

Monika MADEJ*, Dariusz OZIMINA*

OCENA WŁAŚCIWOŚCI POWŁOK DLC STOSOWANYCH W UKŁADACH BIOTRIBOLOGICZNYCH

VALUATION OF PROPERTIES OF DLC COATINGS APPLIED IN BIOTRIBOLOGICAL SYSTEMS

Słowa kluczowe:

biomateriały, powłoki DLC, tarcie, zużycie tribologiczne

Key-words:

biomaterials, DLC coatings, friction, wear

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań tribologicznych materiałów stosowanych na elementy systemu biotribologicznego – endoprotezy stawów biodrowych i kolanowych człowieka. Badaniom poddano stop Co-Cr-Mo oraz materiał z powłoką DLC uzyskaną techniką CVD wspomaganą plazmą. Wybór tego typu materiałów podyktowany został ich biokompatybilnością, odpornością na korozję i zużycie przez tarcie. Badania struktury powłok zrealizowano z użyciem mikroskopu skaningowego SEM. Charakterystyki tribologiczne uzyskano podczas testów na aparacie T-17, pracującym w skojarzeniu trzpień-płytką w warunkach tarcia ze smarowaniem. Skojarzenie systemu biotribologicznego stanowił stop

kobaltu, stop kobaltu z naniesioną powłoką diamentopodobną oraz wysokocząsteczkowy polietylen UHMWPE. W badaniach zastosowano jako modelową substancję smarową – roztworów Ringera. Badania wykazały, że mechanizmy zużycia elementów endoprotez z naniesionymi powłokami zależą przede wszystkim od materiału powierzchni roboczych węzła tarcia. Dobrane w pracy powłoki DLC, będące elementami pary tarczej charakteryzują się niskimi oporami tarcia.

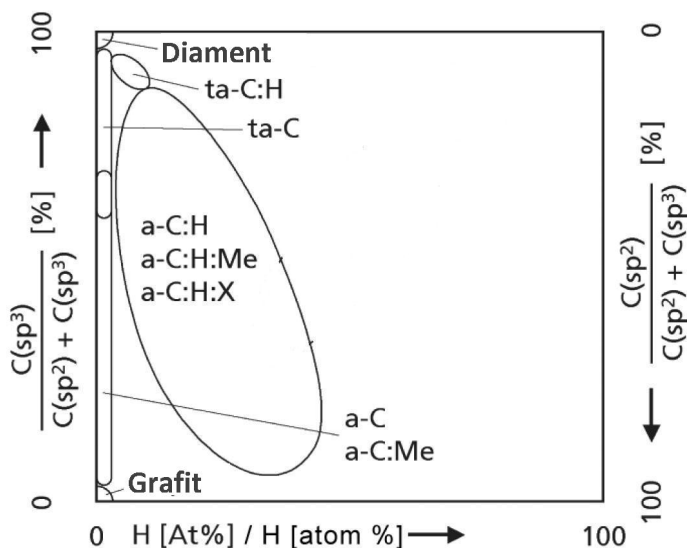
WPROWADZENIE

W dzisiejszej nauce i technologii znaczącą rolę odgrywają materiały bazujące na węglu, który może krystalizować w diamentowe lub grafitowe formy. W okresie ostatnich trzydziestu lat nastąpiły znaczne postępy w tej tematyce badawczej i aplikacyjnej. Dotyczyły one otrzymywania cienkich powłok diamentowych, diamentopodobnych DLC, powłok nanoszonych technikami PVD, CVD, odkrycia fulerenów, węglowych nanorurek i jednowarstwowych grafenów [L. 1].

Nastąpił również rozwój w obszarze węgla amorficznego. Generalnie, amorficzny węgiel może być mieszanką wiązań sp^3 , sp^2 a nawet sp^1 , z możliwością obecności wodoru. Amorficzne materiały węglowe charakteryzują się dużą różnorodnością struktury, a ich właściwości przede wszystkim od sposobu i parametrów ich wytwarzania [L. 1–3]. Niemniej ważnym czynnikiem decydującym o ich właściwościach jest stosunek wiązań sp^2 , występujących w graficie do wiązań sp^3 , występujących w strukturze diamentu. Amorficzny węgiel z wysoką zawartością diamentowych wiązań sp^3 jest znany jako DLC. Na **Rys. 1** przedstawiono typy amorficznego węgla w funkcji koncentracji wodoru oraz wiązań kowalencyjnych.

W ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat ścisła współpraca inżynierów i lekarzy umożliwiła poznanie zjawiska tarcia oraz bardzo złożonych procesów zachodzących w naturalnych i sztucznych stawach człowieka. Główny kierunek wyznaczają prace opisujące naturalne biołożyska, natomiast w mniejszym stopniu skupiono się na konstrukcji i eksploatacji endoprotez. Trwałość eksploatacyjna zależy przede wszystkim od zastosowanego układu współpracującego tarciowo [L. 2]. Układ ruchowy w protezach stanowi skojarzenie: polietylenowa panewka – metalowa lub ceramiczna głowa. Ze względu na biokompatybilność, odporność na korozję i zużycie przez tarcie, głowy wykonuje się ze stopu Co-Cr-Mo. Tak

dobrane materiały pary trącej Co-Cr-Mo-PE UHMW charakteryzują się stosunkowo niskimi oporami tarcia.



Rys. 1. Typy amorficznego węgla w zależności od zawartości procentowej wiązań sp^2 i sp^3 oraz wodoru

Fig. 1. Types of amorphous carbon in relationship of proportion of sp^2 and sp^3 bonds and hydrogen

W związku z tym, że dotychczasowe prace nad doskonaleniem konstrukcji endoprotez nie wpłynęły znacząco na przebieg procesów zużycia, podejmowane są działania związane z badaniem nowych materiałów na skojarzenia tarciove pracujące w tych systemach. W odniesieniu do powszechnie stosowanych w technice eksploatacyjnej powłoki DLC do zastosowań na elementy układów biotribologicznych muszą spełniać zdecydowanie większe wymagania jakościowe, jak: duża adhezja do podłoża, stabilność mechaniczna i fizykochemiczna, a dodatkowo pożądana jest koncentracja atomów węgla z wiązaniami kowalencyjnymi hybrydowanymi typu sp^3 [L. 3]. Dlatego też w prowadzonych przez nas badaniach uzyskano metodą CVD wspomaganą plazmą, PACVD powłoki DLC o wysokiej jakości oraz dużym stopniu jednorodności.

APARATURA I METODYKA BADAŃ

Badania metalograficzne

Do obserwacji próbek: stopu Co-Cr-Mo, stopu Co-Cr-Mo z naniesionymi powłokami diamentopodobnymi DLC typu a:C:H użyto skaningowej mikroskopii elektronowej. W badaniach posłużono się mikroskopem FEI E-SEM XL30 wyposażonym w spektrometr dyspersji energii promieni X EDAX GEMINI 4000, z możliwością badań w niskiej próżni. Wyposażony jest on w detektor Si(Li) z okienkiem SUTW o zdolności rozdzielczej ≤ 133 . System EDAX kontroluje wiązkę elektronową w mikroskopie E-SEM XL30 celem akwizycji obrazów i map poprzez własny generator skanowania.

Badania tribologiczne

Badania tribologiczne przeprowadzono na aparacie T-17 pracującym w skojarzeniu trzpień–płytką. Umożliwiły one ocenę charakteru współczynnika tarcia i zużycia w funkcji ilości cykli. Układ trący stanowił trzpień z UHMWPE, a płytką była wykonana ze stopu Co-Cr-Mo oraz ze stopu Co-Cr-Mo z naniesioną powłoką DLC. Zestaw tribologiczny stanowią:

- maszyna badawcza,
- system sterująco-pomiarowy,
- system rejestrująco-archiwizujący,
- obiegowy układ do stabilizacji temperatury i filtrowania cieczy.

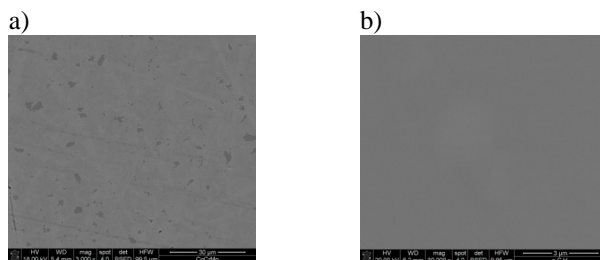
Długi czas biegu badawczego wynika z faktu, że materiały przeznaczone na elementy endoprotez charakteryzują się bardzo małą intensywnością zużywania [L. 4]. Badania skojarzeń metalowo-polimerowych stosowanych na endoprotezy stawów zrealizowano przy następujących parametrach:

- czas testu / liczba cykli – 1 000 000 s / 1 000 000;
- amplituda – 12,5 mm;
- częstotliwość – 1 Hz;
- średnia prędkość poślizgu – 50 mm/s;
- obciążenie – 225 N;
- ciecz smarująca – odczynnik RINGERA,
- temperatura płynu podczas badań – $37 \pm 1^\circ\text{C}$.

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Mikroskop SEM

Na **Rysunku 2** przedstawiono topografię powierzchni materiału podstawowego stopu Co-Cr-Mo (a) oraz powłoki DLC (b).



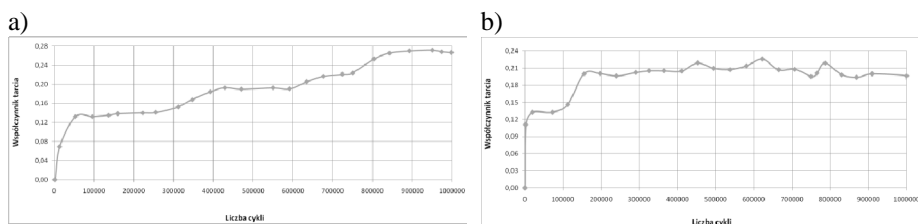
Rys. 2. SEM – mikrostruktura: a) stopu Co-Cr-Mo; b) powłoki DLC

Fig. 2. SEM – micrographs of: a) Co-Cr-Mo alloy; b) DLC coating

Otrzymana powłoka DLC charakteryzuje się bardzo dużą jednorodnością struktury. Podczas obserwacji nie stwierdzono żadnych defektów oraz nieciągłości struktury.

Badania tribologiczne

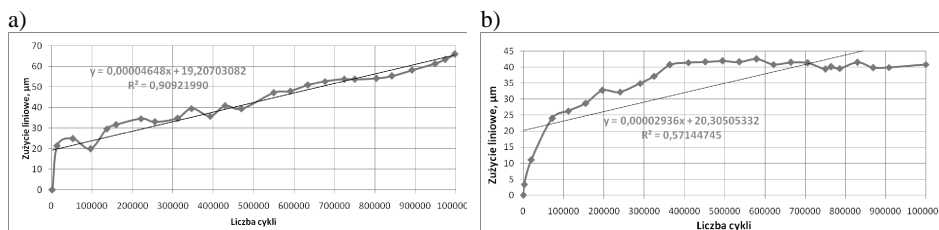
Badania tribologiczne wykonano z użyciem testera T-17, pracującego w ruchu posuwisto-zwrotnym. Parę trącą stanowił nieruchomy trzpień wykonany z wysokocząsteczkowego polietylenu UHMWPE i ruchoma płytką ze stopu Co-Cr-Mo lub stopu Co-Cr-Mo z naniesioną powłoką DLC. Testy zrealizowano zgodnie z normą ASTM 732-82 [L. 5]. W ich wyniku uzyskano charakterystyki współczynnika tarcia (**Rys. 3**) oraz zużycia liniowego (**Rys. 4**) w funkcji liczby cykli.



Rys. 3. Wykresy zmian współczynnika tarcia metalowo-polimerowego węzła tarcia w funkcji liczby cykli: a) stop Co-Cr-Mo; b) powłoka DLC

Fig. 3. Relationship between coefficient of friction in friction junction versus number of cycles: a) Co-Cr-Mo alloy; b) DLC coating

Z przedstawionego powyżej rysunku wynika, że w początkowym okresie testu zarejestrowano mniejszy współczynnik tarcia dla stopu Co-Cr-Mo niż dla powłoki DLC. Należy również zwrócić uwagę na jego przebieg: podczas całego cyklu był on bardziej stabilny i w końcowej fazie osiągał mniejszą wartość dla powłoki DLC. Obliczono również średni współczynnik tarcia w okresie pomiędzy 300000 a 900000 cykli, który wyniósł odpowiednio dla skojarzenia Co-Cr-Mo – polietylen UHMWPE $\mu = 0,212$, natomiast dla skojarzenia powłoka DLC – polietylen UHMWPE $\mu = 0,207$.



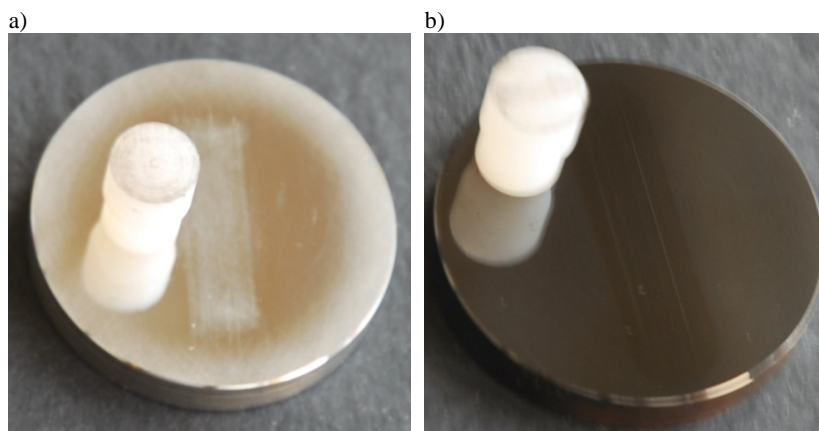
Rys. 4. Wykresy zmian zużycia liniowego metalowo-polimerowego węzła tarcia w funkcji liczby cykli: a) stop Co-Cr-Mo; b) powłoka DLC

Fig. 4. Relationship between linear wear in friction junction versus number of cycles: a) Co-Cr-Mo alloy; b) DLC coating

Z kolei z przedstawionych na **Rys. 4** zmian zużycia liniowego wynika, że dla materiału bazowego – stopu Co-Cr-Mo na początku następuje intensywne zużywanie w okresie do 13600 cykli, a następnie występuje systematyczny przyrost do końca trwania testu. Natomiast dla powłoki DLC następuje systematyczny wzrost wartości zużywania liniowego do około 360000 cykli, po czym ulega stabilizacji. Potwierdzeniem powyższych ustaleń są przedstawione na **Rys. 5** fotografie obszarów zużycia.

Przedstawione fotografie obszarów zużycia są jednoznacznym udokumentowaniem charakteru i wielkości zużycia tribologicznego, który dla powłoki DLC (**Rys. 5b**) jest zdecydowanie mniejszy niż powierzchni roboczej wykonanej z materiału bazowego.

Dopełnieniem dla wyżej zaprezentowanych wyników badań są zestawione w **Tabeli 1** wielkości zużycia elementów węzła tarcia.



Rys. 5. Fotografie elementów metalowo-polimerowego węzła tarcia po testach tribologicznych: a) stop Co-Cr-Mo–polietylen UHMWPE; b) powłoka DLC–polietylen UHMWPE

Fig. 5. View of metallic-polymer friction junction after tribological tests: a) Co-Cr-Mo alloy–UHMWPE; b) DLC coating–UHMWPE

Tabela 1. Ubytki masowe metalowo-polimerowego węzła tarcia

Table 1. Weight loss of metallic-polymer friction junction

Materiał	Masa próbki		Zużycie	
	przed badaniem	po badaniu	[g]	[%]
Co-Cr-Mo				
Masa płytki	56,9395	56,9378	0,0017	0,17
Masa trzpienia	0,6994	0,6908	0,0086	0,86
DLC				
	przed badaniem	po badaniu	[g]	[%]
Masa płytki	56,9993	56,9981	0,0012	0,12
Masa trzpienia	0,6998	0,6918	0,0080	0,80

Analizując wszystkie przedstawione w opracowaniu wyniki badań stwierdzamy, że powłoka DLC typu a:C:H wykazuje lepsze właściwości tribologiczne niż materiał bazowy – stop Co-Cr-Mo, przy jednakowych, ustalonych parametrach prowadzenia testów.

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonej analizy właściwości materiałów zastosowanych w badaniach oraz wyników testów ustalono, że:

- analiza właściwości powłok otrzymywanych metodą PA CVD oraz polimeru wysokocząsteczkowego UHMW PE daje podstawę do prowadzenia badań z ukierunkowaniem na zastosowania biotribologiczne,
- podczas badań tribologicznych na maszynie T-17 z zastosowaniem płynu Ringera zarejestrowano dla powłoki DLC mniejszy średni współczynnik tarcia, a jego przebieg w czasie całego cyklu badawczego był bardziej stabilny niż dla materiału bazowego Co-Cr-Mo,
- zużycie liniowe dla badanej powłoki DLC w porównaniu ze stopem Co-Cr-Mo wykazywało charakter bardziej stabilny zarówno w początkowej fazie, jak i w całym jej przebiegu, co najlepiej potwierdza przedstawiona linia trendu opisana za pomocą równania oraz wyznaczony na jej podstawie współczynnik intensywności zużywania wyrażony $\mu\text{m}/1 \text{ mln cykli}$,
- w oparciu o zestawione rezultaty badań wykonane zgodnie z normą ASTM możemy stwierdzić, że powłoki DLC wykazują lepsze właściwości tribologiczne i bardziej stabilne warunki pracy niż materiał bazowy.

LITERATURA

1. Bosman M., Keast Y. J., Watanabe M., McCulloch D. G., Shakerzadeh M., Teo E. H. T., Tay B. K., Quantitative, nanoscale mapping of sp^2 percentage and crystal orientation in carbon multilayers, Carbon 47, 2009, 94–101.
2. Ouyang J-H., Sasaki, S., Muraskami, T., Zhou, Y., Zwang, J., Mechanical and unlubricated tribological properties of titanium-containing diamond like carbon coatings, Wear 266, 2009, 96–102.
3. Zdravecká E., Suchánek J., Vojs M., Tkáčová J., Gmitterko A., Madej M., Study of DLC coatings on micro and macro level, Proc. EUROCORR 2007, Freiburg, 321–326.
4. Michalczewski R., Piekoszewski W., Szczerek M.: Metoda i urządzenie do badań tribologicznych materiałów na endoprotezy, Tribologia 5, 2002, 1491–1502.
5. ASTM 732-82. Reciprocating pin-on-flat evaluation of friction and wear properties of polymeric materials for use in total joint prostheses.

Recenzent:

Witold PIEKOSZEWSKI

Summary

This analysis concerns the interaction of a Co-Cr-Mo alloy head with and without a diamond like carbon (DLC) coating and an ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) acetabular cup. The diamond-like carbon films were deposited on the Co-Cr-Mo alloy substrate using the high frequency plasma-assisted chemical vapour deposition (PACVD) technology. The coatings characterised by good wear and corrosion resistance were used to prevent the substrate destructive attack of the environment. The morphology and structure of DLC coatings were analysed by scanning electron microscopy. The tribological tests were performed in accordance with ASTM 732-82 in a T-17 tribotester for a sliding-reciprocating motion. The friction pair was analysed in the pin-on-plate type wear tests. The research shows that the coefficient of friction and wear for DLC films on elements of endoprostheses are better than Co-Cr-Mo alloy.

