

# NOWE HYBRYDOWE POWŁOKI DLC-POLIMER JAKO POTENCJALNE POWŁOKI PRZECIWZUŻYCIOWE NA IMPLANTY STAWU BIODROWEGO TYPU „RESURFACING”

E.CHOIŃSKA<sup>1</sup>, M.M.SPYCHALSKI<sup>1</sup>, Ł.CIUPIŃSKI<sup>1</sup>,  
W.ŚWIĘSZKOWSKI<sup>1</sup>, V.-M.TIAINEN<sup>2</sup>, K.J. KURZYDŁOWSKI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ZAKŁAD PROJEKTOWANIA MATERIAŁÓW,  
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,  
POLITECHNIKA WARSZAWSKA,  
WOŁOSKA 141, 02-507 WARSZAWA, POLSKA

<sup>2</sup>THE INVALID FOUNDATION, ORTON RESEARCH INSTITUTE,  
10 TENHOLANTIE, 00280 HELSINKI, FINLAND

\*MAILTO: CHOINSKA.EMILIA@GMAIL.COM

[Inżynieria Biomateriałów, 89-91, (2009), 66-68]

## Wprowadzenie

Proteza stawu biodrowego typu „resurfacing” pozwala na maksymalną ochronę zdrowej kości pacjenta, a to przyspiesza proces gojenia oraz ułatwia ewentualną późniejszą operację rewizyjną [1-3]. Niestety nadal istnieje problem metalicznych produktów zużycia, mogących prowadzić do osteolizy i aseptycznego obłuzowania implantu [4-5]. Aby zapobiegać takim komplikacjom, naukowcy badają wiele materiałów, które mogłyby być użyte jako powłoki przeciwzużyciowe na implanty. Jednym z takich materiałów jest diamond-like carbon (DLC). Charakteryzuje się on świetnymi właściwościami mechanicznymi, tribologicznymi i biologicznymi. Dlatego też jest proponowany jako materiał na powłoki na implanty przenoszące duże obciążenie, druty prowadzące (prowadniki), stenty oraz zastawki serca [6-8].

Współczynnik tarcia oraz zużycie DLC zależą od wielu parametrów, ale jednym z kluczowych jest smarowanie [9,10]. Kombinacja DLC z hydrofobowymi polimerami, takimi jak politetrafluoroetylen (PTFE) i polidimetylosiloksan (PDMS) może poprawić hybrydowe właściwości DLC [11]. Dzięki temu nowe hybrydowe powłoki DLC-polimer mogą zapewnić lepsze smarowanie, a więc również poprawę właściwości tribologicznych.

W pracy badano nowe powłoki hybrydowe DLC-polimer naniesione na podłożę ze stali AISI 316L. Badania obejmowały charakteryzację stanu i chropowatości powierzchni, analizę składu chemicznego oraz właściwości mechanicznych powłok.

## Materiały i metody badań

Powłoki hybrydowe DLC-PDMS i DLC-PTFE (DLC-p-h) zostały naniesione na polerowane i czyszczone próbki ze stali AISI 316L przy użyciu metody Filtrowanych Impulsowych Wyładowań Aukowych (ang. Filtered Pulsed Arc Discharge FPAD, RYS.1) [11-14]. W metodzie tej plazma jest wytwarzana w próżni poprzez wyładowania pomiędzy katodą (grafitowo-polimerową) a anodą. Generowana impulsowo plazma jest odginana za pomocą zsynchronizowanego solenoidu i kierowana w stronę powierzchni próbki. Cewka odfiltrowuje większość niepożądanych cząstek pochodzących z katody.

Badano po cztery próbki powłok każdego typu. Grubość nowych powłok DLC-p-h mierzono za pomocą profilometru

# NEW DLC-POLYMER HYBRID COATINGS AS A POTENTIAL ANTI-WEAR COATINGS FOR RESURFACING HIP IMPLANTS

E.CHOIŃSKA<sup>1</sup>, M.M.SPYCHALSKI<sup>1</sup>, Ł.CIUPIŃSKI<sup>1</sup>,  
W.ŚWIĘSZKOWSKI<sup>1</sup>, V.-M.TIAINEN<sup>2</sup>, K.J. KURZYDŁOWSKI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>MATERIALS DESIGN DIVISION,  
FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING,  
WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,  
141 WOŁOSKA STR., 02-507 WARSAW, POLAND

<sup>2</sup>THE INVALID FOUNDATION, ORTON RESEARCH INSTITUTE,  
10 TENHOLANTIE, 00280 HELSINKI, FINLAND

\*MAILTO: CHOINSKA.EMILIA@GMAIL.COM

[Engineering of Biomaterials, 89-91, (2009), 66-68]

## Introduction

The hip resurfacing implant allows maximum preservation of the patient's own bone. It speeds up the healing process and facilitates possible revision surgery[1-3]. But there are still problems with metallic wear debris, which can lead to osteolysis and aseptic loosening of the implant[4-5]. To prevent this complication researchers study large number of materials which can be used as wear-resistant coatings on implants. One of these materials is diamond-like carbon (DLC). This material is characterized by excellent mechanical, tribological and biological properties. Therefore, it is proposed as coating on load bearing implants, coated guidewires, stents and heart valves [6-8].

Coefficients of friction and wear of the DLC depend on many parameters, but one of the crucial factors is a joint lubricant [9, 10]. Combination of DLC with hydrophobic polymers, like polytetrafluoroethylene (PTFE) and polydimethylsiloxane (PDMS), can improve hydrophobic properties of the DLC [11]. Therefore, the novel DLC-polymer hybrid coatings can exhibit better lubrication and thus improved tribological properties.

In the present study, the novel DLC-polymer hybrid coatings deposited on AISI316L stainless steel were studied. These coatings were investigated in terms of surface characterization, chemical composition and mechanical properties.

## Materials and methods

The DLC-PDMS as well as DLC-PTFE hybrid coatings (DLC-p-h) were deposited on polished and cleaned samples of stainless steel AISI316L using filtered pulsed arc discharge (FPAD) method (see FIG.1) [12-14]. In FPAD plasma is produced by discharging a capacitor bank between a cathode (polymer-graphite) and an anode in vacuum. The generated plasma pulse is deflected with synchronized pulsed solenoid and steered towards the sample. The solenoid filters out most of the unwanted particles, emanating from the cathode.

Four samples of every coatings were tested. The thickness the novel DLC-polymer hybrid coatings was measured using stylus profiler (Dektak IIa). The coatings roughness was measured using optical profilometer Wyko NT9300 and contact profilometer Taylor-Hobson. The surface topography was observed at SEM Hitachi 2600-N and Hitachi TM-1000. The chemical composition of the coatings was investigated using SEM/EDS Hitachi 2600-N and ESCALAB-210 (X-Ray

kontaktowego oraz skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Do pomiaru chropowatości użyto optycznego profilometru Wyko NT9300 oraz profilometru kontaktowego Tylor Hobson. Obserwacje topografii powierzchni wykonano przy użyciu SEM Hitachi 2600-N i Hitachi TM-1000. Skład chemiczny badano za pomocą SEM/EDS Hitachi 2600-N i ESCALAB-210 (spektroskop fotoelektronów wybitych promieniowaniem X- XPS). Właściwości mechaniczne, takie jak nanotwardość (H) oraz zredukowany moduł sprężystości ( $E_r$ ), mierzono za pomocą nanoindentera (Hysitron) z węglonikiem Bercovich'a. Pomiary wykonano według dwuetapowej metody stosowanej do badań właściwości mechanicznych twardych warstw (maksymalna głębokość indentacji nie powinna przekraczać 1/5 (1/10) grubości powłoki [15-17].

## Wyniki

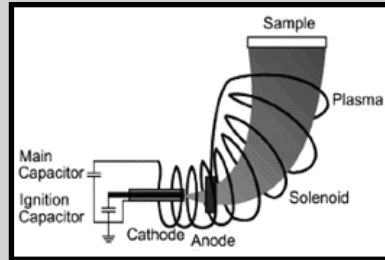
Wyniki pomiaru grubości otrzymane dwiema różnymi metodami były zbliżone (TABELA 1). Zakres otrzymanych wartości wynosił 0,3-4,3 $\mu$ m. Wiadomo, że powłoki DLC grubsze niż 0.5 $\mu$ m często, na skutek dużych naprężeń wewnętrznych, mają tendencję do delaminacji. Jednak w prezentowanym przypadku ten efekt nie wystąpił. Związane jest to z właściwościami substratu oraz dodatkowo wprowadzonego polimeru. Stal 316L jest klasyfikowana jako „miękki” materiał, więc może lokalnie ugiąć się, a poprzez to tłumić efekt naprężeń ściskających [18]. Natomiast dodanie polimeru zmniejsza naprężenia wewnętrzne w warstwie.

Mikroskopowe badanie topografii próbek (RYS.2) ujawniło występowanie na powierzchni cząstek pochodzących z katody oraz porów. Ilość tych defektów jest wyższa dla DLC-PTFE-h. Na warstwie DLC-PDMS-h jest ich znacznie mniej. Nie zaobserwowano innych defektów. Dodatkowo, dla pomiaru chropowatości próbek DLC-PDMS-h metodą kontaktową, uzyskano niższe wartości niż dla pomiaru optycznego. Na wartości wyników uzyskanych metodą optyczną prawdopodobnie wpłynął zbyt niski współczynnik odbicia badanych powłok (TABELA 1).

Badania składu chemicznego powłok i czystych polimerów wykonano na SEM/EDS. Jednak ze względu na zbyt małą grubość otrzymano sygnał od F, Cr, Ni i Mn z substratu. Dlatego wykonano bardziej dokładną analizę HR XPS (TABELA 2). Zwykle wyniki uzyskane tą metodą pozwalają zarówno na określenie składu chemicznego, jak też na oszacowanie zawartości frakcji węgla o hybrydyzacji  $sp^3$ . W tym przypadku pomiar zawartości frakcji  $sp^3$ , był praktycznie niemożliwy, ponieważ różnica energii pomiędzy atomami węgla z polimeru i DLC jest bardzo mała i nie można stwierdzić, z którego materiału pochodzi sygnał.

Rodzaj powłoki Type of coatings	Grubość Thickness [ $\mu$ m]	Chropowatość Roughness $R_a$ [nm]	
		Metoda optyczna Optical method	Metoda kontaktowa Contact method
DLC-PDMS-h	2,8-3,5	26,9-39,1	14,4-16,2
DLC-PTFE-h	0,3-3,4	29,5-37,3	16,7-25,4

**TABELA 1. Grubość powłok oraz chropowatość powierzchni powłok.**  
**TABLE 1. Thickness and roughness of the coatings.**



**RYS.1. Schemat układu do FPAD [14].**  
**FIG.1. Schema of the FPAD system [14].**

Photoelectron Spectroscopy – XPS). The measurements of mechanical properties of DLC-p-h coatings, such as nanohardness (H) and reduced elastic modulus ( $E_r$ ), were done using nanoindenter (Hysitron) with Berkovich indenter. The measurements were done according to a two-step penetration method used to investigate the mechanical properties of coatings, with assumption that maximal depth of tip penetration shouldn't exceed 1/5 (1/10) of coatings thickness[15-17].

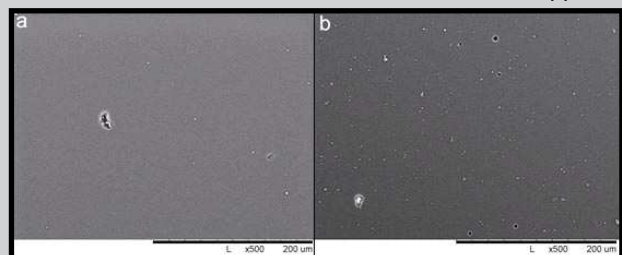
## Results

The results of thickness measurement are shown in TABLE 1. The range of thickness values was between 0.3 and 4.3 $\mu$ m. It is known that the DLC coatings thicker than 0.5 $\mu$ m often show a tendency to delamination, because of the high internal stress. However, in presented case this effect doesn't occur, which can be attributed to the substrate material properties and to the polymer addition. Stainless steel 316L is classified as a “soft” material, so it can yield locally below the film, and thereby absorb the compressive stresses [18]. The addition of polymer decreases the internal stresses.

The microscopic investigations of the sample topography (FIG.2) showed that some particles and pores appeared on the coatings surfaces. The number of these defects is higher for the DLC-PTFE hybrid coatings. There are markedly less of them for the DLC-PDMS-h. No other defects have been observed. The roughness measurements by contact method of DLC-PDMS-h coatings yield the lower values. The optical measurements were inconclusive; possibly the coatings are not reflective enough (TABLE 1).

The investigations of chemical composition of the coatings and pure polymers were done using SEM/EDS. Because the thicknesses of the coatings were too small, the signals of Fe, Cr, Ni and Mn from the substrate have been recorded. Therefore, more accurate HR XPS analysis was performed (TABLE 2). Usually the results of the XPS allow to define the chemical composition and also to estimate the contents of  $sp^3$  carbon fraction in the DLC. In this case, the percentage of  $sp^3$  fraction in the DLC-polymer hybrid coatings is practically impossible to measure, because the difference between energy of carbon atoms in polymer and in DLC are very small.

The mechanical properties were measured using nano-indentation test. The indentation load of 10mN was applied



**RYS.2. Zdjęcia SEM powierzchni powłok: a)DLC-PDMS-h, b)DLC-PTFE-h.**  
**FIG.2. SEM images of the surface of the coatings: a)DLC-PDMS-h, b)DLC-PTFE-h.**

Element	C [at.%]	O [at.%]	Si [at.%]	F [at.%]
DLC-PDMS-h	42,41 ± 0,57	21,75 ± 0,42	35,84 ± 0,57	-
PDMS	37,44 ± 2,23	22,27 ± 1,37	40,29 ± 0,85	-
DLC-PTFE-h	67,01 ± 1,07	0,61 ± 0,31	0,79 ± 0,43	31,51 ± 0,93
PTFE	59,57 ± 0,77	0,29 ± 0,25	0,25 ± 0,13	39,89 ± 0,21

**TABELA 2. Skład chemiczny powłok.**  
**TABLE 2. Chemical composition of the coatings.**

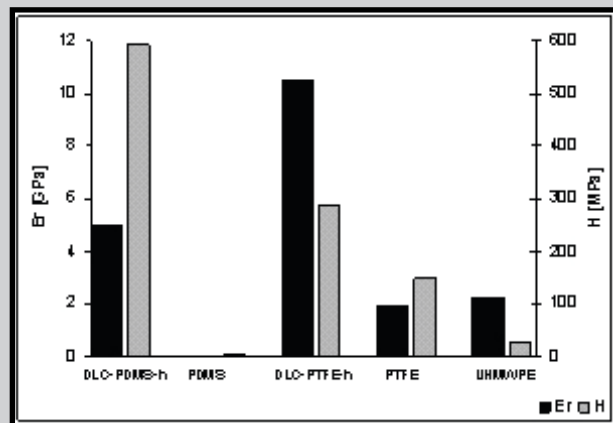
Właściwości mechaniczne mierzono za pomocą nanoindentacji, przy zastosowaniu obciążenia równego 10mN (RYS.3). Wyniki tych pomiarów są interesujące, zwłaszcza w porównaniu z właściwościami czystych PDMS oraz PTFE, jak też często stosowanego materiału na implanty, np. UHMWPE [19-20]. Powłoki hybrydowe charakteryzują się wyższą twardością i sztywnością niż niemodyfikowane polimery oraz wspomniany wcześniej UHMWPE.

## Wnioski

Metoda FPAD pozwala na wytwarzanie warstw hybrydowych DLC-polimer. Przedstawione badania wykazały, że analizowane powłoki charakteryzują się gładką powierzchnią. Ich skład chemiczny jest jednorodny, natomiast na powierzchni występują tylko nieliczne defekty. Ilość tych defektów/wbudowanych cząstek jest większa dla powłok DLC-PTFE-h i maleje dla powłok DLC-PDMS-h. Natomiast wartości zredukowanego modułu sprężystości oraz nano-twardości warstw hybrydowych DLC-polimer są zdecydowanie wyższe niż dla PDMS, PTFE oraz często stosowanego w implantach stawów UHMWPE.

## Podziękowania

Praca powstała w ramach projektu RSHI-DLC nanocomp.



**RYS.3. Właściwości mechaniczne powłok hybrydowych oraz PDMS, PTFE i UHMWPE.**  
**FIG.3. Mechanical properties of the hybrid coatings, PDMS, PTFE and UHMWPE.**

(FIG.3). These hardness measurements results are interesting, especially when compared with properties of pure PDMS and PTFE as well as other often used for implants materials e.g. UHMWPE [19-20]. The hybrid coatings have higher hardness and stiffness than the untreated polymers and also than UHMWPE.

## Conclusions

The FPAD method allows for fabrication of DLC-polymer hybrid coatings. The presented study showed that a characteristic feature of tested coatings was smooth surface. Their chemical composition is homogenous and microstructure reveals few defects. The number of these defects/embedded particles is higher for DLC-PTFE-h coatings and decreases for DLC-PDMS-h coatings. The values of reduced elastic modulus and nano-hardness for DLC-polymer hybrid coatings are significantly higher than for pure PDMS, PTFE and often used in joint implants, UHMWPE.

## Acknowledgments

This work was supported by RSHI-DLC nanocomp project.

## Piśmiennictwo

- [1] Schmalzried TP, Why total hip resurfacing, J Arthr 2007; 22, no.7,suppl.3: 57-60
- [2] Buergi ML, Walter WL, Hip resurfacing arthroplasty, the australian experience, J Arthr 2007; 22, no.7,suppl.3:61-65
- [3] www.birminghamhipresurfacing.com
- [4] Pritchett JW, Curved-stem hip resurfacing, minimum 20-year followup, Clin Orthop Relat Res 2008; 466:1177-1185
- [5] Roberts P, Grigoris P, Bosh H, Talwaker N, Resurfacing arthroplasty of the hip, Curr Orthop 2005; 19: 263-279
- [6] Roy RK, Lee KR, Biomedical applications of diamond-like carbon coatings: a review, J Biomed Mater Res 2007; 83B: 72-84
- [7] Hauert R, A review of modified DLC coatings for biological applications, Diamond Relat Mater 2003; 12: 583-589
- [8] Lettington AH, Applications of diamond-like carbon thin film, Carbon 1998; 5-6: 555-560
- [9] Scholes SC, Unsworth A, Goldsmith AAJ, A frictional study of total hip joint replacements, Phys Med Biol 2000; 45: 3721-3735
- [10] Zhang W, Tanaka A, Tribological properties of DLC films deposited under various conditions using a plasma-enhanced CVD, Tribology Internat 2004; 37: 975-982
- [11] Kiuru M, Alakoski E, Low sliding angles in hydrophobic and oleophobic coatings prepared with plasma discharge method, Mater Lett 2004; 58: 2213-2216
- [12] Anttila A, Hirvonen JP, Koskinen J, US Patent 5078848, 1992

## References

- [13] Anttila A, Tiainen VM, Kiuru M, Alakoski E, Arstila K, Preparation of diamond-like carbon polymer hybrid films using filtered pulsed arc discharge method, Surf Eng 2003; 19 no.6: 425-428
- [14] Alakoski E, Kiuru M, Tiainen VM, Anttila A, Adhesion and quality test for tetrahedral amorphous carbon coating process, Diamond Relat Mater 2003; 12: 2115-2118
- [15] Tian J, Han Z, Lai Q, Yu X, Li G, Gu M, Two-step penetration: a reliable method for the measurement of mechanical properties of hard coatings, Surf Coatings Tech 2004; 176: 267-271
- [16] Pharr GM, Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation, Mater Sci Eng 1998; A253: 151-159
- [17] Schen W, Sun J, Liu Z, Mao W, Nordstrom JD, Ziemer PD, Methods for studying the mechanical and tribological properties of hard and soft coatings with nano-indenter, JCT Research 2004, 1, no.2: 117-125
- [18] Robertson J, Diamond-like amorphous carbon, Mater Sci Eng 2002; R37: 129-281
- [19] Park K, Mishara S, Lewis G, Losby J, Fan Z, Park JB, Quasi-static and dynamic nanoindentation studies on highly crosslinked ultra-high-molecular-weight polyethylene, Biomaterials 2004; 25: 2427-2436
- [20] Wang S, Ge S, The mechanical property and tribological behavior of UHMWPE: Effect of molding pressure, Wear 2007; 263: 949-956