doi: 10.3969/j.issn.1007–9289.2010.05.014

锻造 CoCrMo 合金渗碳的摩擦学性能研究*

董建东，王庆良，张 磊

(中国矿业大学 材料科学与工程学院，江苏 徐州 221008)

摘 要：采用气体渗碳技术，对医用锻造 CoCrMo 合金进行表面渗碳处理来改善其耐磨性能。利用扫描电镜（SEM）、X 射线衍射仪（XRD）和显微硬度计分别对渗碳层的微观组织、物相组成和显微硬度进行了表征。用三维形貌仪测量表面粗糙度并分析磨损后的表面。采用销盘接触方式，借助 UMT-Ⅱ型微摩擦磨损试验机，考察了 25 %小牛血清润滑条件下的摩擦学性能。试验结果表明，锻造 CoCrMo 合金渗碳层中形成了硬质 Cr_3C_2 相，这是一种致密的颗粒组织。试样的硬度值由未处理的 341 HV 增加到渗碳后的 509 HV。25 %小牛血清润滑条件下，渗碳合金的摩擦因数略有升高。与未处理试样相比，渗碳后锻造 CoCrMo 合金的磨损率降低了 40 %。未处理 CoCrMo 合金磨损表面存在宽且深的犁沟和疲劳破坏形成的剥落坑；渗碳试样表面仅表面为浅且窄的划痕。说明渗碳 CoCrMo 合金渗层中形成的硬质 Cr_3C_2 相可以明显提高 CoCrMo 合金的耐磨性能。

关键词：CoCrMo 合金；气体渗碳；微观组织；摩擦学性能

中图分类号：TG144 **文献标识码**：A **文章编号**：1007–9289(2010)05–0073–05

Investigation on Tribological Properties of Forged CoCrMo Alloy After Carburizing

DONG Jian–dong, WANG Qing–liang, ZHANG Lei

(Materials Science and Engineering College, China University of Mining and Technology, Xuzhou Jiangsu 221008)

Abstract: In this study, a medical grade forged CoCrMo alloy was carburized by the gas carburizing process to enhance the wear resistance. The carburized layer microstructure, phase and micro–hardness were studied by scanning electron microscopy (SEM), X–ray diffraction (XRD) and micro-hardness meter. 3D surface profiler was used for roughness and worn surface analysis. Tribological properties were investigated on a pin–on–disc wear tester under 25 % bovine serum solutions. The experimental results showed that hard Cr_3C_2 phase formed on the carburized layer, which was provided with the compact crystalline structure. The hardness value increased from 341 HV for untreated sample to 509 HV for carburized alloy. Under bovine serum lubrication, the carburized CoCrMo sample showed a little high friction coefficient. The wear rate of carburized forged CoCrMo had a reduction of about 40 percent compared to untreated sample. Wide and deep scratching grooves and lots of fatigue damage pits in partial plowing grooves are found on worn surface of untreated sample. Only slight and shallow plowing grooves exist on the worn surface for carburized sample. Clearly, the wear resistance of CoCrMo alloy increases after carburizing treatment, which has been attributed to Cr_3C_2 formation and crystalline structures of carburized layer.

Key words: cobalt–chromium–molybdenum alloy; gas carburizing; microstructure; tribological properties

0 引 言

CoCrMo合金因具有良好的生物相容性、耐磨损和耐腐蚀性能，而被广泛应用于人工关节如膝、髋关节的置换材料[1-5]。研究发现，CoCrMo合金的良好性能主要源于合金表面自发形成的厚度约为1～4 nm的氧化膜[1,5,6]。但在实际应用时，由于氧化膜层很薄，极易被破坏，且植入人体后，CoCrMo合金会释放出对人体危害很大的Co、Cr、Ni等离子[7-9]。基于上述原因，人们对CoCrMo合金进行了表面改

收稿日期：2010−05−25；修回日期：2010-06-25
基金项目：*清华大学摩擦学国家重点实验室开放基金(SKLTKF08A01)
作者简介：董建东(1985—)，男(汉)，江苏徐州人，硕士生。

性研究，希望在提高CoCrMo合金的耐磨性能的同时，借助表面硬质改性层，隔开基体与体液环境的直接接触，减少有害金属离子的释放[10]。CoCrMo合金的DLC膜和离子注入处理是研究较多的两种表面改性技术，但这两种表面处理技术获得的膜层较薄，极易被磨损和腐蚀。

高温气体渗碳是一种常用的表面处理技术，由扫描电镜中CoCrMo渗层达几十微米，对于提高材料的耐磨性以及减少离子释放都有良好的作用效果。试验采用高温气体渗碳技术，对锻造Co–Cr–Mo合金表面进行渗碳处理，分析了渗碳层的组织结构特征，考察了牛血清溶液润滑条件下，渗碳前后CoCrMo合金的摩擦磨损性能，并分析了磨损机理。

1 材料制备和试验方法

1.1 材料的制备

试验材料选择医用锻造钴铬钼（CoCrMo）合金（IS05832，ASTM F1573），合金化学成分见表 1。合金的屈服强度为 590 MPa，拉伸强度为 840 MPa，延伸率为 17.5 %，晶粒细化等级＞6.0 级，符合国际标准 IS05832–12 对锻造钴铬钼合金化学成分和力学性能的要求。用线切割的方法把原材料棒加工成直径 30 mm、厚 5 mm 的圆盘和直径 4 mm、长 20 mm 的销。气体渗碳前，所有试样经砂纸打磨后，表面抛光处理，三维形貌仪测得粗糙度平均达到 0.01 μm。渗碳工艺：渗碳温度为 925 ℃，先强渗碳 3 h，然后扩散 1.5 h，强渗期碳势为 1.0 %，扩散期碳势为 0.95 %。渗碳后随炉冷却至 180 ℃，出炉冷至室温。

表 1 锻造 CoCrMo 合金的成分

Table 1 Composition of CoCrMo alloy

元素	Co	Cr	Mo	Ni	Fe	Mn	C
含量/%	其余	28.2	5.98	0.41	0.7	0.64	0.32

1.2 摩擦磨损试验

往复试验在多功能微摩擦磨损实验机(UMT, Type–Ⅱ, Center Inc., American)上进行，采用销盘接触试验方式，见图 1，选用 CoCrMo 合金盘与其销配副，渗碳 CoCrMo 合金盘与其销配副。润滑液选用 25 %的小牛血清溶液，施加载荷为 3.2 kg（相应的接触应力为 2.55 MPa），滑行速度为 10 mm/s，振幅为 10 mm，摩擦时间均为 2 h。所有试样在磨损前后均采用超声波清洗，100 ℃干燥 2 h。为确保试验结果的稳定性，每个样品试验 3 次，磨损率取其平均值，并按照如下公式计算：

$$W = \frac{\Delta m}{S \times F}$$

其中，W为磨损率，Δm为磨损失重(mg)，S为滑行行程(m)，F为施加的载荷(N)。

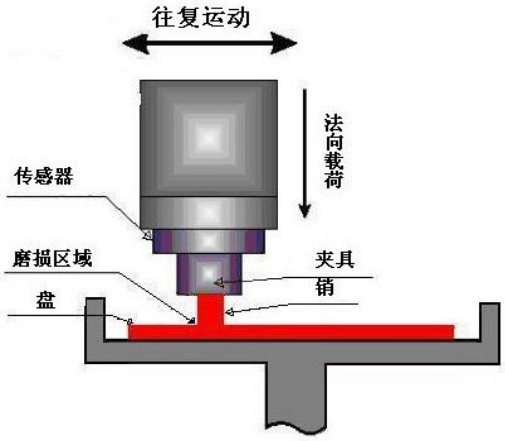


图 1 磨损试验示意图

Fig.1 Schematic diagram of wear test

1.3 分析方法

XRD（D/MAX–3B, Rigaku Co., Japan）分析渗碳前后 CoCrMo 合金的物相组成，$CuK_{\alpha 1}$，管电压 35 kV，电流 30 mA，扫描速度 3 °/min。SEM (S3000, Hitachi Co., Japan）分析磨损前后的表面形貌。三维形貌仪（MiaoXAM2.5X–50X）分析表面粗糙度和磨损形貌特征，显微硬度计（HDX–1000，泰明）测定样品的显微硬度，载荷范围为 100～500 g。

2 试验结果及讨论

2.1 表面形貌和相结构

图 2 是渗碳前后，CoCrMo 合金扫描电镜表面形貌图片，均放大 30 000 倍。图 2(a)中未处理的 CoCrMo 合金表面非常光滑，几乎无任何典型形貌特征。相比之下，图 2(b)渗碳 CoCrMo 合金表面呈现出致密分布的短棒状颗粒组成的形貌特征，颗粒的长和短轴尺寸分别低于 300 nm 和 100 nm。表面粗糙度也提高至 0.05 μm 左右，为尽量降低粗糙度对摩擦学性能的影响，摩擦磨损试验前，将渗碳试样表面轻度抛光至表面粗糙度 0.02 μm。

图3为XRD分析结果，锻造CoCrMo合金由α和ε两相组成，二者皆为含Cr和 Mo的固溶体相。前者为面心立方fcc–(CoCrMo)，后者为密排六方

hcp–(CoCrMo)。根据衍射峰的强度比，计算出α相的体积百分比约87 %，ε相约13 %。渗碳CoCrMo合金中，ε固溶体相消失，α固溶体相的衍射峰强度明显增强，同时出现了3条明显的Cr_3C_2化合物相的衍射峰，表明渗碳层出现了Cr_3C_2新的化合物相。Cr_3C_2为稳定的高硬度碳化物，硬度达到2094 HV，显然Cr_3C_2的出现对于表面性能改善是十分有益的。

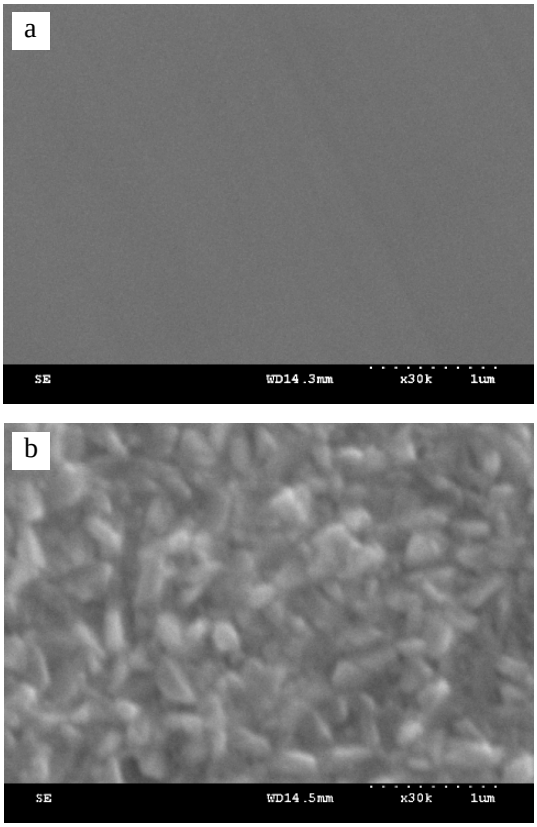


图 2　CoCrMo 合金 SEM 照片 (a)未处理 (b)渗碳合金

Fig.2 SEM pictures of CoCrMo alloy (a) untreated alloy (b) carburized alloy

2.2　显微硬度

图 4 为显微硬度测试结果，施加载荷从 100 g 增加至 500 g，每种载荷的测试点为 6 个，结果取其平均值。随载荷的增加，渗碳后 CoCrMo 合金的硬度达最高值后逐渐趋于稳定。未处理合金的硬度约为 341 HV，渗碳合金硬度约为 509 HV。所有载荷条件下，渗碳合金的硬度都明显高于未处理合金的硬度。渗层中 Cr_3C_2 硬质合金相的形成是渗碳 CoCrMo 合金硬度提高的主要原因，另一方面，渗层致密的颗粒组织结构，也是导致硬度提高的原因之一。

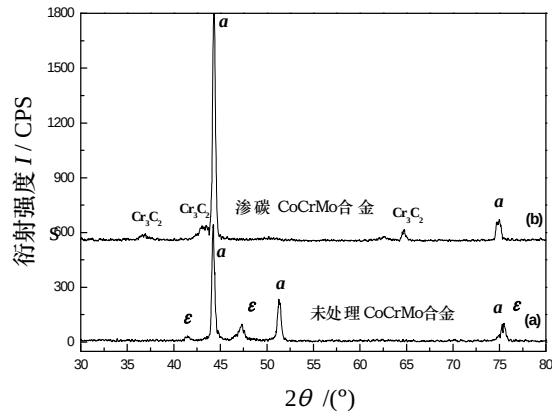


图 3 CoCrMo 合金的 XRD 衍射图谱

Fig.3 Diffraction patterns for untreated and carburized CoCrMo alloy

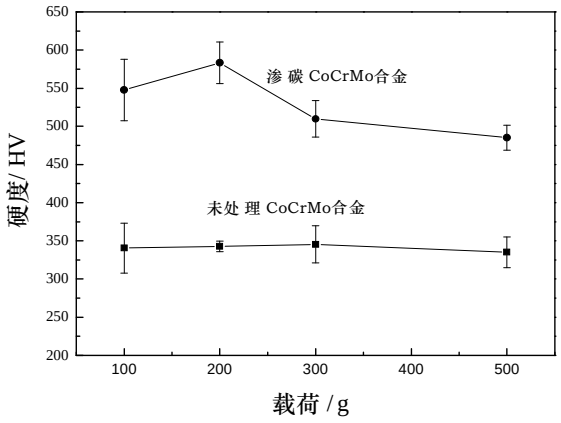


图 4 渗碳前后 CoCrMo 合金的显微硬度

Fig.4 Micro–hardness of untreated and carburized CoCrMo alloy

2.3　摩擦磨损性能

图5(a)为渗碳前后CoCrMo合金的摩擦因数变化曲线。可以看出，未处理CoCrMo合金的摩擦因数初始阶段起伏较大，700次循环后，摩擦因数逐渐下降，4 000次循环后，基本趋于稳定值，约为0.19。渗碳合金的摩擦因数从初始快速下降后，基本趋于稳定，约为0.25。渗碳后CoCrMo合金的摩擦因数有所升高，其原因在于致密的短棒状颗粒组织提高了表面粗糙度，粗糙度的提高导致了表面摩擦因数的升高。图5(b)给出了磨损率的试验结果。未处理CoCrMo合金的磨损失重为0.34 mg，对应的磨损率为1.51×10^{-4} mg/（N·m），渗碳CoCrMo合金的磨损失重为0.20 mg，磨损率为0.886×10^{-4}mg/（N·m）。可见，渗碳CoCrMo合金的磨损率有明显降低，表明其耐磨损性能提高，其主要原

因在于表面硬度的提高。

图 6 是渗碳前后 CoCrMo 合金磨损形貌的 SEM 图片。可以看出，未处理合金的磨损表面破坏相对严重，既存在塑性变形区，也存在宽且深的犁沟，部分犁沟内部可以观察到明显的疲劳剥落坑。渗碳处理合金磨损表面犁沟浅而轻，观察不到塑性变形区和疲劳破坏。图 7 给出了磨损后表面的 3D 轮廓形貌图，其结果与 SEM 具有相同

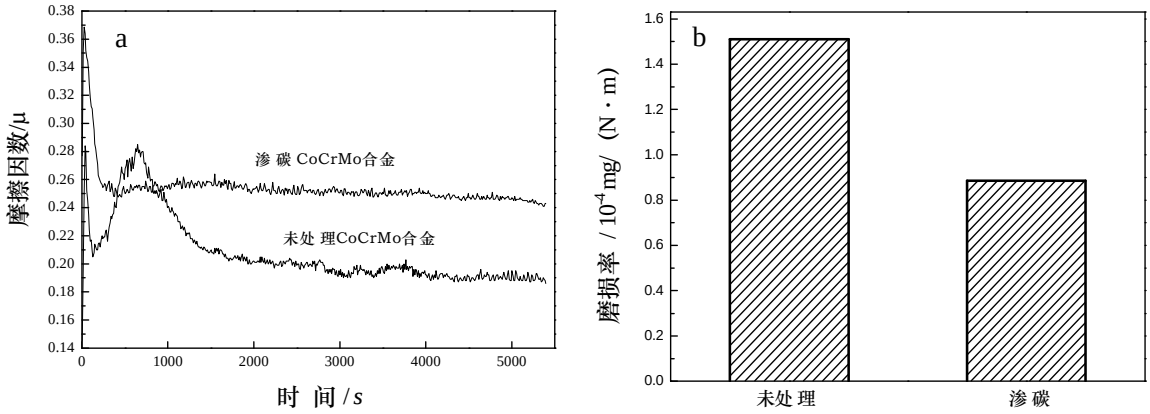


图 5 渗碳前后 CoCrMo 合金的摩擦因数(a)和磨损率(b)

Fig.5 Coefficient of friction (a) and wear rate (b) of untreated and carburized CoCrMo alloy

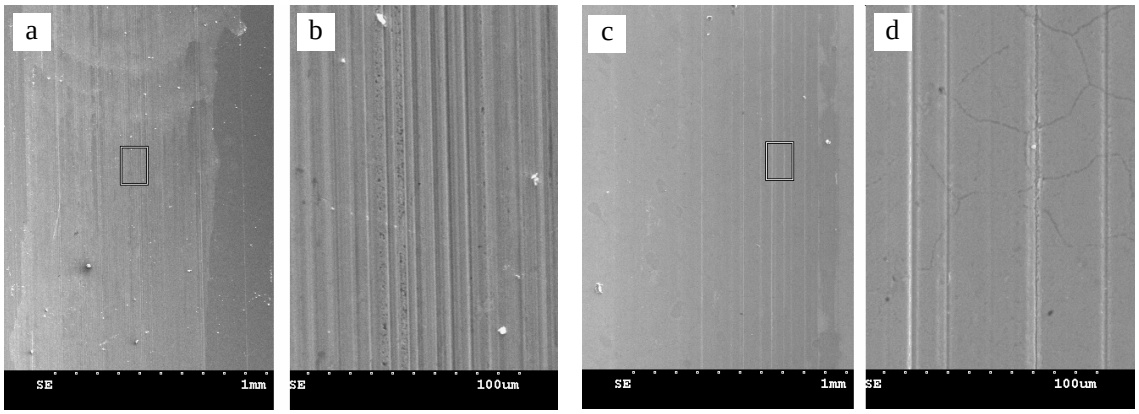
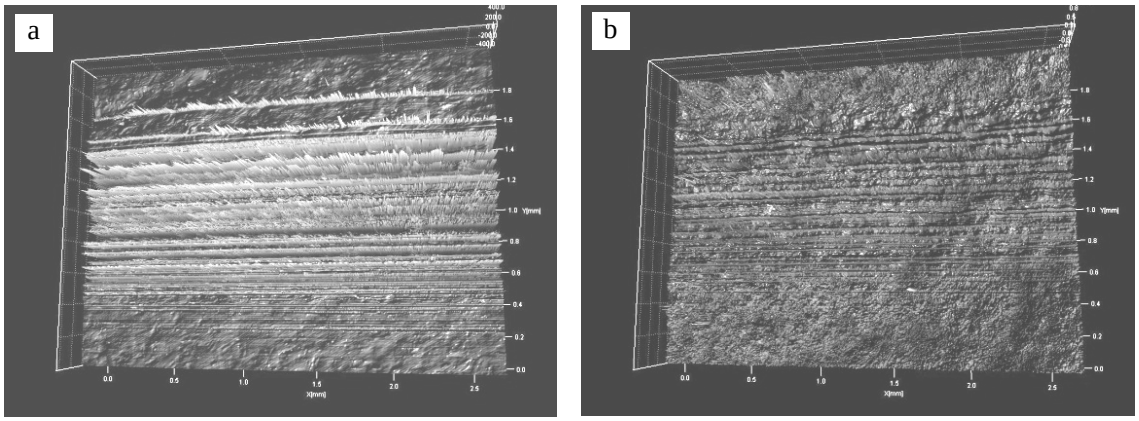


图 6 渗碳前 (a,b) 后 (c,d) CoCrMo 合金磨损的 SEM 形貌

Fig.6 SEM pictures of worn surfaces for untreated (a,b) and carburized CoCrMo alloy (c,d)



(a) 未处理 CoCrMo 合金 (b) 渗碳 CoCrMo 合金

图 7 渗碳前后 CoCrMo 合金磨损表面的 3D 轮廓形貌

Fig.7 3D profiler pictures of worn surfaces for untreated and carburized CoCrMo alloy

的特征。可见，表面渗碳处理明显提高了 CoCrMo 合金的耐磨损性能，渗碳层中的硬质合金相 Cr_3C_2 及其组织结构特征，提高了合金摩擦接触时的抵抗变形能力及表面抗黏着破坏能力，最终使耐磨损性能得到改善。

3 结　论

(1) 渗碳处理可明显提高医用 CoCrMo 合金的表面硬度和耐磨损性能，渗碳层中形成了硬质 Cr_3C_2 合金相，具有分布均匀且致密的短棒状颗粒组成的结构特征。与未处理 CoCrMo 合金相比，渗碳合金的硬度最大提高了 41 %，磨损率则下降 40 %。

(2) 25 %小牛血清溶液润滑条件下，未处理 CoCrMo 合金的磨损表面既存在塑性变形区，也存在宽且深的犁沟，部分犁沟内部有明显的疲劳剥落坑。渗碳合金的磨损表面犁沟浅而轻，无塑性变形区和疲劳破坏，合金的耐磨损性能得到明显提高。

参考文献：

[1] Valero Vidal C, Igual Muñoz A. Effect of thermal treatment and applied potential on the electrochemical behavior of CoCrMo biomedical alloy [J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(6): 1798-1809.

[2] Pramanik S, Agarwal A K, Rai K N. Chronology of total hip joint replacement and materials development [J]. Trends in Biomaterials and Artificial Organs, 2005, 19(1): 15-26.

[3] 周 炳, 史胜凤, 王小祥. 医用 CoCrMoC 合金的组织结构及耐磨损性能 [J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(1): 105-109.

[4] Mirjana Metikoš–Huković, Zora Pilić, Ranko Babić, et al. Influence of alloying elements on the corrosion stability of CoCrMo implant alloy in hank´s solution [J]. Acta Biomaterialia, 2006, 2(6): 693-700.

[5] Anna Igual Muñoz, Leandre Casabán Julián. Influence of electrochemical potential on the tribocorrosion behaviour of high carbon CoCrMo biomedical alloy in simulated body fluids by electrochemical impedance spectroscopy [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(19): 5428-5439.

[6] Kocijan A, Miloxev I, Pihlar B. Cobalt-based alloys for orthopaedic applications studied by electrochemical and XPS analysis [J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2004, 15(6): 643-650.

[7] Orhan Öztürk, Ugˇur Türkan, Ahmet E Erogˇlu. Metal ion release from nitrogen ion implanted CoCrMo orthopedic implant material [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(20-21): 5687-5697.

[8] Shettlemore M G, Bundy K J. Examination of in vivo influences on bioluminescent microbial assessment of corrosion product toxicity [J]. Biomaterials, 2001, 22(16): 2215-2228.

[9] Yoshimitsu Okazaki, Emiko Gotoh. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro [J]. Biomaterials, 2005, 26(1): 11-21.

[10] Çelik A, Bayrak Ö, Alsaran A, et al. Effects of plasma nitriding on mechanical and tribological properties of CoCrMo alloy [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(11)：2433-2438.

作者地址：江苏徐州市中国矿业大学南湖校区　221008
材料学院B202室
Tel：158 5249 9680
E–mail：djd2273@163.com

♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣♣

(上接第 72 页)

热稳定性的研究 [J]. 材料工程, 2009, 04: 55-59.

[10] Thuvander M, Abraham M, Cerezo A. et al. Thermal stability of electrodeposited nanocrystalline nickel and iron–nickel alloys [J]. Mater Sci & Technol, 2001, 17: 961-970.

[11] Li H Q, Ebrahimi F. An investigation of thermal stability and microhardness of electrodeposited nanocrystalline nickel–21 % iron alloys [J]. Acta Materialia, 2003, 51(13): 3905-3913.

作者地址：福州市闽侯上街大学城　350108
福州大学（新区）材料学院
Tel：137 7992 4943
E–mail：24534902@qq.com