

stal medyczna pokryta NCD, stop tytanu pokryty NCD, stop tytanu i TiN. Uzyskane wyniki wskazują na możliwość selekcji biomateriałów pod kątem potrzeb adhezji komórek śródbłonna.

Celem tych badań było również oszacowanie skali zmian w ekspresji białek w komórkach śródbłonna hodowanych w obecności biomateriałów. Rozdziały białek wykonane z użyciem elektroforezy dwukierunkowej, wykazały istnienie różnic w profilach białkowych komórek śródbłonna hodowanych w kontakcie z biomateriałami lub bez takiego kontaktu (RYS. 3).

Zarówno w przypadku komórek inkubowanych przez 24 godziny w obecności stali medycznej, jak i w obecności NCD, w obrazie białkowym obserwuje się ekspresję dodatkowych, w stosunku do kontroli, białek (obszary zakreślone na RYS. 3). Zmiany w ekspresji niektórych genów obserwowali Carinci ze współpracownikami [4]. Wykazali oni istotne obniżenie ekspresji wielu genów w osteoblastach mających kontakt z implantami tytanowymi. Różnice w odpowiedzi poszczególnych typów komórek na kontakt z materiałem implantu skłaniają do uwagi i dalszych badań. Chociaż kontakt komórek śródbłonna z NCD prowadzi do ekspresji dodatkowych białek w stosunku do kontroli, to jednak kontakt ze stalą medyczną powodował większe zmiany w profilu białkowym. Kolejnym, interesującym etapem naszych poszukiwań będzie próba identyfikacji białek, których ekspresja ulega zmianie pod wpływem kontaktu z biomateriałami.

Podziękowania

Praca powstała dzięki współpracy Centrum Doskonałości MolMed oraz Centrum Doskonałości NANODIAM, finansowanych z funduszy Unii Europejskiej.

BADANIA WARSTW WĘGLOWYCH WYTWORZONYCH NA STOPACH MAGNEZU METODĄ PACVD

MARCIN GOŁĄBCZAK*, PATRICE COUVRAT**

*POLITECHNIKA ŁÓDZKA, UL. STEFANOWSKIEGO 1, 90-924 ŁÓDŹ, POLSKA

**ÉCOLE CATHOLIQUE D'ARTS ET MÉTIERS, 40 MONTÉE ST BARTHÉLEMY, 69321 LYON, FRANCJA

Streszczenie

W pracy przedstawiono metodę wytwarzania warstw węglowych na stopie magnezu AZ31 oraz wybrane wyniki badań dotyczące ich właściwości ochronno-dekoracyjnych. Do wytworzenia warstw węglowych zastosowano metodę PACVD (Plasma Activated Chemical Vapour Deposition), polegającą na rozkładzie metanu w plazmie wysokiej częstotliwości. Prezentowane wyniki badań obejmują: identyfikację wytworzonych warstw węglowych na stopie magnezu, ocenę mikroskopową powierzchni tych warstw oraz testy ich odporności korozyjnej.

the authors have shown a number of genes with downregulated expression. The differences in a response of different cells to a contact with implants require an attention and additional research. Although a contact of endothelial cells with NCD coating results in expression of additional proteins, when compared to the control (not treated cells), an use of medical steel produces still much more changes in the protein pattern. The next, very interesting, stage of our study will be devoted to an identification of proteins subjected to changes in expression after the contact with different biomaterials.

Acknowledgements

This work has been carried out in a cooperation between Centre of Excellence MolMed and Centre of Excellence NANODIAM, both financed by the EU.

Piśmiennictwo

- [1] Edgell CJ, McDonald CC, Graham JB: Permanent cell line expressing factor VIII related antigen established by hybridization. Proc Natl Acad Sci USA; 80, (1983), 3734-3737.
- [2] O'Farrell PH: High resolution two-dimensional electrophoresis of proteins. J. Biol. Chem., 250, (1975), 4007-4021.
- [3] Berkelman T. et al. 2D Electrophoresis. Principles and Methods. Amersham Biosciences, 1998.
- [4] Carinci F. et al. Analysis of osteoblast-like MG63 cells' response to a rough implant surface by means of DNA microarray. J Oral Implantol. 2003, 29(5), 215-20.

References

INVESTIGATIONS OF CARBON LAYERS MANUFACTURED ON MAGNESIUM ALLOYS USING PACVD METHOD

MARCIN GOŁĄBCZAK*, PATRICE COUVRAT**

*TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ, STEFANOWSKIEGO 1, 90-924 LODZ, POLAND

**ÉCOLE CATHOLIQUE D'ARTS ET MÉTIERS, 40 MONTÉE ST BARTHÉLEMY, 69321 LYON, FRANCE

Abstract

In the paper the method of manufacturing of carbon layers on A31 magnesium alloy and selected results concerning their decorative and protective properties have been presented. For manufacturing of carbon layers the Plasma Activated Chemical Vapour Deposition method has been applied. The idea of this technology has consisted in the process of excite of dense plasma in methane in a radio frequency field 13,56 MHz at a gas pressure 10-20Pa. Presented investigation results has included: identification of carbon layers manufactured on magnesium alloy, their

Słowa kluczowe: stopy magnezu, metoda PACVD, warstwy węglowe, odporność korozyjna [Inżynieria Biomateriałów, 43-44, (2005), 24-28]

Wprowadzenie

Magnez jest ósmym pod względem zasobności metalem występującym w przyrodzie. Zasoby magnezu szacuje się na około 1,93% masy skorupy ziemskiej i 0,13% masy oceanów [1, 2]. Należy on do grupy metali ultralekkich ($1,75 \text{ g/cm}^3$) i w połączeniu z innymi metalami (np.: aluminium, cynk, mangan) tworzy stopy, które są bardzo atrakcyjnym materiałem konstrukcyjnym znajdującym szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu, gdzie redukcja masy ma zasadnicze znaczenie [1, 2, 4]. Przykładowymi obszarami zastosowania stopów magnezu są: przemysł lotniczy, kosmiczny, motoryzacyjny, elektroniczny, produkcja sprzętu sportowego itd. Podejmowane są również próby wykorzystania stopów magnezu w medycynie do wytwarzania implantów. Stopy magnezu wykazują jednakże małą odporność na zużycie i działanie czynników korozyjnych, zakłócają pole elektromagnetyczne oraz są mało odporne na wysoką temperaturę, co w istotnym stopniu ogranicza ich stosowalność [1, 4]. Wyeliminowanie tych wad jest uwarunkowane wytworzeniem na ich powierzchni specjalnych warstw tworzących bariery ochronne. Istotnym wymaganiem użytkowym warstw ochronnych na stopach magnezu są także ich walory dekoracyjne.

W pracy zaprezentowano metodę PACVD (Plasma Activated Chemical Vapour Deposition) zastosowaną do wytwarzania warstw węglowych na stopie magnezu AZ31 oraz podano przykładowe wyniki badań, dotyczące oceny właściwości użytkowych warstw węglowych, które wykonano w École Catholique d'Arts et Métiers (ECAM) - Lyon, w laboratorium materiałoznawstwa, pod merytoryczną opieką profesora Patrice Couvrat [2].

Celem prezentowanych wyników badań była identyfikacja i pomiar grubości wytworzonych warstw węglowych oraz ocena ich odporności korozyjnej na podstawie pomiarów potencjostatycznych [2].

Metoda i warunki badań

Warstwy węglowe na stopach magnezu AZ31 wytwarzano metodą PACVD, polegającą na rozkładzie metanu w plazmie wysokiej częstotliwości 13,56 MHz, uzyskiwanym przy ciśnieniu 10-20 Pa [2, 3]. Do wytwarzania warstw węglowych zastosowano stanowisko badawcze, którego głównymi zespołami są: reaktor plazmowy, elektroda wysokiej częstotliwości, układ próżniowy, układ dozowania gazu oraz układ pomiarowo-sterujący.

Do badań użyto próbek o wymiarach o $50 \times 4 \text{ mm}$ wyciętych z pręta ze stopu magnezu AZ31 hp (dostarczonego przez firmę WEBER METAUX - Francja). Proces przygotowania próbek obejmował trzy etapy. Pierwszy etap polegał na wstępnym polerowaniu próbek na polerce Presi P-255 S firmy Mecapol, z użyciem wodnych papierów ściernych Buehler P 600 SiC (o ziarnistości $35 \mu\text{m}$) i P 1200 SiC (o ziarnistości $15 \mu\text{m}$). Drugi etap polegał na dokładnym polerowaniu próbek na polerce Presi Mecapol 2B, wyposażonej w tarcze polerskie Presi HS blue o bardzo małej ziarnistości ścierniwa ($6 \mu\text{m}$) i tarcze polerskie Presi TFR (o ziarnistości 1 mm) oraz w obecności diamentowych past polerskich Presi LD 33 (o ziarnistości $6 \mu\text{m}$ i $1 \mu\text{m}$). Końcowym etapem przygotowania próbek było ich oczyszczenie w myjce ultradźwiękowej w obecności alkoholu etylowego. Powierzchnia próbek po tym końcowym etapie miała lustrza-

microscopic estimation and corrosion resistance.

Key words: magnesium alloys, PACVD method, carbon layers, corrosion resistance [Engineering of Biomaterials, 43-44, (2005), 24-28]

25

Introduction

Magnesium is the 8th most abundant element on the earth making up approximately 1.93% by mass of the earth's crust and 0.13% by mass of the oceans. It is ultralight metal with density of 1.75 g/cm^3 and together with other metals (e.g.: aluminum, zinc, manganese) forms alloys which are very attractive constructional material. In particular its high strength makes it an ideal metal for automotive applications, electronics and production of sporting goods, where weight reduction is of significant concern. Magnesium has even been suggested for use as an implant metal due to its low weight and inherent biocompatibility. Unfortunately, magnesium alloys have a number of undesirable properties including poor corrosion and wear resistance, bad influence on magnetic field and low resistance on high temperature that have hindered their widespread use in many applications [1, 4]. One of the most effective ways to avoid all these disadvantages is to coat the base material. Coatings can protect a substrate by providing a barrier between the metal and its environment. Also decorative quality is a substantial useful requirement of protective layers manufactured on magnesium alloys.

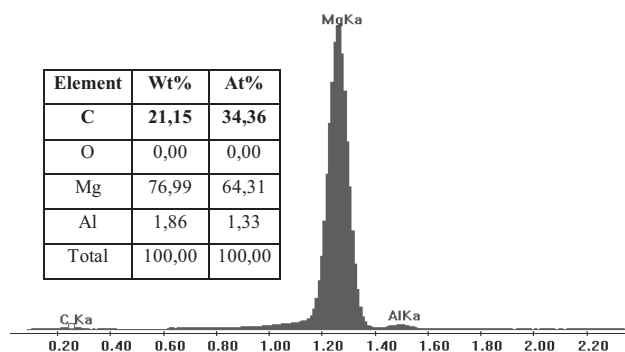
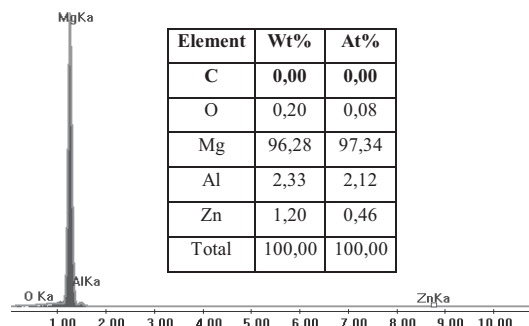
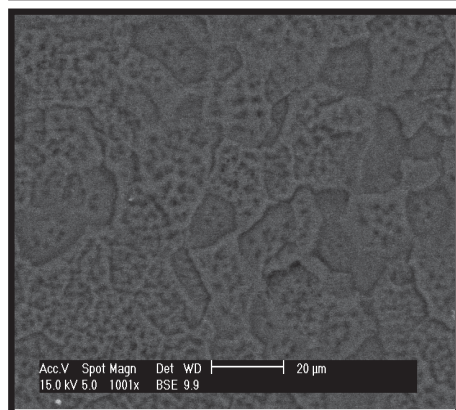
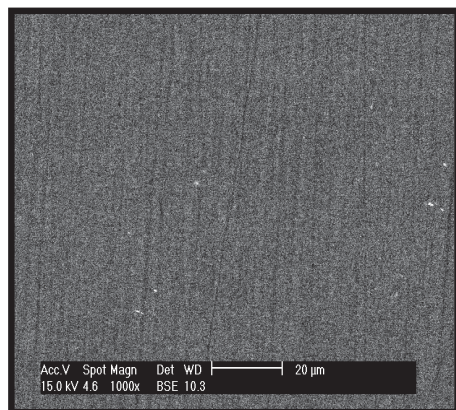
In the paper the Plasma Activated Chemical Vapour Deposition (PACVD) method used for manufacturing of carbon layers on AZ31 magnesium alloy and exemplary investigation results concerning assessment of operational properties of carbon layers obtained in École Catholique d'Arts et Métiers (ECAM) - Lyon-France have been presented [2].

The aim of presented investigation results was especially identification and measurement of thickness of manufactured carbon layers and assessment of their corrosion resistance basing on potentiostatic tests [2].

Method and investigation conditions

For manufacturing of carbon layers the Plasma Activated Chemical Vapour Deposition (PACVD) method has been used. The idea of this technology has consisted in the process of excite of dense plasma in methane in a radio frequency field 13.56 MHz at a gas pressure 10-20 Pa [2, 3]. The PACVD device consists of plasma reactor, high frequency electrode, vacuum system, gas batching system, cooling system and control system.

For investigations samples size o $50 \times 4 \text{ mm}$ cut from the high purity AZ31 magnesium alloy bar, delivered by firm WEBER METAUX - France have been used. Preparation process of surfaces of AZ31 magnesium alloy samples has included three stages. First stage has consisted in initial polishing of the samples on polishing machine Mecapol Presi P-255 S, using water abrasive papers Buehler P 600 (SiC $35 \mu\text{m}$) and P 1200 (SiC $15 \mu\text{m}$). Second stage has consisted in precise polishing on polishing machine Mecapol Presi 2B equipped with buffing wheels Presi HS blue ($6 \mu\text{m}$) and Presi TFR (1 mm) and in presence of diamond abrasive compounds Presi LD 33 ($6 \mu\text{m}$ and $1 \mu\text{m}$). In the final stage the samples have been ultrasonically cleaned in presence of ethyl alcohol. The surface of the samples after this final stage has had shining, silver colour, without any



RYS. 1. Porównanie obrazów SEM i wyników analizy rentgenometrycznej próbek ze stopu magnezu AZ31: a) bez warstwy węglowej, b) po wytworzeniu warstwy węglowej.

FIG. 1. Comparison of SEM images and X-ray microanalysis of AZ31 magnesium alloys: a) without carbon layer, b) after manufacturing of carbon layer.

ny, srebrzysty kolor, bez widocznych zarysowań.

Proces wytwarzania warstw węglowych obejmował dwa etapy, z których pierwszy dotyczył jonowego trawienia pokrywanych powierzchni ze stopu magnezu, natomiast drugi wytwarzania warstw węglowych. Poszczególne etapy procesu różnicowano potencjałem elektrody wysokiej częstotliwości oraz czasem trwania procesu [2,3]. W prezentowanej pracy zawarto wyniki badań warstw węglowych, wytworzonych w najkorzystniejszych warunkach procesu PACVD:

- trawienie jonowe: potencjał autopolaryzacji - 850 V, czas trawienia - 5 min, ciśnienie robocze - 10 Pa, przepływ CH_4 - 5 sccm;
- wytwarzanie warstw węglowych: potencjał autopolaryzacji - 800 V, czas nanoszenia - 10 min, ciśnienie robocze - 20 Pa, przepływ CH_4 - 40 sccm.

Wyniki badań

Zakres prezentowanych wyników badań obejmuje: identyfikację wytworzonych warstw węglowych metodą mikroanalizy rentgenowskiej SEM, pomiary grubości warstw węglowych metodą przekroju poprzecznego na mikroskopie skaningowym SEM oraz ocenę odporności korozyjnej warstw węglowych na podstawie pomiarów potencjostatycznych [2].

Przykładowe wyniki, dotyczące identyfikacji powierzch-

visible scratches.

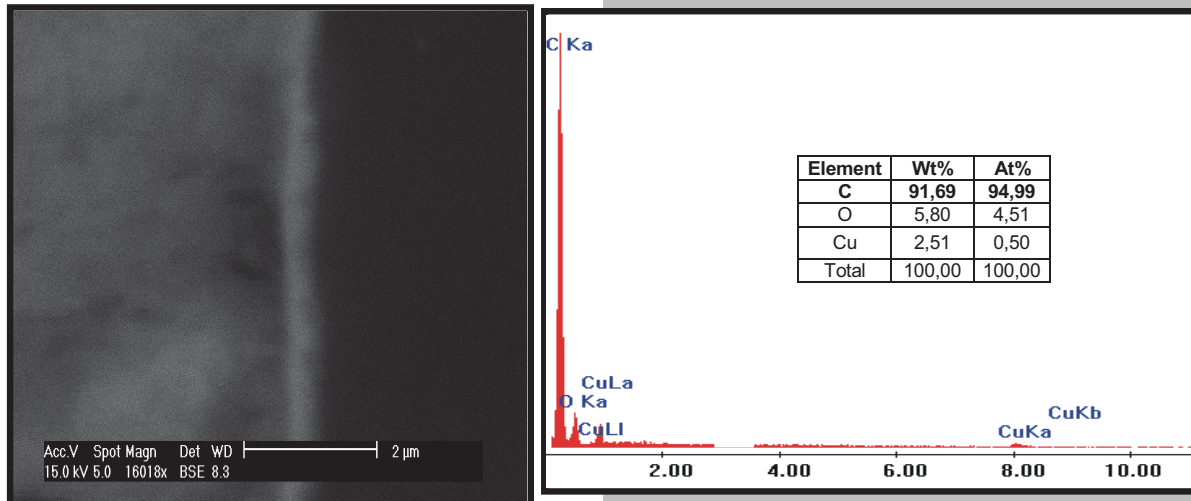
Process of manufacturing of carbon layers has consisted in two stages: ion etching of surfaces of AZ31 magnesium alloy samples and manufacturing of carbon layers. Each stages have been differentiated by self-bias of electrode of high frequency and time of the process [2,3]. In the paper investigation results obtained in the best conditions of PACVD process have been depicted:

- ion etching: self-bias - 850V, time of the process - 5 min, pressure in the reactor - 10 Pa, flow of CH_4 - 5 sccm;
- manufacturing of carbon layers: self-bias - 800 V, time of the process - 10 min, pressure in the reactor - 20 Pa, flow of CH_4 - 40 sccm.

Investigation results

The range of presented investigations has included: identification of manufactured carbon layers using X-ray microanalysis, measurement of thickness of carbon layers basing on transverse section method using scanning electron microscope (SEM) and assessment of corrosion resistance of carbon layers basing on potentiostatic tests [2].

Exemplary investigation results concerning identification of surface of AZ31 magnesium alloy after polishing process and with manufactured carbon layers have been presented in FIG. 1. They have included comparison of structures of surfaces, X-ray microanalysis diagrams and composition



RYS. 2. Obraz SEM przekroju poprzecznego próbki z warstwą węglową i wyniki analizy rentgenometrycznej.
FIG. 2. SEM images of cross section of the sample with carbon layer and results of X-ray microanalyze.

ni próbki ze stopu magnezu AZ31 po procesie polerowania, i z wytworzoną warstwą węglową przedstawiono na RYS. 1. Obejmują one porównanie obrazów struktur powierzchni, wykresów mikroanalizy rentgenowskiej i składów jakościowych zidentyfikowanych pierwiastków próbek przygotowanych do procesu PACVD (RYS. 1a) i po tym procesie (RYS. 1b).

Wykazane różnice w obrazach struktury powierzchni porównywanych próbek (na RYS. 1a - widnieją kierunkowe ślady po obróbce polerowania, natomiast na RYS. 1b - widoczna jest bardzo rozdrobniona, nieregularna struktura punktowa) oraz stwierdzona metodą rentgenometryczną zawartość węgla w próbce po procesie PACVD (RYS. 1b), potwierdzają fakt wytworzenia w tym procesie warstw węglowych na stopie magnezu AZ31.

Pomiar grubości wytworzonych warstw węglowych na próbkach magnezu wykonano metodą przekroju poprzecznego próbki, przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego firmy Philips model XL30i wyposażonego w mikroanalizator rentgenowski firmy EDAX [2]. Przygotowanie próbek do pomiaru polegało na dokładnym ich przecięciu (w przekroju prostopadłym do wytworzonej warstwy węglowej) drobnziarnistą ściernicą diamentową, ich zatopieniu w mieszaninie sproszkowanej miedzi i termoutwardzalnego polimeru, a następnie bardzo dokładnym polerowaniu mierzonej strefy próbki.

Wyniki pomiaru grubości warstwy węglowej przedstawiono na RYS. 2. Prezentowany na RYS. 2. obraz SEM uwiadcza jasną strefę stanowiącą warstwę węglową. Różnicuje ją z jednej strony warstwa miedzi - koloru ciemnego (miedź charakteryzuje się bardzo dobrą przewodnością elektryczną), z drugiej zaś warstwa koloru szarego - stanowiąca podłoże próbki stopu magnezu (magnez, bowiem zakłóca pole elektryczne). Oszacowana na podstawie obrazu SEM oraz wyników analizy rentgenometrycznej grubość wytworzonej warstwy węglowej na stopie magnezu AZ31 wynosiła około $0,5 \mu\text{m}$.

Odporność korozyjną warstw węglowych wytworzonych na stopie magnezu AZ31 oceniano na podstawie elektrochemicznych pomiarów potencjostatycznych, wykonanych na stanowisku badawczym VoltaMaster1 wyposażonym w potencjostat firmy Radiometr-Copenhagen PGP 201 oraz testów w komorze solnej [2]. Prezentowane tu wyniki badań dotyczą pomiarów potencjostatycznych, które przed-

of elements of samples prepared for PACVD (FIG. 1a), and after this process (FIG. 1b).

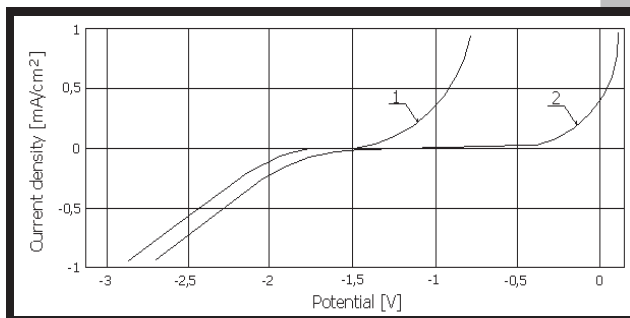
Revealed differences in images of compared surfaces of the AZ31 magnesium alloy samples (FIG. 1a - visible traces after polishing process, FIG. 1b - visible very crumbled, irregular structure) and carbon content in sample after PACVD process, basing on X-ray microanalyze (FIG. 1b), have confirmed the fact of manufacturing of carbon layer on AZ31 magnesium alloy.

The measurement of thickness of carbon layers basing on transverse section method has been done using scanning electron microscope (SEM) Philips XL30i equipped with EDAX X-ray microanalyzer [2]. Preparation of surfaces for measurement has consisted in its precisely cut (across the manufactured carbon layer) using fine-grained diamond grinding wheel, submergence in solution of powdered copper and thermo hardening polymer, and finally very accurate polishing of measured area of the sample.

Investigation results concerning measurement of carbon layer have been presented in FIG. 2. SEM images presented in FIG. 2 have shown the bright area of carbon layer. This area has been differentiated on one side by dark copper layer (copper has been characterized by very good electrical conductivity), and on the other side by gray colour of magnesium alloy (since magnesium has had bad influence on magnetic field). The estimated thickness of carbon layer manufactured on AZ31 magnesium alloy basing on SEM pictures and X-ray microanalyze has been equaled to about $0,5 \mu\text{m}$.

Corrosion resistance of carbon layers manufactured on AZ31 magnesium alloy has been estimated on the ground of electrochemical potentiostatic measurements. For the corrosion tests the VoltaMaster1 stand equipped with potentiostat Radiometr-Copenhagen PGP 201 has been used. [2]. The potentiostatic investigation results have been presented in FIG. 3. The investigation results obtained (FIG. 3) have shown that AZ31 magnesium alloy sample with manufactured on its surface carbon layer has had about 250% higher anodic breakdown potential (curve-2), in compare to sample without this layer (curve-1).

This fact has confirmed that a sample with manufactured carbon layer using PACVD method has had much higher corrosion resistance.



stawiono na RYS. 3. Wyniki pomiarów potencjostatycznych wskazują (RYS. 3), że próbka ze stopu magnezu AZ31 z warstwą węglową posiadała około 250% wyższą wartość potencjału przebicia (krzywa - 2), w porównaniu do próbki bez tej warstwy (krzywa - 1). Ten fakt potwierdza istotny wzrost odporności korozyjnej próbki z warstwą węglową wytworzoną metodą PACVD.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania umożliwiły wytworzenie warstw węglowych na stopie magnezu AZ31 metodą PACVD oraz sprawdzenie ich właściwości użytkowych. Dokonano identyfikacji wytworzonych warstw węglowych na powierzchni próbek ze stopu magnezu oraz określono ich grubość (wynoszącą około $0,5 \mu\text{m}$). Wytworzone tą metodą warstwy węglowe wykazywały istotny wzrost odporności korozyjnej. Cecha ta znacznie podnosi przydatność stopów magnezu w zastosowaniach medycznych, zwłaszcza w implantologii, gdzie dodatkowym atutem jest niska masa stopów.

RYS. 3. Porównanie krzywych potencjostatycznych próbek ze stopu magnezu AZ31: 1 - próbek przygotowanych do wytwarzania warstw węglowych metodą PACVD, 2 - próbek z wytworzoną na ich powierzchni warstwą węglową.
FIG. 3. Comparison of potentiostatic curves for AZ31 magnesium alloy samples: 1 - sample prepared for manufacturing of carbon layer, 2 - sample with manufactured on its surface carbon layer using PACVD method.

Summary

The investigations carried out have enabled to manufacture carbon layers on AZ31 magnesium alloy using PACVD method and test their operational properties.

Also the identification of manufactured carbon layers on surfaces of AZ31 magnesium alloy samples and estimation of their thickness (equal to about $0,5 \mu\text{m}$) have been done. Manufactured carbon layers using PACVD method have been characterized by very good corrosion resistance, what is very important for medical application especially for implantology.

Piśmiennictwo

References

- [1] Hollstein F., Wiedemann R., Scholz J.: Characteristics of PVD-Coatings on AZ31hp Magnesium Alloys. Proceedings of 29th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films. California, USA, 2002.
- [2] Gołąbczak M., Couvrat P.: Investigations of carbon layers manufactured on magnesium alloys using PACVD method. Investigation Report, Ecam 2004.
- [3] Gołąbczak M., Niedzielski P.: Wytwarzanie warstw nanokrystalicznego diamentu na stopie magnezu. Wybrane zagadnienia obróbek skoncentrowanym strumieniem energii, Bydgoskie Towarzystwo Naukowe, Bydgoszcz 2003 s. 260-265.
- [4] Gray J.E., Luan B.: Protective Coatings on Magnesium and its alloys-a critical review. Journal of Alloys and Compounds, no 336/2002, pp. 88-113.

WYTWARZANIE WARSTW WĘGLOWYCH W NOWYM REAKTORZE MW/RF

W. KACZOROWSKI, P. NIEDZIELSKI, S. MITURA

CENTRUM DOSKONAŁOŚCI NANODIAM,
 ZAKŁAD INŻYNIERII BIOMEDYCZNEJ,
 INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ, POLITECHNIKA ŁÓDZKA
 WITEKK@P.LODZ.PL

Streszczenie

Warstwy węglowe wytworzono metodą dwuczęstotliwościową (MW/RF PCVD - microwave and radio frequency plasma chemical vapor deposition) z zastosowaniem częstotliwości radiowej i mikrofalowej. Optymalizacja parametrów procesu umożliwiła nanoszenie jednorodnych powłok na stali AISI 316 L. War-

MANUFACTURE OF CARBON COATING FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS IN A NEW MW/RF REACTOR

W. KACZOROWSKI, P. NIEDZIELSKI, S. MITURA

CENTRE OF EXCELLENCE NANODIAM,
 BIOMEDICAL ENGINEERING DIVISION,
 INSTITUTE OF MATERIAL SCIENCE,
 TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ, POLAND, WITEKK@P.LODZ.PL

Abstract

Carbon films were prepared in microwave and radio frequency plasma reactor using dual frequency