

# KSZTAŁTOWANIE WŁAŚCIWOŚCI WARSTW NCD Z ZASTOSOWANIEM TRAWIENIA JONOWEGO JAKO OBRÓBKI WSTĘPNEJ W METODZIE RF PACVD

JACEK GRABARCZYK\*

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

\* E-MAIL: JACEK.GRABARCZYK@P.LODZ.PL

## Streszczenie

W pracy przedstawiono wpływ obróbki wstępnej, polegającej na trawieniu jonowym powierzchni, na aktywną zmianę struktury warstw węglowych syntetyzowanych w metodzie plazmy wysokiej częstotliwości (RF PACVD). W badaniach warstwa węglowa osadzana była na powierzchni stali medycznej (AISI 316L) w plazmie metanowej. Podczas obróbki wstępnej, trawienia jonowego, zmieniano negatywny potencjał polaryzacji elektrody w granicach od 1000 V do 1600 V. Te zmiany prowadziły do obserwowanych różnic w strukturze, chropowatości, grubości i właściwościach tribologicznych warstw węglowych. Wykazano, iż wyższe parametry trawienia jonowego, poprzez zwiększenie energii bombardowania jonowego prowadzącego do intensywniejszego nagrzewania podłoża, powodują silne zmiany w strukturze powstającej warstwy. Ma to istotny wpływ na właściwości warstwy, a zwłaszcza jej odporność korozyjną i twardość.

**Słowa kluczowe:** NCD, warstwy węglowe, trawienie jonowe, zastosowania biomedyczne, metoda RF PACVD

[Inżynieria Biomateriałów, 112, (2012), 36-41]

## Wprowadzenie

Warstwy węglowe wytwarzane metodami plazmowymi zostały bardzo szeroko opisane w literaturze. Badania podstawowe ujawniły ich szereg użytecznych i uniwersalnych właściwości otwierających drogę do wielu potencjalnych aplikacji. Są one interesującym materiałem dla elektroniki, optyki, zastosowań trybologicznych, antykorozyjnych, biologicznych i biomedycznych [1-5]. Jedną z zalet wytwarzania warstw węglowych jest możliwość wpływania na ich właściwości w czasie procesu wytwarzania. Odpowiedni dobór parametrów syntezy umożliwia kontrolowanie składu fazowego, topografii i struktury warstwy, stopnia jej amorfizacji czy wielkości tworzących ją krystalitów [6,7]. Stąd też w literaturze spotkać można szereg określeń charakteryzujących rodzaj uzyskanej struktury - począwszy od warstw amorficznych, diamentopodobnych (DLC), nano i ultrananokrystalicznych po warstwy polikrystaliczne. Niewątpliwie w coraz bardziej dogłębnej analizie otrzymanych powłok z pomocą idzie również intensywny rozwój technik badawczych. Zastosowanie wysokorozdzielczych technik badawczych pozwala na udowodnienie krystalicznej struktury w warstwach, które do niedawna uważano za amorficzne, dotyczy to chociażby warstw określanych dzisiaj jako ultrananokrystaliczny diament [8].

# THE NCD LAYER PROPERTIES DESIGNED THROUGH ION ETCHING PRE-TREATMENT IN THE RF PACVD METHOD

JACEK GRABARCZYK\*

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

\* E-MAIL: JACEK.GRABARCZYK@P.LODZ.PL

## Abstract

Here is presented evidence of how ion etching pre-treatment in the radio frequency plasma-assisted chemical vapour deposition (RF PACVD) method produces an active change in the substrate's surface and forms an interlayer between the surface and the carbon coating, thus creating the best conditions to deposit the coating onto the substrate. In this method, a film is deposited onto the surface of a medical steel (AISI 316L) sample in methane plasma. During the ion etching pre-treatment, the negative bias voltage parameters are changed from 1000 V to 1600 V. These changes lead to observed differences in the structure, roughness, thickness, and tribological properties of the carbon films. High ion etching causes an increase in the temperature of the surface and can compromise the surface and interlayer integrity, causing changes in the corrosion resistance and hardness of the carbon coating.

**Keywords:** NCD, carbon coatings, ion etching, biomedical application, RF PACVD method

[Engineering of Biomaterials, 112, (2012), 36-41]

## Introduction

Carbon layers manufactured with use of plasma methods have been very widely described in the literature. Basic examinations results expose a number of useful and versatile properties which open for them the way for many potential applications. They are a very interesting material for electronics, optics, tribological, anti-corrosion, biological and biomedical applications [1-5]. One of the advantages of carbon layers synthesis is the possibility of the influence on their parameters during the deposition process. Properly matched deposition parameters let to control the phase composition, topography and structure of the layer. Moreover it is possible to supervise the amorphisation level or the size of the crystals which form the layer [6,7]. That is why in the literature can be found many terms which describe the type of obtained layer - from the amorphous diamond-like (DLC) or nano and ultra nanocrystalline at the beginning to polycrystalline in the end. Doubtlessly for deeper and deeper analysis of obtained layers very helpful is very intensive development of the investigation methods. Application of high resolution examination methods let to prove the crystalline structure of the layers which till now were supposed to be amorphous. It is related at least to the layers described today as ultra nanocrystalline diamond [8].

Synteza warstw węglowych metodami plazmowymi posiada też swoje wady. Głównym problemem wydaje się być przeniesienie wyników uzyskanych w laboratorium na skalę przemysłową. Z uwagi na konstrukcje reaktorów i czasochłonność procesów często techniki te okazują się mało wydajne dla wielkoseryjnych zastosowań. Innym razem występują problemy z powtarzalnością procesów. Powoduje to, iż wiele badań, mimo doskonałych wyników, nie znajduje konkretnych zastosowań.

Jednym z takich obszarów jest inżynieria biomateriałów. Diamentowe i diamentopodobne warstwy zostały powszechnie uznane za doskonały biomateriał. Badania udowodniły, iż zastosowanie warstw węglowych jako powłoki ochronnej metalicznych implantów medycznych poprawia biogodność materiału wszczepu i podnosi jego odporność korozyjną [4,9]. W przedstawionych badaniach przeprowadzono optymalizację procesu wytwarzania warstw nanokrystalicznego diamentu na powierzchni stali medycznej AISI 316L. Celem było określenie parametrów syntezy bezpiecznych dla materiału podłoża oraz optymalnych z punktu widzenia właściwości warstwy. Efektem końcowym miało być przygotowanie procesu wdrożenia technologii do modyfikacji powierzchni gwoździ śródszpikowych warstwą nanokrystalicznego węgla. Głównej analizie poddano wpływ trawienia jonowego, elementu obróbki wstępnej, na właściwości powstającej warstwy NCD. W pracy skupiono się jedynie nad badaniem właściwości mechanicznych wytworzonych warstw, natomiast ich charakterystyka biomedyczna została opisana w innych pracach [10].

## Materiały i metody

Badania przeprowadzono na próbkach ze stali medycznej AISI 316L o średnicy 20 mm i grubości 4 mm. Powierzchnia próbek została wypolerowana przy użyciu pasty diamentowej o średniej ziarnistości 2 mikrometrów. Warstwy NCD zostały wytworzone w metodzie RF PACVD. Szczegółowy opis stanowiska został już przedstawiony w innych publikacjach. Proces plazmo-chemiczny przebiegał dwuetapowo. Pierwszą operacją było trawienie jonowe stanowiące element obróbki wstępnej materiału próbki. Jej głównym celem było właściwe przygotowanie powierzchni, jej oczyszczenie oraz rozgrzanie. Proces odbywał się przy ciśnieniu 10 Pa w atmosferze metanowej w czasie 10 min. Próby prowadzone były przy czterech ujemnych potencjałach polaryzacji elektrody RF: -1000, -1200, -1400 i -1600 V. Właściwy proces wytwarzania warstwy był prowadzony w jednakowych warunkach dla wszystkich próbek. Ciśnienie w komorze roboczej ustalono na 50 Pa przy przepływie metanu 50 sccm. Proces trwał 3 minuty, a ujemny potencjał polaryzacji elektrody wynosił -900 V.

Topografia powierzchni wytworzonych warstw była badana za pomocą mikroskopu sił atomowych (Veeco - MultiMode Scanning Probe 5). Obszar skanowania wynosił 10 x 10  $\mu\text{m}$  z wykorzystaniem AFM tapping mode. Badania składu fazowego warstw przeprowadzono za pomocą spektroskopu Ramana (T-64000 Yobin-Yvon), z wielkością obszaru badanego około 1 mikrometra i przy długości fali 514,5 nm. Pomiary adhezji oraz nanotwardości przeprowadzono za pomocą urządzenia G200 NANO INSTRUMENTS. Aparatura umożliwia pomiar adhezji w skali nano, metodą rysy z pomiarem siły bocznej. Pomiar sił bocznych w płaszczyźnie X-Y pozwala na określenie współczynnika tarcia. Po powierzchni warstwy przesuwany jest ze stałą prędkością diamentowy penetrator o promieniu krzywizny 0,98  $\mu\text{m}$ . Badania trybologiczne przeprowadzono za pomocą metody kula-tarcza. Obciążenia styku ciernego wynosiło 5 N, prędkość obrotowa 95 obr/min przy promieniu tarcia 5 mm.

Synthesis of carbon layers with the use of the plasma methods has also some disadvantages. The main problem seems to be a transfer of the results obtained in the lab into the industrial scale. Concerning the reactors constructions and time-consuming of the processes very often these techniques prove not enough productive for a big scale applications. Other time there are problems with the repeatability of the processes. This is the reason why for many technologies despite of very good laboratory investigation results it is impossible to find the concrete application.

One of such areas is the biomaterials engineering. Diamond and diamond-like layers has been commonly regarded as a perfect biomaterial. The investigations proved that application of carbon layer as a protective coating on the metallic medical implants improves the biocompatibility of the graft and increases its corrosion resistance [4,9]. In presented investigations the nanocrystalline diamond synthesis process on the medical steel AISI 316L surface has been optimized. The aim of the investigation was to describe the deposition parameters safe for the surface material and optimal from the point of view of obtained properties of the layer. The final effect of the investigation should be the preparation of industrial implementation of the technology of surface modification of nails (medical implants) by the nanocrystalline carbon layer. The main analysis subject was the influence of ion etching, the element of preliminary treatment, on the properties of the deposited NCD layer. Special emphasis was put on the examinations of the mechanical properties of the coatings; however the biomedical characteristic was described in our other works [10].

## Materials and methods

The investigations were performed with use of AISI 316L medical steel samples 20 mm diameter and 4 mm high. Surface of the samples was polished with use of diamond paste with 2  $\mu\text{m}$  average grain size. NCD layers were manufactured by RF PACVD method. More specific description of the apparatus was presented in our other publications. The plasm-chemical process was conducted by two steps. First operation was the ion etching which was the preliminary element of the sample material treatment. Its main aim is the proper preparation of the surface, cleaning and heating. The process was conducted under pressure of 10 Pa in methane atmosphere and 10 minutes duration. Four negative biases of the RF electrode were applied: -1000, -1200, -1400, and -1600 V. Suitable deposition process was performed under the same conditions for all samples. A pressure in the deposition chamber was established on 50 Pa with the flow of methane 50 sccm. Duration time of the process was 3 minutes with the electrode negative self bias -900 V.

Surface topography of deposited layers was investigated with use of atomic force microscopy (Veeco - MultiMode Scanning Probe 5). Scanned area was 10 x 10  $\mu\text{m}$ , the examination was performed with use of AFM tapping mode. Phase composition investigations were made with use of Raman spectroscopy (T-64000 Yobin-Yvon) with the wave length 514.5 nm. Investigated area was about 1  $\mu\text{m}$ . Adhesion and nanohardness were measured on G200 NANO INSTRUMENTS nanointender. With use of this apparatus it is possible to measure adhesion in the nano scale, by the scratch test method with the lateral force measurement. Lateral force measurement in X-Y surface let to determine the friction coefficient. A diamond tip with a radius of curvature of 0.98  $\mu\text{m}$  is moving with the constant speed on the layers surface. Tribological investigations were performed using the ball-on-disc method. Applied load was 5 N, rotary speed was 95 rpm for the friction radius 5 mm.

Długość testu ustalono na 10000 cykli. Przeciwpróbkę stanowiła kulka o rozmiarze 1/4 cala wykonana z  $ZrO_2$ . Wielkość zużycia próbki w wyniku przeprowadzonego testu określono za pomocą profilometru. Do przeprowadzenia testu korozyjnego wykorzystano standardową metodę badania implantów medycznych polegającą na umieszczeniu próbek w roztworze soli fizjologicznej (HCl 2%), w temperaturze  $37^\circ C$  na okres dwóch tygodni. Analiza stanu powierzchni próbek po teście korozyjnym została przeprowadzona za pomocą SEM.

## Wyniki i dyskusja

Wyniki badań AFM zostały zaprezentowane na RYS. 1. Można na ich podstawie stwierdzić, iż jednorodność powierzchni wytworzonej warstwy maleje wraz ze wzrostem potencjału trawienia jonowego powierzchni próbki podczas wytwarzania warstwy. W przypadku potencjału  $-1000 V$  występuje również największe rozdrobnienie struktury powierzchni, które może świadczyć o jej najmniejszej ziarnistości.

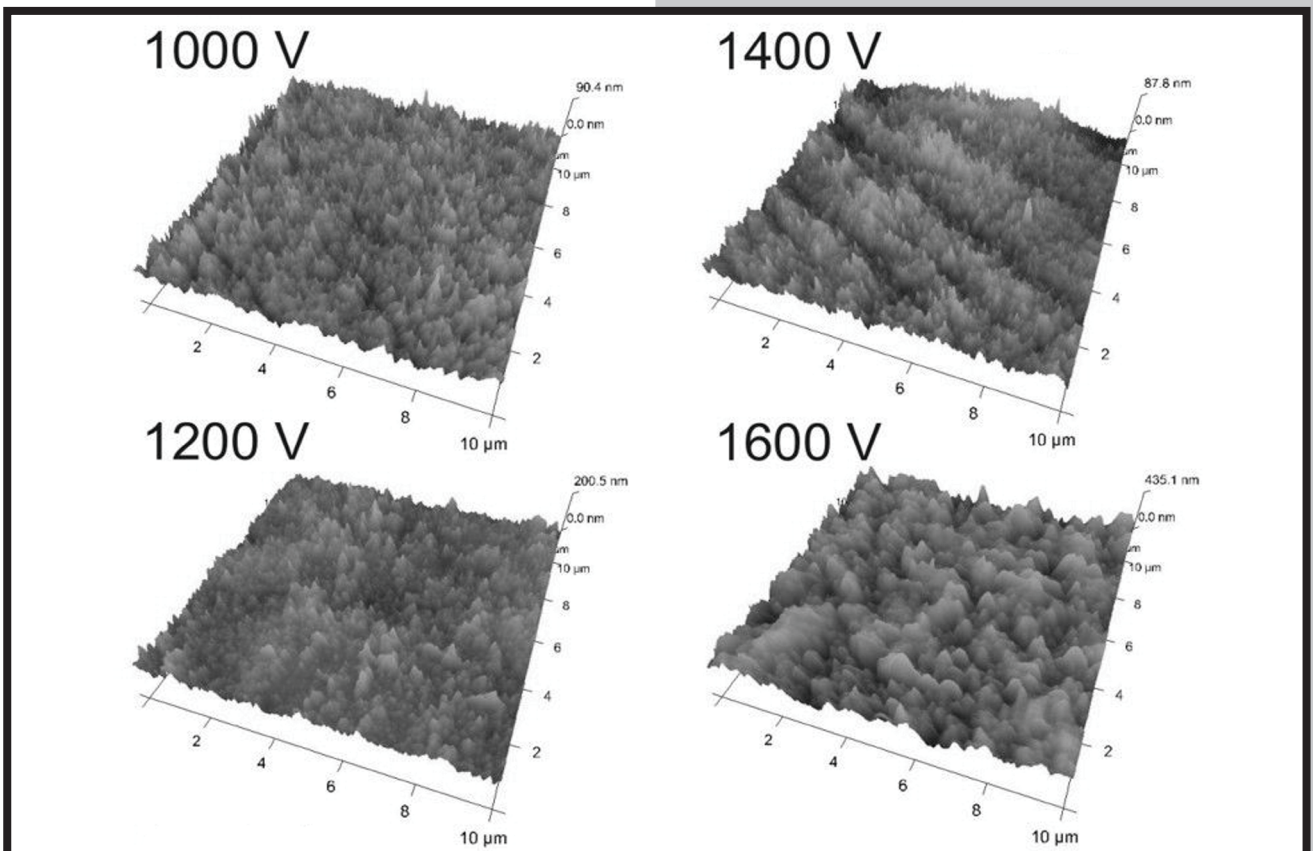
Spektroskopia Ramana wykazała dla badanych warstw istnienie dwóch dobrze rozseparowanych pików z maksimumami  $1360$  i  $1810$  (RYS. 2). Zgodnie z doniesieniami literaturowymi można je zakwalifikować jako pik D ( $1350$ ) pochodzący od fazy nieuporządkowanej i pik G ( $1800$ ) charakterystyczny dla wiązań  $sp^2$ , przy czym położenie maksimumów tych plików może ulegać przesunięciu w zależności od parametrów wytwarzania warstwy [11,12]. Takie widma uzyskiwane przy długości fali około  $500$  nm są charakterystyczne dla warstw nanokrystalicznych. Badanie metodą Ramana powłok węglowych pozwoliło stwierdzić, że wszystkie warstwy, w których wraz z pikem diamentowym wykazano grafitowy dają od swojej struktury piki  $1350 \pm 10$   $cm^{-1}$  i  $1600 \pm 20$   $cm^{-1}$  [11,12].

Test longitude was determined on 10000 cycles. As a counterpart 1/4 inch  $ZrO_2$  ball was used. The wear rate of the sample was investigated with the use of the profilometer. For the corrosion resistance test a standard investigation method used for medical implants examination was applied. Samples were put into (HCl 2%) physiological solution for two weeks. The temperature was  $37^\circ C$ . Surface analysis after the corrosion tests was performed with use of SEM.

## Results and Discussions

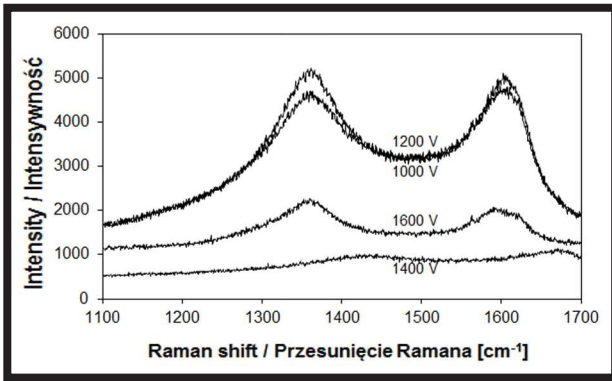
AFM investigation results are presented in FIG. 1. It can be stated that the homogeneity of the layers surface is decreasing with the increasing potential of ion etching during the deposition process. In the case of  $-1000 V$  potential the largest structure disintegration can be observed. It can also prove the smallest granularity.

Raman spectroscopy presents for the investigated layers two completely separated peaks with the maximums at  $1360$   $cm^{-1}$  and  $1810$   $cm^{-1}$  (FIG. 2). According to literature information they can be classified as peak D ( $1350$   $cm^{-1}$ ) characteristic for the disordered phase and peak G ( $1800$   $cm^{-1}$ ) characteristic for the  $sp^2$  bonds, however the maximums for these peaks can be shifted in dependence on the layers synthesis parameters [11,12]. This kind of spectra obtained for  $500$  nm wave length is characteristic for nanocrystalline layers. Examinations of carbon layers with the use of Raman spectroscopy methods let to state that all layers for which together with the diamond peak also graphite was observed gives in Raman spectra  $1350 \pm 10$   $cm^{-1}$  and  $1600 \pm 20$   $cm^{-1}$  peaks [11,12].

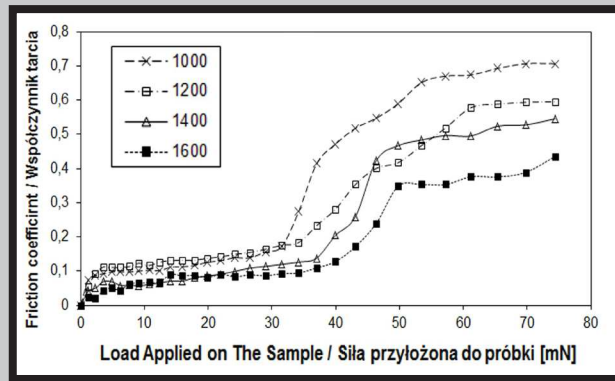


RYS. 1. Wyniki badań AFM powierzchni warstw węglowych syntetyzowanych przy różnych wartościach potencjału trawienia.

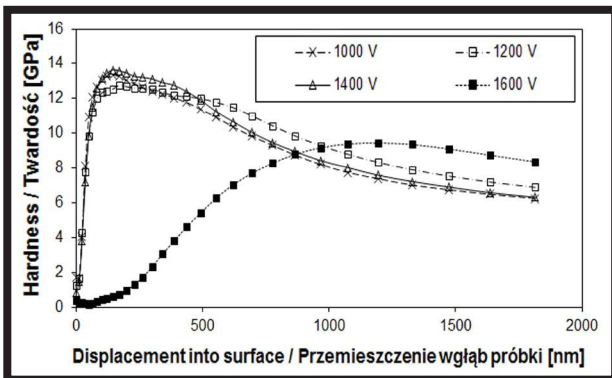
FIG. 1. AFM investigation results of carbon coatings deposited in different conditions.



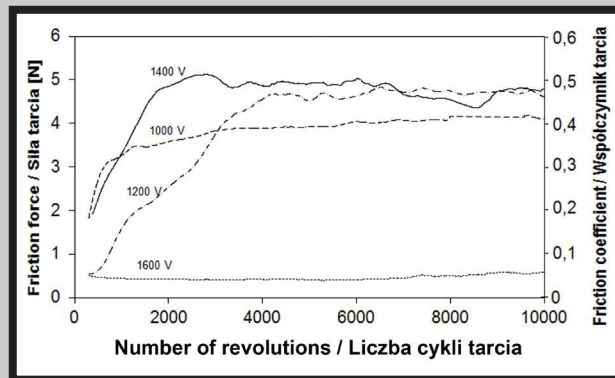
**RYS. 2.** Widma Ramana warstw węglowych wytwarzanych przy różnych parametrach.  
**FIG. 2.** Raman spectroscopy of NCD films deposited in different deposition parameters.



**RYS. 3.** Wyniki badań adhezji warstw węglowych wytwarzanych przy różnych wartościach potencjału trawienia.  
**FIG. 3.** Results of adhesion test for investigated samples.



**RYS. 4.** Wyniki badań nanotwardości warstw NCD wytwarzanych przy różnych potencjałach trawienia.  
**FIG. 4.** Results of nanohardness test for NCD films deposited in different plasma parameters.



**RYS. 5.** Wyniki badań trybologicznych warstw węglowych syntetyzowanych w różnych parametrach uzyskane metodą kula-tracza.  
**FIG. 5.** Ball-on-disc tribological test results for deposited layers.

Wyniki badań adhezji warstw, pokazane na RYS. 3, wykazują wyraźną zależność od parametrów wytwarzania. Najmniejszą wartość siły krytycznej (około 30 mN) uzyskano dla warstwy gdzie potencjał trawienia wynosił -1000 V. Zwiększenie tego potencjału podczas obróbki wstępnej w procesie wytwarzania warstwy powoduje wzrost siły krytycznej, która dla potencjału -1600 V wyniosła 40 mN. O istotnych zmianach w strukturze badanych powierzchni mogą świadczyć różne wartości współczynnika tarcia zarejestrowane po osiągnięciu siły krytycznej. Współczynnik ten jest mniejszy dla próbek poddanych w procesie przygotowania powierzchni wyższym potencjałom trawienia jonowego. Oznacza to, iż wraz ze wzrostem potencjału trawienia zmienia ulega udział i właściwości warstwy przejściowej w całym obszarze zmodyfikowanej powierzchni. Dobrze ukazują to również badania nanotwardości pokazane na RYS. 4. W tym przypadku profil twardości powierzchni, dla której potencjał trawienia wynosił -1600 V, znacznie odbiega od pozostałych, mieszczących się w podobnych granicach. Profil rozkładu twardości dla tej próbki jest charakterystyczny dla procesu nawęglania z maksimum twardości na głębokości około 1000 nm. Wysoki potencjał trawienia spowodował więc rozgrzanie próbki i umożliwił dyfuzję węgla. Dla pozostałych próbek maksimum twardości przypada na powierzchni próbki i łagodnie maleje by na głębokości około 1500 nm osiągnąć twardość podłoża. Świadczy to o braku wyraźnej granicy pomiędzy warstwą i podłożem, co można wytłumaczyć istnieniem węglkowej warstwy przejściowej łączącej oba obszary.

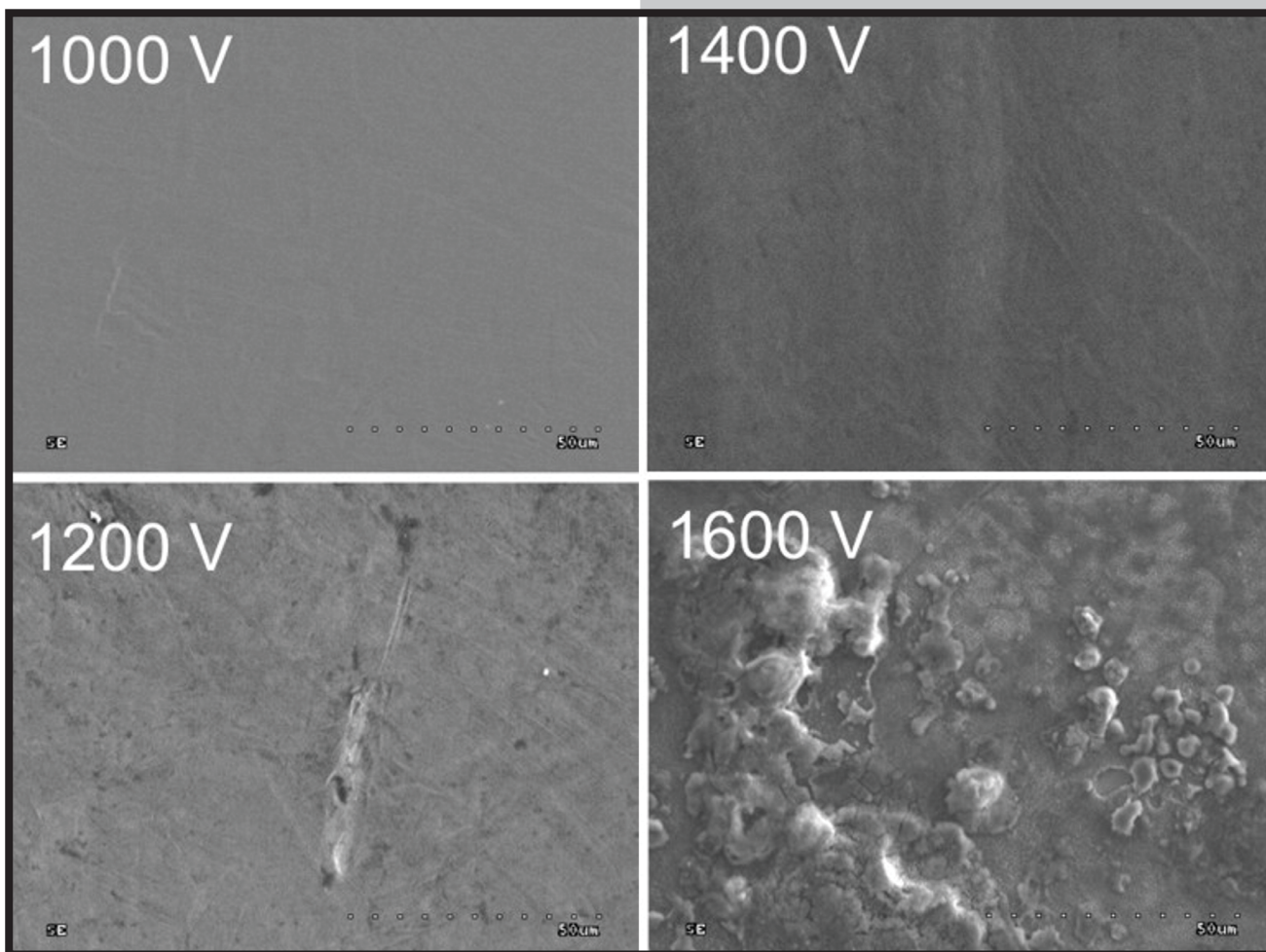
Adhesion investigation results, presented in FIG. 3, show a noticeable dependence on the synthesis parameters. The smallest values of the critical force (about 30 mN) were obtained for the layers, where the etching potential was -1000 V. Together with increased etching potential during the preliminary treatment increased critical force was observed and its value for the self bias potential of -1600 V was 40 mN. Different values of the friction coefficient registered when the critical force was reached can also prove the noticeable changes in the structure of investigated surfaces. Friction coefficient is lower for the samples treated during the surface preparation process by the higher etching self bias potential. It means that together with increased etching potential the contribution and properties of the transient layer are being changed in all area of modified surface. It is also visible on the nanohardness measurement results presented in FIG. 4. In this case the hardness profile of the surface for which the etching potential was -1600 V considerably diverge from the rest, for which it implies in the similar range. Hardness distribution profile for this sample is characteristic for the carburizing process with maximum hardness on depth about 1000 nm. High etching potential caused the heating process and made the carbon diffusion possible. For the other samples maximum hardness falls on the samples' surfaces and gently decreases to reach the substrate hardness on depth about 1500 nm. It proves the lack of distinct boundary between the substrate and the layer, which can be explained by the existence of carbide transient interlayer which connects both areas.

Na RYS. 5 zostały przestawione wyniki badań trybologicznych metodą kula-tarcza. Bardzo dobre rezultaty uzyskano dla warstwy trawionej przy potencjale -1600 V. W czasie trwania testu wartość siły tarcia utrzymywała się na stałym, najniższym dla wszystkich próbek poziomie. Zmierzona profilometrem wielkość zużycia powierzchni wyniosła w tym przypadku zaledwie 0,2 mikrometra, podczas gdy dla próbek trawionych w potencjałach -1000 i -1400 V zużycie powierzchni przekroczyło 12 mikrometrów. Lepsze rezultaty uzyskano również dla próbki trawionej w 1200 V, dla której wartość zużycia nie przekroczyła 1 mikrometra, a siła tarcia do około 4000 cykli utrzymywała się na niższym poziomie.

Badania odporności korozyjnej przeprowadzone zostały w celu sprawdzenia czy parametry syntezy warstwy nie wpłynęły na odporność korozyjną modyfikowanych próbek. Jest to szczególnie istotne w przypadku stali austenitycznej, dla której przekroczenie temperatury 550°C prowadzi do powstania wydzieli węgla chromu i w konsekwencji dynamicznego rozwoju korozji międzykrystalicznej. Problem ten szczególnie istotny jest w zastosowaniach biomedycznych. Z doświadczenia autora wynika, iż objawy korozji międzykrystalicznej w środowisku biologicznym, spowodowane przegrzaniem materiału, widoczne są już w pierwszych godzinach od implantacji. Jak widać na RYS. 6 bardzo dynamicznie problem ten wystąpił w przypadku próbki modyfikowanej przy potencjale -1600 V, powierzchnia próbki uległa silnej korozji. W mniejszym stopniu problem ten wystąpił również dla próbki trawionej w -1200 V, na powierzchni próbki można odnaleźć liczne pojedyncze wżery. Nie zauważono natomiast żadnych zmian dla próbek modyfikowanych w 1000 i 1400 V.

In FIG. 5 the tribological investigation results obtained in the ball-on-disc method are presented. Very good results were obtained for the layer etched in potential of -1600 V. During the test the friction force was on constant, the lowest for all samples level. Wear rate measured with use of the profilometer was in this case just 0.2  $\mu\text{m}$ , while for the samples etched in potentials of -1000 and -1400 V surface wear was higher than 12  $\mu\text{m}$ . Better results were registered for the sample etched in potential of -1200 V. For this sample the wear rate was lower than 1  $\mu\text{m}$  and the friction force to about 4000 cycles was kept at the lowest level.

Corrosion resistance measurements were carried out to check if the layers synthesis parameters didn't affect the corrosion parameters of modified samples. It is especially important in the case of austenitic steel, where trespassed temperature of 550°C causes chromium carbides synthesis and in the consequence very dynamic crevice corrosion processes. This problem is especially important in the biomedical applications. From the authors experience stems that the crevice corrosion symptoms are visible just in the first hours after the implantation. As it is presented in FIG. 6 this problem was very dynamically occurred in the case of the sample modified with the self bias potential of -1600 V, the samples' surface corroded very strongly. In lower grade this problem appeared also for the sample etched with the potential of -1200 V, on the samples surface numerous pits can be observed. No changes were observed for samples modified in -1000 and -1400 V.



RYS. 6. Obrazy powierzchni warstw węglowych po przeprowadzonym teście korozyjnym uzyskane za pomocą SEM.  
FIG. 6. SEM images of carbon coating surfaces after corrosion test.

## Wnioski

Analizując wyniki badań można stwierdzić, że parametry trawienia jonowego powierzchni, stanowiące element obróbki wstępnej powierzchni, odgrywają istotną rolę w kształtowaniu właściwości powstającej warstwy. Trawienie prowadzi w konsekwencji do rozgrzania powierzchni próbki. Uzyskanie odpowiedniej temperatury podłoża jest konieczne do wytworzenia warstwy o pożądanych właściwościach. Zbyt niska temperatura spowoduje, iż warstwa nie powstanie albo nie uzyska odpowiedniej adhezji. Temperatura zbyt wysoka, szczególnie w przypadku badanych próbek ze stali medycznej AISI 316L, może doprowadzić do utraty odporności korozyjnej materiału. W analizowanym przypadku, tj. optymalizacji technologii wytwarzania warstw NCD z zastosowaniem na implanty medyczne, najlepszy rezultat uzyskano dla warstwy trawionej w -1000 V, a więc najniższym badanym potencjale. Warstwa ta jest najbardziej jednorodna i posiada dużą twardość. Jak wynika z testu trybologicznego jej całkowite przetarcie nastąpiło po około 700 cyklach pracy, co dla wielu zastosowań implantacyjnych wydaje się wartością wystarczającą. W porównaniu z próbkami w innych warunkach na korzyść tej warstwy przemawia pozytywny wynik testu korozyjnego, który jest podstawowym warunkiem dla zastosowań biologicznych. Opracowaną w ten sposób technologię wytwarzania warstw NCD na powierzchni stali AISI 316L udało się z powodzeniem zastosować w przypadku gwoździ śródszpikowych [13].

Należy jednak również zaznaczyć, iż interesujący wynik uzyskany został również dla próbki poddanej trawieniu w -1600 V. Pozwoliło to na uzyskanie efektu plazmowego nawęglania powierzchni. Próbką ta charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami trybologicznymi, co można tłumaczyć utwardzeniem próbki na znacznej głębokości z jednoczesnym osadzeniem na jej powierzchni cienkiej warstwy grafitowej. Z uwagi jednak na silne osłabienie odporności korozyjnej badanej stali, technologia ta nie nadaje się do zastosowań biomedycznych.

## Podziękowania

*Badania finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu badawczego 358/ERA-NET/2009.*

## Conclusions

After the analysis of obtained investigation results it can be stated that the ion etching parameters which is the element of the surface preliminary treatment plays an important role and let to mould the properties of arising layer. Etching in the consequence let to heat the samples' surface. Obtained proper substrate temperature is necessary to manufacture the needed properties. Too low temperature will cause the poor adhesion of the layer of even it will be impossible to obtain the layer at all. Too high temperature, especially in the case of investigated samples made of AISI 316L steel can be a reason of losing the corrosion resistance. In analyzed case – optimization of the technology of NCD layers synthesis for medical implants application, the best results were obtained for the layer etched in self bias potential of -1000 V, so for the lowest one. This layer is the most homogeneous and possesses the high hardness. As it was presented on the tribological test the total wipe out of the layer followed after 700 cycles of work, what for many implant application seems to be sufficient. In comparison with the other samples the advantage of this layer is the positive result obtained in the corrosion test, which is the main condition for the biological applications. Presented, worked out technology of deposition of NCD layers on AISI 316L medical steel was initiated with succeed in the case of nails - medical implants [13].

It should be also underlined that very interesting result was obtained for the sample submitted to etching in the potential of -1600 V. Due to that it was possible to conduct the plasma carburizing process. Characteristic for this sample are the very good tribological parameters which can be explained by the hardening of the sample onto significant deep together with simultaneously deposition of thin graphite layer on the surface. However taking into consideration the strong reduction of corrosion resistance of investigated steel, this technology is not suitable for the biomedical applications.

## Acknowledgments

*This work was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of Poland as the research project 358/ERA-NET/2009.*

## Piśmiennictwo

- [1] Voerodin A. A., Zabinski J. S.: Superhard, functionally gradient, nanolayered and nanocomposite diamond-like carbon for wear protection. *Diamond Relat. Mater.* 7 (1998) 463-467.
- [2] Ma Y. P., Sun F. H., Xue H. G., Zhang Z. M., Chen M.: Deposition and characterization of nanocrystalline diamond films on Co-cemented tungsten carbide inserts. *Diamond Relat. Mater.* 16 (2007) 481-485.
- [3] Smietana M., Korwin-Pawlowski M. L., Grabarczyk J., Szmidi J.: Correlation between thickness and optical properties of thin diamond-like carbon films deposited with RF PACVD method. *Materials Science and Engineering B* 165 (2009) 132-134.
- [4] Mitura S., Mitura A., Niedzielski P., Couvrat P.: Chaos Solitons & Fractals. 10 (1999) 2165-2176.
- [5] Hauert R.: A review of modified DLC coatings for biological applications. *Diamond Relat. Mater.* 12 (2003) 583-589.
- [6] Martinu L., Poitras D.: Plasma Deposition of Optical Films and Coatings: A Review, *J Vac Sci Technol* 18 (2000) 2619-2645.
- [7] Zhang W., Tanaka A.: Tribological properties of DLC films deposited under various conditions using a plasma-enhanced CVD. *Tribology International* 37 (2004) 975-982.

## References

- [8] Gruen D. M.: Ultrananocrystalline diamond in the laboratory and the cosmos. *MRS Bull.* 26(10) (2001) 771-776.
- [9] Allen M., Law F., Rushton N.: The effects of diamond-like carbon coatings on macrophages, fibroblasts and osteoblast-like cells in vitro. *Clin. Mater.* 17(1) (1994) 1-10.
- [10] Mitura K., Niedzielski P., Bartosz G., Moll J., Walkowiak B., Pawlowska Z., Louda P., Kiec-Swierczynska M., Mitura S.: Interactions between carbon coatings and tissue. *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 2117-2123.
- [11] Chu P. K., Li L.: Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films, *Materials Chemistry and Physics* 96 (2006) 253-277.
- [12] Ferrari A. C., Robertson J.: Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Physical Review B*, Vol. 64, 075414.
- [13] Grabarczyk J., Kotela I.: Plasma modification of medical implants by carbon coatings depositions. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 37 (2009) 277-281.