Korozní vlastnosti DLC vrstev legovaných zirkoniem

Corrosion properties of DLC layers alloyed with zirconium

Joska L., Fojt J., Moravec H.

Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, VŠCHT Praha

E-mail: Ludek.Joska@vscht.cz

Různé formy uhlíkových DLC (diamond-like carbon) vrstev jsou v průmyslových aplikacích široce používány, existuje i řada potenciálních možností jejich aplikace v biomateriálové oblasti. DLC vrstvy jsou bioinertní. Předpokládá se, že legováním bioaktivními kovy (Ti, Zr atd.) by mohla být dosažena určitá úroveň bioaktivity. V práci byl studován vliv legování DLC vrstev zirkoniem na korozní vlastnosti povlakovaných systémů a na interakci se simulovanou tělní tekutinou. Měření probíhala ve fyziologickém roztoku (neupravené pH, pH=4,2, pH=4,2+200 ppm F⁻) a simulované tělní tekutině. Složení povrchu bylo hodnoceno fotoelektronovou spektroskopií (XPS), elektrochemická odezva elektrochemickou impedanční spektroskopií (EIS). Koncentrace zirkonia byla na povrchu vrstev 7,4 % at., kov byl v oxidované formě. Korozní odezva legovaných vrstev se výrazně lišila od nelegovaného DLC, chování odpovídalo spíše zirkoniu. Systémy vykazovaly v solných roztocích vysokou korozní odolnost, přítomnost fluoridových iontů však vrstvy destabilizovala. Po expozici simulované tělní tekutině došlo na základě XPS měření k mírnému nárůstu koncentrace Ca-P na povrchu legovaných vzorků oproti nelegovaným. Tuto skutečnost potvrdila i EIS měření. Za normálních podmínek a též v případě sníženého pH prostředí (např. vlivem zánětu) jsou DLC vrstvy legované zirkoniem vysoce korozně odolné. Výsledky naznačují, že legováním došlo i ke změně z hlediska bioaktivity. Potvrzení této skutečnosti vyžaduje další měření.

Various forms of diamond-like carbon layers have been widely used in industrial applications and there are numerous potential opportunities of their utilisation in biomaterial applications. The DLC layers are bio-inert. It is assumed that a certain level of bioactivity could be achieved by alloying with bioactive metals (Ti, Zr, etc.). The paper studied the impact of DLC layers alloying with zirconium on corrosion properties of coated systems and on the interaction with a simulated body fluid. The tests were performed in a physiological solution (untreated pH, pH=4.2, pH=4.2+200 ppm F⁻) and simulated body fluid. Composition of the surface was assessed by photoelectron spectroscopy (XPS), the electrochemical response was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The concentration of zirconium was 7.4 % at. on the surface of the layers and the metal was in an oxidised form. Corrosion response of alloyed layers differed significantly from that of the unalloyed DLC, the behaviour of which corresponded more to zirconium. The systems showed high corrosion resistance in saline solutions, however, the presence of fluoride ions destabilised the layers. After the exposure to the simulated body fluid, XPS tests indicated a slight increase of Ca-P concentration on the surface of alloyed specimens compared to the unalloyed specimens. This result was confirmed by EIS tests. DLC layers alloyed with zirconium are highly resistant to corrosion under ambient conditions and in the environment with lowered pH (as a result of inflammation). The results imply that alloying lead to changes in terms of bioactivity. Further testing is required to confirm these results.

ÚVOD

DLC (Diamond-Like Carbon) je obecné označení pro širokou skupinu povlaků založených na metastabilním amorfním uhlíku. Různé formy těchto vrstev jsou v průmyslových aplikacích široce používány. V biomateriálové oblasti se bioinertní DLC povlaky jeví jako zajímavé pro řadu aplikací. Jsou využívány jak pro prvky umístěné v krevním řečišti, tak komponenty přenášející zatížení [1-5].

Nejvýznamnější oblastí aplikací DLC vrstev v medicínské praxi je zlepšení tribologických vlastností náhrad velkých kloubů. Hlavním faktorem omezujícím životnost těchto implantátů je opotřebení polymerní komponenty. Částice ultravysokomolekulárního polyethylenu (UHMWPE) mohou způsobit negativní reakci organismu, která může vyústit až v selhání implantátu. Z tohoto důvodu jsou v současné době

testovány postupy, které by toto mechanické opotřebení snížily na přijatelnou mez. Je známo, že DLC vrstvy vykazují nízké koeficienty tření, přibližně 0,05 až 0,2 (v atmosféře). V řadě prací bylo prokázáno, že DLC vrstva eliminuje opotřebení polyethylenu přibližně 10× až 100×. Experimenty byly realizovány v simulátorech opotřebení kloubů, za použití vodných roztoků jako lubrikantu [1,2,6,7].

Nadějným se jeví použití DLC vrstev jako bariéry mezi materiálem implantátu a tělním prostředím v případě slitin, které jsou schopny vyvolat imunitní odezvu organismu [8-12]. Implantáty jsou v současnosti vyráběny mimo jiné ze slitiny TiAl6V4 (Ti grade 5 ELI). V tomto případě může uvolňování vanadu a hliníku aktivovat u citlivých pacientů obrannou reakci organismu. Stejný problém se týká i slitiny s tvarovou pamětí NiTi a uvolňování niklu [13]. DLC povlak vytváří bioinertní bariéru [14], která je schopna nežádoucí korozní proces

spojený s uvolňováním rozpustných korozních produktů do tělního prostředí eliminovat. Tato skutečnost je významná i u dentálních implantátů, protože část jejich povrchu přichází do styku s měkkou tkání. Pozitivní vliv DLC povlaku u dentálních implantátů je konstatován např. v práci Kima [15]. Oblast stomatologie je specifická tím, že jsou pro léčbu užívány přípravky s vysokým obsahem fluoridů, které titan a slitinu Ti6Al4V korozně destabilizují [16]. Toto chování je však významně ovlivněno porozitou vrstev - nakolik se mohou léčivé prostředky dostat do kontaktu s mezivrstvou a případně základním materiálem.

K dalšímu rozšíření aplikovatelnosti DLC vrstev by měla vést jejich bioaktivace. Výsledkem by byla snadnější integrace implantátu do kosti, jeho rychlejší vhojení a možnost zatěžování v kratším čase. Vzhledem k náročnosti *in vivo* testů je v první fázi nezbytné predikovat bioaktivitu povrchu *in vitro*. Jednou z možností určení bioaktivity je expozice v modelovém tělním prostředí (SBF) [17]. Na aktivních površích dochází k precipitaci hydroxyapatitu, který je prekurzorem osseointegrace.

Studie je zaměřena na hodnocení vlivu legování bioinertní DLC vrstvy zirkoniem na korozní chování povlakovaného systému a na jeho interakci se simulovanou tělní tekutinou.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Soubor vzorků s povlaky DLC legovanými Zr a nelegovanými byl vytvořen na FEL, ČVUT v Praze. DLC vrstvy byly deponovány na titanu grade 5 ELI (Ti6Al4V). Vzorky měly tvar disku o průměru 16 mm a výšce 3 mm. Povrch byl před depozicí upraven

leštěním na $R_a = 0,03 \mu\text{m}$. Povlaky nelegovanou DLC vrstvou byly použity jako srovnávací.

Před korozními expozicemi byly vzorky odmaštěny (ethanol, aceton) v ultrazvukové lázni a následně sterilizovány 20 minut sytou vodní parou při 120 °C (BMT Ecosteri). Měření probíhala ve fyziologickém roztoku (PS) obsahujícím 9 g/l NaCl s neupraveným pH, pH = 4,2 (použit tlumivý roztok hydrogenftalanu draselného [18]) a roztoku s pH = 4,2 obsahujícím 200 ppm fluoridových iontů (přidány ve formě fluoridu sodného), modelujícím stomatologickou profylaktickou péči. Posledním expozičním prostředím, testujícím bioaktivitu vzorků, byla simulovaná tělní tekutina SBF (simulated body fluid) připravená obecně přijatým postupem publikovaným Kokubem [17].

Všechna měření probíhala při teplotě 37 °C v plastových (PTFE) celách. Potenciály byly měřeny vůči referenční chloridostříbrné elektrodě s chloridem draselným koncentrace 3 mol/l (potenciál 0,207 V/SHE 25 °C), která byla umístěna v plastové špičce naplněné roztokem KCl a uzavřené Agarem. Ten zabraňoval průniku fluoridových iontů ke skleněnému tělu elektrody. Měření se uskutečnila s potenciostatem Reference 600 a multiplexerem ECM8 (Gamry). Vzorky byly v daném médiu exponovány po dobu 340 hodin. Během expozice byly po 24 hodinách periodicky měřeny samovolné korozní potenciály a impedanční spektra. Ta byla snímána v rozmezí frekvencí 50 kHz až 1 mHz. Amplituda střídavého signálu byla ± 10 mV.

Pro XPS měření byl využit spektrometr ESC Aprobe P (Omicron). Dílčí spektra byla s krokem 0,05 eV snímána v oblastech odpovídajících signálu C 1s (280-290 eV), Zr 3d (176-190 eV), Ca 2p (344-355 eV) a P 2p (130-138 eV). Kalibrace vazebných energií byla realizována na pík Au 4f_{7/2} s $E_b = 83,98$ eV.

Obr. 1. Zr 3d spektrum

Fig. 1. Zr 3d spectrum

VÝSLEDKY A DISKUZE

Výsledky XPS analýzy vrstev jsou shrnuty na Obr. 1 a v Tab. 1.

Dle pozice spektrálních čar bylo zirkonium na povrchu přítomné v oxidované formě, krátké odprášení (očistění) povrchu, představující odstranění vrstvy tloušťky přibližně 60 nm, vedlo k nárůstu obsahu oxidu v nižším oxidačním stavu. Povrchová koncentrace zirkonia se po expozici ve fyziologickém roztoku s neupraveným pH v podstatě nezměnila. Aktivní interakce zirkonia s prostředím je však zřejmá z nárůstu plochy píků odpovídajících oxidačnímu stavu +IV.

Závislosti určené ve fyziologickém roztoku s neupraveným pH a fyziologickém roztoku s pH sníženým na 4,2 byly v podstatě totožné, proto budou v dalším textu uváděny pouze výsledky pro pH = 4,2, na které navazuje měření v prostředí obsahujícím fluoridové ionty. Vliv legování na korozní chování DLC vrstev je shrnut na obrázku Obr. 2.

Nelegovaná DLC vrstva - vrstva uhlíku - se chová z hlediska interakce s elektrolytem zcela neutrálně. Elektrochemické děje, které na ní probíhají, jsou elektrochemickými ději prostředí. Ve spektrech jsou zřejmé 2 časové konstanty - u vysokých frekvencí se jedná o adsorpční děje, nízkofrekvenční část charakterizuje přenos náboje. Detailní analýza spektra je mimo rámec

této studie, zde byla použita pouze jako referenční. Legování zirkoniem charakter naměřených dat výrazně změnilo. Průběh odpovídá závislostem, které lze změřit v neagresivním prostředí pro řadu pasivovatelných materiálů. Spektra mají v široké oblasti frekvencí kapacitní charakter a fázový úhel výrazněji neroste ani u velmi nízkých frekvencí. Pro analýzu spekter byl použit ekvivalentní obvod charakterizující jednoduché fázové rozhraní, tj. obvod složený z paralelní kombinace členu s konstantní fází odpovídajícímu kapacitě dvojvrstvy a polarizačního odporu, ke které je v sérii přiřazen odpor elektrolytu. Spektra byla s použitím tohoto schématu analyzována jak s minimálními odchylkami naměřených a vypočtených hodnot, tak s minimálními chybami vypočtených parametrů. Stejným způsobem bylo možné, po vyloučení vysokofrekvenční části, analyzovat i EIS spektra nelegovaných DLC vrstev. Vypočtené polarizační odpory se pohybovaly na vysoké úrovni řádově $10^7 \Omega \text{ cm}^2$ u legovaných a $10^8 \Omega \text{ cm}^2$ u nelegovaných vrstev.

Jedním ze základních testů bioaktivity povrchů pro implantáty je expozice v simulované tělní tekutině. Toto prostředí modeluje krevní plazmu bez biologických komponent, z chemického hlediska se jedná o metastabilní roztok přesycený vápníkem. Na bioaktivním povrchu dochází po určité době k precipitaci sloučenin vápníku a fosforu, jejichž složení odpovídá základní anorganické komponentě kosti - hydroxyapatitu. V průběhu expozice vzorků v SBF byla opět periodicky snímána EIS spektra. Data změřená ve 24. a 328. hodině pro DLC nelegovanou a zirkoniem legovanou vrstvu jsou shrnuta na obrázku Obr. 3.

Při snímání EIS spekter jsme vycházeli z předpokladu, že vznik vrstvy, která má v principu izolační vlastnosti, se projeví na změně jejich průběhu. Očekávanou změnou byl jak nárůst modulu impedance směrem k vyšším hodnotám, tak naopak pokles fázového úhlu. V případě nelegované DLC vrstvy se prakticky

Tab. 1. Složení povrchu / Surface composition

	Zr (% at.)	C (% at.)
povrch neexponovaný	7,4	92,6
povrch neexponovaný, odstraněna vrstva 60 nm	14,8	85,2
povrch exponovaný (pHn, 8 dní)	7,9	92,1

a) DLC nelegovaná

b) DLC legovaná zirkoniem

Obr. 2. Porovnání EIS spekter vzorků s DLC vrstvami legovanými zirkoniem a nelegovanými

Fig. 2. Comparison of spectra of Zr alloyed and non-alloyed samples

žádné změny neprojevovaly. Tato vrstva se z hlediska stimulace tvorby hydroxyapatitu chovala zcela inertně. Změny průběhu spekter byly očekávány v případě legovaných DLC vrstev. V průběhu expozice došlo k mírnému nárůstu modulu. Vyjádřeno polarizačním odporem (extrapolace modulu na nulovou frekvenci) se jednalo o změnu z $29 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ na $63 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}^2$. Fázový úhel také poklesl z $-72,2^\circ$ na $-77,8^\circ$. V případě expozice ve fyziologickém roztoku byly změny $25 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}^2 / -74,3^\circ$ (počátek expozice) a $35 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}^2 / -76,4^\circ$ (konec expozice). Je zřejmé, že původní předpoklad se potvrdil, nicméně změny neměly zásadní charakter. Důvodem může být, že zirkonia jako předpokládaného nositele bioaktivace je na povrchu pouze 7% at.

Analýza vzorků po expozici standardní RTG energiově disperzní metodou neposkytla smysluplné výsledky. Důvodem je hloubka oblasti, ze které RTG mikroanalýza vyhodnocuje složení. Vzniklá povrchová vrstva byla pravděpodobně velmi tenká a v rámci několika krychlových mikrometrů analyzovaného objemu byla informace o zastoupení fosforu a vápníku na úrovni pozadí. Z tohoto hlediska je výhodnější využít striktně povrchovou XPS spektroskopii. I v tomto případě je však situace problematická. Hodnocení složení povrchu obsahujícího zirkonium, na kterém se předpokládá precipitace sloučenin vápníku a fosforu, je komplikováno tím, že citlivé spektrální čáry vápníku a zirkonia se překrývají. Obsah vápníku, uvedený v Tab. 2,

Tab. 2. XPS analýza vzorků exponovaných v SBF / XPS analysis of samples exposed in SBF

	C (% at.)	Zr (% at.)	Ca (% at.)	P (% at.)
DLC nelegovaná	99,2		0,2	0,6
DLC legovaná Zr	92,8	5,3	1,0	0,9

a) DLC nelegovaná

byl proto odhadnut z plochy čáry Ca 2p_{1/2}, která již není zirkoniem zcela stíněna. Přítomnost vzniklé vrstvy však spíše signalizuje významný pokles signálu zirkonia oproti stavu po expozici ve fyziologickém roztoku a nárůst signálu fosforu.

Výsledky analýz spolu se změnami průběhu EIS spekter naznačují, že legováním došlo stimulaci tvorby hydroxyapatitu a tím k předpokládanému růstu bioaktivity.

Pokud by byly legované DLC vrstvy použity v dentální implantologii jako způsob odstínění vlivu potenciálně problematických slitin (např. Ti6Al4V, CoCrMo) pak by měly mít dostatečnou korozní odolnost i v prostředích pro stomatologii specifických - roztocích obsahujících fluoridy a případně i s relativně nízkým pH. Tato skutečnost byla testována expozicí ve fyziologickém roztoku s pH sníženým na 4,2 obsahujícím 200 ppm fluoridových iontů. Z jejich koncentrace je zřejmé, že se jednalo spíše o model profylaktického prostředku než léčivého přípravku. Výsledky jsou shrnuty na Obr. 4.

Je zřejmé, že fluoridové prostředí ovlivnilo chování vrstev v obou případech. DLC vrstvy jsou, jako v podstatě všechny vrstevnaté struktury, porézní. Prostředí se dostává póry na mezivrstvu, a lze předpokládat, že se její vlastnosti na průběhu spekter projeví. V případě měření realizovaných na nelegovaných vzorcích pouze poněkud klesla korozní odolnost. Zásadnějším způsobem ovlivnilo prostředí obsahující fluoridové ionty chování legovaných DLC vrstev. Během expozice nejprve, v průběhu prvních 24 hodin, řádově klesl polarizační odpor, který následně mírně rostl. Ve srovnání s expozicí ve fyziologickém roztoku (Obr. 2), se však pohyboval na řádově nižší úrovni. Analýza vzorků po expozici prokázala významné poškození DLC vrstvy. Nakolik se jednalo pouze o korozní děj nebo nakolik byl výsledek ovlivněn např. napjatostí ve vrstvě, která relaxovala následkem změn vlastností vyvolaných korozí, bude předmětem dalšího studia.

b) DLC Zr

Obr. 3. EIS spektra materiálů exponovaných v simulované tělní tekutině
Fig. 3. EIS spectra of materials exposed in SBF

Obr. 4. EIS spektra materiálů exponovaných v prostředí 0,9 g/l NaCl, pH = 4,2, 200 ppm F⁻
 Fig. 4. EIS spectra of materials exposed in solution 0,9 g/l NaCl, pH = 4,2, 200 ppm F⁻

ZÁVĚR

Za normálních podmínek a též v případě sníženého pH prostředí (např. vlivem zánětu) jsou DLC vrstvy legované zirkoniem schopny plnit bariérovou funkci. Legování změnilo elektrochemickou odezvu uhlíkového povrchu, chování vzorků povlakovaných DLC vrstvou legovanou zirkoniem mělo charakter odezvy pasivního povrchu. Příspěvek zirkonia je zřejmý ze změny oxidačního stavu tohoto prvku po expozici ve fyziologickém roztoku. Měření v simulované tělní tekutině prokázala schopnost DLC vrstvy legované zirkoniem usnadnit precipitaci sloučenin vápníku s fosforem, které jsou jedním z prekursorů osseointegrace. Chování v prostředí obsahujícím fluoridové ionty je na základě uvedených výsledků problematické.

Poděkování

Studie byla vypracována v rámci řešení grantového projektu P108-10-1782 (Grantová Agentura ČR).

LITERATURA

- Hauert, R., A review of modified DLC coatings for biological applications. *Diamond and Related Materials* **2003**, 12 (3-7), 583-589.
- Roy, R. K.; Lee, K.-R., Biomedical applications of diamond-like carbon coatings: a review. *Journal of Biomedical Materials Research, Part B: Applied Biomaterials* **2007**, 83B (1), 72-84.
- Narayan, R. J., Nanostructured diamond-like carbon thin films for medical applications. *Materials Science and Engineering C: Biomimetic Materials, Sensors and Systems* **2005**, C25 (3), 405-416.
- Kelly, S., et al., Patterned growth of neuronal cells on modified diamond-like carbon substrates. *Biomaterials* **2008**, 29 (17), 2573-2580.
- Uzumaki, E. T., et al., Evaluation of diamond-like carbon coatings produced by plasma immersion for orthopaedic applications. *Diamond and Related Materials* **2006**, 15 (4-8), 982-988.
- Grill, A., Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials - an overview. *Diamond and Related Materials* **2003**, 12 (2), 166-170.
- Vitu, T., et al., Structure and tribology of biocompatible Ti-C:H coatings. *Surface and Coatings Technology* **2008**, 202 (22-23), 5790-5793.
- Pendegrass, C. J., et al., Development of a soft tissue seal around bone-anchored transcutaneous amputation prostheses. *Biomaterials* **2006**, 27 (23), 4183-4191.
- Kobayashi, S., et al., Dissolution effect and cytotoxicity of diamond-like carbon coatings on orthodontic archwires. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **2007**, 18 (12), 2263-2268.
- Kobayashi, S., et al., Diamond-like carbon coatings on orthodontic archwires. *Diamond and Related Materials* **2005**, 14 (3-7), 1094-1097.
- Liu, C., et al., Advances in DLC coatings by hybrid PSII and PECVD as a barrier to corrosion in simulated body fluid. *J. Mater. Sci.* **2005**, 40 (21), 5603-5608.
- Branzoi, I. V., et al., Influence of diamond-like carbon coating on the corrosion resistance of the NITINOL shape memory alloy. *Surface and Interface Analysis* **2010**, 42 (6-7), 502-509.
- Sui, J. H.; Cai, W., Effect of diamond-like carbon (DLC) on the properties of the NiTi alloys. *Diamond and Related Materials* **2006**, 15 (10), 1720-1726.
- Cheng, Y.; Zheng, Y. F., The corrosion behavior and hemocompatibility of TiNi alloys coated with DLC by plasma based ion implantation. *Surface and Coatings Technology* **2006**, 200 (14-15), 4543-4548.
- Kim, S. K., et al., An abutment screw loosening study of a Diamond Like Carbon-coated CP titanium implant. *Journal Of Oral Rehabilitation* **2005**, 32 (5), 346-50.
- Fovet, Y., et al., Influence of pH and fluoride concentration on titanium passivating layer: stability of titanium dioxide. *Talanta* **2001**, 53 (5), 1053-1063.
- Kokubo, T.; Takadama, H., How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials* **2006**, 27 (15), 2907-2915.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics, 92nd Edition, Internet Version 2012. Haynes, W. M., Ed. Taylor & Francis group, LLC, London: 2011. www.hbcpnetbase.com.