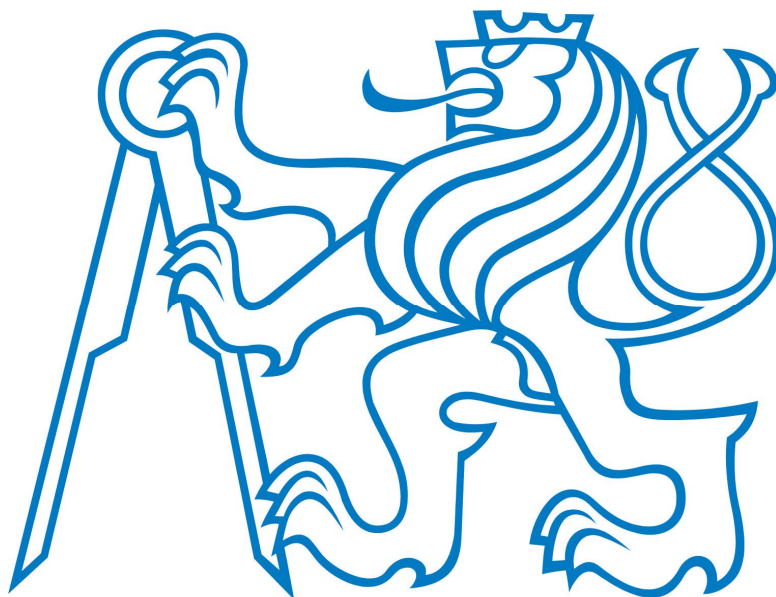


Konference STČ 2009

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA STROJNÍ

ÚSTAV MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ



Konference STČ 2009

**Struktura a mechanické vlastnosti biokompatibilní
vrstvy ZrN na různých typech podložek**

Josef Paul

Struktura a mechanické vlastnosti biokompatibilní vrstvy ZrN na různých typech podložek

Josef Paul

Abstrakt

Nitrid zirkonu je považován za slibný materiál pro povlakování povrchů nejrůznějších materiálů, speciálně těch, určených pro trvalé tkáňové aplikace. V této práci byly studovány dva typy ZrN povlaků připravené metodou PVD (naprašování s užitím elektrického oblouku nebo magnetronu) a několik kombinací povlak/podložka (nebroušený a broušený 2D kompozit uhlík-uhlík, Ti Gr. 2 a vysoce legovaná ocel X153CrMoV12). Byla měřena struktura nanosených povlaků metodou rtg. difrakce a některé jejich mechanické vlastnosti. Mezi povlaky připravenými výše uvedenými metodami a na různých podložkách byly nalezeny významné rozdíly jak struktury ZrN povlaků, tak i jejich mechanických vlastností. Ze získaných výsledků měření biokompatibility vyplývá, že ZrN může být považován za vhodný materiál pro povrchové modifikace kostních a případně i zubních implantátů, ovlivňující vhodně integraci do okolní tkáně a zlepšující jejich mechanické vlastnosti.

Klíčová slova

Povlak, nitrid zirkonu, metody PVD, rentgenová difrakce, biokompatibilita

1. Úvod

V dnešní době je ZrN povlak stále více používán pro zlepšení fyzikálních a chemických vlastností podkladových materiálů, zvláště materiálů vystavených značnému mechanickému zatěžování. ZrN povlaky jsou využívány v nejrůznějších odvětvích průmyslu pro výborné mechanické vlastnosti (nízký koeficient tření, odolnost proti otěru, tvrdost), chemickou odolnost (odolnost proti rozpouštědlům a kyselinám, netoxičita), fyzikální vlastnosti (vysoký bod tání) a z těchto vlastností vyplývající prodloužení životnosti a kvalit povrchu [1]. Bioinertní vlastnosti Zr jsou již dlouho známy a tudíž by ZrN povlak mohl být vhodný pro povrchové aplikace nejrůznějších tělesných implantátů [1, 2]. V oblasti medicíny, jmenovitě u kostních a kloubních protéz, se využívá odolnost ZrN proti mechanickému namáhání právě v kloubních oblastech a jako bariéra proti uvolňování toxických iontů z implantátů do okolní tkáně. V těchto aplikacích je též vyžadována vynikající odolnost proti dynamickému zatěžování, únavě nebo abrazi [1, 3]. Nahrazené součásti organismu musí vykonávat svojí funkci obklopené tkání a toto vysoce chemicky agresivní prostředí je velice náročné na korozní odolnost a biokompatibilitu. Též je důležitá odolnost ZrN povlaku při opakované sterilizaci v horkém či studeném prostředí. Ve strojírenských aplikacích jsou ZrN povlaky také běžně nanášeny na povrch řezných nástrojů [4]. Cílem této práce bylo změření základních mechanických vlastností vrstev, zjištění jejich struktury rtg. metodami a nalezení vzájemných souvislostí mezi podmínkami přípravy, pozorovanou strukturou a mechanickými vlastnostmi.

2. Materiály a metody

2.1. Příprava podložek a povlaků

ZrN povlaky byly nanášeny na 2D kompozit uhlík-uhlík (uhlíkovou maticí vyztuženou uhlíkovými vlákny – CFRC), titan čistoty Gr.2 (ISO 5832-2), tj. materiály vhodné pro kostní náhrady, a dále na vysoce legovanou ocel X153CrMoV12.

2D vyztužené CFRC vzorky byly připraveny v ÚSMH AV ČR, Praha, ČR. Tkanina s plátňovou vazbou z uhlíkových vláken (Toray T800, Japonsko), byla složena po vrstvách, infiltrována uhlíkovým prekurzorem (fenolická pryskyřice UMAFORM LE, Synpo Ltd., Pardubice, CR), lisována, vytvrzována, karbonizována při 1000°C a nakonec grafitizována při 2200°C [5]. Kompozit byl nařezán na vzorky čtvercového tvaru, délka hrany 10 mm, tloušťka 2 mm. Podložky CFRC byly použity jednak v nemodifikované formě a jednak ve formě broušené. Broušení bylo provedeno postupně brusnými papíry o velikostech zrna P320, P600, P800, P1000 a P4000 (Waterproof Abrasive Paper, Hermes) na zařízení KOMPAKT 1031 (MTH Brno, ČR) rychlostí 236 otáček/min. Drsnost nebroušených vzorků byla typicky $R_a = 5,74 \pm 1,14 \mu\text{m}$, drsnost broušených byla $R_a = 2,87 \pm 0,76 \mu\text{m}$.

Podložky z Ti (označení TiGr2) a vysoce legované oceli X153CrMoV12 (označení CrMoV) měly tvar válce o průměru $D = 20 \text{ mm}$, výšce $h = 3 \text{ mm}$. Povrch všech vzorků byl leštěn (leštička Buehler, typ Phoenix Alpha) diamantovou suspenzí (velikost zrna $3 \mu\text{m}$) na drsnost $R_a < 0,1 \mu\text{m}$.

Povlaky byly vytvořené technologií PVD (Physical Vapour Deposition) v zařízení HTC 625 Multilab ABSTM (Hauzer Techno Coating) metodou magnetronového naprašování, dále jen „magnetron“ [6]. Depoziční teplota 350 °C, tlak Ar+N₂ 0,5 Pa, předpětí na povlakovaných substrátech -70 V. Tloušťka vrstev je 1,8 μm. Druhá série povlaků byla vytvořena metodou katodového obloukového napařování „CAE“ (Cathodic Arc Evaporation), dále jen „elektrický oblouk“ [7]. Depoziční teplota byla 350 °C, tlak Ar+N₂ 0,1 Pa, předpětí na povlakovaných substrátech -70 V, proud na katodách 100 A. Tloušťka vrstev 2,6 μm. Oba druhy povlaků byly nanášeny v HVM Plasma, spol. s r.o, Praha, ČR. Nebroušené CFRC vzorky byly povlakovány pouze metodou magnetronu, broušené CFRC vzorky byly povlakovány oběma metodami.

Bylo vytvořeno 7 skupin vzorků (podložka/povlak):

1. nebroušený CFRC/ZrN – magnetron: označení CC/M/NBR
2. broušený CFRC/ZrN – elektrický oblouk: CC/A/BR
3. broušený CFRC/ZrN – magnetron: CC/M/BR
4. Ti/ZrN – magnetron: Ti/M
5. Ti/ZrN – elektrický oblouk: Ti/A
6. CrMoV/ZrN – magnetron: CrMoV/M
7. CrMoV/ZrN – elektrický oblouk: CrMoV/A

2.2. Struktura ZrN povlaků

Pro vyhodnocení struktury ZrN povlaků byly použity 2 metody rtg. difrakce, metoda paralelního paprsku (Parallel Beam - PB) a metoda symetrického svazku (uspořádání Bragg-Brentano BB). Metoda PB používá malý konstantní úhel dopadu záření, který prozáří pouze tenkou vrstvu a je tudíž vhodná pro studium tenkých povlaků, protože při snímání paprsek minimálně zasahuje do substrátu. Metoda BB naopak využívá velký úhel dopadu, který prozáří silnější vrstvu a více zasahuje do podložky než metoda PB, výhodou je jasná orientace difraktujících vrstev, které jsou rovnoběžné s podložkou (platí především pro texturovanou či epitaxní vrstvu). Nevýhodou je podstatně silnější signál od podložky, v němž se signál povlaku může ztrácet.

U metody PB byl konstantní úhel dopadu rentgenového záření 3°, scintilační detektor se pohyboval v úhlu $2\theta = 10\text{-}120^\circ$, bylo použito záření CuK $\alpha_{1,2}$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ a $1,5444 \text{ \AA}$). Měření proběhlo na komerčním rtg. difraktometru Seifert XRD7, difraktovaný svazek byl kolimován dlouhými Sollerovými clonami s užitím grafitového monochromátoru.

Konfigurace metody BB obsahovala rtg. lampu s měděnou antikatodou, kolimátory (definují průřez dopadajícího svazku), štěrbinu (0.15 mm) v difraktovaném svazku, grafitový monochromátor a scintilační detektor. Indexování reflexí ZrN bylo provedeno dle databáze ICSD [8].

Informativně byla změřena také tloušťka pomocí skenovacího elektronového mikroskopu JSM-5410 (JEOL) na 3 místech připraveného řezu vzorku. Měření proběhlo ve vakuu při napětí 20 keV a žhavicím proudu na wolframové elektrodě 49 μA . Snímky byly pořízeny detekcí sekundárních elektronů (SE, Second Electron) a odražených elektronů (BE, Backscattering Electron). Kalibrace snímku a vložení měřítka pak provedena v programu NIS ELEMENTS BR 2.30 (Laboratory Imaging, Nikon).

2.3. Prvková analýza povlaků ZrN

Ověření prvkového zastoupení povlaku bylo provedeno z důvodu možného výskytu dalších prvků, které nebyly výrobcem deklarovány a které by mohli případně ovlivnit výsledné vlastnosti povlaku. Tyto prvky mohou zůstat v povlakovací komoře z minulých nanášecích procesů nebo se často jedná o mezivrstvy, které zlepšují přilnavost povlaku k podložce.

Elektronový mikroskop JSM-5410 umožňuje ve spojení se speciálním počítačem Link Analytical AN 10/85S také sledovat povrch materiálů díky interakci urychlených elektronů s materiálem (metoda EDS, Energy Dispersive System). Jedním z produktů je rentgenové záření, které vzniká při nepružných interakcích primárních elektronů s atomy materiálu. yzařované charakteristické záření se pak využívá pro chemickou analýzu materiálů.

Prvkovou analýzou lze sice zjistit počet prvků a jejich intenzitu ve zvolené oblasti, kterou skenoval paprsek, ale již nelze zjistit jejich rozložení. Proto byla provedena plošná a liniová analýza. Při plošné analýze paprsek přejíždí přes určitou oblast a výstupem je plošné rozložení nalezených prvků. Analýza liniová zjišťuje prvky ve zvolené trajektorii. Paprsek při skenování může zasáhnout i jiné oblasti než jsou definované a proto se mohou na výstupu objevit i prvky, které nejsou přímo v dané oblasti obsažené.

Očekávány byly zejména prvky Al, Cr, Fe, V a Mo obsažené v kovovém substrátu a prvky obsažené ve vrstvě, tzn. Zr. Dusík neumí detektory přístroje zaznamenat.

2.4. Mechanické vlastnosti ZrN povlaků

Mezi mechanické vlastnosti, které jsou typicky na povlacích proměřovány, patří tvrdost povlaku (nanotvrdoměr Fischer Picodentor HM500), modul (modul pružnosti - určen z měření tvrdosti) a adheze pomocí tzv. „scratch“ testu (tester CSM Revetest). Mechanické vlastnosti povlaku se zkoumaly pouze na vysoce legované oceli X153CrMoV12. Titanová slitina byla příliš měkká pro vtiskové tělísko a „scratch“ test se dělá pouze na kalených vzorcích, takže by případné měření bylo zkresleno [9]. Také vzorky kompozitu jsou pro měření tvrdosti příliš měkké a pro scratch test příliš nerovné.

3. Výsledky a diskuze

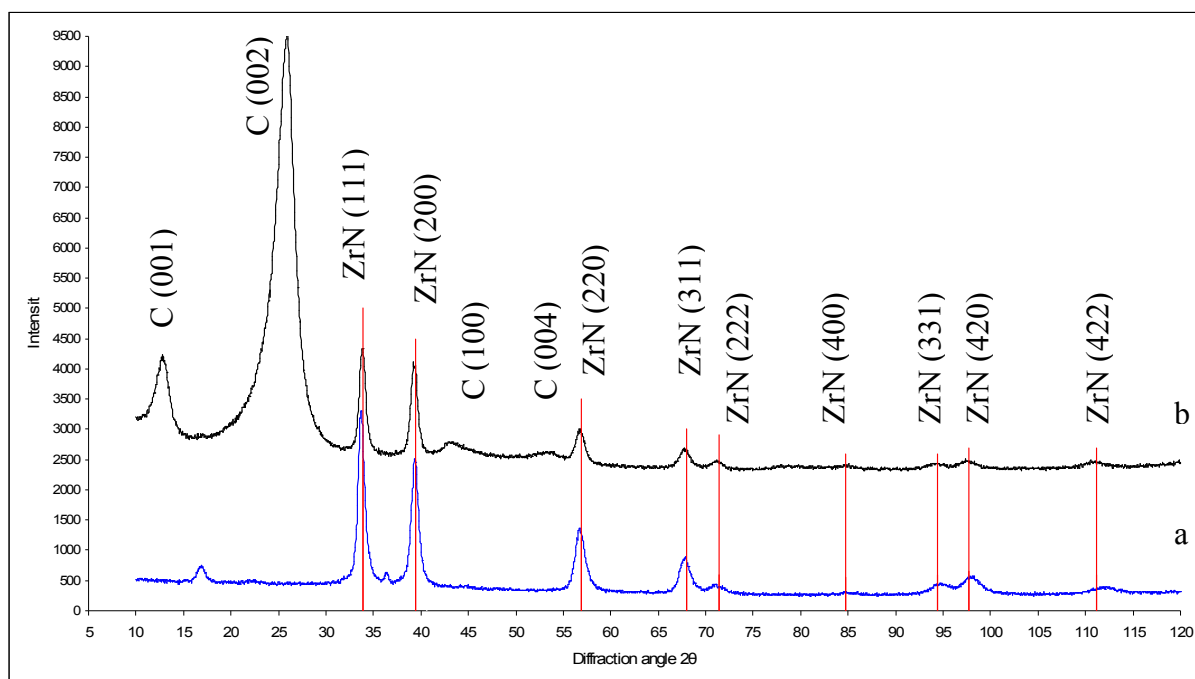
Při porovnání difraktogramů jednotlivých skupin vzorků byly zjištěny rozdíly v krystalografické struktuře povlaku u jednotlivých typů vzorků. Především zde byl patrný vliv podložky u kompozitních vzorků (magnetron i elektrický oblouk, broušeno i nebroušeno); to je dáno tím, že kompozitní podložka je drsná a má vláknitou strukturu, která mohla zapříčinit vznik výrazných difrakčních rovin (viz obr. 1.). Další rozdíly v difraktogramech byly identifikovány při porovnání vrstev na broušených a nebroušených kompozitech. U broušených vzorků mají píky obecně větší intenzitu a jsou prohozeny

intenzity píků ZrN (111) a (200). Povlak vytvořený elektrickým obloukem obsahuje navíc fázi α -ZrN_{0.28} (reflexe (101)).

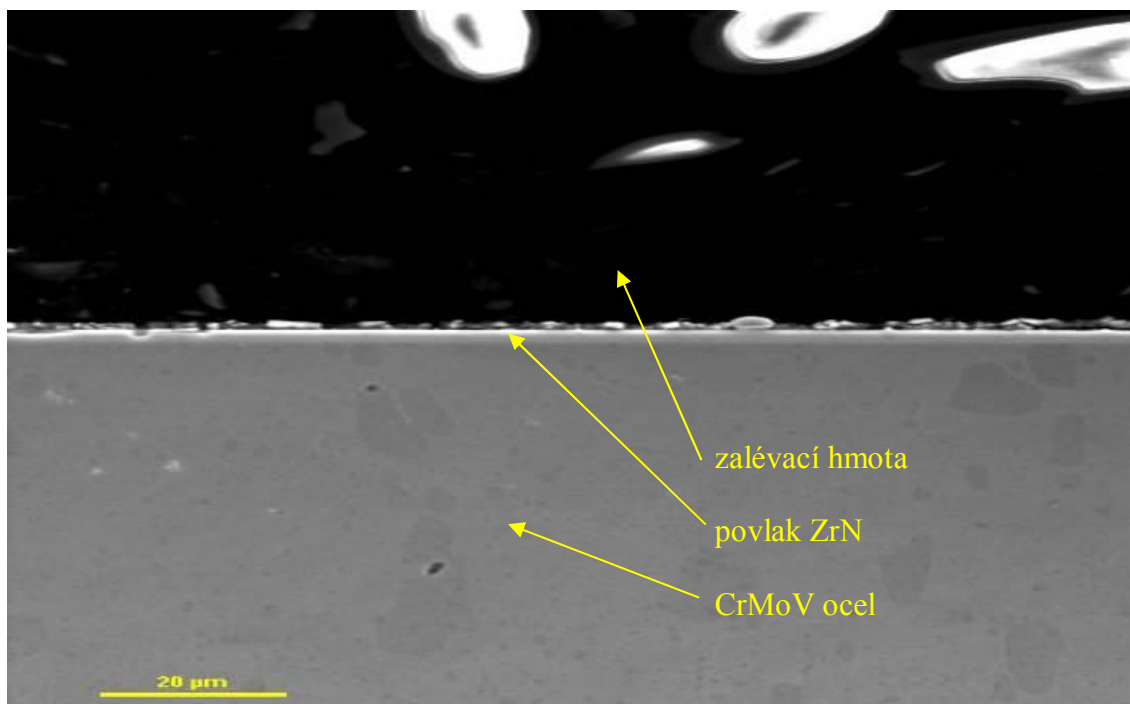
U titanu a oceli byly reflexe podložky při uspořádání PB pozorovány pouze ojediněle, píky ale mají větší intenzity než u kompozitů a obsahují fázi α -ZrN_{0.28} (reflexe (101) – pouze u el. oblouku, podobně jako u kompozitů) a navíc Zr₃N₄ (reflexe (020) – el. oblouk i magnetron). Dalším jevem byly nevždy souhlasící polohy naměřených píků a píků teoretických. Důvodem je, že jednotlivé fáze (ZrN, Zr₃N₄ a α -ZrN_{0.28}) nemají stejnou koncentraci dusíku a při snižujícím se obsahu dusíku se zmenšuje meziatomová vzdálenost a a tím dochází k posunu od teoretické hodnoty.

U kompozitů má povlak nanosený magnetronem větší intenzitu píků než povlak nanosený elektrickým obloukem, u kovů za stejných podmínek intenzitu píků menší. Důvodů může být několik, např. vliv přednostní orientace krystalitů (textury).

Nanosený povlak nemá na celém vzorku konstantní tloušťku, což je dáno principem nanášení. Určitý vliv do měření tloušťky povlaku zanáší také broušení, kdy při nedokonalém vybroušení dojde k zaoblení hran vzorku a tím i povlaku ZrN. Proto se může povlak na snímku jevit tenčí než ve skutečnosti je. Na obrázku níže (viz obr. 2.) je uveden příklad snímaného řezu vzorkem pomocí metody sekundárních elektronů při zvětšení 1000x. Jedná se o vrstvu ZrN připravenou metodou obloukového napařování na ocelové podložce. Avizovaná tloušťka byla 2.6 μ m, námi změřená průměrná hodnota tloušťky ze tří měření 2.50 ± 0.11 μ m.



Obr. 1. Rozložení difrakčních rovin vzorku C-CI (b) a vzorku CrMoVA (a). Obě křivky jsou změřené metodou PB. Červené linky značí teoreticky spočítané polohy reflexí ZrN. Neoznačený pík u křivky a) ($\sim 17^\circ$) je nejspíše difrakční rovina podložky (superslitina) a pík u stejné křivky ($\sim 36.5^\circ$) je reflexe (101) fáze α -ZrN_{0.28}.



Obr. 2. Povlak ZrN na CrMoV/A, zvětšení 1000x, SE.
Změřená průměrná tloušťka $2.50 \pm 0.11 \mu\text{m}$.

Naměřené hodnoty tvrdosti, modulu pružnosti a adheze povlaku na oceli jsou uvedeny v přehledné tabulce (viz tab. 1.). Z hodnot v tabulce je patrné, že povlak vytvořený metodou elektrického oblouku má hodnoty všech měřených mechanických vlastností větší než povlak vytvořený metodou magnetronu, tzn. je tvrdší a má větší modul pružnosti i větší přilnavost k substrátu. Hodnota tvrdosti je srovnatelná s tvrdostí ZrN v [10].

Tab. 1. Tvrdosti a modul pružnosti vrstvy ZrN na oceli pro obě metody nanášení.

Metoda nanášení	Označení vzorku	Tloušťka povlaku [μm]	Mikrotvrdot [HV0,002]	Mikrotvrdot [GPa]	E [GPa]
magnetronové naprašování	CrMoV/M	1,8	2527 ± 285	$24,782 \pm 2,975$	308 ± 28
obloukové napařování	CrMoV/A	2,6	3130 ± 140	$30,696 \pm 1,373$	347 ± 13

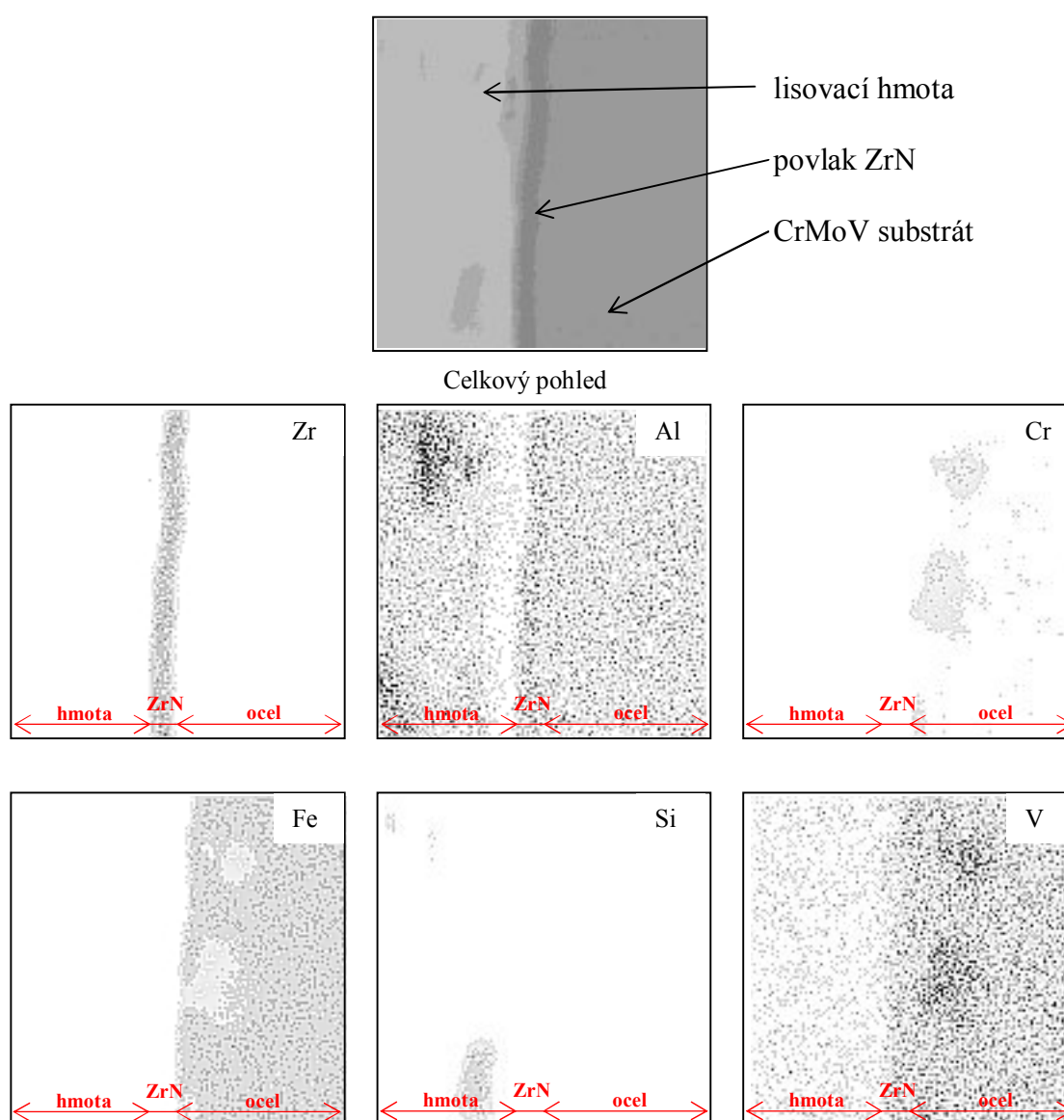
Zastoupení prvků a jejich rozložení bylo zkoumáno na vzorku CrMoV/A všemi výše uvedenými metodami. V následující tabulce (viz tab. 2.) jsou vypsány zjištěné prvky, jejich změřené a tabulkové energie.

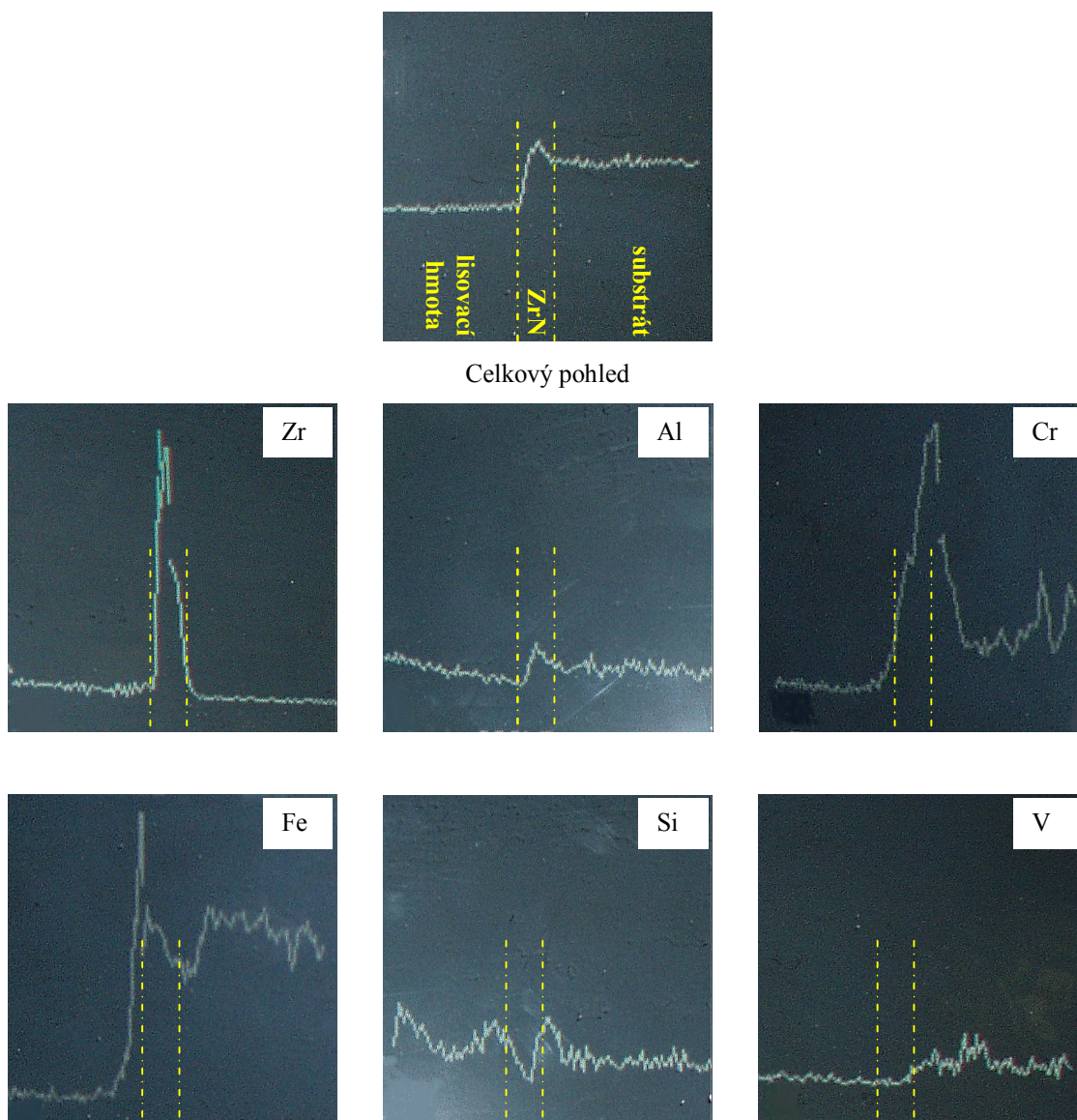
Dle očekávání byly nalezeny tyto prvky – Cr, V, Fe, Al patří ocelové podložce (ocel CrMoV), Si se vykytuje částečně v podložce a v lisovací hmotě, Zr náleží povlaku ZrN. Prvek Ti byl zjištěn pouze v jednom měření, v dalších měření se již nevyskytoval. Titan je možné vysvětlit tím, že zůstal v povlakovacím zařízení z minulých nánosů a při povlakování našich vzorků se malé množství titanu nanoslo na jejich povrch.

Plošná (viz obr. 3.) a liniová (viz obr. 4.) analýza poskytla detailnější informace o rozložení zjištěných prvků.

Tab. 2. Výpis všech prvků zjištěných metodou EDS na vzorku CrMoV/A.

Prvek	Série, linie	Energie odečtená (keV)	Energie tabulková (keV)
Al	K α	1500	1486
Si	K α	1740	1739
Zr	L	2060	2042
Ti	K α	4520	4508
V	K α	4940	4949
Cr	K α	5380	5411
Cr	K β	5920	5946
Fe	K α	6400	6398
Fe	K β	7020	7057

**Obr. 3.** Výstup plošné analýzy. Rozložení prvků na skenované ploše (zorné pole mikroskopu) je znázorněno tmavými místy. Čím je prvku více, tím je místo tmavší.



Obr. 4. Výstup liniové analýzy (rozložení prvků na skenované přímce).

4. Závěr

ZrN povlaky byly nanášeny dvěma metodami PVD - obloukový výboj a doutnavý výboj v magnetickém poli magnetronu, a na několik druhů podložek - CFRC a titan, tj. materiály vhodné pro kostní náhrady, a vysoce legovanou ocel X153CrMoV12, což jsou všechno materiály používané v nejrůznějších inženýrských aplikacích. Pozorované struktury byly navzájem porovnány a byly popsány rozdíly mezi jednotlivými metodami nanášení a mezi substráty. Dále byla změřena tvrdost a otěr povlaku na superslitině a byl sledován vliv struktury na mechanické vlastnosti povlaku.

Vzhledem k tomu, že parametry nanášení jsou shodné u obou metod, lze téměř s jistotou vyloučit vliv použitých technologií na mechanické vlastnosti. Mnohem pravděpodobnější vysvětlení je takové, že větší tvrdost a větší modul pružnosti je způsobena přednostní orientací zrn ve struktuře ZrN (fáze Zr_3N_4 u magnetronu a α -ZrN_{0,28} u el. oblouku) nebo pnutím ve vrstvě a nebo kombinací obou možností. Obecně je známo, že tenčí vrstvy mají větší hodnoty zbytkových napětí než vrstvy tlustší a proto je velice pravděpodobné, že pnutí má na tvrdost a modul pružnosti nezanedbatelný vliv. Vnitřní pnutí totiž udává samotnou tvrdost.

5. Literatura

- [1] B. Grössner-Schreiber, et al.: Clin Oral Implants Res 17: 736-745, 2006
- [2] J. Paul, et al.: Engineering of Biomaterials, 10: 67-68, 2007
- [3] R. Lappalainen, SS. Santavirta: Clin Orthop Relat Res 430: 72-79, 2005
- [4] A. Zerr, et al.: Nat. Mater. 2: 185, 2003
- [5] L. Bacakova, V. Stary, O. Kofronova, V. Lisa: J Biomed Mater Res. 54: 567-78, 2001
- [6] H. B. Bhuvaneswari, et al.: Cryst Res Technik, 38: 1047 – 1051, 2003
- [7] D. F. Arias, et al.: Applied Surface Science, 253: 1683–1690, 2006
- [8] ICSD Database 89-3839 (ZrN), 51-0646 (Zr₃N₄), 40-1275 (α -ZrN_{0.28})
- [9] ASTM G171 - 03 *Standard Test Method for Scratch Hardness of Materials Using a Diamond Stylus*. Dostupné na WWW: <<http://www.astm.org>>
- [10] E. Atar, et al.: Surface and Coatings Technology, 162: 167-173, 2003