

Piotr DUDA*, **Karolina JURKIEWICZ***, **Sławomir KAPTACZ***,
Jagoda SZYMAŃSKA*

CHARAKTERYSTYKI TRIBOLOGICZNE MATERIAŁÓW WĘGLOWYCH PRZEZNACZONYCH NA PŁATKI ZASTAWEK SERCA

TRIBOLOGICAL CHARACTERISTICS OF MATERIALS USED FOR CARBON DISC HEART VALVE

Słowa kluczowe:

węgiel szklisty, charakterystyki tribologiczne, twardość; struktura geometryczna powierzchni

Key words:

glassy carbon, the tribological characteristics, hardness, surface texture

Streszczenie

Do produkcji elementów mechanicznych zastawek serca są stosowane różnego typu materiały węglowe (węgiel szklisty lub kompozyt C/C). Ze względu na niezwykle newralgiczne miejsce ich wszczępienia muszą one spełniać liczne wymagania: wykazywać wysoką wytrzymałość mechaniczną i chemiczną, biotolerancję oraz wysoką odporność na zużycie tribologiczne. W pracy przedstawiono wyniki badań tribologicznych i mikromechanicznych materiałów wę-

* Uniwersytet Śląski w Katowicach, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Instytut Informatyki, ul. Będzińska 39, 41-200 Sosnowiec, Polska, e-mail: piotr.duda@us.edu.pl.

głowych na różnym etapie ich wytwarzania. W celu przeprowadzenia analiz charakterystyk tribologicznych opracowano metodykę badań na stanowisku kula-tarcza (tester T-01), która może posłużyć do porównania z wynikami uzyskanymi na nanotribometrach.

WPROWADZENIE

Zastawki pełnią w sercu ważną rolę, zapewniając jednokierunkowy przepływ i zapobiegając cofaniu się krwi z komór do przedsionków [L. 1]. Choroby układu krążenia, jak miażdżyca i zawał mogą powodować również patologie w obrębie pracy lub budowy zastawek serca. Uszkodzenie zastawek prowadzi do zwężenia ujść lub wstecznych przecieków, czyli niedomykalności. Najlepszą opcją leczenia chorób zastawek jest terapia lekami. Gdy jest ona niewystarczająca, podejmuje się próby chirurgicznego skorygowania upośledzonej zastawki lub w ostateczności jej wymiany [L. 2].

Zastawki mechaniczne, które często zastępują naturalne, charakteryzują się bardzo wysoką trwałością. Ich konstrukcja oraz materiały, z których są wykonane, pozwalają szacować czas ich pracy na 30–50 lat. Z tego względu przeznaczone są dla chorych osób w młodym i średnim wieku, gdyż zmniejszają ryzyko reoperacji z powodu ich dysfunkcji [L. 3]. Największą wadą zastawek mechanicznych jest wysoka trombogenność, objawiająca się powstawaniem skrzepów na implancie. Zjawisku temu sprzyjają ślady współpracy tribologicznej powstające wskutek zużycia.

Obecnie najczęściej stosowane są zastawki mechaniczne o konstrukcji jedno- lub dwupłatkowej [L. 4 i 5]. Popularnymi materiałami, z których wykonuje się płatki zastawek są materiały węglowe, a w szczególności węgiel pirolityczny i węgiel szklisty. Otrzymaniem takiego materiału na potrzeby zastosowań kardiologicznych zajęła się Międzywydziałowa Pracownia Badań Strukturalnych Uniwersytetu Śląskiego.

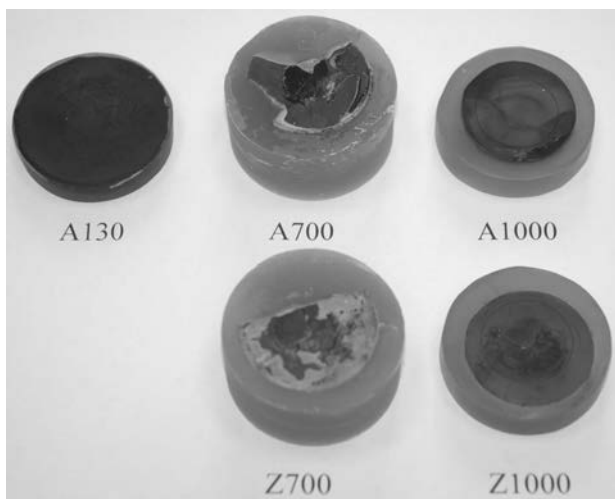
MATERIAŁ BADAŃ

Materiałem badanym były tarcze uzyskane na różnych etapach wytwarzania węgla szklistego dwoma technologiami (A i Z), znanymi i stosowanymi już od kilku dziesięcioleci [L. 6–8]. Materiał do badań wytwarzany metodą (A) został otrzymany przez pirolizę polimeru z alkoholu furfurylowego, zaś drugą metodą (Z) przez pirolizę polimeru z żywicy fenolowo-formaldehydowej XE (żywica typu rezolowego).

Materiał wytwarzany wg technologii pierwszej pozyskiwany był przez zmieszanie alkoholu furfurylowego ($C_5H_6O_2$) z katalizatorem w stosunku 15:1. Katalizatorem był 0,1 M roztwór kwasu p-toluenosulfonowego ($C_7H_8O_3S.H_2O$) w etanolu. Tak przygotowana mieszanka (A) oraz żywica XE, (która stanowiła

bazę technologii drugiej „Z”) została rozlana do form aluminiowych (po ok. 15 ml w każdej formie) i następnie umieszczone w suszarce w temperaturze 50°C. Temperatura była podnoszona z szybkością 10°C/24 h do temperatury końcowej 130°C (usieciowany polimer). Po usunięciu formy, krążki spolimerizowanej żywicy zostały wygrzane w rurowym piecu kwarcowym w atmosferze argonu do temperatury 1000°C. Do osiągnięcia 200°C temperatura była podnoszona z szybkością 10°C/h, a powyżej tej temperatury z szybkością 5°C/h. W temperaturze 1000°C materiał ten był przetrzymany przez 2 h, a następnie chłodzony do temperatury pokojowej w argonie. Przy obróbce do 1000°C skurcz liniowy materiału wynosił średnio ok. 21%.

Próbki do badań tribologicznych, stereometrycznych i twardości wytworzono za pomocą obu technologii. Metodą (A) uzyskano próbki, których proces wytwarzania przerwano w temperaturze 130, 700 i 1000°C (A130, A700 i A1000). Z pirolizy żywicy fenolowo-formaldehydowej XE otrzymano próbki w temperaturze 700 i 1000°C (Z700 i Z1000). Na skutek wewnętrznych pęknięć i rozkawałkowania krążków próbki wytwarzane w temperaturze 700°C nie nadawały się do przeprowadzenia badań tribologicznych. Wygląd próbek po zainkludowaniu na zimno przedstawiono na **Rys. 1**. Inkludowanie wykonano w celu umożliwienia pomiarów twardości, dopasowania wymiarów tarczy do uchwytu w tribotesterze oraz umożliwienia wykonania półautomatycznego polerowania. Różne wymiary średnic tarcz spowodowane dużym skurczem na poszczególnych etapach procesu technologicznego wytwarzania materiałów węglowych mogłyby znacząco utrudnić dokonanie wielu pomiarów.



Rys. 1. Zdjęcia przykładowych próbek po teście tribologicznym
Fig. 1. The image of exemplary samples after tribological test

METODYKA BADAŃ

Badania tribologiczne przeprowadzono na stanowisku T-01 typu kula-tarcza (produkcji ITeE – PIB). Współpraca elementów badanego skojarzenia odbywała się w warunkach tarcia technicznego suchego przy następujących parametrach styku: prędkość poślizgu 0,045 m/s, obciążenie 1 N, droga tarcia 11 700 m. Średnia średnica ścieżki tarcia wynosiła 20 mm. Wartość ta była zbliżona do rzeczywistej średnicy współpracy, jaka występuje w sztucznych zastawka serca [L. 9, 10]. Wilgotność powietrza w laboratorium utrzymywana była zgodnie z zaleceniami noty technicznej VAMAS [L. 11] na poziomie $50\pm 10\%$, a temperatura otoczenia na poziomie $23^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Ponieważ urządzenie standardowo nie jest przystosowane do badań przy tak małych obciążeniach oraz do zakładania kulek o małej średnicy, dokonano jego modernizacji. Przed pomiarami główne ramię obciążające urządzenia poziomowano i równoważono. Do testów tribologicznych dla badanych materiałów jako partnera tribologicznego zastosowano kulki ceramiczne z azotku krzemu Si_3N_4 o średnicy 1 mm.

Zużycie tarcz oraz parametry struktury geometrycznej powierzchni (SGP) próbek po testach tribologicznych określano na podstawie pomiarów wykonanych na profilografometrze stykowym TALYSURF 3D firmy Taylor Hobson.

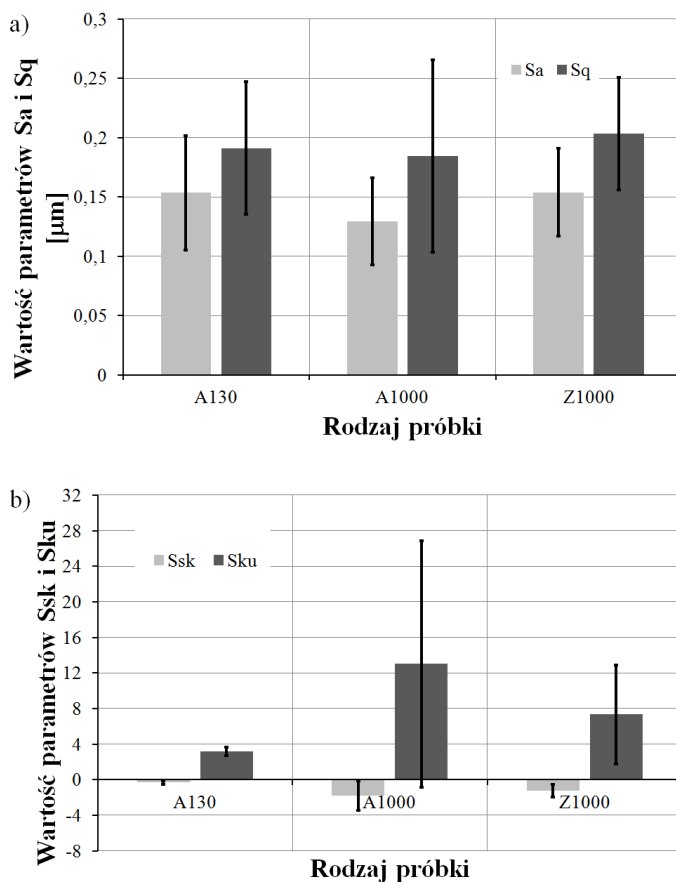
Pomiary właściwości mikromechanicznych wykonano za pomocą urządzenia Micron-Gamma. Do wykonania mikroindentacji zastosowano wgłębnik Berkovicha, nacisk 1 N, prędkość narastania obciążenia i odciążenia 1 N/min. Twardość wyznaczono jako stosunek maksymalnej siły obciążającej wgłębnik do powierzchni odcisku pod obciążeniem.

WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

Analizie stereometrycznej poddano powierzchnię tarcz węglowych przed i po teście tribologicznym. Wartości parametrów stereometrycznych tarcz zostały uśrednione i przedstawione na wykresach (**Rys. 2 a i b**), słupki błędów przedstawiają odchylenie standardowe wyników pomiarów na wszystkich wykresach. Uzyskane wyniki wykazują zbliżone wartości parametrów amplitudowych struktury geometrycznej powierzchni (SGP) przed testami tribologicznymi (średnie arytmetyczne odchylenie chropowatości – S_a , średnie kwadratowe odchylenie profilu powierzchni – S_q , współczynnikiem asymetrii – S_{sk} , współczynnikiem skupienia – S_{ku}).

Możliwość uzyskania wielokrotnych powtórzeń badań tribologicznych osiągnięto metodą polerowania po każdym teście tribologicznym. Polerowanie przeprowadzano do momentu usunięcia śladów zużycia. Średnie arytmetyczne odchylenie chropowatości i średnie kwadratowe odchylenie profilu powierzchni nie wykazuje istotnych różnic między poszczególnymi próbkami przygoto-

wanymi do badań (A130, A100, Z1000). Ujemna wartość parametru skośności wskazuje na powierzchnię płaską zawierającą wgłębienia. Natomiast wartości parametru S_{ku} powyżej 3 świadczą o małej liczbie pojedynczych wzniesień i wgłębieni powierzchni. Ze względu na duże wartości rozrzutu wyników parametrów S_{sk} i S_{ku} nie widać istotnych różnic między tymi powierzchniami.

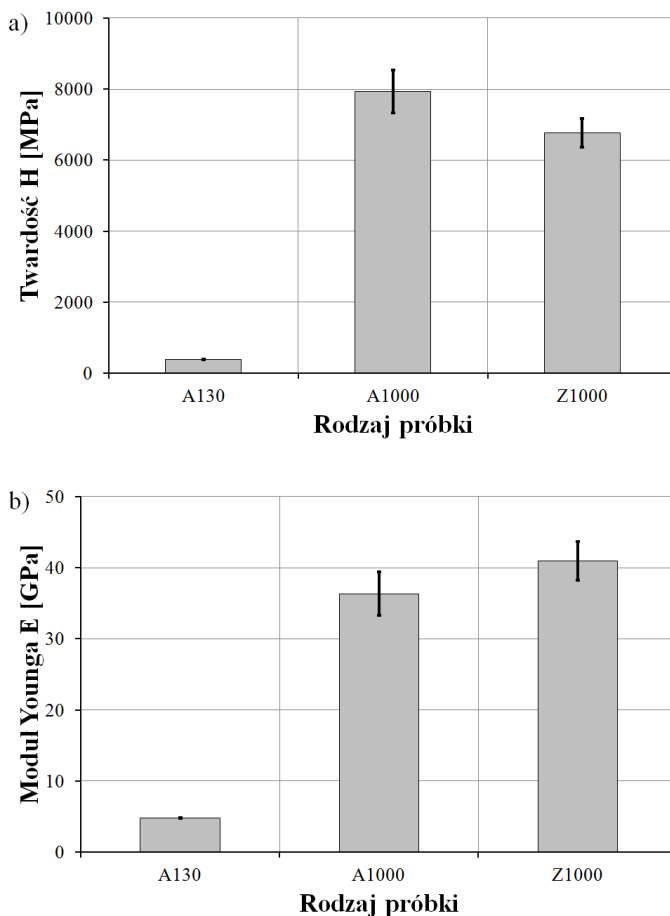


Rys. 2. Parametry struktury geometrycznej powierzchni

Fig. 2. The parameters of surface geometrical structure

Przeprowadzone pomiary twardości materiałów węglowych potwierdziły (**Rys. 3**), że próbki po utwardzeniu w temperaturze 130°C mają wielokrotnie mniejszą twardość niż materiał poddany pirolizie. Węgiel szklisty, który uzyskuje twardość na poziomie 7–8 GPa powinien uzyskiwać dużo większą odpor-

ność na zużycie ściernie niż materiał polimerowy po utwardzeniu. Pomiary twardości wskazują, że tworzywo uzyskane za pomocą technologii pierwszej (A) miało o 1 GPa większą twardość niż tworzywo uzyskane za pomocą technologii drugiej (Z). Materiał A130, który nie został poddany procesowi wypalania, wykazywał najniższą wartość modułu Younga. Nieznaczne różnice zaobserwowano w przypadku próbek z węgla szklanego (A1000 i Z1000), gdzie uzyskano największe wartości na poziomie 40 GPa dla wariantu Z1000.



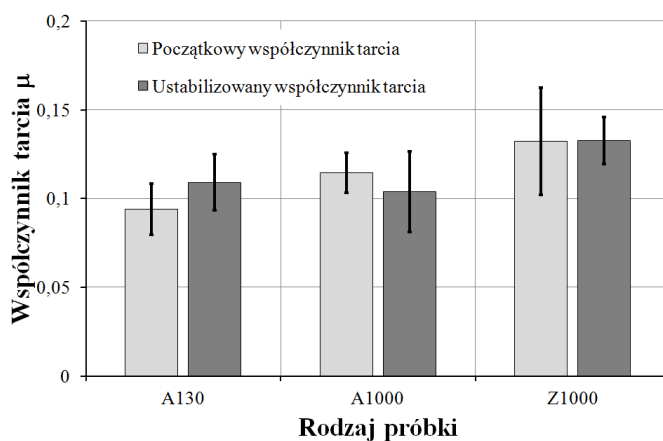
Rys. 3. Twardość materiałów węglowych a) i moduł Younga b)

Fig. 3. Hardness a), and Young's modulus b) of carbonaceous materials

W analizie charakterystyk tribologicznych skupiono się głównie na określeniu współczynnika tarcia, gdyż ten jest możliwy do wyznaczenia na triboteście, na którym autorzy chcą przeprowadzić badania porównawcze. Wspo-

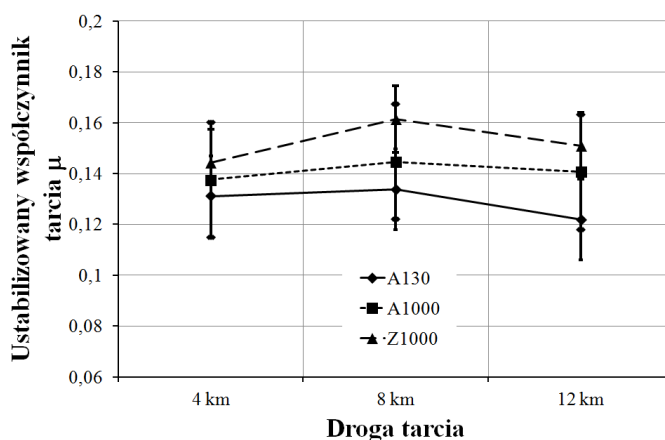
mniane stanowisko to nanotribometr firmy CSM. Dopuszczalne są na nim następujące warunki testu: maksymalna wartość nacisku 1 N, średnica kulek 1 mm, maksymalna średnica tarcia 20 mm oraz możliwości ciągłej rejestracji tylko siły tarcia [L. 12].

Początkowy i ustabilizowany współczynnik tarcia nie różniły się znacząco (Rys. 4). Średnie współczynniki tarcia oscylowały wokół wartości 0,1. Najwyższą wartość średnią dla początkowego i ustabilizowanego współczynnika tarcia uzyskano dla badań materiału Z1000, który jako jedyny był wytworzony z wykorzystaniem żywicy typu rezolowego. Rozrzut wyników wskazuje jednak, że nie jest to wzrost bardzo istotny.



Rys. 4. Początkowy i ustabilizowany współczynnik tarcia

Fig. 4. Initial and stabilized friction coefficient

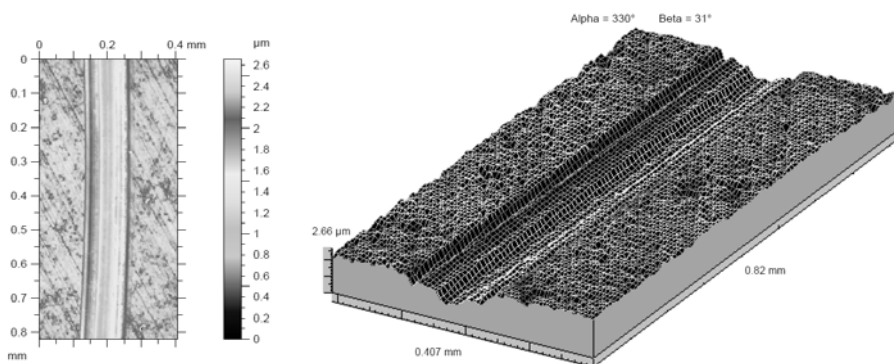


Rys. 5. Zmiany współczynnika tarcia w funkcji drogi

Fig. 5. Change in friction coefficient as a function of the road

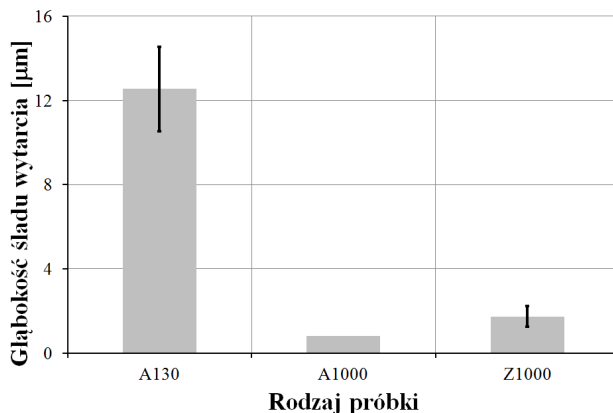
Rozpatrując zmiany współczynnika tarcia w funkcji drogi, nie zaobserwowano istotnych jego zmian (**Rys. 5**). W przypadku próbek A130 i Z1000 zaobserwowano początkowo niewielki wzrost wartości współczynnika tarcia, a następnie jego spadek. Przedstawione na wykresie wyniki wskazują na małe różnice między współczynnikami tarcia dla poszczególnych materiałów. We współpracy z kulką z azotku krzemu najniższą wartość współczynnika tarcia uzyskano dla skojarzenia z materiałem A130, a największą Z1000.

Intensywność zużywania kulek z azotku krzemu była niemożliwa do określenia. Rejestrowane na stanowisku kula-tarcza przemieszczenie liniowe ze względu na niewielkie głębokości wytarcia obarczone było dużym błędem pomiarowym, który dodatkowo zakłócało bicie osiowe tarczy węglowych. Do próby oceny zużycia posłużono się pomiarami profilografometrycznymi. Na **Rys. 6** przedstawiono przykładowy obraz warstwicowy i izometryczny 3D wybranego pomiaru śladu tarcia dla próbki z materiału Z1000.



Rys. 6. Obraz warstwicowy i izometryczny 3D po teście tribologicznym

Fig. 6. 2D and 3D isometric image the after a sliding interaction



Rys. 7. Głębokość śladu wytarcia

Fig. 7. Trace depth cooperation

Analizując wykresy głębokości śladu wytarcia, należy powiedzieć, że dla próbek o oznaczeniu A1000 tylko raz uzyskano mierzalną wartość (**Rys. 6 i 7**). Jak przewidywano, najmniejszą odpornością na zużycie ściernie charakteryzowały się próbki tylko utwardzone (A130), których głębokość śladu wytarcia była ponad 5-krotnie większa niż materiału Z1000. Wartości średnie pomiarów profilografometrycznych śladów wytarcia wskazują na największą odporność na zużycie próbek z węgla szklistego wykonanych pierwszą technologią (A).

WNIOSKI

Przeprowadzone badania na materiałach węglowych wykazały, że technologia wytwarzania węgla szklistego powinna zostać zmodyfikowana w celu uzyskania materiału jednorodnego i nieposiadającego pęknięć wewnętrznych, które mogą spowodować wykruszenia próbki. W pracy wskazano, jak dzięki procesowi inkludowania na zimno można, dysponując ograniczonym materiałem badawczym i próbkami o dużym skurczu podczas wytwarzania, wykonać badania mikromechaniczne, tribologiczne i struktury geometrycznej powierzchni. Metodyka zaprezentowana w materiale została tak opracowana, by odzwierciedlić w przybliżeniu warunki pracy jednopłatkowej sztucznej zastawki serca i by mogła być zastosowana na nanotribometrze.

Z przedstawionych w pracy analiz wynika, że technologia wytwarzania węgla szklistego z wykorzystaniem żywicy fenolowo-formaldehidowej (Z1000) nie spełniła pokładanych w niej nadziei na poprawę jednorodności struktury i poprawę właściwości mikromechanicznych i tribologicznych. Wykazała się mniejszą twardością i większym modułem Younga, co mogłoby niekorzystnie wpłynąć na właściwości użytkowe płata zastawki. Dodatkowo ten materiał wykazywał gorsze właściwości tribologiczne – wyższy współczynnik tarcia i większe zużycie.

BIBLIOGRAFIA

1. Solomon E.P., Berg L.R., Martin D.W., *Biologia wg VII wydania amerykańskiego*, Multico Oficyna Wydawnicza, Warszawa 2007.
2. Mohhamadi H., Mequanint K., *Prosthetic heart valves: Modeling and Design*, Medical Engineering&Physics, 2011 March; 33 (2), s. 131–147.
3. Lapeyre D., Siegel R., Scotten L., de Mol B., Dembitsky W., *Prosthetic heart valves: Difficult to make something simple*, The Journal of Thoracic and Cardiovascular Surgery, 2010 June; 139 (6), s. 1371–1373.
4. Sun J.C.J., Davidson M.J., Lamy A., Eikelboom J.W.: *Antithrombotic management of patients with prosthetic heart valves: current evidence and future trends*. Lancet 2009; 374: 565–576.
5. Gott V.L., Alejo D.E., Cameron D.E.: *Mechanical Heart Valves: 50 Years of Evolution*. The Annals of Thoracic Surgery, 2003; 76:S2230–9.

6. Fitzer E., Schäfer W.: The effect of crosslinking on the formation of glasslike carbons from thermosetting resins. *Carbon* 8.3 (1970): 353–364.
7. Pesin L.A., Baitinger E.M.: A new structural model of glass-like carbon. *Carbon* 40.3 (2002): 295–306.
8. Lentz C.M., et al.: Synthesis and characterization of glassy carbon nanowires. *Journal of Nanomaterials* 2011 (2011): 9.
9. Niklewski T. et al.: Jak uniknąć problemu niedopasowania wszczepionej sztucznej zastawki aortalnej? *Kardiologia Pol* 2007; 65: s. 735–739.
10. Gąsior Z., Stępińska J.: Postępy w diagnostyce i leczeniu nabytych zastawkowych wad serca. Centrum Medyczne Kształcenia Podyplomowego, Warszawa 2011.
11. Piekoszewski W., Tuszyński W., Szczerek M., Wiśniewski M.: Testowanie tarcia i zużycia materiałów ceramicznych i stali w ramach programu VAMAS. *Tribologia*. 1994, t. 138, s. 716–728.
12. CSM instruments new nano tribometer for friction, wear and adhesion. <http://labsoft.pl/wordpress/wp-content/uploads/2013/08/NTR2.pdf>.

Summary

Carbon materials (glassy carbon or C/C composite) are used for the production of mechanical heart valves. Due to the extremely sensitive place of their implantation, they must meet numerous requirements: mechanical strength, chemical resistance, biotolerance, and a high resistance to tribological wear. The paper presents tribological and micromechanical research results of carbon materials at various stages of their production. In order to perform the analysis of tribological characteristics, the measurement methodology for the ball-on-disk tester (T-01) has been developed. This may allow a comparison of the results obtained with those received on the nanotribometers.