

MODYFIKACJA POWIERZCHNI TYTANU POWŁOKĄ DIAMENTOPODOBNĄ

BIEL GOŁASKA MARTA*, KALEMBA IZABELA**,
RADZIKOWSKA JANINA*, WARMUZEK MAŁGORZATA*,
RAJCHEL BOGUSŁAW***, RAKOWSKI WIESŁAW**

*INSTYTUT ODLEWNICTWA, KRAKÓW
**AGH, WYDZIAŁ INŻYNIERII MECHANICZNEJ I ROBOTYKI, KRAKÓW
***INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ PAN, KRAKÓW
E-MAIL: MARTABEL@IOD.KRAKOW.PL

Streszczenie

Artykuł dotyczy uszlachetniania powierzchni tytanu powłoką diamentopodobną w celu zwiększenia jego biotolerancji w organizmie ludzkim.

Na powierzchni próbek z tytanu wytworzono ochronną warstwę diamentopodobną, stosując metodę implantacji jonowej. Dokonano oceny jej własności mechanicznych oraz adhezji do podłoża metalowego.

Scharakteryzowano własności użytkowe implantów metalowych oraz stawiane im wymagania.

Omówiono metodę jonową IBAD formowania powłok węglowych na materiałach metalowych, jak również metodykę badań wytrzymałości, mikrotwardości, szczelności i adhezji powłok do podłoża metalowego. Przedstawiono wyniki badań mechanicznych i adhezji do podłoża oraz zamieszczono sugestie odnośnie kierunków dalszych badań.

Słowa kluczowe: implanty metalowe, tytan, powłoka diamentopodobna, implantacja jonów, adhezja, mikrostruktura, właściwości mechaniczne.

[Inżynieria Biomateriałów, 56-57,(2006),1-11]

Wstęp

Próby wykorzystania obcych materiałów w organizmie ludzkim sięgają praktycznie początków medycyny. W tym celu stosowane były różne materiały: drewno, kości zwierząt oraz metale szlachetne, takie jak złoto i srebro. W latach czterdziestych XX wieku przeprowadzono pierwsze próby zastosowania tytanu i jego stopów w chirurgii kostnej. O ich przydatności zdecydowała bardzo dobra odporność korozyjna w środowisku tkankowym. Należy podkreślić, że mają one mniejszy ciężar właściwy w porównaniu ze stopami na osnowie żelaza i kobaltu, co stanowi ważną zaletę tworzywa wykorzystywanego na endoprotezy stawowe. Stopy tytanu znalazły również zastosowanie w protetyce stomatologicznej oraz kardiologii [1, 2].

Tytan i jego stopy znajdują szerokie zastosowanie jako wszczepy czasowe w postaci prętów, gwoździ, grotów, drutów, wkretów i płytek w rekonstrukcji złamań kości oraz jako wszczepy trwałe w postaci protez stawów lub ich części, sztucznych zastawek serca, a także w wielu wyrobach, takich jak stymulatory serca.

Niekiedy stosowane nazwy implantów nawiązują do ich konkretnego umiejscowienia. Można tu zaliczyć różne rodzaje implantów pokazane na RYS. 1-7:

- **implant ortopedyczny** - stosowany w sposób kość, chrząstkę, więzadła, ścięgna lub powiązane z nimi tkanki, albo zastępujący lub uzupełniający tymczasowo brak na stałe tkanki (RYS. 5,6,7),
- **implant czaszkowo-twarzowy** - stosowany w obszarze czaszkowo-twarzowym wyłączając obszar jamy ustnej, który ma na celu poprawienie lub zastąpienie określonych tka-

MODIFICATION OF THE TITANIUM SURFACE WITH A DIAMOND-LIKE CARBON COATING

1
.....

BIEL GOŁASKA MARTA*, KALEMBA IZABELA**,
RADZIKOWSKA JANINA*, WARMUZEK MAŁGORZATA*,
RAJCHEL BOGUSŁAW***, RAKOWSKI WIESŁAW**

*FOUNDRY RESEARCH INSTITUTE, CRACOW, POLAND
**AGH-USC, FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING AND
ROBOTICS, CRACOW, POLAND
***INSTITUTE OF NUCLEAR PHYSICS, POLISH ACADEMY OF SCIENCE
CRACOW, POLAND
MARTABEL@IOD.KRAKOW.PL

Abstract

Modification of the surface of titanium alloy biomaterial with the diamond-like carbon coating (DLC) in order to increase its biocompatibility in the human organism, its hardness and wear resistance were analyzed.

The diamond-like carbon coatings were formed on the titanium specimens, then their adhesion to the metal substrate was evaluated. Ion Beam Assisted Deposition method was used for improving the titanium surface. The mechanical properties of the coating and substrate and adhesion to the base metal were evaluated.

Morphology of titanium and the diamond-like carbon films were examined under the Light and Scanning Microscope. The microscopic examinations revealed satisfying structural homogeneity on the coated surface.

The results of microstructural and mechanical tests as well as of those concerning the adhesion to the base are given. The utilization properties of metal implants and the requirements which are imposed onto them were characterized.

Keywords: metal implants, titanium, diamond-like carbon coating (DLC), ion implantation, adhesion, [Engineering of Biomaterials, 56-57,(2006),1-11]

Introduction

Attempts at introducing foreign materials to the human organism practically date back to the beginnings of medicine. To this end various materials, such as wood, animal bones and precious metals were used. In forties of the 20th century, first attempts at the application of titanium and its alloys in bone surgery were made. Very good corrosion resistance in the medium of the tissues decided about their utility. It should be stressed that, compared with iron- and cobalt-based alloys, they have lower mass density which is an important advantage of the material used for endoprostheses of joints. Titanium alloys also found application in dental protectics and in cardiology [1,2].

Titanium and its alloys find extensive application as temporary implants in the form of bars, nails, wires, darts, screws and plates for the reconstruction of fractured bones, and as durable implants of the joint endoprostheses or parts of those endoprostheses, artificial heart valves and numerous other products, e.g. heart pacemakers.

Sometimes the names of the implants refer to their specific location. Among various implants, the following ones can be distinguished. (FIGs.1-7)

- **orthopaedic implants** - used to support bones, gristles,

nek twardych lub miękkich, z wyjątkiem mózgu, oczu i ucha wewnętrznego (RYS. 2, 3),

- **implant dentystyczny** - to rodzaj implantu ustnego stosowany do uzupełnienia ubytku zęba (RYS. 4).

Z biomateriałów tytanowych wytwarzane są różne użytkowe postacie implantów (RYS. 1) [3].

Pozostaje jednak nierozwiązany do końca problem, a mianowicie: czy tytan jest całkowicie bezpieczny, czy też zmienia się w środowisku tkanek i z jakimi ewentualnymi konsekwencjami dla biorcy [4].

Metale i ich stopy stosowane w implantacji powinny charakteryzować się następującymi cechami [5, 6, 7]:

- dobrą odpornością na korozję,
- biotolerancją (nietoksyczność),
- odpowiednim składem chemicznym i drobnoziarnistą strukturą,
- dobrą wytrzymałością,
- określonym stanem powierzchni,
- brakiem tendencji do tworzenia zakrzepów,
- posiadaniem odpowiednich właściwości elektrycznych oraz magnetycznych,
- podatnością na obróbkę mechaniczną.

Biotolerancja (biokompatybilność, zgodność biologiczna) jest jedną z najważniejszych cech implantów. Związana jest ona z podatnością wszczepu na korozję lub biodegradację, a co z tym się wiąże - skłonnością do inicjowania reakcji toksycznych i alergicznych, a także mechaniczną reakcją tkanek na obce ciało. Największy wpływ na stopień zgodności biologicznej implantu mają odporność na korozję, odpowiednie właściwości elektryczne oraz odporność na zużycie ścierne.

W celu zabezpieczenia implantów metalowych przez korozją, ich powierzchnię pokrywa się cienką warstwą wierzchnią. Struktura i właściwości warstwy wierzchniej w dużym stopniu decydują o zachowaniu się wyrobów w czasie ich eksploatacji.

Zatem zadaniem na najbliższą przyszłość jest stworzenie podstaw umożliwiających projektowanie procesów wytwarzania warstw powierzchniowych o określonych właściwościach, stosownie do wymagań.

Węgiel jako podstawowy składnik struktury tkanek człowieka jest idealnym materiałem stanowiącym element implantów stosowanych w medycynie. Wszystkie odmiany alotropowe węgla spełniają wymagania stawiane wszczepom.

Diaament (RYS. 8a) jest jedną z alotropowych postaci węgla. Charakteryzuje się cennymi właściwościami, które czynią go przydatnym w wielu dziedzinach, a szczególnie w medycynie. Diaament odznacza się bardzo dużą trwałością, odpornością na korozję, jest chemicznie nieaktywny, ma bardzo dużą przewodność cieplną, jest materiałem biozgodnym. Od ponad pięćdziesięciu lat prowadzone są badania mające na celu opracowanie metod syntezy cząstek diaamentowych i warstw diaamentowych. W ciągu ostatnich dwudziestu lat do wytwarzania warstw diaamentowych oraz diaamentopodobnych zastosowano techniki jonowe. Jedną z technik jonowych zastosowano do zsyntetyzowania nanokrystalicznych warstw węglowych. Właściwości warstw węglowych zależą od sposobu ich wytwarzania. Stwarza to problemy z ujednoczeniem opisu warstw o poszczególnych cechach. Generalnie, w zależności od struktury, wytwarzany materiał węglowy można podzielić na zasadnicze grupy [8]:

Diaament obejmujący warstwy diaamentowe i warstwy polikrystalicznego diaamentu składające się z atomów o hybrydyzacji elektronów typu σsp^3 .

Diaament nanokrystaliczny, tetraedryczny lub amorficzny - to nazwy używane dla podkreślenia tego, że chociaż prawie 100% atomów węgla posiada hybrydyzację elektronów typu σsp^3 , to jednocześnie rozmiary krystalitów diaamen-

ligaments, tendons or tissues connected with them, or to replace or make up for a permanent lack of the tissues (FIGs. 5,6,7);

- **skull-facial implants** - used in the skull-facial area excluding oral cavity, which should improve or replace some specific hard or soft tissues, except the brain, eyes and inner ear (FIGs.2,3);

- **dental implants** - used in the oral cavity to make up for the lacking teeth (FIG. 4).

Various usable forms of implants are made from titanium biomaterials (FIG.1) [3].

There is still one problem not solved to the very end, namely whether titanium is completely safe and whether it can get transformed in the human tissues and with what possible consequences for the recipient [4].

Metals and their alloys used in implantation should be characterised by the following features [5, 6, 7]:

- high corrosion resistance,
- biocompatibility (atotoxicity),
- required chemical composition and fine-grained structure,
- suitable strength,
- required surface condition,
- no tendency to formation of thrombi,
- suitable electric and magnetic properties,
- susceptibility to mechanical working,
- reasonable manufacturing costs.

Biocompatibility (biological conformity) is one of the most important characteristic features of implants. It is connected with the implant susceptibility to corrosion or biodegradation, and the related predisposition to the initiation of toxic or allergic reactions and also with tissues response to the presence of a foreign body. The most important influence on the degree of biological compatibility have corrosion resistance, electric properties, and abrasion wear resistance. To protect metal implants against corrosion, their surface is covered with a fine layer. The structure and properties of the top layer decide to a large extent on the behaviour of products during their performance.

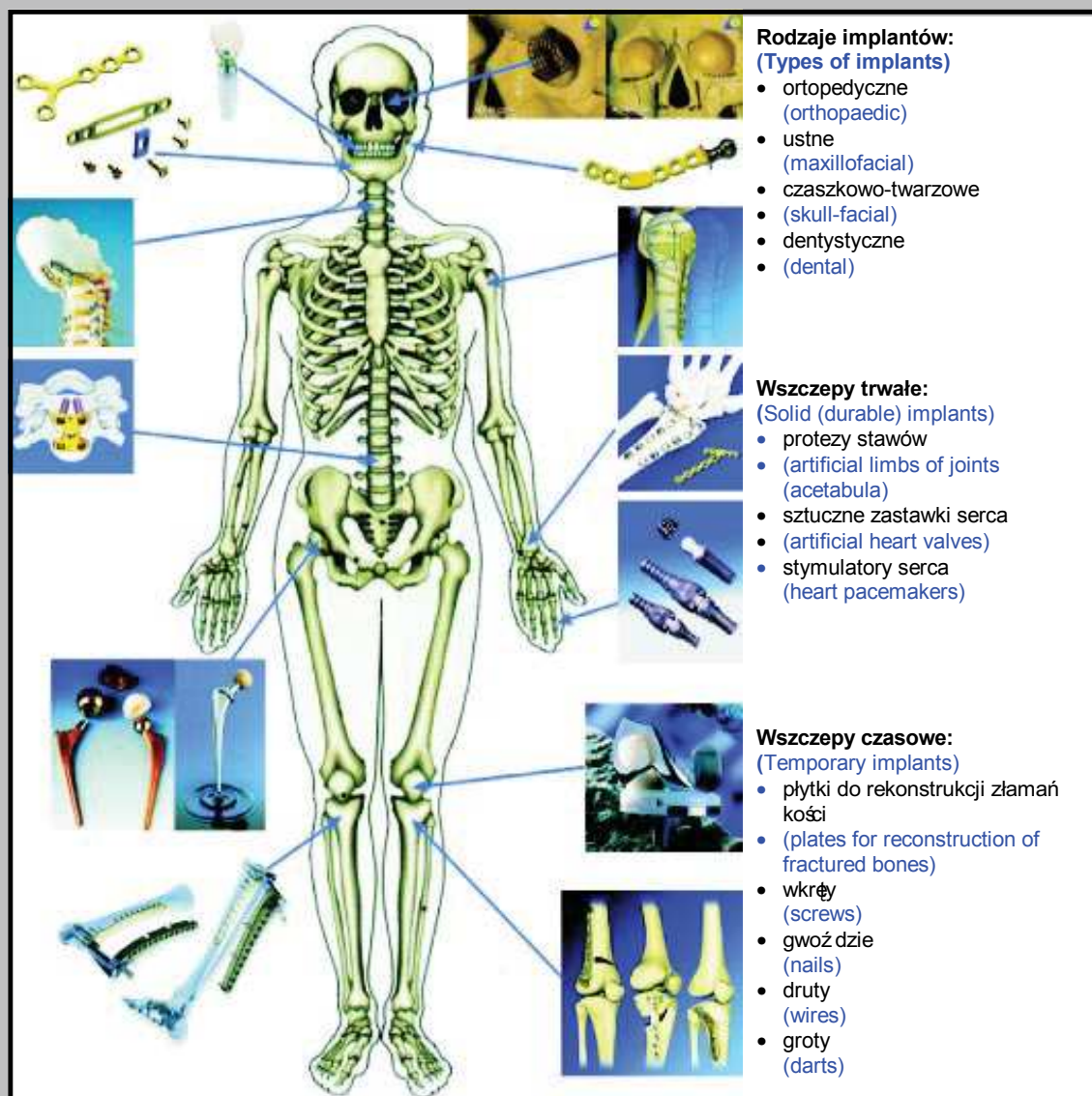
The task for the nearest future of this field of science is creating a background against which the processes enabling manufacture of the surface layers characterised by some specific properties tailored to the individual requirements can be successfully developed.

Carbon as a main component in the structure of the human body tissues is an ideal material for implants used in medicine. All allotropic forms of carbon meet the requirements imposed onto implants.

Diamond (FIG.8a) is one of the allotropic forms of carbon. It possesses a number of valuable properties, which make it useful in many fields, especially in medicine. It is characterised by very high durability and corrosion resistance, is chemically inactive, and has very high thermal conductivity. It is, moreover, biocompatible. Investigations aiming at the elaboration of various methods of the synthesis of diamond particles and diamond layers have been carrying out for more than 50 years. In the last twenty years, ionic techniques were applied to fabricate diamond or diamond-like carbon layers. One of the ionic techniques was applied to the synthesis of nanocrystalline carbon layers. The properties of carbon layers depend on the method of their fabrication. There are problems with unification of the description of the layers with individual features. Generally, depending on the structure, the produced carbon material can be divided into the following main groups [8].

Diamond - containing diamond layers and layers of polycrystalline diamond, composed of atoms with hybrid forms of the σsp^3 type electrons.

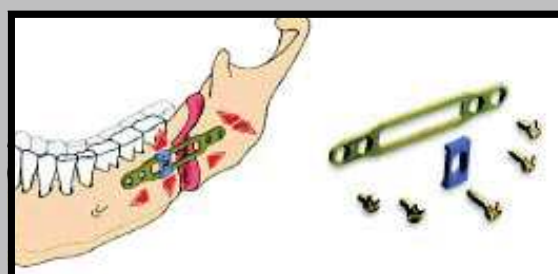
Nanocrystalline, tetrahedral or amorphous diamond - are the terms used to stress the fact that although almost



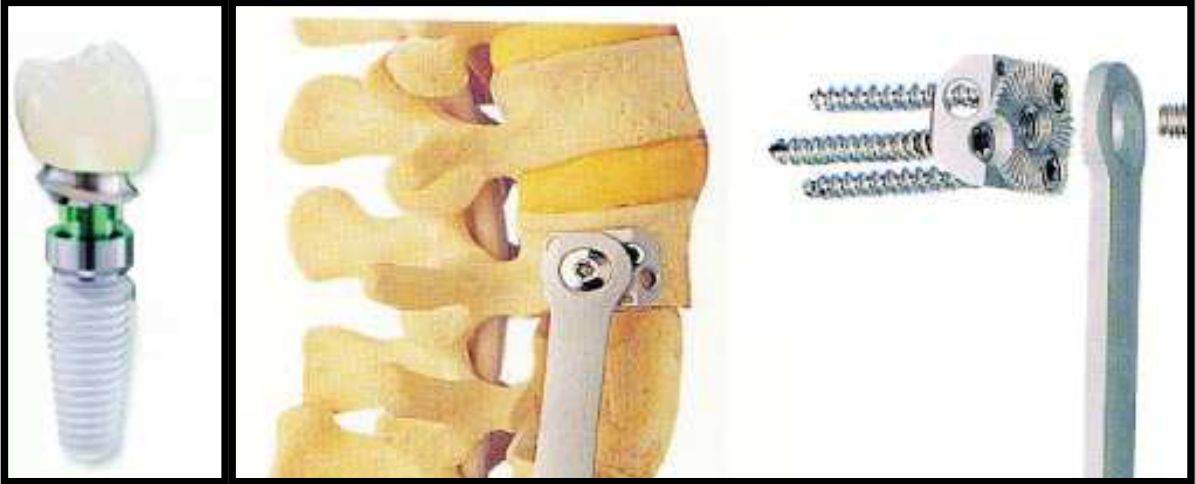
RYS. 1. Przykłady zastosowania materiałów implantacyjnych w organizmie człowieka [3].
FIG. 1. Examples of the application of implant materials in a human organism [3].



RYS. 2. Mikroplatyki stosowane w chirurgii czaszki [15].
FIG. 2. Mikroplates used in skull surgery [15].

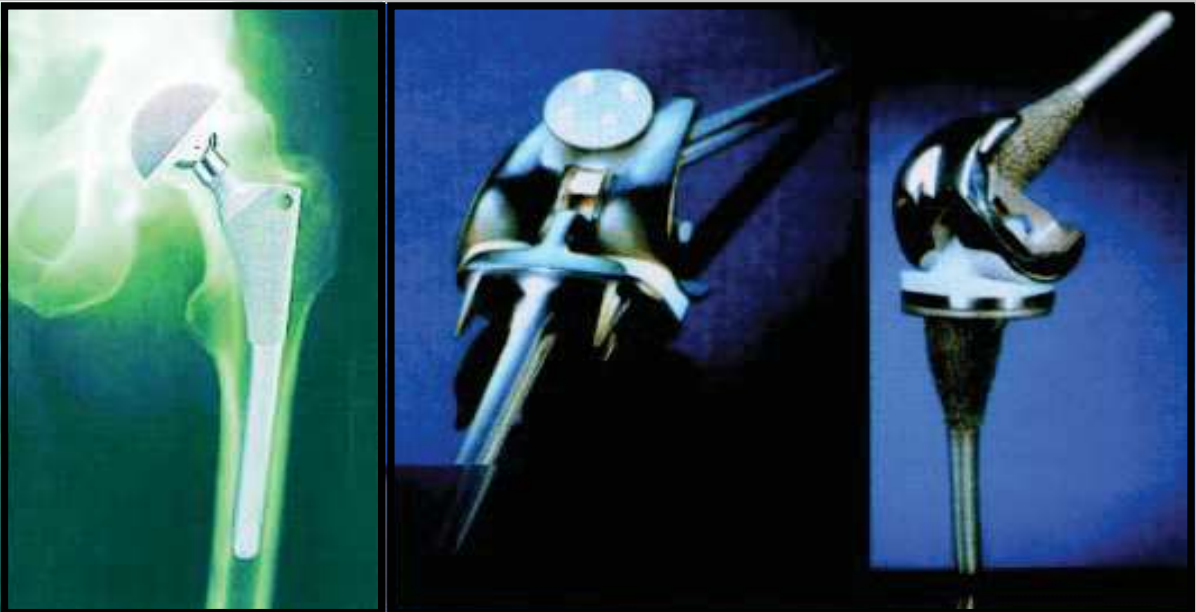


RYS. 3. Płytkę stosowaną w chirurgii szczękowej [15].
FIG. 3. Plate used in the jaw surgery [15].



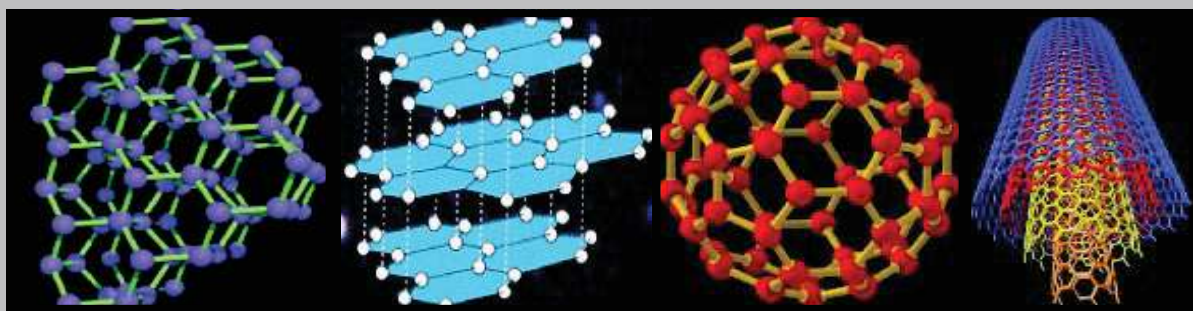
RYS. 4. Implant dentystyczny [16].
FIG. 4. Dental implant [16].

RYS. 5. Płytkę łączącą elementy kręgosłupa [3].
FIG. 5. Plate binding the vertebrae [3].



RYS. 6. Endoproteza stawu biodrowego [18].
FIG. 6. Endoprosthesis of a hip joint [18].

RYS. 7. Endoproteza całkowita stawu kolanowego [18].
FIG. 7. Endoprosthesis of a knee joint [18].



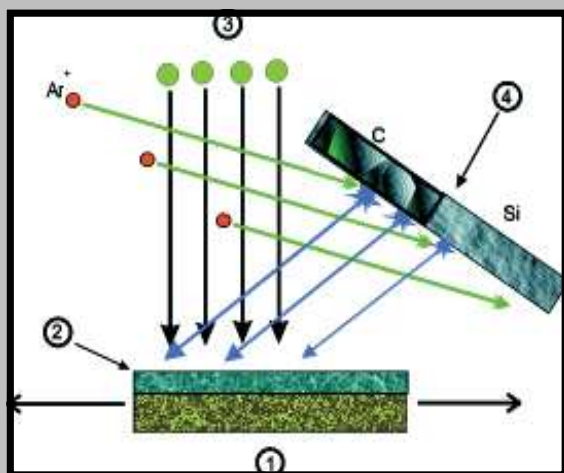
a) diament
a) diamond

b) grafit
b) graphite

c) fuleren
c) fulleren

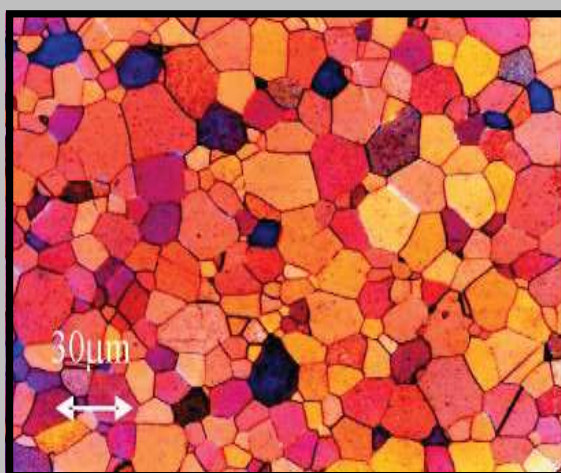
d) nanorurki
d) nanotubes

RYS. 8. Odmiany alotropowe węgla [17].
FIG. 8. Allotropic forms of carbon [17].

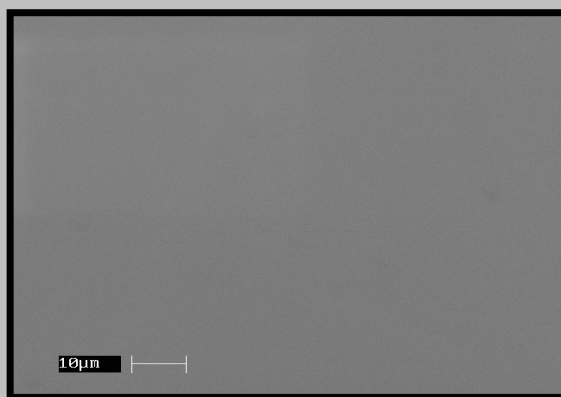


RYS. 9. Schemat przebiegu procesu implantacji jonów: 1-podłoże, 2-powłoka, 3-wiązka "implantująca", 4-"rozpylana" tarcza pomocnicza [9].

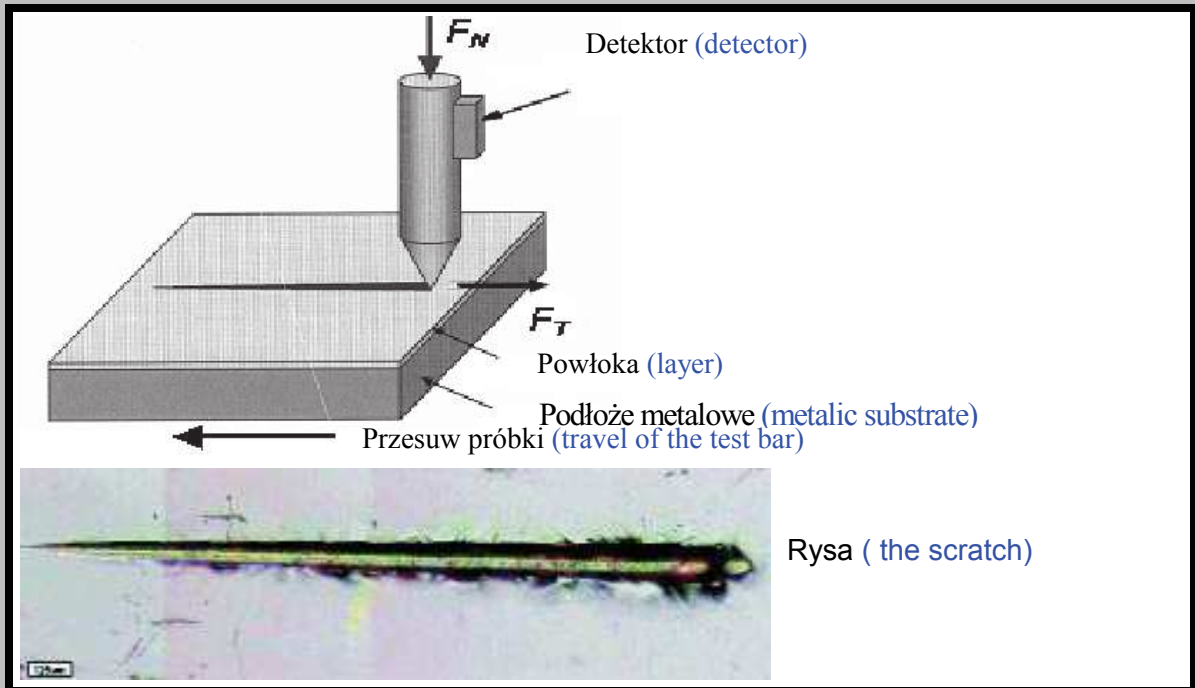
FIG. 9. A scheme representing the course of the ions implantation process; 1 - substrate; 2 - coating; 3 - "implanting" beam; "sputtering" auxiliary shield [9].



RYS. 10. Mikrostruktura tytanu, pow..260x [19]
FIG. 10. Titanium microstructure (LM), mag.260x [19].



RYS. 11. Powłoka DLC (SEM)[3].
FIG. 11. Diamond-like carbon coating (SEM) [3].



RYS.12. Schemat testu zarysowania (scratch testu) wraz z rysą wykonana w próbce [3].



- **Obciążenie normalne**
(normal loading)
- **Siła tarcia**
(friction force)
- **Współczynnik tarcia**
(coefficient of friction)
- **Emisja akustyczna**
(acoustic emission)
- **Głębokość penetracji**
(penetration depth)
- **Profil toru rysy**
(profile of the scratch track)

RYS. 13. Wyniki testu zarysowania powłoki wykonane na próbce z tytanu pokrytej powłoką diamentopodobną [3].

FIG. 13. Results of the scratch test for a titanium test bar with diamond-like carbon coating [3].

towych nie przekraczają nanometrów.

Węgiel diamentopodobny (DLC) będący mieszaniną amorficznego lub superdrobnego węgla, w którym przy przewadze wiązań σsp^3 , właściwych dla struktury diamentu, występują wiązania σsp^2 , właściwe dla grafitu (RYS.8b)) i wiązania sp^1 . Często spotykana nazwą dla DLC jest węgiel jonowy lub węgiel amorficzny zawierający wodór.

Karbiny: α -karbin, który zawiera wiązanie acetylenowe ($-C\equiv C-$) i dlatego może być określany mianem poliacyetyleny; β -karbin, który zawiera wiązanie kumulenowe ($=C=C=C=$) i dlatego może być określany mianem polikumulenu.

Fulereny (RYS.8c) oraz **nanorurki węglowe** (RYS.8d), w których typowym wiązaniem jest tutaj, podobnie jak w graficie σsp^2 ; wytworzone warstwy zawierają zwykle mieszaninę grafitu, fulerenów i nanorurek.

Skład diamentopodobnych powłok węglowych zwanych w skrócie DLC (diamond like coating) nie jest jednolity, mają one strukturę amorficzną z obszarami mikrokrystalicznymi. Ich właściwości również nie są określone w sposób jednoznaczny, ale mogą się znacznie różnić w zależności od metody użytej do ich otrzymania, ponieważ w zależności od sposobu wytworzenia powłoki zawiera ona atomy węgla o rozmaitych kombinacjach wiązań.

Powłoki DLC są mieszaniną amorficznego lub superdrobnokrystalicznego węgla o hybrydyzacji orbitali elektronowych typu σsp^3 , σsp^2 , sp^1 , a stosunek atomów sp^3 i sp^2 w warstwach uzyskanych za pomocą tej samej metody silnie zależy od przyjętych parametrów nanoszenia. Tak więc własności powłoki DLC zależą nie tylko od metody wytworzenia, ale również od parametrów nanoszenia stosowanych w danej metodzie. Właściwości te mogą zmieniać się w szerokich granicach [9].

Celem tej pracy było więc zmodyfikowanie powierzchni tytanu, zmierzające do zwiększenia jego biotolerancji w organizmie ludzkim, poprzez wytworzenie powłoki diamentopodobnej, a następnie dokonanie oceny jej własności mechanicznych oraz adhezji do podłoża metalowego.

Material i metodyka

Do wytworzenia powłok diamentopodobnych przeznaczono trzy próbki wykonane z tytanu. Próbki po odpowiednim odtuszczeniu powierzchni acetonem a następnie oczyszczeniu jej w płuczce ultradźwiękowej, zostały poddane implantacji jonowej celem pokrycia powierzchni metalowej powłoką diamentopodobną DLC.

Implantacja jonów, jest procesem wprowadzania do ciała stałego obcych dla tego ciała zjonizowanych atomów dowolnego rodzaju, dzięki dużej energii (od kilku do kilkuset keV), jakiej nabywają one w próżni, w przyspieszającym i formującym jony w wiązkę polu elektrycznym. (RYS.9.) [10] Do wybitcia z powierzchni płaskiej płyty grafitowej atomów węgla użyto wiązkę jonów Ar^+ o energii 25 keV. Wiązka ta ("rozpylająca") bombardowała powierzchnię grafitu pod kątem 67.5° względem normalnej do tej powierzchni. Formującą się powłokę bombardowano wiązką jonów C^+ o energii 25 keV. Wiązka jonów C^+ bombardowała powierzchnię formowanej warstwy prostopadle do niej (kąt 0°).

Przed rozpoczęciem procesu formowania wiązkę zogniskowano tak, że jej obraz

w płaszczyźnie pokrywanego przedmiotu był prostokątem o wysokości 100 mm i szerokości 5 mm. Z tego powodu w trakcie procesu formowania powłoki pokrywane próbki przesuwano kilkakrotnie w poprzek wiązki bombardujących jonów C^+ w celu ujednorodnienia formowanej powłoki.

Przed rozpoczęciem procesu formowania w komorze implantacyjnej zapewniono próżnię rzędu 10^{-6} mbara. W trakcie procesu formowania powłok mierzono prądy obu wią-

100% of carbon atoms possess hybrid forms of electrons of the σsp type ³, the size of the diamond crystallites is within the range of nanometres.

Diamond-like carbon (DLC) - being a mixture of amorphous or superfine carbon in which, with prevalence of the σsp^3 bonds characteristic of the diamond structure, some σsp^2 bonds, characteristic of the graphite (FIG.8b), and sp^1 bonds are present as well. The terms which are often used for DLC are ionic carbon or amorphous carbon containing hydrogen.

Carbines: α -carbaine, which contains triple carbon bonds ($-C\equiv C-$) and due to this can be called polyacetylene, β -carbaine, which contains cumulene bonds ($=C=C=C=$) and for this reason is also known under the name of polycumulene.

Fullerens (FIG.8c) and **carbon nanotubes** (FIG.8d), in which the typical bond is similarly as in graphite, σsp^2 ; the formed layers usually consist of a mixture of graphite, fullerens and nanotubes.

The composition of diamond-like carbon coatings, called in short DCL, is not uniform. They have amorphous structure with microcrystalline areas. Their properties have not been as yet defined in a clear manner, either; they can differ considerably depending on the method used to produce them because, depending on the method of making a coating, it can contain the atoms of carbon in various bond combinations.

DLC coatings are a mixture of amorphous or superfine crystalline carbon with hybridation of electronic orbitals of the σsp^3 , σsp^2 and sp^1 type, where the sp^3 to sp^2 atoms ratio in layers produced by the same method depends to a large extent on the adopted parameters of application. Thus, the properties of a DLC coating depend not only on the method of its fabrication, but also on the spreading parameters determined by the method of its application. These properties can vary to a large extent [9].

The aim of the investigations was modification of the titanium surface to increase its biotolerance in the human organism due to the production of a diamond-like carbon coating and making next an evaluation of its mechanical properties and adhesion to the metal substrate.

Material and methodology

To produce diamond-like carbon coatings, three test bars of titanium were designed. The test bars after a suitable degreasing of their surfaces with acetone and the subsequent cleaning in an ultrasonic washer were subjected to ionic implantation to cover the metal surface with a diamond-like carbon coating (DLC).

Implantation of ions is the process of introducing to a solid body ionised atoms of any type, foreign to this body, utilising the great energy (from several to a few hundreds of keV) that they acquire in vacuum, in the electric field accelerating these ions and forming them into a beam. [10].

The diamond-like carbon coating was formed by a double-beam IBAD method. A beam of ions Ar^+ with the energy of 25 keV was used to "knock out" carbon atoms from the surface of a flat graphite plate. This "sputtering" beam was bombing the graphite surface at an angle of 67.5° with respect to a normal to this surface. Thus formed coating was bombed with a beam of ions C^+ of the 25 keV energy. The beam of ions C^+ was bombing the surface of the layer being formed in direction perpendicular to this surface (angle 0°). Before the beginning of the coating formation process, the beam was focused in a way such that its image in the plane of the coated object was forming a rectangle 100 mm high and 5 mm wide. For this reason, during the process of the

zek stosowanych w procesie IBAD.

W wyniku implantacji jonów, do przypowierzchniowego obszaru materiału implantowanego została wprowadzona pewna liczba atomów, tworząc przypowierzchniową warstwę implantowaną o grubości $0,01 \pm 1 \mu\text{m}$ o innych właściwościach fizykochemicznych niż materiał wyjściowy.

Badania metalograficzne

Obserwacje struktury metalograficznej tytanu przeprowadzono przy pomocy mikroskopu optycznego Neophot 32, stosując do trawienia zgładu odczynnik Wecka. W wyniku obserwacji w świetle spolaryzowanym, otrzymano strukturę tytanu, pokazaną na RYS. 10.

Obserwacje powłoki DLC dokonano na mikroskopie skaningowym Stereoscan 420, w wyniku czego uwidoczono na RYS. 11.

Badania mikrotwardości, modułu sprężystości oraz adhezji do powierzchni tytanu

Badania własności mechanicznych powłok naniesionych na próbki z tytanu oraz adhezji powłok DLC do powierzchni próbek, przeprowadzono przy użyciu urządzenia Mikro-Combi-Tester (MCT), wykonanego przez szwajcarską firmę CSEM, wyposażonego w system zbierania i archiwizacji wyników pomiarowych. Urządzenie to spełnia wymagania norm ASTM dotyczących mikrotwardościomierzy i umożliwia:

- określenie mikrotwardości metodą Vickersa materiałów metalowych oraz powłok
- wyznaczenie modułu sprężystości materiałów miękkich, twardych, kruchych oraz plastycznych
- wykonanie testu zarysowania zwanego scratch-testem, w którym można wyznaczyć obciążenie normalne, siłę tarcia, współczynnik tarcia, wielkość sygnału emisji akustycznej, związane z początkiem pęknięcia powłoki, głębokość penetracji wgłębnika oraz profil toru rysy

Test zarysowania (scratch-test) polegał na zarysowaniu powierzchni badanego materiału wgłębnikiem Rockwella, który obciążony był określonym obciążeniem (RYS.12). Wartości siły obciążającej i głębokości penetracji ostrza wgłębnika były rejestrowane w sposób ciągły w czasie całego cyklu obciążania i odciążania.

Po wykonaniu testu na powierzchni próbki powstała rysa, którą obserwowano pod mikroskopem optycznym, zainstalowanym na urządzeniu. Mierzone parametry geometryczne zarysowania, analiza mikroskopowa rysy, a także sygnały emisji akustycznej, pojawiające się w przypadku pęknięcia kruchych warstw wierzchnich próbki były źródłem informacji o charakterze zużycia i wytrzymałości badanego materiału.

Scratch-test jest skuteczną metodą określenia stopnia przywierania powłok (warstw) do podłoża, której miarą jest wyznaczana siła krytyczna L_c . Na podstawie wykreślonej krzywej obciążenia w funkcji przemieszczenia wyznaczane są takie właściwości jak: twardość, moduł Younga, głębokość penetracji, odporność na kruche pęknięcie. Stosując minimalne siły obciążające wgłębnik, możliwe jest wykonanie pomiaru na głębokościach poniżej $1 \mu\text{m}$, co jest szczególnie istotne podczas badania cienkich powłok, w przypadku których należy wyeliminować wpływ odkształcenia podłoża na wyznaczone właściwości.

Micro-Combi-Tester jest urządzeniem umożliwiającym wykonywanie pomiarów twardości klasycznymi i nowoczesnymi metodami, poprzez:

- dynamiczne wgłębnikowanie - mikrotwardość i moduł Younga są automatycznie obliczane z krzywej głębokości penetracji w funkcji obciążenia przy zastosowaniu ustalonego modelu obliczeniowego. Twardość jest obliczana jako stosunek maksymalnego obciążenia wgłębnika do powierzchni kontaktu wgłębnika z próbką po odciążeniu.

coating formation, the coated test bars were shifted several times crosswise the beam of the bombing C^+ ions to make the deposited coating homogeneous.

Before the beginning of the coating-deposition process, in the implantation chamber, the vacuum of 10^{-6} mbar was produced. During the coating deposition process the currents of both beams used in the IBAD process were measured.

As a result of the ion implantation, to the near-surface area of the implanted material some atoms were introduced, forming a near-surface implanted layer of the thickness of $0.01 \pm 1 \mu\text{m}$, characterised by the physico-chemical properties different than those of the core material. The course of the ion implantation process is schematically represented in FIG. 9.

Metallographic examinations

The observations of titanium metallographic structure were carried out under a NEOPHOT 32 optical microscope, using Weck's reagent for etching of metallographic specimens. As a result of observations in polarised light, the titanium microstructure was revealed. It is shown in FIG.10. Observation of the DLC coating was made under the scanning microscope STEREOSCAN 420, the result of which is shown in FIG. 11.

Examinations of microhardness, of the modulus of elasticity gradient and of the DLC coatings adhesion to titanium surface

Testing of the mechanical properties of coatings applied to the surface of titanium test bars and of the adhesion of DLC coatings to the test bar surface was carried out on a Micro-Combi-Tester, made by CSEM in Switzerland. The tester is equipped with a system for data collection and storing (FIG. 13). The device satisfies the requirements of ASTM standards regarding microhardness testers and enables:

- determination of the microhardness of metallic materials and coatings by Vickers method;
- determination of the modulus of elasticity gradient of the soft, hard, brittle or plastic materials,
- conducting the scratch test in which the following parameters are examined: normal loading, friction force, coefficient of friction, the level of acoustic emission signal monitoring the initiation of cracks in coating, the depth of indenter penetration, and profile of the scratch track.

The scratch test consisted in scratching the surface of the tested material with Rockwell stylus under a specific load (FIG.12). The values of the loading force and the stylus tip penetration depth were recorded in a continuous manner during the whole cycle of loading.

After the test, a scratch appeared on the surface of the test bar; it was examined next under an optical microscope installed on the device. The measured geometrical parameters of the scratch, the microscopic analysis of the scratch, and the signals of acoustic emission which appeared in the case of cracks forming in the brittle top layers of the bar were used as a source of information about the wear behaviour and strength of the tested material.

The scratch test is an effective method to determine the coefficient of the coating layers adhesion to the substrate, a measure of which is the determined critical load L_c . From the loading curve plotted in function of displacement, properties such as: hardness, Young's modulus, penetration depth, and fracture toughness are determined. Applying a minimum stylus loading force, it is possible to take measurements to the depth of less than $1 \mu\text{m}$, which is of special importance for testing of thin coatings in the case of which any possible effect of substrate deformation on the measured properties should be eliminated.

- mikrotwardość Vickersa - jest automatycznie obliczana przez software MCT, ale może być również wyznaczona pośrednio poprzez pomiar przekątnych odcisku pod mikroskopem urządzenia i przeprowadzeniu dalszych obliczeń własnych.

Pomiary mikrotwardości wykonano stosując następujące parametry[11]:

- maksymalne obciążenie wgłębnika równe 50mN,
- prędkość obciążania i odciążania równa 50 mN/min
- czas działania maksymalnego obciążenia 5s

Wyniki

Test zarysowania (scratch test)

Test zarysowania odbywał się w trzech etapach:

- w pierwszej kolejności wgłębnik Rockwella o promieniu 200 μm , obciążony siłą 0,03N "skanował" powierzchnię próbki w celu określenia jej profilu;
- następnie wykonywany był ruch roboczy - wgłębnik obciążany wzrastającą liniowo siłą aż do wartości 10N, na drodze o długości 2 mm, zarysowywał powierzchnię próbki, która przesuwała się ze stałą prędkością równą 2 mm/min;
- końcowy etap polegał na powtórnym przejściu wgłębnika obciążonego siłą 0,03N po torze rysy, w celu zarejestrowania jej profilu po odciążeniu (R_d).

Przykładowy wykres z badań w postaci zmian wartości siły normalnej, siły tarcia, współczynnika tarcia, głębokości penetracji oraz profilu powierzchni przedstawiono na RYS. 13. Wartość obciążenia krytycznego L_c określono na podstawie pomiaru emisji akustycznej pojawiającej się podczas pęknięcia powłoki oraz optycznie, w wyniku obserwacji miejsc, w których nastąpiło jej zniszczenie (TABELA 1). Wyniki stanowiące średnie arytmetyczne z badań mikrotwardości HV, modułu Younga E oraz zagłębienia wgłębnika Hm w próbce z tytanu bez powłoki oraz w próbce pokrytej powłoką DLC znajdują się w TABELI 2.

Dyskusja

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono wyraźny wzrost twardości (HV) próbek z warstwą DLC w stosunku do materiału podłoża oraz nieznacznie większą

Pomiar Measurement	Metoda Method		Wartość średnia Mean value of critical load N
	optyczna optical L_c	z emisji akustycznej from acoustic emission L_c	
1	6,21	5,66	5,94
2	4,34	4,92	4,63
3	5,52	5,07	5,30
			5,29

TABELA 1. Obciążenie krytyczne L_c wyznaczone metodą optyczną oraz z sygnału emisji akustycznej dla trzech pomiarów, wykonanych na próbce z tytanu.

TABLE 1. Critical load L_c determined by optical method and from the signal of acoustic emission for three measurements taken on titanium test bars.

Measurement of microhardness and of the modulus of elasticity gradient

The Micro-Combi-Tester is a device which enables taking hardness measurements by means of the traditional and modern methods through:

- dynamic penetration - microhardness and Young's modulus gradient are automatically computed from the curve of the penetration depth in function of loading, applying the established model of computations. Hardness is computed as a ratio between maximum stylus loading and area of stylus contact with the test bar surface after the load has been released;
 - Vickers microhardness - is automatically computed by MCT software, but it can also be determined directly by measuring the diagonals of the indentation under the microscope of the apparatus and further computations done by the person taking the measurement.
- The measurements of microhardness were taken applying the following parameters [11]:
- maximum stylus loading equal to 50mN;
 - the rate of load application and release equal to 50 mN/min,
 - the duration of maximum load application 5 s.

Results

Scratch test

The scratch test was conducted in three sequences:

- sequence one - the Rockwell stylus of a 200 μm radius, loaded with a force of 0.03 N, was "scanning" the test bar surface to determine its profile;
- sequence two - a working movement of the stylus which, loaded with the force increasing linearly up to a value of 10 N, was scratching the test bar surface along a distance of 2 mm, moving at a constant velocity of 2 mm/min;
- sequence three - the final stage of the test, which consisted in the second movement of the stylus, loaded with a force of 0.03 N, along the scratch track to register its profile after the load had been released (R_d).

Examples of the diagrams where the results of the tests are plotted as changes of normal force, friction force, coefficient of friction, penetration depth and surface profile are presented in FIG.13.

The value of the critical load L_c was determined by the technique of acoustic emission from the crack which appeared in coating and optically as a result of visual inspection of

	Mikro- twardość Micro- hardness HV	Moduł Younga Young's modulus E [GPa]	Głębokość profilu Penetration profile depth Hm [nm]
tytan	413 \pm 61	136 \pm 14	577 \pm 53
DLC /tytan	747 \pm 67	153 \pm 16	461 \pm 50

TABELA 2. Średnie wartości wyników pochodzących z pięciu pomiarów: mikrotwardości HV, modułu Younga E oraz zagłębienia wgłębnika Hm w próbce z tytanu bez powłoki oraz w próbkach pokrytych powłoką DLC. TABLE 2. Mean values from the results obtained on five measurements of microhardness HV, Young's modulus E and stylus tip penetration depth Hm in titanium test bars with and without DLC coating.

wartość modułu Younga (E). Twardość warstwy DLC zmierzona przy głębokości penetracji węgelnika ok. 500nm wynosi 750 HV (ok. 7,36 GPa) i jest mniejsza w porównaniu z danymi literaturowymi (10-25 GPa) [11,12,13]. Prawdopodobnie twardość warstwy, jak również moduł Younga w przy powierzchniowych warstwach są znacznie większe, lecz duża chropowatość powierzchni (wynikająca z chropowatości powierzchni podłoża) uniemożliwia pomiary przy minimalnym zagłębieniu węgelnika. Ponadto przy głębokości penetracji 500nm i grubości warstwy mniejszej od 1 mm, wpływ na mierzone wartości mikrotwardości HV i modułu Younga E warstwy, ma lokalne uplastycznienie miękkiego podłoża. Niewielka twardość oraz moduł Younga badanej warstwy DLC może być spowodowana również tworzeniem się miękkich obszarów o strukturze charakterystycznej dla polimerów.

Procesowi niszczenia warstwy w teście zarysowania towarzyszy emisja sprężystej fali akustycznej, której źródłem są mikropęknięcia oraz deformacja materiału. Zatem na podstawie analizy sygnału emisji akustycznej można określić siłę, która w tym samym czasie powoduje zniszczenie warstwy. W wykonanych testach zarysowania warstwy DLC na podłożu tytanu, sygnał emisji akustycznej (AE) zarejestrowano po przekroczeniu obciążenia 5N, pomijając wcześniejsze przypadkowe, pojedyncze piki AE (RYS.12). Wartość obciążenia krytycznego $L_c=5,3N$ określono na podstawie analizy sygnału AE oraz obserwacji miejsc, w których wystąpiło jej zniszczenie. W miejscach występowania zniszczenia warstwy, zauważyć można charakterystyczne wytarcia, początkowo na brzegach bruzdy, następnie w jej środkowej strefie, aż do przzerwania (przetarcia) powłoki do podłoża. Generalnie stwierdzono dobrą adhezję warstwy do podłoża, a w porównaniu z wynikami literaturowymi, wyznaczona wartość obciążenia krytycznego L_c stanowi zadawalającą wartość [14].

Próbka posiada dobrą sprężystość, a pomimo dużego odkształcenia przy obciążeniu, obserwuje się znaczny powrót sprężysty próbki po odciążeniu. W początkowym zakresie (do obciążenia $F_n=0,15N$) po odciążeniu jest to powrót całkowity, przy sile F_n ok. 5N głębokość penetracji ostrza (P_d) wynosi ok. 8 μm , a głębokość pozostająca (R_d) po odciążeniu odpowiednio 4 μm . Współczynnik tarcia utrzymuje się na niskim poziomie ok. 0,1 do momentu przzerwania warstwy i styku ostrza węgelnika z podłożem, osiągając maksymalną wartość 0,2 w badanym zakresie.

W celu szerszej interpretacji wyników badań właściwości mikromechanicznych cennym uzupełnieniem byłoby wykonanie analizy struktury warstwy, zwłaszcza określenie charakteru i proporcji wiązań węglowych.

Wnioski

Z dotychczasowych wstępnych badań tytanu przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy wynika, że metoda wytwarzania powłok diamentopodobnych techniką implantacji jonowej daje zadowalające wyniki własności mechanicznych i adhezji do podłoża, pod warunkiem bardzo starannego przygotowania powierzchni podłoża.

Przeprowadzone badania pozwoliły na sformułowanie ogólnych wniosków:

1. Modyfikacja warstwy wierzchniej próbek wykonanych z tytanu, ochronnymi powłokami diamentopodobnymi (DLC), przyczyniła się do utworzenia na próbkach, nowej jakości szczelnych warstw wierzchnich, mających na celu zwiększenie biotolerancji materiału, w porównaniu z tradycyjnymi implantami metalowymi.
2. Uzyskane powłoki diamentopodobne wykazały dobrą adhezję do podłoża metalowego oraz korzystne zmiany

the places where the coating failed (TABLE 1). The results, calculated as an arithmetic mean from the measurements of microhardness HV, Young's modulus gradient E , and penetration depth H_m on a titanium test bar with and without the DLC coating, are given in TABLE 2.

Discussion of results

Basing on the results of the carried out tests, a considerable increase in the hardness [HV] of the test bars with a DLC layer compared to the substrate material was stated, while the value of the Young's modulus gradient E was only slightly higher. The hardness of the DLC layer measured with the stylus tip penetration depth of 500 nm amounts to 750 HV (about 7.36 GPa) and is lower when compared with the data given in literature (10-25GPa) [11, 12, 13]. Probably, both hardness and the Young's modulus gradient in subsurface layers are much higher, but very rough surface (resulting from the substrate roughness) makes the measurements with minimum stylus tip penetration impossible. Moreover, with the penetration depth of 500 nm and the layer thickness below 1 mm, the measured values of microhardness HV and Young's modulus E are affected by the soft substrate forming local plastic areas. Low values of hardness and Young's modulus in the tested DLC layer may also be due to the formation of soft areas with structure typical of polymers.

The process of the layer destruction in the scratch test is accompanied by the emission an elastic acoustic wave, the source of which are microcracks and material deformation. So, by analysing the signal of acoustic emission, one can also determine the force which causes the destruction of the layer. In the performed tests of scratches made on the DLC layer deposited on titanium substrate, the signal of acoustic emission (AE) was recorded after exceeding the loading of 5 N, omitting earlier, accidental, single peaks of the signal of this emission (FIG.12).

The value of the critical load $L_c = 5.3 N$ was determined from analysis of the signal of acoustic emission and basing on visual inspection of the spots where failures occurred. In the places in which the layer suffered destruction, one can observe characteristic worn-out marks, appearing first on the edges of the groove, and next in its central part until complete breaking (wearing down) of the coating running to the substrate. Good adhesion of the layer to the substrate has generally been stated and, compared with the results published in literature, the determined value of the critical load L_c is quite satisfactory [14].

The test bar has good elasticity, and in spite of the considerable deformation during loading, a distinct elastic spring back of the test bar after release of loading can be observed. In the initial range of the loading values, i.e. up to $F_n = 0.15 N$, the spring back after load release is complete; with the force F_n reaching approx. 5 N, the stylus tip penetration depth (P_d) amounts to about 8 μm , and the depth remaining (R_d) after load release is 4 μm . The coefficient of friction remains at a low level of about 0.1 till the moment when the layer breaks completely and the stylus tip touches the substrate; then it reaches the value of 0.2, i.e. the maximum within the tested range.

To enable a more comprehensive interpretation of the results of the tests of micromechanical properties, a very valuable supplement would be an analysis of the layer structure, and specially the determination of the character and proportion of carbon bonds.

własności mikromechanicznych powierzchni, a mianowicie: nastąpił istotny wzrost mikrotwardości powłoki w stosunku do mikrotwardości podłoża oraz wzrost odporności na zużycie badanych próbek.

3. Obserwacje mikroskopowe wykazały zadowalającą jednorodność strukturalną na powierzchni oraz na grubości powłoki.

4. W przyszłości, wykonując powłoki metodą implantacji jonowej należy zwrócić uwagę na konieczność bardzo precyzyjnego przygotowania (mycia i czyszczenia) powierzchni metalu przed implantacją.

5. Technologia implantacji jonów, mająca możliwość implantowania dowolnym pierwiastkiem w niskiej temperaturze, pozwoliła na zachowanie niezmienności kształtu i wymiarów elementów obrabianych.

Podziękowania

Badania mikrostrukturalne tytanu zostały wykonane w Instytucie Odlewnictwa w Krakowie, powłoka diamentopodobna DLC na próbkach z tytanu została wytworzona w Instytucie Fizyki Jądrowej w Krakowie, a badania adhezji powłoki DLC do powierzchni tytanu wykonano na Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, w Zakładzie Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn.

Pismienictwo

References

- [1] John Enderle i in.. Introduction to Biomedical Engineering. Elsevier Biomaterials Science, Rok 2005
- [2] Buddy D.Ratner i in.. Elsevier Biomaterials Science. An introduction to Materials in Medicine. Rok 2003.
- [3] Biel Gołaska M., Żuczek R., Warmuzek M.: Dobór materiału oraz warstwy powierzchniowej na implanty metalowe. Praca naukowo-badawcza Instytutu Odlewnictwa zI-2066/00. Kraków 2003.
- [4] Shi, Biomaterials and Tissue Engineering. Rok 2004, Wydawnictwo Springer.
- [5] Kuś H.: Problemy biocybernetyki i inżynierii biomedycznej. Tom IV Biomateriały. Wyd. Komunikacji i Łączności, Warszawa 1990.
- [6]. Marciniak J.: Biomateriały.. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.
- [7] Będziński R.: Biomechanika inżynierska. Zagadnienia wybrane. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 1997.
- [8] Mitura S., Bąkowski K., Bogusławski G. i in.: Nanokrystaliczny diament dla medycyny.. Inżynieria Materiałowa 2000, Tom. 21, Nr 3, str. 120-124.
- [9] Qi Jun and al.: Mechanical and tribological properties of non-hydrogenated DLC film synthesized by IBAD. Surface and Coatings Technology 128-129 (2000), str. 324-328.
- [10] Burakowski T. Implantacja jonów do metalu, Prace Instytutu Lotnictwa, Nr 2-3, Tom 121-122, Warszawa 1990, str.5-51
- [11] Rakowski W., Kot M., Zimowski S., Badania adhezji i mikrotwardości powłoki DLC na próbkach metalowych, Raport Laboratorium Tribologii i Inżynierii Powierzchni, Kraków, styczeń 2005
- [12] Grabarczyk J. Louda P., Niedzielski P., Poprawa adhezji warstw diamentopodobnych do podłoża z WC-Co przy wykorzystaniu metody RF PACVD, Inżynieria Materiałowa, Nr 5/2005, str. 274-276
- [13] Platon F., Fournier P., Rouxel S.: Tribological behaviour of DLC coating compared to different materials used in hip joint prostheses., Elsevier, wear 250(2001) str. 227-236
- [14] Yoshinori F., Kaoru A., Haruyuki Y., Tadaaki S.: Adhesion strength of DLC films on glass with mixing layer prepared by IBAD. Surface and Coatings Technology 128-129 (2000), str. 308-312.
- [15] <http://www.chm.pl>
- [16] Implantoprotetyka, Tom I, Nr.1, Wrzesień 2000
- [17] <http://www.fulleren.com.pl>
- [18] <http://www.chifa.com.pl>
- [19] Biel Gołaska M., Warmuzek M., Żuczek R., Improvement of the titanium surface with a diamond-like carbon coatings, European Congress on Advanced Materials and Processes, 5-8 wrzesień 2005, Praga.naptycznego.

Conclusions

11

From the initial studies of titanium, which have been carried out so far within the framework of this work, it follows that the method of manufacturing diamond-like carbon coatings by means of ions implantation gives satisfactory results as regards the mechanical properties and adhesion to the substrate, providing that the substrate surface has been very carefully prepared.

The investigations carried out so far allowed formulating the following conclusions:

1. The modification of a top layer on test bars made of titanium and protected with diamond-like carbon coatings (DLC) contributed to the formation on these test bars of the tight top layers of a new quality, increasing the material biotolerance in comparison with the traditional metal implants.
2. The obtained diamond-like carbon coatings showed good adhesion to the metal substrate and advantageous changes of micromechanical properties of the surface, i.e. an essential improvement of substrate microhardness and increased wear resistance of the tested bars.
3. The microscopic observations revealed a satisfactory homogeneity of structure on the coating surface and across its thickness.
4. In the future, when making coatings by the method of ionic implantation, attention should be paid to the necessity of very careful preparation (washing and cleaning) of the metal surface before implantation.
5. The technology of the ionic implantation, which offers the possibility of implanting any element at low temperature, allows maintaining unchanged the shape and dimensions of the treated objects.

Acknowledgements

The microstructural examinations were performed at the Foundry Research Institute in Cracow, the diamond-like carbon coatings DLC were applied onto titanium test bars at the Institute of Nuclear Physics in Cracow, the adhesion of DLC coatings to titanium substrate was tested at the Department of Machine Design and Terotechnology, Faculty of Mechanical Engineering and Robotics, AGH University of Science and Technology in Cracow. The support and assistance of all these organisations is hereby gratefully acknowledged.