

激光选区熔化医用钴铬钼合金的摩擦性能

林 辉 杨永强 张国庆 宋长辉

华南理工大学机械与汽车工程学院, 广东 广州 510640

摘要 采用激光选区熔化(SLM)技术成型 CoCrMo 合金标准样件,并将 SLM 成型的 CoCrMo 合金和铸造 CoCrMo 合金分别与超高分子量聚乙烯(UHMWPE)样件配副进行摩擦磨损实验。实验结果表明,在干摩擦、生理盐水、人工唾液和小牛血清 4 种润滑条件下,SLM 成型的 CoCrMo 合金摩擦系数均小于铸造 CoCrMo 合金。另外,不同润滑条件下,SLM 成型的 CoCrMo/UHMWPE 和铸造 CoCrMo/UHMWPE 的磨损机理不同。

关键词 激光技术;激光选区熔化;钴铬钼合金;润湿性能;金相组织;表面微观形貌;摩擦性能

中图分类号 TG146 文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201636.1114003

Tribological Performance of Medical CoCrMo Alloy Fabricated by Selective Laser Melting

Lin Hui Yang Yongqiang Zhang Guoqing Song Changhui

*School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology,
Guangzhou, Guangdong 510640, China*

Abstract Selective laser melting (SLM) technology is used to fabricate the CoCrMo alloy standard specimen. With the casted CoCrMo alloy and SLM manufactured CoCrMo alloy respectively combined with the ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE), the wear-resistance experiment is conducted. The experiments show that, under the four kind of lubrication conditions including dry friction, physiological saline, artificial saliva, and calf serum, the friction coefficient of the SLM manufactured CoCrMo alloy is always less than that of casted CoCrMo alloy. In addition, under different lubrication conditions, the wear mechanisms of the SLM manufactured CoCrMo/UHMWPE and the casted CoCrMo/UHMWPE are different.

Key words laser technique; selective laser melting; CoCrMo alloy; wettability; metallographic structure; surface micro-morphology; tribological performance

OCIS codes 140.3390; 160.3380

1 引 言

增材制造技术是通过专用软件对三维模型进行切片分层,获得数据后导入快速成型设备,采用逐层制造的方法制造实体零件,这种成型方法几乎可以完成任意几何形状零件的制造^[1-3]。激光选区熔化(SLM)作为增材制造方法之一,是将激光的能量转化为热能使金属粉末完全熔化成型。相比于其他熔化金属粉末的增材制造方法,SLM 成型件具有致密度高、尺寸精度高、力学性能优异等优势^[4-5]。SLM 技术因其独特的优势在医学植入体领域逐步得到认可,广泛应用于人体的骨骼(颞骨、颅骨、脊椎等)成型、软组织(胃、膀胱等)成型以及手术定位导航模板等^[6-7]。

钴铬钼(CoCrMo)合金是医学上常用的生物相容性材料^[8]。医用钴铬合金具有良好的生物相容性,且

收稿日期: 2016-04-28; 收到修改稿日期: 2016-07-08

基金项目: 国家自然科学基金仪器专项(81327001)、国家自然科学基金(51275179)、广东省对外科技合作项目(2012B050100013)

作者简介: 林 辉(1992—),男,硕士研究生,主要从事激光选区熔化方面的研究。E-mail: linhui_zj@163.com

导师简介: 杨永强(1961—),男,教授,博士生导师,主要从事激光加工方面的研究。E-mail: meiyqiang@scut.edu.cn (通信联系人)

耐疲劳性好、抗腐蚀性强、综合力学性能高,在口腔修复体和人工关节的制造领域一直占有重要地位^[8-9]。对于口腔修复体和医用植入体而言,耐磨性被视为影响手术成功和植入体寿命的主要因素之一,因此对 CoCrMo 合金的摩擦性能研究是个性化植入体成功应用的关键。

张国庆等^[10]对 SLM 成型的 CoCrMo 合金与 316L 不锈钢配副的摩擦性能进行研究,发现 SLM 成型的 CoCrMo 合金摩擦性能更好。王庆良等^[11]对锻造和铸造 CoCrMo 合金的摩擦性能进行研究,发现低载荷时,锻造 CoCrMo 合金的摩擦系数略高于铸造 CoCrMo 合金;高载荷时,二者的摩擦系数相当。龚媛媛^[12]研究了热处理对牙科用钴铬合金磨损性能的影响,实验发现热处理能改善钴铬合金的组织结构,同时能使钴铬合金的晶粒大小发生变化,改善钴铬合金的摩擦性能。

Takaich 等^[13]在牙科领域开展了 CoCrMo 合金成型工艺研究,表明 CoCrMo 合金是一种具有广阔应用前景的医用植入材料。Schwindling 等^[14]对 SLM 成型的钴铬合金件与铸造钴铬合金件进行了牙齿咀嚼环境下的硬度和摩擦磨损的模拟研究,研究结果表明 SLM 成型的钴铬合金具有更高的硬度和更好的耐磨性能。Chiba 等^[15]从微观结构对医用 CoCrMo 合金的磨损性能进行了研究,发现细化晶粒的 CoCrMo 合金更容易诱发马氏体相变,呈现更加良好的耐磨性,从而间接解释了 SLM 成型的钴铬合金具有良好耐磨性的原因。Henriques 等^[16]对铸造和热压 CoCrMo 合金的微观结构、硬度、耐磨性进行了研究,得到了硬度与耐磨性之间的关系以及微观结构对耐磨性的影响。

本文系统地研究了不同的润滑条件下 SLM-CoCrMo 合金与铸造 CoCrMo 合金的摩擦性能,采用 SLM 成型件和铸造件分别与超高分子量聚乙烯(UHMWPE)对磨,从微观上分析了磨损机理,为 SLM-CoCrMo 合金的医学应用提供了一定参考。

2 实验材料和方法

2.1 实验样品的制备

实验使用的样件为 SLM 成型的 CoCrMo 合金件、医用铸造 CoCrMo 合金件以及相对分子质量为 5×10^6 的 UHMWPE 样件,这种 UHMWPE 在医学上常与金属关节假体配合使用。SLM 成型的 CoCrMo 合金件采用自主研发的 Dimetal-100 设备加工制造,设备的工作示意图如图 1 所示,其中 f 为振镜系统的焦距, θ 为振镜系统的扫描角度。成型材料为英国 Sandvik Osprey 公司生产的 CoCrMo 合金粉末,成分满足 ASTM F75 要求,具体成分见表 1。根据课题组的前期研究工作,选用的加工参数为:激光功率 170 W,扫描速度 500 mm/s,扫描间距 $60 \mu\text{m}$,层厚 $35 \mu\text{m}$,采用邻层错开隔层正交的扫描策略,保护气体为氩气(Ar),成型过程中氧气体积分数控制在 0.03% 以下。在该优化工艺参数下,成型件致密度可达 98% 以上,各项力学性能满足医用要求。铸造成型的 CoCrMo 合金件执行标准 ISO5832-12,合金成分见表 2。UHMWPE 样件执行标准 ISO11542-2。样件均满足医用植入体的成分要求。

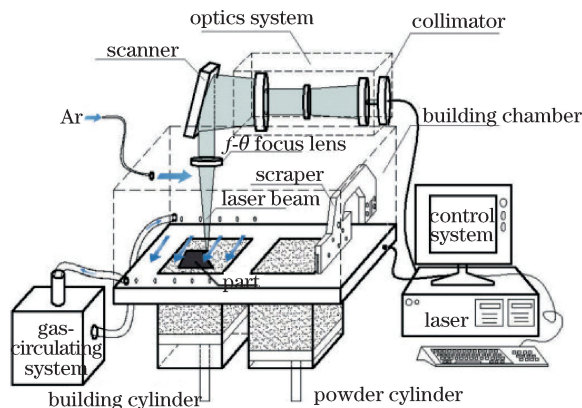


图 1 Dimetal-100 设备工作示意图

Fig. 1 Schematic diagram of Dimetal-100 device working

表 1 SLM 成型所用粉末材料与 ASTM F75 标准的成分对比(质量分数,%)

Table 1 Composition comparison between powder material for SLM molding and ASTM F75 standard (mass fraction, %)

Element	CoCrMo powder	ASTM F75 standard	Element	CoCrMo powder	ASTM F75 standard
Cr	29.4	27-30	C	0.15	<0.35
Mo	6	5-7	Ni	0.09	<0.5
Si	0.8	<1	Al	<0.010	<0.1
Mn	0.75	<1	Ti	<0.010	<0.1
Fe	0.26	<0.75	W	<0.010	<0.2
N	0.19	<0.25	Co	Bal.	Bal.

表 2 铸造成型的 CoCrMo 合金成分与标准 ISO5832-12 的对比(质量分数,%)

Table 2 Comparison between composition of casted CoCrMo alloy and ISO5832-12 standard (mass fraction, %)

Element	Co	Cr	Mo	Ni	Fe	Mn	C	Si
Cast	Bal.	28.30	6.14	0.42	0.70	0.63	0.21	0.32
ISO5832-12	Bal.	26.0-30.0	3.0-7.0	≤1.0	≤0.75	≤1.0	0.15-0.35	≤1.0

2.2 摩擦磨损实验

实验前,制作 12 个直径为 25 mm、高为 5 mm 的 SLM 盘试样和 12 个直径为 30 mm、高为 5 mm 的铸造盘试样以及 24 个直径为 5 mm 的 UHMWPE 球试样。依次使用 360#、600#、800#、1000#、1500# 水砂纸对 SLM 盘试样和铸造盘试样的测试面进行抛光,然后用丙酮和去离子水超声波清洗 15 min,在 60 °C 下烘干 2 h 后备用。

实验样件经过打磨、抛光以及清洗后,采用美国 ADE 公司的 MiaoXAM2.5X-50X 三维形貌仪测量其粗糙度,保证表面粗糙度 R_a 控制在 0.1~0.15 μm 。采用中国科学院兰州化学物理研究所的 MS-T3000 摩擦磨损实验仪进行摩擦磨损实验,摩擦副的材料为 SLM-CoCrMo/UHMWPE 和医用铸造件 CoCrMo/UHMWPE,润滑条件分别为干摩擦、生理盐水、人工唾液和体积分数为 25% 的小牛血清。为减小实验的偶然误差,每组润滑条件的实验样品为 3 个。实验参数:法向载荷 $F=10\text{ N}$,测量半径 $r=7.5\text{ mm}$,旋转速度 $\omega=180\text{ r/min}$,实验时间 $t=90\text{ min}$,实验温度为室温(21 °C)。

2.3 测试方法

人工关节的润滑性能与其浸润性能密切相关,浸润性能越好,润滑性能就越好。接触角的大小与材料浸润性能直接相关,测量接触角可知物质的浸润性能,即可推断材料的耐磨性能^[17]。采用德国 DataPhysics 公司 OCA40 Micro 型表面接触角测定仪测量 SLM-CoCrMo 成型件和铸造 CoCrMo 合金的接触角,使用的溶液为生理盐水,每组测量三次。

应用德国 Bruker 公司 D8 Advance 型 X 射线衍射仪对 SLM-CoCrMo 合金和铸造 CoCrMo 合金进行衍射分析,入射光波长为 0.15418 nm, Ni 滤波片,管电压为 40 kV,管流为 40 mA,扫描步长为 0.02°,扫描速度为 4(°)/min,衍射角度为 20°~90°。采用中国常州三丰公司的 SCHV-V3.0 显微硬度仪测量试样的显微硬度,实验压力分别为 100, 200, 300, 500, 1000 g,保压时间为 15 s,每个试样选取三个不同测试点进行测量,并取平均值,以分析不同实验压力下硬度的变化趋势。应用德国徕卡仪器有限公司的 DM15000 M 智能型倒置金相显微镜观察 SLM 成型件和铸造件的金相组织形貌。通过美国 FEI 公司的 Nova NanoSEM 43 环境扫描电子显微镜观察摩擦实验后 SLM-CoCrMo 合金、铸造 CoCrMo 合金以及 UHMWPE 小球的磨痕。

3 实验结果及讨论

3.1 成型零件

图 2 为自主研发的 Dimetal-100 设备成型的实验样件,经过打磨、抛光,最终粗糙度可达 0.1 μm ,满足实验要求。

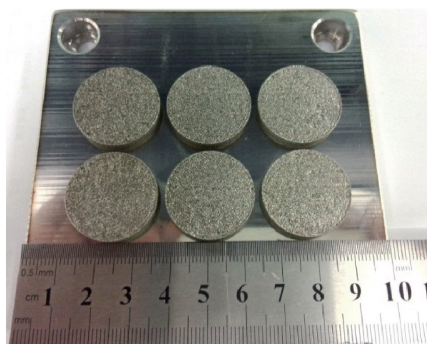


图 2 SLM-CoCrMo 成型件

Fig. 2 SLM-CoCrMo molding parts

3.2 结构组织分析

图 3 为 SLM-CoCrMo 合金和铸造 CoCrMo 合金的 X 射线衍射(XRD)图谱,其中 $2\theta_1$ 为衍射角。观察可得二者的物相基本一致,基体合金均由 α -CoCr 和 ϵ -CoCr 固溶体相组成, α -CoCr 为面心立方(fcc)结构,是 Co-Cr 合金的非平衡组织相, ϵ -CoCr 为密排六方(hcp)结构,为 Co-Cr 合金的平衡组织相^[18-19]。在 SLM-CoCrMo 合金和铸造 CoCrMo 合金的 XRD 图谱中,发现 α -CoCr 和 ϵ -CoCr 固溶体相的比例明显不同。其中 SLM-CoCrMo 合金中具有更高的平衡 ϵ -CoCr 相, α 相和 ϵ 相的强度比为 0.23;铸造 CoCrMo 合金具有更高的非平衡 α -CoCr 相, α 相和 ϵ 相的强度比为 0.45。在相同的化学成分范围内,合金物相含量不同,导致二者性能明显不同,具有 hcp 结构的合金的耐磨性显著优于 fcc 结构的合金^[20]。此外,SLM-CoCrMo 合金的半峰全宽(FWHM)明显大于铸造 CoCrMo 合金,这表明 SLM-CoCrMo 的晶粒直径更小,这是因为 SLM 成型零件过程属于快速加热和快速冷却的过程,具有晶粒细化的作用。图 4 所示为 SLM-CoCrMo 合金和铸造 CoCrMo 合金的金相组织图。图 4(a)为 SLM 成型件上表面金相组织图,可以看出 SLM 成型的 CoCrMo 合金组织结构均匀,熔道间的搭接良好,基本没有孔洞;图 4(b)为铸造件的金相组织图,可以看到粗大的枝晶状组织,这是固溶体在结晶时原子未充分扩散造成的。

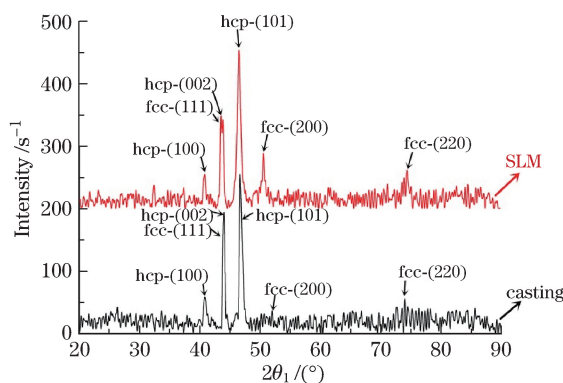


图 3 SLM-CoCrMo 合金和铸造 CoCrMo 合金的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of SLM-CoCrMo alloy and casted CoCrMo alloy

3.3 硬度分析

图 5 为 SLM-CoCrMo 合金和铸造 CoCrMo 合金在不同载荷下的显微硬度测量结果。从图中可以看出,随着载荷的增大,硬度会发生变化。这是由于载荷较小时,压痕较小,使得标准差增大,因此数据仅显示出其基本变化趋势^[21]。随着载荷增大,硬度逐渐趋于稳定,可以看出 SLM-CoCrMo 合金的显微硬度稳定值 (543.56 ± 2.8) HV 大于铸造 CoCrMo 合金的显微硬度稳定值 (363 ± 8.7) HV。这是二者成型机理的不同造成的,SLM 成型件采用逐层熔化堆积,从图 4(a)可以清楚地看出,熔道和熔道之间的搭接紧密,成分均匀致密,而且 SLM 成型过程中加热速度和冷却速度极快,形成了更加细小的晶粒,细晶强化作用使 SLM-CoCrMo 合金的硬度大于铸造 CoCrMo 合金。

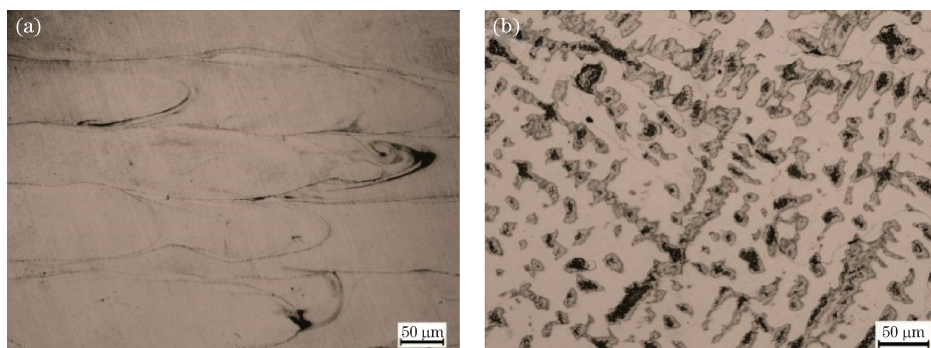


图 4 (a)SLM 成型件和(b)铸造件的金相组织图

Fig. 4 Metallographic structures of (a) SLM molding and (b) casting parts

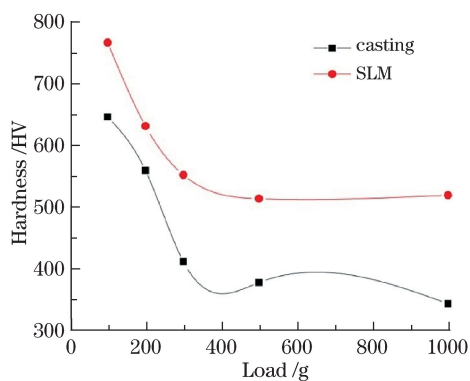


图 5 不同载荷下的硬度变化

Fig. 5 Hardness variations of SLM molding parts and casting parts under different loads

3.4 润湿性能表征

图 6 所示为 SLM-CoCrMo 合金和铸造 CoCrMo 合金的接触角测试图。根据热力学理论,液体在固体表面体系的自由能较小^[17]。Young 提出的三相交界处平衡关系—杨氏方程^[21]为

$$W_A = \gamma_{LV}(1 + \cos \beta), \tag{1}$$

式中 γ_{LV} 为液气界面自由能, W_A 为粘附功, β 为接触角。生理盐水表面张力为 $72.8 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$, 根据(1)式计算可得粘附功, 并进行接触角测量, 结果见表 3。

习惯上将 $\beta = 90^\circ$ 作为判断合金亲水和疏水的标准, $\beta < 90^\circ$ 时合金具有亲水性, $\beta > 90^\circ$ 时合金具有疏水性^[22]。从表 3 可知, SLM-CoCrMo 合金与铸造 CoCrMo 合金相比, 接触角更小, 粘附功更大, 因此 SLM-CoCrMo 合金的亲水性比铸造 CoCrMo 合金强, SLM-CoCrMo 合金可以被更好地润湿, 磨损较少。

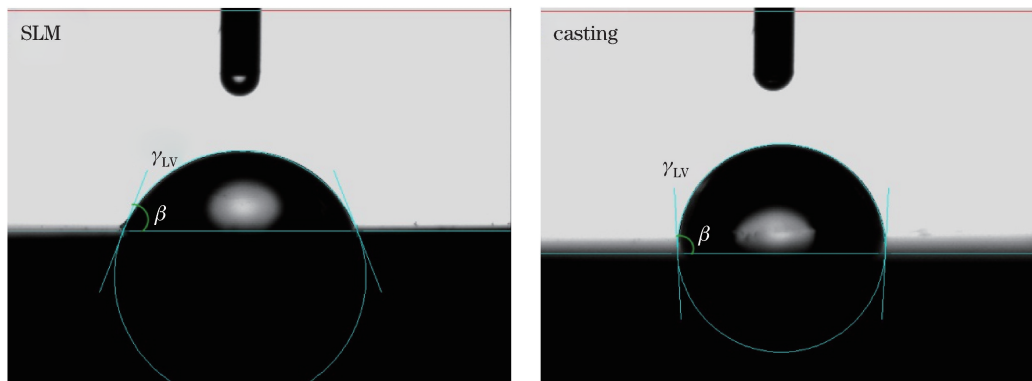


图 6 接触角测试图

Fig. 6 Test diagram of contact angle

表 3 SLM-CoCrMo 合金与铸造 CoCrMo 合金的接触角和粘附功

Table 3 Contact angles and adhesion works of SLM-CoCrMo alloy and casted CoCrMo alloy

Specimen	Contact angle / (°)			Average / (°)	Adhesion work / (J/m ²)
	I	II	III		
SLM-CoCrMo	68.6	66.7	63.5	66.27	102.10 × 10 ⁻³
Casted CoCrMo	92.8	93.4	96.9	94.37	67.25 × 10 ⁻³

3.5 摩擦磨损实验

3.5.1 润滑条件对摩擦系数的影响

图 7 所示为干摩擦、生理盐水、人工唾液和小牛血清润滑条件下, SLM-CoCrMo 合金和铸造 CoCrMo 合金分别与 UHMWPE 配副的摩擦系数变化曲线。由图 7(a)可知,在不同的润滑条件下, SLM-CoCrMo 合金与 UHMWPE 配副的摩擦系数不同,摩擦系数由大到小的润滑条件为干摩擦、人工唾液、生理盐水、小牛血清。在干摩擦状态下,初始阶段摩擦系数缓慢下降,然后缓慢上升,之后呈现有规律的波动;在有液体润滑的状态下,摩擦系数在初始阶段都会有一个急速上升和下降的过程,随着实验时间的推移,摩擦系数呈波动性上升,最后波动的幅度越来越小,趋于稳定,其中波动幅度由大到小的条件为人工唾液、生理盐水、小牛血清。在干摩擦条件下,CoCrMo 材料在反复摩擦后会产生一系列磨屑,由于没有润滑液的存在,这些磨屑一直堆积在对磨件之间,无法去除,导致摩擦系数明显偏大;在其他三种有润滑液的摩擦过程中,都有摩擦系数在初始阶段急速上升和下降的过程,这是由于 UHMWPE 具有化学键和物理作用力组成的网状结构,能够吸收润滑液而发生溶胀,分子间的结合力降低,同时吸收的溶液会在压迫下在摩擦面挤出,起到一定的润滑作用^[23],因此在摩擦初始阶段,由于 UHMWPE 吸收了润滑液,摩擦系数会急剧降低,随着吸收饱和,摩擦系数降低效果达到了极限,摩擦系数又开始逐渐升高。

由图 7(b)可知,在不同的润滑条件下,铸造 CoCrMo 合金与 UHMWPE 配副的摩擦系数也是不同的,其摩擦系数由大到小的润滑条件为人工唾液、生理盐水、干摩擦、小牛血清。与 SLM 成型件类似,有液体润滑液时,初始阶段摩擦系数都有一个急剧下降的过程,随着实验时间的推移,摩擦系数发生波动并最终趋于稳定。值得注意的是,生理盐水润滑条件下的摩擦系数略大于干摩擦条件下的摩擦系数,人工唾液润滑条件下的摩擦系数在上升阶段出现了剧烈的波动,且稳定阶段的摩擦系数远大于干摩擦条件下的摩擦系数。

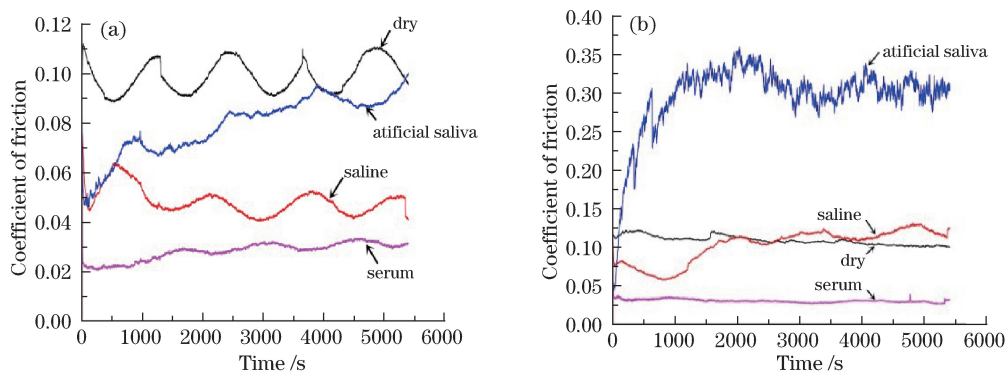


图 7 在不同润滑条件下,不同合金与 UHMWPE 配副的摩擦系数。(a)SLM-CoCrMo;(b)铸造 CoCrMo

Fig. 7 Coefficients of friction for alloy/UHMWPE under different lubricating conditions.

(a) SLM-CoCrMo; (b) casted CoCrMo

3.5.2 SLM 成型件、铸造件摩擦系数对比

表 4 为干摩擦、生理盐水、人工唾液和小牛血清润滑条件下, SLM-CoCrMo 合金和铸造 CoCrMo 合金分别与 UHMWPE 配副时,稳定阶段的摩擦系数结果。图 8 所示为不同润滑条件下 SLM-CoCrMo 合金和铸造 CoCrMo 合金分别与 UHMWPE 配副时的摩擦系数对比曲线。由表 4 和图 8(a)可知,在干摩擦条件下, SLM 成型件的稳定摩擦系数(0.10 ± 0.0115)略小于铸造件(0.105 ± 0.0055),但是 SLM 成型件的摩擦系数在稳定前的波动更具有规律性。由表 4 和图 8(b)可知,在生理盐水润滑条件下, SLM 成型件的稳定摩擦系

数(0.088±0.0053)小于铸造件(0.119±0.0115),而且在整个实验过程中,铸造件的摩擦系数波动较大、稳定时间较长,经过长时间的波动,最终稳定在一个较高的数值。由表4和图8(c)可知,在人工唾液润滑条件下,SLM成型件的稳定摩擦系数(0.045±0.0049)远低于铸造件(0.3025±0.0325),在实验过程中,铸造件的摩擦系数在初始阶段随着实验时间的推移波动愈加激烈,到达峰值后趋于稳定,但仍呈现幅值较大的波动,而SLM成型件的摩擦系数和波动明显低于铸造件。由表4和图8(d)可知,在小牛血清润滑条件下,SLM成型件的稳定摩擦系数(0.028±0.0021)略低于铸造件(0.0295±0.0035),在实验过程中,两种成型件的摩擦系数波动小且数值低。

SLM-CoCrMo合金的摩擦系数在生理盐水和人工唾液润滑条件下比铸造CoCrMo合金更加低,前者摩擦性能更好;在干摩擦和小牛血清润滑条件下,二者差异不大,SLM-CoCrMo合金摩擦性能略优于铸造CoCrMo合金。

表4 不同润滑条件下的稳定摩擦系数

Table 4 Stable coefficients of friction under different lubricating conditions

Friction pair	Lubricating condition	Stable coefficient of friction
SLM-CoCrMo/UHMWPE	Dry	0.10±0.0115
	Saline	0.088±0.0053
	Artificial saliva	0.045±0.0049
	Serum	0.028±0.0021
Casted CoCrMo/UHMWPE	Dry	0.105±0.0055
	Saline	0.119±0.0115
	Artificial saliva	0.3025±0.0325
	Serum	0.0295±0.0035

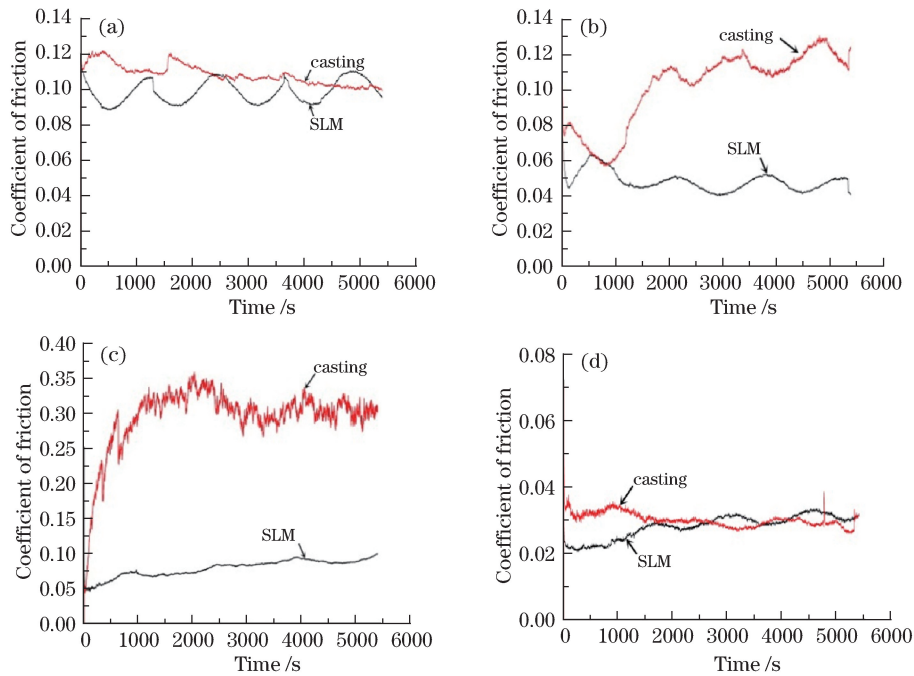


图8 不同润滑条件下SLM成型件与铸造件的摩擦系数对比。(a)干摩擦;(b)生理盐水;(c)人工唾液;(d)小牛血清

Fig. 8 Friction coefficients comparison of SLM parts and casting parts under different lubricating conditions.

(a) Dry; (b) saline; (c) artificial saliva; (d) serum

3.6 表面微观形貌分析

图9为不同润滑条件下SLM-CoCrMo合金和铸造CoCrMo合金的表面微观形貌图。观察图9(a)、(b)可得,在干摩擦条件下,相比于SLM成型件,铸造件的犁沟又多又深,磨损更为严重;观察图9(c)、(d)可得,在生理盐水润滑条件下,SLM成型件和铸造件表面都出现了划痕和腐蚀孔洞,其中SLM成型件的腐蚀孔洞

较少,铸造件的腐蚀孔洞较多,且在犁沟附近有严重挤压的痕迹;观察图 9(e)、(f)可得,在人工唾液润滑条件下,SLM 成型件与铸造件表面均出现了腐蚀孔洞;观察图 9(g)、9(h)可得,在小牛血清润滑条件下,SLM 成型件和铸造件表面都有非常浅的划痕,没有腐蚀孔洞。

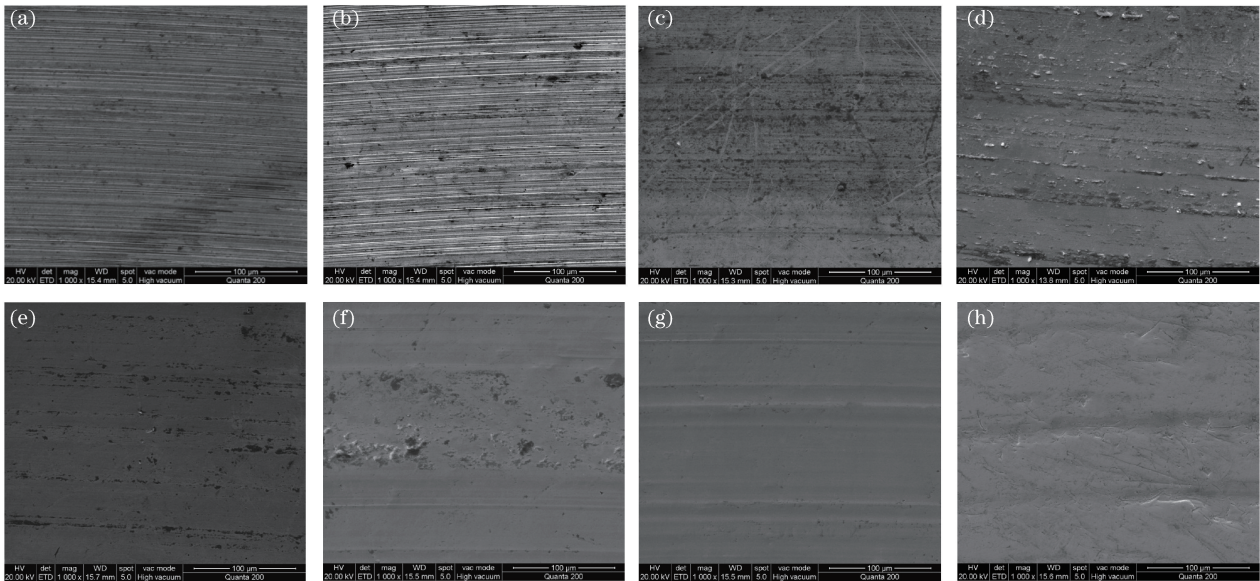


图 9 不同润滑条件下 SLM-CoCrMo 合金与铸造 CoCrMo 合金的磨损形貌。(a)SLM-干摩擦;(b)铸造-干摩擦;(c)SLM-生理盐水;(d)铸造-生理盐水(e)SLM-人工唾液;(f)铸造-人工唾液;(g)SLM-小牛血清;(h)铸造-小牛血清

Fig. 9 Wear morphologies of SLM-CoCrMo alloy and casted CoCrMo alloy under different lubricating conditions.

(a) SLM-dry; (b) casting-dry; (c) SLM-saline; (d) casting-saline; (e) SLM-artificial saliva; (f) casting-artificial saliva; (g) SLM-serum; (h) casting-serum

4 讨 论

从实验结果可以看出,在不同润滑条件下,SLM-CoCrMo/UHMHPE 和铸造 CoCrMo/UHMHPE 配副对磨有着不同的稳定摩擦系数以及不同的表面微观形貌,这是由于不同润滑条件下的磨损机理不同。在干摩擦条件下,SLM-CoCrMo/UHMHPE 和铸造 CoCrMo/UHMHPE 配副对磨,SLM 成型件和铸造件的表面微观形貌都出现了整齐的划痕,二者的主要磨损机理都为磨料磨损和疲劳磨损,而 SLM 成型件的组织致密,晶粒更为细小,硬度高于铸造件,这使得 SLM 成型件的表面可以更好地抵抗 UHMWPE 的压入,使磨损降低,所以相比于 SLM 成型件,铸造件的磨损表面犁沟深且多,磨损严重,稳定摩擦系数更大。

在生理盐水润滑条件下,SLM-CoCrMo/UHMHPE 和铸造 CoCrMo/UHMHPE 配副对磨,SLM 成型件和铸造件的表面微观形貌除有明显的划痕外,都出现了腐蚀孔洞,所以主要的磨损机理都为磨料磨损、疲劳磨损和腐蚀磨损。此外,铸造件的稳定摩擦系数明显高于 SLM 成型件,这是由于铸造件表面存在很多的裂纹和孔洞,在摩擦过程中,润滑液被高压压入裂纹中,产生了大量的橙色片状磨屑,同时从铸造件的表面微观形貌可以看出,划痕犁沟两侧发生了严重的挤压变形,边缘处也出现大量磨屑,而 SLM 成型件由于表面致密,极少存在裂纹和孔洞,所以没有片状磨屑的产生,这些因素导致生理盐水润滑条件下,铸造件的摩擦系数大于 SLM 成型件。

在人工唾液润滑条件下,SLM-CoCrMo/UHMHPE 和铸造 CoCrMo/UHMHPE 配副对磨,二者表面微观形貌也出现了腐蚀孔洞,主要的磨损机理为磨料磨损、疲劳磨损和腐蚀磨损。铸造件在人工唾液中的稳定摩擦系数远大于 SLM 成型件,甚至远大于铸造件在干摩擦中的稳定摩擦系数,为了分析其中原因,拍摄了对磨件 UHMWPE 的表面形貌图,如图 10 所示,发现 UHMWPE 小球的表面形貌中出现了蜂窝状的断面,证明表面层范围内发生了韧性断裂,即该摩擦副之间的磨损机理为黏着磨损,这也是人工唾液润滑状态下铸造件的摩擦系数高且不稳定的原因。

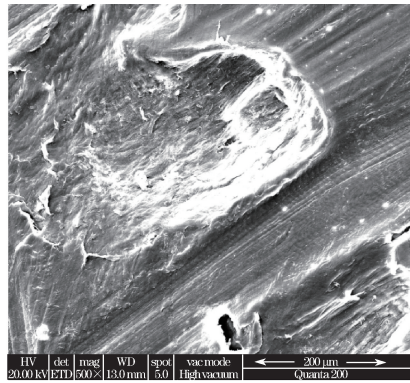


图 10 人工唾液润滑条件下 UHMWPE 的磨损形貌

Fig. 10 Wear morphology of UHMWPE under lubrication of artificial saliva

在小牛血清润滑条件下, SLM-CoCrMo/UHMWPE 和铸造 CoCrMo/UHMWPE 配副对磨, SLM 成型件和铸造件的表面微观形貌都有非常浅的划痕, 主要的磨损机理为疲劳磨损。产生如此浅的划痕的原因是牛血清中含有高分子成分的蛋白质, 在基体表面形成蛋白膜, 隔绝了磨粒在基体上的直接摩擦, 降低了摩擦系数, 减轻了犁沟, 摩擦过程平稳。

此外, 实验结果表明, 在三种液体润滑条件下, SLM-CoCrMo 合金的摩擦系数均低于铸造 CoCrMo 合金, 这是由于 SLM 成型件表面的接触角更小, 粘附功更高, 亲水性更强, SLM-CoCrMo 合金可以更好地被液体润滑, 磨损较少。

5 结 论

与铸造 CoCrMo 合金相比, SLM-CoCrMo 合金的组织是多熔道相互搭接而成, 熔道和熔道之间重叠度高, 搭接紧密, 表面鲜有孔洞。SLM 是一个快速升温、快速冷却的过程, 其成型件晶粒更加细小。SLM-CoCrMo 合金的接触角和粘附功均小于铸造 CoCrMo 合金, 前者的亲水性更好。

在不同的润滑条件下, SLM-CoCrMo 合金与 UHMWPE 配副对磨, 稳定摩擦系数由大到小的润滑条件为干摩擦、人工唾液、生理盐水、小牛血清; 铸造 CoCrMo 合金与 UHMWPE 配副对磨, 稳定摩擦系数由大到小的润滑条件为人工唾液、生理盐水、干摩擦、小牛血清。对于 SLM 成型件和铸造件, 在干摩擦条件下, 主要的磨损机理均为磨料磨损和疲劳磨损; 在生理盐水和人工唾液润滑条件下, 主要磨损机理都为磨料磨损、疲劳磨损和腐蚀磨损; 在小牛血清润滑条件下, 主要磨损机理均为疲劳磨损。此外, 铸造 CoCrMo 合金与 UHMWPE 配副对磨在人工唾液润滑条件下还发生了黏着磨损。

由于 SLM 成型件具有更致密的组织、更高的硬度以及更好的润湿性, 在干摩擦、人工唾液、生理盐水和小牛血清 4 种润滑条件下, SLM-CoCrMo/UHMWPE 对磨的稳定摩擦系数均小于 Cast-CoCrMo/UHMWPE 对磨。

参 考 文 献

- 1 Yang Yongqiang, Song Changhui, Wang Di. Selective laser melting and its applications on personalized medical parts[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2014, 50(21): 140-151.
杨永强, 宋长辉, 王 迪. 激光选区熔化技术及其在个性化医学中的应用[J]. 机械工程学报, 2014, 50(21): 140-151.
- 2 Wang Anqi, Feng Xiaoming, Yang Zhaopeng, *et al.* Development and advances of additive manufacturing in medical devices[J]. China Medical Device Information, 2014, 20(8): 1-7, 33.
王安琪, 冯晓明, 杨昭鹏, 等. 3D 打印在医疗器械领域的应用现状及展望[J]. 中国医疗器械信息, 2014, 20(8): 1-7, 33.
- 3 Mai Shuzhen, Yang Yongqiang, Wang Di. Study on surface morphology and roughness variation of NiCr alloy curved surface manufactured by selective laser melting[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(12): 1203004.
麦淑珍, 杨永强, 王 迪. 激光选区熔化成型 NiCr 合金曲面表面形貌及粗糙度变化规律研究[J]. 中国激光, 2015, 42(12): 1203004.

- 4 Tang Huiping, Wang Jian, Lu Shenglu, *et al.* Research progress in selective electron beam melting[J]. Materials China, 2015, 34(3): 225-235.
汤慧萍, 王 建, 逯圣路, 等. 电子束选区熔化成形技术研究进展[J]. 中国材料进展, 2015, 34(3): 225-235.
- 5 Wang Yunda, Yang Yongqiang, Song Changhui, *et al.* Process optimization and electrochemical behavior of CoCrMo alloy fabricated by selective laser melting based on response surface method [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(10): 2497-2505.
王贽达, 杨永强, 宋长辉, 等. 基于响应面法优化激光选区熔化成型 CoCrMo 合金工艺及其电化学行为[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(10): 2497-2505.
- 6 Su X B, Yang Y Q, Yu P, *et al.* Development of porous medical implant scaffolds via laser additive manufacturing[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22: s181-s187.
- 7 Zhang Ran, Zhang Ziqun, Song Zhijian. The repair of skull defect applying rapid prototyping based on level set[J]. Chinese Journal of Biomedical Engineering, 2013, 32(3): 373-377.
章 然, 张子群, 宋志坚. 基于水平集的快速成型技术在颅骨缺损修复中的应用[J]. 中国生物医学工程学报, 2013, 32(3): 373-377.
- 8 Song Changhui, Yang Yongqiang, Wang Yunda, *et al.* Research on process and property of CoCrMo alloy directly manufactured by selective laser melting[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(6): 58-65:
宋长辉, 杨永强, 王贽达, 等. CoCrMo 合金激光选区熔化成型工艺及其性能研究[J]. 中国激光, 2014, 41(6): 58-65.
- 9 Zhang Guoqing, Yang Yongqiang, Song Changhui, *et al.* Study on design and properties of porous CoCrMo alloy structure manufactured by selective laser melting[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(11): 1103003.
张国庆, 杨永强, 宋长辉, 等. 激光选区熔化成型 CoCrMo 多孔结构的设计与性能研究[J]. 中国激光, 2015, 42(11): 1103003.
- 10 Zhang Guoqing, Yang Yongqiang, Lin Hui, *et al.* Study on the tribology performance of CoCrMo alloy parts manufactured by selective laser melting[J]. Chinese J Lasers, 2016, 43(8): 0802013.
张国庆, 杨永强, 林 辉, 等. 激光选区熔化成型 CoCrMo 合金摩擦学性能研究[J]. 中国激光, 2016, 43(8): 0802013.
- 11 Wang Qingliang, Zhang Lei, Dong Jiandong, *et al.* Investigation on tribological properties of medical grade forged and cast CoCrMo alloys[J]. Journal of Xuzhou Institute of Technology (Natural Sciences Edition), 2010, 25(3): 7-12.
王庆良, 张 磊, 董建东, 等. 锻造和铸造 CoCrMo 合金的摩擦学性能研究[J]. 徐州工程学院学报(自然科学版), 2010, 25(3): 7-12.
- 12 Gong Yuanyuan. Wear resistance of dental cobalt-chromium alloy by heat treatment[D]. Chongqing: Chongqing Medical University, 2008.
龚媛媛. 热处理对牙用钴铬合金磨损性能的影响[D]. 重庆: 重庆医科大学, 2008.
- 13 Takaichi A, Suyalatu, Nakamoto T, *et al.* Microstructures and mechanical properties of Co-29Cr-6Mo alloy fabricated by selective laser melting process for dental applications[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2013, 21: 67-76.
- 14 Schwindling F S, Seubert M, Rues S, *et al.* Two-body wear of CoCr fabricated by selective laser melting compared with different dental alloys[J]. Tribology Letters, 2015, 60(2): 1-8.
- 15 Chiba A, Kumagai K, Nomura N, *et al.* Pin-on-disk wear behavior in a like-on-like configuration in a biological environment of high carbon cast and low carbon forged Co-29Cr-6Mo alloys[J]. Acta Materialia, 2007, 55(4): 1309-1318.
- 16 Henriques B, Soares D, Silva F S. Microstructure, hardness, corrosion resistance and porcelain shear bond strength comparison between cast and hot pressed CoCrMo alloy for metal-ceramic dental restorations[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2012, 12: 83-92.
- 17 Li Feng, Wang Chengtao. Measurement of contact angle of cartilage and artificial joint materials[J]. Lubrication Engineering, 2009, 34(8): 1-5.
李 锋, 王成焱. 关节软骨和人工关节材料接触角的测定[J]. 润滑与密封, 2009, 34(8): 1-5.
- 18 Celik 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.
- 19 Lanning B R, Wei R H. High intensity plasma ion nitriding of orthopedic materials: Part II. Microstructural analysis[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 186(1-2): 314-319.
- 20 Saldívar-García A J, López H F. Microstructural effects on the wear resistance of wrought and as-cast Co-Cr-Mo-C implant alloys[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2005, 74A(2): 269-274.

- 21 Wei R H, Booker T, Rincon C, *et al.* High-intensity plasma ion nitriding of orthopedic materials: Part I. Tribological study[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 186(1-2): 305-313.
- 22 Zhang Shiwen, Lian Yuying. Water reppellence and contact angle measurement [J]. *Modern Measurement and Test*, 1994(3): 36-41.
张世文, 廉育英. 憎水性与接触角的测量[J]. *现代计量测试*, 1994(3): 36-41.
- 23 Gao Zhan. Study on biotribology characteristics of modified Ti6Al4V alloy/UHMWPE[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2006.
高 展. 改性 Ti6Al4V 合金/UHMWPE 生物摩擦学特性研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2006.