

Ti6Al4V 表面磁控溅射高硬 SiC 薄膜的摩擦磨损性能

Friction/Wear Properties of Magnetron Sputtered High-hard SiC Films on Ti6Al4V Alloy

潘应晖¹, 许晓静²

(1 武夷学院 电子工程系, 福建 武夷山 354300;

2 江苏大学 先进成形技术研究所, 江苏 镇江 212013)

PAN Ying-hui¹, XU Xiao-jing²

(1 Department of Electronic Engineering, Wuyi University, Wuyishan 354300, Fujian, China; 2 Institute of Advanced Forming Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China)

摘要: 采用室温磁控溅射技术在 Ti6Al4V 表面制备出高硬 SiC 薄膜, 对其组织结构、纳米压痕行为和摩擦磨损性能进行了研究。结果表明: 实验制备的 SiC 薄膜呈非晶态, 其纳米硬度、弹性模量分别为 26.8 GPa 和 229.4 GPa; 在以氮化硅球 (半径为 2 mm) 为对磨件的室温 Kokubo 人体模拟体液下, 其磨损速率在 $10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ m}^{-1} \text{ N}^{-1}$ 级, 载荷低 (50 g) 时摩擦因数约为 0.173, 载荷高 (200 g) 时摩擦因数约为 0.280, 此时薄膜自身发生局部破裂。

关键词: 钛基材; 薄膜; 纳米压痕; 摩擦磨损; 磁控溅射

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.06.013

中图分类号: TG 174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2013)06-0063-04

Abstract: High-hard SiC film was developed on Ti6Al4V alloy using magnetron sputtering technique at room temperature, and its microstructure, nanoindentation and friction/wear properties were investigated. The results show that the SiC films were amorphous and exhibited the nano-hardness of 26.8 GPa and the elastic modulus of 229.4 GPa. As sliding against Si_3N_4 ball (2 mm in radius) using ball-on-disc type wear tester under Kokubo SBF at room temperature, the SiC films exhibited the special wear rate in the magnitude order of $10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ m}^{-1} \text{ N}^{-1}$ and the friction coefficient of about 0.173 and 0.280 at the load of 50 g and 200 g. The higher friction coefficient is primarily due to itself breakage of the SiC films.

Key words: titanium substrate; film; nanoindentation; friction and wear; magnetron sputtering

Ti6Al4V 具有比强度高、抗腐蚀、生物相容性好等特性, 是目前人工关节、骨创伤产品临床应用生物医用金属材料^[1], 但其摩擦因数较高、抗磨损性能较差, 如何通过表面改性, 提高其耐磨性, 已成为该领域内一个新的研究热点^[2]。

SiC 密度低、热稳定性和化学稳定性优良, 并具有摩擦小、硬度大、磨损抗力高等性能^[3-9], 是很好的生物医用材料^[10,11]。目前国内外 SiC 薄膜的制备方法主要有化学气相沉积、离子束合成、溅射沉积及溶胶-凝胶等^[12,13], 已有的研究表明, 薄膜的性能、结构随制备方法、沉积工艺的不同而显示出较大差异。磁控溅射法具有成膜温度低、沉积速率高, 薄膜结合力强、致密、均匀, 成膜质量好, 不影响基材的性能, 成膜条件可

控性、均匀性和重复性好等优点, 很适用于金属表面改性^[14]。通过磁控溅射技术^[15]在 Ti6Al4V 医用合金上制备 SiC 薄膜的研究报道还较少。

本工作采用磁控溅射技术在 Ti6Al4V 表面制备出高硬 SiC 薄膜, 对 SiC 薄膜的组织结构、纳米压痕行为和摩擦磨损性能, 进行了实验研究和分析讨论, 以期生物医用钛合金的摩擦学表面改性提供科学依据。

1 实验方法

Ti6Al4V 基材的名义化学成分 (质量分数/%) 为: 5.5~6.8 Al, 3.5~4.5 V, <0.30 Fe, <0.08 C, <0.05 N, <0.015 H, <0.20 O, 其余为 Ti。基材经

砂纸磨平、抛光后用丙酮进行超声波清洗。

采用 JGP560CVI 型超高真空多功能磁控溅射仪制备薄膜。靶材为 SiC,直径为 60mm。溅射薄膜前,在进样室中对基材和靶材进行反溅清洗 15min 以去除表面杂质。采用射频(RF)磁控溅射技术在基材表面沉积 SiC 薄膜。薄膜的制备参数列于表 1。

表 1 薄膜溅射的实验参数

Table 1 Deposition parameters of films

Parameter	Value
Background pressure/Pa	2.5×10^{-5}
Substrate temperature/℃	25
Magnetron sputtering technology	RF
Working gas (argon) pressure /Pa	2.0
Argon gas mass flow rate/(mL · min ⁻¹)	65
Power/W	200
Time/min	240
Target-substrate distance/mm	70

实验采用带有 X 射线能谱仪(EDS)的 JEOL JSM-7001F 型场发射扫描电子显微镜(SEM),观察微观形貌;用 D/max-2500PC 型 X 射线衍射(XRD)仪对薄膜进行物相分析,X 射线波长为 0.15405nm,扫描速率为 6(°)/min;用纳米压痕仪(Berkovich 压头,半径为 50nm)测量薄膜纳米压痕行为,最大压入深度不超过薄膜厚度的 10%,纳米压痕性能取四次测量的平均值;用 CETR UMT-2 型球-盘式摩擦磨损仪测试摩擦磨损性能,磨球材质为 Si₃N₄,球半径为 2mm,旋转直径为 3mm,旋转速率为 200r/min,室温 Kokubo 人体模拟体液下。Kokubo 人体模拟体液(1000mL)的成分为 7.996g NaCl, 0.35g NaHCO₃, 0.224g KCl, 0.278g KH₂PO₄ · 3H₂O, 0.228g MgCl₂ · 6H₂O, 0.278g CaCl₂, 0.071g Na₂SO₄, 6.057g (CH₂OH)₃CNH₂, 其余为 H₂O(用 HCl 调整 pH 至 7.4(温度为 36.5℃))^[16]。采用 VYKO NT1100 型非接触式光学轮廓仪测量磨痕的表面轮廓,通过 $w_d = 2\pi r A / p l$ 计算磨损速率,式中: w_d 为磨损速率(mm³m⁻¹N⁻¹); r 为旋转半径(mm); A 为磨痕轮廓截面面积(mm²); p 为载荷(N); l 为磨损行程(m)。其中 $l = 2\pi r v t$ (v 为转速(r/min), t 为磨损时间(min))。

2 实验结果及分析

2.1 薄膜的组织结构

图 1 为 SiC 薄膜的 SEM 形貌。由图 1 可以看出,薄膜的表面具有纳米尺度“畴”形貌的特征,“畴”间结合大多数区域紧密,但也存在不紧密的区域(如图 1 中

箭头所指)。

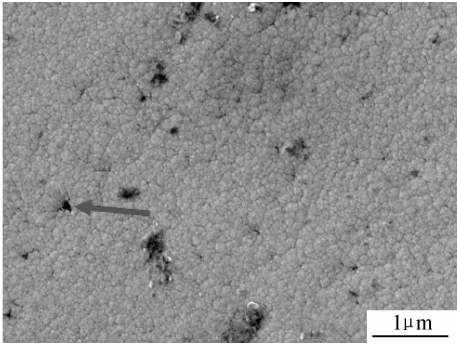


图 1 SiC 薄膜的 SEM 形貌
Fig. 1 SEM morphology of the SiC films

图 2 为薄膜基体的断面 SEM 照片。由图 2 可以看出,基材与 SiC 薄膜间的界面结合良好,没有发现微孔、裂纹等不良区域,SiC 薄膜的厚度约为 2μm。

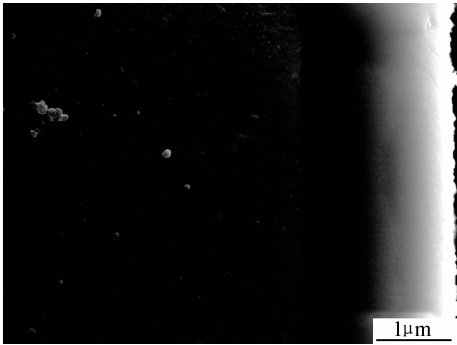


图 2 SiC-Ti6Al4V 的断面 SEM 形貌
Fig. 2 SEM photography of cross-section of the SiC-Ti6Al4V

图 3 给出了 SiC 薄膜的 XRD 谱。由图 3 可以看出,XRD 谱中只出现了 Ti 的衍射峰,没有出现代表 SiC 的衍射峰,说明此 SiC 薄膜是非晶态的。

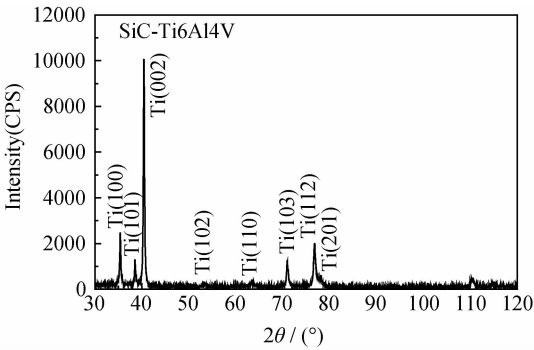


图 3 SiC-Ti6Al4V 的 XRD 光谱
Fig. 3 XRD pattern of the SiC-Ti6Al4V

2.2 纳米压痕行为

图 4 给出了 SiC 薄膜的纳米压痕力-位移曲线。

表 2 列出了 SiC 薄膜的纳米硬度(H)和弹性模量(E)。与文献[5—10]中多数 SiC 薄膜相比,本 SiC 薄膜具有类似高的硬度和弹性模量值和硬弹比。

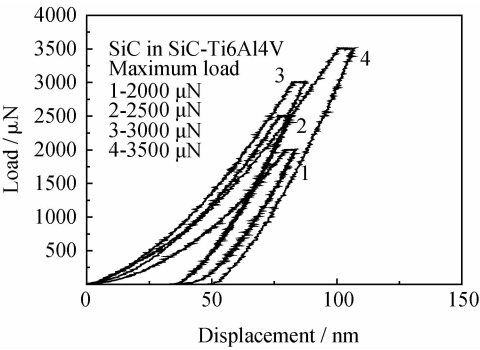


图 4 纳米压痕载荷与位移关系曲线

Fig. 4 Nano-indentation load & displacement curves

表 2 纳米硬度(H)和弹性模量(E)的平均值

Table 2 Average values of nano-hardness (H) and elastic modulus (E)

Films-substrate system	H /GPa	E /GPa
SiC-Ti6Al4V	26.8	229.4

2.3 摩擦磨损性能

图 5 给出了摩擦因数随磨损时间变化的曲线。由图 5 可以看出, SiC 薄膜的摩擦因数比 Ti6Al4V 合金要低。在低载荷(50g)时, SiC 薄膜具有低的摩擦, 其平均摩擦因数约为 0.173。在高载荷(200g)时, SiC 薄膜由于出现局部破裂, 发生磨粒磨损, 摩擦因数显著增大, 其平均值约为 0.280。

表 3 列出来了 SiC 薄膜的磨损速率。由表 3 可以看出, SiC 薄膜的磨损速率在 $10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ m}^{-1} \text{ N}^{-1}$ 量级, 比类金刚石薄膜的磨损速率高约一个数量级, 但比 Ti 金属的磨损速率低一个数量级以上^[17]。

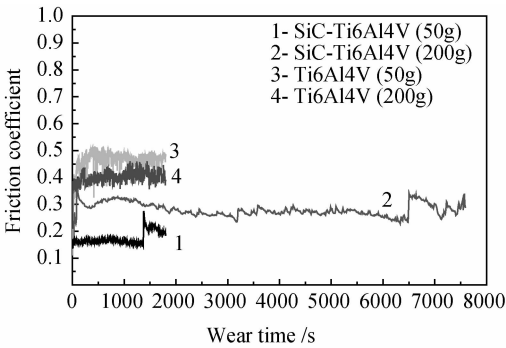


图 5 摩擦因数随磨损时间变化的曲线

Fig. 5 Variation of friction coefficient with wear time

表 3 SiC 薄膜的磨损速率

Table 3 Specific wear rate for the SiC film

Material	Load/g	Time/h	Wear rate/ ($10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ m}^{-1} \text{ N}^{-1}$)
SiC in	50	0.5	34.362
SiC-Ti6Al4V	200	2.1	11.749

图 6 给出了磨痕表面的 SEM 形貌。由图 6 可以看出, 钛合金基材在 50g 载荷经 0.5h 磨损后, 便呈现出明显的犁沟, 见图 6(a), 磨损较为剧烈, 但 SiC 薄膜在同等条件下, 磨损表面仍较光滑, 破裂现象较轻, 见图 6(b)。在 200g 载荷经 2.1h 磨损后, 磨损表面出现了较严重的 SiC 薄膜破裂现象, 见图 6(c), 这种破裂不是由于 SiC 薄膜与基体的界面发生剥落引起的, 可能是因 SiC 薄膜内部发生破裂导致的。SiC 薄膜自身发生破裂可能是由以下两个原因导致的: 一是薄膜自身存在不致密的孔穴(图 1 中箭头所指); 二是孔穴的存在导致摩擦过程中裂纹容易萌生, 进一步的摩擦导致裂纹的扩展。如能进一步消除 SiC 薄膜的不致密孔穴, 阻止裂纹的萌生与扩展, 无疑将会显著提高 SiC 薄膜的摩擦磨损性能。



图 6 SiC 薄膜摩擦磨损表面 SEM 形貌

(a) 钛合金基材(50g/0.5h); (b) SiC 薄膜(50g/0.5h, SBF); (c) SiC 薄膜(200g/2.1h, SBF)

Fig. 6 SEM morphologies of worn track of the SiC films

(a) bare Ti6Al4V(50g/0.5h); (b) SiC-Ti6Al4V(50g/0.5h, SBF); (c) SiC-Ti6Al4V(200g/2.1h, SBF)

3 结论

(1) 采用室温磁控溅射技术可以在 Ti6Al4V 合金表面制备出高硬度的 SiC 薄膜。

(2) 本 SiC 薄膜的纳米硬度和弹性模量分别约为 26.8 GPa 和 229.4 GPa, 膜基系统具有好的摩擦磨损性能。

(3) 在以氮化硅球(半径为 2mm)为对磨件的室温 Kokubo 人体模拟体液下其磨损速率在 $10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ m}^{-1} \text{ N}^{-1}$ 级, 载荷(50g)低时摩擦因数约为 0.173, 载荷高(200g)时, 薄膜自身发生局部破裂, 摩擦因数约为 0.28。

参考文献

- [1] GEETHA M, SINGH A K, ASOKAMANI R, et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants-A review [J]. Progress in Materials Science, 2009, 54 (3): 397—425.
- [2] ÖSTERLE W, KLAFFKE D, GRIEPENTROG M, et al. Potential of wear resistant coatings on Ti-6Al-4V for artificial hip joint bearing surfaces [J]. Wear, 2008, 264(7—8): 505—517.
- [3] ESTEVE J, LOUSA A, MARTINEZ E, et al. Amorphous $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ films: an example of materials presenting low indentation hardness and high wear resistance [J]. Diamond and Related Materials, 2001, 10(3—7): 1053—1057.
- [4] COSTA A K, CAMARGOJR S S, ACHETE C A, et al. Characterization of ultra-hard silicon carbide coatings deposited by RF magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2000, 377—378 (12): 243—248.
- [5] ORDINE A, ACHETE C A, MATTOS O R, et al. Magnetron sputtered SiC coatings as corrosion protection barriers for steels [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 133—134 (11): 583—588.
- [6] COSTA A K, CAMARGO JR S S. Amorphous SiC coatings for WC cutting tools [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 163—164(1): 176—180.
- [7] BLUM T, DRESLER B, KAßNER ST, et al. Wear-resistant amorphous SiC coatings produced by plasma-enhanced CVD [J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 116—119(9): 1024—1028.
- [8] ZAYTOUNI M, RIVIERE J P. Wear reduction of TA6V produced by SiC coatings deposited by dynamic ion mixing [J]. Wear, 1996, 197(9): 56—62.
- [9] RIVIERE J P, ZAYTOUNI M, DELAFOND J. Characterization and wear behavior of SiC coatings prepared by ion beam assisted deposition [J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 84(1—3): 376—382.

- [10] ASPENBERG P, ANTTILA A, KONTTINEN Y T, et al. Benign response to particles of diamond and SiC: bone chamber studies of new joint replacement coating materials in rabbits[J]. Biomaterials, 1996, 17(8): 807—812.
- [11] SWAIN B P, PATTANAYAK D K. Simulated body fluid (SBF) adsorption onto α -SiC:H thin films deposited by hot wire chemical vapor deposition (HWCVD) [J]. Mater Lett, 2008, 62(20): 3484—3486.
- [12] 蒋小松, 陈俊英, 黄楠. 磁控溅射制备 TiO_2 薄膜对医用 NiTi 合金弹簧圈的表面改性[J]. 功能材料, 2007, 38 (8): 1282—1286. JIANG Xiao-song, CHEN Jun-ying, HUANG Nan. Preparation of TiO_2 films by unbalanced magnetron sputtering for surface modification of biomedical NiTi alloy[J]. Journal of Functional Materials, 2007, 38 (8): 1282—1286.
- [13] 夏登福, 许晓静, 卓刘成, 等. 磁控溅射 DLC/SiC/Ti 多层膜对镁合金摩擦磨损性能的影响[J]. 航空材料学报, 2009, 29(4): 47—51. XIA Deng-fu, XU Xiao-jing, ZHUO Liu-cheng, et al. Effect of magnetron sputtered DLC/SiC/Ti films on friction/wear behaviors of magnesium alloy[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2009, 29(4): 47—51.
- [14] 祝元坤, 朱嘉琦, 韩杰才, 等. 磁控溅射制备 SiC 薄膜的高温热稳定性[J]. 材料研究学报, 2009, 23(4): 410—414. ZHU Yuan-kun, ZHU Jia-qi, HAN Jie-cai, et al. High-temperature thermal stability research on SiC thin films by magnetron sputtering[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2009, 23 (4): 410—414.
- [15] 许晓静, 盛新兰, 张体峰. 等. 磁控溅射掺碳 TiB_2 薄膜的 Raman 光谱与摩擦行为[J]. 材料工程, 2012, (8): 30—32. 38. XU Xiao-jing, SHENG Xin-lan, ZHANG Ti-feng, et al. Raman spectrum and friction behaviors of carbon-doped TiB_2 films prepared by magnetron sputtering[J]. Journal of Materials Engineering, 2012, (8): 30—32. 38.
- [16] KOKUBO T, KUSHITANI H, SAKKA S, et al. Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W3 [J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1990, 24(6): 721—734.
- [17] XU X J, WANG H, CHENG X N. Improvement of tribological behaviour of biomedical nanocrystalline titanium by magnetron sputtered DLC/SiC double layer films [J]. Materials Science Forum, 2009, 610/613(9): 1026—1033.

收稿日期: 2012-02-16; 修订日期: 2012-10-29

作者简介: 潘应晖(1965—), 男, 副教授, 硕士, 研究方向: 先进材料制造与性能表征、摩擦学与表面科学技术, 联系地址: 福建省武夷山市武夷大道 16 号武夷学院电子工程系 (354300), E-mail: pyhok@126.com