

CoCrMo 合金表面掺金属类金刚石薄膜的摩擦学性能^{*}

谭 笛^{1,2}, 代明江², 林松盛², 胡 芳², 周宏明¹, 赵 齐²

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 广州有色金属研究院 新材料研究所, 广州 510651)

摘 要: 采用非平衡磁控溅射结合阳极型气体离子源技术在 CoCrMo 合金表面制备掺钨类金刚石薄膜(W-DLC)和掺钛类金刚石薄膜(Ti-DLC)。利用努氏显微硬度计、结合力划痕仪、摩擦磨损试验机、表面形貌仪和洛氏硬度计表征膜层的力学性能,并用扫描电镜分析磨损形貌,探讨薄膜磨损机理。结果表明:所制备的 2 种薄膜均具有典型的 DLC 薄膜特征,W-DLC 薄膜的硬度、结合力和摩擦磨损性能均优于 Ti-DLC 薄膜,更适用于 CoCrMo 合金的表面强化处理;CoCrMo 合金的磨损机制主要为粘着磨损和磨粒磨损,而 Ti-DLC/CoCrMo 和 W-DLC/CoCrMo 的磨损机制以滑动磨损为主伴随极少量的磨粒磨损;经 DLC 薄膜处理,摩擦因数从 CoCrMo 合金的 0.578 降低到 0.2 以下,磨损率也降低了 2 个数量级,大幅度地提高了 CoCrMo 合金的摩擦磨损性能。

关键词: CoCrMo 合金; 掺钛类金刚石薄膜; 掺钨类金刚石薄膜; 摩擦磨损

中图分类号: TG174.444; TG115.58 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2014)01-0075-06

Tribological Performance of Metal Doped Diamond-like Carbon Films Deposited on CoCrMo Alloy

TAN Di^{1,2}, DAI Ming-jiang², LIN Song-sheng², HU Fang², ZHOU Hong-ming¹, ZHAO Qi²

(1. School of Material Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083; 2. New Material Department, Guangzhou Research Institute of Non-Ferrous Metals, Guangzhou 510651)

Abstract: W-DLC films and Ti-DLC films were deposited on CoCrMo alloy by unbalanced magnetron sputtering (UMS) combined with ion source technique. Mechanical properties were evaluated by Knoop microhardness tester, scratching tester, friction and wear tester, and Micro-XAM-3D morphology tester, respectively. The wear morphologies of DLC films and CoCrMo substrate were analyzed by SEM. Besides, the wear mechanisms were investigated carefully. The results show that the two types of films have typical characteristics of DLC films. The microhardness, adhesion and tribological performance of the W-DLC film are better than that of the Ti-DLC film and more suitable for surface strengthening on CoCrMo alloy. The wear mechanisms of the CoCrMo substrate are adhesive and abrasive wear. However, the sliding wear plays a main role in Ti-DLC and W-DLC films and combined a little abrasive wear. The friction coefficient of CoCrMo alloy is reduced from 0.578 to below 0.2, and the wear rate decreases by two orders after being coated with DLC films which significantly improves the tribological performance of CoCrMo alloy.

Key words: CoCrMo alloy; W-DLC film; Ti-DLC film; friction and wear

0 引 言

CoCrMo 合金因其良好的生物相容性、耐腐

蚀和耐磨损性能,可以很好地适应髋关节的运动状态,被广泛地用作人工髋关节材料。但临床上发

收稿日期: 2013-08-21; 修回日期: 2013-12-04; 基金项目: * 国家科技支持计划项目(2012BAI18B04); 广东省国际合作项目(2011B050400007)

作者简介: 谭笛(1987—),男(汉),湖南益阳人,硕士生;研究方向:材料表面处理

网络出版日期: 2013-12-20 07:23; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20131220.0723.003.html>

引文格式: 谭笛,代明江,林松盛,等. CoCrMo 合金表面掺金属类金刚石薄膜的摩擦学性能 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(1): 75-80.

现 CoCrMo 合金由于磨损产生的磨屑和潜在毒性 Co、Cr 金属离子的释放,可通过组织迁移而扩散,引起局部界面骨溶解,最终导致假体无菌松动,造成人工关节置换失败^[1-3]。因此对 CoCrMo 合金进行表面改性提高摩擦磨损性能变得十分重要。

类金刚石薄膜(Diamond-like carbon, DLC)由于具有高的硬度、特殊的摩擦磨损性能(低的摩擦因数和好的耐磨性)、良好的化学惰性和生物相容性等优异性能,因此特别适合于医疗器件用 CoCrMo 合金的表面改性。但是 DLC 薄膜存在内应力高、韧性差、热稳定性差等问题,限制了其在工业中的应用。近年来科技人员通过制备梯度过渡层^[4-5]、在 DLC 膜中掺杂其它元素^[6-9]和多层结构^[10-12]等技术手段,使得 DLC 薄膜实现在精密机械零件、易磨损零件、切削刀具及模具等领域取得了实际应用^[13-14]。但是,对于 DLC 膜在医疗器件方面的应用研究仍处起步阶段,报道不多,需要进行大量的研究开发工作。

文中采用非平衡磁控溅射结合阳极型气体离子源技术在医疗器件用 CoCrMo 合金基体表面分别制备了梯度过渡的 W-DLC 和 Ti-DLC 2 种掺金属类金刚石薄膜,并研究了所制备类金刚石薄膜的性能,重点分析了摩擦磨损性能,探讨了摩擦磨损机理,以期类金刚石薄膜在医疗器件上的应用取得有用的数据积累。

1 试验方法

1.1 试样制备

试验中采用的基体为 CoCrMo 合金,尺寸为 Φ 30 mm $\times$ 5 mm,CoCrMo 合金成分如表 1 所示。沉积气体为高纯氩气、氮气及甲烷(99.999%),溅射靶材为纯度大于 99% 的铬靶、钨靶和钛靶。在沉积薄膜之前,CoCrMo 基体的前处理顺序为:砂纸打磨、抛光后用 5% 金属清洗剂超声除油(60~80 $^{\circ}$ C,60 min) $\rightarrow$ 去离子水冲洗 $\rightarrow$ 去离子水超声清洗(室温,10 min) $\rightarrow$ 去离子水冲洗 $\rightarrow$ 脱水 $\rightarrow$ 烘干。烘干后放入真空室内,抽真空至 5×10^{-3} Pa,然后通氩气至 0.5 Pa,用离子源结合直流偏压溅射 CoCrMo 合金表面,沉积时真空度为 0.3 Pa。

沉积过渡层(Cr/CrN/CrNC/CrC)时,沉积气压 0.3 Pa,沉积温度 150 $^{\circ}$ C,偏压-100 V,沉积时间 1 h(过渡层厚度约 0.8 μ m)。通过调整反应气体沉积得到梯度过渡层结构。沉积表层 W-DLC 或

Ti-DLC 层时,通过离子源离化 CH₄ 提供碳源,磁控溅射掺入 W 或 Ti,磁控靶功率 1 kW。沉积温度 150 $^{\circ}$ C,偏压-50 V,CH₄ 流量为 150 mL/min,沉积时间 2 h(表层厚度约 1.09 μ m)。

表 1 CoCrMo 基体的成分(质量分数/%)

Table 1 Element of the CoCrMo substrate (w/%)

Element	Cr	Mo	Ni	Mn	Si	C	Other	Co
Content	28.5	5.7	0.96	0.5	0.4	0.27	0.085	Bal.

1.2 表征方法

采用 RM2000 型 Raman 光谱仪进行膜层结构分析。通过 6JA 光干涉显微镜测量膜层厚度。采用 HH-3000 型薄膜结合强度划痕试验仪测量膜/基结合力,最大载荷 100 N、加载速度 100 N/min、划痕速度 5 mm/min。

采用 MH-5 型显微硬度计(努氏压头,载荷 0.25 N,保荷 15 s)测量膜层的显微硬度。在室温干燥条件下采用 MS-T3000 型球-盘摩擦磨损试验仪测试膜层的摩擦性能,载荷为 4.9 N、线速度为 0.418 m/s、对磨件为 Φ 4 mm 的 Si₃N₄ 球。

采用 Quanta-200 环境扫描电子显微镜和能谱仪分析磨痕表面形貌、成分以及研究磨损机理。用 Micro XAM-3D 型三维白光干涉表面形貌仪测量磨痕尺寸,通过计算得出磨损率,其计算方法如公式(1)所示:

$$W_d = \frac{\Delta V}{F \times S}$$

(1)

其中, W_d 为磨损率,mm³/Nm; ΔV 为磨损体积,mm³;S 为摩擦距离,m; F 为荷载,N。

2 结果及讨论

2.1 掺金属类金刚石薄膜的基本性能

图 1 为 Ti-DLC 和 W-DLC 膜的拉曼谱,从图中可以看到,所制备的 2 种薄膜均具有典型的类金刚石特征峰,即在 1 550 cm⁻¹ 有一主峰,在 1 350 cm⁻¹ 有一肩峰。膜层中虽然掺杂了一定的金属元素,但仍保持类金刚石薄膜的主要特征。

表 2 为 2 种 DLC 薄膜的厚度、硬度和结合力。由表可知,在同等厚度水平下,W-DLC 薄膜的硬度明显高于 Ti-DLC 薄膜。由于基体 CoCrMo 合金比较软,硬度为 4.52 GPa,因此所测得的 CoCrMo 合金上的 DLC 薄膜的硬度实际

为膜基复合硬度,其值低于膜层的实际硬度。同时,W-DLC 薄膜与基体 CoCrMo 合金的结合力为 27.8 N,明显大于 Ti-DLC 薄膜的 15.3 N。其划痕形貌见图 2,在膜层开始破的地方为膜基结合力值。

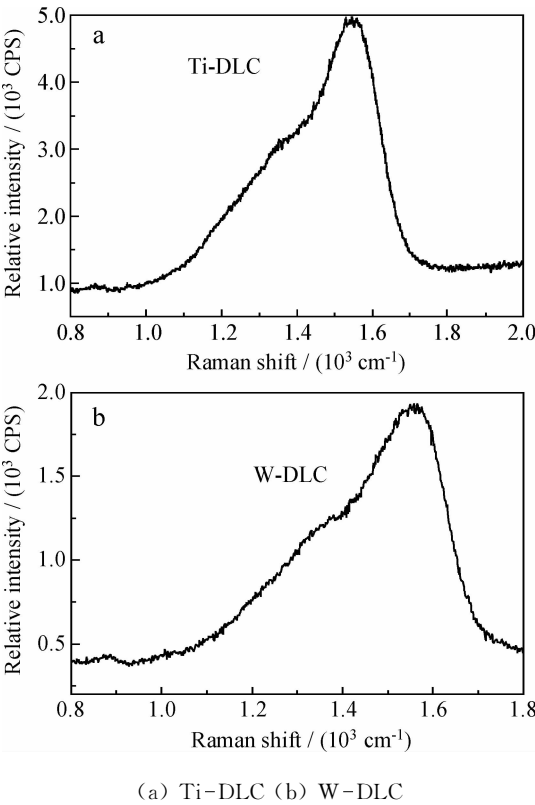


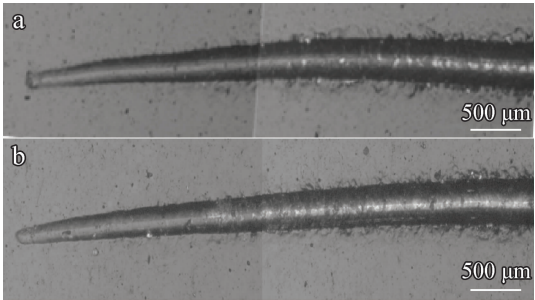
图 1 Ti-DLC 和 W-DLC 薄膜的表面拉曼图谱
Fig.1 Raman spectrum of the Ti-DLC film and W-DLC film

表 2 W-DLC 薄膜和 Ti-DLC 薄膜的厚度、硬度和结合力
Table 2 Thickness, microhardness and adhesion of the W-DLC film and Ti-DLC film

Films	Thickness/ μm	Microhardness/ GPa	Adhesion/ N
W-DLC	1.89	15.64	27.8
Ti-DLC	1.89	10.96	15.3

2.2 摩擦磨损性能

图 3 为 CoCrMo 合金、W-DLC 薄膜和 Ti-DLC 薄膜摩擦因数随时间的变化曲线。由图可知:CoCrMo 合金摩擦因数高,平均摩擦因数达 0.578,并且在整个摩擦磨损过程,摩擦因数的波动很大,这主要是与其摩擦磨损机理有一定的关系,这在下面会进一步讨论。



(a) W-DLC (b) Ti-DLC
图 2 薄膜表面的划痕形貌
Fig.2 Scratches morphologies of the DLC films

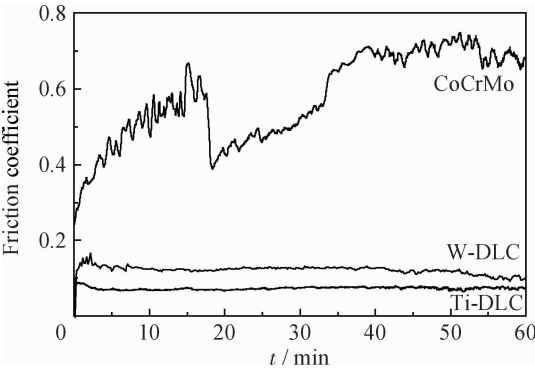


图 3 CoCrMo 基体、W-DLC 薄膜和 Ti-DLC 薄膜的摩擦因数
Fig.3 Friction coefficient of the CoCrMo substrate, W-DLC film and Ti-DLC film

而 2 种掺金属类金刚石薄膜的摩擦因数比 CoCrMo 合金低,W-DLC 薄膜和 Ti-DLC 薄膜的摩擦因数分别为 0.119 和 0.073,Ti-DLC 薄膜的摩擦因数略小于 W-DLC 薄膜,且在整个摩擦磨损过程中摩擦因数变化不大,非常平缓,体现出类金刚石薄膜优异的摩擦性能,能大幅度地降低 CoCrMo 合金表面摩擦因数,以及稳定摩擦过程。

图 4 为 CoCrMo 合金、W-DLC 薄膜和 Ti-DLC 薄膜的磨损率。由图可知 Ti-DLC 和 W-DLC 薄膜的磨损率比 CoCrMo 合金低约 2 个数量级;同时,W-DLC 薄膜的磨损率比 Ti-DLC 小约 4 倍。说明 DLC 薄膜能够大幅度提高 CoCrMo 基体的耐磨性能,同时 W-DLC 薄膜的耐磨性能比 Ti-DLC 薄膜高。这是因为材料的耐磨性能与硬度有一定的关系,材料的硬度越高其耐磨损性能越好^[15],W-DLC 与 Ti-DLC 的硬度都要远大于 CoCrMo 基体的硬度。同时 W-

DLC 薄膜的硬度和膜基结合力都比 Ti-DLC 薄膜要大,所以 W-DLC 薄膜的耐磨性能最好。

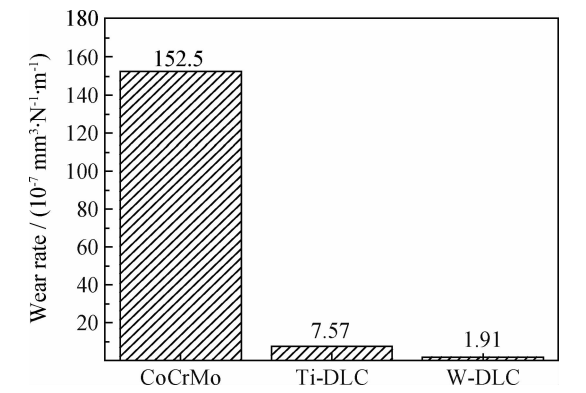


图 4 CoCrMo 基体、Ti-DLC 和 W-DLC 薄膜的磨损率
Fig. 4 Wear rate of the CoCrMo substrate, Ti-DLC film and W-DLC film

2.3 磨痕形貌及磨损机理

图 5 为 CoCrMo 合金摩擦磨损 1 h 后的磨痕形貌。从图 5(a)可以看出:CoCrMo 合金表面磨损严重,磨痕宽度达到 882.8 μm,并且在磨痕中存在大量的由于粘着磨损留下的氧化层和由于磨粒磨损留下的犁沟。

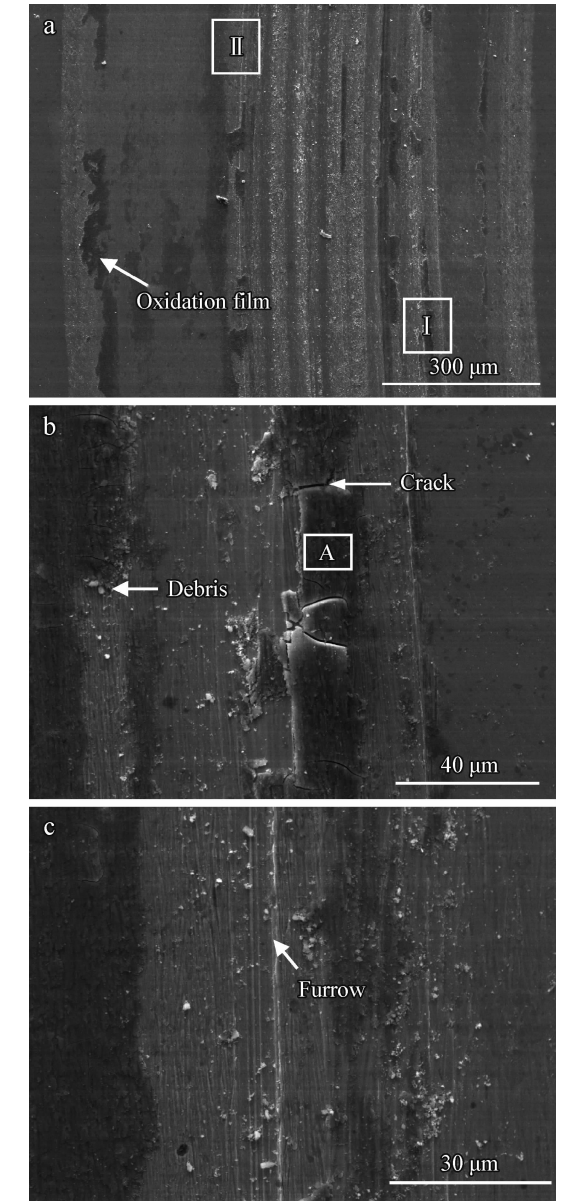
图 5(b)为图 5(a)中 I 区氧化层区域的放大图,经能谱分析图 5(b)中 A 区域的成分见表 3。经分析可知:该层的氧含量达到 61.94%,主要成分是氧化铬和氧化钴,并且可观察到明显的裂痕和磨屑颗粒。这是由于在摩擦磨损过程中,随着 CoCrMo 合金表面温度的升高,基体发生氧化,生成一层脆性较大的氧化膜。随着摩擦磨损的继续,该氧化膜中出现疲劳裂纹,进而扩张,当裂纹相连时发生剥落,形成磨粒。

图 5(c)是图 5(a)中 II 区犁沟的局部放大图,图中可清晰地观察到较深的犁沟状磨痕。这主要是由于前面分析的粘着磨损引起的氧化层断裂出的颗粒引起的磨粒磨损。因此,CoCrMo 合金的摩擦磨损机理主要是粘着磨损引起表层氧化,随着摩擦磨损的进行,氧化层断裂出的颗粒引起磨粒磨损。同时,由于摩擦过程以粘着磨损为主,也造成了摩擦因数波动大。

图 6 为 Ti-DLC 薄膜摩擦磨损 1 h 后的磨痕形貌。同样地,从图 6(a)的可以观察到:磨痕宽度为 293.9 μm,明显比 CoCrMo 合金的磨痕浅和窄。磨痕表面也没有明显的犁沟和粘着磨损的痕迹,只在局部区域存在少量的剥落碎片和轻微

的犁沟(见局部放大图 6(b))。因此,Ti-DLC 薄膜的摩擦磨损机理主要以滑动磨损为主,并伴随极少量,轻微的磨粒磨损。

图 7 为 W-DLC 薄膜摩擦磨损 1 h 后的磨痕



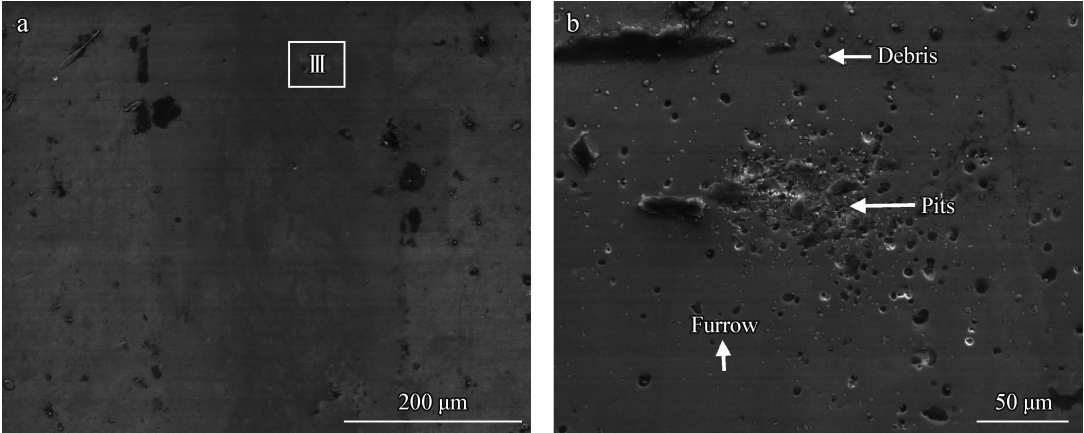
(a) Full view of wear trace (b) Magnification of zone I
(c) Magnification of zone II

图 5 CoCrMo 合金摩擦磨损 1 h 后的磨痕形貌
Fig. 5 Wear scar morphologies of the CoCrMo alloy after wearing for 1 h

表 3 A 区域的成分分析(原子数分数/%)						
Table 3 Element content of zone A (a/%)						
Element	O	Cr	Co	Mo	Si	Other
Content	61.94	12.5	20.51	1.56	3.52	Bal.

形貌。其摩擦磨损情况和 Ti-DLC 薄膜基本上相同,磨痕浅且窄,存在少量的磨粒和轻微的犁沟状磨痕(见局部放大图 7(b))。与 Ti-DLC 薄膜相比,W-DLC 薄膜的磨痕更窄和更浅,磨痕宽度只有 237.5 μm ,表面因磨损过程掉落的颗粒也更少。因此,W-DLC 薄膜体现出与 Ti-DLC 薄膜同样的以滑动磨损为主,并伴随极少量,轻微

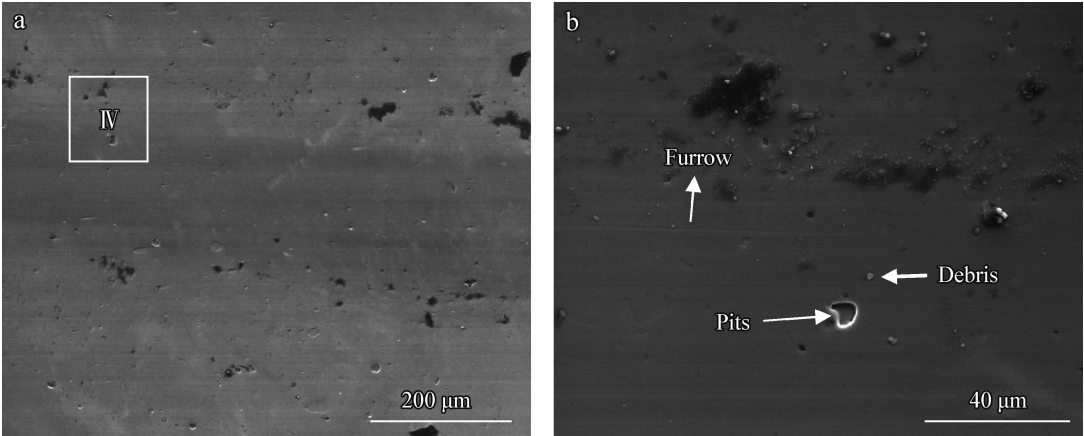
的磨粒磨损的磨损机理。
综上所述,通过表面镀 Ti-DLC 薄膜和 W-DLC 薄膜处理,均能大幅度地提高 CoCrMo 合金的摩擦磨损性能。同时,由于 W-DLC 薄膜比 Ti-DLC 薄膜具有更高的硬度和更好的膜基结合力,使 W-DLC 薄膜摩擦磨损性能更佳,更适合于 CoCrMo 合金的表面强化处理。



(a) Full view of the wear trace (b) Magnification of zone III

图 6 Ti-DLC 薄膜摩擦磨损 1 h 后的磨痕形貌

Fig. 6 Morphologies of the Ti-DLC film after wearing for 1 h



(a) Full view of the wear trace (b) Magnification of zone IV

图 7 W-DLC 薄膜摩擦磨损 1 h 后的磨痕形貌

Fig. 7 Morphologies of the W-DLC film after wearing for 1 h

3 结 论

利用非平稳磁控溅射结合阳极型气体离子复合技术,在 CoCrMo 合金表面制备了 2 种掺金属类金刚石薄膜,通过性能的比较和分析,得到如下结论:

(1) 所制备的 2 种薄膜均具有典型的 DLC

薄膜特征,W-DLC 薄膜的硬度、结合力和摩擦磨损性能均优于 Ti-DLC 薄膜,更适合于 CoCrMo 合金的表面强化处理。

(2) CoCrMo 合金的磨损机制主要为粘着磨损和磨粒磨损,而 Ti-DLC/CoCrMo 和 W-DLC/CoCrMo 的磨损机制以滑动磨损为主伴随极少量的磨粒磨损。

(3) 经镀 DLC 薄膜处理, 摩擦因数从 CoCrMo 合金的 0.578 降低到 0.2 以下, 磨损率也降低了 2 个数量级, 大幅度地提高 CoCrMo 合金的摩擦磨损性能。

参考文献

[1] Yan Y, Neville A, Dowson D. Understanding the role of corrosion in the degradation of metal-on-metal implants [J]. Prcings of the Institution of Mechanical Engineers Part H-journal of Engineering in Medicine, 2006, 220 (H2): 173-181.

[2] 郝亮, 戴闽, 帅浪, 等. 人工关节磨损产物金属离子钴、铬对人单核细胞分泌肿瘤坏死因子的影响 [J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2007, 11(1): 67-69.

[3] Goodman S B, Song Y, Yoo J Y, et al. Local infusion of FGF-2 enhances bone ingrowth in rabbit chambers in the presence of polyethylene particles [J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2003, 65A(4): 454-461.

[4] 牛仕超, 余志明, 代明江, 等. Cr/CrN/CrNC/CrC/Cr-DLC 梯度膜层的研究 [J]. 中国表面工程, 2007, 20(3): 34-38.

[5] Zhang C Z, Tang Y, Li Y S, et al. Adhesion enhancement of diamond-like carbon thin films on Ti alloys by incorporation of nanodiamond particles [J]. Thin Solid Films, 2013, 528: 111-115.

[6] Sanchez-Lopez J C, Martinez-Martinez D, Lopez-Cartes C, et al. Tribological behavior of titanium carbide/amorphous carbon nanocomposite coatings: from macro to the micro-scale [J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202(16): 4011-8.

[7] 张馨, 肖晓玲, 洪瑞江, 等. 掺钨类金刚石碳基薄膜的显微结构和性能 [J]. 机械工程材料, 2009, 33(9): 79-84.

[8] 林松盛, 代明江, 侯惠君, 等. 钛合金表面掺金属类金刚

石薄膜的摩擦磨损性能研究 [J]. 摩擦学学报, 2007, 27 (4): 382-386.

[9] Pauschitz A, Kcasnica S, Jisa R, et al. Tribological behavior of Ti containing nanocomposite DLC films under milli-Newton load range [J]. Diamond and Related Materials, 2008, 17(12): 2010-8.

[10] Liu H X, Jiang Y H, Zhou R, et al. Wear behaviour and rolling contact fatigue life of Ti/TiN/DLC multilayer films fabricated on bearing steel by PIIID [J]. Vacuum, 2012, 86(7): 848-853.

[11] Voevodin A A, Walck S D, Zabinski J S, et al. Architecture of multilayer nanocomposite coatings with super-hard diamond-like carbon layers for wear protection at high contact loads [J]. Wear, 1997, 203-204: 516-527.

[12] Xu Z Y, Zheng Y J, Jiang F, et al. The microstructure and mechanical properties of multilayer diamond-like carbon films with different modulation ratios [J]. Applied Surface Science, 2013, 264: 207-212.

[13] Robertson J. Diamond-like amorphous carbon [J]. Materials Science & Engineering: R: Reports, 2002, 37(4/5/6): 129-281.

[14] 代明江, 林松盛, 侯惠君, 等. 类金刚石膜的性能及其在模具上的应用 [J]. 模具制造技术, 2005, 9: 54-56.

[15] Singh V, Jiang J C, Meletis E I. Cr-diamond like carbon nanocomposite films: synthesis characterization and properties [J]. Thin Solid Film, 2005, 489(1/2): 150-158.

作者地址: 广州市天河区长兴路 363 号 510651
广州有色金属研究院新材料所
Tel: (020) 3723 8263
E-mail: tandicqu@163.com

(责任编辑:黄艳斐)