

Katedra Inżynierii Materiałowej

Instrukcja do ćwiczenia z Biomateriałów pt:

Uzyskiwanie cienkich warstw anodowych na tytanie i jego stopach

dr inż. Agnieszka Ossowska

Gdańsk 2009

Stopy tytanu charakteryzują się wysoką wytrzymałością (ok.1000 MPa) przy zachowaniu wysokiej ciągliwości, posiadają gęstość prawie o połowę niższą w porównaniu do stali. Największą zaletą tytanu i jego stopów jest odporność korozyjna w różnych środowiskach. Istnieje bogata gama związków chemicznych, z którymi tytan i jego stopy nie wchodzi w reakcje. Wykazują one odporność na działanie związków chloru, siarczanów, siarczków w szerokim zakresie stężeń i temperatur [1,2].

Pomimo odporności na wiele agresywnych środowisk, materiały te ulegają niekorzystnym wpływom kwasów: siarkowego, ortofosforowego, szczawiowego, solnego, trójchlorooctowego, trójfluorooctowego. Materiały te są odporne na działanie korozji wżerowej, międzykrystalicznej i naprężeniowej [2,3]. Wykazują dobrą biogodność w środowisku tkanek i płynów ustrojowych. W zastosowaniu klinicznym tytanu i jego stopów najistotniejszy jest zespół własności zapewniających bezpieczną i niezawodną współpracę układu implant-tkanka-płyn ustrojowy, w którym realizowany będzie biofizyczny mechanizm przenoszenia obciążeń.

Na tytanie i jego stopach samorzutnie tworzy się zwarta i jednorodna warstewka tlenkowa, charakteryzująca się niskim przewodnictwem elektrycznym, termodynamiczną stabilnością, i słabą tendencją do przechodzenia w stan jonowy. Zapewnia wysoką odporność na korozję, a jej grubość nie przekracza 10nm. Poprzez zmianę właściwości implantu można ingerować w procesy zachodzące na granicy implant-środowisko. W celu ujednorodnienia warstewki tlenku tytanu i wzrostu odporności na działanie biologicznego środowiska, stopy tytanu poddawane są zabiegom uszlachetniania, które składają się z jednego lub wielu zabiegów obróbki powierzchni. Do tych zabiegów należy: polerowanie, anodowanie, pasywacja, azotowanie, pokrywanie powłokami diamentopodobnymi oraz hydroksyapatytowymi [2,5]. Obróbki te warunkują grubość, chropowatość oraz topografię warstw tlenkowych powstałych na stopach tytanu.

Azotowanie tytanu i jego stopów, obróbka w kąpielach solnych i stosowanie technik strumieniowych, laserowych, implantacji jonowej oraz metod CVD, poprawia odporność korozyjną oraz właściwości trybologiczne.

Materiały tytanowe pokrywane są także powłokami diamentopodobnymi. Doskonała biotolerancja materiałów węglowych sprawia, że mimo zagrożenia korozją galwaniczną, ciągle poszukuje się nowych metod umożliwiających wykorzystanie unikalnych zalet obu materiałów, między innymi w kompozytach tytanowo-grafitowych, czy tytanowo-węglkowych.

Niekorzystnym, ze względu na możliwość rozwoju korozji szczelinowej, jest wykończenie elementów tytanowych na połysk lustrzany. Stopy polerowane można poddać pasywacji w 30-40% roztworze HNO₃ o temperaturze pokojowej lub pięciominutowej pasywacji w roztworze o temperaturze 60°C. Anodowanie tytanu w roztworach kwasu fosforowego posiada znaczenie szczególne z uwagi na zdolność oddziaływania wytworzonej w tym środowisku warstwy TiO₂ ze składnikami płynu fizjologicznego, co prowadzi do wytwarzania hydroksyapatytu i wrastania tkanki kostnej na anodowanej powierzchni metalu.

W wyniku anodowania uzyskuje się warstwę pasywną, najczęściej tlenkową, na powierzchni metali i stopów. Proces anodowania polega na wytwarzaniu warstwek pasywnych na powierzchni metalu lub stopu i przeprowadzany jest w środowisku wodnych elektrolitów i jednoczesnego oddziaływania pola elektrycznego. Anodowanie polepsza cechy eksploatacyjne materiału. Nadaje, także warstwom powierzchniowym tych materiałów, specjalne właściwości użytkowe, poszerzające zakres stosowania tytanu w implantologii, procesach pozyskiwania energii i optyce.

Schemat procesu anodowania przedstawia rys.1. Nanoszenie powłok tlenkowych można przeprowadzić trzema podstawowymi metodami:

- metodą galwanostatyczną (utlenianie przy stałej gęstości prądu),
- metodą potencjostatyczną (przy stałej wartości potencjału),
- metodą kombinowaną (początkowo przy stałym prądzie, a następnie w warunkach potencjostycznych).

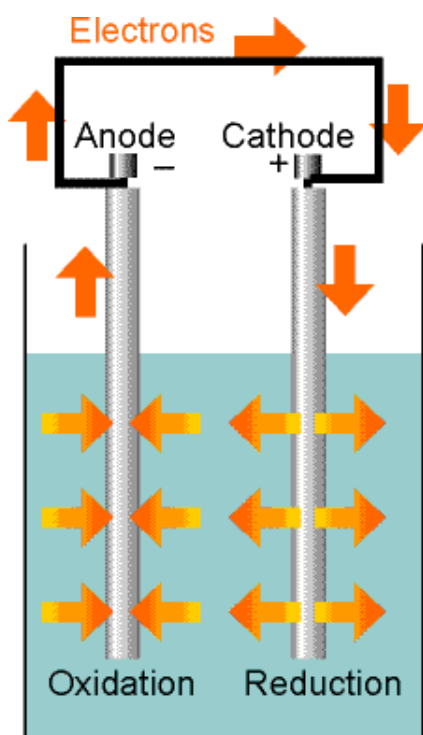
Struktura i właściwości warstw tlenkowych powstałych w wyniku utleniania zależą od:

- metody wytwarzania i parametrów procesu,
- rodzaju elektrolitu,

- temperatury,
- czasu utleniania.

Analiza procesów anodowania stopów metali wymaga znajomości mikrostruktury stopu, szybkości roztwarzania poszczególnych składników fazowych i wartości potencjałów równowagowych metal/tlenek metalu, a także dodatkowych informacji na temat zmian składu chemicznego warstwy na grubości od granicy z elektrolitem w kierunku rdzenia. W przypadku stopów heterogenicznych zarówno szybkości roztwarzania, jak i wartości potencjałów równowagowych poszczególnych faz są zazwyczaj znacznie zróżnicowane.

Anodowanie stopów, podobnie jak czystych metali, wymaga zastosowania nadpotencjału anodowego, czyli dodatniego potencjału względem równowagowego potencjału formowania warstwy anodowej stopu. Nadpotencjał zależy od składu stopu, ale także od składu warstwy powierzchniowej, który wynika z selektywnego roztwarzania tlenków w elektrolicie. W miarę wzrostu zawartości bardziej szlachetnych składników stopu spodziewany jest wzrost nadpotencjału formowania warstwy anodowej stopu, głównie z powodu obniżenia aktywności mniej szlachetnych składników. Faktycznie stopy anodowane są przy nadpotencjałach wyższych od potencjału równowagowego dla bardziej szlachetnego składnika stopu, np. stal nierdzewna ulega pasywacji przy nadpotencjale przewyższającym potencjał równowagowy układu chrom/tlenek chromu. Także ilorazy stałych szybkości utleniania poszczególnych składników stopu do sum stałych szybkości utleniania wszystkich składników nie odpowiadają zazwyczaj ułamkom molowym składników w stopie. W efekcie zawartość składnika o wyższej stałej szybkości maleje na granicy stopu z warstwą, co lokalnie uwidacznia się wzbogaceniem warstwy w składnik o niższej stałej szybkości utleniania. Podobne relacje występujące przy zewnętrznej granicy z elektrolitem, zależne od względnych stałych szybkości roztwarzania, powodują jej zubożenie lub wzbogacenie w odpowiednie składniki stopu. W rezultacie przy dwóch granicach fazowych występuje zróżnicowany skład warstwy anodowej, a jej przeciętny skład chemiczny zależy od czasu anodowania. Na stopach wytwarzana jest także charakterystyczna dwu-warstwa, wzbogacona na obu granicach fazowych odpowiednio w pierwiastki stopowe lub w składniki elektrolitu. Formowanie dwu-warstwy anodowej: zewnętrznej pozbawionej i wewnętrznej wzbogaconej w składniki stopowe wyjaśnia się ich zróżnicowaną migracją w porównaniu do jonów składnika podstawowego. Np. jony cyrkonu Zr^{4+} i molibdenu Mo^{6+} , migrują wolniej natomiast jony Al^{3+} szybciej w porównaniu do jonów własnych w stopach tytanu, dla których liczba przeniesienia w warstwie TiO_2 wynosi 0,35-0,38. Z kolei jony litu Li^+ migrują ośmiokrotnie szybciej, a jony magnezu dwukrotnie szybciej od jonów Al^{3+} w stopach Al-Li oraz Al-Mg. Różnice w szybkościach migracji tłumaczy się odmiennym powinowactwem do tlenu.

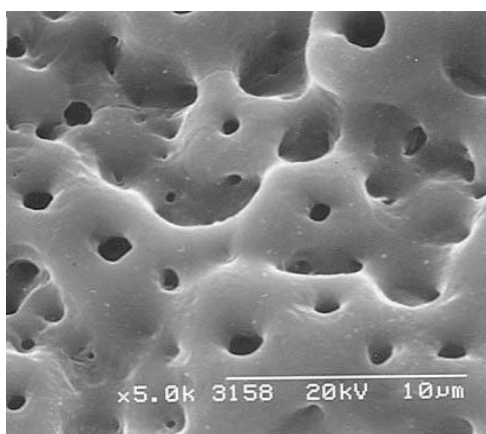


Rys. 1. Schemat procesu anodowania

Jony elektrolitu po wbudowaniu do warstwy także migrują, ale w różnych kierunkach i niższymi szybkościami: molibdenowe na zewnątrz, fosforanowe, oksoboranowe do wnętrza warstwy. W dalszym ciągu trwa dyskusja na temat postaci i ilości wbudowanych jonów, jak również ich rozmieszczenia w warstwie. Np. stosunek ilości atomów fosforu do tlenu w anodowanym magnezie zmienia się zależnie od napięcia anodowania i wynosi 0,03; 0,13 oraz 0,29 odpowiednio dla napięć 50, 220 i 330 V.

Jony elektrolitu, wbudowane do zewnętrznej części warstwy mogą stabilizować jej amorficzną strukturę lub sprzyjać krystalizacji składników warstwy. Ładunek przeniesiony podczas formowania warstw anodowych na stopach wskazuje, że w pierwszym okresie anodowania do 50 V wydajność prądowa wynosi około 60-65%, a następnie maleje do typowych wydajności 40-50% w zakresie napięć od 50 do 220 V.

W przypadku nanoszenia warstw tlenkowych na tytnie i jego stopach wytworzona warstwa pasywna składa się z części wewnętrznej, którą stanowią niestechiometryczne tlenki typu TiO_{2-x} i zewnętrznej części warstwy, którą stanowi amorficzne TiO_2 [6]. Warstwy tlenkowe uzyskane na tytanie wykazują słabą tendencję do przechodzenia w stan jonowy w roztworach wodnych, niskim przewodnictwem elektrycznym i termodynamiczną stabilnością [7].



Rys. 1. Morfologia powierzchni tytanu po utlenianiu anodowym przy $50A/m^2$, 340V [13].

Głównym czynnikiem wpływającym na szybkość formowania warstwy anodowej jest pole elektryczne. Warstwy tlenkowe uzyskane przy napięciach niższych od 20V są amorficzne, natomiast w przypadku napięcia powyżej 45V uzyskiwane są struktury mikrokryształiczne – anatazy i rutyl [8, 13]. Natomiast warstwy porowate (rys.2.) uzyskiwane są w wyniku zjawiska iskrzenia występującego podczas procesu anodowania [9, 13]. Stosowane napięcie wpływa na uzyskaną grubość warstwy tlenkowej [9], a od użytego elektrolitu zależy szybkość narastania warstwy tlenkowej, będącą wypadkową szybkości reakcji tworzenia się warstwy tlenkowej i szybkości rozpuszczania produktów utleniania [10]. Badania wykazały [2], że w przypadku środowisk kwaśnych (H_3PO_4 , H_2SO_4) szybkość narastania warstwy tlenkowej jest większa i przebiega szybciej niż w roztworach alkalicznych (np.: $NaOH$, $Ca(OH)_2$). Skład chemiczny stosowanego elektrolitu ma istotny wpływ na skład chemiczny warstwy tlenkowej uzyskanej na stopie tytanu. W przypadku, gdy elektrolitem jest kwas siarkowy to w warstwie występuje siarka [11], natomiast, gdy elektrolitem był kwas fosforowy wówczas w warstwie występował fosfor [2, 5, 12]. Istotnym czynnikiem mającym wpływ na skład chemiczny warstwy tlenkowej jest skład chemiczny podłoża. W wyniku zastosowania stopu tytanu $Ti6Al4V$ w składzie chemicznym warstwy tlenkowej występowały Al_2O_3 [16] i V_2O_5 [15].

Od parametrów anodowania – grubości, struktury warstewki i jej własności elektrochemicznych, zależy odporność korozyjna stopów tytanu. Najważniejszym czynnikiem wpływającym na odporność korozyjną jest grubość warstewki utlenionej, która może kształtować

się w granicach od kilku do kilkuset nanometrów. Istnieją rozbieżne teorie dotyczące wpływu grubości warstewki utlenionej na odporność korozyjną. Badania Shibata i in. wykazały, że im grubsza (ok. 500nm) warstewka tlenków tym odporność korozyjna wyższa, natomiast Ciagada i in. przedstawiają odmienną teorię.

Warstewka tlenkowa wykazuje specyficzne właściwości optyczne. Uzyskiwany dwutlenek tytanu jest przezroczysty, ale w wyniku interferencji promieni odbitych powstaje efekt kolorystyczny, który uzależniony jest od grubości warstwy anodowanej. Warstewka o grubości od 10-25nm zabarwia się na złoto, następnie uzyskuje się kolory fioletowy (25-50nm), ciemno- i jasnoniebieski(40-80nm), aż do uzyskania najgrubszej warstewki 180-210nm w kolorze zielonym.

Anodowanie, prowadzone w szerokich zakresach parametrów polaryzacji i właściwości elektrolitu, dające warstwy zróżnicowane strukturalnie i morfologicznie na czystych metalach, w przypadku stopów ujawnia dodatkowo odmienną podatność składników stopowych i elementów struktury stopu na oddziaływanie pola elektrycznego oraz elektrolitu. Efektem tego zjawiska jest trudny do opisanego rozkład stężeń składników stopowych w warstwie tlenkowej, determinujący jej właściwości użytkowe.

Istotnym czynnikiem, w przypadku otrzymywania warstw porowatych, jest wielkość mikroporów, które wpływają korzystnie na wzrost twardości i chropowatości ułatwiając narastanie tkanki.

W implantologii pokrywanie tytanu i jego stopów warstewką tlenku powoduje dobrą adhezję granulocytów i fibroblastów, przyspieszając proces narastania tkanki. Lepszy kontakt kości z tytanem anodowanym przyczynił się do wzrostu zainteresowania i nadania nowych kierunków prac nad właściwościami warstwy wierzchniej tytanu i jego stopów, a także poszukiwaniem nowych metod otrzymywania warstw tlenkowych.

Zadanie:

Zapoznanie się techniką formowania cienkich warstw anodowych na tytanie i jego stopach
Przeprowadzenie procesu anodowania przy różnych parametrach procesu.

Cel zadania:

Poznanie metody wytwarzania warstw tlenkowych, przyczyn ich zastosowania.

Wyposażenie stanowiska:

- mikroskop
- przygotowane próbki do przeprowadzenia anodowania
- zestawy wybranych próbek z uzyskanymi już warstwami tlenkowymi

Przebieg ćwiczenia:

1. Zapoznanie się metodami wytwarzania warstw tlenkowych.
2. Przeprowadzenie anodowania z wykorzystaniem dwóch różnych parametrów procesu.
2. Zapoznanie się z uzyskanymi strukturami
3. Sporządzenie sprawozdania

Literatura

- [1] M. Januś, B. Stypuła, C:N:H and SICXNY(H) layers on metallic titanium and Ti-6Al-4V Alloy surface, Engineering of Biomaterials, 58-60, 2006, 133-135,
- [2] E. Krasicka-Cydzik, Formowanie cienkich warstw anodowych na tytanie i jego implantowanych stopach w środowisku kwasu fosforowego, Monografia, Zielona Góra, 2003,
- [3] J. Marciniak, Biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2002,
- [4] J. Marciniak, W.Chrzanowski, J. Zak, Engineering of Biomaterials, 30-33, 2003, 56-58,
- [5] E. Krasicka-Cydzik, j. Głazowska, Elektrochemiczna metoda formowania bioaktywnych warstw

- na Ti i jego stopach, Uniwersytet Zielonogórski, Zielona Góra, 115-121,
- [6] T. Wierzchoń, E. Czarnowska, D. Krupa, Inżynieria powierzchni wytwarzaniu biomateriałów tytanowych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2004,
- [7] P. Tengvall, I. Ludstrom, Physico-chemical considerations of titanium as a biomaterial, Clin. Mater. 9(1992), 115,
- [8] J. Deplancke, A. Garnier, Y. Massiani, R. Winand, Influence of the anodizing procedure on the structure and properties of titanium oxide films and its effect on copper nucleation, Electrochim. Acta, 39(1994), 1281,
- [9] J. Deplancke, R. Winand, Galvanostatic anodization of titanium-I. Structure and compositions of the anodic films, Electrochim. Acta, 33(11)(1988), 1539
- [10] T. Sul, C. Johansson, Y. Jeong, T. Albetsson, The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes, med. Eng. Phys., 23 (2001), 329,
- [11] J. Lausmaa, B. Kasemo, H. Mattsson, H. Odellius, Multi-technique surface characterization of oxide films on electropolished and anodically oxidized titanium, Appl. Surf. Sci., 45(1990), 189,
- [12] H. Badekas, C. Panagopoulos, Titanium anodization under constant voltage conditions, Surf. Coat. Technol., 31(1987), 381,
- [13] X. Zhu, K-H Kim, Y. Jeong, Anodic oxide films containing Ca and P of titanium biomaterial, Biomaterials, 22(2001), 2199-2206,
- [14] V. Ziwillig, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M. Perrin, M. Aucouturier, Structure and Physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy, Surf. Interface Anal., 27(1999), 629,
- [15] C. Sittig, M. Textor, N.D. Spencer, M. Wieland, P.-H. Vallotton, Surface characterisation, Mater. Sci. Mater. Med., 10(1)(1999), 35.