

POWŁOKI WĘGLOWE FORMOWANE METODAMI JONOWYMI DLA CELÓW ENDOPROTETYKI STAWU BIODROWEGO. BADANIA WSTĘPNE

BOGUSŁAW RAJCHEL*, JANUSZ OTFINOWSKI**, BARBARA
CZAJKOWSKA***, LUCYNA JAWORSKA****, EDWARD WAN-
TUCH*****, BARBARA PETELEŃZ*, TADEUSZ BURAKOWSKI*****,
LEONARD M. PRONIEWICZ*****, STANISŁAWA GAŚIOREK*,
MARZENA MITURA*, ADAM ADAMSKI*, BOGUSŁAW FRANĆCZUK**

*INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ W KRAKOWIE

**KLINIKA TRAUMATOLOGII

COLLEGIUM MEDICUM UNIwersYTETU JagIELLOŃSKIEGO W
KRAKOWIE

***KATEDRA IMMUNOLOGII

COLLEGIUM MEDICUM UNIwersYTETU JagIELLOŃSKIEGO W
KRAKOWIE

****INSTYTUT OBRÓBKI SKRAWANIEM W KRAKOWIE

*****POLITECHNIKA KRAKOWSKA W KRAKOWIE

*****POLITECHNIKA RADOMSKA W RADOMIU

*****KATEDRA FIZYKI CHEMICZNEJ

UNIwersYTETU JagIELLOŃSKIEGO W KRAKOWIE

Streszczenie

Zastosowanie supertwardych powłok węglowych dla poprawy własności trybologicznych układu główka-panewka endoprotezy stawu biodrowego może znacznie wydłużyć okres pracy endoprotezy. Metody jonowe (IBSD, IBAD) [1, 2] umożliwiają formowanie złożonych powłok ochronnych o doskonałej adhezji do podłoża, a poprzez odpowiednią strukturę warstwową powłok formowanych metodami jonowymi można w istotny sposób zmniejszyć naprężenia mechaniczne układu powłoka-podłoże. Własności biochemiczne i mechaniczne powłok formowanych metodami jonowymi silnie zależą od przebiegu słabo poznanych procesów fizycznych zachodzących w trakcie formowania powłok. Celem niniejszej pracy było określenie struktury dwuwarstwowych powłok DLC-SiC oraz DLC-TiC oraz wstępna ocena ich biogodności w hodowlach makrofagów i fibroblastów. Wielowarstwowe powłoki formowano dwuwiaźkową metodą IBAD na powierzchniach płaskich próbek wykonanych ze stali lub ze stopu Ti-Al-V. Strukturę warstwową uformowanych powłok badano metodą RBS. Odporność korozyjną uformowanych powłok oceniono jako dobrą, a stopień przeżywalności komórek hodowanych na powierzchni próbek był wysoki.

Słowa kluczowe: Twarde powłoki węglowe, powłoki diamentopodobne, węgiel krzemu, węgiel tytanu, endoprotezy stawu biodrowego, metoda IBAD, metoda RBS.

Wstęp

Stosowane obecnie endoprotezy stawu biodrowego ulegają uszkodzeniu, między innymi w wyniku zużycia po-

DIAMOND-LIKE CARBON COATINGS FORMED BY IONIC METHODS FOR POTENTIAL USE IN HIP JOINT ENDOPROSTHESES. PRELIMINARY STUDIES

...3...

BOGUSŁAW RAJCHEL*, JANUSZ OTFINOWSKI**, BARBARA
CZAJKOWSKA***, LUCYNA JAWORSKA****, EDWARD WAN-
TUCH*****, BARBARA PETELEŃZ*, TADEUSZ BURAKOWSKI*****,
LEONARD M. PRONIEWICZ*****, STANISŁAWA GAŚIOREK*,
MARZENA MITURA*, ADAM ADAMSKI*, BOGUSŁAW FRANĆCZUK**

*INSTITUTE OF NUCLEAR PHYSICS, CRACOW

**DEPARTMENT OF TRAUMATOLOGY

COLLEGIUM MEDICUM, JAGIELLONIAN UNIVERSITY, CRACOW

***DEPARTMENT OF IMMUNOLOGY

COLLEGIUM MEDICUM, JAGIELLONIAN UNIVERSITY, CRACOW

****MACHINING INSTITUTE, CRACOW

*****TECHNICAL UNIVERSITY, CRACOW

*****TECHNICAL UNIVERSITY, RADOM

*****DEPARTMENT OF CHEMICAL PHYSICS

JAGIELLONIAN UNIVERSITY, CRACOW

Abstract

Super-hard carbon coatings improve tribological properties of the head/cup system in the hip joint prostheses, and essentially extend their working time. The ionic methods (IBSD, IBAD) [1, 2] allow obtaining complex protective coatings with perfect adhesion to the substrate. Mechanical stresses on the substrate-coating interface can be minimized by applying appropriate layer structures. Biochemical and mechanical properties of coatings formed by the ionic methods strongly depend on, not fully understood, physical processes taking place upon deposition. The objective of this work was to determine the structure of the double-layer DLC-SiC and DLC-TiC coatings and to assess their biocompatibility in the macrophag and fibroblast cultures. The multilayer coatings were formed by a dual-beam IBAD method on flat surfaces of samples of stainless steel or Ti-Al-V alloy, and their layer structure was investigated by the RBS method. The resistance to chemical corrosion turned out good and the survival rate of cells cultured on the coated surfaces was high.

Key words: Hard carbon coatings, DLC, SiC, TiC, hip joint endoprostheses, IBAD, RBS.

Introduction

The routinely used hip joint endoprostheses are prone to damage, mainly due to wear of surfaces subject to fric-

wierzchni trących w układzie główka-panewka protezy. Zastosowanie supertwardych powłok węglowych dla poprawy trybologicznych własności tego układu może w istotny sposób wydłużyć okres pracy endoprotezy. Szeroko stosowane metody typu CVD (Chemical Vapour Deposition) [3] czy też PVD (Physical Vapor Deposition) [4] już obecnie umożliwiają formowanie supertwardych powłok typu DLC (Diamond-Like Coating), lecz niestety o niezbyt zadawalającej adhezji do zabezpieczonego podłoża. Dodatkową trudnością w stosowaniu powłok formowanych metodami CVD/PVD jest system naprężeń mechanicznych pomiędzy powłoką a podłożem, mogący doprowadzić do uszkodzenia zabezpieczonego podłoża. Konkurencyjne w stosunku do powyższych metod są metody jonowe: IBSD (Ion Beam Sputter Deposition) i IBAD (Ion Beam Assisted Deposition), które umożliwiają formowanie złożonych powłok ochronnych o doskonałej adhezji do podłoża. Co więcej, poprzez odpowiednią strukturę warstwową powłok formowanych metodami jonowymi można w istotny sposób zmniejszyć naprężenia mechaniczne układu powłoka-podłoże. Niestety własności biochemiczne i mechaniczne powłok formowanych metodami jonowymi silnie zależą od przebiegu wciąż słabo poznanych procesów formowania. Celem niniejszej pracy było określenie struktury jednowarstwowych powłok SiC i TiC oraz dwuwarstwowych DLC-SiC i DLC-TiC, a także wstępna ocena ich odporności korozyjnej i biogodności. Zarówno jedno- jak i wielowarstwowe powłoki formowano dwuwiązkową metodą IBAD na powierzchniach płaskich próbek wykonanych ze stopu Ti-Al-V lub stali. Przebadano kilkadziesiąt próbek, w tym wstępnie 10 próbek typu DLC-SiC oraz 10 typu DLC-TiC. Strukturę warstwową uformowanych powłok badano metodą detekcji wstecznie rozproszonych naładowanych cząstek (RBS). Biogodność oceniano obserwując przeżywalność komórek w hodowlach makrofagów i fibroblastów umieszczanych na powierzchni badanych materiałów.

Preparatyka próbek

Próbki w postaci krążków o średnicy 20 mm, wyciętych ze stali nierdzewnej lub stopu Ti-Al-V, były poddawane następującym etapom obróbki:

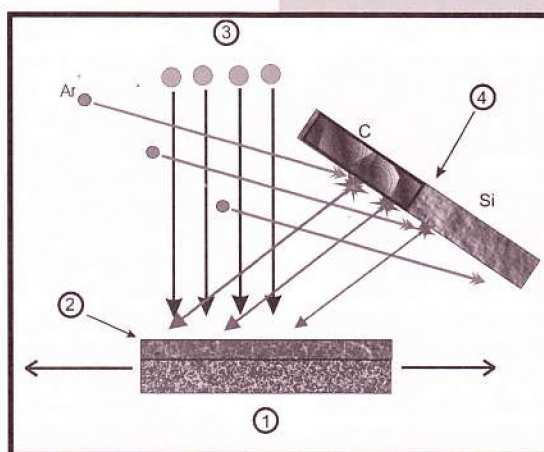
a. Wstępna preparatyka powierzchni

- polerowanie mechaniczne (kolejno: papier ścierny o gradacji 400, 600, 800 i 2000, filc);
- odtłuszczenie w myjce ultradźwiękowej (kolejno, po 15 min, w chloroformie, acetonie, etanolu). Po każdym myciu płukanie wodą destylowaną i osuszanie na powietrzu.

b. Formowanie powłok jednowarstwowych (SiC, TiC) metodą IBAD

c. Formowanie zewnętrznej warstwy DLC na części próbek. Metoda formowania: dwuwiązkowa metoda IBAD.

Zasadę dwuwiązkowej metody IBAD ilustruje RYS. 1. Szczegóły budowy aparatury i metodyka zostały opisane wcześniej [5].



RYS. 1. Schemat dwuwiązkowej metody IBAD stosowanej do formowania powłok: SiC, TiC, SiC-DLC, TiC-DLC.

(1) Podłoże (stal, tytan, stop Ti-Al-V, itp.), (2) Powłoka, (3) Wiązka bombardująca (np. jony Ar⁺ lub C⁺), (4) Złożona próbka rozpylanych substancji (np. C-Si).

FIG. 1. Principle of the dual-beam IBAD method, applied in the manufacturing of the SiC, TiC, SiC-DLC, and TiC-DLC coatings.

(1) Substrate (stainless steel, Ti, Ti-Al-V alloy, etc.), (2) Coating, (3) Bombarding beam (e.g. Ar⁺ or C⁺ ions), (4) Complex sample of the sputtered material (e.g. C-Si).

tion in the head/cup system. Application of super-hard carbon coatings to improve tribological properties of this system can significantly extend the working time of endoprostheses. The widely applied CVD (Chemical Vapour Deposition) [3] or PVD (Physical Vapor Deposition) [4] methods allow the formation of super-hard DLC (Diamond-Like Coating) coatings but do not ensure satisfactory adhesion of the coating to the substrate. Another disadvantage of coatings formed by vapour deposition methods is that mechanical stresses appearing at the substrate/coating interface may lead to damages of the protected surface. The ionic methods, such as IBSD (Ion Beam Sputter Deposition) or IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) are competitive to the CVD/PVD ones. They allow obtaining complex protective coatings with excellent adhesion to the substrate. The mechanical stress on the substrate-coating interface can be minimized by controlled formation of appropriate layer structures. Unfortunately, biochemical and mechanical properties of layers formed by the ionic methods strongly depend on the history of the coating formation process, which up to now have not been sufficiently investigated. The objective of this work was to determine the structure of single-layer SiC and TiC coatings and of double-layer DLC-SiC and DLC-TiC coatings to assess their corrosion resistance and biocompatibility. All types of coatings were prepared by means of the dual-beam IBAD method, on flat surfaces of samples of the Ti-Al-V alloy or stainless steel. Several dozens of samples were investigated, among them 10 DLC-SiC and 10 DLC-TiC ones. The layer structure of coatings was studied via detection of the back-scattered charged particles (Rutherford Back-Scattering Spectroscopy). Biocompatibility was evaluated by observation of the survival rate of macrophages and fibroblasts cultured on the surface modified samples.

Sample preparation

All samples were circular plates, 20-mm in diameter, cut from the stainless steel or Ti-Al-V alloy rods. Their surface was prepared in the following way:

a. Pre-treatment of the surface

- mechanical polishing (SiC papers with grit nos. 400, 600, 800, and 2000, felt);
- ultrasonic degreasing in chloroform, acetone, and ethanol, 15 min in each; washing in each of the organic solvents was followed by rinsing with deionized water and drying in ambient air.

b. Formation of the single-layer SiC or TiC coatings by the dual-beam IBAD method.

c. Formation of the external DLC layer on selected samples prepared in the above-described way.

Formation method: dual beam IBAD. The principle of the dual beam IBAD is illustrated in FIG. 1. The details were described elsewhere [5].

Wiązka / Beam	Implantacyjna Implanting	Rozpylająca Sputtering
Rodzaj bombardujących jonów / Bombarding ions	C ⁺ or Ar ⁺	Ar ⁺
Energia bombardujących jonów / Energy of the bombarding ions	20 keV	20 keV
Gęstość prądu wiązki bombardującej / Current density of the bombarding beam	0.5 μA/cm ²	100 μA/cm ²

TABELA 1. Parametry procesu IBAD.

TABLE 1. Parameters of the IBAD process.

Badanie składu i struktury powłok

Do badania składu pierwiastkowego oraz struktury warstwowej uformowanych powłok zastosowano metodę RBS (Rutherford BackScattering Spectroscopy). Próbkę z uformowaną powłoką bombardowano wiązką protonów o energii 1750 keV, prostopadle lub pod kątem 45° do powierzchni. Wstecznie rozproszone protony rejestrowano detektorem cząstek o energetycznej zdolności rozdzielczej 15 keV, umieszczonym pod kątem 170° względem wiązki. Dodatkowo rejestrowano charakterystyczne promieniowanie X wzbudzone wiązką protonów. Detektor Si(Li) o energetycznej zdolności rozdzielczej 180 eV, rejestrujący promieniowanie X, umieszczano prostopadle do wiązki bombardujących protonów. Przykładowe widmo promieniowania X, wzbudzonego wiązką protonów w próbce stalowej pokrytej powłoką TiC przedstawiono na RYS. 2.

Wstępne badania odporności korozyjnej

Do wstępnej oceny odporności korozyjnej powłok uformowanych na podłożu ze stali przygotowano dwa roztwory trawiące:

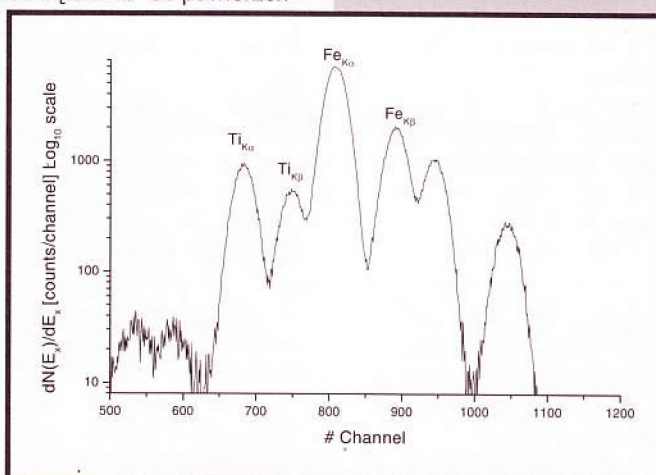
- Wodny roztwór NaCl, wagowo 3%;
- Wodny roztwór: 0.2M CuSO₄ (10 cm³) + 10% NaCl (5 cm³) + 0.1M HCl (0,4 cm³).

Roztwory nanoszono kroplami na powierzchnię próbek na czas do 300 sekund, w temperaturze pokojowej. Identyczne płytki, nie poddawane obróbce jonowej, służyły jako odnośnik. Po splukaniu wodą dejonizowaną, powierzchnie próbek obserwowano pod mikroskopem optycznym (powiększenie 100x do 250x).

Determination of composition and structure of coatings

The chemical composition and layer structure of the obtained coatings were studied by means of the Rutherford Back-Scattering Spectroscopy (RBS). The samples were

bombarded, normally or at the angle of 45° to the coated surface, by a proton beam with the energy of 1750 keV. The back-scattered protons were registered by a particle detector with energy resolution of 15 keV, at the angle of 170° relative to the beam axis. Additionally, proton-induced characteristic X-rays were registered by a Si(Li) detector, with energy resolution of 180 eV, placed perpendicularly to the proton beam axis. A representative spectrum of characteristic X-rays induced by the proton beam in a TiC-coated stainless steel sample, is shown in FIG. 2.



RYS. 2. Przykładowe widmo energetyczne promieniowania charakterystycznego wzbudzonego wiązką protonów o energii 1750 keV w próbce stalowej pokrytej metodą IBAD powłoką TiC. Obserwowane linie KaFe i KbFe pochodzą od podłoża (stal).

FIG. 2. A representative energetic spectrum of the characteristic X-rays induced by the 1750 keV protons in a stainless steel sample coated with TiC by the IBAD method. The observed KaFe and KbFe lines are emitted by the substrate material (steel).

Preliminary study of corrosion resistance

The corrosion resistance of the coated stainless steel

samples was checked at ambient temperature by placing on their surface a few drops of each of the following solutions:

- 3 wt% NaCl in water;
- mixture of 0.2M CuSO₄ (10 cm³) + 10 wt% NaCl (5 cm³) + 0.1M HCl (0.4 cm³) in water.

After 300 s the surfaces were rinsed with deionized water and observed under the optical microscope (magnification 100x to 250x). Uncoated plates of the same material served as witnesses.

Badanie biozgodności

6

Do badań biozgodności uformowanych powłok stosowano komórki ludzkich linii komórkowych: makrofagowej U-937, w stężeniu 5×10^5 komórek/cm³ w RPMI z 5% FCS (płodowa surowica cielęca) oraz osteoblastycznej Saos2 o stężeniu 3×10^4 komórek/cm³ w RPMI z 15% FCS. Każdą próbkę zalewano 2 ml zawiesiny komórek w osobnym dołku płytki hodowlanej i pozostawiano w inkubatorze hodowlanym w temperaturze 37°C w atmosferze 5% CO₂ + 95% powietrza. Równolegle prowadzono hodowle kontrolne. Po czterech dniach wymieniono podłoże hodowlane, a po 7 dniach oznaczano żywotność komórek. Do oznaczania żywotności stosowano metodę z MTT, która pozwala na pomiar ekstynkcji barwnika zmetabolizowanego w mitochondriach żywych komórek. Przeżywalność określano jako procent żywych komórek na badanych materiałach w odniesieniu do liczby komórek kontrolnych.

Wyniki

Dla powłok SiC i TiC uformowanych na powierzchni stali nie stwierdzono zmian pod wpływem roztworu NaCl, ani pod wpływem kwaśnego roztworu Cu⁺⁺ (na nieobrobionym stalowym podłożu jony miedzi ulegały redukcji). Dla próbek pokrytych powłoką SiC komórki Saos2 wykazały przeżywalność 93% a komórki U-937 przeżywalność 75%. Dla próbek pokrytych powłoką TiC zaobserwowano przeżywalność 93% Saos2 i 77% U-937. Powyższe wyniki wskazują, że krótkotrwała odporność na korozję była dobra, a zastosowane komórki wykazywały wysoki stopień przeżywalności.

Podsumowanie

Dwuwiązkowa metoda IBAD pozwala formować jedno- i wielowarstwowe powłoki na stali, tytanie i jego stopach. Ludzkie komórki hodowane na takich powłokach wykazują wysoki stopień przeżywalności. Bazowym pierwiastkiem formowanych układów może być węgiel. Badania własności fizycznych, chemicznych i mechanicznych formowanych układów typu SiC-DLC oraz TiC-DLC będą kontynuowane.

Podziękowania

Autorzy pracy pragną podziękować magistrantom: Monice Lis oraz Bernardecie Rzęczyca za pomoc i udział w formowaniu niektórych próbek oraz za wstępną analizę składu pierwiastkowego formowanych powłok. Prezentowana praca częściowo była finansowana z grantu KBN: 7T08C 01915

Biocompatibility study

The biocompatibility of coatings was tested using human cells from the following lines: macrophag U-937, 5×10^5 cells/cm³ in RPMI with 5% FCS (foetal calf serum), and osteoblast Saos2, 3×10^4 cells/cm³ in RPMI with 15% FCS. Each coated sample was placed in a well of a culture plate, covered with 2 cc of the cell suspension and incubated at 37°C in the atmosphere of 5% CO₂ + 95% air, in the presence of 3 samples of control cells. After 4 days the culture medium was renewed, and after 7 days the cell viability was checked by measuring the extinction of the MTT (thiazolyl blue) dye metabolized in mitochondria of the living cells. The survival rate was determined by relating the number of cells survived on the tested coatings to the number of cells survived in the control samples

Results

The stainless steel samples coated with SiC or TiC remained intact in saline and no change of color was observed after treating them with an acidic solution containing Cu⁺⁺ ions (the uncoated samples developed pink color of metallic Cu). For the samples coated with SiC, the percent of the surviving cells was 93% for Saos2 and 75% for U-937, compared to the control cells. The corresponding values for the TiC-coated samples were 93% and 77%. In view of the above results, the corrosion resistance of the obtained coatings can be considered as good, and the survival rate of the studied cells as high.

Summary

The double-beam IBAD method is a powerful mean of forming single- or multilayer coatings on steel, titanium or Ti-Al-V alloy. The survival rate of human cells cultured on such coatings is high. The base element of the formed coatings can be carbon. Studies on physical, chemical, and mechanical properties of the SiC-DLC and TiC-DLC systems will be continued.

Acknowledgments

The authors express their gratitude to the graduate students: Miss Monika Lis and Miss Bernadeta Rzęczyca, for their assistance in preparation of certain samples and in analysis of the chemical composition of the coatings. A part of this work was financed by the State Committee for Scientific Research (KBN), grant no. 7T08C 01915.

Piśmiennictwo

References

- [1] C. Wissmantel et al.: Thin Solid Films 63 (1979) 315-325.
- [2] H. Huck, et al.: Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B 84 (1994) 62-66.
- [3] J. Hirose: Japan Journal of Applied Physics 25 (1986) 519-521.
- [4] T. Zehner and J. Patscheider: Surface and Coatings Technology 133-134 (2000) 138.
- [5] B. Rajchel et al.: Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B 89 (1994) 342-345.