

AKADEMIA GÓRNICZO – HUTNICZA

im. Stanisława Staszica

WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIOWEJ I CERAMIKI

KATEDRA CHEMII KRZEMIANÓW I ZWIĄZKÓW

WIELKOCZĄSTECZKOWYCH



AGH

ROZPRAWA DOKTORSKA

Nanoceramiczne warstwy hybrydowe wytwarzane na drodze elektroforetycznego osadzania.

ELŻBIETA DŁUGOŃ

PROMOTOR PRACY:

PROF. DR HAB. INŻ. MACIEJ SITARZ

KRAKÓW 2014

1. Wprowadzenie

Powierzchnia ciała stałego, to obszar o specyficznych właściwościach. Zjawiska występujące na powierzchni ciała stałego, w znaczącym stopniu, decydują o jego właściwościach a tym samym o jego zastosowaniach. Inżynieria powierzchni to dziedzina stosunkowo nowa, która powstała w latach sześćdziesiątych, ubiegłego stulecia. Przedmiotem jej działań jest zarówno, modyfikacja warstw wierzchnich materiału, jak i nakładanie powłok, bądź wytwarzanie powłok na zmodyfikowanych warstwach wierzchnich. Powłoki (warstwy) nanoszone są na metale, polimery, ceramikę, materiały węglowe bądź na tworzywa kompozytowe. Celem tych działań jest nadanie materiałom nowych cech, które wpływają na właściwości materiałów a tym samym na sposób ich wykorzystania. Tradycyjnie, powłoki od wielu lat, nanosi się na metale w celu ograniczenia ich korozji a tym samym zwiększenia czasu życia materiału metalicznego.

Powłoki, różnego rodzaju, wpływają na trwałość materiałów, odporność na działanie środowiska, nadają im właściwości katalityczne, czynią je sensorami i biosensorami, decydują o reakcji środowiska biologicznego na materiał, odpowiednio zaprojektowane powłoki, pozwalają na wykorzystanie materiałów w elektronice, w układach konwersji energii czy w ochronie środowiska. Powłoki, nanoszone na tworzywa, nie tylko zabezpieczają przed korozją czy degradacją ale również poprawiać mogą mechaniczne właściwości materiału, wpływają na współczynnik tarcia, tym samym na zużycie cierne, podnoszą odporność na działanie temperatury, środowisk agresywnych itp. Powłoki mogą nadawać materiałom określone właściwości optyczne, elektryczne (izolujące, nadprzewodzące), czy bioaktywne.

Wraz z rozwojem nanotechnologii, otworzyły się zupełnie nowe możliwości, w zakresie wytwarzania warstw, o właściwościach, których osiągnięcie przy zastosowaniu konwencjonalnych materiałów byłoby niemożliwe. Nanoszenie, na powierzchnie ciał stałych, warstw zbudowanych z nanocząstek, pozwala na wytworzenie powłok o właściwościach superhydrofobowych, samoczyszczących, warstw o właściwościach bakteriobójczych. Nanotechnologia proponuje szereg nowych rozwiązań, w ramach których wywarza się powłoki sensorowe, warstwy o unikatowych właściwościach katalitycznych, adsorpcyjnych, elektronowych czy biologicznych.

Znanych i stosowanych w inżynierii materiałów, metod nakładania powłok jest bardzo wiele, dzielić je można i klasyfikować na wiele sposobów. Stosuje się metody fizyczne i chemiczne, metody wymagające wysokiej próżni i wysokich temperatur a tym samym

złożonej drogiej aparatury. Na powierzchnie tworzyw nanosi się powłoki z ceramiki, węgla polimerów, powłoki kompozytowe lub hybrydowe.

W inżynierii biomedycznej stosuje się powłoki tzw. samoorganizujące się o specyficznych właściwości biologicznych, wchodzące do szeregu nowych zastosowań w terapii i diagnostyce medycznej.

Jedne, z najpopularniejszych powłok, to powłoki ceramiczne i węglowe. Ceramiczne i węglowe powłoki, nanosi się w pierwszej kolejności, na metale dalej materiały węglowe czy ceramiczne.

Powłoki, наносzone na powierzchnie tworzyw, muszą spełnić określone wymagania materiałowe, muszą posiadać podstawowe cechy, charakteryzujące ten rodzaj materiałów a mianowicie; wszystkie powłoki muszą być szczelne, nieprzepuszczalne, powinny posiadać dobrą przyczepność do podłoża i zdolność krycia powierzchni. Kluczowym parametrem, wpływającym na właściwości warstw, jest rodzaj wiązań pomiędzy podłożem i powłoką. Rodzaj wiązań chemicznych, zmienia się skokowo na granicy; podłoże / powłoka, np. dla powłoki ceramicznej, наносzonej na metal sieć metaliczna przechodzi w jonową. Natura i właściwości wiązań (oddziaływań) na granicy podłoże / powłoka stanowi podstawowy element, w jakości warstw nakładanych na powierzchnie tworzyw.

Istotną rolę, dla uzyskania powłok o odpowiedniej jakości, odgrywa dokładne przygotowanie powierzchni, pokrywanego metalu oraz przestrzeganie warunków technologicznych procesu наносzenia warstwy.

Dla każdego rodzaju, wytwarzanych warstw powierzchniowych, niezbędne jest przygotowanie podłoża, które musi uwzględniać specyfikę nakładania warstw. Przygotowanie powierzchni polega na oczyszczaniu, tj usunięciu zanieczyszczeń, zgorzeli, produktów korozji, usunięciu nierówności ewentualnie nadanie odpowiedniej gładkości, oraz odtłuszczenie i trawienie chemiczne. Bezpośrednio po tych zabiegach powinny być nakładane warstwy, aby nie dopuścić do pokrycia się oczyszczonej powierzchni produktami korozji. Na jakość warstw wpływa wiele czynników np. w przypadku warstw ceramicznych наносzonych na metale istotny jest dobór odpowiedniej temperatury procesu, składu chemicznego warstwy, dobór i rodzaj tzw. podwarstwy, odpowiednia grubość itp. Podsumowując należy stwierdzić, że zasadniczą rolę w kontekście jakości powłoki, odgrywa dobór metody наносzenia w zależności od rodzaju pary materiałowej; podłoże / warstwa.

2. Zakres i hipoteza pracy

Jedno-tematyczny zbiór publikacji, dotyczy prac związanych z nakładaniem powłok metodą elektroforetycznego osadzania, oraz metodą zol – żel. Publikacje zawierają szeroki materiał doświadczalny, w postaci różnego rodzaju warstw prostych i hybrydowych, które analizowano metodami spektroskopowymi, dyfrakcyjnymi, mikroskopowymi oraz metodami, których celem było potwierdzenie funkcyjności powłok dla szeregu zastosowań, związanych w znacznej części z medycyną. Przeważająca część badań, opisana w zbiorze publikacji, dotyczy podłoży metalicznych, głównie tytanowych ale oprócz nich przedstawione są również badania, związane z nakładaniem warstw na substraty polimerowe (gąbki polimerowe). Warstwy (powłoki) nakładane na odpowiednio przygotowane podłoża, wytwarzano w oparciu o nanomateriały ceramiczne, jak i węglowe. Szczególną rolę poświęcono zwłaszcza warstwom, które wytwarzano z udziałem nanorurek węglowych i hydroksyapatytu w dyspersji nanometrycznej.

W ramach jedno-tematycznego cyklu publikacji, opisano szereg doświadczeń, związanych z nakładaniem warstw, metodą zol-żel oraz metodą elektroforetycznego osadzania, przedstawiono różnego rodzaju procedury, które wpływały na jakość i właściwości użytkowe opracowywanych materiałów. Szczególną uwagę poświęcono warstwom hybrydowym, otrzymywanym przy wykorzystaniu metody elektroforetycznego osadzania. Starano się w ten sposób, wykazać wysoki potencjał tej metody do otrzymywania funkcjonalnych warstw, pozbawionych wad, jakimi obciążone są ceramiczne warstwy na podłożach metalicznych. Wiedza, która powstała w zakresie wywarzania warstw tymi dwoma metodami (zol-żel i EPD) pozwoliła na sformułowanie następującej tezy; ***warstwy wytwarzane z zawiesiny nanocząstek węglowych lub nanoceramicznych, a zwłaszcza warstwy hybrydowe, osadzone w oparciu o dwuetapowe metody (EPD+EPD, EPD +CVD) prowadzą do otrzymania powłok wielofunkcyjnych, pozbawionych typowych niedoskonałości, jakie towarzyszą metodom osadzania warstw ceramicznych na metalu***

W poniższym komentarzu do jedno-tematycznego zbioru publikacji, przedstawiono główne osiągnięcia w zakresie nanoszenia warstw, stanowiące przedmiot załączonych artykułów, jak również przedstawiono dane, które nie zostały jeszcze opublikowane, niemniej jednak są ściśle związane z tematyką doktoratu i były wykonywane w jego ramach.

3. *Metoda zol-żel*

W publikacjach, opisano różnego rodzaju procesy, związane z metodą i techniką zol-żel [1-7]. Technika zol-żel (sol-gel) jest szeroko wykorzystywaną techniką, stosowaną do syntezy materiałów tlenkowych - zarówno krystalicznych jak i amorficznych. Materiały mogą być otrzymywane w postaci materiałów litych, proszków, włókien oraz warstw o różnej grubości. Technika zol-żel polega na powolnym odwadnianiu wcześniej przygotowanego zolu (koloidalny roztwór cząsteczek $<1\mu\text{m}$ wodorotlenku danego metalu, co prowadzi do zamiany zolu w żel (substancja o galaretowatej konsystencji).

Synteza zol-żel zachodzi w środowisku cieczy w temperaturach dużo niższych niż typowe reakcje chemiczne w stanie stałym. Metoda zol żel, otrzymywania powłok polega na wynurzeniu danej powierzchni z roztworu zolu, zawierającego bądź cząstki polimeru, bądź inne cząstki w koloidalnym rozproszeniu. Skład chemiczny wyjściowego zolu, wielkość osadzonych w powłoce cząstek i sposób zagęszczania powłoki decydują o składzie chemicznym, strukturze i morfologii powłoki. Metoda ta nie wymaga drogiego wyposażenia i pozwala na otrzymanie zadowolająco jednorodnych powłok praktycznie na każdym podłożu, również na podłożu o skomplikowanych kształtach. Grubość wytwarzanych powłok zależy od stężenia wyjściowego zolu oraz od zastosowanej techniki (wynurzeniowa lub tarczy obrotowej) i mieści się w granicach 5-200 nm. Grubość powłok można zwiększyć stosując wielokrotne wynurzenie. Metoda ta, często stosowana jest do otrzymywania powłok amorficznych. Szczególnym przypadkiem takich powłok są tak zwane powłoki hybrydowe, tj. organiczno-nieorganicznych, posiadające interesujące właściwości optyczne. Podstawowymi składnikami do syntezy tlenków są alkoksylowe pochodne metali, wykorzystuje się również inne związki lub kombinacje związków organicznych i nieorganicznych. Otrzymywanie warstw ceramicznych metodą zol-żel, w przypadku zastosowania alkoholanów, opiera się na dwóch typach reakcji: hydrolizy i kondensacji.

Metodę tę stosowano w szeregu złożonych doświadczeniach (zawartych w publikacjach, wchodzących w skład jedno-tematycznego cyklu) opisujących z jednej strony przygotowywanie zoli prostych, jak i wieloskładnikowych, jak i oryginalne procedury, pozwalające na otrzymanie warstw o pożądanymi właściwościami. W ramach załączonych prac opracowano szereg technologicznych procesów, które w znacznym stopniu wpłynęły na

jakość powłok otrzymywanych metodą zol –żel. Stosowano dodatki organiczne do zoli obniżające znacząco ich sztywność. Przykładem skutecznego rozwiązania w zakresie metody zol- żel były doświadczenia w ramach których do zolu, wytworzonego z czterowodnego azotanu wapnia oraz z trójwodnego fosforanu amonu dodawano żelatynę, która pozytywnie wpłynęła nie tylko na jakość zolu, ale i na jakość warstwy [1]. Opracowano procedury nanoszenia warstw w sposób sekwencyjny z zawiesin koloidalnych, jak i dyspersyjnych o zróżnicowanej wielkości cząstek [2]. Kilkakrotnie wykazano, że temperatura obróbki wpływa na stopień krystaliczności powłoki i jej parametry użytkowe.

Wśród publikacji znajdują się artykuły opisujące zastosowanie metody zol-żel, jako metody do wytwarzania warstwy przejściowej, dla zastosowań w protetyce stomatologicznej, potwierdziły one przydatność tej metody dla poprawy jakości materiałów stomatologicznych [3,5]. Wśród czynników, wpływających na jakość warstw, należy wymienić również prekursorzy z jakich wytwarza się zole, które istotnie wpływają na jakość i parametry użytkowe warstw. W cytowanych pracach, wielokrotnie udowodniono wysoką biogodność i bioaktywność powłok, wytwarzanych metodą zol- żel na powierzchni tytanu. Wykazano, że metoda ta pozwala na sterowanie właściwościami biologicznymi, wytwarzanych powłok nie tylko poprzez odpowiedni dobór zoli z których otrzymuje się powłoki ale również poprzez wprowadzanie organicznych dodatków oraz dobór temperatury wygrzewania materiałów.

Jak wiadomo metoda zol-żel, pomimo szeregu zalet, ma również i wady. Ograniczenia w stosowaniu tej metody, związane są głównie z procesem suszenia i obróbką termiczną warstw nanoszonych zanurzeniowo. Nasze doświadczenia wielokrotnie wykazały, że w następstwie wymienionych procesów dochodzi niejednokrotnie do spękań lub delaminacji powłok ceramicznych nanoszonych na metale.

4. Metoda elektroforetycznego osadzania

Zjawisko elektroforezy, czyli ruch elektrycznie naładowanych cząstek fazy stałej w polu elektrycznym, opisano po raz pierwszy już w 1809 roku. Aleksander Reuss, zauważył, że przy przepływie prądu elektrycznego przez szklaną rurę, zawierającą wodną zawiesinę gliny, następowała migracja cząstek gliny w kierunku dodatniej elektrody. Elektroforeza to zjawisko wykorzystywane od dawna w biologii, biochemii, w farmacji, biotechnologii oraz w inżynierii materiałowej. Zasadniczo, każdy materiał, który daje się rozproszyć w cieczy tak,

by jego cząstki posiadały ładunek elektryczny, można nanieść elektroforetycznie na podłoże przewodzące. Główne zalety, które wymienia się przy elektroforetycznym nakładaniu powłok, to możliwość otrzymywania, w stosunkowo krótkim czasie, jednorodnych warstw na wyprofilowanych powierzchniach.

Trwałą zawiesinę dla potrzeb elektroforezy można otrzymać metodą dyspersyjną lub kondensacyjną. Metoda dyspersyjna polega na rozproszeniu w cieczy przy użyciu mieszadła ultradźwiękowego, odpowiednio rozdrobnionego proszku. Jeśli ziarna proszku mają wymiary poniżej 0,5 μm , otrzymana zawiesina pozostaje trwała przez jakiś czas. Trwałe zawiesiny, które są utrzymywane przez ruchy termiczne (ruchy Browna) mogą być wytworzone przez cząstki o rozmiarach mniejszych niż 0,02 μm .

Metoda kondensacyjna otrzymywania zawiesin polega na kontrolowanej hydrolizie i polikondensacji pochodnych alkoksylowych metali. Otrzymuje się wtedy roztwór zolu o koloidalnych rozmiarach cząstek. Otrzymywanie powłok antykorozyjnych z różnego rodzaju zoli jest jednym z klasycznych sposobów wykorzystania metody EPD [6,7].

Podobnie, jak większość metod, w których materiały ceramiczne nanosi się na podłoża metaliczne również i metoda EPD posiada szereg ograniczeń. Przyczyną destrukcji tego rodzaju warstw są znaczące różnice w parametrach termicznych i mechanicznych, pary materiałowej; metal/ceramika. Niedogodnością jest również to iż powłoki takie można nanosić tylko na podłoża przewodzące. Ponadto, zwłaszcza dla powłok ceramicznych, trwałość mechaniczna świeżo nałożonych warstw jest niska i zachodzi konieczność poddawania ich obróbce termicznej w celu zagęszczenia powłoki i lepszego związania z podłożem.

5. Warstwy hybrydowe – metody złożone dwustopniowe

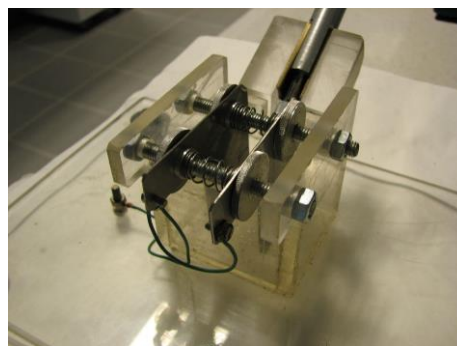
Nanotechnologia otworzyła nowe możliwości w zakresie, wytwarzania warstw (powłok) o właściwościach, których otrzymanie nie byłoby możliwe, bez fazy o dyspersji nanometrycznej. Materia w dyspersji nanometrycznej posiada właściwości odmienne od fazy macierzystej, dotyczy to w pierwszej kolejności unikatowych właściwości powierzchniowych. Wysoki nadmiar energetyczny powierzchni nanocząstki, w połączeniu z nanometryczną wielkością sprawia, że materiały te oprócz całego szeregu zastosowań również z powodzeniem stosuje się do wytwarzania powłok na metalicznych, polimerowych ceramicznych czy węglowych podłożach. Poniżej przedstawiono opis badań, jakie

prowadzono z wykorzystaniem nanocząstek węglowych oraz nanocząstek ceramicznych w celu modyfikacji powierzchni tworzyw, przy zastosowaniu metody EPD oraz metod dwustopniowych EDP + EPD, jak również metod łączących metodę EPD z metodą CVD.

5.1 Warstwy nanorurki węglowe - metoda EPD

Nanorurki węglowe są zwiniętymi płaszczyznami grafenowymi. Mogą być jednościenne (SWCNT, ang. single wall carbon nanotube) lub wielościenne (MWCNT, ang. multiwall carbon nanotube), a ich własności elektronowe zależą w dużej mierze od sposobu ułożenia atomów węgla (chiralności). Nanorurki węglowe charakteryzują się unikatowymi właściwościami chemicznymi (odporność na działanie czynników chemicznych), mechanicznymi (wytrzymałość mechaniczna), elektronowymi (wysokie przewodnictwo cieplne i elektryczne), optycznymi oraz magnetycznymi. Nanorurki węglowe znajdują coraz liczniejsze zastosowania w wielu dziedzinach takich jak nanoelektronika, inżynieria materiałowa, medycyna czy ochrona środowiska.

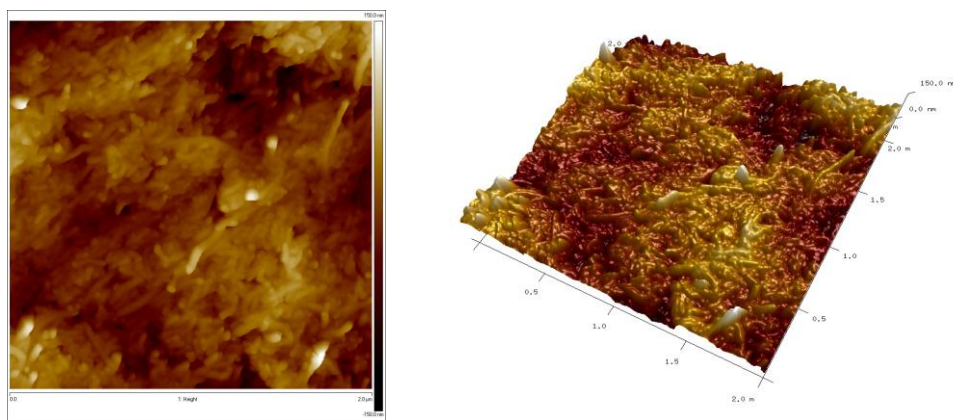
W ramach prac, przedstawionych w jedno-tematycznym cyklu publikacji, prowadzono badania nad warstwami, wytwarzanymi z nanorurek węglowych na podłożu metalicznym. Należy dodać, że elektroforetyczne nakładanie nanorurek, prowadzone było w układzie zaprojektowanym specjalnie dla warstw, otrzymywanych z nanocząstek węglowych i nanocząstek ceramicznych. Układ ten pozwala, nie tylko na precyzyjne sterowanie zasilaniem, ale i na ciągły odczyt prądu, jak i wartości napięcia na monitorze komputera, dodatkowo posiada moduł, umożliwiający pokrywanie dwustronne próbek, nawet o rozmiarach w zakresie milimetrów. Ciągłą warstwę na powierzchniach metali otrzymuje się dzięki specjalnie zaprojektowanemu, w pełni zautomatyzowanemu uchwytom.



Rys.1. Przykładowe układy do elektroforezy nanocząstek ceramicznych i węglowych, nanoszonych na powierzchnie metali

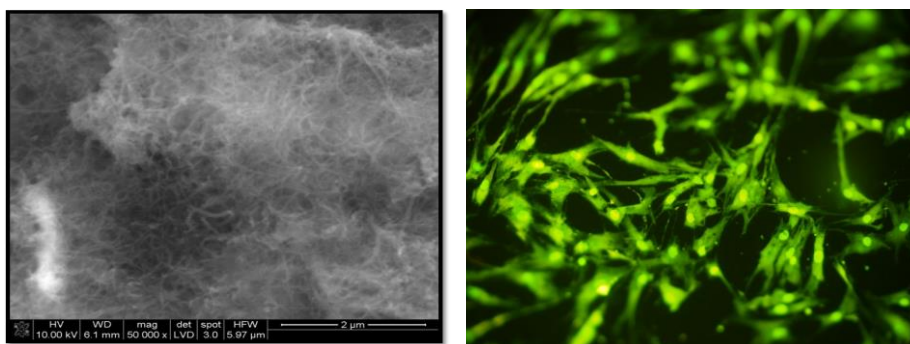
Warstwy wytworzone z nanorurek węglowych, na powierzchniach metali to materiały, które mogą znaleźć szereg zastosowań medycznych. Mogą sfunkcjonalizować powierzchnie metalicznych implantów, nadając im nowe właściwości, poprawiające integracje implantu z tkanką kostną, stanowią cenny materiał do konstrukcji szeregu biosensorów, elektrod do stymulacji układu nerwowego. Natura powierzchni nanorurek węglowych pozwala na ich modyfikacje, czynnikami aktywnymi biologiczne, lekami, substancjami bakteriobójczymi, co znacznie rozszerza zakres zastosowań materiałów, pokrytych warstwą z nanorurek węglowych.

Komercyjnie dostępne, nanorurki węglowe, to materiał o bardzo zróżnicowanych właściwościach, prowadzenie procesów oczyszczania czy utleniania nanorurek w niewielkim zakresie wpływa na ich jednorodność. Natomiast, metoda EPD nie tylko pozwala, na nanoszenie na powierzchnie warstw nanowęglowych, ale również warstw zbudowanych z nanorurek odpowiednio wyselekcjonowanych w procesie elektroforezy. Dodatkowo, niezwykle cennym aspektem wytwarzania powłok CNT jest fakt, że nie wymagają one obróbki termicznej po procesie elektroforezy.



Rys.2. Obraz funkcjonalizowanych nanorurek węglowych (CNT-OH), naniesionych na powierzchnie tytanu w procesie EPD – mikroskopia sił atomowych AFM.

Jak widomo, nanorurki węglowe dzięki swej biomimetycznej formie (podobieństwo do fibryli kolagenowych), przewodnictwu elektrycznemu oraz charakterowi grup funkcyjnych na powierzchni są materiałem, który wpływa dodatnio na mineralizację tkanki kostnej. Z tego względu przeprowadzono doświadczenia w wyniku których powstały oryginalne modyfikowane w objętości i na powierzchni (EPD) materiały przeznaczone dla zastosowań medycznych.



Rys.3. Powierzchnia tytanu pokryta warstwa nanorurek węglowych w procesie elektroforetycznego osadzania, osteoblasty z linii MG63 adherujące do powierzchni nanorurek (barwienia oranż akrydyny – po 3 dniach hodowli in vitro).

W ramach badań, opracowano oryginalne metody nanoszenia nanorurek, na powierzchni metali. Określono wpływ rodzaju zawiesiny na jakość warstwy, na skład chemiczny powierzchni, wytworzonej z nanorurek węglowych oraz określono wpływ parametrów procesu EPD na parametry powłok nanowęglowych [8]. Przedmiotem badań były również parametry elektryczne i mechaniczne warstw, zbudowanych z nanorurek węglowych. Przeprowadzono testy nanoindentacyjne i testy zarysowania, które wykazały, że warstwy nanorurek na powierzchni metali, tworzą złożone układy różniące się parametrami mechanicznymi, w zależności od grubości warstwy, jak i rodzaju nanorurek, wykorzystanych w procesie elektroforezy.

Pod względem mechanicznych parametrów, warstwy te zbliżone są do twardych polimerów. Wykazano również, że anodyzacja podłoża metalicznego, przebiegająca w roztworze nanorurek węglowych (w trakcie elektroforetycznego osadzania), prowadzi do powstania nanokompozytowej warstwy, zbudowanej z tlenku tytanu i nanorurek węglowych, która charakteryzuje się dobrym przewodnictwem elektrycznym [9]. Idea tworzenia się w trakcie anodyzacji tytanu, przebiegającej w obecności nanoform węgla specyficznego nanokompozytu; CNT/TiO₂, o wysokim przewodnictwie elektrycznym, jest oryginalnym osiągnięciem, nie przedstawianym do tej pory w literaturze.

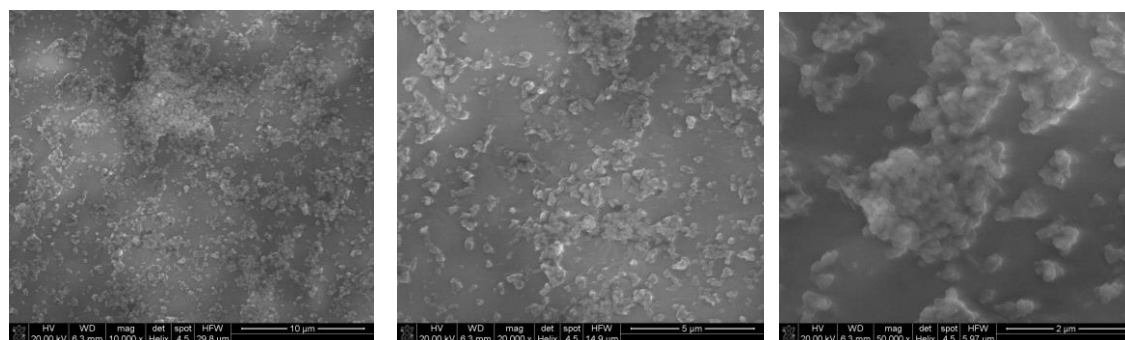
5.2. Warstwy EPD na powierzchniach gąbek polimerowych

Gąbki polimerowe (układy polimerowe 3D), to materiały powszechnie stosowane, nie tylko w różnych dziedzinach techniki, ale również w inżynierii biomateriałów, dla potrzeb inżynierii tkanek. Porowate układy 3D, wytworzone z biozgodnych, resorbowalnych,

polimerów stanowią materiał, wykorzystywany do regeneracji ubytków tkanki kostnej. Właściwości polimerowych gąbek można znacząco poprawić, wprowadzając na powierzchnie polimeru, tworzącego porowatą gąbkę, nanocząstki bioaktywne, takie jak nanohydroksyapatyt czy nanorurki węglowe. Modyfikacja, podłoży polimerowych nanocząstkami, przy zastosowaniu metody EPD, wymaga specyficznego rodzaju elektrod, które pozwalają na; z jednej strony wprowadzenie do gąbek elementów elektrody, z drugiej zabezpieczenia przed dekohezją porowatej gąbki. Zaprojektowane i wytworzone w ramach prac elektrody pozwoliły na otrzymanie materiałów polimerowych, powierzchniowo modyfikowanych nanocząstkami przy zastosowaniu metody EPD.

W ramach prac, prowadzonych przy wykorzystaniu metody EPD, podjęto udane próby nanoszenia elektroforetycznego nanocząstek hydroksyapatytu na powierzchni gąbek polimerowych. Działania te, nadały polimerowym gąbkom, pożądane właściwości biologiczne, jak również znacząco wpłynęły na ich wytrzymałość na ściskanie [10]. Tego rodzaju polimerowo/ceramiczne układy o wysokiej porowatości stanowią cenną alternatywę dla szeregu polimerowych układów, stosowanych w medycynie, jako podłoża tkankowe.

Wprowadzanie, różnego rodzaju nanocząstek, na powierzchnie polimerów rozszerzono o doświadczenia, w ramach których opracowano metodę elektroforetycznego nanoszenia nanocząstek, na polimerowe nanokompozyty, zawierające nanorurki węglowe. Wprowadzenie, wysoko przewodzących nanorurek węglowych, w objętość matrycy polimerowej sprawia, że pokryć ją można nanocząstkami bioaktywnej ceramiki w dowolny sposób otrzymując dobrze adherujące, lite lub porowate warstwy.



Rys.4. Nanocząstki hydroksyapatytu naniesione na powierzchnie polimerowego nanokompozytu, zawierającego nanorurki węglowe – mikrofotografia SEM.

Badania, nad modyfikacją powierzchni tworzyw polimerowych (układy 3D i 2D), przy zastosowaniu elektroforetycznego osadzania, pozwoliły na wytworzenie szeregu materiałów,

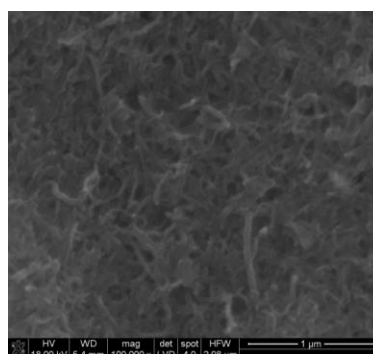
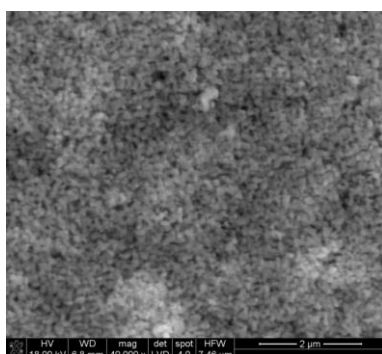
aplikowanych do medycznych zastosowań ale również otworzyły nowe możliwości funkcjonalizacji powierzchni tworzyw polimerowych, przy wykorzystaniu nanocząstek ceramicznych, jak i organicznych (np. białek) [11].

6. Warstwy hybrydowe – EPD+ EPD, EPD + CVD

Prace, opisane powyżej, potwierdzają wysoką przydatność metody EPD, do wytwarzania warstw, zbudowanych z nanoform węgla (nanorurki węglowe) [8,9,11]. Nanorurki węglowe osiadają na powierzchni metali, dzięki wiązaniom kowalencyjnym, jakie tworzą się pomiędzy grupami funkcyjnymi, obecnymi na powierzchni nanorurki i na powierzchni metalu. Warstwy takie, jak już wspomniano, nie wymagają obróbki termicznej, po procesie EPD, równocześnie sam proces EPD pozwala na selekcje nanorurek, tworzących warstwę oraz sterowanie jej parametrami przez dobór odpowiednich paramentów procesu.

W badaniach, zawartych w jedno-tematycznym zbiorze publikacji, postanowiono nie tylko wykazać potencjał nanorurek węglowych i nanocząstek ceramicznych do wytwarzania warstw na powierzchniach tworzyw, ale postanowiono również wykazać, że warstwy hybrydowe otrzymywane w dwuetapowych procesach mogą okazać się materiałami wielofunkcyjnymi o szerokim spektrum zastosowań, które posiadają właściwości nie możliwe do zrealizowania w przypadku warstw (konwencjonalnych) prostych.

W ramach prac, wytworzono oryginalną warstwę zbudowaną z nanohydroksyapatytu oraz nanorurek węglowych. Warstwę tę wytworzono w dwuetapowym procesie EPD. W pierwszej kolejności otrzymano metodą elektroforezy, warstwę z nanohydroksyapatytu, następnie poddano ją obróbce termicznej (w temperaturze, znacząco niższe niż ma to miejsce w przypadku konwencjonalnych pokryć HAP na metalu), następnie na niejednorodną i zawierającą liczne spękania warstwę HAP, nałożono pokrycie z nanorurek węglowych (EPD).



Rys.5. Powłoka z nanohydroksyapatytu na podłożu tytanowym oraz powłoka hybrydowa hydroksyapatyt/nanorurka węglowa

W ten sposób uzyskano szczelną, jednorodną, dobrze przylegającą, do podłoża warstwę, o właściwościach bioaktywnych, wyższych niż czyste warstwy, wytworzone z hydroksyapatytu. W oparciu o badania strukturalne, prowadzone na różnych głębokościach warstwy, wskazano rodzaje wiązań, tworzących się pomiędzy poszczególnymi składnikami hybrydowej warstwy [12].

Warstwy hybrydowe, zbudowane z nanocząstek, mogą znaleźć szereg zastosowań, nie tylko w medycynie, ale również w dziedzinach, w których wykorzystywane są powierzchnie materiałowe, szczególnie zagrożone warunkami środowiska, jak również tzw. powierzchnie wielofunkcyjne. Z myślą o takim rodzaju zastosowań, wytworzono warstwy zbudowane z nanorurek węglowych oraz z nanocząstek krzemionki, które następnie pokryto warstwą amorficznego węgla, przy wykorzystaniu metody CVD. W badaniach wykazaliśmy, że warstwa nanokrzemionki, na którą naniesiono warstwę węgla amorficznego, posiada specyficzną nanostrukturę, która nadaje jej właściwości superhydrofobowe.

Należy dodać, że próby otrzymania warstw superhydrofobowych, na podwarstwach ceramicznych, nanoszonych w oparciu o inne metody (np. zol-żel), nie doprowadziły do pożądanego rezultatu. Natomiast, warstwy o podobnych właściwościach, udało się wytworzyć na podłożu, które wytworzono z nanorurek węglowych metodą EPD, a następnie pokryto węglem przy zastosowaniu metody CVD. Tego rodzaju warstwy pozwalają również na sterowanie ich chropowatością, w zależności od czasu trwania procesu CVD.

Badania, przedstawione w ramach jedno-tematycznego zbioru publikacji, wskazują na wysoki potencjał metody elektroforetycznego osadzania warstw, zbudowanych z nanocząstek węglowych i ceramicznych. Wykazano, że warstwy zwłaszcza wytwarzane w procesach dwuetapowych czyli warstwy hybrydowe posiadają szereg atrakcyjnych właściwości, które nie tylko zabezpieczają podłoże przed działaniem środowiska zewnętrznego, ale nadać im mogą szereg unikatowych właściwości.

7.Podsumowanie

Doświadczenia zdobyte w trakcie badań nad nanoszeniem powłok ceramicznych i węglowych na podłoża ceramiczne, węglowe i polimerowe, pozwoliły na sformułowanie szeregu ogólnych wniosków;

1. Nanotechnologia otworzyła nowe możliwości, metodzie elektroforetycznego osadzania, pozwoliła na wytwarzanie powłok o właściwościach, nie dostępnych do uzyskania, klasycznymi metodami.
2. Wytwarzanie warstw na drodze elektroforetycznego osadzania, w oparciu o zawiesiny dyspersyjne nanocząstek, pozwala na sterowanie parametrami użytkowymi warstw w szerokim zakresie.
3. Odpowiednie przygotowanie podłoża polimerowe (układy 3D lub przewodzące nanokompozyty polimerowe) mogą stanowić przedmiot modyfikacji elektroforetycznej, nanocząstkami ceramicznymi lub węglowymi.
4. **Tworzenie warstw hybrydowych w oparciu o metodę elektroforezy w połączeniu z inną metodą lub stosowanie sekwencyjnego wykorzystania elektroforezy, prowadzi do uzyskania warstw wielofunkcyjnych, jak również warstw, które pozbawione są wad, jakie towarzyszą warstwom ceramicznym nanoszonym na metale.**

Artykuły wchodzące w skład jedno-tematycznego cyklu publikacji;

1. A. Stoch, W. Jastrzębski, **E. Długoń**, B. Trybalska, Sol-gel derived hydroxyapatite coatings on titanium and its alloy Ti6Al4V, *Journal of Molecular Structure* 744–747, (2005), 633–640.
2. *Powłoki hydroksyapatytu na azotowanym stopie tytanu Ti6Al4V* — Hydroxyapatite coatings on nitrided titanium alloy surface / A. Stoch, **E. Długoń**, W. Jastrzębski, B. Trybalska, T. Wierchoń / *Inżynieria Biomateriałów =Engineering of Biomaterials* / 38-42 (2004) 164–167
3. *Zastosowanie metody zol-żel w praktyce dentystycznej* / H. Matraszek, A. Stoch, C. Paluszkiewicz, A. Brożek, **E. Długoń** *Inżynieria Biomateriałów* 23-25 (2002) 72–74.
4. *Preparatyka warstw kompozytowych hydroksyapatyt-żelatyna metodą zol-żel* / A. Stoch, **E. Długoń**, W. Jastrzębski, A. Adamczyk *Inżynieria Biomateriałów* 47-53 (2005) 53–54.
5. *Wykorzystanie metody zol-żel do wzmocnienia wiązania tytan-ceramika w technice dentystycznej i implantoprotetyce* / H. Matraszek, A. Stoch, A. Brożek, **E. Długoń**, C. Paluszkiewicz /*Implantoprotetyka* 4 (2003) 2–5

6. *Anticorrosive silica-alumina coatings applied by electrophoresis* / A. Stoch, **E. Długoń**, W. Jastrzębski, J. Stoch, R. Nowak / CERAMICS-Polish Ceramic Bulletin; 66 (2001) 1007-1015.
7. *Electrophoretic alumina coatings on metal substrate* / A. Stoch, **E. Długoń**, J. Stoch, B. Trybalska, M. Bursa / Metallurgy and Foundry Engineering 23(1997) 221-227.
8. *Multi walled carbon nanotubes deposited on metal substrate using EPD technique : a spectroscopic study* /A. Frączek-Szczypta, **E. Długoń**, A. Weselucha-Birczyńska, M. Nocuń, M. Błażewicz / *Journal of Molecular Structure* 1040(2013) 238–245.
9. *Carbon nanotubes- based coatings on titanium* / **E. Długoń**, J. Markowski, A. Frączek- Szczypta, W. Simka, W. Niemiec, M. Blazewicz
10. *Nanokompozyty polimerowe modyfikowane powierzchniowo w procesie elektroforetycznego osadzania* / E. Sołtysik, **E. Długoń**, J. Dulnik, M. Błażewicz // *Przetwórstwo Tworzyw* 6 (2011) 511–514.
11. *Application of Raman spectroscopy to study of the polymer foams modified in the volume and on the surface by carbon nanotubes* / A. Weselucha-Birczyńska, A. Frączek-Szczypta, **E. Długoń**, K. Paciorek, A. Bajowska, A. Kościelna, M. Błażewicz / *Vibrational Spectroscopy* 72 (2014) 50–56.
12. *Spectroscopic studies of electrophoretically deposited hybrid HAp/CNT coatings on titanium* / **E. Długoń**, W. Niemiec, A. Frączek-Szczypta, P. Jeleń, M. Sitarz, M. Błażewicz // *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 133 (2014) 872–875.