

医用炭/炭复合材料表面梯度 CVD 热解炭涂层的摩擦性能研究

倪昕晔^{1,2}, 汤晓斌¹, 林涛², 耿长冉¹, 蔡雷铭², 顾卫东², 陈达¹

(1. 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016; 2. 南京医科大学 附属常州第二人民医院, 常州 213003)

摘要: 采用医用炭/炭复合材料并通过梯度化学气相沉积法(CVD)在其表面制备热解炭涂层, 研究分析了涂层的显微结构、摩擦系数、磨损情况. 结果发现, 该热解炭涂层表面被直径约 20 μm 热解炭球致密覆盖, 在断口处呈现紧密、多层的热解炭. 与用沥青浸渍/炭化法制备的炭/炭复合材料相比, 在干摩擦时, 热解炭涂层样品的摩擦系数更大; 在模拟人体关节的湿摩擦时, 它的摩擦系数低; 在干摩擦和湿摩擦的情况下, 它的磨损要小很多. 这些结果表明利用梯度的化学气相沉积法(CVD)制备医用炭/炭复合材料的涂层可以提高其表面的耐磨性.

关键词: 炭/炭复合材料; 化学气相沉积; 梯度; 摩擦

中图分类号: TB332 文献标识码: A

Friction of Pyrolytic Carbon Coating Prepared by Gradient CVD on Medical Carbon/Carbon Composites Surface

NI Xin-Ye^{1,2}, TANG Xiao-Bin¹, LIN Tao², GENG Chang-Ran¹, CAI Lei-Ming², GU Wei-Dong², CHEN Da¹

(1. College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China; 2. Second People's Hospital of Changzhou, Nanjing Medical University, Changzhou 213003, China)

Abstract: Pyrolytic carbon coating was prepared by gradient chemical vapor deposition (CVD) on medical carbon/carbon composites surface. Microstructure, friction coefficient and wear capacity of the pyrolytic carbon coating were investigated. The results show that the pyrolytic carbon coating is covered densely by spherical pyrolytic carbon with dimension of about 20 μm , and close, multi-layer pyrolytic carbon is shown on the fracture. Compared with carbon/carbon composite prepared by asphalt impregnated/carbonization, the friction coefficient of the pyrolytic carbon coating is higher in the dry friction whereas in wet friction of simulated human joints, its friction coefficient is lower. The wear loss of the pyrolytic carbon coating is much smaller than that of the latter in dry and wet friction. It suggests that medical carbon/carbon composites surface prepared by gradient CVD can improve the wear resistance of the carbon/carbon composites.

Key words: carbon/carbon composites; CVD; gradient; friction

碳是组成有机物质的主要元素之一, 也是构成人体的重要元素^[1]. 炭材料已在心脏瓣膜、骨骼、齿根、血管、肌腱等诸多人工材料方面获得应用和发展. 炭/炭复合材料克服了单一碳材料的脆性, 具有

高强度、高韧性、耐腐蚀、耐高温等优点^[2-3], 炭/炭复合材料是以碳纤维增强炭基体的新型复合材料, 是一种极有潜力的新型生物医用材料. 炭/炭复合材料弹性模量与人骨相当, 是具有良好应用前景的人

收稿日期: 2011-06-28; 收到修改稿日期: 2011-09-12

基金项目: 江苏省常州市社会发展基金(CS20102019); 南京航空航天大学基础科研业务费专项基金(Y1065-0630)

Municipal Social Development Project of Changzhou City, Jiangsu Province (CS20102019); Special Research Projects of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics (Y1065-0630)

作者简介: 倪昕晔(1975-), 男, 博士研究生. E-mail: nxy2000@yahoo.com.cn

通讯作者: 陈达, 教授. E-mail: dachen@nuaa.edu.cn

工关节、骨假体材料^[4]。但是炭/炭复合材料颗粒易脱落^[5]，有研究表明炭/炭复合材料表面游离的颗粒会被附近组织中的淋巴细胞或巨噬细胞吞噬^[6]。通过提高石墨化温度^[7]、改变热解炭结构^[8]、改变纤维排列^[9]、提高湿度、提高热处理温度^[10]等方法可以提高炭/炭复合材料的耐磨性。有报道对炭/炭复合材料制成的人工关节的磨损进行了研究^[11]，但是用梯度 CVD 法制备医用炭/炭复合材料表面涂层来提高人工骨摩擦性能未见相关报道。本研究通过梯度 CVD 法改变医用炭/炭复合材料表面热解碳的结构分布来提高摩擦性能，分析了用梯度 CVD 法制备医用炭/炭复合材料表面涂层的微观结构，及其在模拟人工股骨头的受力情况及工作环境下摩擦学性能。

1 实验材料及方法

实验分对照组和实验组进行。对照组为沥青浸渍 / 碳化的医用炭/炭复合材料，炭/炭复合材料为 2.5 维 PAN 基的炭/炭复合材料，用真空泵把泡沫碳预制体孔隙中的空气排出，然后将沥青溶化的沥青倒入放泡沫碳的容器中并将泡沫碳覆盖，再通入氮气，对浸渍沥青的泡沫碳预制体进行碳化高温热处理，把材料放在真空碳化炉中，在真空状态下，以一定的升温速率，升温到 1000~1200℃，并保温 1~2 h，再 2800~3200℃ 进行石墨化，来消除炭/炭复合材料的有毒杂质。实验组为利用梯度的化学气相沉积法 (CVD) 制备医用炭/炭复合材料的表面，来提高表面的摩擦性能，具体方法就是在沥青浸渍/碳化基础上，在相对低温时通入低密度的碳源气体，以一定的升温速率来提升炉的温度，碳源气体的密度随着温度的升高而增大，最终升温到 1200~1300℃。

对对照组炭/炭复合材料表面和梯度 CVD 法制备的炭/炭复合材料的涂层进行 XRD、SEM 和 EDS 表征，采用德国布鲁克产的 D8 型 X 射线衍射仪进行 XRD 测试，衍射仪的测试条件为管电压 40 kV，管电流 40 mA，步长 0.01°，扫描范围 10°~90°。采用日本电子 JSM-6360LA 型扫描电镜进行 SEM、EDS 测试，加速电压为 15 kV。

本研究的摩擦学实验在球盘摩擦实验机上进行，球盘摩擦实验机为南京航空航天大学自制，模拟人工股骨头的磨损，下试样为炭/炭复合材料，放在圆盘上，对偶件为 φ8 mm 的 GCr15 轴承钢球 (上海钢球厂)，钢球硬度 62~66 HRC，表面粗糙度 $R_a=0.025$ ，载荷为 100 g，转速为 100 r/min，钢球在垂直载荷的作用下与下试样圆盘接触，钢球固定不动，而圆盘状试样受驱动绕垂直轴转动。由电涡流传感器测得

力臂的变形得到摩擦力，再换算成摩擦系数，并由计算机直接给出测得的摩擦系数曲线，读取数据的频率为 0.1 s。

步频，即脚步的频率，竞走或跑步时两腿在单位时间内交替的次数。窦文浩等对北京体院运动系 6 名男子中长跑运动员进行步频统计，其平均值为 170 步/分钟^[12]，换算成单腿的步频的平均值为 85 步/分钟，故本研究中球盘摩擦实验机球盘的转速为 100 r/min 来模拟实际的步频。

人在走路时 (速度为 1.5 m/s)，髌关节最大受力约为 2.5 倍本人体重，而当跑步时 (速度为 3.5 m/s)，关节最大受力约为 5~6 倍本人体重^[13]。髌关节把受力传递给股骨头，股骨头表面近似一个半球面，郭云良等对 26 具男性的成人骨骼标本的股骨头表面积进行测量，平均值为 46.87 cm²^[14]，如果球面压强平均分布，那么压强 $P = \frac{F}{S} = \frac{nmg}{S}$ ， F 为压力， S 为股骨头表面积， m 为人的体重，以 80 kg 为例， g 为 9.8 N/kg， n 为运动方式所对应的参数，跑步时压强为 1.0 MPa。实际上球面的压强是不均匀的，在球的顶端即股骨头顶点的上方存在压强的极点，且关节也不是一个标准的半球面，人在奔跑时的速度会大于 3.5 m/s，再加上体重的差异，因此综合考虑定义人工股骨头承受的最大压强为 5.0~9.0 MPa。

通过在干燥状态的预实验，发现球盘摩擦实验机的钢球与下试样的接触半径为 0.02 cm，利用公式 $s_1 = 2\pi rh$ 来计算接触面的表面积， r 为钢球的半径，为 0.4 cm， h 为钢球的球冠高， $h = r - \sqrt{r^2 - r_1^2}$ ， r_1 为钢球与下试样的接触半径， h 为 5×10^{-4} cm，从而得到 S_1 为 1.26×10^{-3} cm²，根据公式 $P = \frac{F}{S_1} = \frac{m_1 g}{S_1}$ 得到载荷 m_1 的质量为 64~115 g，在本研究中选择摩擦实验机的载荷为 100 g。

摩擦实验模拟的是人体关节实际的工作状态，用干摩擦和湿摩擦来模拟关节液少和多的两种情况，干摩擦为钢球与下试样间没有液体，湿摩擦为下试样浸入在生理盐水中。实验完成后通过日本 KEYENCE 公司 VHX-500FE 数码显微镜观察炭/炭复合材料表面磨损情况。

2 结果与讨论

2.1 梯度 CVD 法制备的炭/炭复合材料的表征

对对照组表面和梯度 CVD 法制备的炭/炭复合材料涂层进行 SEM 表征，对照组表面较平坦，热解

炭覆盖不致密, 有空隙存在; 梯度 CVD 法制备的炭/炭复合材料表面较粗糙, 表面被直径约 20 μm 球面小球致密覆盖, 如图 1(a)、(b)所示. 对两组分别进行断口观察, 对照组有疏松的不规则的热解炭炭片覆盖, 而梯度 CVD 法制备的炭/炭复合材料的断口有规则、紧密、多层似树年轮状的热解炭覆盖, 如图 1(c)、(d)所示. 通过能谱分析(EDS)发现对照组表面和梯度 CVD 法制备的炭/炭复合材料涂层的碳含量分别为 65.97%、70.06%, 如图 1(a)、(b)插图. 炭/炭复合材料的 XRD 图谱如图 2 所示, 两者的衍射峰相似, 梯度 CVD 法制备的炭/炭复合材料涂层的石墨化程度更高.

2.2 实时摩擦系数

在干摩擦的状态下, 对照组和梯度 CVD 法制备的炭/炭复合材料涂层的摩擦系数在 20 min 内平均值分别为 0.175、0.229, 如图 3 所示. 对照组炭/炭复合材料摩擦系数在一定时间内有所变化, 1、2、3、4、5、10 min 内平均摩擦系数分别为 0.161、0.166、0.168、0.169、0.170、0.173, 摩擦系数在摩擦初期有升高趋势, 随着摩擦时间的延长摩擦系数趋于平

稳. 梯度 CVD 法制备的炭/炭复合材料涂层摩擦系数在一定时间内也有所变化, 1、2、3、4、5、10 min 内平均摩擦系数分别为 0.221、0.223、0.223、0.225、0.225、0.228, 摩擦系数在摩擦初期有升高趋势, 随着摩擦时间的延长摩擦系数较快趋于平稳. 在干摩擦的状态下, 对照组炭/炭复合材料表面摩擦系数比梯度 CVD 法制备的炭/炭复合材料摩擦系数低, 原因主要有两方面: (1)梯度 CVD 法制备炭/炭复合材料涂层表面摩擦系数高与热解炭小球所造成相对粗糙有关, (2)对照组炭/炭复合材料表面摩擦系数低与其表面涂层较松弛、易脱落产生自润滑磨屑有关.

在湿摩擦的状态下, 对照组和梯度 CVD 法制备炭/炭复合材料的涂层摩擦系数在 20 min 内的平均值分别为 0.126、0.071, 如图 4 所示. 对照组炭/炭复合材料摩擦系数在一定时间内也有变化, 1、2、3、4、5、10 min 内平均摩擦系数分别为 0.103、0.106、0.106、0.107、0.109、0.115, 摩擦系数在摩擦初期有升高趋势, 随着摩擦时间的延长摩擦系数趋于平稳. CVD 法制备炭/炭复合材料的涂层摩擦系数在一定时间内有所变化, 1、2、3、4、5、10 min 内平均

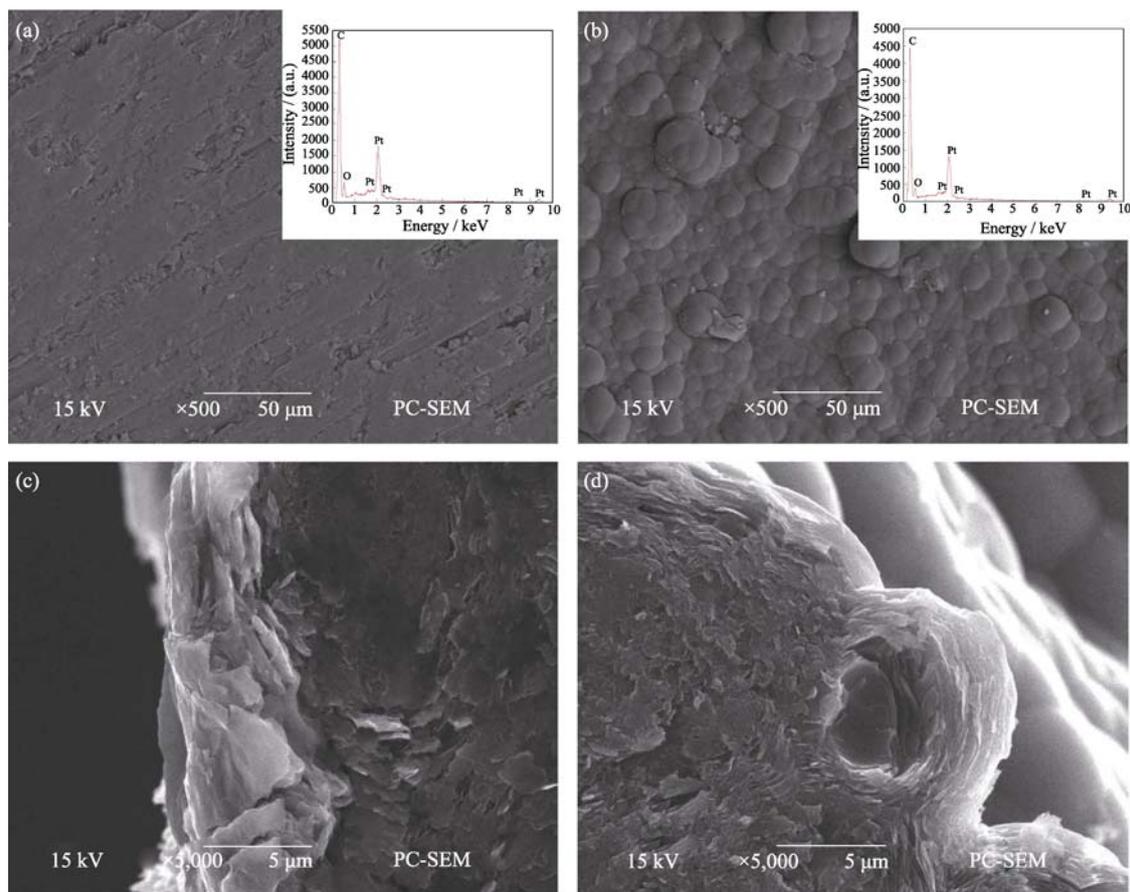


图 1 炭/炭复合材料的 SEM 表面和断面形貌及其对应能谱分析

Fig. 1 Surface and fracture SEM images of carbon/carbon composites

(a,c) Reference carbon/carbon composites; (b,d) Carbon/carbon composites surface coating prepared by gradient CVD

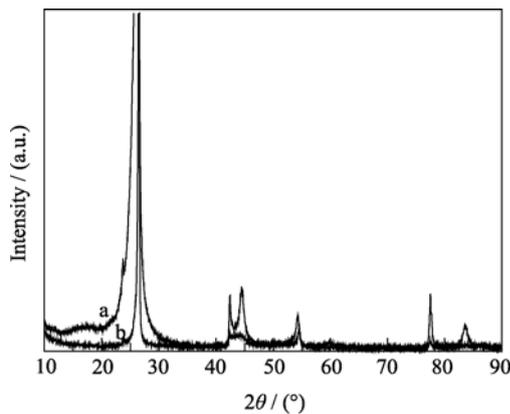


图 2 炭/炭复合材料表面 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of carbon/carbon composites surface (a) Reference carbon/carbon composites surface; (b) Carbon/carbon composites surface coating prepared by gradient CVD

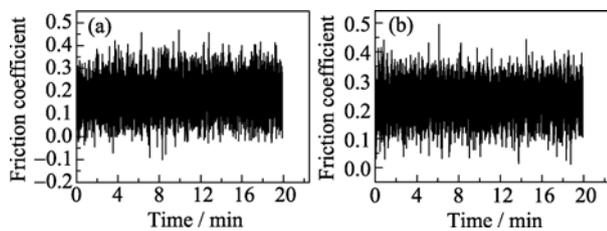


图 3 干摩擦的实时摩擦系数

Fig. 3 Real dry friction coefficients of carbon/carbon composites surface (a) Reference carbon/carbon composites surface; (b) carbon/carbon composites surface coating prepared by gradient CVD

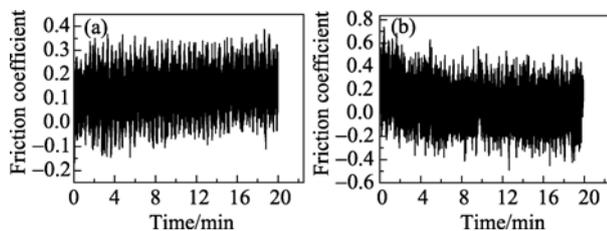


图 4 湿摩擦的实时摩擦系数

Fig. 4 Real wet friction coefficients of carbon/carbon composites surface (a) Reference carbon/carbon composites surface; (b) carbon/carbon composites surface coating prepared by gradient CVD

摩擦系数分别为 0.212、0.202、0.176、0.157、0.144、0.104，摩擦系数在摩擦初期有降低趋势，随着摩擦时间的延长摩擦系数趋于平稳。在湿摩擦的状态下，对照组炭/炭复合材料表面的摩擦系数比梯度 CVD 法制备的炭/炭复合材料涂层的摩擦系数高近 1 倍，两者的摩擦系数都比在干摩擦状态下的摩擦系数低，生理盐水起到了润滑的作用，湿摩擦是混合摩擦。梯度 CVD 法制备的炭/炭复合材料涂层的摩擦系数比干摩擦时摩擦系数下降明显的原因主要是：(1) 梯度 CVD 法制备的炭/炭复合材料涂层表面的微型球面使摩擦容易产生流体动压润滑；(2) 微型球面之间

的凹坑起到储油器的功能，能够及时在摩擦表面形成润滑膜。对照组炭/炭复合材料表面摩擦系数有渐升高且稳定的趋势，梯度 CVD 法制备炭/炭复合材料涂层的摩擦系数有渐减低且稳定的趋势。

人体关节的工作是在关节液中进行的，湿摩擦的模拟状态比干摩擦的模拟状态更接近于实际工作状态，梯度 CVD 法制备炭/炭复合材料涂层的摩擦系数特性适合人工关节的要求。

2.3 摩擦的表面磨损形貌

在干摩擦的状态下，在对照组的表面发现有明显凹痕，凹痕的直径为 0.4 mm，炭纤维受损现象严重，大量纤维束剪断磨损；梯度 CVD 法制备的炭/炭复合材料涂层表面没有凹痕，炭纤维束排列整齐、没有断裂发生，如图 5 所示。

在湿摩擦的状态下，在对照组的表面发现有明显凹痕，凹痕的直径为 0.2 mm，炭纤维受损现象较严重，发现部分纤维束剪断磨损；梯度 CVD 法制备的炭/炭复合材料涂层表面没有凹痕，炭纤维束排列整齐、没有断裂发生，如图 6 所示。

在干摩擦、湿摩擦状态下，梯度 CVD 法制备的炭/炭复合材料涂层表面几乎没有磨损的原因与其表面涂层微型球面的组织致密有关，这些涂层的硬度较高起到了抗磨作用，使其耐磨性提高。

3 结论

1) 梯度 CVD 法制备的炭/炭复合材料涂层在仿人体股骨头工作状态下，即载荷为 100 g、转速为 100 r/min、生理盐水状态下，20 min 内的平均摩擦系

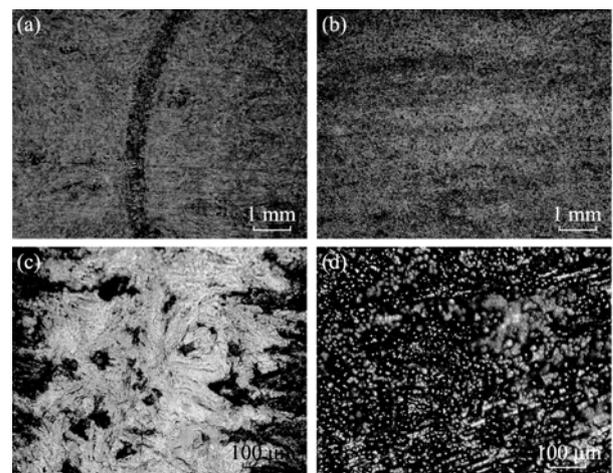


图 5 干摩擦的表面磨损照片

Fig. 5 Surface wear morphologies of dry friction (a, c) reference carbon/carbon composites surface (50×, 500×); (b, d) carbon/carbon composites surface coating prepared by gradient CVD (50×, 500×)

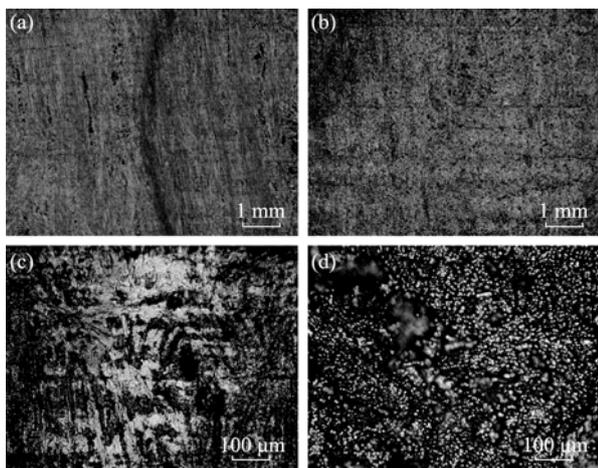


图6 湿摩擦的表面磨损照片

Fig. 6 Surface wear morphologies of wet friction

(a,c) reference carbon/carbon composites surface (50×,500×); (b,d) carbon/carbon composites surface coating prepared by gradient CVD (50×,500×)

数为 0.071, 小于沥青浸渍/碳化的炭/炭复合材料的摩擦系数 0.126; 且其摩擦时间越长, 摩擦系数越低. 梯度 CVD 法制备的炭/炭复合材料涂层磨损远小于沥青浸渍/碳化的炭/炭复合材料.

2) 梯度 CVD 法制备炭/炭复合材料涂层可以提高医用炭/炭复合材料的耐磨性能.

参考文献:

- [1] Gott V L, Whiffen J D, Dutten R C. Heparin bonding colloidal graphite surfaces. *Science*, 1963, **142(3597)**: 1279–1298.
- [2] Brückman H, Hüttinger K J. Carbon, a promising material in endoprosthetics. Part 1: the carbon materials and their mechanical properties. *Biomaterials*, 1980, **1(2)**: 67–72.
- [3] 侯向辉, 陈强, 喻春红, 等. 碳/碳复合材料的生物相容性及生物应用. *功能材料*, 2000, **31(5)**: 460–463.
- [4] ZHANG Lei-Lei, LI He-Jun, LI Ke-Zhi, *et al.* Effect of surface roughness of carbon/carbon composites on Osteoblasts. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23(2)**: 341–345.
- [5] Shimmin A, Beaulé P E, Campbell P. Metal-on-metal hip resurfacing arthroplasty. *J. Bone Joint Surg. Am.*, 2008, **90(3)**: 637–654.
- [6] Brandwood A, Noble K R, Schindhelm K. Phagocytosis of carbon particles by macrophages *in vitro*. *Biomaterials*, 1992, **13(9)**: 646–648.
- [7] 黄荔海, 李贺军, 胡志彪. 石墨化度对 2.5D 炭/炭复合材料在低能条件下的摩擦学性能影响. *材料科学与工程学报*, 2005, **23(5)**: 487–490.
- [8] Xiong Xiang, Huang Baiyun, Li Jianghong, *et al.* Friction behaviors of carbon/carbon composites with different pyrolytic carbon textures. *Carbon*, 2006, **44(3)**: 463–467.
- [9] Hutton T J, Johnson D, McEnaney B. Effects of fibre orientation on the tribology of a model carbon-carbon composite. *Wear*, 2001, **249(8)**: 647–655.
- [10] 胡志彪, 李贺军, 陈强, 等. 炭/炭复合材料摩擦学性能及摩擦机制研究进展. *材料工程*, 2004, **12**: 59–62.
- [11] ZHANG Lei-Lei, HU Tao, LI He-Jun, *et al.* Wear particles of carbon/carbon composite artificial hip joints. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25(4)**: 349–353.
- [12] 窦文浩, 翟士岭, 孙克宜. 一定速度下中长跑步频变化对跑步效率的影响. *北京体育学院学报*, 1990, **47(1)**: 44–50, 57.
- [13] 胡慎明, 罗先正. 髋关节的生物力学. *中华骨科杂志*, 2006, **26(7)**: 498–500.
- [14] 郭云良, 刘丰春, 李相民. 股骨头直径、表面积和体积的计算及其意义. *佳木斯医学院学报*, 1993, **16(3)**: 6–8.