触角

图 6 给出了 4 种试样表面上水滴的图片,可以测量出 Ti6Al4V、Ti6Al4V-LSP、Ti6Al4V-TiO₂ 和 Ti6Al4V-LSP-TiO₂ 样品的接触角,图中标注了接触角的数值。图 6(a)~(b)清楚地显示 Ti6Al4V 和 Ti6Al4V-LSP 试样表面上的水滴是半球形,接触角分别为 65.4°和 59.3°。由图 6(c)~(d)可以看出 Ti6Al4V-TiO₂ 和 Ti6Al4V-LSP-TiO₂ 试样表面的液滴变为弧形,接触角分别为 19.6°和 13.6°,这

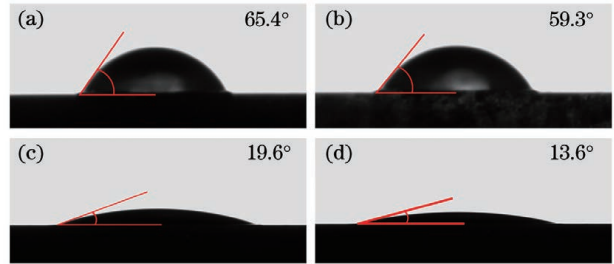


图 6 4 种试样表面的接触角。(a) Ti6Al4V; (b) Ti6Al4V-LSP; (c) Ti6Al4V-TiO₂ ; (d) Ti6Al4V-LSP-TiO₂

Fig. 6 Contact angle of four sample surfaces. (a) Ti6Al4V; (b) Ti6Al4V-LSP; (c) Ti6Al4V-TiO₂ ; (d) Ti6Al4V-LSP-TiO₂

表明骨板的亲水性得到改善。此外,根据文泽尔方程^[21],当接触角小于 90°时(根据接触角测试的结果),表面粗糙度的增加会使样品表面更亲水。激光冲击强化表面 TiO₂ 纳米管层的表面粗糙度更大,因此亲水性更好。据报道,骨板表面更高的亲水性有助于蛋白质的吸附和细胞黏附^[22],为骨折的愈合提供良好的营养供给。

3.4 显微结构和显微硬度分析

Ti6Al4V-LSP 试样的 HRTEM 图像如图 7 所示。从明场和暗场图像中可以看出晶粒内部形成了高密度且不均匀的位错积累和位错纠缠。位错缠结的数目较多,并产生了许多位错壁,这主要是因为激光能量分布不均匀,光斑的重叠率不同,造成了不同程度的塑性变形。图 7(c)~(d)为激光冲击强化样品 Ti6Al4V-LSP 表面纳米晶的高分辨率图像和选

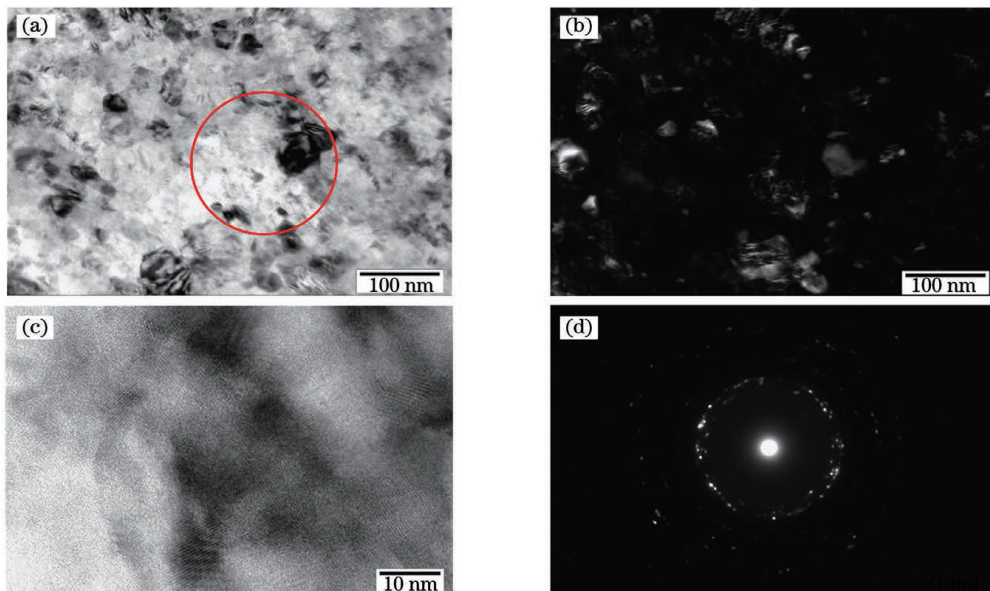


图 7 Ti6Al4V-LSP 试样的显微组织。(a)明场相;(b)暗场相;(c)高分辨率纳米晶;(d)选区电子衍射图

Fig. 7 Microstructures of Ti6Al4V-LSP sample. (a) Bright field image; (b) dark field image; (c) nanocrystalline at high resolution; (d) selected area electron diffraction (SAED) image

区电子衍射(SAED)图。从图 7(c)中可以看出,样品表面形成了一些晶界清晰的纳米晶,如图 7(c)中的黑色区域所示,但由于位错积累,一些纳米晶界不是很清楚。当施加力形成具有清晰边界的纳米晶时,位错将继续移动。从图 7(d)所示的 SAED 图中可以看出已经建立了多个同心绕射环,说明晶粒的细化程度较高,并且纳米晶具有更多的随机取向。

不同样品的显微硬度如表 1 所示,其中 Ti6Al4V-LSP、Ti6Al4V、Ti6Al4V-LSP-TiO₂、Ti6Al4V-TiO₂ 试样的显微硬度分别为(397±9.2), (346±8.5), (101±4.2), (89±5.1) HV。这表明,激光冲击强化增强了表面的硬度。硬度值是通过测量压头压下材料所产生的压痕来获得的。压痕的实质是材料在外力作用下发生的塑性变形。激光冲击强化使位错密度增加,晶粒细化。晶粒细化后,晶界增多,增强了晶粒间的结合力。位错密度的增大增加了位错运动的阻力,当金属再次塑性变形时,位错运动的阻力增大。因此,硬度值在激光冲击强化之后会增加。阳极氧化后,试样表面的硬度降低,这是因为阳极氧化后,在接骨板表面分布了一层 TiO₂ 纳米管层;该层是多管中空排列而成的,导致金刚石压头与试样的有效接触面积减小,所以试样实际承受载荷的能力降低。Ti6Al4V-LSP-TiO₂ 试样的管壁较厚,增大了有效支撑面积,所以硬度高于 Ti6Al4V-TiO₂ 试样。综上,激光冲击强化+阳极氧化的试样既能提供接骨板材料所需的强度,又可以改善其表面硬度过高的缺点,减少了接骨板对骨膜的损伤。

3.5 附着力

表 1 列出了 Ti6Al4V-TiO₂ 和 Ti6Al4V-LSP-TiO₂ 样品经划痕测试后得到的平均附着力。可以

看出, Ti6Al4V-LSP-TiO₂ 和 Ti6Al4V-TiO₂ 样品中纳米管层与基体的附着力分别(12.6±0.5) N 和 (10.7±0.6) N,前者比后者提高了 17.7%。这可能是因为 Ti6Al4V-LSP-TiO₂ 试样的纳米管层具有更致密的表面和较大的管厚,这种具有更大管厚的纳米管层具有更低的应力集中,从而进一步增大了附着力。纳米管层与基体的附着力越大,抵抗外界破坏的能力就越强,从而越有利于纳米管层在接骨板上的长期存在。附着力的典型测量曲线如图 8 所示。当施加的载荷超过涂层与基体的附着力时,涂层被划破,声信号和摩擦力同时发生剧烈波动,此时的载荷为涂层与基体附着力的临界载荷。

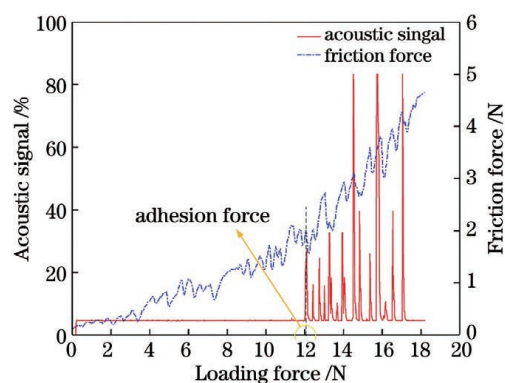


图 8 附着力的典型测量曲线

Fig. 8 Typical measurement curves of adhesion force

3.6 摩擦磨损特性

3.6.1 摩擦因数与磨损量

图 9 为 4 种试样在模拟体液环境中的摩擦因数曲线,图 10(a)为 4 种试样的平均摩擦因数。如图 10(a)所示,在模拟体液环境中, Ti6Al4V、Ti6Al4V-LSP、Ti6Al4V-TiO₂ 和 Ti6Al4V-LSP-

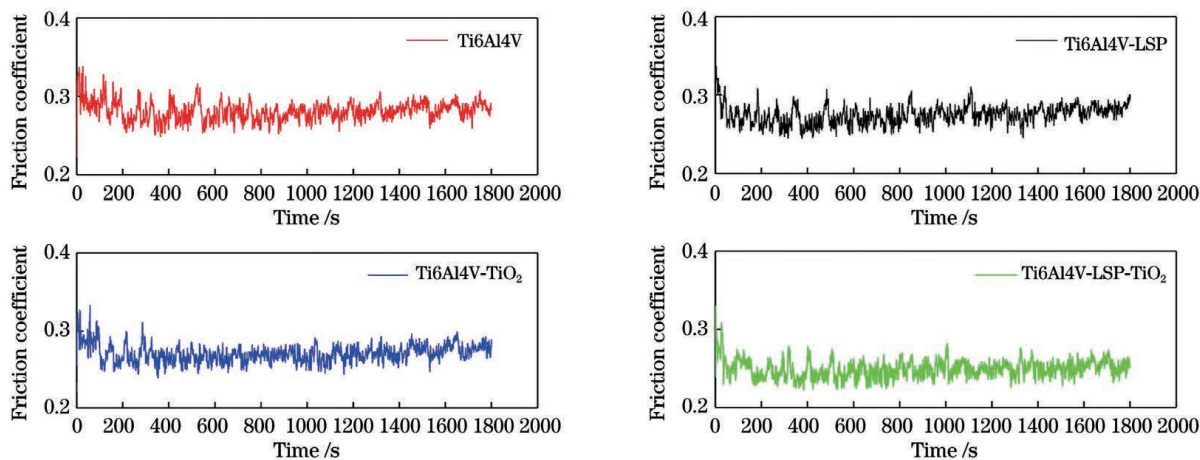


图 9 4 种试样摩擦因数随时间的变化曲线

Fig. 9 Variations of friction coefficient of four samples with time

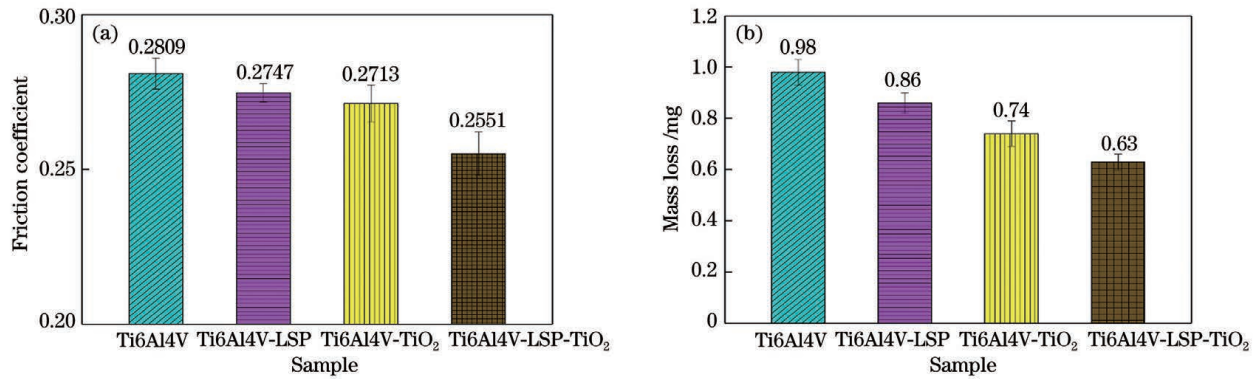


图 10 摩擦磨损试验结果。(a)平均摩擦因数；(b)平均磨损量

Fig. 10 Friction and wear test results. (a) Average friction coefficient; (b) average mass loss

TiO₂ 试样的平均摩擦因数分别为 0.2809、0.2747、0.2713 和 0.2551。可见,阳极氧化改性后试样的平均摩擦因数均比未阳极氧化的试样低,且 Ti6Al4V-LSP-TiO₂ 试样的摩擦因数最低。这是因为纳米管层在负载下会被压实到接骨板的表面,较厚纳米管层的压实膜也会更厚,因此可以提供更紧凑的结构,从而更好地保护衬底免受磨损或摩擦。为了进一步表征试样的耐磨性,计算了试样的质量损失,结果如图 10 (b) 所示。可见, Ti6Al4V、Ti6Al4V-LSP、Ti6Al4V-TiO₂ 和 Ti6Al4V-LSP-TiO₂ 试样的平均磨损量分别为 0.98、0.86、0.74、0.63 mg, Ti6Al4V-LSP-TiO₂ 试样的磨损量最小。这是因为磨损前期

TiO₂ 纳米管层对基体起到了保护作用;磨损中期 TiO₂ 纳米管层磨损后脱落的磨屑逐渐增加,在对磨件和试样表面之间滚动或者滑行,使磨损加剧,基体逐渐露出;磨损后期对磨球与激光冲击强化表面完全接触,此时激光冲击强化后试样表面硬度的提升成为影响耐磨性的主要因素。这说明激光冲击强化表面的 TiO₂ 纳米管层改善了钛合金接骨板的耐磨性能。

3.6.2 磨损形貌和磨损机理分析

图 11 是试样表面磨损后的微观形貌图。如图 11(a)~(b) 所示, Ti6Al4V 和 Ti6Al4V-LSP 试样磨损表面存在平行于试样滑动方向的犁沟、因黏

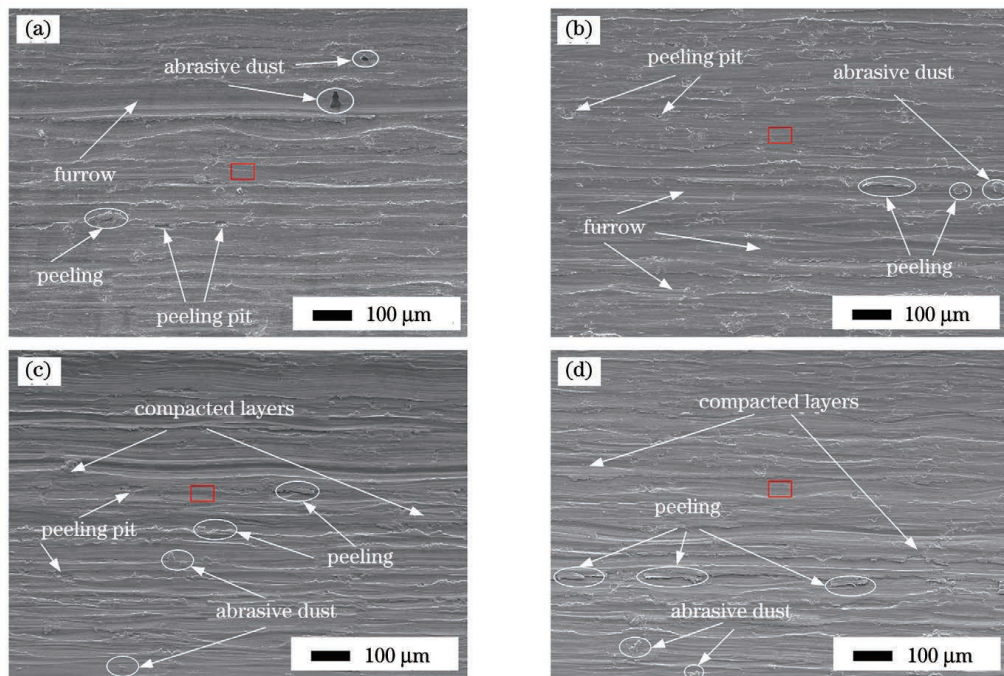


图 11 4 种试样的磨损形貌(方框区域为元素扫描区域)。(a) Ti6Al4V; (b) Ti6Al4V-LSP; (c) Ti6Al4V-TiO₂; (d) Ti6Al4V-LSP-TiO₂

Fig. 11 Wear morphologies of four kinds of samples (areas within the red box are scanned for elements). (a) Ti6Al4V; (b) Ti6Al4V-LSP; (c) Ti6Al4V-TiO₂; (d) Ti6Al4V-LSP-TiO₂

着剥落形成的剥落坑和裂纹,以及磨屑堆积现象。同时,在表 2 所示的 EDS 分析结果中可以看出 Ti6Al4V-LSP 试样表面的 Fe、O 元素含量均低于 Ti6Al4V 试样,这意味着激光冲击强化提高了

Ti6Al4V 的抗氧化磨损和抗黏着磨损的能力。上述磨损特征表明, Ti6Al4V 和 Ti6Al4V-LSP 试样的磨损机理为磨粒磨损、疲劳磨损、黏着磨损和氧化磨损同时存在的混合磨损。

表 2 各试样磨损表面的 EDS 分析

Table 2 EDS analysis of wear surface of each sample

Sample	Mass fraction of element / %						
	Ti	O	Al	V	Fe	Ca	P
Ti6Al4V	68.8	17.6	5.6	3.9	4.1		
Ti6Al4V-LSP	73.7	14.4	5.3	3.8	2.8		
Ti6Al4V-TiO ₂	75.0	12.3	5.9	4.1	1.5	0.8	0.4
Ti6Al4V-LSP-TiO ₂	78.5	9.6	5.7	3.6	0.7	1.3	0.6

由图 11(c)~(d)可以看出,阳极氧化改性试样的磨损形貌具有相似性,磨损表面均存在大量的塑性变形层、短而浅的犁沟、剥落坑和分散的磨屑。这一现象的原因可以从图 12 所示的 TiO₂ 纳米管层试样的摩擦磨损过程进行解释。如图 12(a)所示,在轴向载荷 F_N 的作用下,与对磨球接触的 TiO₂ 纳米管首先发生变形、破裂和脱落,并形成不规则形状的磨屑。随着摩擦副间磨屑的增多,磨屑中的硬质氧化物微粒参与到摩擦中,从而形成对磨球、试样和磨粒间的三体磨损,促进材料表面发生磨粒磨损。磨屑中的松软粉末黏附在试样表面并被压实,发生硬化,形成塑性变形层,起到保护基体的作用,如图 12(b)所示。最后,随着摩擦磨损的不断进行,纳

米管层完全脱落,导致钛合金基体裸露。流动的模拟体液能够吸收接触表面产生的摩擦热并使其快速降温;同时,动压润滑效应产生的反作用力在一定程度上减小了基体表面的法向压力,进而改善了试样表面的耐磨性能,如图 12(c)所示。TiO₂ 纳米管层具有亲水性,因此模拟体液易渗入纳米管层中,起到减小磨损的作用。Ti6Al4V-LSP-TiO₂ 试样的磨损形貌较好,这是因为经过激光冲击强化的表面的纳米管层更厚,附着力更强,亲水性更好,因此在整体上提高了 Ti6Al4V-LSP-TiO₂ 试样的耐磨性。综上分析,具有 TiO₂ 纳米管层的试样的磨损机理为磨粒磨损、疲劳磨损和黏着磨损同时存在的混合磨损。

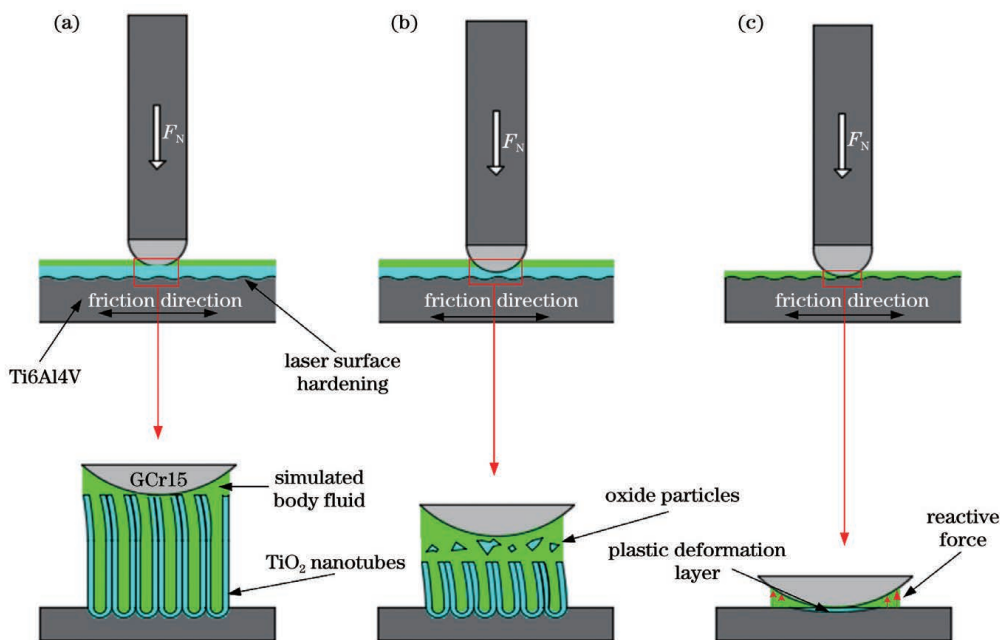


图 12 TiO₂ 纳米管样品在模拟体液中的磨损过程示意图

Fig. 12 Schematics of wear process of TiO₂ nanotube sample in simulated body fluid

另外,从表 2 中可以发现,在纳米管层试样的磨损表面上检测出了 Ca 和 P 元素,这两种元素是渗入到 TiO₂ 纳米管层中的模拟体液中的离子。Ca 和 P 元素是羟基磷酸钙的主要组成元素,Ti6Al4V-LSP-TiO₂ 试样表面的 Ca 和 P 元素含量高于 Ti6Al4V-TiO₂ 试样,在一定程度上说明了 Ti6Al4V-LSP-TiO₂ 试样表面的纳米管对羟基磷石灰成核能力的促进作用高于 Ti6Al4V-TiO₂ 试样。

4 结 论

本文通过激光冲击强化法对 Ti6Al4V 接骨板表面进行改性,并通过阳极氧化法在改性后的表面上制备了 TiO₂ 纳米管层,对改性前后表面的性能、微观组织及摩擦磨损性能进行了研究。研究结果表明:Ti6Al4V 表面经激光冲击强化后出现了塑性变形,晶粒细化,表面的显微硬度和耐磨性提高。激光冲击强化表面制备的 TiO₂ 纳米管层的厚度增加,管壁加粗,表面显微硬度降低(可以减少骨骼与接骨板表面接触处骨膜的损伤),表面粗糙度增加(有利于内固定系统的初始稳定性)。TiO₂ 纳米管层与激光冲击强化表面的附着力比其与基体的提高了 17.7%,TiO₂ 纳米管层较高的亲水性改善了润滑状态,是磨损量和摩擦因数降低的原因之一。具有 TiO₂ 纳米管层的试样的磨损机理为磨粒磨损、疲劳磨损和黏着磨损同时存在的混合磨损。

参 考 文 献

- [1] Sun Q, Li F, Wu L, et al. Comparison of the effects of bone splint external fixation and surgical internal fixation in the treatment of senile osteoporotic distal radius fractures[J]. *Journal of Medical Information*, 2021, 34(10): 128-130.
孙强, 李峰, 伍亮, 等. 正骨夹板外固定和手术内固定治疗高龄骨质疏松性桡骨远端骨折的效果比较[J]. *医学信息*, 2021, 34(10): 128-130.
- [2] Voggenreiter G, Leiting S, Brauer H, et al. Immuno-inflammatory tissue reaction to stainless-steel and titanium plates used for internal fixation of long bones[J]. *Biomaterials*, 2003, 24(2): 247-254.
- [3] Guo J M, Liang J L, Shen H T, et al. Preparation methods and application progress of biomedical titanium alloy materials[J]. *Hot Working Technology*, 2021, 50(20): 30-34.
郭佳明, 梁精龙, 沈海涛, 等. 生物医用钛合金材料制备方法及应用进展[J]. *热加工工艺*, 2021, 50(20): 30-34.
- [4] Das K, Bose S, Bandyopadhyay A. Surface modifications and cell-materials interactions with anodized Ti[J]. *Acta Biomaterialia*, 2007, 3(4): 573-585.
- [5] Sul Y T. The significance of the surface properties of oxidized titanium to the bone response: special emphasis on potential biochemical bonding of oxidized titanium implant[J]. *Biomaterials*, 2003, 24(22): 3893-3907.
- [6] Yang X Y, Hutchinson C R. Corrosion-wear of β -Ti alloy TMZF (Ti-12Mo-6Zr-2Fe) in simulated body fluid[J]. *Acta Biomaterialia*, 2016, 42: 429-439.
- [7] Fleck C, Eifler D. Corrosion, fatigue and corrosion fatigue behaviour of metal implant materials, especially titanium alloys[J]. *International Journal of Fatigue*, 2010, 32(6): 929-935.
- [8] Att W, Hori N, Takeuchi M, et al. Time-dependent degradation of titanium osteoconductivity: an implication of biological aging of implant materials[J]. *Biomaterials*, 2009, 30(29): 5352-5363.
- [9] Besinis A, Hadi S D, Le H R, et al. Antibacterial activity and biofilm inhibition by surface modified titanium alloy medical implants following application of silver, titanium dioxide and hydroxyapatite nanocoatings[J]. *Nanotoxicology*, 2017, 11(3): 327-338.
- [10] Patel S S, Aruni W, Inceoglu S, et al. A comparison of *Staphylococcus aureus* biofilm formation on cobalt-chrome and titanium-alloy spinal implants[J]. *Journal of Clinical Neuroscience*, 2016, 31: 219-223.
- [11] Fan X P, Feng B, Liu Z Y, et al. Fabrication of TiO₂ nanotubes on porous titanium scaffold and biocompatibility evaluation *in vitro* and *in vivo* [J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2012, 100(12): 3422-3427.
- [12] Bjursten L M, Rasmusson L, Oh S, et al. Titanium dioxide nanotubes enhance bone bonding *in vivo* [J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2010, 92(3): 1218-1224.
- [13] Crawford G A, Chawla N, Das K, et al. Microstructure and deformation behavior of biocompatible TiO₂ nanotubes on titanium substrate [J]. *Acta Biomaterialia*, 2007, 3(3): 359-367.
- [14] Wang Y, Li C L, Yang H, et al. The growth of anti-friction and wear-resistance TiO₂ nanotube arrays driven by residual stress[J]. *Tribology International*, 2021, 154: 106736.
- [15] Sun R J, Zhu Y, Li L H, et al. Effect of laser shock peening on microstructure and residual stress of wire-arc additive manufactured 2319 aluminum alloy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(1): 011413.

- 孙汝剑, 朱颖, 李刘合, 等. 激光冲击强化对电弧增材 2319 铝合金微观组织及残余应力的影响[J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(1): 011413.
- [16] Liu Y P, Shi Z J, Zhao Y Z, et al. Cut-off value of detail fatigue rated strength of TC4 titanium alloy with compound strengthening treatment by laser shock peening and shot peening[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(5): 0502006.
- 刘亚鹏, 史志俊, 赵一昭, 等. 激光冲击与喷丸复合强化对 TC4 钛合金细节疲劳额定强度截止值 DFR_{cutoff} 的影响[J]. 中国激光, 2020, 47(5): 0502006.
- [17] Wang H, Huang Y H, Zhang W W, et al. Experimental study of tensile and wear resistance properties of ZK60 magnesium alloy treated by laser shock peening[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2016, 53(10): 101406.
- 王浩, 黄亿辉, 张文武, 等. 激光冲击强化 ZK60 镁合金拉伸和耐磨性能实验研究[J]. 激光与光电子学进展, 2016, 53(10): 101406.
- [18] Dai F Z, Geng J, Tan W S, et al. Friction and wear on laser textured Ti6Al4V surface subjected to laser shock peening with contacting foil[J]. Optics & Laser Technology, 2018, 103: 142-150.
- [19] Zhou J Z, Sun Y J, Huang S, et al. Effect of laser peening on friction and wear behavior of medical Ti6Al4V alloy[J]. Optics & Laser Technology, 2019, 109: 263-269.
- [20] Wu S X, Wang S R, Liu W T, et al. Microstructure and properties of TiO₂ nanotube coatings on bone plate surface fabrication by anodic oxidation[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 374: 362-373.
- [21] Sarkar A, Kietzig A M. General equation of wettability: a tool to calculate the contact angle for a rough surface[J]. Chemical Physics Letters, 2013, 574: 106-111.
- [22] Alfarsi M A, Hamlet S M, Ivanovski S. Titanium surface hydrophilicity enhances platelet activation[J]. Dental Materials Journal, 2014, 33(6): 749-756.

Effect of Laser Shock Peening on Surface Modification and Tribological Properties of Ti6Al4V Titanium Alloy Bone Plates

Li Jinkun, Wang Shouren^{*}, Wang Gaoqi, Yang Xuefeng, Yang Liying
School of Mechanical Engineering, University of Jinan, Jinan, Shandong 250022, China

Abstract

Objective At present, fractures are treated via internal fixation. Titanium alloy (Ti6Al4V) is the primary internal fixation material, which has the advantages of good histocompatibility, biomechanics, and clinical requirements. However, titanium alloy has poor wear resistance and a lack of bioactivity in physiological environments and loading conditions, resulting in clinical orthopedic surgery failure. Researchers both at home and abroad have conducted extensive research on the surface modification of Ti6Al4V bone plates. Because of the advantages of simple process, low cost, and controllable film morphology, the *in-situ* formation of TiO₂ nanotube layer by anodic oxidation has become an effective method for surface modification of titanium alloy bone plate. During the test, however, the author discovered that there was weak adhesion between the TiO₂ nanotube layer and the substrate, and it was easy to fall off during use. It is still unclear how to improve the adhesion of the TiO₂ nanotube layer and achieve morphology control of the nanotube array. In this paper, the surface of the Ti6Al4V bone plate was modified by laser shock peening technology, and the TiO₂ nanotube film was prepared on the modified surface by anodic oxidation method. The mechanism of modification was investigated, and the tribological properties of the bone plate surface were analyzed and evaluated using friction and wear tests, to guide the clinical application of medical materials.

Methods Ti6Al4V alloy was used in this study. First, the surface of the Ti6Al4V bone plate was modified using laser shock peening, and then anodic oxidation was used to create the TiO₂ nanotube layer on the modified surface. The white light interferometer was then used to measure the surface roughness and profile of the samples before and after surface modification. The surface morphology of the samples was observed by field emission scanning electron microscope. A high-resolution transmission electron microscope was used to examine the surface microstructure. All samples' microhardness was measured using a Vickers hardness tester. A PROTO residual micro-zone stress tester was used to measure the surface residual stresses of the specimens before and after laser shock processing. The static

water contact angle between pure water and sample surface was measured by contact angle tester. A multifunctional material surface performance tester was used to determine the critical load of adhesion between the TiO_2 nanotube layer and the substrate. Finally, the samples' wear resistance was evaluated using the MFT-5000 friction and wear tester.

Results and Discussions The results showed that the wall thickness and length of the nanotubes prepared by laser shock peening were increased; the arrangement was regular and uniform. The nozzle and wall were less broken, which improved the overall performance of the plate surface (Fig. 5). The roughness value of the nanotube layer on the laser shock peening surface increased (Table 1), while the contact angle decreased (Fig. 6), promoting cell proliferation and adhesion. The laser shock peening sample had a higher degree of surface grain refinement, and the nanocrystals had more random crystal orientation (Fig. 7). Grain refinement increased surface hardness. The adhesion between the TiO_2 nanotube layer and the laser shock peening surface was improved, and the ability to resist external damage was enhanced, both of which contributed to the nanotube layer's long-term survival on the bone plate (Fig. 8). The friction coefficient and wear mass of the TiO_2 nanotube layer reinforced by laser shock were the smallest (Fig. 10). Its wear mechanism was mixed abrasive wear, fatigue wear and adhesive wear, which existed at the same time, showing good wear resistance (Fig. 11).

Conclusions In this study, TiO_2 nanotube layers were prepared by anodic oxidation on the Ti6Al4V laser shock peening surface. Under simulated body fluid conditions, the surface properties, microstructure, and friction and wear properties were studied. The results showed that the surface of Ti6Al4V had plastic deformation after laser shock peening, and grain refinement improved the surface's microhardness and wear resistance. The length of TiO_2 nanotubes prepared by laser shock peening increased, the wall of TiO_2 nanotubes became thicker, the microhardness of the surface decreased, and the surface roughness increased. The TiO_2 nanotube layer's adhesion to the laser shock peening surface increased by 17.7% compared to the substrate. The higher hydrophilicity of the TiO_2 nanotube layer improved lubrication, which contributed to a decrease in wear mass and friction coefficient. The wear mechanism was a combination of abrasive wear, fatigue wear, and adhesive wear.

Key words laser technique; laser shock peening; anodic oxidation; TiO_2 nanotube layer; bone plate; friction and wear