

超高分子量聚乙烯表面沉积类金刚石膜的摩擦磨损性能*

孙彦敏, 王庆良, 张磊, 沈涵

(中国矿业大学 材料科学与工程学院, 江苏 徐州 221116)

摘要: 利用射频等离子体增强化学气相沉积 (RF-PECVD) 技术在超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 表面制备类金刚石 (DLC) 膜, 用激光拉曼 (Raman) 光谱仪和扫描电子显微镜 (SEM) 分析了 DLC 膜的形貌及结构特征, 纳米硬度法测定 DLC 膜的纳米硬度。并在 UMT-II 型摩擦磨损试验机上评价了 DLC 膜在牛血清溶液润滑条件下的摩擦磨损性能。结果表明, UHMWPE 表面制备的 DLC 膜具有典型类金刚石薄膜的 Raman 光谱特征, 属含氢 a-C:H 膜。表面沉积 DLC 膜可有效提高 UHMWPE 的表面硬度, 改善表面润湿性能。25 %牛血清润滑条件下, DLC 膜 UHMWPE 的摩擦因数有所升高, 但磨损率则有明显下降。UHMWPE 磨损表面存在严重的犁削磨损和塑性变形, DLC 膜磨损表面主要以剥层磨损为主。

关键词: UHMWPE; 类金刚石薄膜; 等离子体增强化学气相沉积; 摩擦磨损

中图分类号: TQ 31; O484

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2010)06-0045-06

Tribological Properties of DLC Coating on Surface of Ultra-high Molecular Weight Polyethylene

SUN Yan-min, WANG Qing-liang, ZHANG Lei, SHEN Han

(School of Material Science and Engineering, China University of Mining & Technology, Xuzhou Jiangsu 221116)

Abstract: Diamond-like carbon (DLC) film was deposited on surface of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) by radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (RF-PECVD). The surface morphology and micro-structure of the DLC film were characterized with Raman spectrometer and SEM. Nano-hardness was measured by nano-indenter tests. The friction and wear properties of DLC film were investigated on an UMT-II friction and wear tester under bovine serum lubrication. The experimental results showed that DLC film deposited on UHMWPE revealed the typical spectral characteristics of diamond-like carbon films, which was an a-C:H film containing H element. DLC film can effectively improve the surface hardness and wetting properties of UHMWPE. Under the lubrication of 25 % bovine serum solution, the coefficient of friction of DLC/UHMWPE had been increased slightly. But, the wear rate reduced significantly compared with untreated UHMWPE. Serious plowing wear and plastic deformation were found on worn surface of UHMWPE. The peeling-off wear was the main mechanism for DLC/UHMWPE.

Key words: UHMWPE; diamond-like carbon; RF-PECVD; friction and wear

0 引言

超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 材料用于人工关节置换术已有 40 多年的历史, 但由于 UHMWPE 假体磨损产生的磨损颗粒而引起的局部界面骨溶解, 是直接导致假体松动, 造成人工关节置换失败的主要原因。就目前关节材料的研发而

言, 尚不能完好地解决 UHMWPE 的磨损问题^[1,2]。

虽然临床使用了全陶瓷和全金属人工关节假体, 但 UHMWPE 关节组合具有成本低、制备技术成熟和植入初期稳定等优势, 依然是临床普遍使用的假体。因此, 提高 UHMWPE 的耐磨性能并减少磨损颗粒的产生, 已成为材料学和临床医学共同面临的挑战之一。目前国内外学者就解决 UHMWPE 使用中的磨损问题进行了大量试验研究, 一方面是对 UHMWPE 进行表面改性, 如辐射交联和离子注入。交联 UHMWPE 已应用于临床全髋关节置换,

收稿日期: 2010-06-25; 修回日期: 2010-09-02

基金项目: *清华大学摩擦学国家重点实验室开放基金资助项目 (SKLTKF08A01)

作者简介: 孙彦敏(1986—), 女(汉), 山东聊城人, 硕士研究生。

但存在交联过程的氧化和脆化问题,有学者研究指出交联UHMWPE的体外试验磨损率也没有明显降低^[3,4]。离子注入层深度有限(注入能量50~100 keV时,层厚约0.1~0.2 μm)而限制了其实际应用^[5]。另一方面是填充改性,通过提高承载能力和蠕变抗力,降低磨损。由于填充改性会降低某些重要力学性能,如拉伸强度、抗冲击强度和断裂伸长率等,而更多地应用于工业领域,生物医用领域尚有许多问题需要解决^[6]。

类金刚石膜(Diamond-like carbon,简称DLC),是一种含有金刚石结构(sp^3)的非晶碳膜,具有良好的生物相容性、高的硬度和优异的耐磨性能,作为耐磨涂层用于关节金属材料的表面改性已有广泛研究^[7-9]。有研究报道指出,表面沉积DLC膜的金属关节材料并不能有效降低金属与UHMWPE副中UHMWPE的磨损,因为相对于DLC膜金属摩擦副,UHMWPE依然属于软体材料^[10]。目前已有多种技术应用于聚合物表面沉积DLC膜,沉积后聚合物的抗磨损性能、耐化学腐蚀性能及润湿性等都有明显改善^[11-14]。射频等离子体增强化学气相沉积(RF-PECVD)技术,具有低温生长、高沉积速率、大面积生长和沉积过程易于控制的优点,可在较低温度下在UHMWPE材料沉积DLC膜。Hoshida等^[15]报道了RF-PECVD法在HDPE基体沉积DLC膜的结构特征及力学性能,Reisel等^[16]探讨了沉积工艺对DLC膜结构的影响,为UHMWPE基体沉积DLC膜提供了可靠地技术支持。利用RF-PECVD技术,以 CH_4 和 H_2 为碳源,在UHMWPE表面沉积了DLC(a-C:H)膜,对DLC膜的组织结构特征进行了研究,考察了牛血清溶液润滑条件下的摩擦磨损性能。

1 试验部分

1.1 材料及试样制备

试验选用的超高分子量聚乙烯材料为市售医用反应粉体,分子量为 5.4×10^6 g/mol,粉体颗粒的平均尺寸约为157 μm ,比表面积约为16.53 m^2/kg 。将干燥后的UHMWPE粉体在真空热压烧结炉中模压成厚度15 mm的板材,模压温度为200 $^\circ\text{C}$,压力为10 MPa,真空度低于 3.0×10^{-2} MPa。试验样品成尺寸为20 mm $\times$ 10 mm $\times$ 15 mm,所有样品表面打磨并抛光,表面粗糙度 $R_a \leq 0.2$ μm ,酒精溶液超声清洗20 min,干燥后备用。

DLC膜沉积设备采用13.56 MHz的射频辉光放电等离子体(RF-PECVD)沉积台。沉积DLC膜前,先用氢气预处理样品5 min,气体压力40 Pa,射频功率350 W,温度65 $^\circ\text{C}$,去除样品表面污染并活化表面。沉积条件为:甲烷和氢气的体积比为1:3,沉积室压力为10 Pa,射频功率为500 W,基体沉积温度为65 $^\circ\text{C}$,沉积时间为30 min。采用T64000型激光Raman光谱仪分析DLC膜结构,激光波长514.5 nm,光谱测量范围设定为1 000~1 800 cm^{-1} ,步长2 cm^{-1} ,光斑尺寸1 μm ,能量5 mW。

1.2 试验方法

在UMT-II型微摩擦磨损试验机上评价样品的摩擦磨损性能,摩擦副采用球面接触,往复运动模式。球试样采用直径为4 mm的316 L不锈钢球,表面粗糙度低于0.02 μm ,试验前将不锈钢球超声波酒精清洗后真空干燥4 h。润滑条件为25 %的牛血清溶液,施加载荷2 N,6 N,速度5 mm/s,往复行程10 mm,试验温度为常温,每种试样试验3次,磨损时间为4 h,磨损率的计算见参考文献[6]。

扫描电镜(S3000, Hitachi Co.)观察DLC膜形貌及厚度,T 64000型激光Raman光谱仪分析DLC膜组织结构特征,粗糙度仪(T 1000)测定样品的表面粗糙度,JC 2000B静滴接触角测量仪评价沉积DLC膜前后样品的润湿性能,液体介质为蒸馏水。原子力纳米力学测试系统(美国海斯顿仪器公司生产)采用Berkovich金刚石压头测量DLC膜的纳米硬度。

2 结果与讨论

2.1 DLC膜的组织与结构

图1(a)给出了DLC膜的表面形貌特征。可以看到,UHMWPE沉积DLC膜后,表面出现均匀排列、相对致密的类似花瓣状形貌特征,这是聚合物机体表面沉积DLC膜的共有特征,与文献试验结果相一致^[17]。这种形貌特征源于DLC膜的表面应力和UHMWPE低的弹性模量等,真空条件下沉积DLC膜时,离子对基体表面的轰击使得DLC膜存在较大的压应力,膜与基体之间弹性模量以及热膨胀系数等的不匹配造成内应力,加上冷却时收缩率的不同,直接导致了UHMWPE表面沉积DLC膜的花瓣状褶皱特征。表面形貌的变化直接影响到UHMWPE的表面粗糙度,沉积DLC膜的粗糙度升高到0.6 μm 。图1(b)示出了DLC膜的断面SEM图片,可以看出沉积DLC膜的平均厚度约为8 μm 。

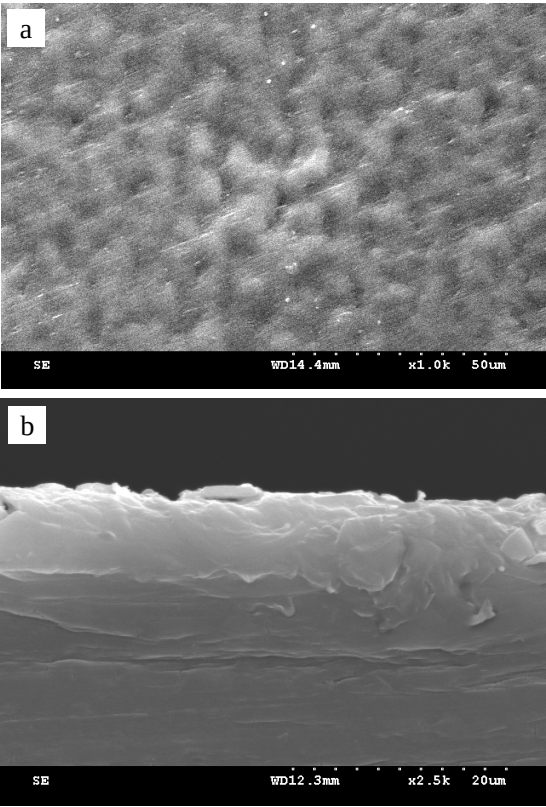


图 1 DLC 膜的表面(a)和断面形貌(b)
Fig.1 SEM image of the surface (a) and cross-section of DLC film (b)

典型DLC膜的Raman光谱在 $1\ 100\sim1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 间有一个宽峰，其中 $1\ 300\sim1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 处有一较弱的肩峰 (D峰)， $1\ 500\sim1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 处有一较强肩峰 (G峰)，分别对应于DLC膜的金 刚石键 (sp^3) 和石墨键 (sp^2)。图 2 为DLC膜的拉曼光谱分析结果，D峰所处的位置在 $1\ 387\ \text{cm}^{-1}$ 左右，G峰在 $1\ 594\ \text{cm}^{-1}$ 左右，呈现出类金刚石膜的Raman光谱特征，该DLC

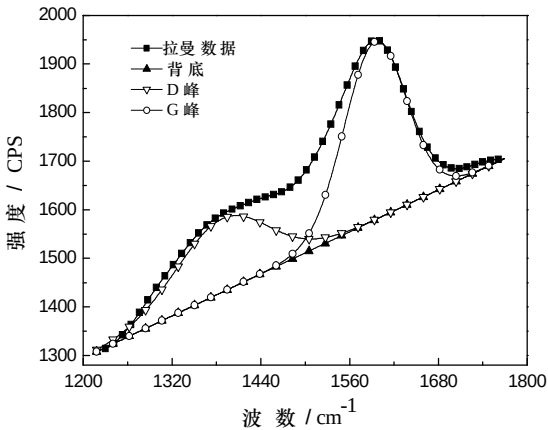


图 2 DLC 膜拉曼光谱图谱
Fig.2 Raman spectrum of DLC film

膜为含氢a-C:H膜，H源于反应气体和聚合物表面的分解^[18]。DLC膜的性质主要由 sp^2 和 sp^3 杂化C-C键的相对含量决定， sp^3 键含量越高，膜层越坚硬致密，宏观性质上更接近金刚石。Raman 光谱无法直接测量 sp^3 键含量，常通过计算D峰和G峰的强度比来判断 sp^2 和 sp^3 比值的变化。利用谱峰解叠方法，对Raman 谱进行高斯拟合，得到谱线的D和G两峰的积分强度之比 I_D/I_G 为0.6，说明薄膜中存在相当比例的 sp^3 键，直接导致UHMWPE基体表面硬度的提高，与硬度分析结果相一致。

2.2 DLC 膜的表面性能

UHMWPE的硬度为96 MPa，图 3 为原位纳米力学测试系统测得的沉积DLC膜后试样的加载卸载曲线，其纳米硬度值为12.1 GPa（如表1），表面硬度明显提高，DLC膜起到一种硬质的保护涂层的作用。表面硬度的提高与DLC膜的形成密切相关，射频辉光放电使 CH_4 和 H_2 分解，形成较高能量的等离子体，大量等离子体在UHMWPE基体表面沉积并形成致密的、高硬度的DLC膜，提高了UHMWPE表面硬度^[19]。

生物材料的表面润湿性是评价生物材料的一个重要标准，它不仅影响到体液-材料界面的快速形成，而且与之后的蛋白吸附，细胞黏附生长以及生物相容性密切相关。超高分子量聚乙烯是非极性

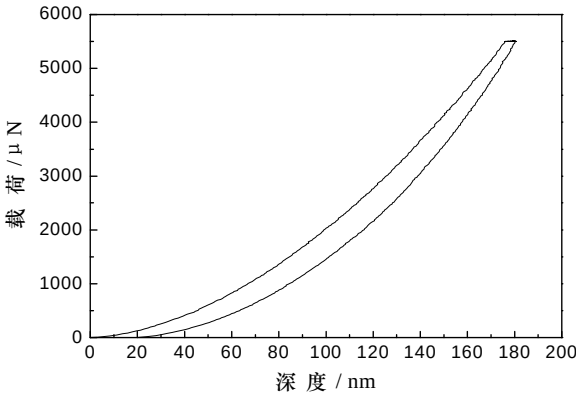


图 3 纳米硬度加载卸载曲线
Fig.3 Load-on and load-off curved drawing of nano-hardness test

表 1 DLC 膜的表面纳米硬度
Table 1 Nano-hardness of the surface of DLC film

最大深度 / nm	最大载荷 / μN	纳米硬度 /GPa	弹性模量/ GPa
180.7	5499.11	12.1	89.1

材料,改善表面润湿性可以克服其疏水性导致的相容性不良等问题。另外材料表面的润湿性与表面粗糙度有关,因此为比较DLC膜沉积前后UHMWPE润湿角大小,先进行抛光处理,使表面粗糙度一致。图4为沉积DLC膜后润湿性的测试结果,可以看出,UHMWPE的润湿接触角从 105° 下降到 89° ,表面的润湿性有明显改善。沉积DLC膜过程中,C和H轰击UHMWPE基体表面,形成C-H相DLC膜,C-H碳相成分会增加表面的界面张力,提高润湿性能。同时H以-OH和-COOH等极性基团的形式存在,增加了与极性液体之间的相互作用和润湿性能。

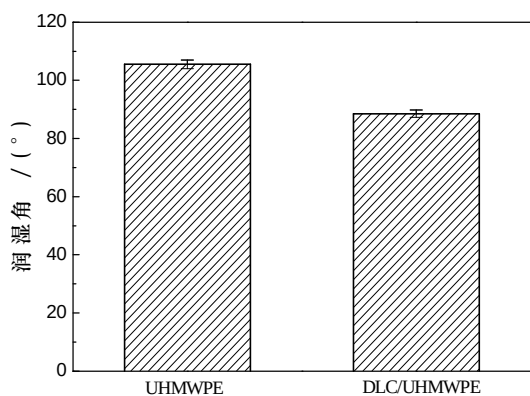


图4 沉积DLC膜前后的润湿角

Fig.4 Wettability of UHMWPE and DLC/ UHMWPE

2.3 摩擦磨损性能

图5(a)为牛血清溶液润滑条件下,DLC膜沉积前后UHMWPE在不同载荷下的摩擦因数试验结果。摩擦初始阶段,DLC沉积后的UHMWPE在不同载荷下的摩擦因数都有一定的波动,主要是材料表面与摩擦副之间处于磨合期,由于润湿条件和界面的影响,摩擦因数较大并出现波动。当摩擦行程超过5 000 s后,二者的摩擦因数基本趋于稳定,分别为0.15和0.13左右。UHMWPE基体弹性模量低,当载荷增大时,DLC薄膜受基体的影响较大,不锈钢球与表面的实际接触面积增大,同时伴随大的平面弯曲和高的拉应力,使硬质的DLC薄膜层剥落,产生剥层磨损,导致其摩擦因数增大。同时可以看到,表面沉积DLC膜样品的摩擦因数略高于未处理UHMWPE样品,这主要与沉积DLC膜自身特性有关。DLC膜和UHMWPE基体的弹性模量有较大差异,冷却时收缩率不同,造成表面出现大量花瓣状褶皱,见图1(a),可能导致其摩擦因数增大。

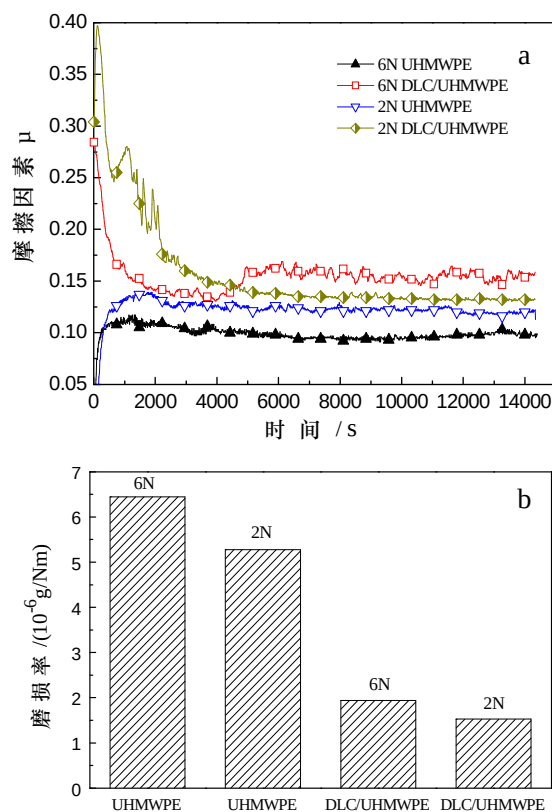


图5 DLC膜沉积前后UHMWPE摩擦因数(a)和磨损率(b)

Fig.5 Coefficient (a) and wear rate (b) of UHMWPE & DLC/UHMWPE

由此可见,基体材料特性及基体与膜之间的结合性等因素都会对摩擦因数产生重要的影响。另外,DLC沉积过程中刻蚀产生的自由基与等离子区的自由氢原子反应,造成形成薄膜的自由基减少,基体与薄膜间的键合力减弱,可能导致摩擦过程中DLC膜的剥落,致使摩擦因数有一定程度的升高。图5(b)所示为DLC沉积前后的UHMWPE在不同载荷下的磨损率测试结果。虽然DLC膜沉积的样品的摩擦因数高于UHMWPE,但磨损率却明显低于UHMWPE,说明表面沉积DLC膜提高了UHMWPE的抗磨损性能。

硬质与软质材料配副时,软质材料的磨损主要取决于其硬度,表面硬度的提高,可减小UHMWPE基体的塑性变形,降低硬质摩擦副表面微突体对摩擦接触面的犁削,提高UHMWPE基体的抗磨损性能。另外,在人工关节置换中,UHMWPE关节磨损产生的磨屑是引起组织反应和骨溶解的主要原因,DLC膜修饰的UHMWPE试样磨损后产生的碎屑是碳离子而非完全是UHMWPE碎屑^[20],因此通

过DLC表面改性将大大提高UHMWPE在人工关节置换方面的应用。

DLC膜沉积前后样品磨损形貌的SEM照片见图6。UHMWPE样品的磨损表面出现粗大犁沟,犁沟内可以观察到因犁削而产生的材料剥落,犁沟之间磨损区存在严重的塑性变形,部分区域出现明显褶皱。沉积DLC膜样品磨损表面没发现明显犁痕,但呈现出片状翘起和脱落,局部可观察到细小裂纹。虽然DLC膜提高了UHMWPE表面硬度,但存在与基体结合的薄弱区,在摩擦压力和剪切力的反复作用下,可能造成DLC薄弱区的脱层,形成剥层磨损形貌特征。

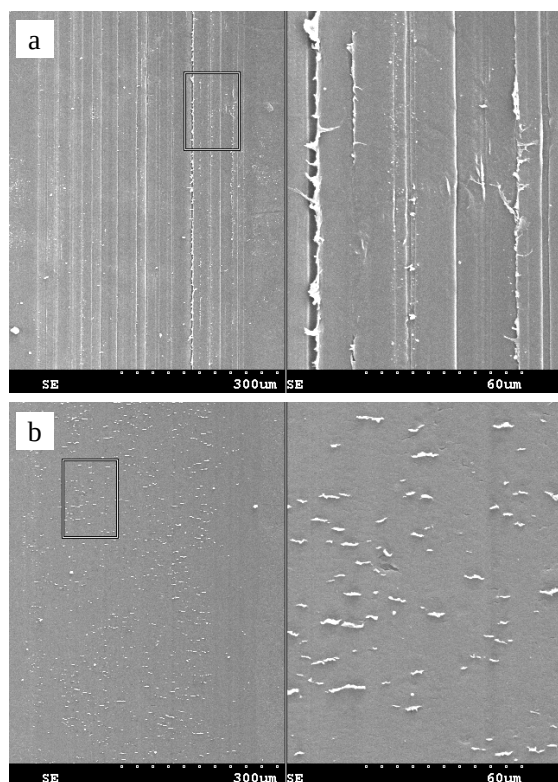


图6 DLC膜沉积前后UHMWPE的磨损形貌(a)沉积前(b)沉积后

Fig.6 Wear morphologies of UHMWPE (a) and DLC/UHMWPE (b)

3 结 论

(1) 利用RF-PECVD法,以氢气稀释的甲烷为反应气体,可在UHMWPE表面沉积致密且均匀的DLC膜,具有典型DLC膜的Raman光谱特征,属含氢a-C:H膜。

(2) 表面沉积DLC膜可有效提高UHMWPE的表面硬度,改善表面润湿性。沉积的DLC膜纳米硬

度为12.1GPa, UHMWPE的润湿接触角则从105°下降到89°。

(3) 25%的牛血清溶液润滑条件下, DLC膜UHMWPE的摩擦因数因表面存在硬质的褶皱而有所升高,但因为DLC膜提高了材料的硬度使磨损率有明显下降。UHMWPE磨损表面存在较严重的犁削磨损和塑性变形, DLC膜UHMWPE的磨损表面主要以剥层磨损为主要磨损机制。

参考文献:

- [1] McGee M A, Howie D W. The role of polyethylene wear in joint failure [J]. Proc Instn Mech Engrs, Part H, 1997, 211: 65-72.
- [2] Kobayashi A, Bonfield W, Kadova Y, et al. Size and shape of particulate polyethylene wear debris in total joint replacements [J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, 1997, 211: 11-15.
- [3] 王成焄. 人体生物摩擦学 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [4] Muratoglu O K, Bragdon C R, Connor D O, et al. Large diameter femoral heads used in conjunction with a highly cross-linked ultra high molecular weight polyethylene: a new concept [J]. J Arthroplasty, 2003, 18: 48-54.
- [5] 熊党生. 离子注入超高分子量聚乙烯的摩擦磨损性能研究 [J]. 摩擦学学报, 2004, 124(3): 244-247.
- [6] 王庆良, 张德坤, 葛世荣. CHA/UHMWPE 复合关节材料的生物摩擦学研究 [J]. 复合材料学报, 2008, 25(4): 80-86.
- [7] Grill A. Diamond-like carbon coating as biocompatible materials—an overview [J]. Diamond and Related Materials, 2003, 12: 166-170.
- [8] Annett D R, Christian S, Eberhard M. The wear resistance of diamond-like carbon coated and uncoated Co28Cr6Mo knee prostheses [J]. Diamond and Related Materials, 2004, 13(4-8): 823-827.
- [9] Avelar-Batista J C, Spain E, Fuentes G G, et al. Triode plasma nitriding and PVD coating: A successful pre-treatment combination to improve the wear resistance of DLC coatings on Ti6Al4V alloy [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(7): 4335-4340.
- [10] Sheeja D, Tay B K, Nung L N. Tribological characterization of surface modified UHMWPE against

- DLC-coated Co-Cr-Mo [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 190(2-3): 231-237.
- [11] Ryohei M, Keisuke S, Kazuhide O, et al. Cytotoxicity and tribological property of DLC films deposited on polymeric materials [J]. Diamond and Related Materials, 2008, 17(7-10): 1680-1684.
- [12] Guo C T. Diamond-like carbon films deposited on polycarbonates by plasma-enhanced chemical vapor deposition [J]. Thin Solid Films, 2008, 516: 4053-4058.
- [13] V P Poliakova, C J de M Siqueira, W Veiga, et al. Physical and tribological properties of hard amorphous DLC films deposited on different substrates [J]. Diamond and Related Materials, 2004, 13: 1511-1515.
- [14] Dai Tsubone, Terumitsu Hasebe, Aki Kamijo, et al. Fracture mechanics of diamond-like carbon (DLC) films coated on flexible polymer substrates [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201: 6423-6430.
- [15] Hoshida T, Tsubone D, Takada K, et al. Controlling the adhesion between diamond-like carbon (DLC) film and high-density polyethylene (HDPE) substrate [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 202(4-7): 1089-1093.
- [16] Reisel G, Dorner-Reisel A. Hydrogen containing DLC coatings on UHMW-PE deposited by r.f.-PECVD [J]. Diamond and Related Materials, 2007, 16: 1370-1373.
- [17] Ohgoe Y, Kenji K. Hirakuri K T, et al. Uniform deposition of diamond-like carbon films on polymeric materials for biomedical applications [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 184(2-3): 263-269.
- [18] Liu Y, Erdemir A, Meletis E I. An investigation of the relationship between graphitization and frictional behavior of DLC coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 86/87: 564-568.
- [19] 谢红希, 凌贵, 朱正涛. RF-PECVD 工艺参数 DLC 膜结构及性能的影响 [J]. 材料科学与工程学报, 2009, 27(2): 190-195.
- [20] Dong Xie, Henjun Liu, Xingrui Deng, et al. Deposition of a-C:H film on UHMWPE substrate and its wear-resistance [J]. Applied Surface Science, 2009, 256: 284-288.
- (上接第 44 页)
- [8] 吴萍, 姜恩永, 赵慈, 等. 激光参数对 Ni 基熔覆层结构及耐磨性的影响 [J]. 焊接学报, 2003, 24(2): 45-50.
- [9] 吴新伟, 曾晓雁, 朱蓓蒂, 等. 激光熔覆 Ni 基 WC 合金组织与硬度变化规律 [J]. 热加工工艺, 1997, 3, 14-16.
- [10] 吴莹, 牛焱. 激光熔覆添加碳化钨的镍基合金层的组织和硬度研究 [J]. 材料保护, 2005, 38(2): 61-63.
- [11] Zhou S F, Huang Y J, Zeng X Y. Effects of processing parameters on structure of Ni-based WC composite coatings during laser induction hybrid rapid cladding [J]. Applied Surface Science, 2009, 255: 8494-8500.
- [12] 梁二军, 梁会琴, 昆明举, 等. 三种形态 WC 对 Ni60 激光熔覆层的影响 [J]. 激光杂志, 2006, 27(2): 66-68.
- [13] 刘其斌, 王存山, 夏元良. 宽带激光熔覆 WC_p/Ni 基合金梯度涂层中 WC_p 的溶解机理 [J]. 材料热处理学报, 2001, 22(3): 34-36.
- [14] Zhou S F, Dai X G, Zeng X Y. A study of Ni-based WC composite coatings by laser induction hybrid rapid cladding with elliptical spot [J]. Applied Surface Science, 2008, 254: 3110-3119.

作者地址: 上海市闵行区东川路 800 号 200240

上海交通大学激光制造与材料改性实验室 202

Tel: (021) 5474 8940-8020 E-mail: role_001@163.com

•行业动态•

2010 年再制造技术专题论坛在洛阳召开

由中国机械工程学会主办, 再制造工程分会和洛阳市涧西区人民政府协办的中国机械工程学会年会再制造技术论坛于 2010 年 11 月 8 日下午在洛阳举行。论坛主题围绕再制造技术发展现状与展望、再制造关键技术、中国再制造技术应用等进行展开。会议由刘世参教授主持。

重庆大学的曹华军教授、中国重汽集团济南复强动力有限公司姜在先副总经理、泰山建能公司建能大族再制造公司杨庆东总经理、装甲兵工程学院朱胜教授, 对再制造不同方向的关键技术、绿色制造形式及国家相关的政策进行讲述。紧接着与会的专家们围绕洛阳涧西区的“中部机电装备再制造产业园”项目的可行性展开了热烈的讨论, 大家为涧西区再制造产业的发展积极建言献策。

作者地址: 江苏省徐州市中国矿业大学 221116

材料学院

Tel: 151 6211 0641

E-mail: sunyanmin@cumt.edu.cn