

WARSTWY HYDROKSYAPATYTU NA ZMODYFIKOWANEJ WARSTWĄ WĘGLOWĄ POWIERZCHNI AISI 316L

A. NIEDZIŁSKA^{1*}, W. MRÓZ², J. GAWROŃSKI¹, A. PUCHALSKA³,
B. PIETRZYK¹, A. ZYDORCZYK¹, H. SZYMANOWSKI¹

¹ INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ,
UL. STEFANOWSKIEGO 1/15, 90-924 ŁÓDŹ

² WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA,
INSTYTUT OPTOELEKTRONIKI,
UL. KALISKIEGO 2, 00-908 WARSZAWA

* E-MAIL: NIEAGATA@GMAIL.COM

Streszczenie

W ostatnich latach zauważa się wzrost ilości implantacji wszczepów medycznych, których głównym celem jest zastąpienie uszkodzonych chorobowo lub urazowo organów (protezy stawu biodrowego, kolanowego itp.). Związane to jest z wprowadzeniem do organizmu dużych ilości metali i narażeniem pacjentów na ich oddziaływanie na organizm. Na świecie w wielu laboratoriach prowadzone są badania nad ograniczeniem tego wpływu na zdrowie pacjenta.

W pracy przedstawiono wstępne badania nad wytwarzaniem nowego kompozytu węglowo-hydroksyapatytowego na podłożach metalicznych stosowanych w medycynie, którego główną rolą jest ograniczenie przenikania jonów metali do organizmu, jak i poprawa właściwości mechanicznych.

Słowa kluczowe: hydroksyapatyt, warstwa węglowa, implant medyczny

[Inżynieria Biomateriałów, 85, (2009), 23-28]

Wprowadzenie

Specyficzne warunki panujące w ludzkim organizmie stwarzają bardzo rygorystyczne kryteria zarówno dla materiałów metalicznych stosowanych na implanty, jak i dla warstw wytwarzanych na ich powierzchniach. Dobra biogodność, wysoka adhezja do podłoża, odporność na korozję to tylko niektóre wymagania pozwalające zastosować dany materiał w implantologii. Ze względu na swoje dobre właściwości mechaniczne stosowane są implanty metaliczne wykonane ze stali AISI 316L, czy ze stopu tytanu Ti6Al4V. Wytwarza się z nich igły śródszpikowe, płytki kostne, śruby i nakrętki, druty kostne oraz endoprotezy. Implanty takie często są pokrywane bioceramiką. Bioceramiczne pokrycie powoduje barierę dla jonów metali, przez co produkty korozji implantu metalicznego nie przedostają się do otaczających je tkanek. W pracy Autorzy łączą dobre właściwości mechaniczne podłoża, w tym przypadku - stali AISI 316L, szeroko stosowanej na implanty, z zaletami warstw węglowej i hydroksyapatytowej. Warstwy węglowe stosowane w medycynie stanowią bardzo interesujący materiał ze względu na swoje cechy biologiczne i mechaniczne. Pokrycia takie charakteryzują się wysokim stopniem biogodności i bioobojętności wynikającej z braku odpowiedzi immunologicznej organizmu na implant z warstwą węglową [3]. Podnoszą również odporność na korozję implantów metalicznych [1].

HYDROXYAPATITE COATINGS ON THE CARBON REINFORCED SURFACE OF AISI 316L

A. NIEDZIŁSKA^{1*}, W. MRÓZ², J. GAWROŃSKI¹, A. PUCHALSKA¹,
B. PIETRZYK¹, A. ZYDORCZYK¹, H. SZYMANOWSKI¹

¹ TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ,

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING,
STEFANOWSKIEGO ST. 1/15, 90924 LODZ, POLAND

² MILITARY UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, INSTITUTE OF OPTO-
ELECTRONICS, KALISKIEGO ST. 2, 00908 WARSAW, POLAND

* E-MAIL: NIEAGATA@GMAIL.COM

Abstract

In recent years one may observe a constant increase in the number of implantations of medical implants the main objective of which is the replacement of damaged organs due to an illness or injury (hip or knee joint prostheses, etc.). This is connected with the introduction of a large number of metals to the organisms of patients. Furthermore, the patients are exposed to the activity of those metals in their organisms. In the laboratories worldwide there are carried out the investigations aimed at reducing this detrimental influence on the health of the patients.

In the study the preliminary research into the production of a new carbon-hydroxyapatite composite on metal substrates in medicine is presented. The crucial role of such a composite is to limit the phenomenon of metallosis in the organism of the patient and to enhance its mechanical properties.

Keywords: hydroxyapatite, carbon layer, medical implants

[Engineering of Biomaterials, 85, (2009), 23-28]

Introduction

Specific conditions in a human organism create very rigid criteria both for metallic materials applied as implants and for coatings generated on their surface.

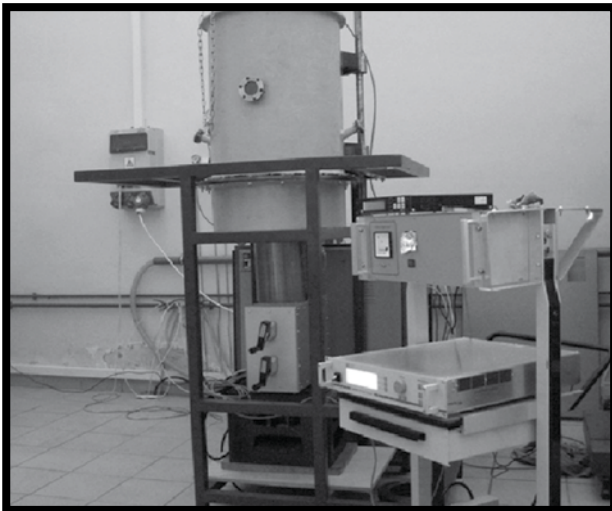
Good biocompatibility, high adhesion to the substrate, resistance to corrosion are only selected requirements allowing to apply a given biomaterial to implantology. Due to their satisfactory mechanical properties metallic implants produced from stainless steel AISI 316L or titanium alloy Ti6Al4V are used. It must be underlined that those biomaterials serve as a substrate to produce myelogenous needles, bone plates, screws and nuts, bone wires and endo-prostheses. Such prostheses are frequently coated with bioceramics. Bioceramic coatings are a perfect barrier to metal ions whereby the products of corrosion of the metallic implant do not penetrate into the surrounding tissues. In the study the Authors combine good mechanical properties of the substrate, in this case – stainless steel AISI 316L, widely applied to implants, with the advantages of carbon and hydroxyapatite coatings. Carbon coatings used in medicine constitute a very interesting material due to their biological and mechanical properties. It must be highlighted that such films are characterized by a high degree of biocompatibility and bioinertness stemming from the lack of immunological response of an organism to the implant with carbon coating [3]. Furthermore, such films contribute to an increase of the resistance to corrosion of metallic implants [1].

Właściwości warstw węglowych zależą od sposobu ich wytwarzania. Niesie to za sobą problemy z ujednoczeniem opisu warstw o poszczególnych cechach. Wykazano istotne różnice we właściwościach mechanicznych warstw, zależne od metody ich wytwarzania oraz różnorodności parametrów. Warunki nanoszenia tego typu warstw kształtują ich strukturę, a zatem mają także wpływ na właściwości fizykochemiczne powierzchni implantu [2].

Biozgodność implantów metalicznych podwyższyć można znacząco, z uwagi na biokompatybilność i chemiczne podobieństwo do naturalnej kości ludzkiej, przez wytworzenie na ich powierzchni cienkiej warstwy hydroksyapatytowej. Istnieje jednak poważny problem z przyleganiem tych warstw do powierzchni implantu. Rozwiązaniem problemu zastosowanym przez autorów jest naniesienie warstwy węglowej jako przejściowej pomiędzy metalicznym podłożem a hydroksyapatytem. Zdaniem autorów warstwa węglowa poprawi zarówno adhezję wytwarzanego kompozytu, jak i ograniczy powstawanie filmów bakteryjnych [4].

Modyfikacja podłoża warstwą węglową

Pierwszym etapem badań była modyfikacja powierzchni stali AISI 316L poprzez wytworzenie warstw węglowych na jej powierzchni. Właściwości warstw węglowych – warstw NCD (z ang. nanocrystalline diamond) zostały zoptymalizowane w ten sposób, aby mogły one z jednej strony stanowić barierę ochronną, zabezpieczającą przed przedostawaniem się jonów metali na zewnątrz, a z drugiej strony stanowić warstwę pośrednią pomiędzy powierzchnią metalową a warstwą hydroksyapatytu, decydując w ten sposób o adhezji do podłoża i innych właściwościach mechanicznych całego kompozytu. Przed procesami plazmowymi powierzchnie próbek z przedstawionego materiału poddano szlifowaniu na papierach ściernych, polerowaniu z wykorzystaniem past diamentowych oraz dokładnemu czyszczeniu w myjce ultradźwiękowej. Do badań wykorzystano system RF PACVD - *radio frequency plasma assisted chemical vapour deposition* (RYS. 1), umożliwiający dokładne sterowanie ujemnym potencjałem autopolaryzacji, mieszaniną gazów doprowadzanych do procesu oraz ciśnieniem podczas wyładowań częstotliwości radiowej 13,56 MHz. Optymalizacja procesów plazmo-chemicznych obejmowała każdy z trzech przeprowadzanych etapów wytwarzania warstw NCD (TABELA 1).



RYS. 1. Widok urządzenia do wytwarzania warstw węglowych metodą RF PACVD.
FIG. 1. The picture shows the apparatus for deposition of carbon coatings by RF PACVD method.

The properties of carbon coatings heavily depend on the way of their production. This is connected with the obstacles encountered when one wishes to standardize the description of films of selected features. The discernable differences were displayed in the mechanical properties of films, depending on the method of their production and variety of parameters. The conditions of deposition of such coatings shape their structure and, hence, have an influence on the physico-chemical properties of the surface of the implant [2].

It must be added that biocompatibility of implants may be substantially increased, due to the biological and chemical similarity to natural human bone, on the way of deposition of thin hydroxyapatite film on their surface. Nonetheless, one encounters a serious drawback with the adhesion of those films to the surface of the implant. One of the reasons for this may be bad quality of the film and microbial growth at the interface: the substrate – hydroxyapatite. The solution to this problem applied by the Authors is deposition of carbon coating as the intermediate film between a metallic substrate and hydroxyapatite. From the authors' point of view, carbon coating will improve the adhesion of the generated composite and will limit the occurrence of bacterial films [4].

Modification of the substrate with a carbon film

The first stage of investigations was the modification of the AISI steel by formation of carbon films on its surface. The properties of carbon coatings – Nanocrystalline Diamond Coatings (NCD) were optimized in such a way that, on one hand, they could constitute a protective barrier against metal ion penetration to the external environment and, on the other hand, they could constitute an interface between a metallic surface and hydroxyapatite film. This allowed one to decide about the adhesion to the substrate and other mechanical properties of the composite. Prior to plasma processes, the surfaces of the samples were grinded with abrasive paper, polished using diamond paste and cleaned in an ultrasonic washer. To carry out the investigations, the Radio Frequency Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition (FIG. 1) was applied and it enabled to accurately monitor a negative autopolarization potential, a mixture of gases supplied to the process and the pressure in the course of radio frequency discharge of 13.56 MHz. The optimization of the plasma-chemical processes encompassed each of three stages of the formation of NCD coatings (TABLE 1). One of them (etching) was aimed at cleaning of the sample located in a working chamber and increasing of its temperature which would enhance the adhesion of the layer. The second stage (formation) was comprised of deposition of NCD coatings on the substrate made of AISI 316L steel. The stage, called the process of production, is based on the methane decomposition in high frequency plasma under the pressure of 20-400 Pa, widely described in the subject literature [5-7].

TABELA 1. Parametry procesu wytwarzania warstw NCD na stali medycznej AISI 316L.
TABLE 1. Parameters of the process of generation of NCD coatings on medical steel AISI 316L.

	Potencjał Potential [V]	Czas Time [min]	Rodzaj gazów Type of gases
Trawienie / Etching	1200	15	Ar
Nanoszenie / Deposition	900	10	CH ₄
Terminacja / Termination	-	7/14	O ₂ lub H ₂

Pierwszy z nich (trawienie) miał za zadanie oczyścić ostatecznie próbkę umieszczoną w komorze roboczej oraz podnieść jej temperaturę, co wpłynie na poprawę adhezji warstwy. Drugi etap (wytwarzanie) obejmował nanoszenie warstw NCD na podłoże ze stali AISI 316L. Etap ten, nazwany procesem wytwarzania, opiera się na rozkładzie metanu w plazmie wysokiej częstotliwości przy ciśnieniu rzędu 20-400 Pa, szeroko opisywanym w literaturze [5-7]. Ostatni etap – terminacji zmodyfikowanej powierzchni został wykorzystany w przeprowadzanych badaniach w celu otrzymywania struktur o wymaganym kącie zwilżania. Umożliwić miał on opracowanie technologii do wytwarzania warstw NCD o sterowanych od hydrofilowych do hydrofobowych właściwościach powierzchni.

Przykładową topografię powierzchni stali AISI 316L po procesie modyfikacji warstwą NCD pokazano na RYS. 2. Pokrycia charakteryzowały się zwartą strukturą o wielkościach ziaren od kilkunastu do kilkudziesięciu nanometrów, średnia chropowatość (R_a) powierzchni wytworzonych warstw wynosiła 5 nm. Wytworzone warstwy posiadały grubości do 150 nm i charakteryzowały się przyczepnością do podłoża, siła delaminacji wynosiła około 80 mN (co odpowiada adhezji 38 GPa) oraz kątem zwilżalności w zakresie od 40 do 110° (w zależności od zastosowanego do terminacji gazu).

Wytwarzanie warstw hydroksyapatytowych na zmodyfikowanym podłożu

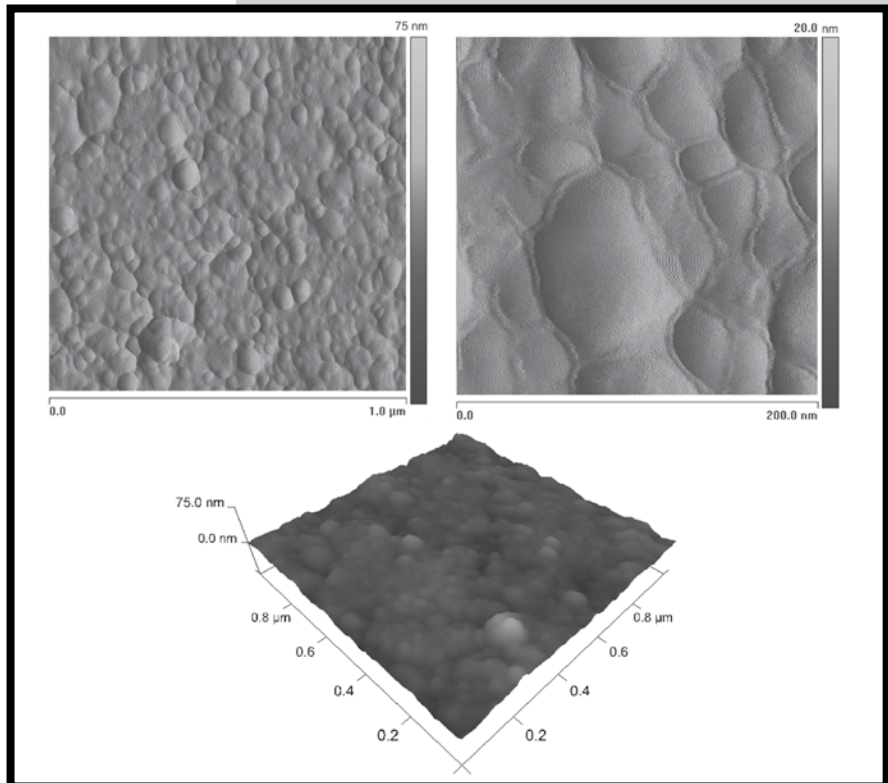
Warstwy hydroksyapatytowe wytwarzane były trzema metodami:

- Zol-żel
- CVD/PVD
- PLD

Wytwarzanie warstw hydroksyapatytowych metodą zol-żel

Pierwszą z zastosowanych technologii była metoda zol-żel. Ogólny schemat otrzymywania powłok hydroksyapatytowych metodą zol-żel przedstawiono na RYS. 3.

Powłoki HAp były wytwarzane z rozpuszczonych w alkoholu etylowym dwóch prekursorów - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_4$ jak opisano w [8]. Po naniesieniu warstwy na podłoże stali AISI 316L + NCD, wygrzewano ją w temp. 500°C przez 5 min. Następnie kompozyt spiekano w temperaturze 500°C albo 700°C w czasie 15 min. Proces nakładania i wygrzewania powtarzano od 1 do 3 razy w celu otrzymania odpowiedniej grubości warstwy hydroksyapatytu. Jednowarstwowa powłoka zol-żelowa miała grubość około 300-350 nm. Na RYS. 4 przedstawiono przykładową topografię powierzchni kompozytu warstwa węglowa/HAp wytworzonego metodą zol-żel. Uzyskany w ten sposób kompozyt posiada budowę z klasterami o średnicy od kilkunastu do kilkudziesięciu nm. Uzyskana powierzchnia posiadała chropowatość około dwóch razy większą (ok. 10 nm) od chropowatości warstw NCD.



RYS. 2. Obraz AFM wytworzonych warstw NCD.

FIG. 2. The AFM picture of the deposited NCD coatings.

The last stage – the termination of the modified surfaces – was used in the investigations with the aim to obtain the structures of the required wettability angle. This was to enable the development of the technology of NCD coatings generation of the controlled from hydrophilic to hydrophobic properties of the surface.

The example steel AISI 316 L surface topography after the process of modification with NCD coating is shown in FIG. 2. The depositions were characterized by a compact structure of grains of a dozen to tens of nanometers, the mean roughness of the surface of the coatings under scrutiny attaining the value of 5 nm. The deposited and optimized films were of thickness to 150 nm and characterized by the adhesion to the substrate, the strength of delamination was equal to 80 mN (which is equivalent to the adhesion of 38 GPa) and the wettability angle attained the values in the range of 40 to 110° (depending on the applied gas termination).

Hydroxyapatite coatings deposition on the modified substrate

The HAp films were deposited using three methods:

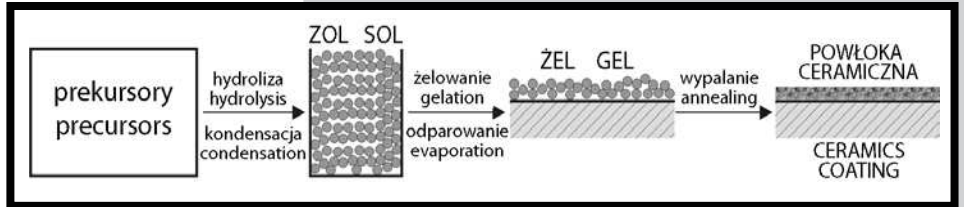
- Sol-gel
- CVD/PVD
- PLD

Hydroxyapatite coatings deposition by a sol-gel method

The first applied technology was a sol-gel method. The general scheme of obtaining of hydroxyapatite films by a sol-gel method is presented in FIG. 3.

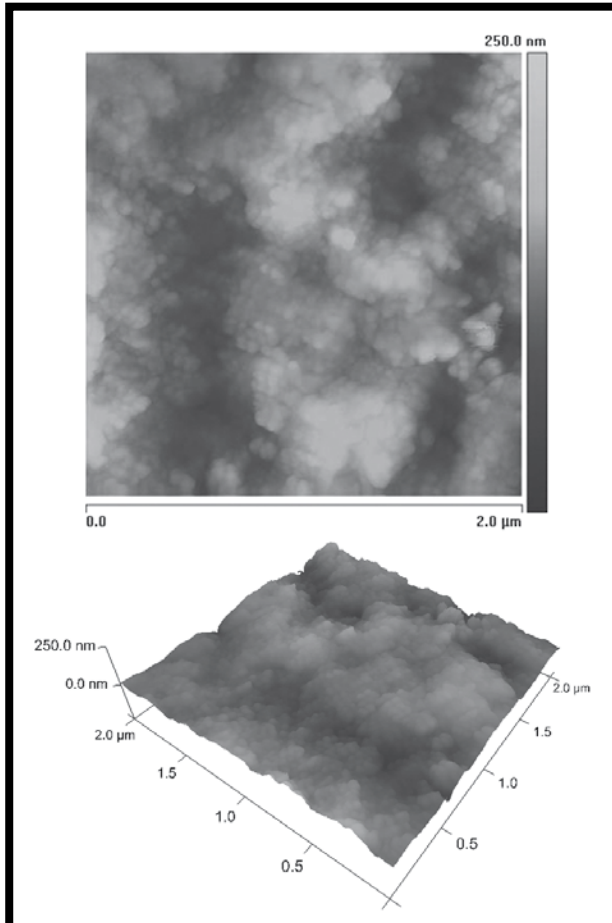
The HAp films were formed from two precursors dissolved in ethyl alcohol - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_4$ as evidenced in [8]. After the deposition of the coating on the AISI 316L substrate + NCD, it was annealed at the temperature of 500°C for 5 minutes.

Przeprowadzone badania przelomów warstw CaP/NCD pozwoliły na oszacowanie stosunku molo-wego Ca/P, który w tym przypadku kształtował się około 2. Siła delaminacji wytworzonego kompozytu na stalowym podłożu mierzona za pomocą nanoindentera wynosiła około 70 mN, nie wykazując tendencji do rozwarstwiania.



RYS. 3. Schemat otrzymywania powłok metodą żel-żel.

FIG. 3. Scheme of obtaining of HAp coatings by a sol-gel method.



RYS. 4. Topografia powierzchni warstwy kompozytowej HAp naniesionej na podłożu stal AISI 316L + NCD metodą żel-żel.

FIG. 4. Topography of the surface of HAp composite film deposited on the surface of AISI 316 L steel + NCD by a sol-gel method.

Wytwarzanie warstw hydroksyapatytowych metodą PACVD/PVD

Następnie podjęto wstępną próbę opracowania technologii wytwarzania warstw hydroksyapatytowych metodą łączącą technologię plazmochemiczną inicjowaną częstotliwością radiową 13.56 MHz (PACVD) oraz technologię termicznego rozparowywania (PVD). Taka łączona metoda wynika z braku lotnych prekursorów wapnia. Aby wytworzyć powłokę fosforanu wapnia na drodze procesów chemicznych wspomaganym plazmą niskotemperaturową (PA CVD) potrzebne są prekursorzy zawierające fosfor i wapń. Jako prekursor zawierający fosfor został wybrany fosforan trójmetylowy. Jego prężność pary jest na tyle niska, że wprowadzenie go do reaktora w postaci par nie sprawia kłopotów technicznych. Odpowiednie stężenie par wapnia uzyskano poprzez termiczne rozpylenie tego metalu.

Subsequently, the composite was annealed at the temperature of 500°C or 700°C for 15 minutes. The process of deposition and annealing was repeated once to three times so as to obtain an appropriate thickness of HAp film. One – film sol-gel coating was of thickness of 300-350 nm. In FIG. 4 one may observe the representative surface topography of the composite carbon film/HAp created using a sol-gel method. The composite under scrutiny exhibits a porous structure with clusters of diameter of dozen to tens of nanometers. The obtained film displays roughness being two times greater (circa 10 nm) than the roughness of NCD coatings. The research into the fractures of CaP/NCD films allowed one to estimate a molar ratio Ca/P which, in this case, attained the value of about 2. The composite was of adhesion to the steel substrate of about 70 mN, not displaying any tendency to delaminate. The strength of delamination of the generated composite on the steel substrate measured using the nanoindenter was equal to 70 mN and it did not display any tendency to delaminate.

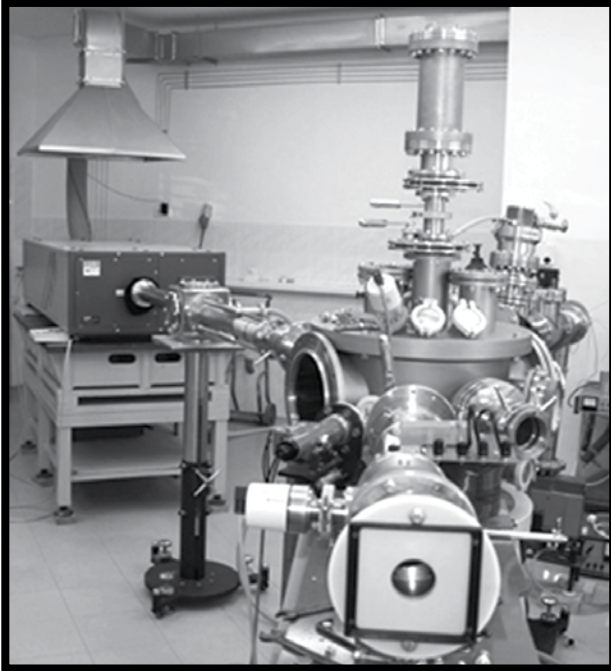
Formation of hydroxyapatite films by CVD/PVD method

Next, a preliminary attempt was made to develop the technology of generation of the HAP coatings using the method combining the PACVD method at the frequency of 13.56 MHz and the PVD method. Such a combination stemmed from the lack of volatile calcium precursors. In order to generate the coating of calcium phosphate on the way of plasma assisted chemical vapour deposition (PA CVD) it is necessary to apply the precursors consisting of calcium and phosphorus. As a precursor containing phosphorus tri-methyl-phosphate was chosen. Its vapour pressure is so low that supplying it to the reactor does not cause any technical problems. The appropriate concentration of calcium vapours was obtained on the way of thermal sputtering of this metal. The control of the current flowing through the heating element allows one to change the quantities of calcium vapours in the reaction mixture. In such a mixture of calcium vapours and of precursor vapours containing phosphorus one may observe the chemical reactions triggered by low temperature plasma. In consequence, there is generated a thin hydroxyapatite film. The change of molar ratio of calcium vapour to the phosphate precursor enables one to control the ratio of Ca/P in a coating.

Using the aforementioned method it was possible to obtain the coatings of the molar Ca/P ratio in the range of 1.6-4.3. Nonetheless, the method requires further optimizing investigations due to the fact that the obtained coatings were frequently inhomogenous and displayed low adhesion to the substrate.

Hydroxyapatite coatings generation by a PLD method

To carry out the third attempt of the generation of hydroxyapatite – carbon composite - a PLD method was applied (Pulse Laser Deposition). The experimental stand for the production of the films using the aforementioned method is shown in FIG. 5. With the application of that method the attempts were made to generate the HAp of thickness 500 nm on the substrate made of AISI 316L steel + NCD.



RYS. 5. Widok stanowiska do nanoszenia warstw HAP metodą PLD.

FIG. 5. The picture shows the research stand for HAP deposition using a PLD method.

Kontrola prądu płynącego przez element grzewczy umożliwia zmiany ilości par wapnia w mieszaninie reakcyjnej. W tak otrzymanej mieszaninie par wapnia oraz par prekursora zawierającego fosfor zachodzą reakcje chemiczne inicjowane plazmą niskotemperaturową. W ich wyniku powstaje cienka powłoka hydroksyapatytu. Zmiana stosunku par wapnia do par prekursora fosforowego umożliwiała sterowanie stosunkiem Ca/P w powłoce.

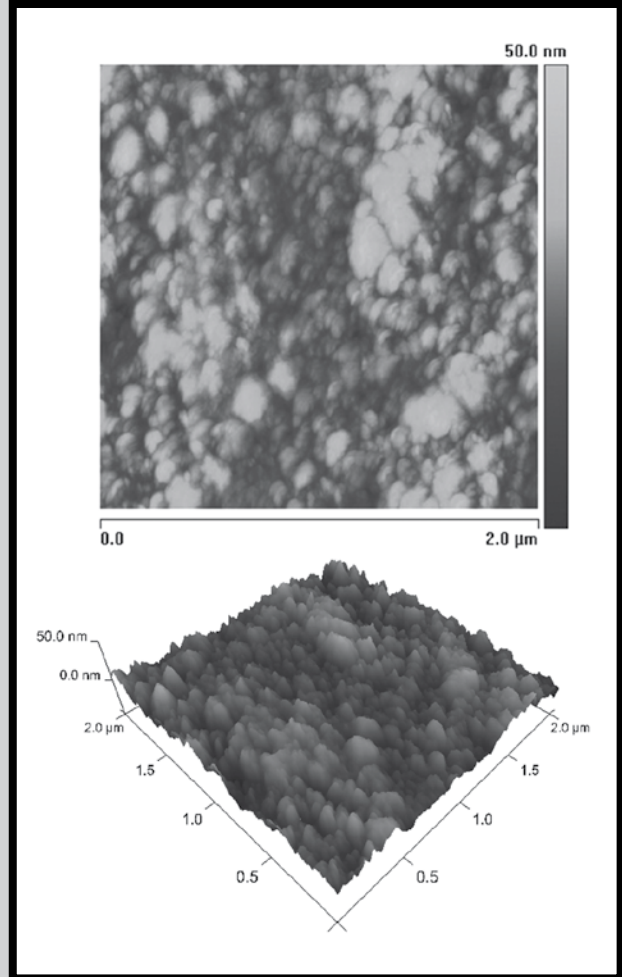
Opisaną metodą udało się otrzymać powłoki o stosunku Ca/P w zakresie 1.6-4.3. Metoda ta wymaga jednak dalszych badań optymalizacyjnych gdyż często otrzymane powłoki były niejednorodne oraz wykazywały niską adhezję do podłoża.

Wytwarzanie warstw hydroksyapatytowych metodą PLD

Do trzeciej próby wytworzenia kompozytu węglowo-hydroksyapatytowego użyto metody PLD (Pulse Laser Deposition). Stanowisko do wytwarzania warstw wspomnianą metodą przedstawiono na RYS. 5. Z wykorzystaniem tej metody podjęto próby wytworzenia HAP o grubościach około 500 nm na podłożu stali AISI 316L z warstwą NCD.

Uzyskane za pomocą techniki PLD warstwy hydroksyapatytowe na podłożu stali AISI 316L modyfikowanej NCD posiadały krystaliczną strukturę o wielkościach kryształitów rzędu kilkudziesięciu nm, grubość około 500 nm, a uzyskana powierzchnia posiadała chropowatość, podobnie jak przy metodzie zol-żel około dwóch razy większą (R_a około 13 nm) od chropowatości warstw NCD. Przykładową topografię pokazano na RYS. 6.

Podobnie jak przy kompozytach wytworzonych wcześniej opisanymi metodami, określono stosunek molowy Ca/P w hydroksyapatycie i zmienia się on od wartości 1,63 blisko powierzchni do około 1,73 wewnątrz warstwy HAP, jest on więc bardzo zbliżony do stechiometrycznego (1,67). Jedynie blisko powierzchni rozdziału HAP/NCD, wyznaczony stosunek Ca/P osiągał wartości bliskie 2, ale może być to związane z reakcjami międzyfazowymi np.: węgla i hydroksyapatytu. Badania przyczepności wykazały, że adhezja kompozytów jest na poziomie 60-80 mN.



RYS. 6. Topografia powierzchni warstwy kompozytovej HAP naniesionej na podłożu stal AISI 316L +NCD metodą PLD.

FIG. 6. Topography of the composite HAp surface deposited on the substrate AISI 316L + NCD using a PLD method.

The obtained HAP films by a PLD method on the AISI 316L steel substrate modified by NCD possessed a crystalline structure of the size of crystallites of tens of nanometers, the thickness of 500 nm and the obtained surface was of roughness being, analogously to a sol-gel method, two times greater (R_a equal to 13 nm) than the roughness of NCD films. The representative topography of the surface is presented in FIG. 6.

Similarly to the former composites, a molar ratio of Ca/P was determined in hydroxyapatite and it changes from 1.63 near the surface to 1.73 inside the HAP film. Hence, one may conclude that it attains the values very close to a stoichiometric ratio (1.67). Nevertheless, it is near to the separation area of the surface of HAP/NCD where the determined ratio of Ca/P attained the values close to 2. This phenomenon may be connected with the interface reactions, for example, carbon and hydroxyapatite. The investigations of adhesion indicated that the adhesion of the composites is at the level of 60-80 mN.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania nad połączeniem różnych technologii wytwarzania nowych warstw kompozytowych węglowo-hydroksyapatytowych wykazały, że słuszną okazała się koncepcja ich zastosowania do poprawy właściwości fizykochemicznych. Sterowanie właściwościami powierzchniowymi warstwy NCD pozwala na optymalne przygotowanie podłoża pod kątem dalszego stosowania pod warstwy hydroksyapatytowe. Wytworzone kompozyty przy pomocy wszystkich metod wykazały wzrost przyczepności hydroksyapatytu do podłoża stalowego (z zakresu 10-20 mN do nawet 80 mN), możliwość sterowania ich grubościami i składem stechiometrycznym. Przeprowadzone badania mają charakter rozwojowy i duże znaczenie poznawcze i naukowe, mogą one stanowić odpowiedź na coraz wyższe wymagania stawiane powłokom stosowanym w medycynie. Obecnie prace te będą realizowane w ramach projektu międzynarodowego, a ich celem będzie opracowanie i wdrożenie szczegółów technologii nowej kompozytowej warstwy ceramicznej do produkcji implantów medycznych.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2005-2008 jako projekt badawczy nr PBZ-MIN-012/T08/03.

Conclusions

The investigations carried out to combine different technologies of the generation of new composite carbon-HAp coatings demonstrated that the conception of their application to the enhancement of their physico-chemical properties is valid. The control of the surface properties of NCD film allows one to optimally prepare the substrate for further application under HAp coatings. The generated composites with the help of all the methods demonstrated that there occurred an increase in adhesion of HAp to the steel substrate (in the range of 10-20 mN to 80 mN) and the possibility of control of their thicknesses and stoichiometric composition. Analogously, the preliminary biological investigations prove that the direction of the research, methods are aimed at displaying a developmental character. The investigations under scrutiny are of developmental character and great cognitive and scientific value. They may constitute an answer to the increasing requirements concerning the coatings in medicine. At present, the examinations under scrutiny will be carried out in the frames of an international project and their aim will be to develop and implement the details of a new technology of a ceramic composite film to produce medical implants.

Acknowledgement

Examinations were financed by Polish Ministry of Science and Higher Education), project No. PBZ-MIN-012/T08/03.

Piśmiennictwo

- [1] R.J. Narayan: Nanostructured diamondlike carbon thin films for medical applications, *Mat. Sci. Eng. C* 25 (2005) 405-416.
- [2] E. Mitura, A. Niedzielska, P. Niedzielski, L. Klimek, A. Rylski, S. Mitura, J. Moll, W. Pietrzykowski: The properties of carbon layers deposited onto titanium substrates, *Diamond and Related Materials* 5 (1996) 998-1001.
- [3] K. Mitura, P. Niedzielski, G. Bartosz, J. Moll, B. Walkowiak, Z. Pawłowska, P. Louda, M. Kieć-Świerczyńska, S. Mitura: Interactions between carbon coatings and tissue, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 2117-2123S.
- [4] W. Jakubowski, G. Bartosz, P. Niedzielski, W. Szymański, B. Walkowiak: „Nanocrystalline diamond surface is resistant to bacterial colonization”; *Diamond and Related Materials*, 13 (2004) 1059.

References

- [5] S. Mitura, E. Mitura, A. Mitura: Manufacture of amorphous carbon layers by r.f. dense plasma CVD, *Diamond and Related Materials* 4 (1995) 302-303.
- [6] S. Mitura, A. Mitura, P. Niedzielski, P. Couvrat: Nanocrystalline diamond coating, *Nanotechnology in Materials Science*, Pergamon Press, Elsevier 2000, 2165-2176.
- [7] W. Kulisch, C. Popov, H. Rauscher, L. Sirghi, T. Sasaki, S. Bliznakov, F. Rossi: Investigation of the nucleation and growth mechanisms of nanocrystalline diamond/amorphous carbon nanocomposite films. *Diamond and Related Materials* 17, Issue: 7-10, (2008), 1116-1121.
- [8] B. Pietrzyk: Powłoki wapniowo-fosforowe wytwarzane metodą zol-żel, *Inżynieria Materiałowa* 6 (166), (2008), 664-666.