No. 2 2016

doi: 10.11933/j. issn. 1007-9289. 2016. 02. 007

锻造 CoCrMo 合金关节材料的滑动摩擦腐蚀行为 *

张 鑫,陈 辉,陈

(中国矿业大学 材料科学与工程学院, 江苏 徐州 221116)

要:采用 UMT-2 多功能摩擦磨损试验机和电化学工作站(CHI614E)摩擦腐蚀试验平台,考察了医用 CoCrMo 合 金在生理盐水润滑条件下的摩擦腐蚀行为,利用扫描电镜观察了 CoCrMo 合金在摩擦腐蚀之后的形貌特征。结果表 明,随着载荷的增大,CoCrMo 合金摩擦腐蚀后的腐蚀电位降低,腐蚀电流增大。摩擦腐蚀的摩擦因数均大于纯摩擦因 数,且随载荷的增加而减小。摩擦腐蚀的磨损破坏比纯摩擦严重,磨损机理主要表现为犁沟磨损和剪切塑变造成的局 部剥落。

关键词: CoCrMo 合金; 摩擦腐蚀; 关节材料; 生理盐水

中图分类号: TG115.58; TG174.36

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2016)02-0043-06

Sliding Tribocorrosion Behavior of Forged CoCrMo Alloy for Artificial Joint Materials

ZHANG Xin, CHEN Hui, CHEN Kai

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

Abstract: The tribocorrosion behavior of CoCrMo alloy in physiological saline solution was investigated by UMT-2 multi-functional wear tester and electrochemical workstation (CHI614E). The morphology of CoCrMo alloy was analyzed by scanning electron microscopy after tribocorrosion. The results show that the corrosion potential of CoCrMoalloy decreases, however, the corrosion current increases with the increase of applied loads. Under different applied load conditions, the friction coefficients of tribocorrosion are higher than the pure friction coefficients. With the increase of applied loads, the friction coefficients of tribocorrosion decrease. The wear surface damage of tribocorrosion is more serious than the pure friction. The main wear mechanism is ploughing wear and local spalling caused by the shear deformation.

Keywords: CoCrMo alloy; tribocorrosion; artificial joint material; physiological saline

0 引 言

锻造 CoCrMo 合金作为重要的承重关节材 料,已广泛应用于人工髋、膝等负重关节假体的 制造[1]。这类人工关节植入体内后将形成人工 材料摩擦副,复杂的人体运行环境使得金属类假 体受到体液的长期浸蚀,腐蚀的作用不可避免。 同时摩擦接触面每年承受约 100~300 万次循环 的体重负荷和冲击,磨损的问题同样难以避免,

因磨损所导致的人工关节置换失效已得到了广 泛的关注,因此,摩擦和腐蚀的交互作用将直接 影响到人工关节运行的使用寿命和可靠性[2-3]。 摩擦腐蚀(Tribocorrosion)的概念由 Zelder 首次 提出[4],二者的交互作用主要体现在两个方面, 一是磨损对腐蚀的加速作用。磨损使材料表面 产物去除,钝化膜破坏,不断裸露出新鲜的金属 表面。同时,磨损使磨损材料发生塑性变形,产

收稿日期: 2015-11-19; **修回日期**: 2016-03-11; **基金项目**: * 国家自然科学基金(51275514); 清华大学摩擦学国家重点实验室开放 基金(SKLTKF11A03)

通讯作者: 陈辉(1980—), 男(汉), 讲师, 硕士; 研究方向: 金属材料摩擦磨损; Tel:(0516) 8359 1879; E-mail: chenhui03990758@

网络出版日期: 2016-04-13 11:34; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.tg. 20160413.1134.018.html 引文格式: 张鑫, 陈辉, 陈凯. 锻造 CoCrMo 合金关节材料的滑动摩擦腐蚀行为[J]. 中国表面工程, 2016, 29(2): 43-48. ZHANG X, CHEN H, CHEN K. Sliding tribocorrosion behavior of forged CoCrMo alloy for artificial joint materials [J]. China Surface Engineering, 2016, 29(2): 43-48.

生高密度位错,增加表面粗糙度,使材料具有更高的内能和表面活性,导致腐蚀反应加速^[5-6]。二是腐蚀对磨损的加速,腐蚀会增加金属表面粗糙度,除去表面薄的硬化层,裸露出硬度较低的金属内层,从而增加材料的磨损损耗,所产生的磨损颗粒引起的无菌性松动,已成为关节置换失效的主要原因^[7-8]。

国内外学者已分别就人工关节的生物摩擦学 和腐蚀行为进行了广泛研究,并对磨损颗粒和离子 释放等问题进行了探讨[9-10],但依然存在磨损和腐 蚀问题分开的弊端,所带来的问题是难以把握生物 摩擦学的本质。近年来,人们在深入探讨人工关节 生物摩擦学同时,已认识到摩擦腐蚀对于解决临床 问题的重要性,并开展了金属关节材料摩擦腐蚀行 为的研究。Yan 等[11-12] 研究了高低碳 CoCrMo 合 金和 316L 不锈钢等关节摩擦副的摩擦腐蚀行为, 认为20%~30%的材料磨损损耗归因于腐蚀损 耗。Sinnett-Jones等[13]分析了金属人工关节材料 的摩擦腐蚀机理,从负电位到正电位范围内,摩擦 和腐蚀表现出了强烈的协同效应,其协同水平取决 于钝化膜的完整性和再钝化动力学。其它人工关 节材料的摩擦腐蚀研究国外也有不少报道[14-16]。 与国外的研究相比,国内的研究过多集中于摩擦特 性和腐蚀性能的单一研究,而二者相互作用的摩擦 腐蚀的研究很少涉及。

聚乙烯(PE)是最先用作人工关节的高分子材料,后来性能更好的超高分子量聚乙烯(UHMWPE)得到逐步发展。超高分子量聚乙烯具有摩擦因数小,耐冲击、耐压、耐应力开裂、卫生性好等特点。UHMWPE作为关节臼材料,与陶瓷或金属关节头配合组成了目前在临床普遍选用的组合式人工关节材料。文中以锻造 CoCrMo 金属关节材料为研究对象,选择超高分子量聚乙烯(UHMWPE)为摩擦副,采用自然腐蚀电位法和动电位法,探讨了CoCrMo/UHMWPE关节组合的往复滑动摩擦腐蚀行为,为金属类人工关节组合的设计提供了必要的技术支持。

1 材料和方法

1.1 试验材料及制备

试验材料为医用锻造 CoCrMo 合金和超高分子量聚乙烯(UHMWPE),分别符合ISO 5832-1和ISO 5834-1标准的要求,力学性能见表 1 和表 2。将 CoCrMo 合金棒线切割成 Φ 6 mm×20 mm 的圆柱形销试样,UHMWPE 加工成 Φ 6 mm×30 mm 的圆盘试样。用水砂纸打磨试样磨损接触面,并对打磨的表面进行抛光处理,丙酮去离子水超声波清洗两次(每次 10 min)后,干燥 2 h 后封存备用。CoCrMo 合金摩擦腐蚀样品按照图 1 示意图封样,将处理好的试样固化干燥两天。采用美国 ADE 公

表 1 锻造 CoCrMo 合金的成分及力学性能

Table 1 Chemical constitution and mechanical properties of forged CoCrMo alloy

								Tensile	Yield	El/	/ IIl /
Element	Co	Cr	Mo	Ni	Fe	Mn	C	strength/	strength/	Elongation/	
								MPa	MPa	%0 H	HV
Content(w / %)	Bal.	28.20	5.98	0.41	0.70	0.64	0.23	860	590	17.5	340

表 2 UHMWPE 的力学性能

Table 2 Mechanical performances of UHMWPE

Parameters	Density/ cm³	Molecular weight/(g • mol ⁻¹)	Shore hardness/HD	Yield	Breaking	Elongation/	Charpy impact
				strength/	strength/	Elongation/	strength/
				MPa	MPa	90	$(kJ \cdot m^{-2})$
Values	0.938	3×10^{6}	66	22	36	25	103

司的超高精度表面三维形貌分析仪(3D profiler, MiaoXAM 2.5X-50X, USA)测量样品的表面粗糙度,每个样品测试 6 个位置, CoCrMo 合金腐蚀磨损面的表面粗糙度平均为 15 nm, UHMWPE表面粗糙度平均为 0.4 μ m。

1.2 摩擦腐蚀试验

摩擦腐蚀试验采用 UMT-2 型多功能摩擦磨损试验机(UMT-2, CETR, USA)和电化学工作站(CHI614E)组合的摩擦腐蚀试验台,测试原理见图 2。摩擦试验上试样为 CoCrMo 合金

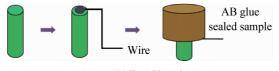


图 1 封装试样示意图

Fig. 1 Diagram of the sealing sample

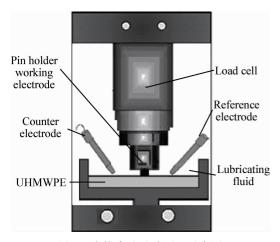


图 2 摩擦腐蚀试验原理示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the tribocorrosion tester

销,下试样为 UHMWPE 圆盘。运动形式为往复摩擦,生理盐水润滑,滑动速度 10 mm/s,往复运动距离 10 mm,往复频率 1 Hz,往复滑动周期为 1.8 万次。为了考察不同运动载荷对摩擦腐蚀的影响规律,试验载荷选取 80、100 和 120 N,对应的接触应力为 2.83、3.54 和 4.25 MPa。

电化学测量采用传统三电极法,对电极为铂丝,参比电极为 Ag/AgCl 电极,CoCrMo 合金为工作电极。试样浸泡 2 h 后进行摩擦腐蚀试验,采用恒电位极化法测量电流变化,选取的测试电位为 0.5 V^[17-18]。在滑动试验结束后,待腐蚀体系中的腐蚀电位达到稳定状态,开始测量CoCrMo 试样的极化曲线。此时,电化学工作站的灵敏度 10⁻⁶,扫描速度 0.3 mV/s。试验前后,试样采用超声波酒精溶液清洗,放入 60 °C干燥箱中干燥 24 h,干燥皿中冷却至室温。试验重复 3 次,摩擦因数、腐蚀电流等取平均值作为试验结果,数据所给出的误差为重复试验数据的标准偏差。采用 S-3000N 型扫描电镜统一观察分析磨损表面形貌特征。

2 结果及讨论

2.1 摩擦因数

图 3 给出了 CoCrMo 合金/UHMWPE 纯摩

擦和摩擦腐蚀条件下的摩擦因数变化曲线,图 4 为稳定摩擦因数平均值的对比柱状图。可以看 出,二者摩擦因数的变化趋势基本一致,即摩擦 因数随载荷的增加而减小,符合摩擦学摩擦因数 的变化规律。在摩擦运动开始时,由于接触表面 微凸峰的存在使得摩擦因数较大,一旦开始滑 动,微凸峰被逐渐去除,摩擦因数明显下降,并且 由于表面钝化膜的保护作用,前期的摩擦因数相 对较小。随后在法向载荷作用下钝化膜受到剪 切力和挤压破坏而被去除,实际接触面积有所增 大,磨损接触面发生粘着磨损和塑性变形,综合 因素致使摩擦因数存在逐渐增大的过程。

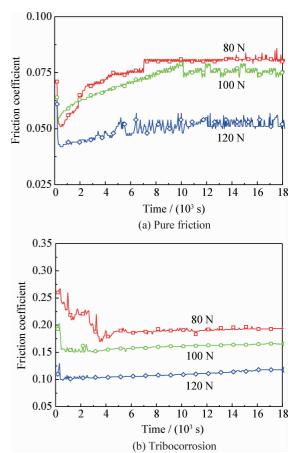


图 3 不同法向载荷下的摩擦因数

Fig. 3 Friction coefficient of pure friction and tribocorrosion under different loads

随着摩擦腐蚀的进行,生理盐水的润滑作用 突显出来,同时随循环周次的增加,UHMWPE 表面的一系列微凸体被去除,表面趋于平滑,磨 损表面磨粒的产生和移出达到动态平衡,致使摩 擦因数基本趋于稳定。纯摩擦系统基本在8000 次循环后趋于稳定,摩擦腐蚀系统在5000次循 环后趋于稳定。

图 4 可以看出摩擦腐蚀的摩擦因数高于纯摩擦因数,一般认为是腐蚀产物和磨损颗粒共同作用的结果,因为摩擦腐蚀过程中,未及逸出磨损区域的腐蚀产物和磨损颗粒与磨损接触面构成了三体磨损,其对摩擦因数的影响强烈依赖于颗粒的组成尺寸和形态等因素[17]。

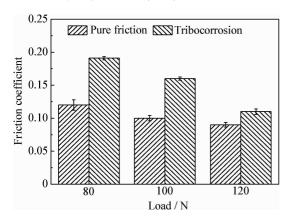


图 4 纯摩擦和摩擦腐蚀的平均摩擦因数 Fig. 4 Average friction coefficient of pure friction and tribocorrosion

2.2 摩擦腐蚀电流

图 5 给出了不同载荷条件下,CoCrMo 合金/UHMWPE 组合在摩擦腐蚀过程中腐蚀电流 I_{cor} 随滑动时间的变化曲线。由图可以看出,摩擦腐蚀电流随法向载荷的增加而增大,3 种不同载荷下,腐蚀电流的变化规律相似。在开始滑动前,由于试样浸泡在生理盐水中发生静态腐蚀,使得CoCrMo 金属表面产生一层致密的钝化层,进而

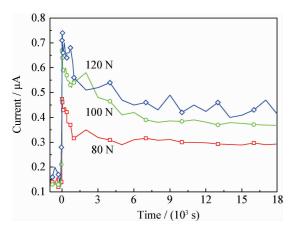


图 5 CoCrMo 合金/UHMWPE 不同载荷的腐蚀电流曲线

Fig. 5 Corrosion current curves of CoCrMo/UHM-WPE under different loads

阻碍了金属离子在溶液中的释放,故测得的腐蚀 电流处在较低水平。当试样开始滑动,金属表面 保护膜被迅速破坏去除,露出基体材料,金属离 子得以释放,腐蚀电流迅速上升。Galliano[19]提 出这也可能是因为未磨损与已磨损区域之间形 成了电偶,导致电流增加。随后随摩擦腐蚀试验 的进行,在生理盐水润滑的作用下,CoCrMo合金 表面被破坏的钝化膜部分恢复,腐蚀电流有所下 降。当摩擦状态趋于稳定后,腐蚀电流基本趋于 稳定,但存在一定的波动。因为随滑动循环周次 的增加,磨损颗粒增多,影响了 CoCrMo 合金表 面的电接触性能,腐蚀电流变小。但随着磨粒被 润滑介质带走并逐渐排出磨损接触表面,使得摩 擦面的真实接触面积略有增大,接触电阻减小, 腐蚀电流大[20]。此过程不断循环导致电流呈现 波动状态,同时金属表面的钝化及去钝化过程逐 渐达到动态平衡,因此腐蚀电流整体处于较稳定 水平。

2.3 极化曲线

图 6 给出了摩擦腐蚀后 CoCrMo 合金的极 化曲线,表 2 给出了 CoCrMo 合金的自腐蚀电位 和腐蚀电流密度。

可以看出,与空白试样的极化曲线相比,摩擦腐蚀试样的自腐蚀电位 E_{corr} 随着载荷的增大而发生负移现象,腐蚀电流密度则明显随载荷增大而增大。腐蚀电位发生负移表明金属表面的腐蚀倾向增大,表面钝化膜破坏更加严重。可见因腐蚀的作用,使得磨损面钝化膜难以形成,基体金属直接与 UHMWPE 接触发生磨损,加速了材

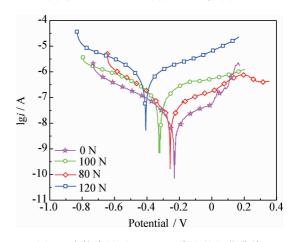


图 6 摩擦腐蚀后 CoCrMo 合金的极化曲线

Fig. 6 Polarization curves of CoCrMo alloy after tribocorrosion tests

料的磨损破坏,并导致腐蚀电流增大,摩擦和腐蚀的相互作用是明显的。腐蚀电位的变化与磨损面的状态有一定关系,当摩擦腐蚀造成表面钝化膜被破坏后,金属以阳离子的形式发生溶解并导致腐蚀电位降低。因此,随法向载荷的增大,磨损表面因剪切和犁削的作用破坏趋于严重,并形成大量磨损颗粒,腐蚀电位随之降低。

表 2 CoCrMo 合金腐蚀电位和腐蚀电流密度

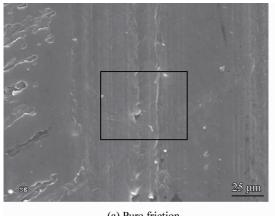
Table 2 Corrosion potential and current density of CoCrMo alloy

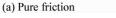
I 1/NI	D-44:-1/ V	Corrosion current			
Load/N	Potential/V	density/ $(10^{-6} \mathrm{A} \cdot \mathrm{cm}^{-2})$			
0	-0.23	8.042			
80	-0.27	9.896			
100	-0.32	34.674			
120	-0.40	63.121			

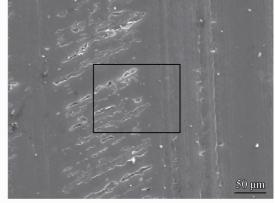
2.4 磨损形貌

图 7 给出了 120 N 载荷条件下,UHMWPE 纯摩擦和摩擦腐蚀的磨损形貌。可以看到,磨损面均存在犁沟磨损所产生的犁痕和剪切塑变所造成的局部剥落,可见二者具有相似的磨损破坏机理,即摩擦腐蚀并未改变摩擦副的磨损形貌特征,但从图 7(b)可以看出,摩擦腐蚀对摩擦副的破坏明显更加严重,产生的剥落材料更多,磨损表面剥落区的材料已脱落并形成了较深的条形剥落坑。

图 8 给出了摩擦腐蚀条件下载荷 80 N 和 100 N 的磨损形貌,可见犁痕和局部的塑变剥落依然是其主要的磨损破坏机制。图 8(b)的犁沟内部已出现明显的剪切断裂和剥落坑,表明随载荷的增大,磨损表面破坏趋于严重,与极化曲线分析所得到的结论相一致。





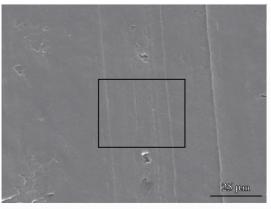


(b) Tribocorrosion

(b) 100 N

图 7 载荷 120 N 条件下纯摩擦和摩擦腐蚀的磨损形貌

Fig. 7 Worn morphologies of pure friction and tribocorrosion under the load of 120 N



(a) 80 N

图 8 摩擦腐蚀条件下不同载荷的表面磨损形貌

Fig. 8 Worn morphologies of tribocorrosion under different loads

3 结 论

- (1) 不同载荷条件下,CoCrMo 合金/UHM-WPE 摩擦腐蚀的摩擦因数均大于纯摩擦因数,且随载荷的增加而减小,摩擦腐蚀电流则随载荷的增加而增大。
- (2) CoCrMo 合金摩擦腐蚀的自腐蚀电位下降,腐蚀电流密度增大,摩擦和腐蚀的相互作用明显,摩擦腐蚀磨损面的破坏比纯摩擦严重。
- (3) 纯摩擦和摩擦腐蚀磨损机理都主要表现 为犁沟磨损和剪切塑变所造成的局部剥落。但 是腐蚀加速了磨损,摩擦腐蚀对摩擦副的破坏明 显更加严重。

参考文献

- [1] SARGEANT A, GOSWAMI T. Hip implants: paper V. physiological effects [J]. Materials & Design, 2006, 27 (4): 287-307.
- [2] DUMBLETON J H, MANLEY M T. Metal-on-metal total hip replacement: what does the literature say[J]. The Journal of Arthroplasty, 2005, 20(2): 174-188.
- [3] DELAUNAY C, PETIT I, LEARMONTH I D, et al. Metalon-metal bearings total hip arthroplasty: The cobalt and chromium ions release concern[J]. Orthopaedics and Traumatology: Surgery & Research, 2010, 96(8): 894-904.
- [4] 张天成,姜晓霞. 腐蚀磨损交互作用的定量研究[J]. 材料研究学报,1994,8(5):397-402.
 ZHANG T C, JIANG X X. Quantitative study on the interaction between corrosion and wear[J]. Journal of Materials Research, 1994,8(5):397-402 (in Chinese).
- [5] RECLARU L, ESCHLER P Y, LERF R, et al. Electrochemical corrosion and metal ion release from Co-Cr-Mo prosthesis with titanium plasma spray coating[J]. Biomaterials, 2005, 26(23): 4747-4756.
- [6] MISCHLER S. Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion; a comparative evaluation [J]. Tribology International, 2008, 41(7): 573-583.
- [7] STANLEY S, BALLA V K, DAVIES N M, et al. In vitro wear rate and Co ion release of compositionally and structurally graded CoCrMo-Ti6Al4V structures[J]. Materials Science and Engineering C, 2011, 31(4): 809-814.
- [8] WANG Q L, ZHANG L, DONG J D. Effects of plasma nitriding on microstructure and tribological[J]. Journal of Bionic Engineering, 2010, 7(4): 337-344.
- [9] LUOY, MCCANNL, JINZM, et al. Polyurethane as a

- potential knee hemiarthroplasty biomaterial: an in vitro simulation of its tribological performance [J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine, 2010, 224(3): 415-425.
- [10] DOWSON D, HARDAKER C, FLETT M, et al. A hip joint simulator study of the performance of metal-on-metal joints. Part II: design[J]. Journal of Arthroplasty, 2004, 19(8): 124-130.
- [11] YAN Y, NEVILLE A, DOWSON D. Biotribocorrosion an appraisal of the time dependence of wear and corrosion interactions: The role of corrosion[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2006, 39(15): 3200-3205.
- [12] YAN Y, NEVILLE A, DOWSON D. Biotribocorrosion an appraisal of the time dependence of wear and corrosion interactions; surface analysis[J]. Journal of Physics D; Applied Physics, 2006, 39(15); 3206-3212.
- [13] SINNETT-JONES PE, WHARTON JA, WOOD RJK. Micro-abrasion-corrosion of a CoCrMo alloy in simulated artificial hip joint environments [J]. Wear, 2005, 259 (7/8/9/10/11/12): 898-909.
- [14] SANTOS C B, HAUBOLD L, HOLECZEK H, et al.

 Wear corrosion resistance of DLC/CoCrMo system for
 medical implants with different surface finishing[J]. Tribolgy Letters, 2010, 37: 251-259.
- [15] MANHABOSCO T M, MULLER I L. Tribocorrosion of diamond-like carbon deposited on Ti6Al4V[J], Tribolgy Letters, 2009, 33: 193-197.
- [16] AZZI M, PAQUETTE M, SZPUNAR J A, et al. Tribocorrosion behaviour of DLC - coated 316L stainless steel [J]. Wear, 2009, 267: 860-866.
- [17] 王庆良, 王斐, 董红莉, 等. 锻造 CoCrMo 合金关节材料的 摩擦腐蚀行为[J]. 摩擦学学报, 2015, 35(3): 301-307. WANG Q L, WANG F, DONG H L, et al. Tribocorrosion behaviors of forged CoCrMo alloy[J]. Tribology, 2015, 35 (3): 301-307 (in Chinese).
- [18] KARIMI S, NICKCHI T, ALFANTAZI A. Effects of bovine serum albumin on the corrosion behaviour of AISI 316L, Co-28Cr-6Mo, and Ti-6Al-4V alloys in phosphate buffered saline solutions[J]. Corrosion Science, 2011, 53 (10); 3262-3272.
- [19] GALLIANO F, GALVANETTO E, MISCHLER S, et al.
 Tribocorrosion behavior of plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy in neutral NaCl solution[J]. Surface & Coatings Technology, 2001, 145(1/2/3): 121-131.
- [20] GODFREY D, BAILEY J M. Coefficient of friction and damage to contact area during the early stages of fretting.
 1. glass, copper, or steel against copper[J]. Journal of Physical Chemistry B, 1987, 117(51): 16522-16529.