



# Wpływ metody trawienia i spiekania na właściwości mechaniczne powłok z nanorurek węglowych osadzonych elektroforetycznie na podłożu Ti13Nb13Zr

## The influence of etching and sintering on mechanical properties of carbon nanotube's coatings deposited on a Ti13Nb13Zr substrate

Dorota Rogala-Wielgus, Beata Majkowska-Marzec

Politechnika Gdańska, Wydział Mechaniczny, Katedra Inżynierii Materiałowej i Spajania, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, tel. +48 534 897 893, e-mail: dorota.wielgus@pg.edu.pl

### Wprowadzenie

Powłoki z nanorurek węglowych (CNTs) zyskały ogromną popularność ze względu na swoje doskonałe właściwości mechaniczne i fizyczne, jakimi są wysoka przewodność cieplna i elektryczna, wysoka wytrzymałość na rozciąganie, wysoka stabilność termiczna i chemiczna oraz wysoka plastyczność [1]. Dzięki połączeniu

tych właściwości istnieje możliwość zastosowania ich w wielu dziedzinach życia. Do wytwarzania powłok najczęściej wybierane są wielościenne nanorurki węglowe (z ang. *multi-walled carbon nanotubes*, MWCNTs), których oczyszczanie i obróbka jest

418

### Streszczenie

Do eksperymentu użyto stopu tytanu Ti13Zr13Nb, który ze względu na swój skład chemiczny i właściwości mechaniczne stanowi doskonały materiał do zastosowań w inżynierii medycznej. Celem pracy była ocena wpływu przygotowania podłoża (rodzaj zastosowanego odczynnika trawiącego) oraz obróbki końcowej (proces spiekania) powłok z wielościennej nanorurek węglowych na ich właściwości mechaniczne (nanotwardość, moduł Younga). Do wytworzenia powłoki węglowej wykorzystano metodę osadzania elektroforetycznego (EDP). Porównano działanie dwóch odczynników trawiących: 5% roztworu kwasu fluorowodorowego i 25% roztworu kwasu azotowego (V). Właściwości mechaniczne zmierzono za pomocą nanoindentera, a mikrostrukturę powierzchni badano z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Zarówno rodzaj odczynnika trawiącego, jak i zastosowanie obróbki spiekaniem wpływa na mikrostrukturę powierzchni oraz właściwości otrzymanych powłok z nanorurek węglowych.

**Słowa kluczowe:** powłoka, nanorurki węglowe, osadzanie elektroforetyczne

### Abstract

The titanium alloy Ti13Zr13Nb was used as a substrate, because of its chemical composition and good mechanical properties in application of tissue engineering. The aim of the work was the assessment of the influence of a substrate preparation (a kind of etching agent) and a final treatment (a sintering process) of multi-walled carbon nanotube's coating for mechanical properties (nanohardness, Young modulus). Electrophoretic deposition (EDP) method was used to prepare carbon coating. The effect of two etching agents: 5% hydrofluoric acid solution, 25% nitric acid solution was compared. Mechanical properties were checked with nanoindenter and surface microstructure with scanning electron microscope (SEM). Both, the kind of etching agent and sintering process carried out affects surface microstructure, and properties of achieved carbon nanotubes coatings.

**Key words:** coating, carbon nanotubes, electrophoretic deposition

otrzymano / received:

16.09.2019

poprawiono / corrected:

03.10.2019

zaakceptowano / accepted:

17.10.2019

łatwiejsza w porównaniu z jednościanowymi nanorurkami węglowymi (z ang. *single-walled carbon nanotubes*, SWCNTs) [2].

Stop Ti13Zr13Nb jest obecnie uważany za jeden z najbezpieczniejszych dla organizmu ze względu na występowanie w jego składzie pierwiastków, takich jak cyrkon, niob, które są obojętne dla ludzkiego organizmu, a powodują powstanie tlenków ZrO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, polepszających właściwości pasywne stopu. Co więcej, stop Ti13Zr13Nb charakteryzuje się lepszą wytrzymałością od tytanu do zastosowań medycznych oraz posiada niski moduł Younga (79 GPa), zbliżony do modułu sprężystości podłużnej kości [3]. Tytan i jego stopy należą jednak do metali miękkich, więc łatwo ulegają zniszczeniu, stąd wymagane są powłoki ochronne.

Jedną z metod wytwarzania powłok ochronnych z nanorurek węglowych jest osadzanie elektroforetyczne (EPD), przebiegające w układzie dwuelektrodowym – ujemna katoda i dodatnia anoda, zanurzone w roztworze koloidalnym. Dostarczenie napięcia do układu elektrod powoduje migrację ujemnie naładowanych cząstek (nanorurek węglowych) w kierunku anody, w konsekwencji powstanie powłoki [4].

Ważnym elementem procesu wytwarzania powłok jest przygotowanie podłoża, które ma na celu zwiększenie przyczepności powłoki do podłoża tytanowego. Stosowane są różne metody zmieniające teksturę powierzchni, m.in. oddziaływanie wiązką lasera [5] czy trawienie z użyciem odczynników chemicznych [3]. Co więcej, w celu polepszenia właściwości mechanicznych powłok z nanorurek węglowych, zwiększenia ich adhezji do podłoża oraz usunięcia ewentualnych zanieczyszczeń powierzchniowych, stosuje się również obróbkę końcową powłok [6]. Do najczęściej wykorzystywanych zalicza się obróbkę termiczną, a więc spiekanie [7].

W niniejszej pracy zbadano niektóre z właściwości mechanicznych oraz mikrostrukturę powierzchni stopu Ti13Zr13Nb z powłoką z wielościanowych nanorurek węglowych, poddanych obróbce spiekaniem. Sprawdzone również wpływ rodzaju odczynnika trawiącego na właściwości otrzymanych powłok.

## Materiały

Próbki do badań w kształcie ćwierćokręgów o promieniu 20 mm (Rys. 1) wycięto z pręta stopu Ti13Zr13Nb o składzie chemicznym podanym w tabeli 1.



Rys. 1 Próbka ze stopu Ti13Nb13Zr po szlifowaniu  
Źródło: Archiwum własne.

Przed osadzeniem powłok z nanorurek węglowych powierzchnia została odpowiednio zeszlifowana papierem ściernym o gradacji, zgodnie z kolejnością: 120, 360, 560 i 800.

Tabela 1 Skład chemiczny stopu tytanu Ti13Zr13Nb

Stężenie pierwiastków % masowy								
Nb	Zr	Fe	C	H	O	S	Hf	Ti
13,18	13,49	0,085	0,035	0,004	0,078	< 0,001	0,055	reszta

Źródło: Opracowanie własne.

Tabela 2 przedstawia parametry procesu trawienia poszczególnych próbek. 1A i 1B optkano kolejno w zlewkach z acetonem, wodą dejonizowaną i zanurzono na 30 sekund w 5% roztworze kwasu fluorowodorowego (HF). Na koniec próbki umieszczono w wodzie demineralizowanej, aby zapobiec tworzeniu się warstwy tlenkowej. Natomiast 2A trawiono w 25% roztworze kwasu azotowego HNO<sub>3</sub> przez 600 sekund.

Tabela 2 Parametry procesu trawienia

Oznaczenie próbki	Odczynnik trawiący	Czas trawienia [s]
1A	5% HF	30
1B	5% HF	30
2A	25% HNO <sub>3</sub>	600

Źródło: Opracowanie własne.

Układ do osadzania elektroforetycznego (EDP) składał się z elektrody platynowej (katoda) oraz stopu Ti13Zr13Nb (anoda), które zostały zanurzone w 0,32% roztworze wodnym wielościanowych nanorurek węglowych naładowanych ujemnie (3D-nano, PL-MCNP-1g, ilość ścian: 3-15, średnica zewnętrzna: 5-20 nm, średnica wewnętrzna: 2-6 nm, długość: 1-10 μm). Proces przeprowadzono w ciągu 30 sekund, w temperaturze pokojowej, przy napięciu 20 V. Następnie próbkę 1B suszono w powietrzu przez 24h, a 1A i 2A zostały poddane spiekaniu w rurowym piecu próżniowym w temperaturze 400°C i w czasie 1h.

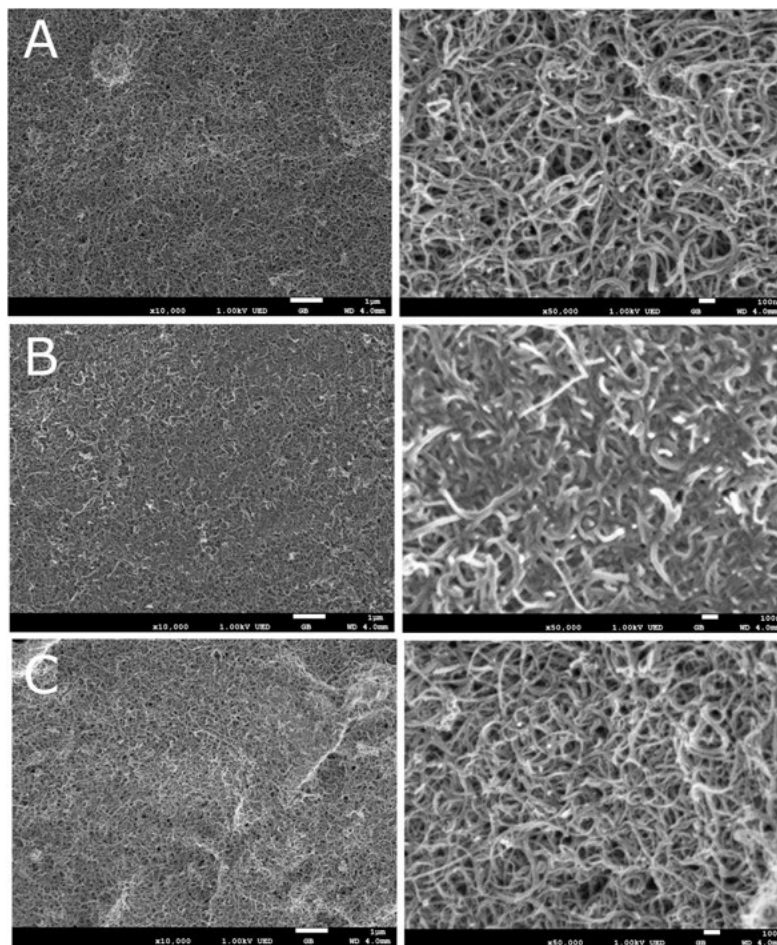
## Metody badań

Morfologię powierzchni oraz grubość otrzymanych powłok zbadano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM JSM-7800F JEOL) z detektorem LED i napięciem przyspieszającym 5 kV.

Badania nanoindentacji wykonano z wykorzystaniem nanoindentera (NanoTest Vantage, Micro Materials, Wielka Brytania) z użyciem diamentowego, piramidalnego, trójścianowego węgelnika Berkovicha o kącie wierzchołkowym równym 124,4°. Siła maksymalna wynosiła 10 mN, czas narastania siły od wartości zerowej wynosił 20 s, czas zatrzymania z maksymalną wartością siły wynosił 10 s, a czas odciążania 15 s. Pojedyncze indentacje oddalone były od siebie o 20 μm. Podczas wykonywania pomiaru rejestrowana była krzywa zależności obciążenia od głębokości. Wartości twardości (H) zredukowanego modułu Younga (Er) oraz modułu Younga (E) wyznaczono z wykorzystaniem metody Olivera – Pharr'a z użyciem programu do analizy wyników NanoTest.

## Wyniki i dyskusja

Rysunek 2 przedstawia mikrostrukturę powierzchni próbek 1A, 1B, 2A uzyskaną w wyniku obserwacji mikroskopem SEM.



**Rys. 2** Zdjęcia SEM powierzchni powłoki: A) 1A, B) 2A, C) 1B  
Źródło: Archiwum własne.

**Tabela 3** Właściwości mechaniczne otrzymanych powłok wraz z maksymalną głębokością penetracji węgelnika w materiał

Oznaczenie próbki	Nanotwardość [GPa]	Zredukowany moduł Younga [GPa]	Moduł Younga [GPa]	Maksymalna głębokość penetracji węgelnika [nm]
1A	0,07 ± 0,01	14,02 ± 2,27	13,31 ± 2,18	2322,87 ± 234,96
1B	0,05 ± 0,03	10,73 ± 3,83	10,12 ± 3,74	2958,41 ± 564,39
2A	7,19 ± 2,41	147,47 ± 28,94	159,68 ± 36,74	247,03 ± 40,35

Źródło: Opracowanie własne.

Otrzymane powłoki 1A i 2A są bardziej jednorodne od powłoki 1B, co jest spowodowane zastosowanym spiekaniem powłok 1A i 2A. Ponadto trawienie podłoża 5% roztworem kwasu fluorowodorowego skutkowało uzyskaniem większej liczby nierówności na powierzchni powłoki 1A w stosunku do 2A, trawionej 25% roztworem kwasu azotowego (V).

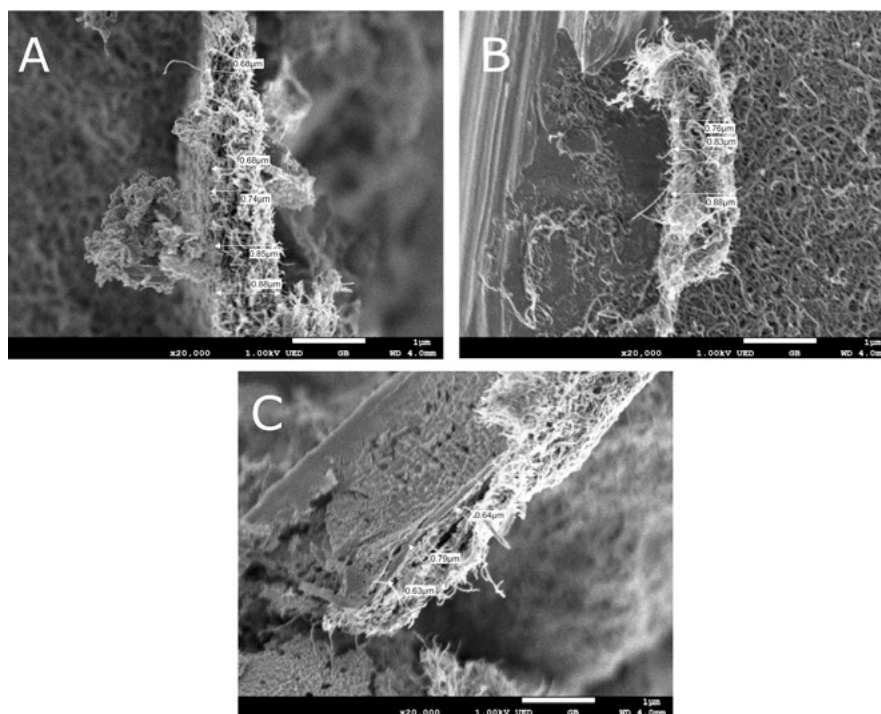
W wyniku przeprowadzonej nanoindentacji otrzymano wykresy zależności głębokości odkształcenia od zadanej chwilowo wartości siły, tzw. krzywe histerezy obciążenie – odkształcenie, na podstawie których uzyskano wyniki przedstawione w tabeli 3.

Próbki 1A i 1B, których podłoże trawiono 5% roztworem kwasu fluorowodorowego, osiągnęły niższą nanotwardość i moduł Younga niż 2A, trawionej 25% roztworem kwasu azotowego (V). Zastosowanie odczynnika trawiącego ma więc znaczący wpływ na właściwości plastyczne otrzymanych powłok.

Porównując powłoki 1A i 1B, gdzie powłoka 1A została poddana spiekaniu, można zauważyć wzrost nanotwardości w przybliżeniu o 29% oraz modułu Younga o około 24%.

Na rysunku 3 przedstawiono zdjęcia SEM z oznaczoną grubością powłok 1A, 2A i 1B, które uległy delaminacji podczas badania nanoindentacji.

Najniższą średnią grubością sięgającą 0,69 µm charakteryzowała się powłoka 1B osadzona na podłożu trawionym 5% roztworem kwasu fluorowodorowego, która nie została poddana spiekaniu po procesie EPD. Natomiast najwyższą średnią grubość wynoszącą 0,82 µm osiągnęła powłoka 2A trawiona 25% roztworem kwasu azotowego (V). Przygotowanie podłoża, a tym samym dobranie odpowiedniego odczynnika trawiącego wpływa na grubość otrzymanych powłok lub/i przyczepność powłoki do podłoża tytanowego.



**Rys. 3** Zdjęcie SEM uszkodzonej powłoki z oznaczonymi grubościami w poszczególnych miejscach dla próbki: A) 1A, B) 2A, C) 1B  
Źródło: Archiwum własne.

Trawienie podłoża tytanowego z użyciem 25% roztworu kwasu azotowego (V) powoduje powstanie większych nierówności powierzchniowych niż trawienie 5% roztworem kwasu fluorowodorowego, niezależnie od zastosowanego procesu spiekania. Co więcej, rodzaj odczynnika trawiącego wpływa również na właściwości plastyczne otrzymanych powłok z nanorurek węglowych.

Zastosowanie obróbki końcowej, jaką jest proces spiekania, skutkuje ujednorodnieniem mikrostruktury powierzchni oraz wzrost właściwości mechanicznych, takich jak moduł Younga i nanotwardość powłok z nanorurek węglowych.

## Podsumowanie

Do otrzymania powłok z nanorurek węglowych na podłożu Ti13Nb13Zr wykorzystano optymalne parametry osadzania elektroforetycznego. Zarówno przygotowanie podłoża, jak i obróbka końcowa powłok ma znaczący wpływ na otrzymane właściwości mechaniczne. W przeprowadzonym eksperymencie powłoka osadzona na podłożu Ti13Nb13Zr, poddanym trawieniu w 5% roztworze kwasu fluorowodorowego, a następnie spiekana uzyskała najlepsze właściwości, a więc moduł Younga zbliżony do modułu kości korowej.  $\beta$

## Podziękowania

Składamy serdeczne podziękowania dr. inż. Michałowi Bartmańskiemu oraz studentkom Oldze Penar i Żenacie Pudelskiej za pomoc w realizacji eksperymentu.

## Literatura

1. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris: *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.
2. L. Xiaoming, X. Liu, J. Huang, Y. Fan, F.-Z. Cui: *Biomedical investigation of CNT based coatings*, Surface & Coatings Technology, 206, 2011, 759-766.
3. M. Bartmański, A. Berk, A. Wójcik: *The Determinants of Morphology and Properties of the Nanohydroxyapatite Coating Deposited on the Ti13Zr13Nb Alloy by Electrophoretic Technique*, Advances in Materials Science, 16(3), 2016, 49.
4. A.R. Boccaccini, S. Keim, R. Ma, Y. Li, I. Zhitomirsky: *Electrophoretic deposition of biomaterials*, 7J. R. Soc. Interface <http://doi.org/10.1098/rsif.2010.0156.focus>, 2010.
5. D. Hea, S. Zhenga, J. Pub, G. Zhangb, L. Hub: *Improving tribological properties of titanium alloys by combining laser surface texturing and diamond-like carbon film*, Tribology International, 82, 2015, 20-27.
6. Y. Peng, Y. Hu, H. Wang: *Fabrication of carbon nanotube field emission film by electrophoresis deposition and sintering*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 329(3), 2008, 161-164.
7. D. Lahiri, S. Ghosh, A. Agarwal: *Carbon nanotube reinforced hydroxyapatite composite for orthopedic application: A review*, Materials Science and Engineering, 32, 2012, 1727-1758.