

УДК 541.64:539.3

ИЗНОСОУСТОЙЧИВОСТЬ И МИКРОСТРУКТУРА ОТОЖЖЕННОГО СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

© 2008 г. D. S. Li*, H. Garmestani*, A. O. Chu**, H. Ahzi**, G. Alapati**,
M. Khatonabadi**, O. Es-Said**, M. T. Siniawski**, L. Matrisciano***, S. Ahzi****

*School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology
771 Ferst Dr., Atlanta, GA 30332-0245, USA

**Department of Mechanical Engineering, Loyola Marymount University
1 LMU Drive, Los Angeles, CA 90045-2659

***MediTECH Medical Polymers

2710 American Way, Fort Wayne, Indiana 46809

****University Louis Pasteur, IMFS-UMR 7507 CNRS
2 Rue Boussingault, 67000 Strasbourg, France

Исследована корреляция между износостойчивостью сверхвысокомолекулярного ПЭ и его микроструктурой. Найдено, что связь между потерями на износ и длиной скольжения подчиняется степенному закону. В качестве характеристики процесса износа предложено использовать показатель степени в этом законе. Микроструктуру (текстуры) характеризовали распределением ориентации кристаллов. Анализ показывает, что четыре вида отожженных пластин сверхвысокомолекулярного ПЭ практически изотропны. Это коррелирует с их поведением при износе.

ВВЕДЕНИЕ

Увеличение срока службы искусственных имплантантов является насущной задачей для ортопедии. Согласно статистике Nationwide Inpatient Sample (NIS) и National Hospital Discharge Survey (NHDS), в 1990–2003 гг. полное число операций по артрапластике бедра (total hip arthroplasty, THA) на национальном уровне составило приблизительно 160000 случаев, из которых уровень повторных операций достигал 17.5% [1]. Планируется, что число первичных процедур THA составит к 2010 г. приблизительно 253000 с уровнем повторных операций около 19%.

Наиболее популярные имплантированные протезы состоят из металлической головки шейки бедра, шарнирно сочлененной с колпачком-чашечкой из сверхвысокомолекулярного ПЭ. Основной причиной разрушения имплантанта является остеолиз, которому способствуют продукты износа ПЭ [2, 3]. Улучшение износостойчивости чашечки из ПЭ может продлить жизнь протезного имплантата. В настоящее время средний срок службы прокладки из сверхвысокомолекулярного ПЭ равен ~20 годам, что меньше намеченных

ортопедами 30 лет. Если удвоить износостойчивость и тем самым срок службы, большинство повторных процедур будет устранено. Также будет уменьшен минимальный возраст пациента, в котором возможна операция.

Существует два способа увеличения стойкости к износу: изменение химического состава материала и модификация микроструктуры [4]. Первая цель может быть достигнута, например, облучением или применением различных химических методов; второй можно добиться физической обработкой, например формированием изделия под высоким давлением. Для изменения свойств предпочтительнее физическая обработка из-за экономической эффективности и более легкого контроля свойств конечного изделия. Для разработки процесса, обеспечивающего желаемые качества, необходимо понимание связи между микроструктурой и макро свойствами. Казалось бы, теоретически можно предсказать эффективные характеристики материала, исходя из его микроструктуры и локальных свойств компонент; износостойчивость в этом отношении, по-видимому, не должна быть исключением. Однако представления теорий износа весьма противоречивы.

E-mail: dongshengli@gmail.com (Dongsheng Li).

Типичные механические и термодинамические свойства пластин медицинского сверхвысокомолекулярного ПЭ, приготовленных прессованием и литьем под давлением из различных материалов

Исходный материал	Прочность на растяжение, МПа	Пределная прочность на растяжение, МПа	Пределное удлинение, %	Степень кристалличности, %	Температура плавления, °С	Ударная прочность, кДж/м ²
GUR 1020	≥23	≥52	≥460	≥60% (прессование) ≥58% (экструзия)	135.71 (прессование) 137.5 (экструзия)	≥175 (прессование) ≥150 (экструзия)
GUR 1050	≥22	≥51	≥400	≥60% (прессование) ≥58% (экструзия)	136.86 (прессование) 135.68 (экструзия)	≥100

ПЭ является частично кристаллическим полимером. Ориентационное распределение элементов структуры (текстура) есть один из аспектов микроструктуры, отражающий анизотропию материала. Текстура существенно влияет на износ. В предыдущей работе эффект износа сверхвысокомолекулярного ПЭ исследовали с помощью наноштиховой машины с возможностью контроляnanoотпечатков [5]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что текстура действительно влияет на свойства материала при износе. Известно всего несколько работ, посвященных взаимосвязи износостойчивости и микроструктуры. В данной работе изучали износостойкость и текстуру пластин из промышленного сверхвысокомолекулярного ПЭ четырех видов, а также взаимосвязь этих двух свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Исследовали четыре вида образцов сверхвысокомолекулярного ПЭ, полученных от фирмы "MediTECH Medical Polymers". Образцы приготовлены из двух ПЭ: GUR1020 и GUR1050 (производство фирмы "Ticona"). Образцы формовали двумя методами: прессованием и экструзией стержней. Некоторые механические и термические свойства материалов приведены в таблице.

Анализ текстуры

Текстуру исходных и деформированных образцов исследовали методом широкоуглового рентгеновского рассеяния [6, 7]. На дифрактометре "Philips X'Pert PW3040 MRD" полярных диаграмм, работающем при 40 кВ и 45 мА, использовали фильтрованное Ni излучение медного

катода. Неполные полярные диаграммы получали из проекций ориентации образца по отношению к падающему пучку, угол α варьировали от 0° до 85° с шагом 5°, угол β – от 0° до 360° тоже с шагом 5°. Для определения компонент текстуры изучали следующие рефлексы: (110), (200), (020), (011), (201). Данные дифракции корректировали с учетом геометрической дефокусировки и фоновой интенсивности с использованием стандартных процедур. Гармонический алгоритм, внедренный в программный пакет предпочтительной ориентации popLA (Los Alamos), использовали вначале для расчета коэффициентов функции распределения ориентации кристаллитов. Затем полученные коэффициенты брали как входные данные, используемые в программе popLA для пересчета любой полярной диаграммы и функции распределения ориентации кристаллитов. Процедура построения полярных фигур для ориентационного распределения описана в работах [6, 8]. Большим преимуществом метода является возможность построения любой полярной фигуры. Например, важный рефлекс (002) для оси *c*, который трудно измерить прямым анализом, достаточно просто строится с помощью этого метода.

Изучение трибологии

Опыты по износу образцов при сухом скольжении выполняли с использованием трибометра CETR типа "шарик на диске". Используя дорожку определенной длины, для исследования износа образцов сверхвысокомолекулярного ПЭ к стальному шарику прикладывали заданное число циклов нагрузки. Затем шарик убирали, и царпины от трения на нем оцифровывали с использо-

ванием оптического профилометра с фазовым сдвигом. Объем стершегося материала образца ПЭ рассчитывали численным интегрированием данных профилометра. Изучали износостойчивость сверхвысокомолекулярного ПЭ в различных направлениях по отношению к направлению обработки. Геометрия образцов и определение разных направлений показаны на рис. 1. В образцах из литых стержней изучали износостойчивость в направлении экструзии, трансверсальном и диагональном направлениях. В образцах, полученных прессованием, направление экструзии заменили на продольное.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полярные диаграммы (001) для четырех материалов представлены на рис. 2. Результаты исследований показывают, что все материалы практически изотропны. Максимальные интенсивности компонент текстуры менее чем в 2 раза больше случайных. Такая изотропия микроструктуры образцов существует благодаря их тепловой предыстории. Все образцы после механического приготовления подвергали отжигу ниже температуры плавления, что позволяло снизить остаточные напряжения и стабилизировало форму цилиндров сверхвысокомолекулярного ПЭ. Эта процедура также устраняет почти всю анизотропию, возникшую в процессе литья и прессования, как показано на рис. 2.

Микроструктура (текстура) сверхвысокомолекулярного ПЭ (рис. 2) предполагает изотропию поведения при износе, что обычно для технических материалов. Существует много методов изучения трения материалов – трибометрия, нанесение микроцарапин и т.д. Для данной работы была выбрана трибометрия из-за ее универсальности и легкости сравнения результатов с другими методами. На рис. 3 показано, как материал во время испытаний на износ удаляется с поверхности образца (трансверсальное направление, образец из GUR 1050 приготовлен экструзией). Видно, что скорость износа вначале очень велика, и затем падает со временем. Наиболее часто используемый закон износа был сформулирован Preston [9]:

$$V = K_w WL, \quad (1)$$

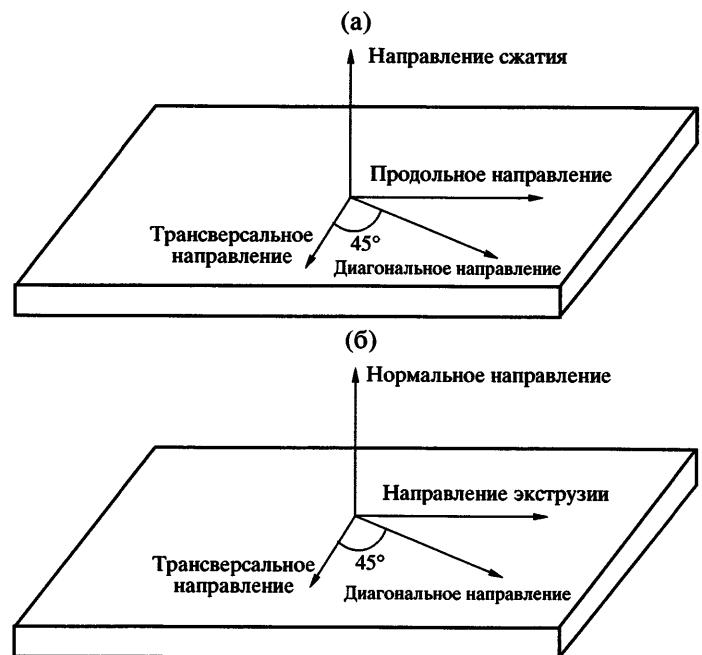


Рис. 1. Схематическое изображение образцов:
а – полученных прессованием и б – экструзией.

где V – объем изношенного материала, K_w – размernый коэффициент, W – нагрузка и L – протяженность дорожки скольжения.

На начальной стадии скольжения этот закон выполняется плохо. Поведение большинства материалов при износе подобно сверхвысокомолекулярному ПЭ. Связь количества изношенного материала с длиной дорожки скольжения становится линейной только в ограниченном диапазоне циклов. В большинстве исследований начальные результаты не рассматриваются. Закон износа, предложенный группой Wang из Northwestern University, имеет более широкую область применения [10, 11]. В нем средняя абразивность $A(n)$ в течение n циклов испытаний типа “шарик на диске” определяется как объем изношенного материала V , деленный на полное расстояние скольжения d :

$$A(n) = V/d \quad (2)$$

Siniawski с соавторами было найдено [10–13], что средняя абразивность падает с увеличением длины скольжения по степенному закону

$$A(n) = A_1 n^\beta \quad (3)$$

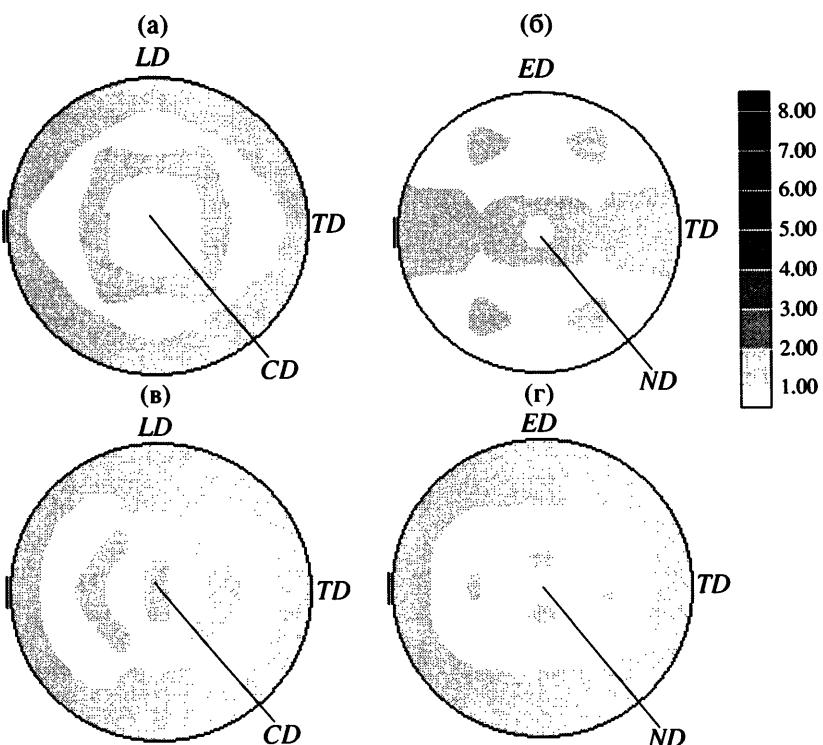


Рис. 2. Рассчитанные полярные фигуры (001) для образцов, полученных из GUR 1020 (а, б) и GUR 1050 (в, г) прессованием (а, в) и экструзией (б, г). ED, LD, CD, ND, TD – направление экструзии, продольное направление, направление сжатия, нормальное и трансверсальное направления соответственно.

Здесь A_1 – абразивность в начальном цикле, n – число циклов и β – показатель степени. С целью проверки того, что ПЭ подчиняется данному закону, для полученного экструзией цилиндра из GUR1050 в логарифмических координатах была построена зависимость средней абразивности от

числа циклов (рис. 4). Видно, что поведение ПЭ достаточно хорошо согласуется со степенным законом, выраженным уравнением (3).

Для изучения износостойкости четырех видов сверхвысокомолекулярного ПЭ вдоль одного и

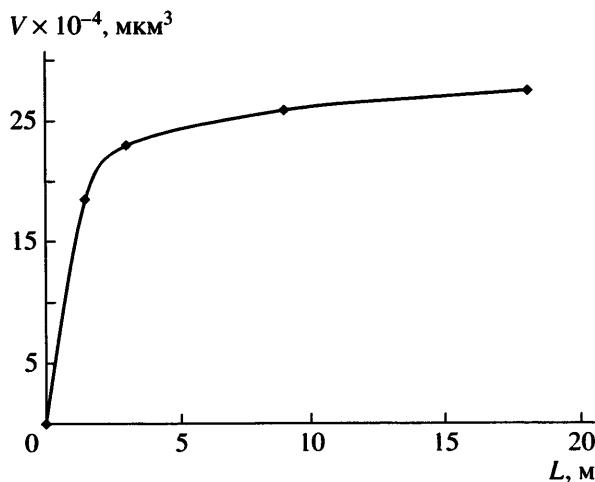


Рис. 3. Зависимость объема V изношенного материала от протяженности дорожки скольжения L при испытаниях в трансверсальном направлении для образца из GUR 1050, полученного экструзией.

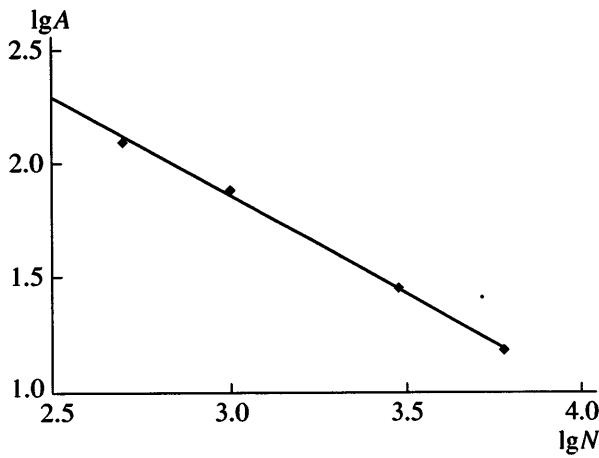


Рис. 4. Зависимость абразивности A от числа циклов N при испытаниях в трансверсальном направлении для образца из GUR 1050, полученного экструзией.

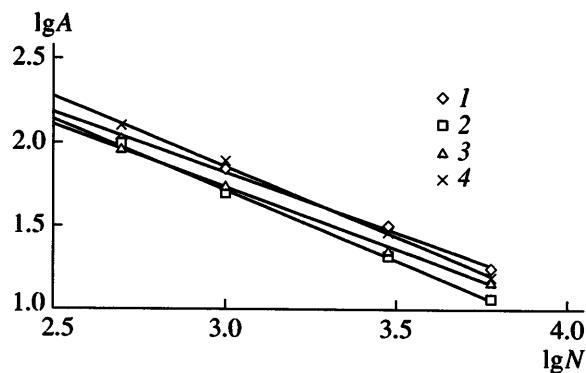


Рис. 5. Кривые абразивности для образцов сверхвысокомолекулярного ПЭ 1020Ct (1), 1020Et (2), 1050Ct (3), 1050Et (4) при испытаниях в трансверсальном направлении. С – образцы, полученные прессованием, Е – экструзией. Уравнения зависимостей: $y = -0.724x + 3.995$ (1), $y = -0.853x + 4.278$ (2), $y = -0.753x + 3.997$ (3), $y = -0.847x + 4.398$ (4).

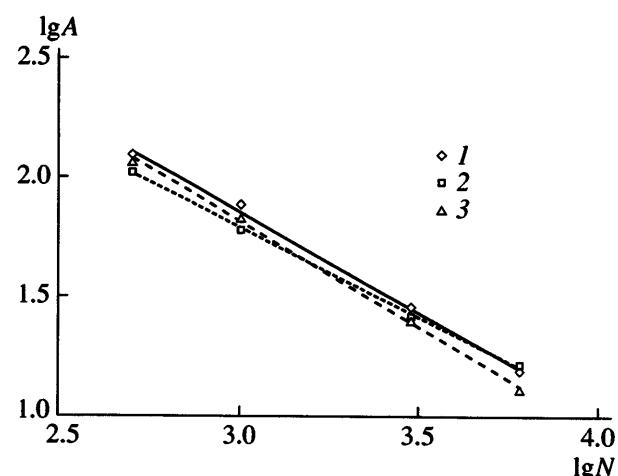


Рис. 6. Кривые абразивности для образца, полученного экструзией из GUR 1050, при испытаниях в трансверсальном (1), продольном (2) и диагональном (3) направлениях.

того же (трансверсального) направления на рис. 5 представлены кривые абразивности. Видно, что различие в их поведении невелико. Это согласуется с результатами изучения микроструктуры, представленными на рис. 2, где различия также минимальны. Поэтому можно заключить, что схожесть текстуры материалов ведет к близости их поведения при износе.

Для изучения анизотропии износостойкости построили кривые абразивности для образцов из GUR 1050, полученных экструзией, при испытаниях в трех направлениях – продольном, трансверсальном и нормальном (рис. 6). Заметных различий для разных направлений тоже не наблюдали. Это соответствует полярной диаграмме (001) для данного образца (рис. 2г). Анализ текстуры показывает отсутствие сильной ориентации, что и обуславливает изотропию износостойчивости.

В предыдущей работе Siniawski по изучению трибологии B_4C с использованием степенного закона наклон кривой абразивности β уменьшается независимо от макроскопической геометрии контакта (шарик, конус, игла). Он может быть выбран как стандарт для представления износостойкости материалов. На рис. 7 показан наклон β для четырех образцов ПЭ при трении в трех различных направлениях. Наблюдаются лишь малые отличия и отсутствие анизотропии, что соответствует структурным данным (рис. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эксперименты по износу при сухом трении проводили на четырех образцах отожженного сверхвысокомолекулярного ПЭ, полученных из различных ПЭ с использованием разных методов формования (прессованием и экструзией). Найдено, что кинетика износа ПЭ подчиняется степенному закону. Показатель степени β в степенном законе износа может быть использован как параметр для количественной характеристики износостойкости образцов. Анализ текстуры показал, что образцы ПЭ практически изотропны. Это со-

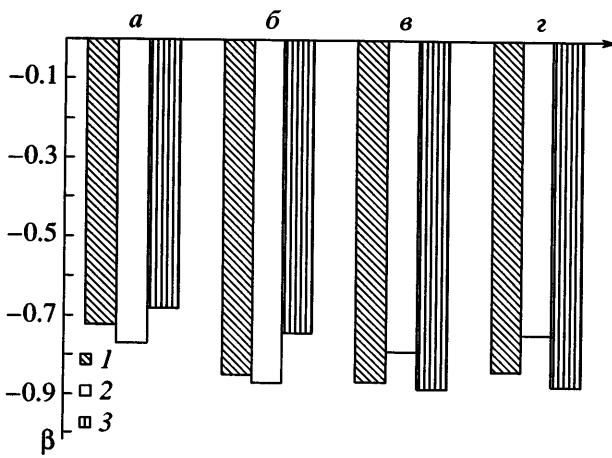


Рис. 7. Наклоны кривых β , при которых абразивность образцов ПЭ 1020C (а), 1020E (б), 1050C (в), 1050E (г) уменьшается, для трансверсального (1), продольного (2) и диагонального (3) направлений.

гласуется с изотропией их поведения при износе. Не наблюдается и существенной разницы между образцами. Таким образом, износостойкость сверхвысокомолекулярного ПЭ коррелирует с его микроструктурой.

D.S. Li и H. Garmestani признательны фирме "MediTECH Medical Polymers" за предоставленный сверхвысокомолекулярный полиэтилен. O.S. Es-Said благодарен NSF за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kurtz S., Mowat F., Ong K. // J. Bone Joint Surg. Am. A. 2005. V. 87. P. 1487.
2. Agrawal S. // Current Orthopaedics. 2004. V. 18. P. 220.
3. Sargeant A., Goswami T. // Materials and Design. 2006. V. 27. P. 287.
4. Buford A., Goswami T. // Materials and Design. 2004. V. 25. P. 385.
5. Burrel R. PhD th. Florida: Florida Agricultural and Mechanical University, 2006.
6. Li D.S., Garmestani H., Alamo R.G., Kalidindi S. R. // Polymer. 2003. V. 44. P. 5355.
7. Li D.S. PhD th. Florida: Florida Agricultural and Mechanical University, 2003.
8. Li D.S., Garmestani H., Alamo R.G., Kalidindi S.R. // Polymer. 2001. V. 42. P. 4903.
9. Preston F. W. // Nature. 1927. V. 119. P. 13.
10. Siniawski M.T., Harris S.J., Wang Q., Liu S.B. // Tribology Lett. 2003. V. 15. P. 29.
11. Siniawski M.T., Harris S.J., Wang Q. // Tribology Lett. 2003. V. 15. P. 359.
12. Siniawski M.T., Martini A., Harris S.J., Wang Q. // Tribology Lett. 2005. V. 18. P. 185.
13. Siniawski M.T., Harris S.J., Wang Q. // Tribology Lett. 2005. V. 20. P. 21.

Wear Resistance and Microstructure in Annealed Ultra High Molecular Weight Polyethylenes

**D. S. Li^a, H. Garmestani^a, A. O. Chu^b, H. Ahzi^b, G. Alapati^b, M. Khatonabadi^b,
O. S. Es-Said^b, M. T. Siniawski^b, L. Matrisciano^c, S. Ahzi^c**

^a School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology
771 Ferst Dr., Atlanta, GA 30332-0245, USA

^b Department of Mechanical Engineering, Loyola Marymount University
1 LMU Drive, Los Angeles, CA 90045-2659

^c MediTECH Medical Polymers
2710 American Way, Fort Wayne, Indiana 46809
^d University Louis Pasteur, IMFS-UMR 7507 CNRS
2 Rue Boussingault, 67000 Strasbourg, France
e-mail: dongshengli@gmail.com

Abstract—To improve the wear behavior of UHMWPE, the correlation between microstructure and wear resistance was studied. In this study it was found that the relationship between wear volume and sliding distance fits a power law. The exponent was used to represent the wear property, and crystal orientation distribution (texture) was used to represent microstructure. Texture analysis showed that four kinds of annealed UHMWPE sheets were all somehow isotropic. This correlates with the wear behavior of these four UHMWPE sheets.