

# Strukturiertes ta-C als alternative Verschleißschutzschicht für mechanisch belastete Oberflächen in Knie-Endoprothesen

Alexander Kratsch<sup>(a)</sup>, Maren Nieher<sup>(a)</sup>, Vadym Voropai<sup>(b)</sup>, Joachim Döring<sup>(b)</sup>, Wilhelm Kirchner<sup>(c)</sup>, Bernd Giggel<sup>(d)</sup>, Steffen Weißmantel<sup>(a)</sup>

(a) Laserinstitut Hochschule Mittweida, Mittweida, Deutschland

(b) Otto-von-Guericke Universität Magdeburg, Magdeburg, Deutschland

(c) Atherna GmbH, Berlin, Deutschland

(d) Vorrichtungsbau Giggel GmbH, Boesdorf, Deutschland

## Kurzfassung

*Wir verglichen die Reib- und Verschleißigenschaften von verschiedenen beschichteten CoCrMo-Proben unter Belastungen, wie sie typischerweise im Knie auftreten. Es wurden verschiedene ta-C-Beschichtungen und die in der Medizin verbreiteten TiNbN-Beschichtungen verglichen. Dabei wurden die bei Ball-on-Disk-Tribometerversuchen an der Tribometerspitze entstehenden Kalotten ausgewertet. Wir konnten feststellen, dass unsere strukturierten ta-C-Oberflächen, gegenüber den üblichen Beschichtungen, weniger als 1/40 des Verschleißes zeigen, bei einer gleichzeitigen Reibwertreduzierung um bis zu 80%.*

## Abstract

*Ziel des Projektes war es, Implantate zu entwickeln, welche langlebiger als bisher übliche Knieimplantatlösungen sind, besonders in Bezug auf Verschleiß der artikulierenden Flächen. Hierfür sollten Verschleiß mindernde Hartstoffschichten aus biokompatiblen Kohlenstoff (ta-C) und reibungsmindernde laserinduzierte Strukturen auf neuartigen CoCrMo-Implantaten aufgebracht werden. Wir konnten in angepassten tribologischen Untersuchungen zeigen, dass unsere Schicht-Struktur-Systeme, gegenüber TiNbN-Schichten auf gleichem Substrat, deutlich verbesserte mechanische Eigenschaften aufweisen. So zeigten diese einen auf 1/40 reduzierten Reibungsverschleiß bei gleichzeitiger Reibwertreduzierung ~1/5.*

## 1. Einleitung

Mit 115.581 durchgeführten Erstopoperationen in 2021 gehören Knie-Endoprothesen zu den in Deutschland am zweithäufigsten durchgeführten Eingriffen dieser Art. Ebenso wurden im EPRD Jahresbericht 2021 13.961 Revisionseingriffe an Kniegelenken verzeichnet. Sie sind damit anteilig häufiger als bei Hüftgelenken. Zu den häufigsten Gründen dafür zählen unter anderen Lockerungen (24%), Infektionen (15%), Progression von Arthrose (6%) und Implantatverschleiß (5,5%) [1]. Bei den am häufigsten implantierten, ungekoppelten Kniegelenkendoprothesen wird ein Zwischenlager (Inlay/Insert) aus Polyethylen zwischen metallischer Femurkomponente und metallischer Tibiakomponente eingebracht. Probleme stellen hier aktuell PE- und Metallabrieb sowie Metallionenfreisetzung dar. Dies kann zu adversen Reaktionen führen [2]. Darunter zählen Schädigungen im umgebenden Weichteil- und Knochengewebe, chronische Gelenkentzündungen mit Gelenkergüssen, Schmerzen und Bewegungseinschränkungen [3,4,5]. Abrieb findet vor allem an den artikulierenden Flächen des Gelenks statt. Ziel des Projektes war es, das PE-Inlay wegzulassen und das Gelenk aus zwei CoCr28Mo6-Komponenten zu fertigen und diese mit bioverträglichen, geschlossenen, harten amorphen Kohlenstoffschichten zu versehen, sog. ta-C, insbesondere die artikulierenden Flächen. Zusätzlich sollte ermittelt werden, inwiefern Mikrostrukturen

die Reibung reduzieren und den Verschleiß der beschichteten Bereiche beeinflussen. Diese Schicht-Struktur-Systeme sollen idealerweise einen geringeren Verschleiß als die in der Endoprothetik üblichen TiNbN-Beschichtungen aufweisen. Ziel ist es, den Patientenkomfort durch längere Standzeiten und reduzierte Komplikationswahrscheinlichkeiten gegenüber den Standardlösungen zu erhöhen und dadurch auch die Krankenkassen zu entlasten.

## 2. Material und Methoden

### 2.1 Proben

Um Reibung und Verschleiß zu testen, wurde eine Reihe von identischen runden, flachen, polierten Plättchen aus CoCr28Mo6 (kurz: CoCrMo) gefertigt. Diese wurden mit den in *Tabelle 1* aufgeführten Regimen per Pulsed Laser Deposition (PLD) beschichtet und/oder strukturiert. Um die bestmögliche Schicht-Struktur-Kombination zu ermitteln, sollten mehrere Schichtsysteme getestet werden. Zur Schichterstellung der Kohlenstoffbeschichtungen wurde das an der Hochschule Mittweida entwickelte Pulsed-Laser-Deposition-Verfahren (PLD) verwendet. Es wurde durchgehend mit spannungsfreien Schichten gearbeitet. Hierfür wurde das Laserentspannungsverfahren verwendet [6,7]. Zur Haftvermittlung zwischen Substratmaterial und Kohlenstoffschicht wurde eine 25nm starke Tantal-Schicht ebenfalls mit PLD abgeschieden.

TiNbN Beschichtungen wurden per Plasma-Arc-Deposition Verfahren aufgebracht. Diese Schichten hatten eine Stärke von 4,5µm.

Für die reibungsmindernden Strukturen wurden High Spatial Frequency Laser Induced Periodic Surface Structures (HSF-LIPSS oder „Ripple“) gewählt. Deren reibungsmindernden Eigenschaften wurden bereits mehrfach nachgewiesen [8,9,10].

Zur Strukturierung wurde ein Femtosekundenlaser mit  $\lambda=775\text{nm}$  Wellenlänge,  $\tau=150\text{fs}$  Pulsdauer und  $f=1\text{kHz}$  Pulsfrequenz verwendet. Für die Laser-Direktstrukturierung von CoCrMo wurde eine Spitzenfluenz von  $H=0,6\text{J}/\text{cm}^2$  eines gaußförmigen Strahlprofils mit einem Strahldurchmesser von  $2w_0=120\mu\text{m}$  verwendet. Für die Direktstrukturierung einer Kohlenstoffbeschichteten Oberfläche wurden  $H=5\text{J}/\text{cm}^2$  Spitzenfluenz verwendet. Die Puls-zu-Puls-Distanz (ÜLP) zwischen 70% und 80% des Strahldurchmessers in beide Vorschubrichtungen, bei zeilenweiser Verfahrensweise. Jede Struktur wurde mit einer Laserstrahlüberfahrt hergestellt. Um zu gewährleisten, dass die Tribometerspitze eines Ball-on-Disk-Tribometers immer dieselbe Vorschubrichtung in Relation zur Ripple-Orientierung hat, sind die Ripple konzentrisch („tangential“) oder sternförmig („radial“) auf den runden Proben orientiert. Es wurden ebenfalls Tests an unstrukturierten Proben durchgeführt. Einige der strukturierten Proben wurden zunächst strukturiert und anschließend mit einer  $2\mu\text{m}$  starken ta-C-Schicht versehen. Andere wurden mit  $6\mu\text{m}$  a-C und anschließend  $2\mu\text{m}$  ta-C beschichtet und zuletzt strukturiert. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die verwendeten Proben und deren Nomenklatur, welche im Folgenden verwendet wird.

Probenname:	CPx1	CPx2µ	CPT2µ	CPT8µ	CPxTiNbN
<b>Probenstrukturierung</b>					
Typ	-	-	tangentiale Ripple, vor Beschichtung	tangentiale Ripple, nach Beschichtung	-
Laserdaten	-	-	90mW; 0,6J/cm <sup>2</sup> 1kHz; $\tau=150\text{fs}$ ; $\lambda=775\text{nm}$ ; $f=810$ ; $w_0=100\mu\text{m}$	310mW; 5J/cm <sup>2</sup> 1kHz; $\tau=150\text{fs}$ ; $\lambda=775\text{nm}$ ; $f=810$ ; $w_0=52\mu\text{m}$	-
Vorgehen	-	-	25 Plse pro Oberflächenpunkt, 80% ÜLP in X und Y, eine Überfahrt	70% Überlapp in beide Richtungen; 1 Überfahrt	-
<b>Schichtdaten</b>					
Material	-	ta-C	ta-C	ta-C	TiNbN
Methode	-	PLD	PLD	PLD	Plasma-Arc
Dicke [µm]	-	2	2	6µ aC + 2µ taC	4,5µm
Entpannt	-	ja	ja	ja	ja
Haftschrift	-	25nm Tantal	25nm Tantal	25nm Tantal	keine

Tabelle 1: Probendaten

## 2.2 Tribometer

Der bisherige Kenntnisstand zu reibungsmindernden Oberflächenstrukturen lässt sich gut mit folgenden zwei Zitaten zusammenfassen: „Es gibt keine Standardlösung für alle Gleitbedingungen“ von *Schneider et al.* und „Die

Suche einem Set von Textur-Parametern, welche optimal für alle Anwendungen und für alle Operationsbedingungen sind, wird wahrscheinlich vergebens sein.“ Von *Braun et al.* [11,12]. Tatsächlich zeigte sich, dass dieselbe Struktur bei unterschiedlichen Drücken oder Vorschubgeschwindigkeiten gegenüber unbehandelten Oberflächen sowohl reibungsmindernde als auch reibungssteigernde Eigenschaften haben kann. Vor diesem Hintergrund ist es nötig, dass der Reibungstest an den Anwendungsfall angepasst wird, speziell der Anpressdruck, die Vorschubgeschwindigkeit und das verwendete Gleitmittel. Alle Tribometertests wurden bei 25°C und Normalatmosphäre mit 70% Luftfeuchte durchgeführt.

Die entsprechenden Werte für Kniegelenke wurden dem Gangzyklus entnommen. Genauere Informationen zu diesem können der Norm ISO 14243-1 bis 3 und diversen Veröffentlichungen entnommen werden [13,14]. Diese verorten den Vorschub bei 40 bis 50mm/s und den Anpressdruck bei  $p_{max}=340\text{N}/\text{mm}^2$ . Um Tribometer, welche zur Messung von Verschleiß und Reibung gemäß DIN 50324 verwendet werden, an diesen Druck anzupassen, musste der Radius der Tribometerspitze verändert werden. Der Maximaldruck einer Kugel-Ebene-Pressung kann mit den Gleichungen der Hertzschen Pressung berechnet werden. Es gilt:

$$p_{max} = \frac{1}{\pi} \sqrt[3]{\frac{1,5F_N}{r^2} \left(\frac{E}{1-\nu^2}\right)^2}, \quad (1)$$

wobei  $p_{max}$  der Druck am Kugelzenit ist,  $F_N$  die Anpresskraft,  $r$  der Radius der Kugel,  $E$  ist er E-Modul und  $\nu$  die Querkontraktionszahl. Um den angestrebten Anwendungsfall gerecht zu werden, musste die Spitze ebenfalls aus CoCrMo gefertigt werden. Ebenso wurden die Tribometerspitzen auf dieselbe Art beschichtet und strukturiert wie die Plättchen. Daher können für den E-Modul und die Querkontraktionszahlen die Werte von ta-C verwendet werden [15]:

- $E=512.650\text{ MPa}$
- $\nu=0,2$

Gemäß (1) erhält man bei einem Kugeldurchmesser von 32mm und gegebenen  $p_{max}$  eine Normalkraft von  $F_N=0,61\text{N}$ . Die Eigenschaften und die im Folgenden verwendete Nomenklatur der Tribometerspitzen ist in *Tabelle 2* aufgeführt.

Bez.	CSxu	CSx2μ	CSt2μ	CSx8μ	CSt8μ	CSxTiNbN
<b>Spitzenstrukturierung</b>						
Typ	-	-	tangentiale Ripple, vor Beschichtung	-	tangentiale Ripple, nach Beschichtung	-
Laserdaten	-	-	90mW; 0,6J/cm <sup>2</sup> 1kHz; τ=150fs; λ=775nm; f=810; w_0=100μm	-	310mW; 5J/cm <sup>2</sup> 1kHz; τ=150fs; λ=775nm; f=810; w_0=52μm	-
Vorgehen	-	-	25 Plse pro Oberflächenpunkt, 80% ÜLP in X und Y, eine Überfahrt	-	70% Überlapp in beide Richtungen; 1 Überfahrt	-
<b>Schichtdaten</b>						
Material	-	ta-C	ta-C	ta-C	ta-C	TiNbN
Methode	-	PLD	PLD	PLD	PLD	Plasma-Arc
Dicke [μm]	-	2μ	2μ	6μ aC; +2μ taC	6μ aC; 2μ taC	4,5μm
Entpannt	-	ja	ja	ja	ja	ja
Haftschicht	-	25nm Tantal	25nm Tantal	25nm Tantal	25nm Tantal	keine

Tabelle 2: Tribometerspitzenaten

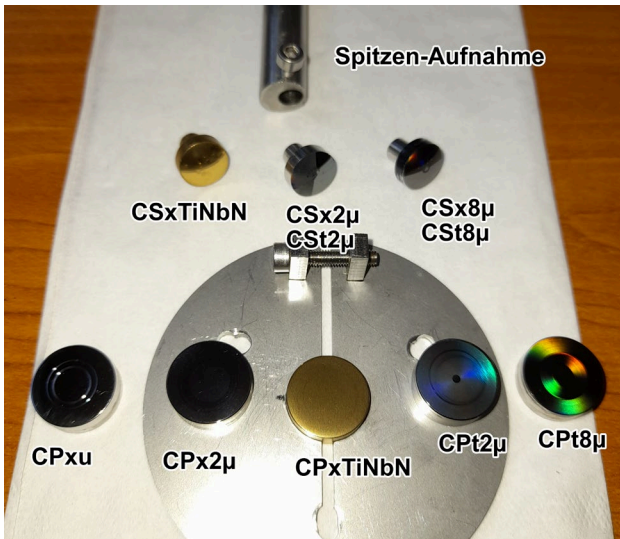


Abbildung 1: Tribometerspitzenaufnahme, Tribometerspitzen und -Proben. Tribometerspitzen wurden halbseitig strukturiert. Es können immer mehrere Punkte auf einer Spitzenoberfläche für Reibungstests verwendet werden.

Als Schmiermittel wurde Bovine Sinovialflüssigkeit mit 20mg/l Protein verwendet, welche ähnliche rheologische Eigenschaften wie Gelenkschmiere hat [16,17].

Wir verwendeten für die folgenden Tribometerversuche eine Normalkraft von  $F_N=1N$ , einen Vorschub von  $v=40mm/s$  und eine Gesamtstrecke von  $s=1600m$ . Da sich der Strömungswiderstand des Schmiermittels auf den gemessenen Reibungswert auswirkt, besonders bei niedrigen Lasten  $F_N$ , wurde gleichzeitig in regelmäßigen Abständen eine sog. Blindreibung gemessen. Dafür wurde die Tribometerspitze minimal von der Probenoberfläche angehoben und eine Messung des Reibungswertes durchgeführt. Die Werte wurden interpoliert und von dem direkt gemessenen Reibungswertverlauf abgezogen. Dies war nötig, da festgestellt wurde, dass sich der Blindreibungswert über den Verlauf der Messung veränderte.

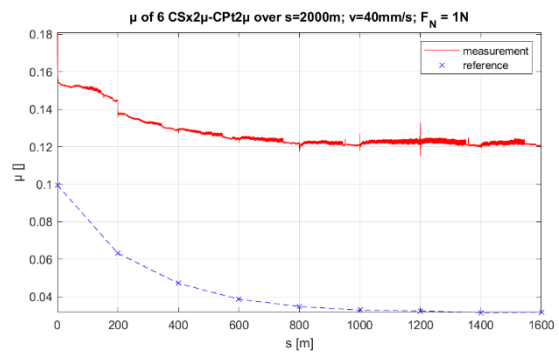


Abbildung 2: Reibungsverlauf für die Paarung CSx2μ-Cpt2μ über  $s=1600m$  mit  $v=40mm/s$ . Rot: gemessener Reibungsverlauf; blau: gemessene Bildreibung (reference). Die gestrichelte Linie wurde interpoliert.

### 2.3 Verschleiß

Um den Verschleiß zu bestimmen, wurden die Kontaktstellen der Tribometerspitze nach dem Versuch per Laser-Scanning-Mikroskop Olympus OLS40-SU vermessen. Der unbeeinflusste Bereich der Höhendaten wurde verwendet, um die Krümmung im gesamten Messbereich herauszurechnen. Es wurde eine Unterscheidung zwischen Kratzervolumen und reinem Kalottenvolumen gemacht. Letzteres ist das verschlissene Volumen, wenn es keine Kratzer gäbe. Kratzervolumen ist das verschlissene Volumen, wenn es nur Kratzer gäbe. Dies wurde über digitale Bildverarbeitung mithilfe von handgefertigten Binärmasken gemacht. Die Kalotte (ohne Kratzer) wurde dafür durch ein Kugelsegmentvolumen und einem 2D-Polynom der Stufe 3x3 angenähert.

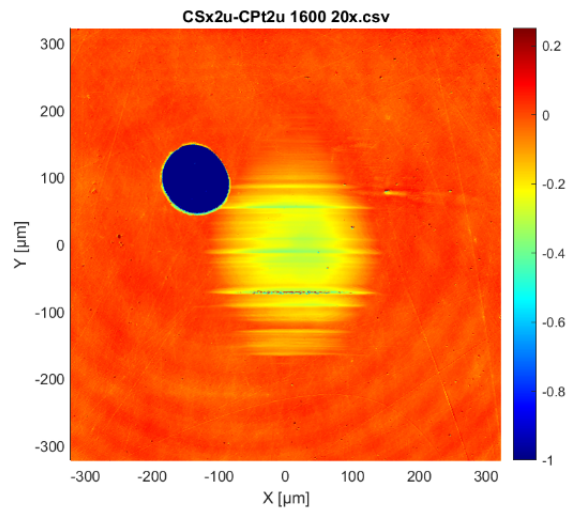


Abbildung 3 Kalotte an der Tribometerspitze CSx2μ nach dem Reibungstest an Cpt2μ; sphärische Krümmung und 2D-Polynom herausgerechnet (oben links: Schichtfehler)

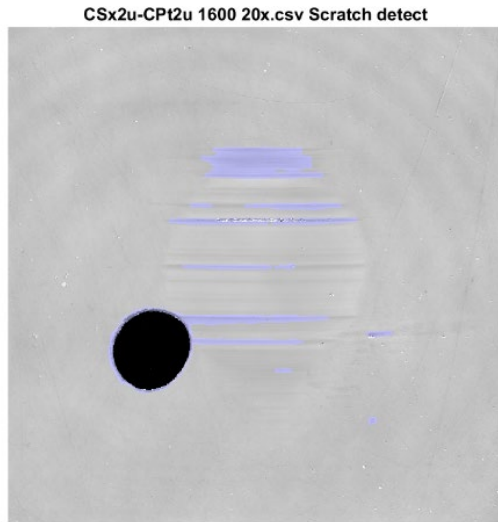


Abbildung 4: Kratzerdetektion; Blau: erkannte Kratzer (Ausplatzung wird ignoriert)

Durch die Unterscheidung dieser Werte konnten Versagensmechanismen besser beurteilt werden. Der Verschleiß  $W$  wurde über die Verschleißvolumen  $V_k$  (Kalotte) und  $V_s$  (Kratzer) berechnet mit:

$$W = \frac{V}{s \cdot F_N} \quad (2)$$

Werte für Kratzer und Kalotten wurden separat berechnet.

### 3. Auswertung und Ergebnisse

#### 3.1 Reibung

Die getesteten Probe-Spitze-Paarungen sind der folgenden Tabelle aufgeführt.

Getestete Paarungen für Reibungstests (grün)						
	CSxu	CSx2μ	CSt2μ	CSx8μ	CSt8μ	CSxTiNbn
CPxu	11					
CPx2μ	9	5	7	1	3	
CPt2μ	10	6	8	2	4	
CPt8μ	22	20	21	16	18	
CPxTiNbn						24

Tabelle 3: Getestete Paarungen für Reibungstests (grün); alle mit  $v=40\text{mm/s}$ ;  $s>1600\text{m}$ ;  $F_N=1\text{N}$  und 200m Einlaufstrecke

Es wurden folgende Versuchsparameter verwendet:

- $v=40\text{mm/s}$
- $F=1\text{N}$
- Schmiermittel: Bovine Sinovialflüssigkeit (20g/l Protein)
- $s=1600\text{m}$
- Material der Tribometerspitze: CoCrMo
- Spurradius  $r_s=[3...5]\text{mm}$
- Spitzenradius auf Probe  $r=16\text{mm}$
- Messung der Blindreibung alle 200m

Es wurden folgende Reibungsverläufe über  $s=1600\text{m}$  gemessen:

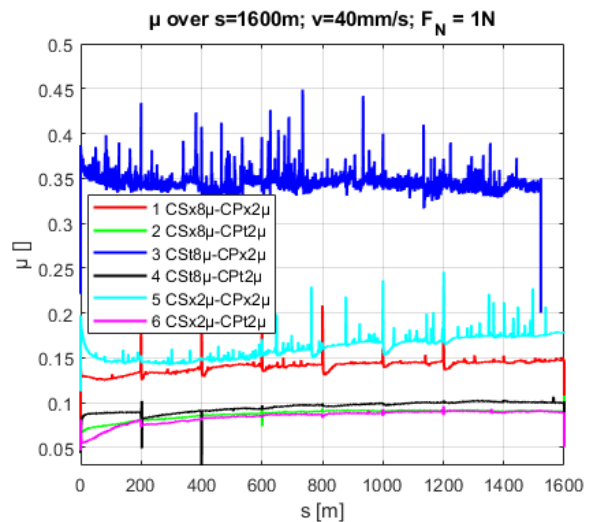


Abbildung 5: Reibungsverläufe gemäß der Paarungen von Tabelle 3; ohne Blindreibung

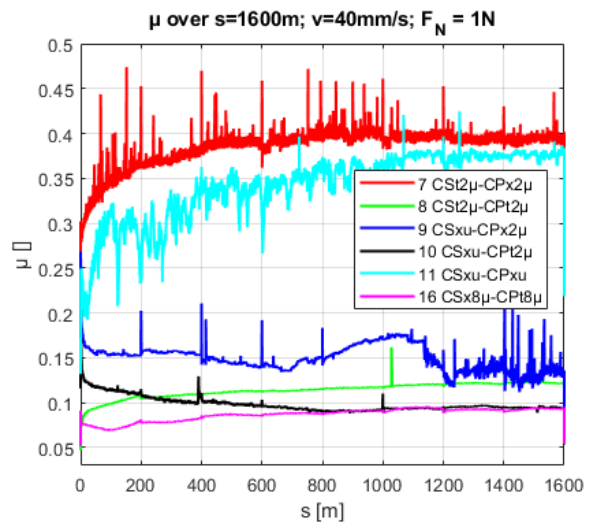


Abbildung 6: Reibungsverläufe gemäß der Paarungen von Tabelle 3; ohne Blindreibung

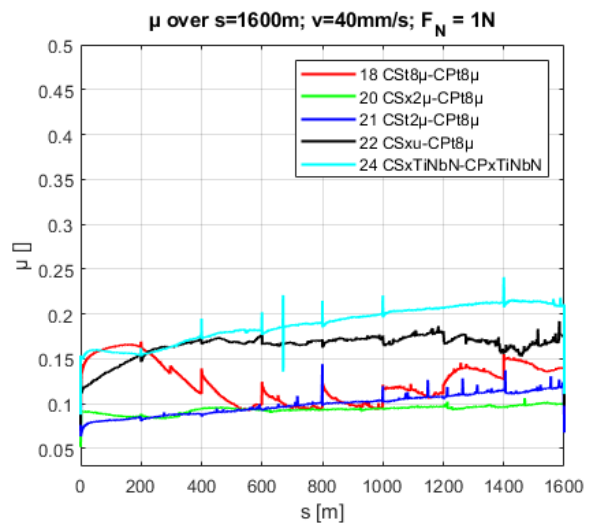


Abbildung 7: Reibungsverläufe gemäß der Paarungen von Tabelle 3; ohne Blindreibung

Alle Tests wurden nach 200m Einlaufstrecke durchgeführt. (nähere Erläuterungen dazu im nächsten Kapitel).

Als Vergleichsgröße dieser Reibungsverläufe könne die Maximal- und Minimalreibungswerte herangezogen werden. Die folgende Tabelle zeigt die ermittelten Maximal- und Minimalreibungswerte.

Id-Nr.	Paarung	$\mu$ [ ] min	$\mu$ [ ] max
6	CSx2 $\mu$ -Cpt2 $\mu$	0,055	0,091
2	CSx8 $\mu$ -Cpt2 $\mu$	0,069	0,092
16	CSx8 $\mu$ -Cpt8 $\mu$	0,069	0,094
20	CSx2 $\mu$ -Cpt8 $\mu$	0,084	0,099
4	Cst8 $\mu$ -Cpt2 $\mu$	0,083	0,101
21	Cst2 $\mu$ -Cpt8 $\mu$	0,066	0,115
8	Cst2 $\mu$ -Cpt2 $\mu$	0,072	0,123
10	CSxu-Cpt2 $\mu$	0,095	0,136
1	CSx8 $\mu$ -CPx2 $\mu$	0,124	0,145
18	Cst8 $\mu$ -Cpt8 $\mu$	0,093	0,167
9	CSxu-CPx2 $\mu$	0,124	0,171
5	CSx2 $\mu$ -CPx2 $\mu$	0,14	0,176
22	CSxu-Cpt8 $\mu$	0,113	0,176
24	CSxTiNbn-CPxTiNbn	0,154	0,213
3	Cst8 $\mu$ -CPx2 $\mu$	0,33	0,35
11	CSxu-CPxu	0,23	0,38
7	Cst2 $\mu$ -CPx2 $\mu$	0,27	0,4

Tabelle 4: Gemessene maximal- und Minimalreibungskoeffizienten  $\mu$  während des Versuches

Es war deutlich ersichtlich, dass gerippte Proben bei Paarung mit unstrukturierten Spitzen die geringste Reibung aufwiesen. Die Paarung CSx2 $\mu$ -Cpt2 $\mu$  besaßen eine um 46% reduzierte Reibung gegenüber der Paarung CSx2 $\mu$ -CPx2 $\mu$  und eine um 57% reduzierte gegenüber der Paarung der von TiNbn beschichteten Gleitpartnern. Die Paarung CSx8 $\mu$ -Cpt2 $\mu$  besaßen eine um 36% reduzierte Reibung gegenüber CSx8 $\mu$ -CPx2 $\mu$ . Paarungen, bei denen beide Gleitpartner gerippt waren, landen im Mittelfeld der Verteilung gemessener Reibungswerte. Dies kann eventuell darauf zurückgeführt werden, dass die Strukturen ineinandergreifen und somit den Reibungswert erhöhen.

Bemerkenswert ist auch, dass Paarungen, bei denen der unbewegte Partner (die Tribometerspitze) strukturiert war und der bewegte nicht, die gemessenen Reibungswerte mit am höchsten waren. Möglicherweise wird der Planing-Effekt des Schmiermittels abgeschwächt, wenn sich der strukturierte Gleitpartner permanent an derselben Stelle in Kontakt befindet. Ein weiterer Grund könnte sein, dass durch die schnellere Abnutzung der Strukturen, bedingt durch die kleinere Auflagefläche und den permanenten Kontakt, die Strukturen schneller verformen, wodurch ein Impuls auf den Tribometertaster übertragen wird.

### 3.2 Verschleiß

Aus Vorversuchen wurde ersichtlich, dass ein Großteil des Verschleißes am Anfang der Reibstrecke stattfindet. Wir konnten diesen Effekt nachweisen, indem eine Reibstrecke mit folgenden Parametern gefahren wurde:

- $v=40\text{mm/s}$
- $F=1\text{N}$

- Schmiermittel: Bovine Sinovialflüssigkeit (20g/l Protein)
- $s=200\text{m}$
- Paarung: CSx2 $\mu$ -Cpt2 $\mu$
- Spurradius  $r_s=4\text{mm}$
- Spitzenradius  $r=16\text{mm}$

Anschließend wurde ein weiterer Test mit einer identischen Spitze auf derselben Probe und derselben Spur gefahren, aber mit einer Reibstrecke von  $s=2000\text{m}$ . Die Auswertung erfolgte gemäß Kap. 2.2.

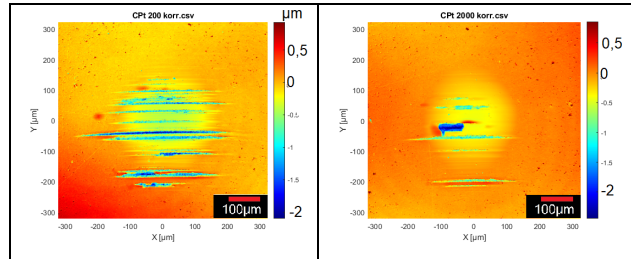


Abbildung 8: Verschleißbilder der Paarung CSx2 $\mu$ -Cpt2 $\mu$  in identischer Spur, an der Kalottenspitze, gemessen mit Laser-Scanning-Mikroskopie; links: Reibstrecke  $s=200\text{m}$ ; rechts:  $s=2000\text{m}$ . Die lange Reibstrecke wurde als zweites gefahren

Der gleiche Versuch mit der Probe CPx2 $\mu$  zeigte ein ähnliches Bild, womit die Rippe als Ursache ausgeschlossen werden können.

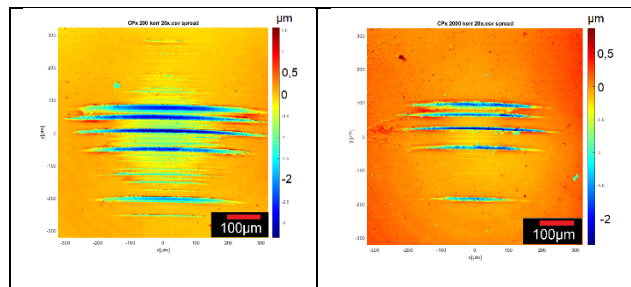


Abbildung 9: Verschleißbilder, in identischer Spur auf Probe, für Paarung CSx2 $\mu$ -CPx2 $\mu$ ; Reibstrecke links  $s=200\text{m}$ ; rechts  $s=2000\text{m}$ . Die lange Reibstrecke wurde als zweites gefahren.

In beiden Fällen fiel auf, dass die Zahl und das Volumen der Kratzer bei der kürzeren Reibstrecke höher war als bei der langen Reibstrecke und die Kalottenvolumen sind etwa gleichgroß. Aufgrund des Unterschiedes der Streckenlängen  $s$ , ist der Verschleiß, bei gleichem Volumen  $V$  auf der kurzen Reibstrecke gemäß (2) entsprechend zehnmal größer.

		Verschleiß	
		Kalotte	Kratzer
Probe	$s$ [m]	$W_k$ [ $\mu\text{m}^3/\text{J}$ ]	$W_s$ [ $\mu\text{m}^3/\text{J}$ ]
CPx2 $\mu$	200	130,8	328,9
CPx2 $\mu$	2000	1,2	14,6
Cpt2 $\mu$	200	90,8	82,4
Cpt2 $\mu$	2000	8	3,3

Tabelle 5: Ermittelter Verschleiß für unterschiedliche Reibstrecken sequenzieller Tests in den selben Spuren

Bei einer REM-Untersuchung der Kratzer fielen kleine Ausplatzungen an deren Rändern auf. Es wird vermutet, dass der Kratzerrand eine Schwachstelle in der Schicht

ist, an der weitere Schichtsplitter, bei andauernder Belastung, herausbrechen und dass ähnliche Prozesse auch auf der Spur der Probe an kleinen Schichtfehlern stattfanden. Die herausgebrochenen Schichtsplitter gerieten zwischen die Gleitpartner und konnten dort ihrerseits Kratzer hinterlassen. Es kam zu einer Art Kaskadenversagen. Dieses kommt dann zum Erliegen, wenn sich keine Schwachstellen mehr in der Schicht befinden, welche durch den Reibungsvorgang oder lose Schichtsplitter herausbrechbar sind. Dadurch verursachte der erste Reibungsversuch einen wesentlich höheren Verschleiß als der zweite auf derselben Spur, da bei diesem die meisten derartigen Schwachstellen bereits von der Spur beseitigt wurden.

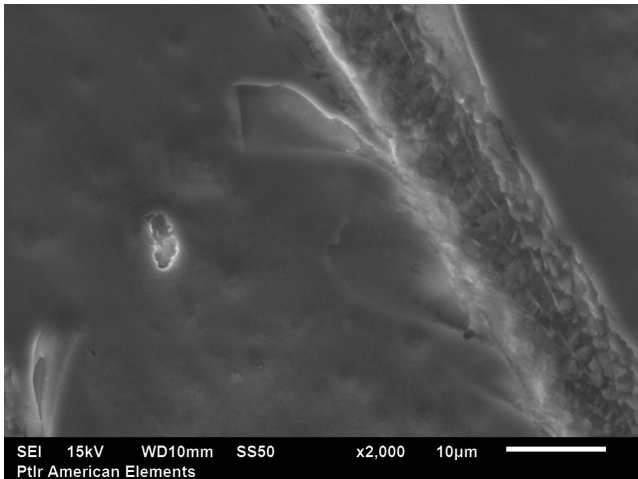


Abbildung 10: Ausplatzungen der Schicht am Kratzerrand von CSx2μ nach s=2000m

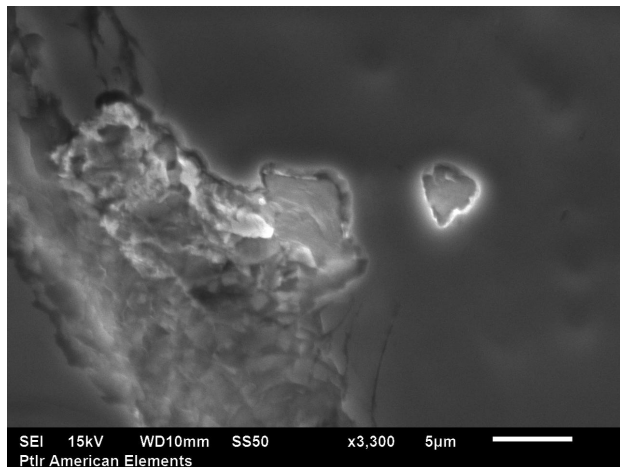


Abbildung 11: Ausplatzungen der Schicht am Kratzerrand von CSx2μ nach s=2000m

Um diesen Effekt so gering wie möglich zu halten, wurden alle Reibungsversuche für Strecken  $s \geq 1600m$  auf einer Spur einer Probe immer nach einer Einlaufstrecke von 200m durchgeführt. Das betraf auch die Versuche in Kap. 3.1. Die Kontaktstellen dieser Versuche wurden anschließend gemäß Kap. 2.2 auf Verschleiß untersucht. Es wurden folgende Werte für den Verschleiß verschiedener Probe-Spitze-Paarungen gemessen:

Id.-Nr.	Paarung	Verschl. Kalotte W <sub>k</sub> [μm <sup>3</sup> /J]	Verschl. Kratzer W <sub>s</sub> [μm <sup>3</sup> /J]
2	CSx8μ-CPt2μ	0,046	0,06
20	CSx2μ-CPt8μ	0,62	0
5	CSx2μ-CPx2μ	0,71	0,04
16	CSx8μ-CPt8μ	0,92	0,074
21	CSt2μ-CPt8μ	0,97	0,85
3	CSt8μ-CPx2μ	1,38	0,45
7	CSt2μ-CPx2μ	1,9	0,63
1	CSx8μ-CPx2μ	2,12	0,28
6	CSx2μ-CPt2μ	5,3	5,7
4	CSt8μ-CPt2μ	5,58	3,1
18	CSt8μ-CPt8μ	8,65	5,18
22	CSxu-CPt8μ	12,7	x
8	CSt2μ-CPt2μ	31,6	0
24	CSxTiNbn-CPxTiNbn	48,2	0
11	CSxu-CPxu	63,5	x
9	CSxu-CPx2μ	2140	x
10	CSxu-CPt2μ	5650	x

Tabelle 6: Kalotten- und Kratzerverschleiß für alle Paarungen. Mit „x“ notierte Verschleißarten konnten mit gegebenen Mitteln nicht gemessen werden

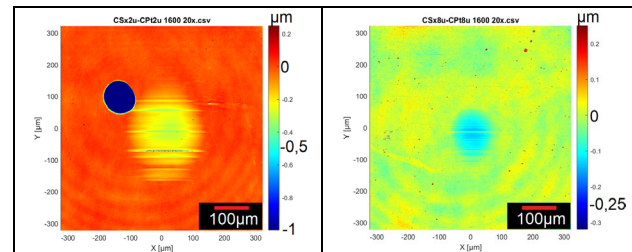


Abbildung 12: Verschleiß bei Paarung CSx2u-CPt2u

Abbildung 13: Verschleiß bei Paarung CSx8u-CPt8u

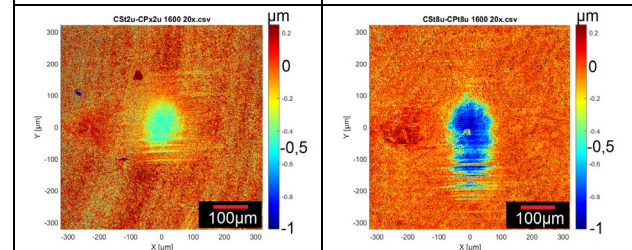


Abbildung 14: Verschleiß bei Paarung CSt2u-CPx2u

Abbildung 15: Verschleiß bei Paarung CSt8u-CPt8u

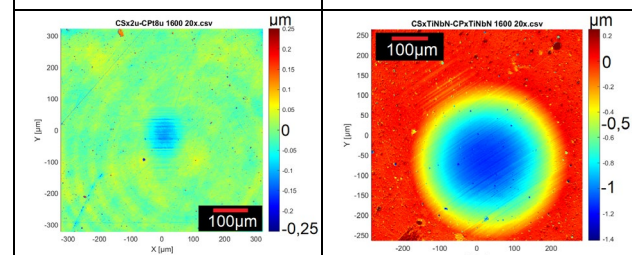


Abbildung 16: Verschleiß bei Paarung CSx2u-CPt8u

Abbildung 17: Verschleiß bei Paarung CSxTiNbn-CPx-TiNbn

Dies sind dieselben Paarungen wie die für die Ermittlung der Reibungswerte in Kap. 3.1. Die Kalotte und die Reibungswerte wurden jeweils mit denselben Versuchen gemessen.

Betrachtet wurden zunächst der Verschleiß an den Kohlenstoffschichten. An diesen fiel auf, dass unstrukturierte, beschichtete Spitzen (CSx...) den geringsten Kalottenverschleiß aufweisen, speziell, wenn diese einen strukturierten Reibpartner hatten. Den höchsten Kalottenverschleiß wiesen Spitzen ohne jegliche Behandlung auf (CSxu...) dieser lag bei Paarungen gegen harte Schichten um mehrere Größenordnungen über dem von Beschichteten. Unter den kohlenstoffbeschichteten Spitzen war der Kalottenverschleiß auf den nach der Beschichtung strukturierten ta-C-Schicht (CSt8 $\mu$ ) am höchsten. Dieses Verhalten kann mit dem bekannten Verhalten von amorphen Kohlenstoffschichten erklärt werden. Diese sind mit 33GPa (a-C) oder 67GPa (ta-C) Nanoindentations-Härte wesentlich härter als die CoCrMo-Legierung mit <1GPa [18,19] und verschleifen dadurch entsprechend langsamer. Ebenso ist bekannt, dass Laserbestrahlung von ta-C dieses in a-C umwandeln kann [20], die dadurch verringerte Härte erklärt, warum die CSt8 $\mu$ -Spitzen generell einen höheren Kalottenverschleiß aufwiesen. Dies konnte auch durch Messung der Raman-Streuung der Oberflächen nachgewiesen werden.

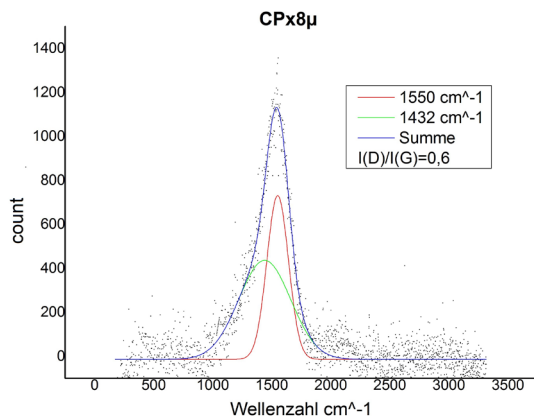


Abbildung 18: Raman-Spektrum der ta-C-Beschichtung vor der Laserstrukturierung

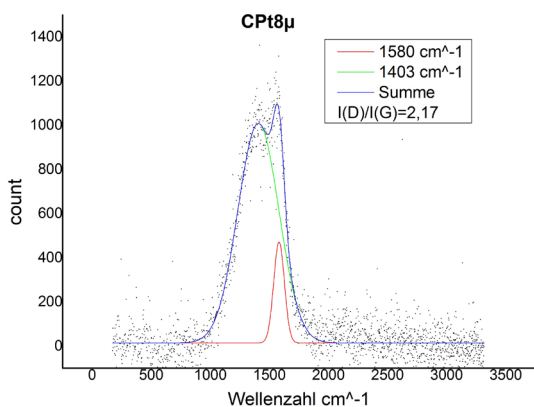


Abbildung 19: Raman-Spektrum nach der Laserstrukturierung; D-Peak wird dominanter, weist auf höheren Anteil sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffes hin

Der Kalottenverschleiß der TiNbN-beschichteten Paarung war mit 48,2 $\mu$ m<sup>3</sup>/J höher als alle getesteten Kohlenstoffbeschichtungen. Das ist ein rund 70-fach größerer Verschleiß als die besten ta-C-beschichteten Paarungen mit 0,62 $\mu$ m<sup>3</sup>/J (CSx2 $\mu$ -CPT8 $\mu$ ) und 0,71 $\mu$ m<sup>3</sup>/J (CSx2 $\mu$ -CPx2 $\mu$ ). Dies ist vor allem zurückzuführen auf die geringere Härte dieser Schichten [21]. Anders als bei vielen Kohlenstoffbeschichtungen entstehen hier keine Kratzer. Es wurde ausschließlich Kalottenverschleiß festgestellt. Dies kann auf die verbesserten Hafteigenschaften der Schicht auf dem Grundmaterial liegen und dem geringeren Härteunterschied. Wenn das darunterliegende Substratmaterial sich besser schierend verformen lässt als die obere Schicht, kann letztere simultaner Verformung leichter brechen, wenn die Streckgrenze bei gleicher elastischer Verformung eher erreicht wird. Wie oben gezeigt, können Schichtsplitter zwischen die Reibpartner geraten und dort lokal erhöhten Verschleiß bewirken oder ihrerseits weitere Schichtsplitter auslösen. Trotz derartiger verschleißbegünstigender Effekte, konnte in unseren Versuchen gezeigt werden, dass mit amorphen Kohlenstoffschichten, bei ansonsten gleichen Belastungsbedingungen, längere Standzeiten gegenüber TiNbN-Beschichtungen möglich sind.

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

Wir konnten zeigen, dass Gleitpaarungen, bei denen der bewegte Partner mit Rippen versehen wurde und der unbewegte unstrukturiert ist, die Reibung gegenüber komplett unstrukturierten, aber ansonsten gleichen Oberflächen, um >40% reduziert werden kann. Ebenso konnten wir zeigen, dass die Reibung unstrukturierter ta-C-Beschichtungen, gegenüber den in der Endoprothetik gebräuchlichen TiNbN-Beschichtungen, ihrerseits eine um bis zu 57% reduzierte Reibung besitzen. Bewegte und unbewegte Gleitpartner beiderseits mit Rippen zu versehen konnte keine weitere Reduzierung der Reibung bewirken, ebenso wie nur den unbewegten zu strukturieren. Beides zeigte tatsächlich höhere Reibungswerte als Paarungen, bei denen nur der bewegte Partner strukturiert wurde.

Generell konnte bei den per PLD abgeschiedenen Kohlenstoffschichten sowohl Kratzerverschleiß als auch Kalottenverschleiß festgestellt werden. Es wird vermutet, dass der Kratzerverschleiß aufgrund des Härteunterschiedes und der unterschiedlichen elastischen Dehnungsgrenzen zwischen Schicht- und Substratmaterial entsteht und eventuellen Schichtfehlern, an denen sich Schichtsplitter leicht ablösen können, welche dann ihrerseits zwischen die Gleitpartner geraten können und dort weitere Oberflächenschäden hinterlassen.

Der niedrigste Kalottenverschleiß wurde bei kohlenstoffbeschichteten Paarungen gemessen, bei denen der der starre Gleitpartner unstrukturiert war und der bewegte gerippt. Gleitpaarungen bei denen beide Partner oder nur der starre strukturiert wurden, neigen zu schlechteren Kalottenverschleißwerten. Verglichen mit dem Kalo-

ttenverschleiß der TiN-beschichteten Paarung, konnten die besten kohlenstoffbeschichteten Paarungen einen etwa 70-fach kleineren Verschleiß erreichen. Zusammen mit der reduzierten Reibung könnten die hier vorgestellten neuartigen PLD-beschichteten CoCrMo Gelenkteile eine Verbesserung hoch beanspruchter Gelenkpaarungen in der Endoprothetik bewirken. Der kritische Faktor der Kohlenstoffschichten bleibt der splinternde Charakter des Verschleißes, welcher sich in unseren Versuchsreihen in Form von Kratzerverschleiß gezeigt hat. Die auf die Art herausgelösten Schichtsplitter treten stochastisch auf und korrelieren nicht mit dem Kalottenverschleiß. Hier gilt es, die Schichteigenschaften weiter Richtung Haftung, Elastizität und Härteprofil an das Substratmaterial anzupassen. In weiteren Versuchsreihen gilt es herauszufinden, inwiefern sich der Kratzerverschleiß biologisch auswirken könnte oder ob er in anwendungsnahen Bedingungen gemäß ISO 14243-1 und

ISO 14243-3 (Kniesimulator) zu weiteren verschleißverstärkenden Kaskadenversagen führen kann.

### **Danksagung / Angaben zu Fördermittelgebern**

Die Autoren bedanken sich für die Unterstützung externer Firmen und den BMWK für die Finanzierung des Projektes und die Zuarbeit.

### **Kontaktdaten**

Kratsch, Alexander

Technikumplatz 17; 09648 Mittweida

Tel.: 03727 58 1443

Mail: [kratsch@hs-mittweida.de](mailto:kratsch@hs-mittweida.de)

### **Literaturverzeichnis**

- [1] Deutsche Gesellschaft für Orthopädie und orthopedische Chirurgie: Endoprothesengedächter Deutschland, Jahresbericht 2022; 2022; ; ISBN: 978-3-949872-00-6
- [2] Willert, H.-G. et al.: Metal-on-metal bearings and hypersensitivity in patients with artificial hip joints: A clinical and histomorphological study (2005) *Journal of Bone and Joint Surgery - Series A*, 87 (1), pp. 28-36
- [3] Whitehouse, Michael R.; Endo, Makoto; Masri, Bassam A. (2013): Adverse local tissue reaction associated with a modular hip hemiarthroplasty. In: *Clinical orthopaedics and related research* 471 (12), S. 4082-4086. DOI: 10.1007/s11999-013-3133-1
- [4] Bitar, Diana; Parvizi, Javad (2015): Biological response to prosthetic debris. In: *World journal of orthopedics* 6 (2), S. 172-189. DOI: 10.5312/wjo.v6.i2.172
- [5] Kretzer, Jan Philippe; Reinders, Joern; Sonntag, Robert; Hagmann, Sebastien; Streit, Marcus; Jeager, Sebastian; Moradi, Babak (2014): Wear in total knee arthroplasty--just a question of polyethylene? Metal ion release in total knee arthroplasty. In: *International orthopaedics* 38 (2), S. 335-340. DOI: 10.1007/s00264-013-2162-4
- [6] "S. Weißmantel, D. Rost, G. Reißer, M. Nieher: Laserpulsabscheidung von spannungsfreien superharten amorphen Kohlenstoffschichten (ta-C), In: *Scientific Reports, Journal of the University of Applied Sciences Mittweida* 5/2006, S.41-44"
- [7] "Erzeugung von superharten amorphen Kohlenstoffschichten mit niedrigen inneren Spannungen durch sukzessives Laserpulsabscheiden und -tempern, In: *Galvanotechnik* 97 (2006), Nr. 4, S.948"
- [8] Naoki Yasumaru, Kenzo Miyazaki, Junsuke Kiuchi, Control of tribological properties of diamond-like carbon films with femtosecond-laser-induced nanostructuring, *Applied Surface Science*, Volume 254, Issue 8, 2008, p. 2364-2368, ISSN 0169-4332, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.09.037>.
- [9] Wang, Z.; Zhao, Q.; Wang, C. Reduction of Friction of Metals Using Laser-Induced Periodic Surface Nanostructures. *Micromachines* 2015, 6, 1606-1616. <https://doi.org/10.3390/mi6111444>
- [10] Chen, CY., Chung, CJ., Wu, BH. et al. Microstructure and lubricating property of ultra-fast laser pulse textured silicon carbide seals. *Appl. Phys. A* 107, 345-350 (2012). <https://doi.org/10.1007/s00339-012-6822-9>
- [11] Daniel Braun, Christian Greiner, Johannes Schneider, Peter Gumbsch, Efficiency of laser surface texturing in the reduction of friction under mixed lubrication, *Tribology International*, Volume 77, 2014, p. 142-147, ISSN 0301-679X, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2014.04.012>.
- [12] Schneider J, Djamiykov V, Greiner C.; Friction reduction through biologically inspired scale-like laser surface textures. *Beilstein J Nanotechnol.* 2018 Sep 26;9:2561-2572. doi: 10.3762/bjnano.9.238.
- [13] Ranuša, M.; Wimmer, M.A.; Fullam, S.; Vrbka, M.; Křupka, I. Analysis of Friction in Total Knee Prosthesis during a Standard Gait Cycle. *Lubricants* 2021, 9, 36. <https://doi.org/10.3390/lubricants9040036>
- [14] T. Schwenke, L.L. Borgstede, E. Schneider, T.P. Andriacchi, M.A. Wimmer, The influence of slip velocity on wear of total knee arthroplasty, *Wear*, Volume 259, Issues 7-12, 2005, Pages 926-932, ISSN 0043-1648, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.01.049>.
- [15] Wolfgang Tillmann, Nelson Filipe Lopes Dias, Carlo Franke, David Kokalj, Dominic Stangier, Carl Arne Thomann, Jörg Debus, Mechanical properties and adhesion behavior of amorphous carbon films with bias voltage controlled TiC<sub>x</sub> interlayers on Ti6Al4V, *Diamond and Related Materials*, Volume 115, 2021, 108361, ISSN 0925-9635, <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108361>.



- [16] Bortel, E.L.; Charbonnier, B.; Heuberger, R. Development of a Synthetic Synovial Fluid for Tribological Testing. *Lubricants* 2015, 3, 664-686. <https://doi.org/10.3390/lubricants3040664>
- [17] Guenther, L.E.; Pyle, B.W.; Turgeon, T.R.; Bohm, E.R.; Yss, U.P.W.; Schmidt, T.A.; Brandt, J.M. Biochemical analyses of human osteoarthritic and periprosthetic synovial fluid. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part H* 2014, 228, 127-139
- [18] Implantatsstahl - Datenblatt; 9.9135, CoCrMo, ASTM, ISO-5832-12
- [19] Umrechnungstabelle nach DIN EN ISO 18265:2014-02, stahlhärtere Haupt, 12-2017
- [20] T. Roch, A. Lasagni, E. Beyer, Nanosecond UV laser graphitization and delamination of thin tetrahedral amorphous carbon films with different sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> content, *Thin Solid Films*, Volume 519, Issue 11, 2011, p. 3756-3761, ISSN 0040-6090, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.338>.
- [21] Gonzalez-Carmona, J.M.; Mambuscay, C.L.; Ortega-Portilla, C.; Hurtado-Macias, A.; Piamba, J.F. TiN<sub>2</sub> Hard Coating Deposited at Varied Substrate Temperature by Cathodic Arc: Tribological Performance under Simulated Cutting Conditions. *Materials* 2023, 16, 4531. <https://doi.org/10.3390/ma16134531>