

MODYFIKACJA POWŁOK DLC METODĄ IMPLANTACJI JONÓW SREBRA

DAMIAN BATORY*, JEREMIASZ GORZĘDOWSKI,
ŁUKASZ KOŁODZIEJCZYK, WITOLD SZYMAŃSKI

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ
UL. STEFANOWSKIEGO 1/15, 90-924 ŁÓDŹ
* E-MAIL: DAMIAN.BATORY@GMAIL.COM

Streszczenie

Współcześnie wraz z rozwojem medycyny, w szczególności technik operacyjnych i zabiegów, następuje bardzo szybki postęp w dziedzinie biomateriałów. W dalszym ciągu istnieje potrzeba poszukiwania nowych materiałów o kontrolowanej biokompatybilności i określonych właściwościach użytkowych, które mogą poprawić komfort życia oraz przyspieszyć proces leczenia pacjentów cierpiących m.in. na różnego rodzaju alergię. Nowoczesne technologie inżynierii powierzchni pozwalają na tworzenie nowych oraz modyfikowanie już istniejących typów powłok, polepszając tym samym ich właściwości użytkowe oraz niejednokrotnie nadając nowe cechy, jak choćby właściwości antybakteryjne. Przykładem takiego materiału mogą być domieszkowane srebrem nanokompozytowe powłoki amorficznego węgla wytworzone na powierzchni stali AISI316LVM.

Diamentopodobne powłoki węglowe wytworzono hybrydową metodą RF PACVD/MS (Radio Frequency Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition / Magnetron Sputtering). Powłoki następnie domieszkowano jonami srebra metodą implantacji jonów. Tak otrzymane podłoża badano pod kątem składu chemicznego, morfologii i topografii powierzchni, kąta zwilżania oraz właściwości mechanicznych. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na znaczną poprawę wartości parametru H/E bez zmiany wyjściowej twardości powłoki węglowej oraz zmianę udziału składowej polarnej i dyspersyjnej swobodnej energii powierzchniowej przy zachowaniu hydrofilowych właściwości powłoki.

Słowa kluczowe: diamentopodobny węgiel, implantacja jonów, srebro, AISI 316LVM

[Inżynieria Biomateriałów, 105, (2011), 5-12]

Wprowadzenie

Starzenie się społeczeństwa, pozostawanie w pracy w pozycji siedzącej przez 6-8 godzin dziennie, a także brak wolnego czasu na zajęcia ruchowe, powoduje wzrost występowania wielu schorzeń układu mięśniowo-szkieletowego, co wpływa na gwałtowny rozwój rynku biomateriałów w ciągu ostatnich lat. Ponadto, tendencja ta ma wzrosnąć w przyszłości - przewiduje się, że wartość rynku europejskiego zaopatrzenia służącego do zewnątrz i wewnętrznej stabilizacji złamań kości do roku 2016 osiągnie wartość prawie 600 mln euro [1]. Dlatego istnieje wyraźna potrzeba opracowywania nowych materiałów o kontrolowanej biokompatybilności, dobrych parametrach użytkowych, często będących wynikiem dodatkowej modyfikacji już istniejącego materiału.

MODIFICATION OF DIAMOND-LIKE CARBON COATINGS BY SILVER ION IMPLANTATION

DAMIAN BATORY*, JEREMIASZ GORZĘDOWSKI,
ŁUKASZ KOŁODZIEJCZYK, WITOLD SZYMAŃSKI

TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ,
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING,
1/15 STEFANOWSKIEGO ST. 90-924 LODZ, POLAND
* E-MAIL: DAMIAN.BATORY@GMAIL.COM

Abstract

Nowadays, the advances in medicine, in particular, surgical techniques, are followed by very vast growth of the biomaterials market. Thus, there is a tangible need for development of new materials with controlled bioactivity and certain useful properties that can improve the quality of life and the healing processes of patients suffering from various types of allergies. Modern technologies in surface engineering allow creation of new and modification of existing types of coatings, thereby improving their performance and often adding extra features, such as antibacterial properties. An example of such material may be nanocomposite silver doped carbon coating deposited on AISI 316LVM steel.

Diamond-like carbon coatings were prepared by hybrid RF PACVD/MS (Radio Frequency Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition / Magnetron Sputtering) deposition technique. Synthesized layers were subsequently doped with silver ions by means of the ion implantation method. Modified substrates were characterized in terms of chemical composition, morphology and surface topography, contact angle and mechanical properties. Results of this study show high value of H/E ratio for carbon and silver doped coatings and the evolution of the polar and dispersive component of surface free energy, while maintaining the hydrophilic properties of the coating.

Keywords: diamond-like carbon, ion implantation, silver, AISI 316LVM

[Engineering of Biomaterials, 105, (2011), 5-12]

Introduction

A rapidly ageing society, sedentary lifestyle for 6-8 hours a day and the lack of free time for physical activities result in the increasing occurrence of musculoskeletal disorders which are the main reasons for the vast growth of the orthopaedic market in recent years. Moreover, this trend is expected to increase in the future - it is predicted that the European market for internal and external bone fixation devices will be reaching a value of nearly 600 million euro by 2016 [1]. Therefore, there is a tangible need for development of new materials with controlled biocompatibility, good performance characteristics, often resulting from the additional modification of an existing material.

Stal austenityczna AISI 316LVM jest stopem dopuszczonym do celów medycznych, który znajduje bardzo szerokie zastosowanie: od narzędzi medycznych po krótkoterminowe protezy. Pomimo faktu, że istnieją inne materiały, charakteryzujące się lepszymi właściwościami mechanicznymi oraz wyższą biokompatybilnością, materiał ten jest stale wykorzystywany ze względu na konkurencyjną cenę. W związku z tym istnieje konieczność opracowywania nowych, ekonomicznie uzasadnionych technologii modyfikacji stali medycznej w celu poprawy właściwości mechanicznych i korozyjnych [2,3].

Jedną z możliwości poprawy właściwości biologicznych oraz fizykochemicznych materiałów stosowanych w medycynie jest synteza na ich powierzchni powłok o określonych parametrach użytkowych. Odpowiednim materiałem do tego typu zastosowań są warstwy DLC (diamond-like carbon) oraz NCD (Nanocrystalline diamond). Charakteryzują je m.in. wysoka biogodność, odporność na korozję, bardzo dobre właściwości mechaniczne i trybologiczne [4-6]. Warstwy węglowe są odporne na kolonizację bakterii, a także stanowią znakomitą barierę dla jonów metali uczulających [7,8]. Biorąc pod uwagę ochronny charakter powłok węglowych (ochrona przed zużyciem czy kolonizacją bakteryjną) parametrami krytycznymi w tego rodzaju aplikacji wydają się być grubość, adhezja oraz właściwości antybakteryjne. Z wcześniejszych prac zespołu wynika, że grube, gradientowe powłoki na bazie tytanu i węgla a-C:H/Ti znacząco poprawiają właściwości mechaniczne i trybologiczne stopów CoCr i NiCr oraz gęsto usieciowanego polietylenu UHMWPE [9,10]. Te same powłoki spowodowały znaczący wzrost parametrów korozyjnych stali REX 734, gdzie wartość potencjału korozyjnego powłoki wzrosła wraz jej grubością, aż do 1,7 μm [11].

Właściwości antybakteryjne powłok węglowych można uzyskać na drodze ich domieszkowania jonami srebra. Istnieje wiele dowodów na bardzo dobre właściwości biologiczne oraz antybakteryjne tego typu pokryć. Marciano ze współpracownikami otrzymał nanokompozytowe warstwy węgla domieszkowanego srebrem na drodze rozpylenia nanocząstek srebra na powierzchnię implantu oraz syntezy na ich powierzchni powłoki węglowej [12]. Kwok wraz ze współpracownikami zaproponował syntezę domieszkowanych srebrem powłok węglowych za pomocą metody filtrowanego łuku przy wykorzystaniu współosiowej katody Ag-C [13]. Podobną technologię, opartą jednak na dwóch niezależnie pracujących źródłach jonów, zaproponował zespół Czekana [14]. Z kolei zespół Zhanga otrzymał nanokompozytowe warstwy Ag-C za pomocą metody implantowania plazmowego [15]. W większości przypadków autorzy prac nie zanotowali pogorszenia się parametrów mechanicznych powłok. Wręcz przeciwnie, zauważono znaczny spadek naprężeń resztkowych przy nieznacznie obniżonej twardości powłoki [12,15,16]. Nie mniej jednak autorzy niniejszej pracy nie natrafili na publikacje dotyczące syntezy grubych powłok DLC, domieszkowanych srebrem, metodami implantacji jonów. Dlatego też wyniki przedstawione w tej pracy wydają się być nowe oraz obiecujące dla prowadzenia dalszych badań.

Materiały i metody

Materiał podłoża

Jako materiał podłoża zastosowano stal AISI 316LVM dostarczoną przez firmę Medgal, Polska. Materiał ten charakteryzuje się dobrymi właściwościami mechanicznymi, dobrą biogodnością oraz przystępną ceną. Niemniej jednak, jego właściwości w dalszym ciągu wymagają poprawy. Cylindryczne próbki o średnicy 12 mm i grubości 4 mm zostały przygotowane poprzez szlifowanie na papierach ściernych oraz polerowanie przy użyciu zawiesiny diamentowej za pomocą automatycznego urządzenia szlifująco-polerującego MECATECH 334 (Presi).

Stainless steel AISI 316LVM is an alloy that is approved for medical purposes and commonly used for different medical applications: from medical tools to long-term prosthesis [2]. Despite the fact that there exist some other materials that are characterized by more desired mechanical properties or higher biocompatibility, AISI 316LVM stainless steel is constantly used due to its competitive price. Therefore, there is a need to develop new technologies of modification of medical steel to improve mechanical properties and corrosion features, and to be economically justified [2,3].

One of the possibilities to improve physicochemical and biological properties of materials used in medicine is a synthesis on the surface coatings of specified parameters. Suitable materials for this type of applications are diamond-like carbon (DLC) and nanocrystalline diamond (NCD) films. They are characterized by high biocompatibility, corrosion resistance, very good mechanical and tribological properties [4-6]. Carbon layers are resistant to bacterial colonisation, and also provide an excellent diffusion barrier to the sensitizing metal ions [7,8]. Taking into consideration the protective function of carbon coatings (against wear and bacterial colonisation) the critical parameters in this type of application seem to be thickness, adhesion and antibacterial properties. Our previous examinations proved that thick gradient titanium and carbon based coatings (a-C:H/Ti) noticeably improve the mechanical and tribological properties of CoCr and NiCr alloys, as well as the ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) [9,10]. Application of the same coatings resulted in a significant increase in corrosion parameters of REX 734 steel, where the value of the corrosion potential was increasing with the coating thickness up to 1.7 μm [11].

Enhanced antibacterial properties can be obtained by doping with silver ions. There are many papers discussing good biological and antibacterial properties of this type of layers. Marciano et al. produced nanocomposite Ag-DLC films by spraying the silver nanoparticles onto the implant's surface and subsequent synthesis of DLC layer [12]. Kwok et al. have proposed a synthesis of silver-doped carbon coatings using filtered arc deposition method using Ag-C coaxial cathode [13]. Similar technology, but based on two employed independent ion sources proposed Czekan and co-workers [14]. The team of Zhang obtained nanocomposite Ag-C layers using plasma implantation method [15]. In most cases, authors have noted no deterioration in mechanical performance of the coatings. On the contrary, a significant decrease of residual stresses at a slightly lower hardness of the coatings was observed [12,15,16]. Nevertheless, the authors of this work have not found papers on the synthesis of thick DLC coatings doped with silver by means of the ion implantation method. Therefore, the results presented in this paper seem to be new and promising for further research.

Materials and methods

Substrate material

As the substrate material AISI 316LVM steel (Medgal, Poland) was chosen. It is characterized by good mechanical properties, fine biocompatibility and reasonable price. Nevertheless, its properties are still not perfect, thus require some improvements. Cylindrical samples of 12 mm in diameter and 4 mm thick were grinded on sandpapers and polished using diamond suspension on automatic polishing machine MECATECH 334 (Presi, France).

Synteza powłok DLC

Diamentopodobne powłoki węglowe wytworzone zostały za pomocą hybrydowej metody RF PACVD/MS (Radio Frequency Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition/Magnetron Sputtering). Zastosowanie gradientu składu chemicznego wraz z poprawiającą adhezję międzywarstwą Ti pozwoliło na syntezę grubej oraz dobrze przylegającej powłoki węglowej. Szczegóły procesu syntezy przedstawiono w TABELI 1. Grubość otrzymanych powłok a-C:H/Ti wynosiła ok. 700 nm, gdzie sumaryczna grubość tytanowej międzywarstwy poprawiającej adhezję oraz międzywarstwy o charakterze gradientowym Ti – C wynosiła 200 nm.

Synthesis of DLC

DLC coatings were synthesized by means of the hybrid Radio Frequency Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition/Magnetron Sputtering (RF PACVD/MS) method. Application of chemical composition gradient together with adhesion promoting titanium interlayer made it possible to manufacture well adherent carbon coatings. The details of the process are gathered in TABLE 1. Thickness of synthesized gradient a-C:H/Ti layers was about 700 nm, where the total thickness of adhesion promoting Ti interlayer and gradient Ti - C interlayer was about 200 nm.

TABELA 1. Szczegóły oraz parametry procesu syntezy.
TABLE 1. The details and parameters of the synthesis process.

Etap / Phase	Trawienie w plazmie Ar Ar Plasma Etching	Impulsowe rozpylanie magnetronowe Pulsed Magnetron Sputtering	Synteza powłoki DLC DLC deposition
Szczegóły / Details	Ciśnienie / Pressure: 2 Pa Czas / Duration: 10 min $U_p = -800$ V	Ciśnienie / Pressure: 0.5 Pa Czas / Duration: 12 min $U_p = -300$ V Moc / Power: 2.2 – 2.7 kW Tytanowa katoda / Titanium target Przepływ CH_4 / CH_4 flow: 1-7 sccm	Ciśnienie / Pressure: 20 Pa Czas / Duration: 50 min $U_p = -300$ V Gas roboczy / Precursor: CH_4

Domieszkowanie powłoki DLC jonami srebra

Szczegóły procesu domieszkowania przedstawione zostały w TABELI 2. Otrzymane powłoki badane były pod kątem właściwości fizykochemicznych. Skład chemiczny powłok domieszkowanych srebrem badano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego FEG JSM 7600 F (JEOL) wyposażonego w spektrometr EDS INCA 250 (Oxford). Morfologia i topografia powierzchni analizowane były metodami mikroskopii optycznej oraz sił atomowych, przy wykorzystaniu mikroskopu optycznego Olympus GX 71 (Olympus) oraz mikroskopu AFM Multimode wyposażonego w kontroler Nanoscope V (Bruker) pracującego w trybie tapping. Wszystkie badania prowadzono w warunkach otoczenia. Do badań wykorzystano sądy krzemowe typu NSC15 (MicroMasch) o nominalnej częstotliwości rezonansowej 325 kHz i stałej sprężystości belki 40 N/m. Akwizycję obrazu przeprowadzono przy użyciu oprogramowania Nanoscope 7.3 a późniejszej obróbki obrazu dokonano z wykorzystaniem programu MountainsMap 5 (Digital Surf). Dla każdej próbki skanowano obszary 10×10 μm . W oparciu o obrazy topografii wyznaczono najczęściej używane parametry chropowatości (na podstawie średnich wartości z 512 profili chropowatości). Swobodną energię powierzchniową (SEP) określono na podstawie metody Owensa-Wendta [17], wykorzystującej pomiar kąta zwilżania. Pomiar kąta zwilżania przeprowadzono przy wykorzystaniu urządzenia KRUSS, metodą bezpośredniego pomiaru kąta kropli cieczy spoczywającej na badanej powierzchni. Badania przeprowadzono dla dwóch cieczy: wody dejonizowanej (przewodność właściwa: 0,1-1 $\mu\text{S}/\text{cm}$) oraz diiodometanu (Sigma Aldrich). Dla każdej próbki pomiar powtarzany był trzykrotnie, po czym wyniki uśredniono. Właściwości mechaniczne domieszkowanych srebrem powłok węglowych badano przy wykorzystaniu techniki nanoindentacji. Badania te wykonano z użyciem nanoindentera G200 (Agilent Technologies), który stanowi modułowy system do badań twardości, modułu sprężystości w zakresie nano, adhezji powłok metodą rysy, odporności na kruche pęknięcie oraz wytrzymałości zmęczeniowej.

Doping of DLC coatings with silver

TABELA 2. Szczegóły procesu domieszkowania.
TABLE 2. The details and parameters of the doping process.

	Implantacja jonów srebra / Silver doping
Szczegóły / Details	Energia jonów / Ions energy: 15 keV Głębokość penetracji / Penetration depth: <0.5 μm Koncentracja jonów / Ions concentration: 4×10^{16} jon/cm ² / 4×10^{16} ions/cm ²

The details of the doping process are gathered in TABLE 2. Obtained coatings were analyzed in terms of physicochemical properties. Chemical composition of Ag-doped coatings

was determined using FEG JSM 7600 F (JEOL) scanning electron microscope equipped with INCA 250 (Oxford) EDS analyzer. Surface morphology and topography were measured using optical and atomic force microscopy, using Olympus GX 71 (Olympus, Japan) optical microscope and AFM Multimode equipped with Nanoscope V controller (Bruker Corporation, USA) working in tapping mode. All investigations were performed under ambient conditions. Commercial silicon cantilevers type NSC15 were used (MicroMasch, Estonia) with nominal resonance frequency of 325 kHz and a nominal cantilever spring constant of 40 N/m. Image acquisition was performed with use of Nanoscope 7.3 software and further image processing was done using MountainsMap 5 (Digital Surf, France) software. For each sample the area of 10×10 μm was scanned. Based on AFM topography images commonly used roughness parameters were defined (average values taken from 512 surface profiles). Surface free energy (SFE) was computed according to the Owens-Wendt [17] method that uses contact angles. Contact angles were measured with KRUSS Contact Angle Measuring Instrument, using sessile drop method. Two liquids were used: deionised water (specific conductivity: 0.1-1 $\mu\text{S}/\text{cm}$) and diiodomethane (Sigma Aldrich, USA). Each time a standard volume of 0.8 μl was applied on the sample surface. The measurement was repeated three times and the results were averaged. Mechanical properties of Ag-doped coatings were measured using nanoindentation technique. Nanoindentation tests were performed using a Nano Indenter G200 system (Agilent Technologies, USA), which is a modular system for nanoindentation, nanoscratch and nanoimpact testing.

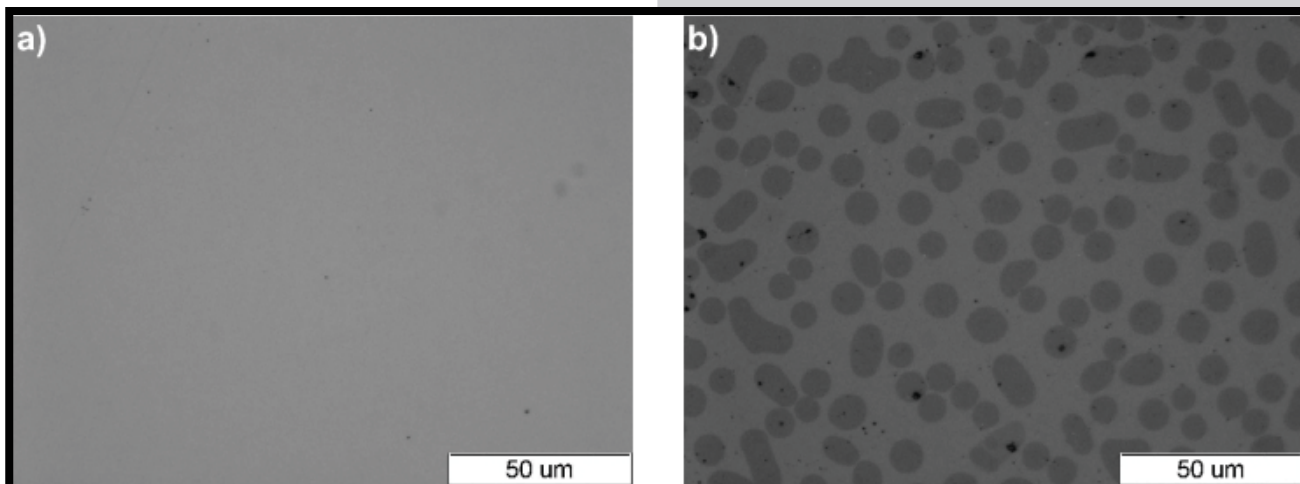
Odciski wykonano diamentowym węgelnikiem o geometrii typu Berkovich (Micro Star Technologies) stosując metodę CSM (Continuous Stiffness Measurement). Przed pomiarem wyznaczono funkcję powierzchniową dla węgelnika przeprowadzając testy na próbce wzorcowej wykonanej ze szkła kwarcowego (Corning 7980). Wyniki analizowano bazując na metodzie Olivera i Pharra [18]. Dla każdej badanej powierzchni wykonano dziewięć odcisków ze stałą szybkością odkształcania $0,05 \text{ s}^{-1}$.

Dla porównania wszystkie badania prowadzono dodatkowo na próbkach pokrytych warstwą DLC oraz czystych podłożach AISI 316LVM.

Wyniki i dyskusja

Mikroskopia optyczna

Na RYS. 1 przedstawiono obrazy powierzchni: próbki pokrytej warstwą DLC oraz próbki domieszkowanej srebrem. Powierzchnia próbki domieszkowanej srebrem wykazuje bardziej złożoną morfologię w porównaniu z warstwą węglową. Powierzchnia powłoki DLC jest równomierna i jednorodna. Na powierzchni próbki domieszkowanej srebrem widoczne są równomiernie rozmieszczone plamy o zaokrąglonych kształtach i średnim rozmiarze od 8 do $15 \mu\text{m}$. Jednak dla pełnej analizy natury ich powstawania wymagane jest przeprowadzenie dodatkowych badań.



RYS. 1. Obraz z mikroskopu optycznego powierzchni próbek: (a) AISI 316LVM z wytworzoną powłoką DLC, (b) AISI 316LVM z domieszkowaną srebrem powłoką DLC.

FIG. 1. Optical microscope images of sample surfaces: (a) AISI 316LVM coated with DLC, (b) AISI 316LVM coated with DLC, Ag-doped.

Skaningowa mikroskopia elektronowa

W TABELI 3 przedstawiono wyniki analizy składu chemicznego. Atomowa koncentracja srebra w powłoce węglowej wynosi ok. 0,4 %, co odpowiada wynikom wstępnych obliczeń, przeprowadzonych na potrzeby procesu implantacji jonów srebra.

For nanoindentation with a diamond Berkovich tip (Micro Star Technologies, USA), the continuous stiffness measurement (CSM) mode was used, and the tip shape was calibrated by conducting experiments on a fused silica standard (Corning 7980). The data were analyzed using the Oliver and Pharr [18] approach and nine repeated loading-partial unloading experiments were performed on each sample. The tests have been carried out at a strain rate of 0.05 s^{-1} .

For each examination DLC coated and pure AISI 316LVM substrates were added for comparison.

Results and discussions

Optical microscopy

FIG. 1 shows the DLC coated sample surfaces with and without silver doping. Ag-doped sample shows more complex morphology than raw DLC coating. Surface of DLC layer is uniform and homogeneous. On the surface of Ag-doped sample individual spots are distinguishable, with rounded shape and averaged size from 8 to $15 \mu\text{m}$. However for full analysis of the origin of spots appearance additional examinations are needed. There are visibly more defects on Ag-doped surface, which are probably caused by the ion implantation process.

Scanning electron microscopy

TABLE 3 presents the results of the chemical composition examination. The atomic concentration of silver after the implantation process is equal to about 0.4 % which is in agreement with the preliminary calculations conducted for the ion implantation process.

TABELA 3. Wyniki analizy składu chemicznego.

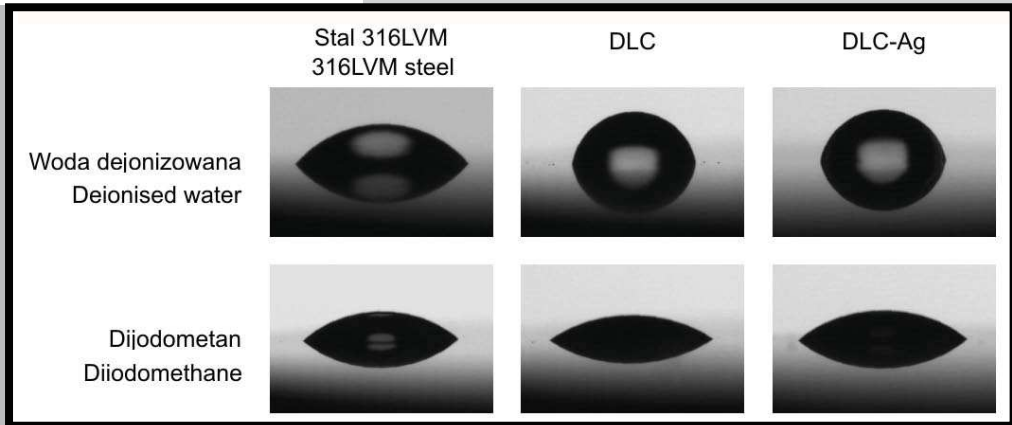
TABLE 3. Results of the chemical composition analysis.

Pierwiastek Element	% wag. Weight%	% at. Atomic%
C K	84.32	95.40
O K	1.21	1.03
Ti K	11.12	3.15
Ag L	3.35	0.42

Swobodna energia powierzchniowa (SEP)

Na RYS. 2 pokazano zachowanie się kropli polarnych i niepolarnych cieczy na powierzchniach badanych próbek. Wykres słupkowy (RYS. 3) przedstawia wartości SEP dla stali AISI 316LVM, stali AISI 316LVM modyfikowanej warstwą węglową oraz tej samej próbki domieszkowanej srebrem. Łączne wartości swobodnych energii powierzchniowych dla stali medycznej, powłoki DLC oraz powłoki DLC domieszkowanej srebrem wynoszą odpowiednio 53,2 mJ/m², 42,1 mJ/m² oraz 33,7 mJ/m². Stal AISI 316LVM charakteryzuje się nieznacznie wyższą wartością składowej dyspersyjnej w porównaniu ze składową polarną SEP, podczas gdy w przypadku powłok DLC oraz DLC domieszkowanej srebrem, składowa dyspersyjna stanowi odpowiednio ponad 92% oraz 78% całości SEP. Wszystkie badane powierzchnie wykazują właściwości hydrofilowe. Spośród nich najniższą wartością kąta zwilżania dla wody charakteryzuje się stal medyczna. Ponadto udział składowej polarnej SEP powłoki DLC domieszkowanej srebrem jest nieznacznie wyższy w porównaniu do niemodyfikowanej powłoki DLC. Wnioski te potwierdzają obrazy przedstawione na RYS. 2. Powłoka DLC domieszkowana srebrem wykazuje wyraźnie mniej hydrofilowy charakter w porównaniu ze stalą medyczną.

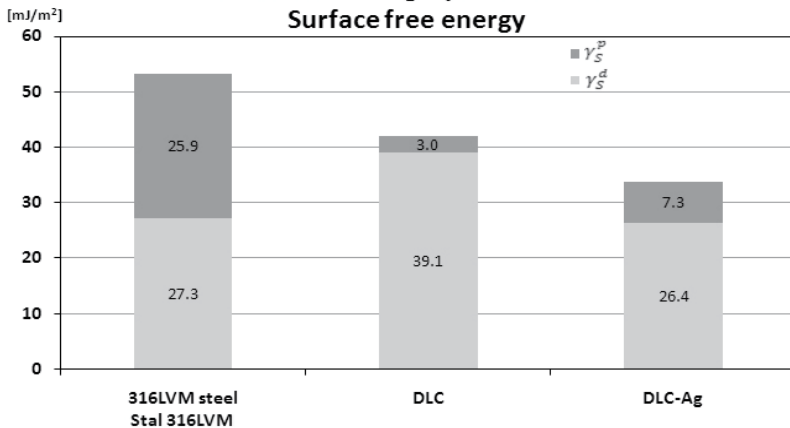
RYS. 2. Obrazy kropli wody dejonizowanej oraz diiodometanu na trzech rodzajach powierzchni.
FIG. 2. Images of deionised water and diiodomethane drops on three types of surfaces.



Surface free energy (SFE)

FIG. 2 shows the behaviour of polar and non-polar liquid drops on the samples surfaces. The bar chart (FIG. 3) shows the values of SFE of AISI 316LVM steel, AISI 316LVM steel coated with DLC, and the same sample doped with silver. The total value of surface free energies for stainless steel, DLC coating and for Ag-doped DLC coating, are equal to 53.2, 42.1 and 33.7 mJ/m², respectively. AISI 316LVM is characterized by slightly higher dispersion than polar components of SFE, while in the case of DLC coating and Ag-doped DLC coating, dispersive components represent more than 92% and 78% of total SFE, respectively. All the sample surfaces are hydrophilic. Amongst them the lowest water contact angle presents stainless steel. What is more, the fraction of polar component in SFE of Ag-doped surface is slightly higher in comparison to DLC coating. These conclusions are confirmed by images in FIG. 2 - apparently the surface of Ag-doped DLC coating is greatly less hydrophilic than the surface of stainless steel.

Swobodna energia powierzchniowa
Surface free energy



RYS. 3. Swobodna energia powierzchniowa wszystkich typów próbek: ciemny słupek odpowiada składowej polarnej, natomiast jasny słupek odpowiada składowej dyspersyjnej.

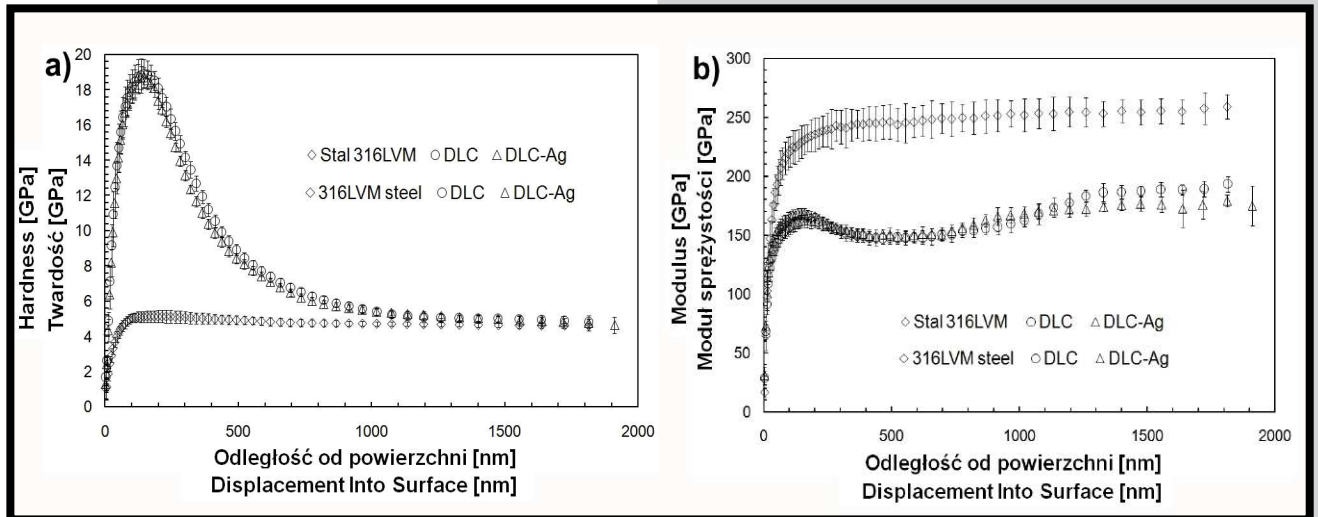
FIG. 3. Surface free energies of each type of sample: the dark bar represents polar component, and the bright bar represents dispersion component.

Twardość i moduł sprężystości wzdłużnej

Wyniki pomiarów twardości oraz modułu sprężystości przedstawiono na RYS. 4 oraz w TABELI 4. Powłoki DLC wykazują wzrost twardości o około 3,5 razy w stosunku do stalowego podłoża. Proces implantacji jonów srebra nie wpływa znacząco na twardość powłoki. Rozrzut wyników twardości pozostaje w granicy błędów pomiaru, dlatego też można założyć, że implantacja jonów srebra o danej koncentracji nie wpływa na twardość powłoki DLC. Podobnie, nie ma jednoznacznych dowodów na wpływ procesu domieszkowania na wartość modułu sprężystości powłoki DLC. Jednak w porównaniu z materiałem wyjściowym można zaobserwować wyraźny jego spadek dla próbek pokrytych warstwą węglową.

Hardness and modulus

Hardness and modulus measurements results are gathered in FIG. 4 and TABLE 4. Coating with DLC shows increase in hardness for about 3.5 times as compared to the bare steel substrate. Ag-doping does not influence the hardness of the coating significantly. The scatter of the hardness values remains within measurement error, thus we can assume that implantation of silver ions of such concentration does not affect the hardness of DLC layer. Similarly, there is no clear evidence of the influence of Ag doping on the modulus of DLC coating. Although a significant decrease in modulus of coated samples in comparison to bare substrate is visible.



RYS. 4. Profile a) twardości oraz b) modułu sprężystości badanych powierzchni.
 FIG. 4. Hardness a) and modulus b) depth profiles for measured samples.

TABELA 4. Wartości twardości oraz modułu sprężystości badanych powierzchni.
 TABLE 4. Values of hardness, modulus and H/E ratio for measured surfaces.

Próbka / Sample	H	Odch. Stand. / SD	E	Odch. Stand. / SD	H/E
	[GPa]				-
AISI316LVM / Stainless steel	4.65	0.12	254.48	11.16	0.02
DLC / DLC coating	18.90	0.83	161.92	5.33	0.12
DLC - Ag / Ag-doped DLC coating	18.69	0.57	168.26	4.81	0.11

Indeks H/E

Nie istnieje prosta zależność pomiędzy właściwościami trybologicznymi powłoki (np. odporność na zużycie) a twardością czy modułem sprężystości wzdłużnej rozpatrywanymi osobno. Właściwości te jednak są silnie uzależnione od wartości parametru wyrażonego stosunkiem H/E. Znaczenie współczynnika H/E w celu ustalenia zdolności powłoki do przenoszenia obciążeń omówione zostało w pracy Leylanda i Matthews'a [19]. Uzyskanie wysokiej wartości parametru H/E, tj. wystarczająco wysokiej twardości w połączeniu z niskim modułem sprężystości, skutkuje uzyskaniem powłok o najwyższej wytrzymałości. Badania Musil'a i współpracowników dowiodły, że kompozytowe nanopowłoki o podobnych twardościach ale różnych składach chemicznych wykazują zróżnicowane wartości modułu sprężystości [20]. Pozwala to na dostosowanie właściwości mechanicznych materiału powłoki do danych aplikacji.

Wyniki pomiarów właściwości mechanicznych wykazały znaczące różnice w wartościach parametru H/E pomiędzy niemodyfikowanymi podłożami oraz obydwoimi typami powłok. W przypadku podłoży stalowych stosunek H/E jest o jeden rząd wielkości niższy w porównaniu z powłokami węglowymi oraz domieszkowanymi srebrem i wynosi odpowiednio: 0,02; 0,12 oraz 0,11 (TABELA 4). Nawiązując do wyników przedstawionych w cytowanych wyżej publikacjach można przypuszczać, że właściwości trybologiczne (odporność na zużycie) powłok na bazie węgla i srebra są znacznie bardziej korzystne w porównaniu z niemodyfikowanymi podłożami stalowymi. Jednak udowodnienie tych przypuszczeń wymaga przeprowadzenia bardziej zaawansowanych badań trybologicznych. Ponadto stosowanie różnych stężeń jonów srebra implantowanych do amorficznej osnowy węglowej, może stanowić użyteczne narzędzie pozwalające na optymalizację procesów zużycia warstw w aplikacjach medycznych (np. stabilizacja gwoździ śródszpikowych).

H/E ratio

There is no simple relation between the tribological properties (like wear resistance) of the coating and H or E alone. Albeit, these properties are strongly dependent on the H/E ratio. The importance of the H/E ratio in determining the endurance capability of a surface coating, especially its ability to accommodate substrate deflections under load was discussed by Leyland and Matthews [19]. Generating a large H/E value, i.e. sufficiently high hardness coupled with low elastic modulus results in most durable coatings achievement.

Musil et al. [20] have revealed that nano-composite coatings with similar hardness but different chemical compositions exhibit different values of effective Young's modulus E. This permits to tailor mechanical properties of a coating material for a given application.

Results of mechanical properties measurement revealed significant differences in H/E ratios between bare substrate and both coated samples. In the case of uncoated surface H/E ratio is of one order of magnitude lower than for DLC coating and Ag-doped DLC coating: 0.02, 0.12 and 0.11, respectively (TABLE 4). According to papers cited above obtained results may lead to a conclusion that tribological behaviour (wear resistance) of coated samples is far more beneficial than this of bare substrate. Although, more advanced tribological test should be conducted to prove these findings. Moreover, use of different concentrations of Ag ions embedded in DLC coating by ion implantation can be an effective way to optimise coating anti-wear properties for medical applications (i.e. fixation of the intramedullary nails).

Mikroskopia sił atomowych AFM

Wyniki badań mikroskopii sił atomowych przedstawiono na RYS. 5. Na skanach 3D analizowanych podłoży widoczne są wyraźne zmiany w topografii obydwu typów podłoży. Struktura powłoki domieszkowanej srebrem wydaje się być bardziej niejednorodna. Na całym analizowanym obszarze widoczne są losowo rozmieszczone zagłębienia, których obecność wynikać musi z samego charakteru procesu implantacji jonów. Na skanie 3D polerowanego podłoża stalowego, widocznych jest kilka rys, których głębokość nie przekracza 8 nm, podczas gdy parametr chropowatości Ra na całej powierzchni pozostaje na bardzo niskim poziomie rzędu 0,6 nm.

Jak wynika z pomiarów struktury geometrycznej powierzchni (TABELA 5) obie wartości parametrów chropowatości wykazują tendencję wzrostową w następującej kolejności: wypolerowana stal AISI 316LVM, powłoka DLC oraz powłoka DLC domieszkowana srebrem. Wartości parametrów chropowatości powłoki DLC oraz powłoki DLC domieszkowanej srebrem w porównaniu z niemodyfikowanym podłożem są odpowiednio podwojone oraz potrojone. Wyniki przeprowadzonych badań nie są w zgodzie z tymi przedstawionymi w pracy [21], gdzie w wyniku implantacji jonów Ti do warstwy DLC autorzy zaobserwowali obniżenie parametrów chropowatości. Jednakże należy nadmienić, że badanie powłoki węglowe wytworzone zostały metodą rozpylania magnetronowego, a nie metodami CVD. W ten sposób wyjściowe wartości parametrów chropowatości powłoki mogły być wyższe w porównaniu z tymi, uzyskanymi za pomocą metod CVD. Wyższe wartości parametrów chropowatości mogą sprzyjać procesom kolonizacji bakterii, dlatego też parametr ten powinien być brany pod uwagę w dalszych badaniach biologicznych.

Atomic force microscopy (AFM)

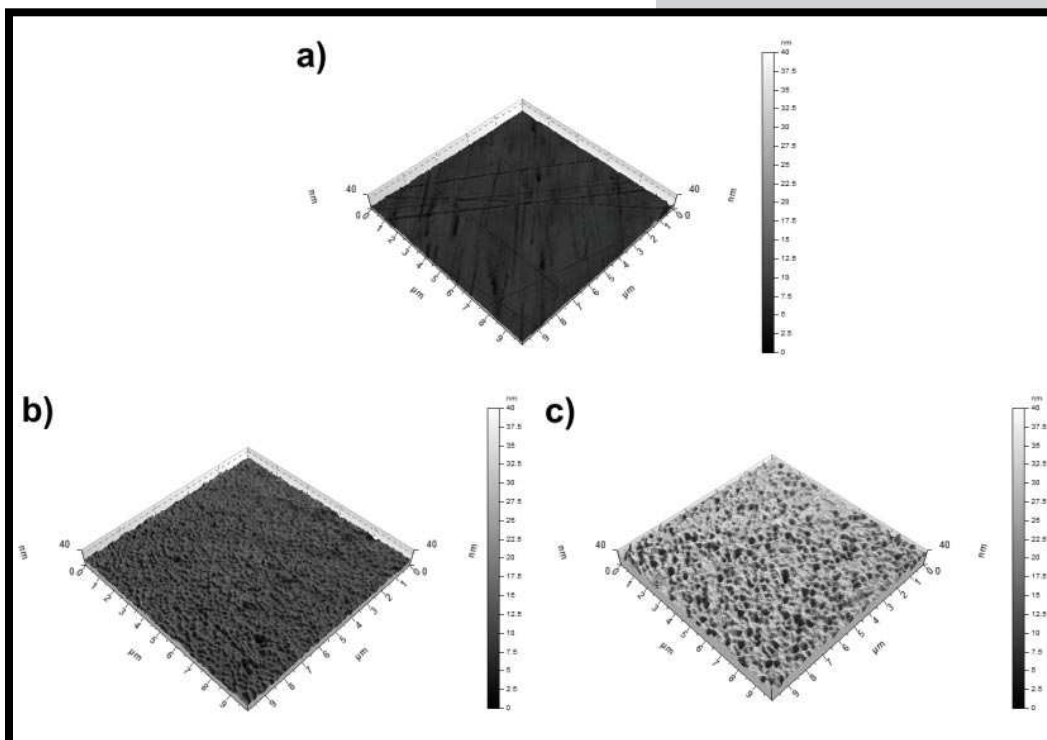
Results from the atomic force microscopy are presented in FIG. 5. On the 3D scans of analyzed samples some changes in the surface topography of both types of coatings are visible. Structure of Ag-doped coating seems to be more heterogeneous. Randomly distributed deep pits are visible on the whole analyzed area, which must be related to the character of the implantation process itself. On the 3D scan of bare substrate surface, although it is mirror polished, some scratches are visible but their depth does not exceed 8 nm while roughness parameter Ra remains on very low level of 0.6 nm on entire surface.

As it is apparent from measurements of the geometrical structure (TABLE 5), both values of roughness parameters show increasing tendency in the following order: mirror polished steel substrate, DLC coating and Ag-doped DLC coating. The values of roughness parameters for DLC coating and Ag-doped coating compared to bare substrate are doubled and tripled, respectively. Observed results are inconsistent with those presented in work [21], where after the implantation of Ti ions into DLC layer authors reported decreased surface roughness. However, it should be noted that investigated carbon layers were synthesized by means of the magnetron sputtering process, not CVD technique, thus the output roughness could be much higher than that for CVD layers. Higher roughness may be in favour of bacteria colonization, therefore this parameter should be taken into consideration in further biological examinations.

TABELA 5. Parametry chropowatości zgodnie z normą ISO 4287.

TABLE 5. Roughness parameters according to the ISO 4287 standard.

Próbka / Samples	Parametry chropowatości / Roughness parameters [nm]	Średnia / Mean	Odch. Stand. / Std dev	Min	Max
AISI 316LVM / Stainless steel	Ra	0.61	0.13	0.40	1.01
	Rz	4.43	0.88	2.45	7.44
DLC / DLC coating	Ra	1.18	0.21	0.81	1.78
	Rz	6.93	1.48	4.44	12.20
DLC - Ag / Ag-doped DLC coating	Ra	2.01	0.45	1.26	3.32
	Rz	11.60	3.30	6.04	23.40



RYS. 5. Skany AFM 3D badanych powierzchni:

a) AISI 316LVM;
b) AISI 316LVM z wytworzoną powłoką DLC;
c) AISI 316LVM z domieszkowaną srebrem powłoką DLC.

FIG. 5. 3D AFM scans of investigated surfaces:
a) AISI 316LVM;
b) AISI 316LVM coated with DLC;
c) AISI 316LVM coated with DLC, Ag-doped.

1. Implantacja jonów srebra wpływa na swobodną energię powierzchniową powłok węglowych. SEP domieszkowanych srebrem powłok węglowych jest o 19% mniejsza niż powłok niedomieszkowanych. Składowa polarna SEP wzrosła dla powłok domieszkowanych srebrem, co oznacza wyższe powinowactwo do cieczy o charakterze polarnym.

2. Implantacja jonów o koncentracji rzędu 0,5% nie wpływa na właściwości mechaniczne (twardość, moduł sprężystości) powłok węglowych.

3. Wartość parametru H/E powłok DLC oraz powłok domieszkowanych srebrem jest znacznie wyższa w porównaniu ze stałą AISI 316LVM. Można wnioskować, że właściwości trybologiczne (odporność na zużycie) próbek modyfikowanych są znacznie bardziej korzystne w porównaniu ze stałą.

4. Wartości parametrów chropowatości badanych powierzchni zależne są od procesu modyfikacji. Dla powłoki węglowej parametry te wzrosły dwukrotnie, podczas gdy dla powłoki domieszkowanej jonami srebra wzrost był trzykrotny w stosunku do polerowanego podłoża stalowego.

5. Wyższe wartości parametrów chropowatości mogą sprzyjać procesom kolonizacji bakterii, dlatego też topografia powierzchni powinna być brana pod uwagę w dalszych badaniach biologicznych.

Podziękowania

Praca finansowana ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu ERA-NET/ MNT/ CARSILA/1/2010. Autorzy pragną również podziękować dr Bogusławowi Rajchelowi z Instytutu Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk za implantację jonów srebra.

Piśmiennictwo

- [1] European Market for Orthopedic Trauma Devices 2010, iData Research, Inc., 2010.
- [2] C. Valero Vidal, A. Igual Muñoz: Electrochemical characterisation of biomedical alloys for surgical implants in simulated body fluids. *Corrosion Science* 50 (2008) 1954-1961.
- [3] E. Skolek-Stefaniszyń, J. Kamiński, J. Sobczak, T. Wierzchon: Modifying the properties of AISI 316L steel by glow discharge assisted low-temperature nitriding and oxynitriding. *Vacuum* 85 (2010) 164.
- [4] S. Mitura, P. Niedzielski, B. Walkowiak (eds), NANODIAM, New technologies for medical applications: studying and production of carbon surfaces allowing for controllable bioactivity. PWN, Warszawa.
- [5] F. Z. Cui, D. J. Li: A review of investigations on biocompatibility of diamond-like carbon and carbon nitride films. *Surface and Coatings Technology*, 131 (2000) 481-487.
- [6] D. Batory, J. Grabarczyk, W. Kaczorowski: Mechanical characterization of carbon-based layers onto UHDPE. *Engineering of Biomaterials* 76 (2008) 24-27.
- [7] J. Grabarczyk, D. Batory, P. Louda, P. Couvrat, I. Kotela, K. Bakowicz-Mitura: Carbon coatings for medical implants. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 1-2 (2007) 107-111.
- [8] W. Jakubowski, G. Bartosz, P. Niedzielski, W. Szymanski, B. Walkowiak: Nanocrystalline diamond surface is resistant to bacterial colonization, *Diamond and Related Materials*, 13 (2004) 1761-1763.
- [9] W. Szymański, D. Batory, M. Cłapa, L. Klimek: Mechanical properties of a C:H/Ti layers on prosthodontic CoCr and NiCr alloys. *Engineering of Biomaterials* 85 (2009) 2-5.
- [10] D. Batory, J. Grabarczyk, W. Kaczorowski: Mechanical characterization of carbon-based layers onto UHDPE. *Engineering of Biomaterials* 76 (2008) 24-27.
- [11] D. Batory, T. Błaszczak, M. Cłapa, S. Mitura: Investigation of anti-corrosion properties of Ti-C gradient layers manufactured in hybrid deposition system. *Journal of Materials Science* 10 (2008) 3385-3391.

Conclusions

1. The implantation of silver ions influences the surface free energy of DLC coatings. SFE for Ag-doped DLC coating is 19% lower than for DLC coating. However the polar component of SFE increased for Ag-doped DLC, which means higher affinity to polar liquids.

2. The implantation of silver ions in mentioned concentration does not affect the mechanical properties (hardness and modulus) of DLC coatings.

3. H/E ratio of DLC and Ag-doped coating is significantly higher than of AISI 316LVM steel. This may lead to a formulation of hypothesis that tribological behaviour (wear resistance) of coated samples would be far more beneficial than of bare substrate.

4. Roughness parameters of analyzed substrates depend on surface modification process. For the carbon layer these parameters increase twice, whereas for Ag-doped are tripled compared to bare steel substrate.

5. Higher roughness values may be in favour of bacteria colonization, therefore the surface topography should be taken into consideration in further biological examinations.

Acknowledgments

This work has been supported by the National Centre for Research and Development under grant no. ERA-NET/ MNT/CARSILA/1/2010. Authors would also like to thank dr. Bogusław Rajchel from the Institute of Nuclear Physics Polish Academy of Science for the implantation of silver ions.

References

- [12] F. R. Marciano, L. F. Bonetti, L. V. Santos, N. S. Da-Silva, E. J. Corat, V.J. Trava-Airoldi: Antibacterial activity of DLC and Ag-DLC films produced by PECVD technique. *Diamond Related Materials* 18 (2009) 1010.
- [13] S.C.H. Kwok, W. Zhang, G. J. Wan, D. R. McKenzie, M. M. M. Bilek, P. K. Chu: Hemocompatibility and anti-bacterial properties of silver doped diamond-like carbon prepared by pulsed filtered cathodic vacuum arc deposition. *Diamond Related Materials* 16 (2007) 1353.
- [14] N. M. Chekan, N. M. Beliauskii, V. V. Akulich, L. V. Pozdnyak, E. K. Sergeeva, A. N. Chernov, V. V. Kazbanov, V. A. Kulchitsky: Biological activity of silver-doped DLC films. *Diamond Related Materials* 18 (2009) 1006.
- [15] H. S. Zhang, J. L. Endrino, A. Anders: Comparative surface and nano-tribological characteristics of nanocomposite diamond-like carbon thin films doped by silver. *Applied Surface Science* 255 (2008) 2551.
- [16] H. W. Choi, J. H. Choi, K. R. Lee, J. P. Ahn, K. H. Oh: Structure and mechanical properties of Ag-incorporated DLC films prepared by a hybrid ion beam deposition system. *Thin Solid Films* 516 (2007) 248.
- [17] D. K. Owens, R. C. Wendt: Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science* 13 (1969) 1741-1747.
- [18] G. M. Pharr, W. C. Oliver: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research* 7 (1992) 613-617.
- [19] A. Leyland, A. Matthews: On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. *Wear* 246 1-2 (2000) 1-11.
- [20] J. Musil, F. Kunc, H. Zeman, H. Poláková: Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology* 154 2-3 (2002) 304-313.
- [21] L. Cui, L. Guoqing, C. Wenwu, M. Zongxin, Z. Chengwu, W. Liang: The study of doped DLC films by Ti ion implantation. *Thin Solid Films* 475 (2005) 279-282.