

# CHARAKTERYZACJA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH WARSTW WĘGLOWYCH NA UHDPE

DAMIAN BATORY, JACEK GRABARCZYK\*, WITOLD KACZOROWSKI

INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,  
POLITECHNIKA ŁÓDZKA,  
UL. STEFANOWSKIEGO 1/15, 90-924 ŁÓDŹ  
\* E-MAIL: JACKGRAB@P.LODZ.PL

## Streszczenie

*Polietylen dużej gęstości (UHDPE - Ultra High Density Polyethylene) jest jednym z najpopularniejszych polimerów stosowanych w medycynie. Z materiałem tym bardzo często możemy się spotkać w konstrukcjach stawów biodrowych czy kolanowych, gdzie nie bez znaczenia są ich odpowiednie właściwości mechaniczne. W zastosowaniach, gdzie wymagany jest niski współczynnik tarcia i wysoka odporność na zużycie, warstwy węglowe wydają się być najlepszym rozwiązaniem. Dodatkowo oprócz pozytywnego wpływu warstw węglowych na właściwości mechaniczne, powłoki te wpływają na poprawę biouzgodności pokrywanych materiałów. Celem przeprowadzonych badań była charakteryzacja mechanicznych właściwości warstw węglowych wytworzonych na podłożu UHDPE z użyciem różnych metod CVD i PVD. Najistotniejszym zagadaniem było zbadanie zależności pomiędzy współczynnikiem tarcia i odpornością na zużycie a zastosowaną metodą i parametrami wytwarzania warstw. Badania trybologiczne zostały wykonane metodą pin-on-disc. Uzyskane wyniki wskazują na możliwości wykorzystania warstw węglowych na podłożu polimeru UHDPE jako powłok poprawiających odporność na zużycie oraz zmniejszających współczynnik tarcia.*

**Słowa kluczowe:** UHDPE, warstwy węglowe, MW, RF, MS

[Inżynieria Biomateriałów, 76, (2008), 24-27]

## Wprowadzenie

Przed współczesnymi implantami stawiane są coraz wyższe wymagania odnośnie ich biouzgodności, odporności korozyjnej, a także odporności na zużycie mechaniczne. Ostatnia z wymienionych właściwości nabiera szczególnego znaczenia przy implantach, które współpracują ze sobą lub tkankami w specyficznych węzłach tarcia. Takie implanty możemy spotkać w konstrukcjach endoprotez stawów biodrowych czy kolanowych. Narażone na przyspieszone zużycie implanty mogą nie tylko wymuszać konieczność przyspieszonej reimplantacji, ale także wywoływać reakcje alergiczne na toksyczne produkty ze zużywającej się powierzchni implantu. Chcąc jak najlepiej zabezpieczyć implant poszukuje się odpowiednich modyfikacji jego powierzchni. Jeden z takich sposobów został zaprezentowany w tym artykule. W celu osiągnięcia założonych celów autorzy tej pracy posłużyli się trzema plazmowymi technikami modyfikacji powierzchni biomateriałów, które łączyła możliwość uzyskiwania warstw na bazie węgla. Jak podaje literatura właśnie ten rodzaj warstw, a szczególnie warstwy NCD (nanocrystalline diamond), są w stanie zapewnić wysoką odporność na zużycie łącznie z dobrą biouzgodnością i odpornością korozyjną [1-4].

# MECHANICAL CHARACTERIZATION OF CARBON-BASED LAYERS ONTO UHDPE

DAMIAN BATORY, JACEK GRABARCZYK\*, WITOLD KACZOROWSKI

INSTITUTE OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING,  
TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ,  
1/15 STEFANOWSKIEGO ST. 90-924 LODZ  
\* E-MAIL: JACKGRAB@P.LODZ.PL

## Abstract

*Ultra High Density Polyethylene (UHDPE) is one of the most popular polymer materials widely used in medicine. Very often UHDPE is utilised in hip joint and knee constructions, where its perfect mechanical properties are very important. Carbon-based layers seem to be very attractive material for many applications where low friction coefficient and high wear resistant are needed. Beside of positive mechanical properties these layers improve biocompatibility of covered surfaces. The aim of the study was the characterization of mechanical properties of different types of carbon-based layers manufactured with use of CVD and PVD methods on UHDPE. Precisely the purpose was to find the correlation between obtained friction and wear parameters and applied method and the deposition parameters. The friction coefficient and wear resistance were measured by the pin-on-disc method. As a result of the investigations it was noticed that hard carbon layers deposited on Ultra High Density Polyethylene's surface noticeably improve its wear resistance and ensure very low friction coefficient.*

**Keywords:** UHDPE, carbon coating, MW, RF, MS

[Engineering of Biomaterials, 76, (2008), 24-27]

## Introduction

Modern implant materials have to be up to higher and higher demands concerning their biocompatibility, corrosion parameters and resistance against mechanical wear. The last one is especially important in the case of implants, which parts cooperate with other in specific friction couples. Such implants can be found in hip and knee prosthesis constructions. Implants exposed to intensified wear can cause not only the necessity of earlier re-implantation but also the allergic reactions induced by the toxic products from worn out implant's surface. For the best protection of the implant still a new surface modifications are being worked out. One of these is presented in this paper. To realize the established purpose authors of his work used three plasmo-chemical modification methods. All of them let for synthesis of carbon based layers on the surface. As it is reported in world's literature this kind of layers, especially the NCD (nanocrystalline diamond) can assure good protection against wear together with good biocompatibility and corrosion resistance [1-4]. Experiments concerning plasma modifications of polymers widely discussed in the literature prove very high usability of these techniques, especially in the case of biomaterials [5,6]. With use of these technologies it is possible to create the most important surface properties of polymer materials and make wider the previous area of their application [7-9].

Opisane w literaturze prace nad plazmowymi modyfikacjami powierzchni tworzyw sztucznych dowodzą bardzo dużej przydatności tych technik, szczególnie w przypadku biomateriałów [5,6]. Za pomocą tych metod można kreować najważniejsze właściwości powierzchniowe polimerów zwiększając ich dotychczasowe obszary zastosowania [7-9].

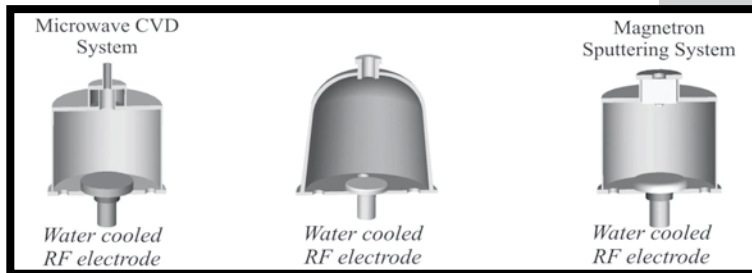
## Materiały i metody

Do przeprowadzenia badań wykorzystane zostały podłoża z polietylenu dużej gęstości (UHDPE - Ultra High Density Polyethylene) ukształtowane w postaci walców o wymiarach umożliwiających przeprowadzenie testów pin-on disc z zastosowaniem trybotestera T-08 (RYS. 1). Powierzchnie czołowe próbek szlifowano, czyszczono metanolem w łaźni ultradźwiękowej oraz suszono przed każdym plazmowym procesem modyfikacji powierzchni.

Wykorzystano trzy oddzielne systemy będące na wyposażeniu Instytutu Inżynierii Materiałowej Politechniki Łódzkiej (RYS. 2), czyli:

- system MW/RF PACVD
- system RF PACVD
- system RF PACVD/MS

Każda z wykorzystanych metod umożliwia wytwarzanie warstw na bazie węgla opierając się na rozkładzie metanu w plazmie wysokiej częstotliwości przy ciśnieniu od 20-200 Pa.



RYS. 2. Schematy systemów wykorzystanych w badaniach.

FIG. 2. Schematics of the deposition system used in presented work.

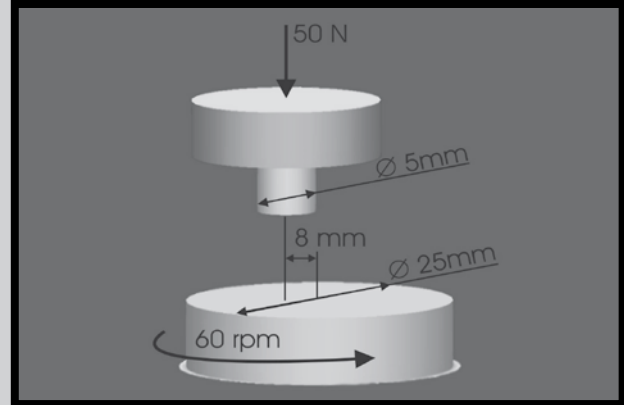
Parametry przeprowadzanych procesów plazmo-chemicznych zostały zoptymalizowane w celu uzyskania jednorodnej warstwy na powierzchni trzpienia wykonanego z UHDPE. W przypadku systemów MW/RF i RF modyfikacja powierzchni zastosowanego polimeru zachodziła dwuetapowo: wytwarzanie warstw węglowych poprzedzały procesy trawienia (usiecznienia) powierzchni. Natomiast przy modyfikacji powierzchni z wykorzystaniem systemu RF/MS po trawieniu ale przed wytwarzaniem warstw węglowych przeprowadzano proces rozpylania magnetronowego tytanu, zapewniający powstanie adhezyjnej struktury od międzywarstwy Ti do gradientowej powłoki tytanu i węgla.

Do badań trybologicznych wykorzystany został trybotester T-08. Warunki testów i wymiary próbek zaprezentowano na RYS. 1. Przedstawione parametry zostały wytypowane w celu, w miarę możliwości urządzenia, odzwierciedlenia warunków panujących w stawie biodrowym podczas normalnego chodzenia dorosłego człowieka. Obciążenie 50 N gwarantowało naciski około 2,5 N na każdy milimetr kwadratowy trzpienia, a ustalona prędkość liniowa 5 cm/s odpowiadała prędkości ślizgania się główki stawu biodrowego po panewce [10].

Przeprowadzone badania przebiegały w warunkach tarcia suchego bez jakichkolwiek płynów, co odbiega od warunków naturalnych, ale testy te miały za zadanie zintensyfikować zachodzące procesy zużycia.

## Materials and methods

The investigations were performed with the use of UHDPE (Ultra High Density Polyethylene) samples prepared in the cylinder shape with dimensions which made it possible to carry out the pin-on-disc tests with use of T-08 tribotester (FIG. 1). Frontal surfaces of the samples were grinded, cleaned with methanol in the ultrasonic cleaner and dried out before the each modification process.



RYS. 1. Realizowany węzeł tarcia trzpień – dysk.

FIG. 1. Realized friction couple in pin-on-disc method.

For the investigations three different modification systems were used. All of them are available in the Institute of Materials Science and Engineering at Technical University Lodz (FIG. 2):

- MW/RF PACVD
- RF PACVD
- RF PACVD/MS

Each of three used methods let to manufacture carbon-based layers which consist in decomposition of methane in radio frequency plasma under pressure of 20-200 Pa. Parameters of performed plasm-chemical processes were optimized to obtain the uniform layer on the UHDPE pins' surface. In the case of MW/RF and RF systems the surface modification was conducted through two stages: deposition processes were preceded by etching in Ar plasma. During the modification with use of RF PACVD/MS system after the etching process but before the carbon layer deposition thin, adhesion improving gradient Ti – C interlayer was deposited with the use of reactive magnetron sputtering process.

For the tribological investigations a T-08 tribotester was used. The test conditions and samples dimensions are presented in FIG. 1. Applied test parameters were matched to the conditions in femoral joint during normal walking of adult human [10]. Load of 50 N guaranteed loads about 2.5 N on each square millimeter of the pin, and the sliding speed 5 cm/s was equal to the sliding speed between the femoral head and the cup.

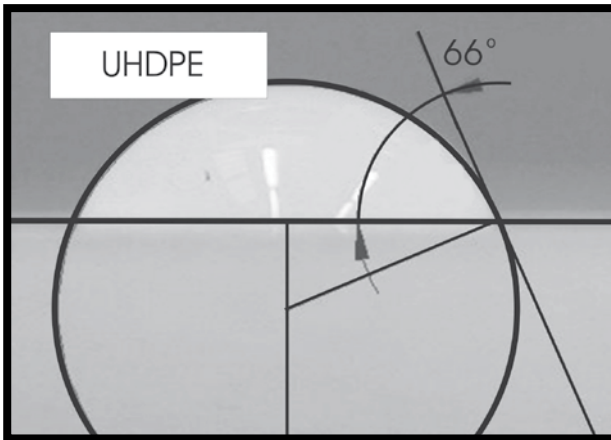
Presented investigations were performed under dry friction conditions without any lubricants, to intensify the wear processes occurred for the friction couple.

## Results and Discussions

All of applied modification systems let to obtain the uniform coatings on whole samples' surface. In FIG. 3 view of the UHDPE samples, covered and uncovered with carbon-based layer are presented. In plasma techniques deposition of layers onto complicate shaped substrates is difficult. However in this case the adequately worked out process parameters let this phase of the investigations to be succeeded.

Zastosowane plazmowe systemy wytwarzania warstw umożliwiły uzyskanie jednolitych powłok na całej powierzchni próbki. Dla przykładu na RYS. 3 zaprezentowano widok próbki niepokrytej i pokrytej warstwami na bazie węgla. W technikach plazmowych szczególnie dużo problemów stwarza wytwarzanie warstw na nietypowych kształtach próbek, jednak w opisywanym przypadku odpowiednio dobrane parametry procesu pozwoliły zakończyć ten etap badań powodzeniem.

Jednorodna warstwa na całej powierzchni jest podstawowym kryterium, które muszą spełniać powłoki implantów. Uzyskane w ten sposób zmodyfikowane podłoża zostały poddane badaniom zwilżalności (RYS. 4). Okazało się, że wytworzone na powierzchniach polimerów warstwy powodują podwyższenie wartości kąta zwilżania, co sugeruje zmianę ich właściwości w stronę hydrofobową, przy czym o właściwościach hydrofobowych można mówić jedynie w przypadku modyfikacji powierzchni za pomocą plazmy MW/RF (RYS. 5).



RYS. 4. Kąt zwilżania dla próbki UHDE.  
FIG. 4. Wetting angle of UHDE sample.

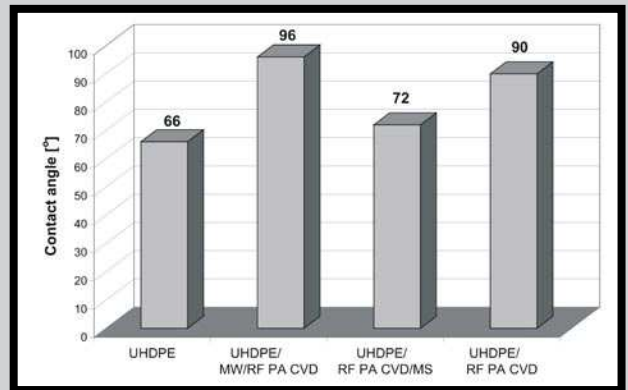
Najważniejszym badaniem charakteryzującym mechaniczną odporność wytworzonych warstw na bazie węgla były testy trybologiczne, których wyniki zaprezentowano na RYS. 6. Wszystkie zastosowane modyfikacje znacząco wpłynęły na wartość współczynnika tarcia. Najbardziej obiecujące rezultaty uzyskano dla warstw wytworzonych metodami MW/RF PA CVD oraz RF PA CVD/MS. Jak widać na wykresie 6 współczynnik tarcia dla niezmodyfikowanego UHDE kształtował się na poziomie około 0,42, po modyfikacji wynosił od odpowiednio: około 2,2 dla warstw węglowych wytworzonych metodą RF PA CVD oraz około 0,11 dla pozostałych modyfikacji. Interesujący jest przebieg współczynnika tarcia dla warstw wytworzonych metodą MW/RF PA CVD. W początkowym okresie rośnie on do dość znaczących wartości aby po pewnym czasie spaść dążąc do stałego poziomu około 0,11. Ten początkowy skok może świadczyć o zachodzących procesach docierania się trzpienia i dysku stalowego i nie ma on w późniejszym przebiegu testu żadnego negatywnego wpływu. Analizując przedstawione rezultaty, za najbardziej optymalną w wykorzystanym węzle modyfikację powierzchni UHDE należy uznać modyfikację warstwami na bazie węgla i tytanu. Jak dowodzą nasze wcześniejsze badania warstwy takie charakteryzują się znakomitymi właściwościami trybologicznymi [11], a także stanowią doskonałe zabezpieczenie przeciwkorozyjne [12]. Mogą być one doskonałą alternatywą dla innych warstw wykorzystywanych do modyfikacji powierzchni UHDE.



RYS. 3. Widok próbki pokrytej i niepokrytej warstwami węglowymi.

FIG. 3. View of the UHDE samples: covered and non covered carbon coatings.

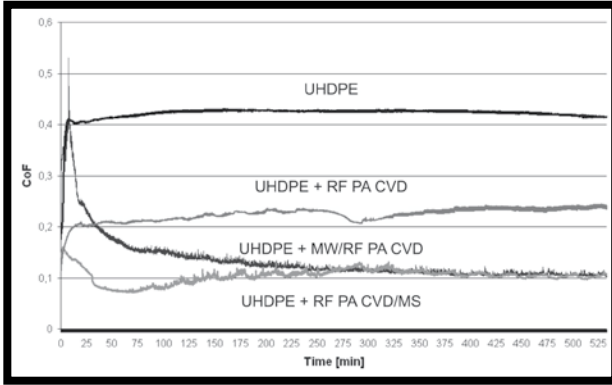
Homogenous layer on the surface is the main criterion, which has to be fulfilled by the coatings used for medical implants protection. Such modified surfaces were subjected to wettability investigations (FIG. 4). As the result of the investigation it was noticed that layers manufactured on the polymers' surfaces increase the contact angle, which means that after the modification the substrate properties were changed into more hydrophobic direction, however the hydrophobic nature of the coating was observed only for the modification with the use of MW/RF plasma (FIG. 5).



RYS. 5. Wyniki badań kąta zwilżania.

FIG. 5. Contact angle investigation results.

The most important investigations which characterise the mechanical resistance against wear of carbon-based coatings were the tribological examinations, which results are presented in FIG. 6. All applied modifications noticeably influenced the friction coefficient value. The most promising result was obtained for the layers manufactured with the use of MW/RF PACVD and RF PACVD/MS methods. As it is presented in FIG. 6 friction coefficient for non modified UHDE was about 0,42. After the modification it was 0.22 for the layers synthesised with the use of RF PACVD method and 0.11 for the others respectively. Interesting course of CoF was observed for the layers manufactured with the use of MW/RF PACVD method. At the beginning its value increased to a high value and next it decreased to a constant level of 0.11. High CoF observed at the beginning of the test seems to be a reason of the adaptation of the pin and steel disc. The analysis of the obtained results indicates that as the most optimal modification of UHDE for this kind of friction couple, layers based on Ti and C should be taken. Our earlier works prove that titanium based carbon layers manufactured with the use of hybrid RF PACVD/MS technology present also a very promising anticorrosive features.



RYS. 6. Wyniki badań współczynnika tarcia uzyskane metodą pin on disc.

FIG. 6. Friction coefficient vs. time of the test obtained in pin-on-disc method.

## Wnioski

Przeprowadzone badania nad modyfikacją powierzchni UHDPE z wykorzystaniem technik plazmowych dowodzą znakomych właściwości trybologicznych warstw na bazie węgla. Jako najbardziej optymalne w założonym węzle tarciovym rozwiązanie wytypowano modyfikację powierzchni UHDPE warstwami na bazie węgla i tytanu. Niemniej jednak równie obiecujące wyniki uzyskano z modyfikacji powierzchni polimeru metodą MW/RF PA CVD. Wszystkie przedstawione wyniki stanowią bardzo ważne źródło informacji o możliwościach zastosowania warstw na bazie węgla w produkcji nowoczesnych elementów stawów biodrowych czy kolanowych. Aktualnie prowadzone badania zmodyfikowanych polimerów mają dać jasną odpowiedź jaki wpływ mają nowo stworzone kompozyty na nasz organizm. Dopiero wykonane i przeanalizowane badania biologiczne mogą definitywnie potwierdzić ich przydatność w medycynie.

## Podziękowania

Praca finansowana ze środków Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach grantu N507 174 32/1697.

## Piśmiennictwo

- [1] S. Mitura, E. Mitura, A. Mitura: "Manufacture of amorphous carbon layers by r.f. dense plasma CVD", *Diamond and Related Materials* 4 (1995), pp 302-303.
- [2] S. Mitura, A. Mitura, P. Niedzielski, P. Couvrat: "Nanocrystalline diamond coating", *Nanotechnology in Materials Science*, Pergamon Press, Elsevier 2000, pp. 2165-2176.
- [3] K. Bąkiewicz, S. Mitura: "Biocompatibility of NCD", *Journal of Wide Bandgap Materials* 9 (2002), pp 261-272.
- [4] Jakubowski W, Bartosz G, Niedzielski P, Szymański W, Walkowiak B, "Bacterial colonization of nanocrystalline diamond surface", *Diamond Related Materials* 2004 13(10), pp 1761-1763.
- [5] Ohgoe Y., Hirakuri K. K., Tsuchimoto K., Friedbacher G.: "Uniform deposition of diamond-like carbon films on polymeric materials for biomedical applications", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 184, 2-3, (2004), pp. 263-269.
- [6] Trakhtenberg I.Sh., Bakunin O.M., Korneyev I.N., Plotnikov S.A., Rubshtein A.P., Lemura K.: "Substrate surface temperature as a decisive parameter for diamond-like carbon film adhesion to polyethylene substrates", *Diamond and Related Materials* Vol. 9, 3-6, (2000), pp. 711-714.

Taking into consideration results of the investigation it can be stated that the gradient carbon coatings a-C:H/Ti can be a very good protection against wear [11] and corrosion processes occurred in aggressive environment of human body [12]. They can be an alternative for other technologies used for modification of UHDPE surfaces.

## Conclusions

Conducted examinations concerning modification of UHDPE surface with the use of plasma techniques prove very good tribological properties of carbon-based layers. As the optimal modification for this kind of friction couple titanium and carbon based layers has been chosen. However also very promising result was obtained for the MW/RF PACVD modification method. All presented results of investigation are a very important source of the information concerning the possibilities of application of carbon-based layers in production of modern elements of hip and knee prosthesis. Actual examinations of modified polymers will give a clear answer about what kind of the influence have the newly designed composites on our organism. Biological examinations and their interpretation will definitely confirm their usability in medicine.

## Acknowledgments

*This work has been supported by the Ministry of Scientific Research and Information Technology under grant N507 174 32/1697.*

## References

- [7] M.R. Wertheimer, H.R. Thomas, M.J. Perri, J. Klemberg-Sapieha, L. Martinu: "Plasmas and polymers: From laboratory to large scale commercialisation", *Pure and Appl. Chem.* 68 (1996), pp. 1047-1053.
- [8] L. Martinu, D. Poitras: "Plasma deposition of optical films and coatings: A review", *Journal of Vacuum Science and Technology A* 18 (2000), pp. 2619-2645.
- [9] R. Hauert: "A review of modified DLC coatings for biological applications", *Diamond and Related Materials* 12 (2003), pp. 583-589.
- [10] Jan Burcan, Janusz Cwanek, Monika Gierzyńska-Dolna, Mieczysław Korzyński - „Bio-tribological aspects of lubrication of the basis of endoprosthesis of human hip joint – *Tribology* 4 (148), 1996, pp. 338-353.
- [11] M. Clapa, D. Batory: „Improving adhesion and wear resistance of carbon coatings using Ti:C gradient layers”, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Vol. 20, 1 – 2, 2007 pp. 415 – 418.
- [12] D. Batory, T. Błaszczuk, M. Clapa, S. Mitura: „Investigation of anti-corrosion properties of Ti:C gradient layers manufactured in hybrid deposition system“ *Journal of Materials Science* Vol. 43, 10, 2008, pp. 3385-3391.