

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF FULLLERENE C₆₀ BASED COATINGS

Lashneva V.V., Dubok V.A. *, Tkachenko Ju.G., Matveeva L.A. ⁽¹⁾,
Rusakovsky A.B. ⁽¹⁾, **Juhimchuk V.A.** ⁽¹⁾, **Klimenko A.P.** ⁽²⁾

Institute for Problems of Materials Science NAN of Ukraine,
Krjijanovskogo St.3, Kiev, 03142 Ukraine

⁽¹⁾ Institutes of semiconductors physics NAN of Ukraine,
Science Pr.,115, Kiev, 03150 Ukraine,

⁽²⁾ Kiev University of technologies and design,
Nemirovich-Danchenko St. 2, Kiev, 01050 Ukraine

Introduction

Physico-chemical properties of fullerene C₆₀ based coatings were researched with the purpose to clear possibility of their usage in movable joint of hip endoprosthesis (HE). Tribological characteristics of the movable joint of HE are one of main parameters, which determines stability, reliability and durability of HE.

Now in the majority of HE designs a movable joint consists of metallical (Ti alloys or CoCrMo alloy) or ceramic (Al₂O₃, ZrO₂) head and cup made of polyethylene "Chirulen". Rate of polyethylene wearing in the movable joint consisting of titanium alloy - "Chirulen" is from 75 up to 250 microns per year. This process is accompanied by derivation of wearing products, which accumulate in ambient tissues and cause inflammatory, allergic and other negative responses of an organism, as well as displacement of frictioning elements relative one another and derivation of an undesirable gap between them that results in losing of HE and in loss of its functional properties.

Wearing of components in movable joints ceramics - polyethylene and the CoCrMo-polyethylene is lower on about order of value. However due to low toughness of ceramics usage of ceramic heads is limited. As to CoCrMo heads there is problem of contamination of organism with heavy metals. Besides the weight of HE increases, as density of CoCrMo alloy is approximately in 3 times above titanium, that

results in increase of the moment at walking and possible loosening of femur component of HE. Therefore search of new designs and materials for friction pairs of HE gains the increasing urgency.

Results and discussion

Fullerene C₆₀ coating with thickness 1-1,5 microns was put on titanium alloy BT6 substrate by thermal vaporization of C₆₀ powder in vacuum from effusion tantalum cell at temperature of the evaporator 470 °C.

Crystalline structure of the coating was investigated by XRD method in Cu K_α radiation with the two-crystalline spectrometer. The nanostructure of the coating were studied by Raman spectroscopy. The measurements were made with the double monochromator ДФС-24 at room temperature. Ar⁺-laser with a wavelength 488 nm was used for excitation of Raman spectra. The signal was registered by cooled photomultiplier in a mode of photons counting. Composition of the fullerene coating was determined also by FTIR-spectroscopy.

Surface nanomorphology of the fullerene coating and its microrelief were studied by atomic force microscopy in a periodic mode. To measure adhesion strength of the layers the method of normal separation was utilized. Thickness of coating was determined by the interferometer МИИ-4 and by profilograph.

The wear tests were conducted with the help of the pin-on-disk device in following

*Факс: 38 (044) 424 2131

E-mail: dubok@ipms.kiev.ua

conditions: the permanent load - 5 N/mm²; speed of slip - 0,1 m/s; the environment - physiological solution; temperature - 37 °C. Wearing was controlled by a volume of polyethylene removed due to friction, after every of 5 hour cycles of friction. At the same time the linear wearing of titanium disks without coating and with C₆₀ coating was also inspected.

Obtained XRD patterns indicate presence of face-centered cubic lattice of the film. At small angles $2\theta = 32,78^\circ$ on the diffractogram a narrow intensive line corresponding to face-centered cubic lattice of fullerite was legibly registered.

In high-frequency area of the Raman spectrum of the lines appear at 1424, 1472 and 1580 cm⁻¹, which can be uniquely attributed to vibratory modes of fullerene molecules with the symmetry H_g, A_g и H_g accordingly. It is necessary to mark considerable (3 and 4 cm⁻¹) high-frequency shift of the vibratory modes A_g and H_g. Besides the additional lines were supervised in the Raman spectrum at 1186, 1232, 1448, 1540, 1566 cm⁻¹. The reflection FTIR spectrum of the coating contains lines at 527, 576, 1183 and 1429 cm⁻¹, which are reference for C₆₀ fullerene and also additional lines at 610, 740, 888 and 1107 cm⁻¹, which can be attributed to derivation of metal carbides.

Studying the nanomorphology and microrelief of the coating surface by atomic force microscope has shown that the surface is rather homogeneous and smooth, the altitude of a grain being not more than 20 nm. The adhesion strength of the coating is 0,8 GPa that is comparable with the adhesion of titanium – fullerene coatings.

The results of wear measurements (decreasing of a volume) of polyethylene "Chirulen" in contact with BT6 alloy without coating and with C₆₀ coating are listed in the table.

Results presented in the table reveal

that wearing of polyethylene in couple with alloy BT6 considerably decreases due to fullerene C₆₀ coating. It is necessary to mark, that for alloy BT6 without coating the wearing process was accompanied also by considerable increase of conjugated surfaces roughness as well as by blackening of the track of friction on the titanium disk and its wearing within the limits of 5-8 microns at the end of each cycle of tests, and also appearance of black impregnations on the conjugated surface of polyethylene.

The table - Wearing of polyethylene "Chirulen" in contact with BT6 alloy with C₆₀ coating and without coating

Time, hours	Wearing of polyethylene (cm ³)	
	Titanium alloy BT6	Titanium alloy BT6 with C ₆₀ coating, thickness 1,3 mkm
5	0,0160	0,00135
10	0,0260	0,00275
15	0,0320	0,00385
20	0,0390	0,00475

The wear resistance of polyethylene in couple with fullerene C₆₀ coated titanium BT6 alloy exceeds approximately on the value order the same value for this alloy without coating. After 20 hours of friction the roughness of conjugated surfaces of polyethylene and BT6 disk with fullerene C₆₀ coating was kept practically as initial, there were no changing color of the disk, appearance of scores on its surfaces and decreasing of its size.

Conclusions

Thus C₆₀ fullerene after appropriate medical and clinical tests can be successfully utilized as wear resistant coating on titanium alloys in moveable joints of hip endoprosthesis.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀

**Лашнева В.В., Дубок В.А.* , Ткаченко Ю.Г., Матвеева Л.А.⁽¹⁾, Русаковский А.В.⁽¹⁾,
Юхимчук В.А.⁽¹⁾, Клименко А.П.⁽²⁾**

Институт проблем материаловедения НАН Украины,
ул. Кржижановского 3, Киев, 03142 Украина

⁽¹⁾ Институт физики полупроводников НАН Украины,
пр. Науки 115, Киев, 03150 Украина,

⁽²⁾ Киевский университет технологий и дизайна,
ул. Немировича-Данченко 2, Киев, 01050 Украина

Введение

Исследованы физико-химические свойства покрытий на основе фуллерена C₆₀ с целью определения возможности использования их в узле подвижности эндопротезов тазобедренного сустава (ЭТС). Трибологические характеристики узла являются одними из основных, определяющих стабильность, надежность и длительность эксплуатации эндопротеза.

В настоящее время в большинстве конструкций ЭТС узел подвижности образуют металлическая (сплавы Ti, CoCrMo) или керамическая (Al₂O₃, ZrO₂) головки и вкладыш из полиэтилена "Chirulen". Скорость износа полиэтилена в узле сплав титана - Chirulen составляет от 75 до 250 мкм в год. Этот процесс сопровождается образованием продуктов износа, которые попадают в окружающие ткани и вызывают воспалительные, аллергические и другие отрицательные реакции организма, а также смещение трущихся поверхностей относительно друг друга, что приводит к образованию нежелательного зазора между ними, а в дальнейшем - к расшатыванию эндопротеза и потере им функциональных способностей.

Износ компонентов в узлах подвижности керамика-полиэтилен и CoCrMo-полиэтилен - на порядок ниже. Однако из-за низкой ударной вязкости керамики использование керамических головок ограничено. А с CoCrMo головками сохраняется проблема заноса тяжелых металлов в организм и возрастает

масса протеза, поскольку плотность сплавов CoCrMo примерно в 3 раза выше титановых, что приводит к увеличению момента при ходьбе и возможному преждевременному расшатыванию бедренного компонента. Поэтому поиск новых конструкций и материалов для изготовления пар трения эндопротезов приобретает все большую актуальность.

Результаты и обсуждение

Фуллереновое покрытие толщиной 1-1,5 мкм наносили на подложку из сплава титана VT6 термическим испарением порошка C₆₀ в вакууме из эффузионной танталовой ячейки при температуре испарителя 470 °С.

Кристаллическую структуру покрытия исследовали методом рентгенографии в Си K_α излучении с помощью двухкристального спектрометра. Для анализа наноструктуры покрытия использовали спектроскопию комбинационного рассеяния (КРС). Измерения осуществляли с помощью двойного монохроматора ДФС-24 при комнатной температуре. Для возбуждения спектров КРС использовали излучение Ar⁺-лазера с длиной волны 488 нм. Сигнал регистрировали с помощью охлаждаемого умножителя в режиме счета фотонов. Состав фуллеренового покрытия определяли также с помощью Фурье ИК-спектроскопии.

Наноморфологию поверхности фуллеренового покрытия и ее микрорельеф исследовали методом атомно-силовой микроскопии в режиме периодической

*Факс: 38 (044) 424 2131 E-mail: dubok@ipms.kiev.ua

моды. Для измерения адгезионной прочности слоев использовали метод нормального отрыва. Толщину покрытия определяли на интерферометре МИИ-4 и из профилограмм. Испытания на износ проводили с помощью штифто-дискового устройства (pin-on-disk) в следующих условиях: постоянная нагрузка - 5 Н/мм²; скорость скольжения - 0,1 м/с; среда - физиологический раствор; температура - 37 °С. Износ контролировали объемом снятого при трении полиэтилена после каждого 5 часового цикла трения, при этом контролировали также линейный износ титановых дисков без покрытия и с покрытием С₆₀.

Полученные рентгенодифрактограммы указывают на наличие ГЦК структуры в пленке. В области малых углов $2\theta = 32,78^\circ$ на дифрактограмме четко регистрируется узкая интенсивная линия, соответствующая ГЦК-решетке фуллерита. В высокочастотной области спектра комбинационного рассеяния проявляются линии при 1424, 1472 и 1580 см⁻¹, которые однозначно можно отнести к колебательным модам молекул фуллерена с симметрией H_g, A_g и H_g соответственно. Необходимо отметить значительный (3 и 4 см⁻¹) высокочастотный сдвиг колебательных мод A_g и H_g. Кроме того, в спектре КРС наблюдаются дополнительные линии при 1186, 1232, 1448, 1540, 1566 см⁻¹. Фурье-спектр инфракрасного отражения покрытия содержит линии 527, 576, 1183 и 1429 см⁻¹, характерные для фуллеренов С₆₀, а также дополнительные линии при 610, 740, 888 и 1107 см⁻¹, что может быть вызвано образованием карбидов металла.

Изучение наноморфологии, а также микрорельефа поверхности покрытия с помощью атомно-силового микроскопа показало, что поверхность достаточно однородная и гладкая, при этом высота зерна не превышает 20 нм. Адгезионная прочность покрытия составляет 0,8 ГПа, что сравнимо с адгезией титан-фуллереновых покрытий.

Результаты измерения износа (уменьшение объема) полиэтилена "Chirulen" в контакте со сплавом ВТ 6 без

покрытия и с покрытием С₆₀ приведены в таблице.

Таблица - Износ полиэтилена "Chirulen" в контакте со сплавом ВТ6 с покрытием С₆₀ и без покрытия

Время испытаний, ч	Износ полиэтилена (см ³)	
	Сплав титана ВТ6	Сплав ВТ6 с покрытием С ₆₀ толщиной 1,3 мкм
5	0,0160	0,00135
10	0,0260	0,00275
15	0,0320	0,00385
20	0,0390	0,00475

Как видно из приведенных результатов, износ полиэтилена в паре со сплавом ВТ6 значительно уменьшается при использовании фуллеренового покрытия С₆₀. Необходимо отметить, что для сплава ВТ6 без покрытия процесс изнашивания сопровождался также значительным повышением шероховатости контактирующих поверхностей, почернением дорожки трения на титановом диске и его износом в пределах 5-8 мкм в конце каждого цикла испытаний, а также появлением черных вкраплений на контактирующей поверхности полиэтилена.

Износостойкость полиэтилена в паре со сплавом титана ВТ6 с фуллереновым покрытием С₆₀ примерно на порядок превышает его износостойкость в паре с этим сплавом без покрытия. После 20 часов трения шероховатость контактирующих поверхностей полиэтилена и диска ВТ6 с фуллереновым покрытием С₆₀ сохранилась практически исходной, на диске не было зафиксировано изменения цвета, появления царапин и его линейного уменьшения.

Выводы

Таким образом, фуллерен С₆₀ после проведения соответствующих доклинических и клинических испытаний с успехом может использоваться в качестве износостойкого покрытия сплавов титана в узлах подвижности эндопротезов тазобедренного сустава.