

Odporność korozyjna utlenianego anodowo stopu tytanu Ti6Al4V

Corrosion resistance of anodically oxidated titanium Ti6Al4V alloy

Nikoletta Sitkowska¹, Karina Jagielska-Wiaderek²

¹ student. Katedra Inżynierii Materiałowej, Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, Politechnika Częstochowska, Al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

² Katedra Inżynierii Materiałowej, Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, Politechnika Częstochowska, Al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa, jagielska-wiaderek.karina@wip.pcz.pl

Streszczenie: Celem pracy było zbadanie wpływu parametrów anodowania stopu tytanu na jego odporność korozyjną w roztworze sztucznej śliny. Stwierdzono, że w środowisku kwasu fosforowego, narastanie warstw tlenowych zależało od czasu i gęstości prądu anodowania. Zaobserwowano, że warstwy pasywne pełnią funkcje ochronne i zwiększają odporność na korozję stopu tytanu. Odporność korozyjna materiału wzrastała wraz ze wzrostem grubości tworzonych warstw.

Abstract: The objective of the work was to investigate the effect of anodizing parameters of titanium alloy on its corrosion resistance in artificial saliva solution. It was found that in the environment of phosphoric acid, the growth of oxygen layers depended on the time and density of the anodizing current. It has been observed that the passive layers perform a protective function and increase the corrosion resistance of the titanium alloy. The corrosion resistance of the material increased with the thickness of the created layers.

Słowa kluczowe: tytan, ti6al4v, korozja, anodowanie, implanty

Key words: titanium, ti6al4v, corrosion, anodizing, implants

1. Wprowadzenie

Zarówno tytan, jak i jego stopy wykazują się dobrymi właściwościami fizykochemicznymi i wytrzymałościowymi. Cechy takie jak: wysoka odporność na korozję w środowisku płynów ustrojowych, wysoka wytrzymałość i biogodność czynią tytan i jego stopy niezwykle przydatnymi biomateriałami. Tytan wykazuje się obojętnością w ciele ludzkim, a jego obecność nie wpływa negatywnie na stan komórek, dlatego też jest chętnie wykorzystywany jako materiał na wszelkiego rodzaju implanty zębowe, śruby czy wkręty kostne [1-6].

Ograniczeniem w stosowaniu tytanu i jego stopów jako materiały na implanty jest występowanie zjawiska metalozy, czyli przechodzenia dodatków stopowych do tkanek, które otaczają implant. W związku z tym, aby poprawić trwałość wyrobów tytanowych i zwiększyć ich odporność korozyjną, stosuje się różne metody obróbki powierzchni, między innymi anodowanie. Metoda ta skutecznie wpływa na pogrubienie warstwy tlenkowej na powierzchni stopu, dzięki czemu poprawiają się jego właściwości wytrzymałościowe [7,8].

Proces anodowania przeprowadzany jest w środowisku wodnych elektrolitów, przy jednoczesnym działaniu pola elektrycznego. W procesie tym wymagane jest zastosowanie nadpotencjału anodowego, czyli potencjału dodatniego względem równowagowego potencjału formowania warstwy anodowej

metalu. Podczas anodowania na powierzchni metalu lub jego stopu wytwarzane zostają trwałe warstewki pasywne, które są odpowiedzialne za zwiększenie biotolerancji oraz lepszą osteointegrację implantu z żywą tkanką [3,6,8].

Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu czasu oraz natężenia prądu anodowania na odporność korozyjną stopu tytanu Ti6Al4V w roztworze sztucznej śliny, a więc w środowisku bardzo podobnym, jakie panuje w jamie ustnej człowieka.

2. Metodyka badań

Badania przeprowadzono na stopie tytanu Ti6Al4V. Materiał przygotowano w formie elektrod umieszczonych w odpowiednich nasadkach, przeznaczonych do badań elektrochemicznych. Powierzchnia robocza elektrod wynosiła 0,5cm². Anodowanie przeprowadzono metodą galwanostatyczną, w 2M roztworze H₃PO₄, przy stałej gęstości prądu wynoszącej 3 lub 5A/m² stosując trzy czasy procesu, odpowiednio: 5, 10 i 20 minut. Przed każdym kolejnym badaniem próbka materiału została dokładnie wyszlifowana za pomocą wodnych papierów ściernych o coraz drobniejszym uziarnieniu, kończąc na gradacji 2500, a następnie oczyszczona i wysuszona.

Krzywe polaryzacji wykreślono przy użyciu klasycznego układu trójelektrodowego, składającego się z elektrody badanej, chlorosrebrowej elektrody odniesienia

oraz przeciwelektrody platynowej. Pomiędzy elektrodą badaną (Ti6Al4V), a przeciwelektrodą płynie prąd, który powoduje zmiany potencjału elektrody badanej. Przebieg pomiaru steruje komputer sprzężony z potencjostatem. Potencjostat generuje natężenia prądu w taki sposób, aby potencjał elektrody badanej zmieniał się skokowo co $0,005\text{Vs}^{-1}$. Po każdym skoku rejestrowana zostaje wartość natężenia prądu. W ten sposób powstają krzywe polaryzacji, które odzwierciedlają zależność gęstości prądu od potencjału elektrody [7,9].

3. Wyniki i dyskusja

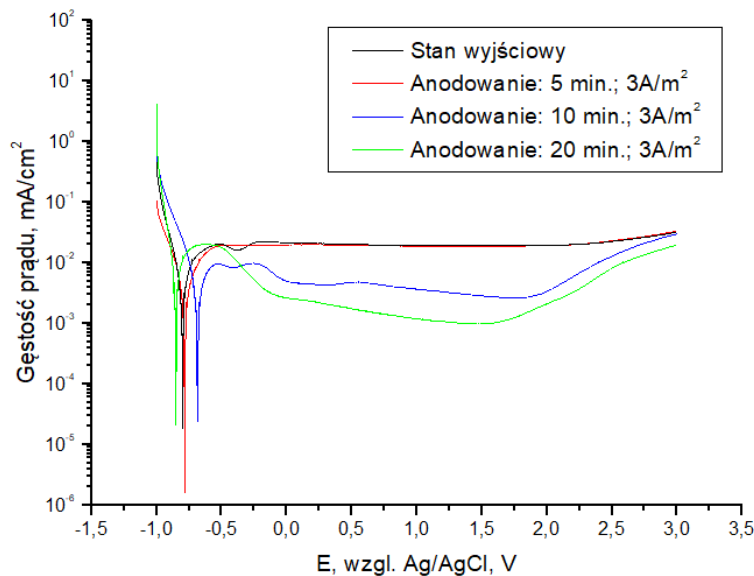
W wyniku anodowania, na powierzchni próbek uzyskano warstwy tlenkowe, które w zależności od zastosowanej gęstości prądu oraz czasu anodowania zmieniały swój kolor – od jasnozłoto, aż po ciemnozłoty i fioletowy. Zgodnie z literaturą [7], uzyskany kolor warstewki jest bezpośrednio związany z jej grubością. Tabela 1 przedstawia zestawienie uzyskanych kolorów oraz szacowaną grubość otrzymanych warstw anodowych.

Tabela 1. Otrzymane barwy warstewki tlenkowej oraz ich szacowana grubość, w zależności od parametrów anodowania

| Czas anodowania, min | Gęstość prądu, A/m^2 | Kolor | Szacowana grubość warstewki tlenkowej, nm |
|----------------------|-------------------------------|-------------|-------------------------------------------|
| 5 | 3 | brak | < 10 |
| | 5 | | |
| 10 | 3 | jasnozłoty | 10 |
| | 5 | żółty | 10÷25 |
| 20 | 3 | ciemnozłoty | 10÷25 |
| | 5 | fioletowy | 25÷50 |

Krzywe polaryzacyjne otrzymane w wyniku anodowania stopu tytanu Ti6Al4V, przy zastosowaniu niższej gęstości prądu, wynoszącej 3A/m^2 przedstawiono na rysunku 1. Jak

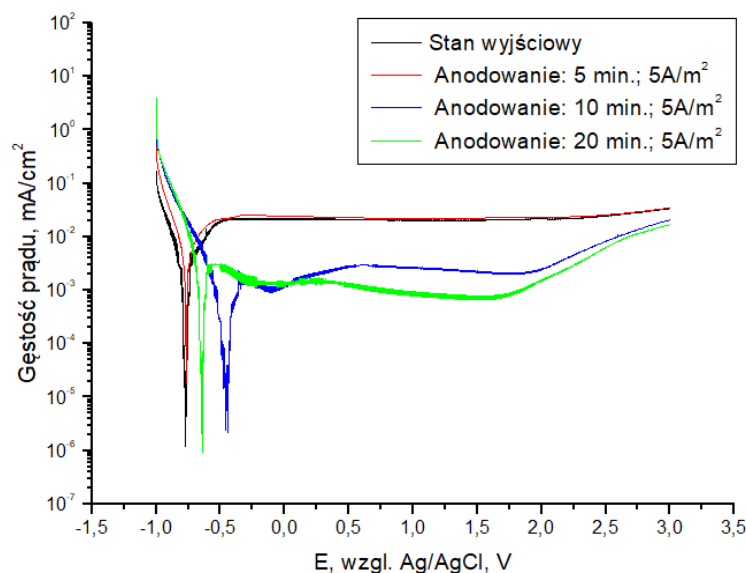
wynika z wykresów przedstawionych poniżej, najkrótszy z zastosowanych czasów okazał się być niewystarczającym do utworzenia warstewki tlenkowej.



Rys. 1. Zestawienie krzywych polaryzacji otrzymanych w roztworze sztucznej śliny dla stopu tytanu po procesie anodowania przy gęstości prądu 3A/m^2

Anodowanie wpływa na wartości zarówno potencjału korozyjnego jak i osiągnięte wartości prądowe w stanie pasywnym. Wraz ze wzrostem czasu anodowania wyraźnie obniżają się wartości prądów w zakresie pasywnym. Pomimo nieznacznego obniżenia E_{kor} i początkowych problemów z przejściem w stan pasywny (wysoka wartość i_{kp}), najniższe wartości prądowe osiągnięte zostały dla najdłuższego z zastosowanych czasów (20 min).

Drugą serię krzywych uzyskanych dla stopu tytanu, anodowanego przy gęstości prądu 5A/m^2 i różnych czasach przedstawiono na rysunku 2. Jak widać jedynie najkrótszy z zastosowanych czasów anodowania nie wpłynął na przebieg krzywej polaryzacji stopu Ti6Al4.



Rys. 2. Zestawienie krzywych polaryzacji otrzymanych w roztworze sztucznej śliny dla stopu tytanu po procesie anodowania przy gęstości prądu $5A/m^2$

Zarówno dziesięcio- jak i dwudziestominutowe anodowanie spowodowało przesunięcie potencjału korozyjnego (E_{kor}) do wyższych wartości oraz znaczne obniżenie prądów w zakresie pasywnym. Co prawda, analizując przebieg krzywej dla 10-minutowego anodowania, należy zauważyć, iż dla niego proces roztrawiania rozpoczyna się później (wyższa wartość E_{kor}) oraz przebiega nieznacznie wolniej (niższa wartość i_{kor}). Prądy w zakresie pasywnym odpowiadające za odporność i stabilność warstwy pasywnej są jednak najniższe dla anodowania 20-minutowego. Dokładne wartości gęstości prądów oraz potencjałów zamieszczono w tabeli 2. Zamieszczone w tabeli wartości gęstości prądu korozyjnego (i_{kor}) wyznaczone zostały meto-

dą ekstrapolacji stycznych do krzywych w obszarze przejścia katodowo-anodowego.

Zgodnie z danymi przedstawionymi w tabeli 2, wraz ze wzrostem czasu prądu anodowania zaobserwowano obniżenie prądów w zakresie pasywnym.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że anodowanie stopu tytanu poprawia jego odporność korozyjną. Głównym obszarem, w jakim obserwuje się korzystny wpływ anodowania jest zakres pasywny, dla którego następuje wyraźne obniżenie wartości prądowych.

Tabela 2. Zestawienie parametrów korozyjnych odczytanych z krzywych polaryzacji, wykreślonych w roztworze sztucznej śliny dla anodowanego stopu Ti6Al4V

| Badany materiał | Roztwór roboczy | Anodowanie, min | Gęstość prądu, A/m^2 | E_{kor}, V | $i_{kor}, mA/cm^2$ | $i_p, mA/cm^2$ |
|-----------------|-----------------|-----------------|------------------------|--------------|--------------------|----------------|
| Ti6Al4V | Sztuczna ślina | Stan wyjściowy | - | -0,77 | 0,0040 | 0,0200 |
| | | 5 | 3 | -0,76 | 0,0040 | 0,0200 |
| | | | 5 | -0,76 | 0,0040 | 0,0200 |
| | | 10 | 3 | -0,67 | 0,0020 | 0,0040 |
| | | | 5 | -0,46 | 0,0002 | 0,0030 |
| | | 20 | 3 | -0,85 | 0,0050 | 0,0010 |
| | | | 5 | -0,64 | 0,0005 | 0,0009 |

4. Wnioski

Stop tytanu ulega procesowi anodowania, a roztwór dwumolowego kwasu fosforowego H_3PO_4 jest odpowiednim środowiskiem do wytworzenia trwałych warstw anodowych na powierzchni badanego stopu.

Zarówno czas anodowania jak i zastosowana gęstość prądu mają znaczący wpływ na kolor i grubość powstających warstw anodowych. Warstewki tlenkowe powstałe w wyniku

anodowania pełnią funkcję ochronną i znacząco wpływają na odporność korozyjną stopu tytanu Ti6Al4V.

Anodowanie jest procesem, który uszlachetnia stop tytanu, co skutkuje obniżeniem się wartości prądowych w zakresie pasywnym oraz przesunięciem potencjału korozyjnego w kierunku wyższych wartości.

Literatura

- [1] Baszkiewicz J., Kamiński M. 2006. Korozja materiałów. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa
- [2] Bylica A., Sieniawski J. 1985. Tytan i jego stopy. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa
- [3] Makuch K., Koczorowski R. 2010. Biokompatybilność tytanu oraz jego stopów wykorzystywanych w stomatologii. Dent. Med. Probl. 2010, 47, 1, 81–88 ISSN 1644-387X
- [4] Marciniak J. 2013. Biomateriały. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2013
- [5] Melechow R., Tubielewicz K., Błaszczuk W. 2004. Tytan i jego stopy. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa
- [6] Okabe T., Hero H. 1995. The Use of Titanium in Dentistry. Cells and Materials: Vol. 5 : No. 2 , Article 9
- [7] Jagielska K., Bala H., Gierzyńska-Dolna M., Klejny C. 2000. Wpływ utleniania anodowego na odporność korozyjną tytanu i stopu Ti6Al4V w roztworze Ringera. Materiały VI Ogólnopolskiego Sympozjum Naukowo-Technicznego „Nowe Osiągnięcia w Badaniach i Inżynierii Korozyjnej”, s. 60-65, Poraj 15-17.XI.2000
- [8] Krysicka-Cydzik E. 2003. Formowanie cienkich warstw anodowych na tytanie i jego implantowanych stopach w środowisku kwasu fosforowego. Uniwersytet Zielonogórski, Zielona Góra
- [9] Zięty A. 2015. Badania elektrochemiczne. Analiza krzywych potencjodynamicznych, Politechnika Wroclawska