

**LABORATORIA  
APARATURA  
BADANIA**

ISSN-1427-5619

**LAB**

**6 / 2019**

**DWUMIESIĘCZNIK**

**Badanie klimatu**

**Wolny cykl węglowy  
i termostat węglowy**

# Eksperymentalne stanowisko do zastosowań inżynierii powierzchni stopów Mg wykorzystujące metodę spin coating

Katarzyna Cesarz-Andraczke, Aneta Kania, Kamil Pałka\*

Ze względu na fakt, że w większości przypadków o trwałości wyrobów decydują własności wąskiej strefy, która bezpośrednio przylega do powierzchni elementu, nastąpił rozwój metod inżynierii powierzchni. Przy użyciu odpowiedniej technologii kształtowania warstwy powierzchniowej elementów narzędzi bądź maszyn można znacznie zmienić ich trwałość. Warto zaznaczyć, że to warstwa powierzchniowa jest narażona na chemiczny i fizyczny wpływ warunków eksploatacyjnych, takich jak oddziaływanie korozyjne środowiska lub utlenianie w podwyższonych temperaturach, bądź tarcie i oddziaływania erozyjne. Z uwagi na te czynniki, stosuje się tańsze materiały z warstwą zewnętrzną poddaną modyfikacji, w celu nadania powierzchni żądanych własności [1].

W przypadku materiałów metalowych, modyfikacja własności fizykochemicznych warstwy powierzchniowej może być skutkiem pojedynczych lub łącznych oddziaływań temperatury, sił mechanicznych i elektrycznych, a także czynników chemicznych i elektrochemicznych. Zazwy-

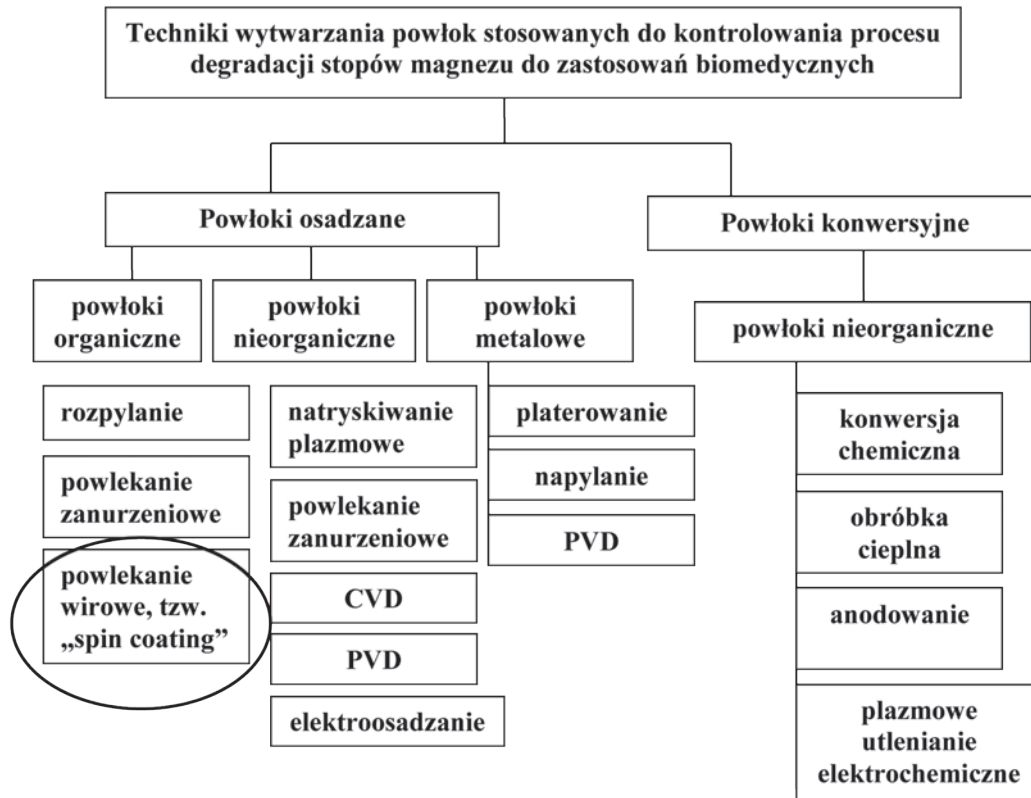
czaj przebieg tych zmian jest stopniowy, w kierunku od powierzchni do rdzenia. Innym sposobem uzyskania zmiany własności fizykochemicznych jest naniesienie warstwy materiału, stanowiącego powłokę ochronną na modyfikowaną powierzchnię [1,2].

Główną funkcją warstw powierzchniowych jest odizolowanie chronionego metalu od środowiska, w którym jest eksploatowany. W przypadku stopów magnezu celem obróbki powierzchni jest zwiększenie odporności na korozję. W odniesieniu do potencjalnego zastosowania stopów magnezu na biodegradowalne implanty ortopedyczne, głównym celem nanoszenia na nie warstw powierzchniowych jest okresowe opóźnienie procesu degradacji w środowisku chlorowym. Zbliżone własności mechaniczne stopów magnezu i kości ludzkiej to kluczowy czynnik promujący te materiały jako potencjalne tworzywo konstrukcyjne dla implantów ortopedycznych [3-5]. Niestety, główną przeszkodą w realizacji tej koncepcji jest stosunkowo niska odporność korozyjna stopów magnezu w środowisku fizjologicznym

organizmu człowieka. Zagwarantowanie odpowiedniej odporności korozyjnej stopów magnezu pozwoli wydłużyć czas pracy implantu w płynach ustrojowych, a to z kolei umożliwi przeniesienie obciążeń przez układ implant-kość. W przypadku zastosowań biomedycznych powłoki – poza ochroną przed korozją – powinny również spełniać inne funkcje, takie jak np.: poprawa biogodności lub osseointegracji w przypadku aplikacji ortopedycznych, bioaktywność lub zdolność lokalnego dostarczania leków. Ważnym aspektem w odniesieniu do powłok wytwarzanych na stopach magnezu do celów biomedycznych jest założenie, że wytworzona powłoka umożliwi biodegradację w żądanym tempie, a zatem spełni jedynie ograniczone funkcje ochronne. W związku z tym celem projektowania powłoki powierzchniowej jest wytworzenie tymczasowej (tj. pełniacej swoje funkcje ochronne tylko do czasu zrostu kości) bariery o odpowiednich właściwościach mechanicznych, odporności na korozję i biokompatybilności. Powłoka ta powinna degradować stop-

niowo, a przy tym nie powinna powodować szkodliwych i toksycznych efektów dla zdrowia i życia odbiorcy [6].

Biodegradowalne powłoki na stopach magnezu można podzielić na dwa rodzaje: powłoki konwersyjne i powłoki osadzane. Powłoki konwersyjne wytwarzane są *in situ*, w wyniku specyficznych reakcji między materiałem podłoża a środowiskiem zewnętrznym np. wodnych roztworów substancji chemicznych. Zazwyczaj metalowa powierzchnia podłoża jest przekształcana w trakcie procesu chemicznego lub osadzania elektrochemicznego na warstwę tlenkową. Powłoki konwersyjne są zwykle powłokami nieorganicznymi. Z kolei powłoki osadzane powstają przez naniesienie różnymi technikami substratów chemicznych w stanie stałym, ciekłym lub gazowym na podłoże stopów magnezu. Powłoki osadzane można podzielić na powłoki metalowe, nieorganiczne i organiczne [7]. Przegląd różnych technik stosowanych do wytwarzania powłok konwersyjnych i osadzanych na stopach magnezu przedstawiono na rysunku 1.



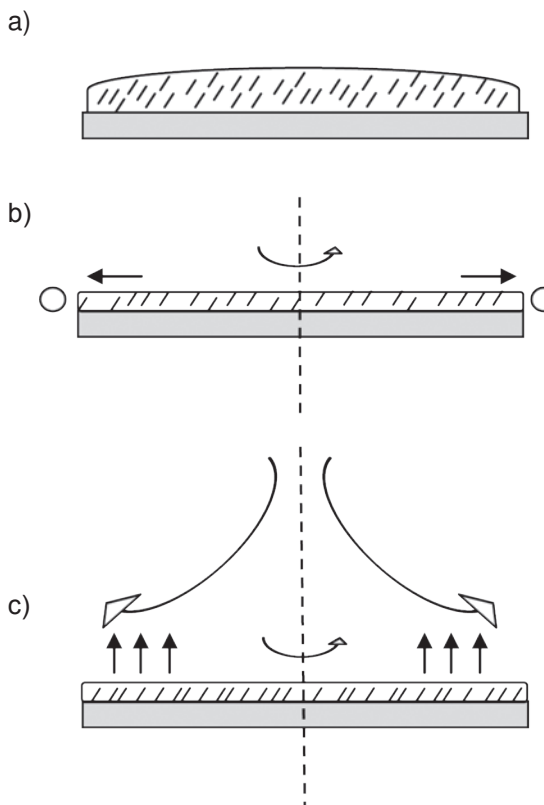
Rys. 1. Przegląd technik wytwarzania powłok stosowanych do kontrolowania procesu degradacji stopów magnezu do zastosowań biomedycznych [7]

innymi materiałami. Jest to metoda wszechobecna w przemyśle półprzewodników i nanotechnologii [8,9].

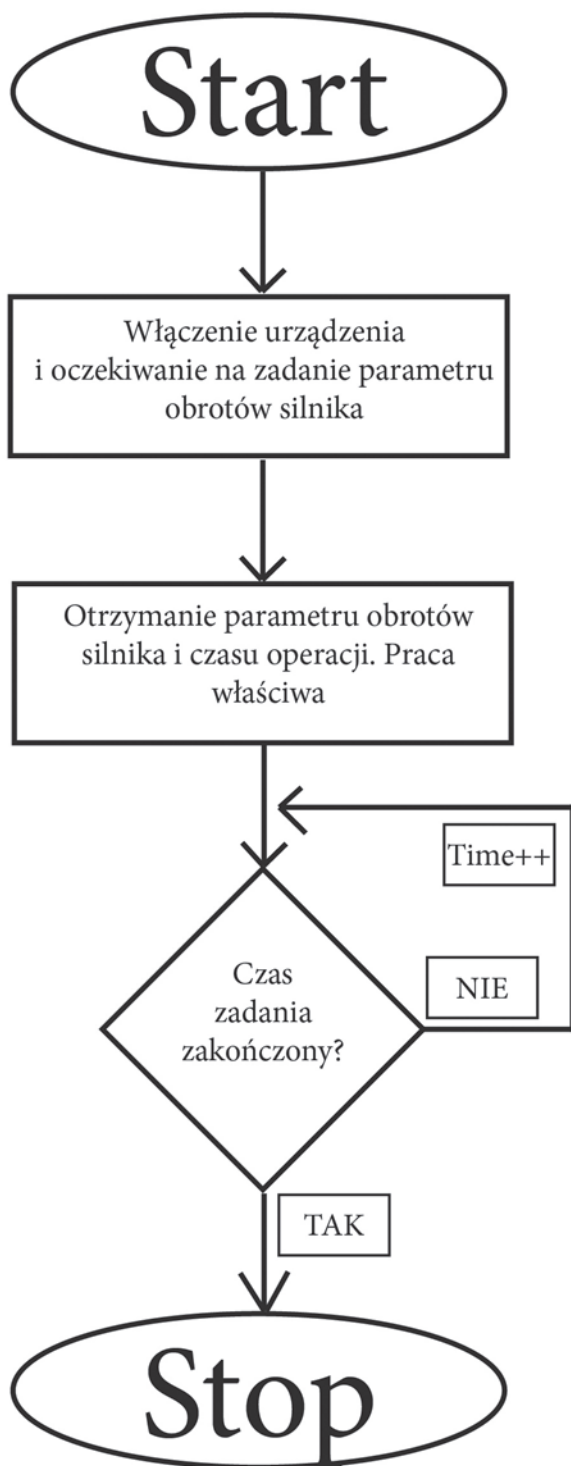
Typowy proces powlekania wirowego polega na osadzeniu małej ilości płynnej mieszaniny (tj. mieszaniny substancji chemicznych i innych związków założonego materiału powłoki) na środku podłoża (rys. 2a), a następnie odwirowaniu podłoża z dużą prędkością, zwykle około 3000 obr/min, co powoduje, że większość mieszaniny jest wyrzucana z boku (rys. 2b). Siła odśrodkowa powoduje, że mieszanina rozprzestrzenia się aż do krawędzi podłoża, pozostawiając cienką warstwę na jego powierzchni (rys. 2c). Końcowa grubość warstwy zależy od własności mieszaniny (lepkość, szybkość suszenia, procent ciał stałych, napięcie powierzchniowe itp.) oraz parametrów

wybranych do procesu wirowania [9]. Na rysunku 2 przedstawiono schematycznie poszczególne etapy wytwarzania warstw za pomocą metody powlekania wirowego.

Eksperymentalne stanowisko prezentowane w tej pracy służy do wytwarzania cienkich warstw na stopach magnezu metodą powlekania wirowego. Stanowisko to posiada zewnętrzny zasilacz ATX zasilany prądem przemiennym 230V, który dopasowuje napięcie do odbiorników, tj. sterowania (5V) i układu wykonawczego (12V). Układem sterującym jest płytko Arduino UNO, a układem wykonawczym – silnik prądu stałego 24V. Układ sterujący posiada zaimplementowany program napisany w programie Arduino.



Rys. 2. Etapy wytwarzania warstw przy użyciu metody powlekania wirowego [8,9]

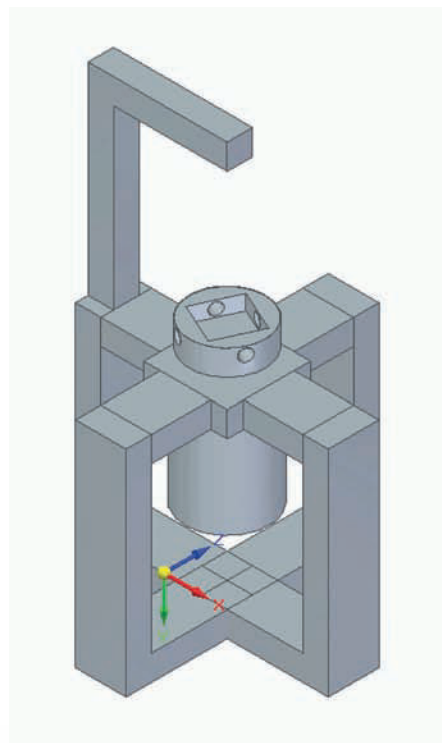


Rys. 3. Schemat blokowy wykonywanego programu zaimplementowanego do urządzenia

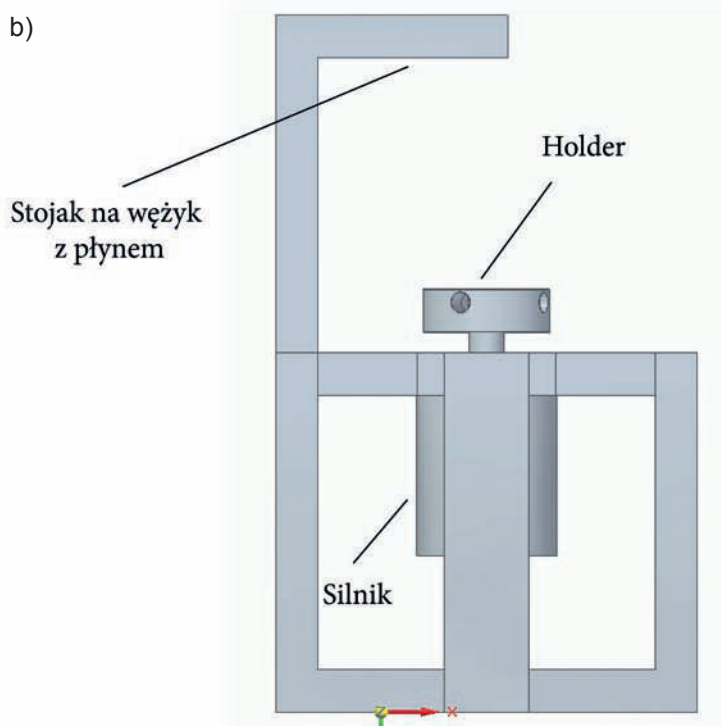
Na rysunku 3 przedstawiono schemat blokowy działania programu, który jest wgrany do urządzenia. W ramach programu można zmieniać obroty silnika, zatrzymać proces i na bieżąco

obserwować zmianę obrotów na wyświetlaczu LCD. Zmiana obrotów silnika jest realizowana przy pomocy przetwornicy i potencjometru Zakres zmian oporności potencjometru został zaadaptowany

a)



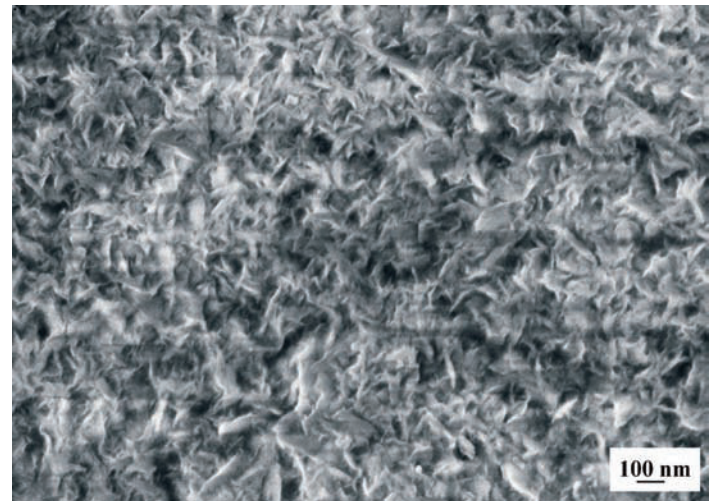
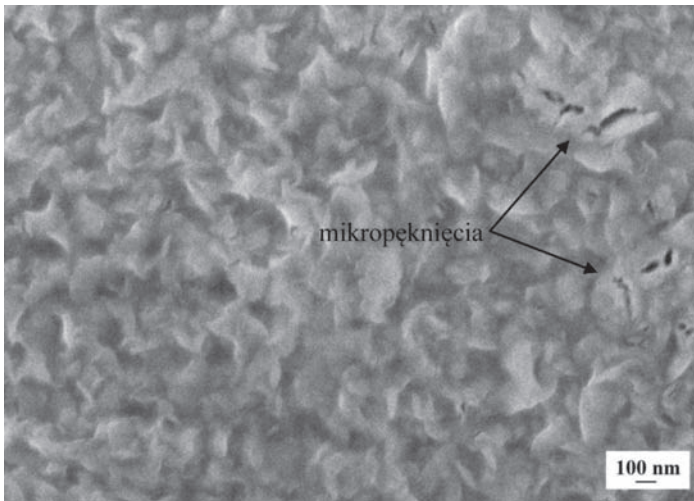
b)



Rys. 4. Model CAD: a) 3D oraz b) 2D stanowiska do powlekania wirowego stopów magnezu

jako czytnik analogowy, który zmiana oporności powoduje zwiększenie lub zmniejszenie obrotów silnika. Na rysunku 4 przedstawiono model CAD eksperymentalnego stanowiska, wykonany w programie

SolidEdge. Uchwyt-holder służy do mocowania podłoża dla warstwy. W zaimplementowanej konfiguracji możliwe jest pokrywanie zarówno okrągłych, jak i prostokątnych próbek.



Rys. 5. Morfologia powierzchni powłoki  $TiO_2$  naniesionej na stop  $MgCa_2Zn_1$  metodą powlekania wirowego: a) w eksperymentalnym stanowisku badawczym; b) w urządzeniu spin-coater firmy Laurell Technologies

Eksperymentalne stanowisko do powlekania metodą spin coating zastosowano do nałożenia nanometrycznych warstw  $TiO_2$  (o grubości około 300nm) na stop magnezu  $MgCa_2Zn_1$ . Powłoka ceramiczna dwutlenku tytanu jest nanoszona na stopy magnezu między innymi w celu regulacji szybkości degradacji [10]. Poza tym wpływa również na poprawę twardości stopu i jego odporności cieplnej oraz umożliwia optymalizację struktury czy topografii podłoża. Niemniej jednak, aplikacja tej warstwy niesie ze sobą jeszcze kilka innych ważnych zalet. Pierwszą z nich jest poprawa biokompatybilności i osseointegracji stopu w organizmie ludzkim. Dotychczasowe wyniki badań przeprowadzonych w warunkach *in vitro* wykazały, że powłoka  $TiO_2$  stymuluje adhezję i proliferację osteoblastów; hamuje również wzrost bakterii gram-dodatnich, gram-ujemnych i odpornych na antybiotyki [11]. W związku z tym może łagodzić infekcje bakteryjne, prowadząc

tym samym do poprawy jakości użytkowania implantów ortopedycznych.

Istotnym problemem w trakcie nakładania powłok metodami zol-żel, w tym techniką powlekania wirowego, jest kurczenie się warstw w wyniku naprężeń, jakie kumulują się w trakcie obróbki cieplnej oraz wskutek wielokrotnego nakładania dużej liczby warstw. Ta wada może ograniczać zastosowanie powłok otrzymanych metodami zol-żel w agresywnym, wysoko chlorkowym środowisku fizjologicznym. Rozwiązaniem może być nanoszenie większej liczby warstw (czyli zwiększenie grubości powłoki) na stopy magnezu i ostateczna realizacja procesu wygrzewania dla gotowego kompozytu:  $TiO_2$  - stop Mg. W ten sposób nie dochodzi do kumulacji naprężeń tak, jak to ma miejsce w przypadku wygrzewania pojedynczych warstw tlenkowych [12].

W celu przygotowania zolu  $TiO_2$  użyto następujących od-

czynników: tetraizoproksyd tytanu, etanol, izopropanol oraz kwas solny. Dla uzyskania jednolitej mieszaniny zastosowano 24-godzinny czas mieszania reagentów. Kolejne warstwy  $TiO_2$  nakładano zachowując te same parametry procesu tzn. ilość obrotów (tj. 2000 obr./min.), a także czas nakładania warstw wynoszący 30s. Po naniesieniu warstw dwutlenku tytanu na odpowiednio przygotowany stop magnezu, próbki wygrzewano w temperaturze 300°C w atmosferze ochronnej argonu przez 2 godziny. Na stop  $MgCa_2Zn_1$  naniesiono 3 warstwy  $TiO_2$ ; szczegóły badań cienkich warstw na stopach magnezu opisano w pracy [13].

Jakość otrzymanej na eksperymentalnym stanowisku do powlekania wirowego warstwy dwutlenku tytanu porównano z warstwą  $TiO_2$  uzyskaną w procesie powlekania wirowego na urządzeniu spin-coater firmy Laurell Technologies. Morfologię powierzchni warstw obserwowano w skaningowym mikroskopie elektronowym

(SEM, ang. Scanning Electron Microscope) SUPRA 35 firmy Zeiss (Rys. 5).

Na podstawie obserwacji mikroskopowych stwierdzono, że obydwie powłoki  $TiO_2$  są zwarte i jednorodne. Niemniej jednak, powłoka dwutlenku tytanu naniesiona w profesjonalnym urządzeniu do powlekania wirowego firmy Laurell Technologies charakteryzuje się gęstszym upakowaniem ziarn, które zarazem mają bardziej wydłużony kształt. W tym przypadku nie zauważono deformacji powierzchni w postaci rys i pęknięć.

W przypadku powłoki  $TiO_2$  naniesionej w eksperymentalnym stanowisku badawczym zaobserwowano nieliczne mikropęknięcia, które mogą być wynikiem mikronaprężeń powstałych podczas kurczenia powłoki. Istnieje również prawdopodobieństwo, że mogą być one spowodowane niewielkimi wibracjami powstającymi podczas ruchu obrotowego na stanowisku eksperymentalnym.

**Podsumowanie**

Konieczne jest przeprowadzenie jeszcze szeregu prób i badań z wykorzystaniem eksperymentalnego stanowiska do powlekania metodą spin coating, jednak wstępne wyniki badań są obiecujące i dają duże nadzieje na skuteczność działania zaprojektowanego i wykonanego urządzenia. Kluczowym aspektem jest wyeliminowanie wibracji w trakcie ruchu obrotowego stanowiska. W tym celu można zastosować system łożyskowania holdera oraz wykonać poszczególne części stanowiska z materiałów metalowych z dużą dokładnością np. przy użyciu maszyny CNC.

**Literatura**

- [1] G. Nawrat, Elektrochemiczne metody inżynierii powierzchni, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2010
- [2] L.A. Dobrzański, Metalowe materiały inżynierskie, WNT, Warszawa, 2004
- [3] S. Agarwal, J. Curtin, B. Duffy, S. Jaiswal, Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications, *Materials Science and Engineering: C* 68 (2016) 948-963
- [4] M. Janbozorgi, K. Karimi Taheri, A. Karimi Taheri, Microstructural evolution, mechanical properties, and corrosion resistance of a heat-treated Mg alloy for the biomedical application, *Journal of Magnesium and Alloys* 7/1(2019) 80-89
- [5] D. Liu, D. Yang, X. Li, Shi. Hu, Mechanical properties, corrosion resistance and biocompatibilities of degradable Mg-RE alloys: A review, *Journal of Materials Research and Technology* 8/1 (2019) 1538-1549
- [6] G. Wu, J. Mohammed Ibrahim, P.K. Chu, Surface design of biodegradable magnesium alloys – A review, *Surface & Coatings Technology* 233 (2013) 2-12
- [7] H. Hornberger, S. Virtanen, A.R. Boccaccini, Biomedical coatings on magnesium alloys – A review, *Acta Biomaterialia* 8 (2012) 2442-2455
- [8] <https://www.ossila.com/pages/spin-coating#spin-coating-general-theory>
- [9] M.D. Tyona, A theoretical study on spin coating technique, *Advances in Materials Research* 2/4 (2013) 195-208
- [10] V. Hernández-Montes, C. Patricia Betancur-Henao, J.F. Santa-Marin, Titanium dioxide coatings on magnesium alloys for biomaterials: A review, *DYNA* 84/200 (2017) 261-270
- [11] L. Liu, R. Bhatia, T.J. Webster, Atomic layer deposition of nano-TiO<sub>2</sub> thin films with enhanced biocompatibility and antimicrobial activity for orthopedic implants, *International Journal of Nanomedicine* 12 (2017) 8711-8723
- [12] C. Guillén, M.A. Martínez, G. San Vicente, A. Morales, J. Herrero, Leveling effect of sol-gel SiO<sub>2</sub> coatings onto metallic foil substrates, *Surface and Coating Technology* 138 (2001) 205-210
- [13] A. Kania, K. Cesarz-Andraczke, D. Szyba, R. Babilas, Wybrane metody badań cienkich warstw ceramicznych na stopach magnezu, *LAB Laboratoria Aparatura Badania* 3 (2019) 13-17

\* *Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych; Katarzyna.Cesarz-Andraczke@polsl.pl; Aneta.Kania@polsl.pl; kamilpalka@live.com*

Zostań członkiem

# Klubu Polskich Laboratoriów Badawczych



[www.pollab.pl](http://www.pollab.pl)