

WSTĘPNA ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI POWŁOK WĘGLOWYCH WYTWARZANYCH ZA POMOCĄ METODY MW/RF NA POWIERZCHNI PIROLITYCZNEGO WĘGLA

AGATA KRÓL, TOMASZ KAŻMIERCZAK, WITOLD KACZOROWSKI*

INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ, POLITECHNIKA ŁÓDZKA
UL. STEFANOWSKIEGO 1/15, 90-924 ŁÓDŹ

* E-MAIL: WITOLD.KACZOROWSKI@GMAIL.COM

Streszczenie

W prezentowanej pracy przedstawiono wstępną analizę możliwości wytwarzania powłok węglowych z wykorzystaniem metody MW/RF PACVD na powierzchni pirolitycznego węgla (PyC). Modyfikacja tego materiału ma wpłynąć na poprawę jego biokompatybilności, a także zagwarantować jak najlepsze właściwości fizyko-mechaniczne. Oceny wytworzonych powłok dokonano z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej, urządzenia do pomiaru kąta zwilżania oraz tribotestera. Procesy modyfikacji próbek z PyC przeprowadzone zostały ze zmiennym czasem wytwarzania (5 lub 30 min), a szczególną uwagę zwrócono na wpływ ujemnego potencjału autopolaryzacji. Zaprezentowane wyniki pokazały wpływ czasu procesów modyfikacji na uzyskiwaną morfologię powierzchni. Okazało się, że najkrótsze procesy umożliwiają uzyskanie najmniej rozwiniętej powierzchni, natomiast przy dłuższych procesach morfologia powierzchni była zbliżona do powierzchni próbek PyC bez modyfikacji. Każda z zastosowanych modyfikacji wpłynęła na zmianę kąta zwilżania oraz wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP). Dla krótkich procesów wartości SEP wynosiły około 45 mJ/m^2 a w przypadku długich procesów parametr ten ulegał nieznacznemu obniżeniu do wartości około 43 mJ/m^2 . Wytworzone powłoki węglowe w większości gwarantowały obniżenie współczynnika tarcia, najniższe jego wartości (około 0,12) uzyskano dla procesów pięciominutowych.

Na podstawie zaprezentowanych wyników można wywnioskować, że najbardziej obiecujące są modyfikacje PyC z zastosowaniem krótkich czasów wytwarzania przy ujemnym potencjale autopolaryzacji około -500 V . Aktualnie trwają dalsze prace mające na celu optymalizację powłok węglowych na podłożu pirolitycznego węgla.

Słowa kluczowe: PyC, MW/RF, powłoki węglowe, plazma, zwilżalność

[Inżynieria Biomateriałów, 105, (2011), 13-19]

Wprowadzenie

Pirolityczny węgiel (PyC) jest materiałem węglowym, który ze względu na swoje właściwości znalazł zastosowanie w medycynie, szczególnie w budowie mechanicznych zastawek serca [1,2]. Podłoże to wykazuje się dużą trwałością i odpornością na zużycie [1], jednak w kontakcie z krwią charakteryzuje je niezadawalająca trombogenność [3].

PROPERTIES OF CARBON COATINGS DEPOSITED ON PYROLYTIC CARBON USING MW/RF METHOD - PRELIMINARY ANALYSIS

AGATA KRÓL, TOMASZ KAŻMIERCZAK, WITOLD KACZOROWSKI*

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY,
TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ,
STEFANOWSKIEGO STR. 1/15, 90-924 LODZ, POLAND

* E-MAIL: WITOLD.KACZOROWSKI@GMAIL.COM

Abstract

In this paper a preliminary analysis of deposition of carbon coatings on the surface of pyrolytic carbon using MW/RF PACVD method is presented. Modification of this material is intended to improve its biocompatibility and provide good physical and mechanical properties. Evaluation of deposited films was performed using scanning electron microscopy, wettability angle measuring device and tribotester. Deposition processes were focused on the influence of bias voltage, conducted using two deposition times (5 and 30 minutes). Results showed the influence of deposition time on samples surface morphology. Less extended surfaces were obtained during short time of deposition process. 30 minute processes resulted in surface morphology similar to unmodified PyC. Each modification influenced changes in wettability angles and the value of surface free energy (SFE). After short plasma processes SFE was around 45 mJ/m^2 , in the case of longer processes this value decreased slightly to 43 mJ/m^2 . Most of the samples showed lower friction coefficient (CoF) compared to unmodified pyrolytic carbon. Lowest CoF values (about 0.12) were obtained during 5 minutes processes.

On the basis of shown research it can be concluded that most promising are short time modifications of PyC using -500 V bias voltage. Further research is currently taking place, which is meant to improve carbon films deposited on pyrolytic carbon substrate.

Keywords: PyC, MW/RF, carbon coatings, plasma, wettability

[Engineering of Biomaterials, 105, (2011), 13-19]

Introduction

Pyrolytic carbon (PyC) is a carbon material, which thanks to its properties found application in medicine, especially in construction of mechanical heart valve prostheses [1,2]. This substrate exhibits great durability and wear resistance [1], however in contact with blood it has unsatisfying thrombogenicity [3].

One of the most common reasons of a failure of mechanical heart valve prostheses is excessive blood coagulation, caused by presence of a foreign material in the human body [4]. Therefore a drive for perfection in the case of biomaterials used in cardiosurgery is fully understandable.

Plasma vapor deposition techniques are becoming more popular for modification of materials applied in medicine, due to possibility of change of surface properties [5,6].

Jedną z najczęstszych przyczyn dysfunkcji mechanicznych zastawek serca jest nadmierna krzepliwość krwi spowodowana obecnością obcego materiału [4], stąd też potrzeba ciągłego udoskonalania biomateriałów mających zastosowanie w kardiochirurgii.

Do modyfikacji podłoży stosowanych w medycynie coraz częściej wykorzystywane są techniki plazmowe pozwalające na kontrolowaną zmianę właściwości [5,6]. Modyfikacje te wpływają na zróżnicowanie grup funkcyjnych na powierzchni, od których zależy swobodna energia powierzchniowa [7]. Badania pokazują, że parametr ten jest powiązany z ilością adsorbowanej albuminy i fibrynogeny, a stosunek zaabsorbowanych ilości tych dwóch białek osocza bezpośrednio wpływa na zachowanie materiału w kontakcie z krwią [7,8].

Procesy plazmowe mogą mieć też na celu wytworzenie specjalnej powłoki [9,10]. Jedną z bardzo często stosowanych w celach biomedycznych modyfikacji jest wytwarzanie na powierzchni biomateriałów powłok węglowych (np. DLC – diamond-like carbon, czy NCD – nanocrystalline diamond) [11,12]. Wykorzystuje się je w celu poprawy właściwości tribologicznych, odporności na zużycie, a także biokompatybilności i odporności korozyjnej. Warto podkreślić, że właściwości takich powłok są w znacznym stopniu zależne od metody i zastosowanych parametrów wytwarzania, które muszą być odpowiednio dobrane w zależności od podłoża.

W pracy przedstawiono wyniki badań podłoży PyC modyfikowanych w zróżnicowanych procesach plazmowych. Naszym celem było określenie zależności pomiędzy parametrami procesu i właściwościami wytwarzanych powłok, a następnie wyselekcjonowanie najlepszych warunków modyfikacji do dalszych badań.

Materiały i metody

W prezentowanej pracy wykorzystano próbki z PyC w postaci krążków o średnicy 14 mm i wysokości 2 mm, które przed procesem modyfikacji były myte w myjce ultradźwiękowej w alkoholu izopropylowym. Po osuszeniu podłoża montowane były na elektrodzie wysokiej częstotliwości urządzenia MW/RF PACVD (microwave/radio frequency plasma assisted chemical vapor deposition) [13]. Procesy modyfikacji próbek z PyC przeprowadzone zostały ze zmiennym czasem wytwarzania (5 lub 30 min), a szczególną uwagę zwrócono na wpływ ujemnego potencjału autopolaryzacji. Przeanalizowano podłoża zmodyfikowane od -400 do -800 V. Wszystkie procesy przeprowadzone zostały przy stałej wartości mocy mikrofalowej 500 W.

Po procesach modyfikacji morfologia powierzchni próbek scharakteryzowana została z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej SEM. Przeanalizowano wpływ modyfikacji na kąt zwilżania oraz swobodną energię powierzchniową, a także przeprowadzono wstępną ocenę ich właściwości tribologicznych. Badania zwilżalności wykonano na urządzeniu EasyDrop DSA15B firmy Kruss.

Badania tribologiczne wykonano na tribotesterze T-11M przy wykorzystaniu jako przeciwpróbki kulki wykonanej z tlenku cyrkonu ZrO_2 o średnicy $6,4 \cdot 10^{-3}$ m. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem prędkości liniowej kulki 0,05 m/s i obciążenia 5 N. Warunki testu przedstawia TABELA 1.

Modification of a substrate with plasma influences surface free energy, which is related to functional groups on the surface [7]. According to several studies, this property of the material is linked with albumin to fibrinogen adsorption ratio. Amounts of these two blood plasma proteins adsorbed on the surface, directly influences it's behavior in contact with blood [7,8].

Another objective of plasma processes may be deposition of special coating [9,10]. One of most common modifications, applied for biomedical purposes, is deposition of carbon coatings on the surface of biomaterials (e.g. DLC – diamond-like carbon, or NCD – nanocrystalline diamond) [11,12]. They are usually created in order to improve tribological properties, wear resistance, biocompatibility and corrosion resistance. Characteristics of such films are dependent in certain degree on method and parameters of deposition, which have to be selected in accordance to covered substrate.

This study presents results of examination of PyC substrate modified with variable plasma processes. The goal was to investigate relation between parameters of the process and properties of carbon coating, then selection of the best conditions for deposition of such films on pyrolytic carbon.

Materials and methods

Samples from PyC in the form of spherical discs of a diameter 14 mm and thickness of 2 mm were used for the purpose of conducted tests. Prior to modification process substrates were cleaned in ultrasonic cleaner in isopropyl alcohol. After drying, they were mounted on electrode of high frequency of MW/RF PACVD (microwave/radio frequency plasma assisted chemical vapor deposition) device [13]. Processes of modification of the samples were of different durations (from 5 to 30 min). Influence of negative bias at the substrate was taken into consideration. Substrates modified with this parameter within range from -400 to -800 V were analyzed. All PACVD processes were conducted with constant value of RF power equal to 500 W.

After modification processes morphology of surface of the samples was characterized with scanning electron microscopy SEM. Influence of modification on wettability and surface free energy was analyzed, after that primary evaluation of tribological properties was carried out. Wettability test was done using Kruss Easy Drop DSA15B device. Tribological studies were conducted on tribotester T-11M using zirconium oxide ZrO_2 counter-specimen of a diameter of $6,4 \cdot 10^{-3}$ m. Sliding tests were carried out at conditions of 5 N load and linear velocity of 5 m/s. Conditions of the test are presented in the TABLE 1.

TABELA 1. Parametry badań tribologicznych.
TABLE 1. Tribological investigations parameters.

temperatura powietrza / air temperature [°C]	wilgotność powietrza / humidity [%]	droga / sliding distance [m]	prędkość liniowa / linear velocity [m/s]	obciążenie / load [N]
25	30	500	0.05	5

Wyniki i dyskusja

W pracy przedstawiono wyniki ze wstępnych badań nad możliwością modyfikacji powierzchni węgla pirolitycznego powłokami węglowymi. Analiza literaturowa potwierdziła zainteresowanie badaczy tym zagadnieniem, jednak ilość publikacji na ten temat jest znikoma [14, 15]. Większość prac koncentruje się na modyfikacji podłoży PyC z zastosowaniem wysokich temperatur (powyżej 600°C). Pokazują one, że istnieje możliwość powiązania parametrów procesu z rozwinieniem powierzchni.

W ramach przeprowadzonych badań przeanalizowano wpływ parametrów procesów plazmowych na morfologię powierzchni węgla pirolitycznego, zmianę energii powierzchniowej oraz uzyskiwane wartości współczynnika tarcia (CoF). W pracy wykorzystano urządzenie MW/RF PACVD. Dzięki szerokim możliwościom zastosowanego systemu do modyfikacji podłoży PyC uzyskano pełną powtarzalność wyników [13]. Próbki modyfikowane były według parametrów zawartych w TABELI 2.

Wpływ zastosowanych modyfikacji plazmowych na morfologię powierzchni pirolitycznego węgla zbadany został przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego. Na RYS. 1-3 zamieszczono zdjęcia SEM porównujące morfologię próbek przed oraz po modyfikacjach.

Niezmodyfikowany PyC (RYS. 1) posiada jednorodną i rozwiniętą powierzchnię. Zdjęcie SEM w dużym powiększeniu uwidacznia jego typową strukturę w postaci płatków.

Efekt modyfikacji plazmowych różni się w zależności od czasu procesu. Próbki poddane krótszym procesom wykazują w miarę jednorodną powierzchnię pozbawioną płatków (RYS. 2), podczas gdy długi czas procesu powodował silne rozwinięcie powierzchni, znacznie przekraczające niezmodyfikowane próbki (RYS. 3)

Analizując uzyskane wyniki można stwierdzić, że ze względu na rozwinięcie powierzchni najbardziej obiecujące są rezultaty uzyskane przy krótkich procesach modyfikacji oraz ujemnym potencjale autopolaryzacji około 500 V. Można spodziewać się, że im bardziej będzie rozwinięta powierzchnia PyC tym gorsze będą jej wyniki badań biologicznych. Stopień rozwinięcia jest istotny z punktu widzenia adhezji do powierzchni szczepów bakterii *S. epidermidis* oraz *P. aeruginosa*, mogących doprowadzić do procesów zapalnych [16]. W związku z tym, zastosowanie wybranych parametrów modyfikacji plazmowej może pozwolić na zmniejszenie ryzyka wystąpienia tego typu powikłań. Prace nad optymalizacją rozwinięcia powierzchni będą realizowane w dalszym cyklu planowanych badań.

Results and discussions

In this paper, preliminary analysis of possibility of modifying pyrolytic carbon's surface with carbon films is presented. Analysis of the literature proved there is an interest in this field among researchers, however there is a small number of publications in this topic [14, 15]. Most of them focus on modifying PyC substrates using high temperatures (over 600°C), however they show there is a connection between process parameters and extension of the surface.

In frame of presented study the influence of plasma processes parameters on pyrolytic carbon surface morphology, surface free energy and CoF was analyzed. MW/RF PACVD apparatus was used in this research. Thanks to a wide range of capabilities of this system applied to PyC modifications, a high repeatability of results was achieved. Samples were modified according to the parameters included in TABLE 2.

TABELA 2. Parametry procesów wytwarzania powłok węglowych.

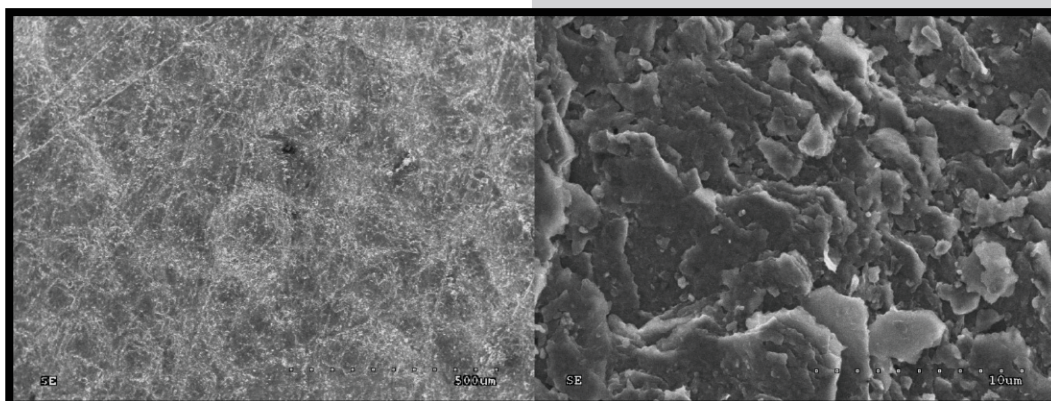
TABLE 2. Plasma processes parameters.

oznaczenie próbki / signature of samples	czas procesu / time of deposition [min]	potencjał / bias [-V]
PyC_1	5	400
PyC_2	5	500
PyC_3	30	600
PyC_4	30	800

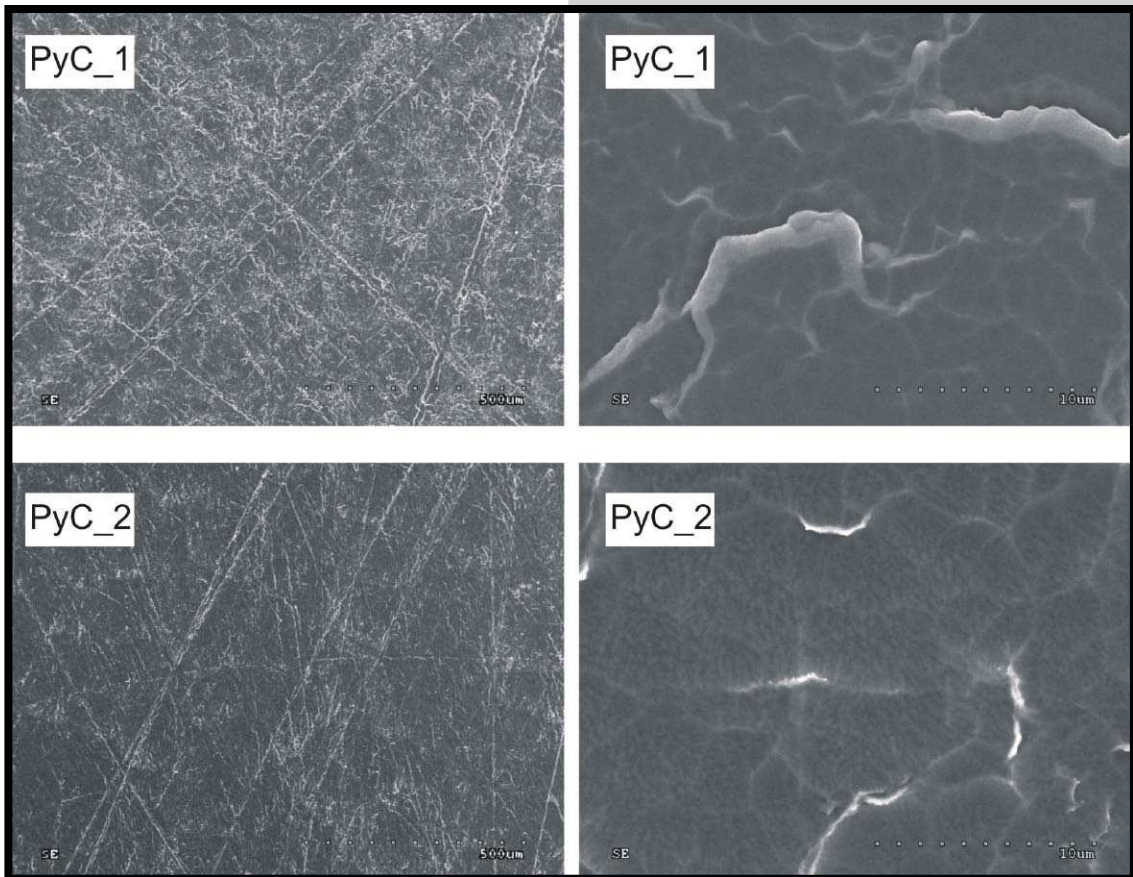
Influence of plasma modifications on the surface of pyrolytic carbon was analyzed using scanning electron microscopy. FIGS 1-3 show comparison of modified and unmodified samples. Unmodified PyC (FIG. 1) has uniform and extended surface. High magnification reveals its typical flake-like structure.

Effects of modifications changed with used time of deposition process. Samples modified during short processes showed uniform surface without flake-like structures (FIG. 2) while longer time of process resulted in high level of extension of surface, higher than unmodified PyC (FIG. 3).

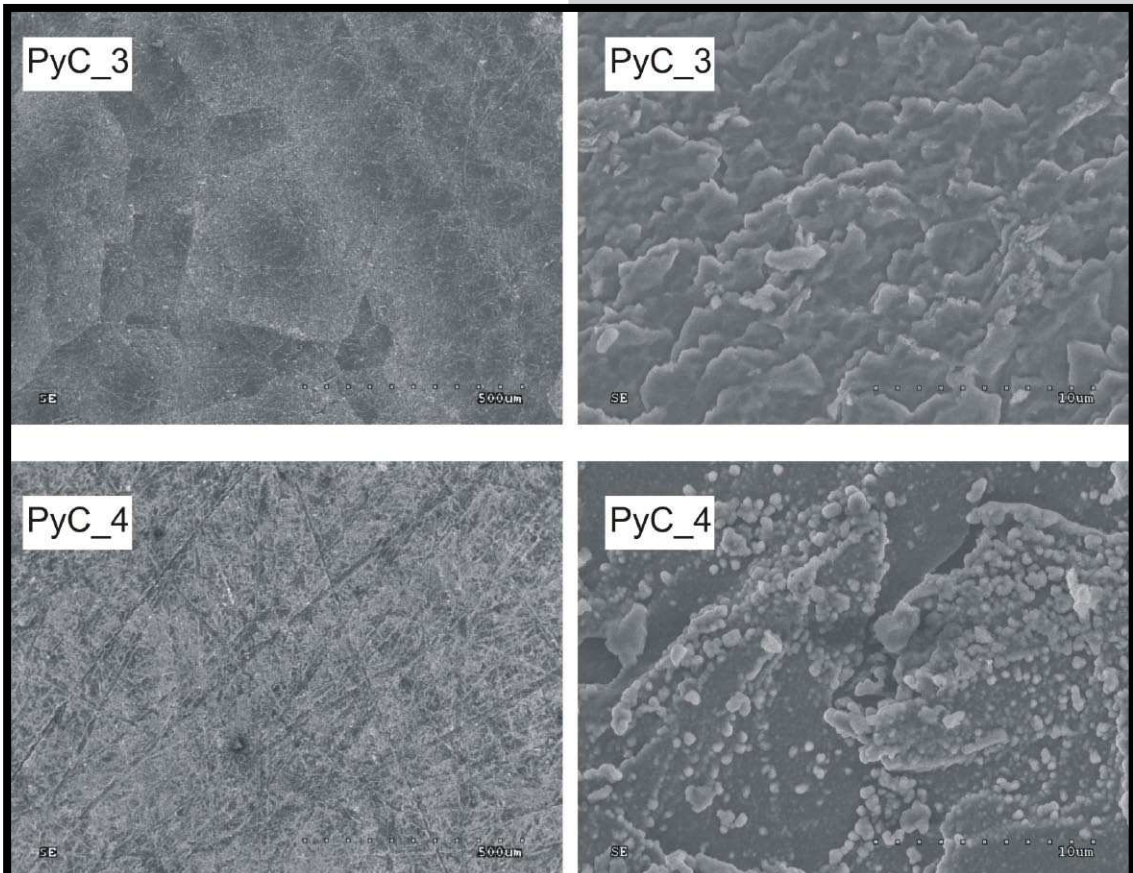
Analyzing the results it can be stated, that due to surface extension, most promising are results obtained during short modifications and bias voltage around 500 V. It can be expected, that the more extended surface of PyC the worse biological tests results of it will be. Degree of extension is highly important from the standpoint of adhesion of *S. epidermidis* and *P. aeruginosa* bacteria to the surface, which can lead to inflammation [16]. Therefore, the use of short-term plasma modifications can reduce the risk of such complications. Work on optimizing the extension of the surface will be implemented in further series of planned studies.



RYS. 1. Zdjęcia SEM PyC.
FIG. 1. SEM pictures of PyC.

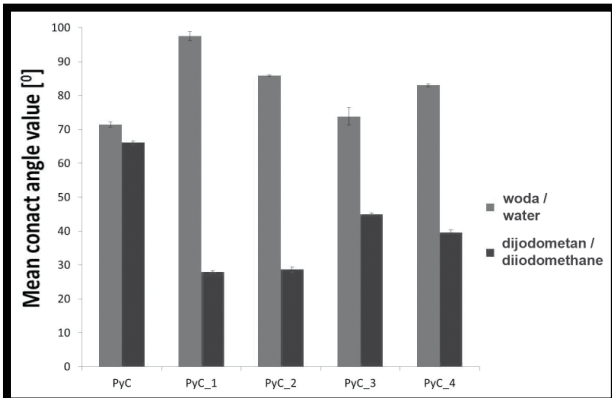


RYS. 2. Zdjęcia SEM PyC zmodyfikowanego w procesie PyC_1 oraz PyC_2.
 FIG. 2. SEM pictures of modified PyC using processes PyC_1 and PyC_2.



RYS. 3. Zdjęcia SEM PyC zmodyfikowanego w procesie PyC_3 oraz PyC_4.
 FIG. 3. SEM pictures of modified PyC using processes PyC_3 and PyC_4.

Wytworzenie na powierzchni PyC powłoki węglowej skutkowało także zmianami w swobodnej energii powierzchniowej. Wielkość ta zmierzona została za pomocą metody Owensa – Wendta na podstawie analizy kątów zwilżania powierzchni dla dwóch cieczy: wody destylowanej jak i diiodometanu (jodku metylenu). Na próbkach pokrytych powłoką węglową, krople jodku metylenu silniej zwilżają powierzchnię (uzyskano kąty od około 28 do 45 stopni) podczas gdy kąt zwilżania dla wody oscyluje w granicach 72-97 stopni, wskazując na hydrofobowy charakter powierzchni. Wynika z tego, że w porównaniu do powierzchni PyC bez powłok węglowych, zmodyfikowane plazmowo powierzchnie wykazują silniejsze powinowactwo do jodku metylenu oraz mniejsze powinowactwo do wody. Potwierdzeniem tego są pomiary kątów zwilżania przedstawione na RYS. 4.



RYS. 4. Zmiany średnich wartości kątów zwilżania dla wody i djodometanu.
FIG. 4. Changes in mean values of contact angles of distilled water and diiodomethane.

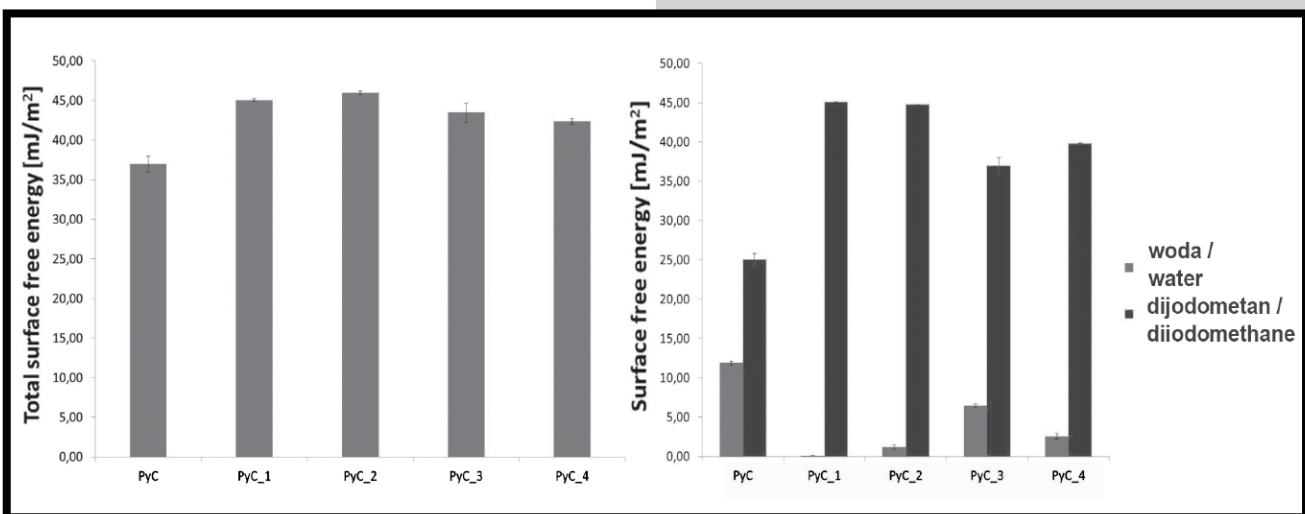
Obliczona swobodna energia powierzchniowa ukazuje wpływ modyfikacji plazmowych na ten parametr. Jest ona między innymi jednym z czynników decydujących o możliwości tworzenia się biofilmu na powierzchni implantu [16]. Wartość całkowitej swobodnej energii powierzchniowej jest wyższa dla próbek zmodyfikowanych powłokami węglowymi. Jest to skutkiem obniżenia składowej polarnej oraz wzrostu składowej dyspersyjnej swobodnej energii powierzchniowej. Przedstawione wyniki wskazują, że wyższe wartości tego parametru uzyskano dla modyfikacji pięciominutowych (RYS. 5). Dla krótkich procesów całkowite wartości SEP wynosiły około 45 mJ/m² a w przypadku długich procesów jej wartość uległa nieznacznemu obniżeniu do około 43 mJ/m².

Deposition of carbon film on the surface of pyrolytic carbon resulted in changes of the value of surface free energy. This parameter was measured using Owens – Wendt method by analyzing wettability angles of two liquids: distilled water and diiodomethane. Surfaces covered with carbon layer show lower values of contact angle when diiodomethane was used (28 to 45 degrees), whereas the contact angle of water was around 72-97 degrees, indicating hydrophobic character of the surface. These results show, that plasma modified surfaces have higher affinity with diiodomethane and lower affinity with water, compared to unmodified surface. It is confirmed by wettability angles shown in FIG. 4.

Calculated surface free energy shows the influence of plasma modifications on this parameter. It is one of the factors responsible for formation of biofilm on the surface of an implant. The total value of SFE is higher when samples modified with carbon coatings are concerned. This is a result of lowering the polar component and increasing of dispersive component of SFE. Results show that highest values of this parameter are obtained when short time modifications are used (FIG. 5). After short plasma processes SFE was around 45 mJ/m², in the case of longer processes this value decreased slightly to 43 mJ/m².

Analysis of bias voltage and its influence on surface free energy shows, that -500 V voltage results in highest values of SFE. When the voltage bias is lower or higher than this value the decreasing of surface free energy was observed (FIG. 5). Observed possibilities of changing surface free energy can be helpful in minimizing the risk of complications. In addition, the results obtained for unmodified samples are comparable with the values of this parameter characteristic of the commercial implants made of pyrolytic carbon [16].

Estimation of tribological behavior of samples was performed by analyzing the friction coefficient (CoF). Most of the samples showed lower CoF compared to unmodified surfaces of pyrolytic carbon. Only sample PyC_4 shows CoF value similar to the original PyC. Plasma modifications lasting 5 minutes resulted in obtaining surfaces with a friction coefficient lower (0.12) than unmodified PyC (0.18), which is directly related to lower level of surface extension, visible in SEM images. In the case of samples modified with carbon films during longer processes, an increase of friction coefficient is present, which is related to gradual wear of carbon film.



RYS. 5. Zmiany wartości swobodnej energii powierzchniowej i jej składowych.
FIG. 5. Changes in surface free energy and its components.

Analizując wpływ ujemnego potencjału na wartość SEP można zauważyć, że najwyższą wartością swobodnej energii powierzchniowej charakteryzują się podłoża zmodyfikowane przy potencjale -500 V. Zarówno wyższe jak i niższe wartości tego parametru powodują zmniejszenie wartości swobodnej energii powierzchniowej (RYS. 5). Zaobserwowane zmiany mogą być także pomocne w zminimalizowaniu ryzyka wystąpienia powikłań. Dodatkowo rezultaty uzyskane dla próbek bez modyfikacji są porównywalne z wartościami tego parametru charakterystycznymi dla komercyjnych implantów z węgla pirolitycznego [16].

Ocena wpływu modyfikacji na właściwości tribologiczne próbek dokonana została na podstawie analizy współczynnika tarcia. Większość próbek zmodyfikowanych powłoką węglową wykazała niższą wartość współczynnika tarcia w stosunku do niemodyfikowanego pirolitycznego węgla. Jedynie próbka PyC_4 charakteryzowała się współczynnikiem tarcia na poziomie zbliżonym do podłoża bez modyfikacji. Modyfikacje plazmowe dokonane w czasie 5 minut doprowadziły do uzyskania współczynnika tarcia znacznie mniejszego (około 0,12) niż dla niemodyfikowanego PyC (0,18), co jest bezpośrednio związane z małym stopniem ich rozwinięcia powierzchni, widocznym na obrazach SEM. W przypadku próbek z powłokami wytworzonymi w dłuższych procesach uzyskiwano wyższe wartości współczynnika tarcia (od 0,15 do 0,18).

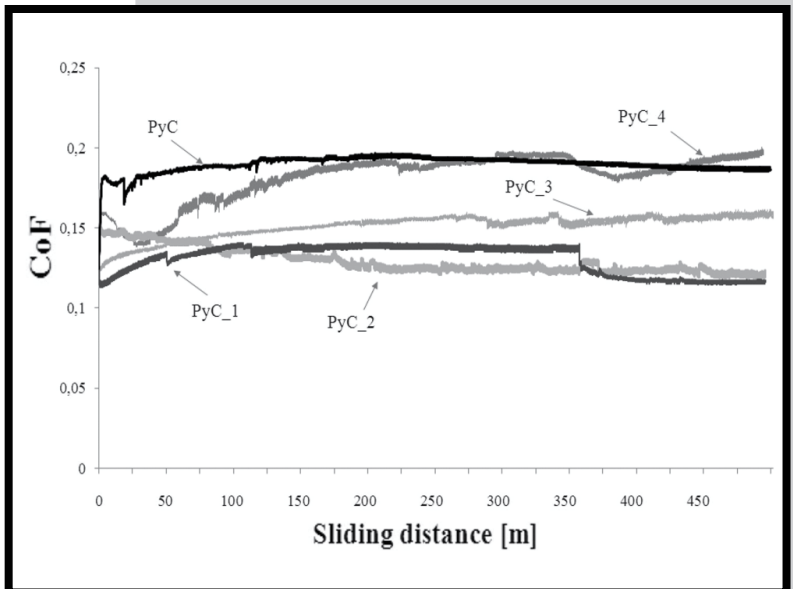
Wnioski

Przedstawione rezultaty pokazują możliwości modyfikacji powierzchni PyC za pomocą powłok węglowych. Zrealizowane badania ze zmiennymi parametrami procesów plazmochemicznych umożliwiły analizę ich wpływu na morfologię, swobodną energię powierzchniową oraz współczynnik tarcia. Procesy modyfikacji przeprowadzono na urządzeniu MW/RF PACVD przy dwóch różnych czasach wytwarzania (5 i 30 min) oraz zmiennej od -400 do -800 V wartości ujemnego potencjału autopolaryzacji. Zaprezentowane wyniki badań wskazują na zależność rozwinięcia powierzchni od przedstawionych parametrów procesu. Okazało się, że najkrótsze procesy umożliwiają uzyskanie najmniej rozwiniętej powierzchni, natomiast przy dłuższych procesach morfologia powierzchni była zbliżona do powierzchni próbek PyC bez modyfikacji.

Każda z zastosowanych modyfikacji wpłynęła na zmianę kąta zwilżania oraz wartości swobodnej energii powierzchniowej. Dla krótkich procesów wartości SEP wynosiły około 45 mJ/m^2 a w przypadku długich procesów jej wartość ulegała nieznacznemu obniżeniu do około 43 mJ/m^2 .

Większość próbek zmodyfikowanych powłoką węglową wykazała niższy współczynnik tarcia w stosunku do niemodyfikowanego pirolitycznego węgla. Najniższe wartości współczynnika tarcia uzyskano dla krótkich procesów (około 0,12), co jest związane z ich morfologią powierzchni. Dla długich procesów wartość CoF była wyższa niż 0,15, a w przypadku zastosowania ujemnego potencjału -800 V była porównywalna z wartością CoF dla próbki PyC bez modyfikacji.

Na podstawie zaprezentowanych wyników można wywnioskować, że najbardziej obiecujące są krótkoterminowe modyfikacje PyC z zastosowaniem ujemnego potencjału autopolaryzacji około -500 V. Aktualnie trwają dalsze prace mające na celu optymalizację powłok węglowych na podłożu węgla pirolitycznego.



RYS. 6. Zmiany współczynnika tarcia dla PyC bez i z powłokami węglowymi.

FIG. 6. Changes in friction coefficient of PyC with and without carbon coatings.

Conclusions

Results of the study present possibilities of modification of PyC surface by deposition of carbon coatings. Conducted test with variable parameters of plasma chemical processes enabled analysis their influence on morphology, surface free energy and friction coefficient. Processes of modification were carried out on MW/RF PACVD device with two different durations and variable negative bias (from 400 to 800 V). Presented results indicate that development of the surface is related to parameters of the processes. Short duration processes led to smooth, least developed surface, while longer time of deposition resulted in morphology of surface similar to unmodified PyC substrates.

Each of conducted modifications caused change in wettability and surface free energy. For short processes value of SFE was circa 45 mJ/m^2 , while in the case of longer processes this value was slightly lower, circa 43 mJ/m^2 .

Most of the samples with DLC coating exhibited lower value of friction coefficient in comparison with unmodified pyrolytic carbon. Lowest values of CoF (circa 0.12) were obtained for short modification processes, which can be related to their surface morphology. Longer processes of deposition resulted in value of CoF higher than 0.15. For the sample modified with negative bias of 800 V, friction coefficient value was comparable to results of unmodified PyC.

On the basis of the presented results, we can draw a conclusion that modification processes of short duration and negative bias circa -500 V are the most effective for pyrolytic carbon. Currently, work aimed at further improvement of carbon coatings on PyC substrate is being continued.

Podziękowania

Praca finansowana ze środków NCBiR w ramach projektu „Opracowanie typoszeregu dyskowych zastawek mechanicznych dla pediatrycznych komór wspomagania serca” o numerze NR13-0118-10/2011.

Acknowledgements

The works have been financially supported within “Development of the type series of single disk artificial heart valves for paediatric ventricular assist devices” research project (NR13-0118-10/2011) by The National Centre for Research and Development.

Piśmiennictwo

- [1] H. Zhang, X. Deng, T. F. Cianciulli, Z. Zhang, D. Chappard, J. A. Lax, M. C. Saccheri, H. J. Redruello, J. L. Jordana, H. A. Prezioso, M. King, R. Guidoin: Clinical Device-Related Article Pivoting System Fracture in a Bileaflet Mechanical Valve: A Case Report, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, Vol. 90B, 2 (2009) 952-961.
- [2] R. O. Ritchie, R. H. Dauskardt, Weikang Yu and A. M. Brendzel: Cyclic fatigue-crack propagation, stress-corrosion, and fracture-toughness behavior in pyrolytic carbon-coated graphite for prosthetic heart valve applications. *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 24, 2 (1990) 189-206.
- [3] S.L. Goodman, K.S. Tweden, R.M. Albrecht: Platelet interaction with pyrolytic carbon heart-valve leaflets. *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 32, 2 (1996) 249-258.
- [4] Vyarahare et al.: Vascular biomaterials devices and methods, Clemson University, Clemson, United States Patent, No. 6837903, published on 4.01.2005.
- [5] P. Favia, E. Sardella, R. Gristina, R. d'Agostino: Novel plasma processes for biomaterials: micro-scale patterning of biomedical polymers. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 169-170 (2003) 707-711.
- [6] P.K. Chu: Plasma surface treatment of artificial orthopedic and cardiovascular biomaterials. *Surface & Coatings Technology* Vol. 201, 9-11 (2007), 5601-5606.
- [7] R.K. Roy, H.W. Choia, J.W. Yia, M.W. Moona, K.R. Leea, D.K. Hanb, J.H. Shinc, A. Kamijod, T. Hasebee: Hemocompatibility of surface-modified, silicon-incorporated, diamond-like carbon films. *Acta Biomaterialia* Vol. 5, 1 (2009) 249-256.
- [8] S. Mantero, D. Piuri, F. M. Montevicchi, S. Vesentini, F. Ganazzoli, G. Raffaini: Albumin adsorption onto pyrolytic carbon: A molecular mechanics. *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 59, 2 (2002) 329-339.

References

- [9] I.B. Leonor, R.L. Reis: An innovative auto-catalytic deposition route to produce calcium-phosphate coatings on polymeric biomaterials, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 14, 5 (2003) 435-441.
- [10] K. Kirchhof, K. Hristova, K. Kamelia; N. Krasteva, G. Altankov, T. Groth: Multilayer coatings on biomaterials for control of MG-63 osteoblast adhesion and growth. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 20, 4 (2009) 897-907.
- [11] J.M. Lackner, W. Waldhauser: Diamond and Diamond-like Carbon Coated Surfaces as Biomaterials, *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, Vol. 155, 11 (2010) 528-533.
- [12] M. J. Papo, S.A. Catledge, Y. K. Vohra, C. Machado: Mechanical wear behavior of nanocrystalline and multilayer diamond coatings on temporomandibular joint implants. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 15, 7 (2004) 773-777.
- [13] W. Kaczorowski, P. Niedzielski: Morphology and Growth Process of Carbon Films Prepared by Microwave / Radio Frequency Plasma Assisted CVD. *Advanced Engineering Materials*, Vol. 10, 7 (2008) 651-656.
- [14] Y. Kousar, N. Ali, V.F. Neto, Sen Mei, J. Gracio: Deposition of nanocrystalline diamond and titanium oxide coatings on pyrolytic carbon using CVD and sol-gel techniques. *Diamond and Related Materials* 13 (2004) 638-642.
- [15] E. Lopez-Honorato, P.J. Meadows, P. Xiao: Fluidized bed chemical vapor deposition of pyrolytic carbon – I. Effect of deposition conditions on microstructure. *Carbon* 47 (2009) 396-410.
- [16] P. Litzler, L. Benard, N. Barbier-Frebourg, S. Vilain, T. Jouenne, E. Beucher, C. Bunel, J. F. Lemeland, J.P. Bessou: Biofilm formation on pyrolytic carbon heart valves: Influence of surface free energy, roughness, and bacterial species. *The Journal of Thoracic and Cardiovascular Surgery*, Vol. 134, 4 (2007) 1025-1032.