

Elżbieta Krasicka-Cydzik

**FORMOWANIE  
CIENKICH WARSTW ANODOWYCH  
NA TYTANIE I JEGO IMPLANTOWYCH STOPACH  
W ŚRODOWISKU KWASU FOSFOROWEGO**

## SPIS TREŚCI

WPROWADZENIE.....	5
Wykaz ważniejszych oznaczeń.....	7
1. STOPY TYTANU W MEDYCYNIE.....	9
1.1. Charakterystyka implantowych stopów tytanu .....	9
1.2. Uszlachetnianie powierzchni stopów tytanu pod kątem zastosowań medycznych.....	16
2. FORMOWANIE WARSTWY ANODOWEJ NA METALACH I STOPACH.....	20
2.1. Oddziaływanie pola elektrycznego.....	20
2.1.1. Anodowanie metali.....	20
2.1.2. Anodowanie stopów.....	24
2.2. Oddziaływanie elektrolitu.....	26
2.2.1. Rola elektrolitu w procesie anodowania metali.....	26
2.2.2. Kwas fosforowy w charakterze elektrolitu anodowania.....	28
2.3. Elektrochemiczna charakterystyka tytanu w roztworach $H_3PO_4$ .....	32
3. ANODOWANIE TYTANU I JEGO IMPLANTOWYCH STOPÓW W ROZTWORACH KWASU FOSFOROWEGO – BADANIA WŁASNE.....	41
3.1. Pomiar potencjału korozyjnego tytanu i jego implantowych stopów w roztworach $H_3PO_4$ .....	49
3.2. Anodowanie w warunkach galwanostatycznych.....	50
3.2.1. Wpływ natężenia pola elektrycznego i stężenia elektrolitu na efekty anodowania galwanostatycznego .....	64
3.3. Anodowanie w warunkach potencjodynamicznych.....	70
4. CHARAKTERYSTYKA IMPEDANCYJNA WARSTW ANODOWYCH .....	84
4.1. Pomiar impedancji warstw anodowych.....	84
4.2. Badanie właściwości półprzewodnikowych warstw anodowych .....	101
5. BADANIE STRUKTURY I SKŁADU CHEMICZNEGO WARSTW POWIERZCHNIOWYCH TYTANU I JEGO STOPÓW PO ANODOWANIU W ROZTWORACH $H_3PO_4$ .....	114

---

6. WZAJEMNE ODDZIAŁYWANIE ELEKTROLITU I MATERIAŁÓW TYTANOWYCH PODCZAS ANODOWANIA W ROZTWORACH $H_3PO_4$ .....	126
6.1. Wpływ pierwiastków stopowych na przebieg anodowania implantowych stopów tytanu w $H_3PO_4$ .....	126
6.2. Mechanizm anodowania tytanu w roztworach $H_3PO_4$ .....	132
7. TECHNOLOGIA ANODOWANIA IMPLANTOWYCH STOPÓW TYTANU .....	136
8. PODSUMOWANIE .....	143
9. WNIOSKI .....	147
STRESZCZENIA.....	149
LITERATURA.....	152

## WPROWADZENIE

Zastosowanie tytanu i jego stopów w najbardziej wymagających dziedzinach techniki wynika z niezwykle korzystnej kombinacji cech wytrzymałościowych i korozyjnych [1-4]. W końcowym stadium wytwarzania niektóre elementy z tytanu i jego stopów poddaje się anodowaniu [5-11], które ulepsza ich cechy eksploatacyjne. Nadaje także warstwom powierzchniowym tych materiałów specjalne właściwości użytkowe, poszerzające zakres stosowania tytanu w implantologii [1, 2], procesach pozyskiwania energii i optyce [12-15].

W zastosowaniu klinicznym tytanu i jego stopów najistotniejszy jest zespół własności zapewniających bezpieczną i niezawodną współpracę układu implant-tkankapłyn ustrojowy, w którym realizowany będzie biofizyczny mechanizm przenoszenia obciążeń [1]. Pod tym względem anodowanie tytanu w roztworach kwasu fosforowego posiada znaczenie szczególne z uwagi na zdolność oddziaływania wytworzonej w tym środowisku warstwy  $TiO_2$  ze składnikami płynu fizjologicznego [16], co prowadzi do wytwarzania hydroksyapatytu [17] i wrastania tkanki kostnej na anodowanej powierzchni metalu.

Od kilku lat przedmiotem zainteresowań autorki są badania nad ulepszaniem warstwy powierzchniowej biomateriałów metalicznych: stali 316L [18-24], oraz stopów Ti-Ni [25], Co-Cr-Mo [26] oraz stopu  $Ti6Al4V$  [27-34]. Zapoczątkowały one badania nad anodowaniem tytanu i jego implantowych stopów  $Ti6Al4V$  ELI oraz  $Ti6Al7Nb$  [35-43], które doprowadziły do opracowania technologii anodowania wyrobów z tytanu pod kątem zastosowania w medycynie [44].

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.

Praca niniejsza prezentuje rezultaty badań nad powstawaniem cienkich warstw anodowych na tytanie i jego implantowych stopach w środowisku kwasu fosforowego. Ich celem poznawczym było wyjaśnienie wpływu stężenia kwasu fosforowego, pierwiastków stopowych i struktury fazowej na przebieg wzrostu warstw anodowych. Konsekwencją takiego wyboru programu badań była konieczność eliminacji procesów towarzyszących anodowaniu i zapewnienie możliwości badania *in situ* zarówno kinetyki anodowania, jak również analizy właściwości powstających warstw metodami elektrochemicznymi.

Monografia stanowi syntezę prac autorki wykonanych i opublikowanych w ciągu ostatnich 6 lat. W pierwszym rozdziale ujęto najważniejsze zagadnienia dotyczące implantowych materiałów tytanowych, omawianych w kontekście innych bio-metali. Drugi rozdział traktuje o podstawach technologii anodowania, charakteryzuje właściwości kwasu fosforowego jako elektrolitu w procesach anodowania oraz elektrochemiczne

zachowanie tytanu w tym środowisku. Rozdziały 3 i 4 dotyczą badań własnych nad przebiegiem anodowania w warunkach polaryzacji galwanostaticznej i potencjodynamicznej oraz charakterystyki impedancyjnej wytworzonych warstw anodowych. Kolejny rozdział zawiera wyniki analizy mikroskopowej przedstawiającej topografię i morfologię warstw anodowych na tytanie. W rozdziale 6 na podstawie uzyskanych wyników omówiono wpływ pierwiastków stopowych na przebieg i efekty anodowania. W rozdziale tym przedstawiono także wyjaśnienie mechanizmu anodowania tytanu i jego stopów w roztworach  $H_3PO_4$  w oparciu o rezultaty badań polaryzacyjno-impedancyjnych i mikroskopowych. Ostatnia część pracy to rozdział prezentujący efekty zastosowania opracowanej technologii anodowania wyrobów z tytanu i jego stopów w odniesieniu do stopu Ti6Al4V ELI [44].

## WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

$i_a$	gęstość prądu anodowego
$i_o$	gęstość prądu wymiany
$H$	natężenie pola elektrycznego,
$\varphi$	energia aktywacji dyfuzji jonów z fazy metalicznej do tlenkowej
$s$	długość skoku jonów w przestrzeni międzywęzłowej
$q$	ładunek jonu
$T$	temperatura
$K$	stała Boltzmanna
$\beta$	stała charakteryzująca anodowany materiał
$x$	grubość warstwy otrzymanej w wyniku anodowania
$dE/dt$	szybkość narastania potencjału
$dx/dt$	szybkość wzrostu grubości warstwy
$i_{utl}$	gęstość prądu utleniania metalu
$i_{rozt}$	gęstość prądu roztwarzania warstwy tlenkowej
$i_{redox}$	gęstość prądu wydzielania wodoru lub tlenu
$i_{wbud}$	gęstość prądu wbudowywania anionów elektrolitu
$i_{red}$	gęstość prądu procesów redukcji jonów
$i_{faz}$	gęstość prądu przemian fazowych
$i_C$	gęstość prądu ładowania warstwy podwójnej
$a, b$	stałe charakterystyczne dla warunków anodowania
$M$	masa molowa
$\rho$	gęstość składnika warstwy tlenkowej
$n$	liczba elektronów w procesie elektrodowym
$F$	stała Faradaya
$R$	uniwersalna stała gazowa
$k$	współczynnik anodowania, $dx/dE$
$E$	potencjał anodowanego metalu
$E_{MeO/Me}$	potencjał równowagowy tworzenia tlenku
$\eta$	nadpotencjał anodowanego materiału
$E_{przeb}$	potencjał przebicia warstwy pasywnej
$E_{kor}$	potencjał korozyjny
$\alpha$	współczynnik przejścia
$\alpha_i$	współczynnik przejścia i-tego składnika stopu
$D_i$	współczynnik dyfuzji składnika $i$
$y_i^s$	ułamek molowy i-tego składnika stopu przy granicy warstwy tlenków z elektrolitem
$y_i^f$	ułamek molowy kationu i-tego składnika w warstwie tlenkowej
$\Delta\phi$	różnica potencjału elektrycznego na grubości filmu
$V_{mol}$	objętość molowa składnika warstwy tlenkowej

$CPE$	pojemność idealnego kondensatora (constant phase element)
$\alpha_{CPE}$	współczynnik CPE
$R_s$	opór elektrolitu w warstwie anodowej
$R_t$	oporność wymiany ładunku
$C_a$	pojemność składowej adsorpcyjnej warstwy anodowej
$W$	oporność dyfuzji (Warburga)
$C_l$	pojemność ładunku przestrzennego
$e$	ładunek elektronu
$N$	stężenie donorów
$\varepsilon$	względna stała dielektryczna badanego półprzewodnika
$\varepsilon_0$	przepuszczalność próżni
$A$	powierzchnia próbki
$E_{plas}$	potencjał pasma płaskiego
$X$	wartość średnia
$\sigma_x$	współczynnik zmienności rozkładu empirycznego
$\sigma_s$	odchylenie standardowe

## 1. STOPY TYTANU W MEDYCYNIE

### 1.1. Charakterystyka implantowych stopów tytanu

Aktualnie stosowane metaliczne materiały implantowe, począwszy od stali nierdzewnych typu AISI 316 do stopów tytanu (tabele 1.1 i 1.2), cechują odpowiednie właściwości wytrzymałościowe, skład chemiczny i struktura, gwarantujące wysoką odporność na korozję oraz dobre własności technologiczne ułatwiające stosowanie nowoczesnych metod kształtowania i wykańczania powierzchni. Dzięki wprowadzeniu do stali implantowej molibdenu (316 L) uzyskano znaczny wzrost odporności na korozję szczelinowo-wżerową, odpowiedzialną za degradację wieloelementowych systemów implantów [1, 19-23, 45]. Dalsza poprawa jakości biomateriałów metalicznych osiągnięta przez obniżenie zawartości zanieczyszczeń w procesie próżniowej technologii topienia (stal Sandvik 316 LVM) [46] lub podwyższenie zawartości azotu (stal Sandvik REX 743) [47, 48, 49], a także zastosowanie stopów Co-Cr-Mo [48-50], nie zmniejszyła jednak zagrożenia korozją o charakterze lokalnym.

Przypadki uszkodzeń implantów w węzłach połączeń elementów współpracujących w stanie dynamicznych obciążeń skierowały uwagę na tytan i jego stopy, materiały o lepszych własnościach mechanicznych, ale przede wszystkim znacznie wyższej odporności na korozję w środowisku chlorków. Próby zastosowania tytanu i jego stopów w chirurgii kostnej sięgają w latach czterdziestych ubiegłego stulecia. O ich przydatności zdecydowała bardzo dobra odporność korozyjna w środowisku tkankowym, jak i mniejszy ciężar właściwy w porównaniu ze stopami na osnowie żelaza i kobaltu [1]. Dzięki korzystnej kombinacji cech wytrzymałościowych i korozyjnych oraz wysokiej tolerancji w środowisku biologicznym, tytan oraz jego stopy stosowane są obecnie w szerokim zakresie do wytwarzania tak różnorodnych implantów, jak płytki kostne, śruby i gwoździe, obudowy stymulatorów serca oraz elementy dentystyczne [49, 50]. W przypadkach wymagających przenoszenia dużych obciążeń oraz w warunkach sprzyjających wystąpieniu zmęczenia materiału, tytan i jego stopy okazują się materiałami szczególnie pożądanymi.

Wśród innych biometali tytan wyróżnia się:

- szczególną biozgodnością, związaną z wysoką odpornością na korozję, zwłaszcza wżerowo-szczelinową;
- zdolnością do samorzutnej i szybkiej repasywacji uszkodzeń powierzchniowych w środowisku wilgotnym i zawierającym tlen;
- korzystnych własności mechanicznych przy stosunkowo niskim ciężarze właściwym;
- wyższą od stali implantowej elastycznością (dwukrotnie niższym modułem sprężystości – tab. 1.2), ułatwiającą kości sąsiadującej z implantem pełnienie jej nośnej funkcji;



- zdolnością warstw tlenkowych na tytanie do stymulacji procesów osteointegracji, ułatwiająca wrastanie tkanki kostnej [16, 17];
- możliwością diagnozowania i rehabilitacji pacjentów za pomocą rezonansowych technik diagnostyczno-terapeutycznych [51-54];
- wzrastającą dostępnością tytanu i jego stopów po wprowadzeniu nowych metod metalurgicznych i technologii ich obróbki [55].

Do nielicznych wad stopów tytanu, w porównaniu z innymi bio-metalami, należą wyższa cena i większa podatność na zużycie ściernie [56].

Niekompletny orbital  $d$  w atomie tytanu umożliwia tworzenie roztworów stałych z większością pierwiastków, nie różniących się rozmiarami sieci więcej niż o  $\pm 20\%$ . Tytan występuje w dwóch odmianach alotropowych  $\alpha$  i  $\beta$ . Odmiana  $\alpha$  jest trwała temperatury  $882,5^\circ\text{C}$  i krystalizuje w sieci heksagonalnej gęsto upakowanej  $A3$ . Odmiana  $\beta$  natomiast jest trwała od temperatury  $882,5^\circ\text{C}$  do  $1668^\circ\text{C}$  i krystalizuje w sieci regularnej przestrzennie centrowanej  $A3$ . Pod względem strukturalnym stopy tytanu można podzielić na jedno-fazowe  $\alpha$ , metastabilne i stabilne  $\beta$  oraz dwufazowe  $\alpha + \beta$ , a pierwiastki stopowe na [3, 57, 58]:

- 1) stabilizujące fazę  $\alpha$ , to jest podwyższające temperaturę przemiany  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ ; do nich należą aluminium, tlen, azot, węgiel i wodór;
- 2) obniżające temperaturę przemiany  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  i stabilizujące fazę  $\beta$  do tego stopnia, że może ona być fazą stabilną w temperaturze otoczenia; są to wanad, molibden, tantal i niob;
- 3) stabilizujące fazę  $\beta$  i powodujące (ze względu na ich malejącą rozpuszczalność z obniżeniem temperatury) wystąpienie przemiany eutektoidalnej; mangan, żelazo, chrom, nikiel, miedź i krzem.

Jedynym ograniczeniem w szerokim stosowaniu stopów o strukturze  $\alpha$ , charakteryzujących się znakomitą odpornością na korozję, są ich gorsze cechy wytrzymałościowe. W przeciwieństwie do nich, stopy dwufazowe  $\alpha+\beta$ , zależnie od składu chemicznego, stosunku ilościowego faz  $\alpha/\beta$ , oraz poprzedzającej obróbki cieplnej i mechanicznej, wykazują znacznie lepsze właściwości mechaniczne kosztem pogorszenia cech korozyjnych [58-65].

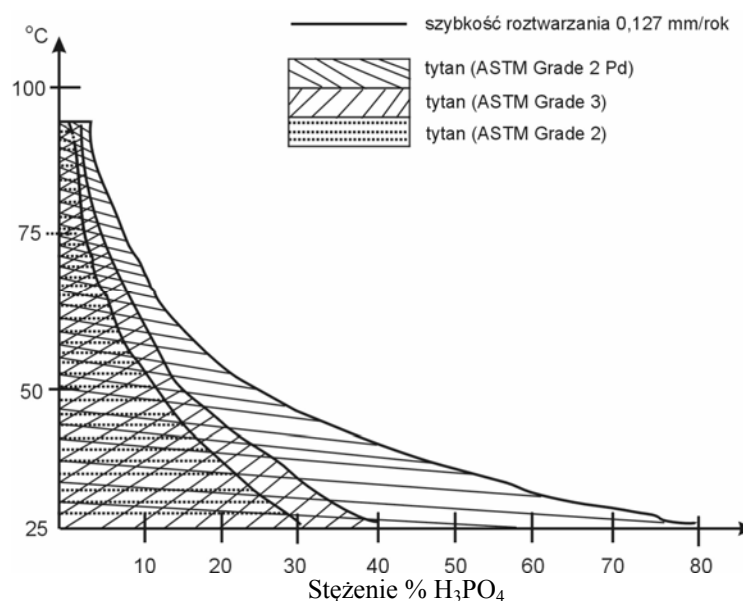
Tytan i aluminium należą do grupy pierwiastków łatwo pasywujących się [66]. Znaczna energia wiązań metal-tlen sprzyja szybkiemu zarodkowaniu i wzrostowi tlenków we wczesnym etapie anodowania. Wanad i niob znajdują się w grupie pierwiastków blokujących roztwarzanie stopu wskutek podwyższania energii aktywacji rozrywania wiązań metal-metal na powierzchni anodowanych materiałów. W rezultacie głównymi składnikami powierzchniowych warstw anodowanych stopów są tytan i aluminium, natomiast pierwiastki blokujące wzbogacają granicę fazową z metalem. Struktura fazowa stopów i stan ich powierzchni wpływają istotnie na przebieg i efektywność procesów obróbki powierzchniowej, a przez to na ich odporność korozyjną [22, 29, 35, 67-72].

Tytan (TIMETAL<sup>®</sup> 65A, tab. 1.1), jest jednofazowym  $\alpha$  materiałem konstrukcyjnym o ogólnym zastosowaniu, charakteryzującym się dużą odpornością na korozję w środowiskach utleniających, umiarkowanie redukujących oraz zawierających chlorki. Cechują go znakomite relacje wskaźników wytrzymałościowych do ciężaru właściwego. Spośród wszystkich handlowych gatunków czystego tytanu ten właśnie materiał

gwarantuje spełnienie najwyższych wymagań wytrzymałościowych i może być stosowany w systemie pracy ciągłej w temperaturach do 425°C, a doraźnie do 540°C. W niskich temperaturach charakteryzuje się dobrą ciągliwością, a ponadto dobrą podatnością do spawania, obróbki skrawaniem oraz plastycznej na zimno i gorąco.

Znakomita odporność korozyjna tytanu obejmuje wiele bardzo zróżnicowanych chemicznie środowisk. Tytan wykazuje całkowitą odporność na wilgotny chlor, dwutlenek chloru, kwas podchloryny, chlorowaną solankę, roztwory chlorków NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, CuCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, a także siarczków, siarczanów i podchlorynów sodu, w szerokim zakresie stężeń i temperatur. Ponadto tytan jest odporny na działanie wody morskiej, kwasu azotowego o dowolnym stężeniu w różnych temperaturach, roztopionej siarki, siarkowodoru, dwutlenku siarki, amoniaku, nadtlenu wodoru. Na tytan działają jednak kwasy: siarkowy, solny, ortofosforowy, fluoromrówkowy, szczawowy, trójchlorooctowy i trójfluorooctowy.

Tytan, podobnie jak jego stopy wykazuje odporność na korozję wżerową, międzykrystaliczną i naprężeniową [1]. W temperaturze pokojowej tytan odporny jest na działanie nie odpowietrzanych roztworów czystego kwasu fosforowego o stężeniach niższych od 30% mas. (rys. 1.1) [58].



Rys. 1.1. Szybkość rozpuszczenia trzech gatunków tytanu w roztworach H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [58], izo-linie ograniczają obszary o szybkości rozpuszczenia 0,127 mm/rok

W roztworach czystych kwasów: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl, HF i HI oraz ich mieszanin tytan zachowuje się w sposób bardzo zróżnicowany [64, 65]. Jest obojętny na oddziaływanie wody królewskiej, ale w roztworach HF ulega szybkiemu, a w rozcieńczonych roztworach HCl i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> powolnemu rozpuszczeniu. Równocześnie wykazuje się odpornością na działanie rozcieńczonych roztworów alkalicznych oraz mediów organicznych

(także kwasów organicznych) o zawartości wody poniżej 1,5% mas [69]. Dużym zagrożeniem korozyjnym tytanu i jego stopów jest kruchość wodorowa występująca w środowiskach silnie kwaśnych ( $\text{pH} < 3$ ) i silnie alkalicznych ( $\text{pH} > 12$ ) [58]. W roztworach alkoholu metylowego obserwowano z kolei przypadki korozji naprężeniowej [57].

W chirurgii kostnej znalazły zastosowanie stopy Ti-6Al-4V [60] i Ti-6Al-7Nb [61] o strukturze dwufazowej  $\alpha + \beta$ . Faza  $\beta$  uzyskiwana jest przez wprowadzenie określonej ilości pierwiastków stabilizujących np. wanadu, który bardzo dobrze rozpuszcza się w  $\text{Ti}_\beta$ . Aluminium zmniejsza ciężar właściwy stopów, umacnia fazę  $\alpha$ , zarówno przy temperaturze pokojowej, jak i podwyższonej oraz ulepsza jego obrabialność. Obniża także temperaturę przemiany martenzytycznej  $M_s$ . Dzięki temu w stopach dwufazowych zawierających aluminium i stabilizujący fazę  $\beta$  wanad można przez przechłodzenie uzyskać jednorodną fazę  $\beta$ , trwałą w temperaturze pokojowej, bez obawy inicjacji przemiany bezdyfuzyjnej  $\alpha \rightarrow \alpha'$  [1]. Stop Ti6Al4V otrzymuje się przez wprowadzenie do tytanu dodatku aluminium, umacniającego roztwór stały oraz podwyższającego temperaturę przemiany  $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ , a następnie dodaje się wanad. Skład fazowy stopu Ti6Al4V oraz otrzymywane struktury zależą od zastosowanej obróbki cieplnej. Skład fazowy stopu ma z kolei decydujący wpływ na jego własności mechaniczne.



Rys. 1.2. Typowa struktura stopu Ti-6Al-4V po wyżarzeniu, mikroskop świetlny [58]

Stop tytanu Ti6Al4V (TIMETAL<sup>®</sup>6-4), o strukturze dwufazowej  $\alpha + \beta$  (rys. 1.2), jest najpowszechniej stosowanym stopem tytanu o korzystnych właściwościach wytrzymałościowych, dobrej odporności na pełzanie w temperaturach do 325°C i znakomitej wytrzymałości zmęczeniowej [57, 58].

Stop tytanu Ti6Al4V ELI (TIMETAL<sup>®</sup>6-4 ELI) [58, 60], o strukturze dwufazowej  $\alpha + \beta$ , to ulepszony odpowiednik wymienionego wcześniej stopu Ti6Al4V, o niższej zawartości pierwiastków międzywęzłowych żelaza, wodoru i tlenu oraz nieco gorszych

wskaźnikach wytrzymałościowych. Charakteryzuje się natomiast ulepszoną odpornością na korozję naprężeniową znajdując zastosowanie głównie w implantologii, budowie konstrukcji morskich i przemyśle rafineryjnym [57, 58].

Skład chemiczny stopu oraz jego właściwości dostosowano do wymagań chirurgii kostnej. Tytan wykazuje bardzo dobrą biotolerancję w środowisku tkanek i początkowo uważany był za pierwiastek obojętny biologicznie. Ostatnie doświadczenia kliniczne [1, 67, 68] wykazują jednak, że może wywoływać alergię lub reakcję okołowszczepową w międzywarstwie implant-kość. Może to być powodem destabilizacji endoprotez ze stopów tytanowych po dłuższym okresie ich użytkowania. Aluminium, podobnie jak tytan zaliczane jest do grupy pierwiastków nie biorących udziału w procesach biologicznych gdy występuje w postaci  $Al_2O_3$  dobrze tolerowanej przez organizm [1, 50, 64]. Aluminium powoduje jednak bóle mięśni, rozmiękcza kości, uszkadza komórki nerwowe i wpływa na aktywność enzymów.

Stopy Ti6Al4V oraz Ti6Al4V ELI zawierają także wanad, który należy do pierwiastków o małej biotolerancji w organizmie. Potencjalna możliwość przeniesienia jonów tego pierwiastka do tkanek w wyniku rozwoju procesów korozyjnych podczas użytkowania implantu wykonanego ze stopu zawierającego wanad stwarza zagrożenie wystąpienia niekorzystnej reakcji organizmu. Z tego względu podejmowane są próby komponowania stopów bez wanadu, zawierających pierwiastki o dużej tolerancji w organizmie, do których zalicza się niob i tantal [1].

W badaniach nad nowymi stopami na osnowie tytanu za podstawę przyjmowane są własności użytkowe stopu dwufazowego Ti6Al4V o strukturze  $\alpha + \beta$ . Nowe stopy po-winny charakteryzować się co najmniej porównywalną biotolerancją, odpornością korozyjną, składem fazowym, własnościami mechanicznymi i kosztami wytworzenia. Stopy Ti6Al zawierające 3,5÷9,5% mas. niobu oraz 1÷6% mas. tantalu wykazały lepszą ciągliwość i znacznie korzystniejszy zespół własności mechanicznych w porównaniu do stopu Ti6Al4V. Testy korozyjne i badania biotolerancji potwierdziły przede wszystkim szczególną przydatność tych stopów dla chirurgii kostnej [1]. Niob jest bardziej stabilny chemicznie i mniej rozpuszczalny w tkankach niż tytan [64, 70].

Stop tytanu Ti6Al7Nb (TIMETAL<sup>®</sup>367) [61] o strukturze  $\alpha + \beta$ , z fazą  $\alpha$  wzbogaconą w aluminium i fazą  $\beta$  bogatą w niob, opracowano specjalnie pod kątem wykorzystania w implantologii [61]. Stop ten posiada zbliżone do stopów Ti6Al4V i Ti6Al4V ELI właściwości mechaniczne, ale znacznie lepszą biotolerancję. Ta szczególna cecha wyróżniająca Ti6Al7Nb z grupy innych stopów tytanu, wynika nie tylko z zastąpienia niepożądanego w stopach wanadu niobem, ale także bezpośrednio z właściwości jego warstwy pasywnej złożonej z najbardziej stabilnych postaci tlenków aluminium  $Al_2O_3$  i niobu  $Nb_2O_5$  [70]. Skład naturalnej i pasywnej warstwy tlenkowej po obróbce stopu w  $HNO_3$  w charakterystyczny sposób odzwierciedla skład fazowy stopu. W warstwie tlenkowej pokrywającej fazę  $\alpha$  stopu znajduje się dwa razy więcej aluminium niż w warstwie tlenków ponad fazą  $\beta$ , te ostatnie są natomiast sześciokrotnie bogatsze w niob w porównaniu z tlenkami ponad fazą  $\alpha$  [70]. Duża biotolerancja stopu Ti6Al7Nb jest niezwykle istotna w przypadku stopów tytanu z uwagi na ich podatność do zużycia ściernego przy eksploatacji elementów współpracujących w połączeniach poddanych naprężeniom.

Tabela 1.1.

Skład chemiczny stopów implantowych (% mas.) [1- 4, 50, 58-63]

Material	C max	H max	O	Si max	Mn	P max	S max	Cr	Ni	Mo	Cu max	N	V	Al	Nb	Ti	Fe	Pozostate razem
Stal Sandvik 316LVM	0,024			0,57	1,7	0,025	0,003	17,4	13,6	2,8	0,1	0,95	-	-		-	reszta	
Stal Sandvik REX 734	0,08			0,75	3,5	0,025	0,010	21	9	2,5	0,2	0,43	-	-		-	reszta	
Tytan TIMETAL®65A	0,1	0,015	0,35									0,05				reszta	0,3	0,4 max
Tytan TIMETAL®75A	0,8	0,015	0,40													reszta	0,5	0,4
Ti 6Al 4V TIMETAL®64	0,8	0,015	0,20										3,5- 4,5	5,50- 6,75		reszta	0,4	0,3
Ti 6Al 4V ELI TIMETAL®64ELI	0,8	0,0125	0,13							0,01	0,02	0,01	3,5- 4,5	5,50- 6,5		reszta	0,25	0,4 max
Ti 6Al 7Nb TIMETAL®367	0,8	0,009	0,20									0,05		5,05- 6,5	6,5- 7,5	reszta	0,25	Ta 0,5 0,4 max

Tabela 1.2.

Zestawienie wybranych właściwości mechanicznych stopów implantowych [1-4, 50, 58-63]

Materiał	Granica wytrzymałości $R_m$ [MPa]	Granica plastyczności $R_{0.2}$ [MPa]	Moduł sprężystości $\times 10^3$ [MPa]	Wydlużenie $A_5$ [%]	Przewężenie [%]
Stal implantowa 316 L	490	400	193	45	
Stal implantowa 316 LVM	740-1460 <sup>8</sup>	430	200	30-40*	
Tytan	600	480		15	25
Ti-6Al-4V ELI	>900-1160	>830	95	8-10	>25
Ti6Al-7Nb	>900	>800	105	10	35
Kość			16,5		

\* materiał po obróbce plastycznej na zimno.

Tabela 1.3.

Wybrane właściwości tytanu i jego stopów [58]

Stop	Gęstość $g\text{cm}^{-3}$	Temp. $\beta$ °C	Temperatura topnienia °C	Moduł sprężystości GPa	Obróbka ciepła	Przewodność ciepła $WM^{-1}K^{-1}$	Odporność elektryczna $\mu\Omega\text{m}$
Ti65A	4,51	920	1675	105-120	700°C/1 godz. chłod. pow.	21,79	0,54
Ti75A	4,51	950		105-120	700°C/1 godz.	16,95	0,60
Ti6Al4V	4,42	996±14	1650-1660	107-122	995°C/H <sub>2</sub> O+595°C/2 godz chłod. pow.,.	10,6 (315°C)	1,86 (315°C)
Ti6Al4V ELI	4,42	985±14		105-120	995°C/H <sub>2</sub> O+595°C/2 godz chłod. pow.,.	10,6 (315°C)	
Ti6Al7Nb	4,52	1015		105-120	700°C/1 godz. chłod. pow		

## 1.2. Uszlachetnianie powierzchni stopów tytanu pod kątem zastosowań medycznych

Naturalna i niejednorodna warstwa tlenkowa na tytanie i jego stopach nie spełnia należycie funkcji ochronnych w warunkach eksploatacji w środowisku biologicznym [65, 66], dlatego podobnie jak inne metale implantowe, tytan i jego stopy poddaje się zabiegom uszlachetniania powierzchni. Obejmują one jeden lub kilka procesów obróbki powierzchniowej dobranych zależnie od warunków eksploatacji implantów: polerowanie, pasywację, anodowanie, azotowanie, nakładanie powłok diamentopodobnych i hydroksyapatytowych.

Zasadniczym i polecanym zabiegiem obróbki powierzchniowej stopów tytanu jest polerowanie na połysk lustrzany [62]. Stopy polerowane można dodatkowo poddać pasywacji w 30-40% roztworze  $\text{HNO}_3$  o temperaturze pokojowej lub pięciominutowej pasywacji w roztworze o temperaturze  $60^\circ\text{C}$  [65, 71].

Częstym zabiegiem jest elektrochemiczne utlenianie czyli anodowanie. Zastosowanie tego zabiegu powoduje, że grubość warstwy tlenków na powierzchni tytanu i jego stopu Ti6Al4V wzrasta około 10-krotnie (od 20-40 Å po polerowaniu do 436 Å po pasywacji oraz anodowaniu) [71], a stosownie do grubości wykazuje charakterystyczne zabarwienie i podwyższoną odporność na korozję lokalną [72, 73].

Azotowanie tytanu i jego stopów [74-86], obróbka w kąpielach solnych [75] i stosowanie technik strumieniowych [76, 77], laserowych [78-80], implantacji jonowej [81, 82] oraz metod CVD [83, 84], poprawia odporność korozyjną [86] oraz właściwości trybologiczne [87-90]. Obojętne warstwy, np. azotku tytanu TiN na tytanie i stopie Ti6Al4V [84] są dobrze tolerowane przez środowisko biologiczne.

Materiały tytanowe pokrywane są także powłokami diamentopodobnymi [87-96]. Doskonała biotolerancja materiałów węglowych sprawia, że mimo zagrożenia korozją galwaniczną [97], ciągle poszukuje się nowych metod umożliwiających wykorzystanie unikalnych zalet obu materiałów, między innymi w kompozytach tytanowo-grafitowych [98] czy tytanowo-węglkowych [99].

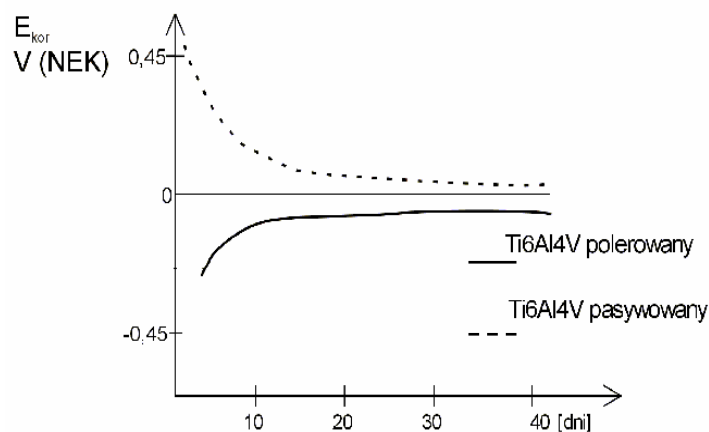
Samorzutne wydzielanie apatytu na anodowych warstwach tytanu po zanurzeniu w roztworach płynu fizjologicznego [100] oraz indukowanie wzrostu tkanki kostnej [16, 17, 101, 102] na powierzchniach tytanowych zapoczątkowały etap stosowania powłok hydroksyapatytowych [103-116]. W tym celu wzbogacano warstwę wierzchnią tytanu w wapń i fosfor metodami zol-żel [103, 104]. Analizowano wpływ obróbki powierzchniowej, chemicznej i cieplnej [105-112], napyłania strumieniowego [113, 114] i implantacji jonowej [115] na efektywność wydzielania hydroksyapatytu. Podejmowano także próby wprasowywania granulek hydroksyapatytu w warstwę powierzchniową tytanu [116].

Pozytywna odpowiedź tkanki na tworzywa tytanowe pokryte warstwami tlenku i hydroksyapatytu wyrażała się we wczesnych okresach implantowania wrastaniem kości [117-124] oraz dobrą adhezją granulocytów i fibroblastów [125-131]. Większa ilość wydzielonej tkanki kostnej, a także lepszy kontakt kości z tytanem anodowanym niż elektropolowanym [119-121], potwierdzały prawidłowy kierunek doskonalenia własności warstwy wierzchniej tych materiałów.

W okresie implantowania dłuższym jednak od 10 lat stwierdzano przypadki oblu-

zowania elementów tytanowych [132], rozpuszczania hydroksyapatytu [133] oraz resorpcję i demineralizację tkanki kostnej w obecności jonów tytanowych [134-136]. Zwrócono także uwagę na występowanie pomiędzy implantem tytanowym, a kością warstwy hydro-żelu [137]. Niepowodzenia te przywróciły zainteresowanie badaczy anodowaniem. Udoskonalone metody wytwarzania dwutlenku tytanu  $TiO_2$  [138-140] oraz poszukiwanie nowych sposobów pokrywania tytanu [141, 142] i jego stopów stopu  $Ti6Al7Nb$  [143] warstwami tlenkowymi, stały się niezwykle istotnym obszarem badań naukowych.

Istotnym mankamentem obróbki powierzchniowej tworzyw tytanowych jest niewspółmierność poniesionych nakładów do osiągniętych efektów doskonalenia własności użytkowych. Zabiegi uszlachetniania powierzchni tytanu nie wywierają tak znaczącego wpływu na wzrost odporności korozyjnej tego materiału, jaki notuje się w przypadku stali implantowej. Jak przedstawiono w literaturze [71, 144], po 25 dniach przechowywania w 0,9% roztworze NaCl próbki tytanu i stopu  $Ti6Al4V$  osiągają zbliżone wartości potencjału korozyjnego, niezależnie od sposobu obróbki warstwy powierzchniowej (rys. 1.3÷1.5). Z tego względu w normach ISO i ASTM [62, 63], jedynym rodzajem wymaganej obróbki stopów tytanu dla celów medycznych jest polerowanie na połysk lustrzany – pozostałe rodzaje obróbki powierzchniowej jak : polerowanie, pasywacja i anodowanie zaliczane są do zabiegów zalecanych. W wyniku ich zastosowania na powierzchni tytanu powstają warstwy tlenku tytanu  $TiO_2$ , zależnie od środowiska trwale w zakresie potencjału do 2 V [50], 6 V [71, 145, 146] lub 7,5 V [147]. Potencjał korozyjny tytanu  $E_{kor}$ , wynoszący w 0,9% roztworze NaCl o pH 7,4 około – 250 mV względem nasyconej elektrody kalomelowej (NEK), po zastosowaniu polerowania, pasywacji i anodowania wzrasta odpowiednio do –  $138 \pm 26$  mV, –  $104 \pm 23$  mV i  $+34 \pm 7$  mV [71]. Tytan po polerowaniu na połysk lustrzany wykazuje potencjał korozyjny o wartości  $E_{kor} = -50$  mV (NEK) [64-66, 145, 146].



Rys. 1.3. Kinetyka ustalania się potencjału korozyjnego stopu  $Ti6Al4V$  z różną obróbką powierzchniową, roztwór 0,9% NaCl, 310 K [35]

Wartości potencjału przebicia  $E_{przeb}$  warstw pasywnych tytanu i jego stopów w



roztworach chlorków (tab. 1.6) znacznie przewyższają odpowiednie wartości dla poleowanych stopów tytanu oraz innych pasywnych tworzyw metalicznych, także stali 316L (rys. 1.4). Wynika to z obecności na powierzchni anodowanych materiałów znacznie grubszej i jednorodnej warstwy tlenkowej, w porównaniu do warstwy pierwotnej, powstającej samorzutnie na powietrzu w trakcie polerowania.

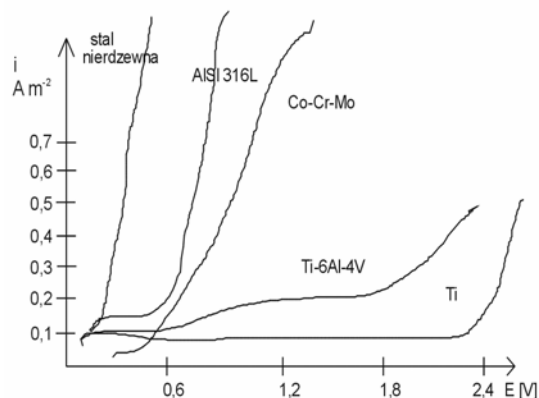
Grubość, chropowatość oraz topografia warstw tlenkowych stopów tytanowych, uzależnione są wyraźnie od rodzaju zastosowanej obróbki [50, 64, 71]. Towarzyszy temu jednak brak zróżnicowania składu chemicznego warstwy wierzchniej, co wyjaśnia występowanie niewielkiego zakresu wartości potencjałów korozyjnych materiałów tytanowych w roztworach chlorków [146, 147] (tab. 1.6).

Mimo wysokiej odporności tytanu na korozję w roztworach siarczanów i fosforanów o pH w zakresie 3-12 i temperaturze niższej od 66°C [147], po zanurzeniu w roztworach chlorków i płynów ustrojowych obserwowano na jego powierzchni zniszczenia charakterystyczne dla korozji wżerowej i szczelinowej [148].

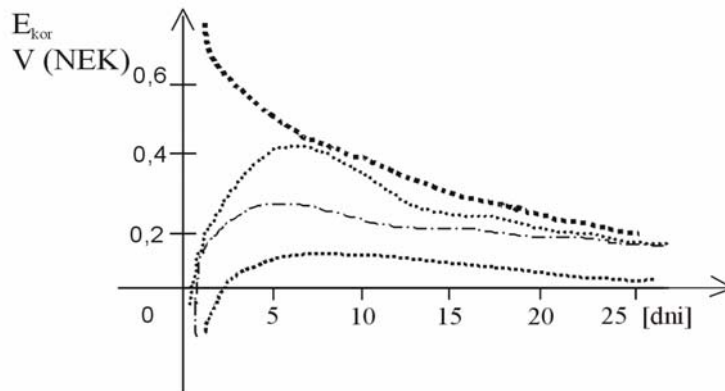
Tabela 1.6

Potencjały korozyjne  $E_{kor}$  i potencjały przebicia  $E_{przeb}$  wybranych metalowych materiałów implantowych

Materiał	Stan powierzchni	$E_{kor}$ mV [NEK]	$E_{przeb}$ mV [NEK]	Literatura
Stal implantowa 316 L	szlifowana	-180	+ 350	[22]
	elektropolerowana	-140 + 40	+200 + 300	[50]
316 LVM	pasywowana	-400 + 400	+130 + 1140	[64]
Tytan	polerowany	-130	2000 - 2400	[64, 65]
	pasywowany	-104 + 50	2200	[27]
	anodowany	+30 + 80 -520 + 200	2400 1000 - 9000	[50] [64]
Ti6Al4V	polerowana	-138	>5900	[27, 66]
	pasywowana	-540 + 260	1100 - 5850	[27, 33]
	anodowana	-106	>1900	[42]



Rys. 1.4. Krzywe polaryzacji anodowej metalicznych stopów implantowych [22, 26, 27, 33, 35, 37]



Rys. 1.5. Kinetyka ustalania się potencjału korozyjnego tytanu o różnej obróbce powierzchniowej w roztworze Ringiera, 298 K

- ..... polerowanie mechaniczne, 0,9% NaCl, 310 K [27],
- ··· polerowane mechaniczne, pasywacja w 30% HNO<sub>3</sub>, 60°C, 900 s, sterylizacja parą wodną [50],
- polerowane mechaniczne, gotowanie w 3,5% NaCl, 1800 s, sterylizacja parą wodną [50],
- ..... polerowane mechaniczne, pasywacja w 30% HNO<sub>3</sub>, niesterylizowane [71].

Zainicjowanie korozji szczelinowej [149] następuje w ciasnej (szerokość  $< 1,5 \times 10^{-3}$  cm) i głębokiej (długość  $> 1$  cm) szczelinie pomiędzy elementami z tworzyw organicznych i tytanu lub w nieco szerszej (szerokość  $> 1 \times 10^{-3}$  cm) przy łączonych elementach tytanowych, po zanurzeniu ich w środowiskach zawierających jony Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (o stężeniach od 100 ppm do 1000 ppm) oraz rozpuszczony tlen (już o stężeniu 10 ppm).

W rozwoju korozji szczelinowej obserwowano działanie katalityczne śladów ścierniwa i innych materiałów używanych w obróbce powierzchniowej oraz działanie inhibujące niewielkich ilości związków metali przejściowych, w tym zwłaszcza ich tlenków [149].

W świetle przedstawionego przeglądu metod uszlachetniania stopów tytanu pod kątem medycznym wynika, że zalecane przez normy [62, 63] wykończenie powierzchni elementów z tytanu i jego implantowych stopów przez polerowanie na połysk lustrzany jest niekorzystne z uwagi na geometryczne uwarunkowania rozwoju korozji szczelinowej.

## 2. FORMOWANIE WARSTWY ANODOWEJ NA METALACH I STOPACH

Anodowanie stopów metali stanowi aktualny przedmiot intensywnych badań z uwagi na wielorakie i unikalne zastosowania warstw tlenkowych we współczesnej technice [150, 151].

Zapoczątkowane przez Gunterschulze i Betza [152], Cabrera i Mott'a [153], Younga [154], Vettera [155, 156] i Wagnera [157], a następnie kontynuowane przez wielu innych autorów [5-8, 158-166], badania nad elektrochemicznym utlenianiem metali dały spójny pogląd na kinetykę i mechanizm wytwarzania oraz strukturę warstw tlenkowych na metalach. Dotyczy to zwłaszcza samorzutnie pasujących się czystych metali: aluminium [167-169], niobu [170-173], tantalu [174-176], hafnu [177-179] oraz tytanu [180-189].

Metody anodowania, charakteryzujące się szerokim zakresem parametrów polaryzacji, różnorodnością stosowanych elektrolitów oraz sposobów przygotowania powierzchni metali, dają w efekcie warstwy różniące się grubością, budową krystaliczną, stechiometrią, właściwościami dielektrycznymi i mechanicznymi. Sytuacja ta oraz często obserwowany synergizm czynników anodowania sprawiają, że stan wiedzy na temat utleniania stopów metali [190-197] jest ciągle niepełny, a przewidywanie efektów obróbki bardzo trudne.

### 2.1. Oddziaływanie pola elektrycznego

#### 2.1.1. Anodowanie metali

Anodowanie jest procesem wytwarzania warstw pasywnych, najczęściej tlenkowych, na powierzchni metali i stopów w roztworach wodnych elektrolitów przy oddziaływaniu pola elektrycznego. Siłą napędową i główny czynnik wpływający na szybkość formowania warstwy anodowej stanowi pole elektryczne  $H$ , o natężeniu odpowiednio wysokim do pokonania barier dyfuzji i migracji jonów w warstwie tlenkowej. Pod wpływem pola elektrycznego, przy potencjale anodowym względem potencjału równowagowego wytwarzania składników warstwy anodowej (przy nadpotencjale  $\eta$ ), jony metali przekraczają granicę fazową metal/warstwa, transportowane są poprzez warstwę ku granicy z elektrolitem. Towarzyszy temu przeciwnie skierowany ruch jonów tlenkowych i składników elektrolitu w kierunku anodowanego metali.

Oddziaływanie pola elektrycznego powoduje w pierwszej kolejności pokonanie bariery energetycznej  $\phi$  związanej z aktywacją dyfuzji jonów z fazy metalicznej do tlenkowej. Następnie pod wpływem pola elektrycznego odbywa się migracja jonów przez warstwę tlenkową z jednej do drugiej pozycji międzywęzłowej ku granicy tlenku z elektrolitem [154, 159]. Wysoka wartość  $\phi$  oraz niskie przewodnictwo elektryczne

warstwy sprawiają, że transport jonów w trakcie anodowania wymaga pola elektrycznego o natężeniu  $10^6$ – $10^8$  V cm<sup>-1</sup>. W takich warunkach pole elektryczne, kształtując odpowiedni rozkład potencjałów na granicach fazowych: metal/tlenek, tlenek/elektrolit i na grubości warstwy tlenkowej, determinuje szybkość procesu formowania tlenku [154, 157, 163, 165].

W polu elektrycznym o wysokim natężeniu  $H > 10^6$  V cm<sup>-1</sup>, według powszechnie przyjętego modelu Gunterschulze-Betza [152] dla reakcji utleniania metalu



gęstość prądu utleniania metalu wyrażona jest równaniem

$$i = i_o \exp [-(\varphi - Hqs)/kT], \quad (2)$$

w którym:

- $i_o$  – gęstość prądu wymiany, [A m<sup>-2</sup>],
- $H$  – natężenie pola elektrycznego, [V m<sup>-1</sup>],
- $\varphi$  – energia aktywacji dyfuzji jonów, [J],
- $s$  – długość skoku jonów w przestrzeni międzywęzłowej, [m],
- $q$  – ładunek jonu, [C],
- $k$  – stała Boltzmana,  $k = 1,38054 \cdot 10^{-23}$  [J K<sup>-1</sup>],
- $T$  – temperatura, [K].

W postaci uproszczonej równanie to przyjmuje postać:

$$i = i_o \exp (\beta H) \quad (3)$$

w której  $\beta$  oznacza stałą charakteryzującą anodowany metal.

Według równania (3), w miarę wzrostu grubości warstwy następuje spadek natężenia pola elektrycznego i maleje odpowiadająca mu gęstość prądu utleniania metalu. Z tego powodu eksperymentalne potwierdzenie równania (3) odbywać się może tylko w warunkach wymuszenia np. stałej gęstości prądu anodowego  $i$  [150, 164]. W równaniu (3), stałej gęstości prądu  $i$  odpowiada stałe pole elektryczne  $H$ , którego natężenie określone jest spadkiem potencjału elektrycznego  $E$  na grubości warstwy anodowej  $x$ , ( $dE/dx$ ). Po przekształceniu równania (3), szybkość narastania potencjału  $dE/dt$  można przedstawić za pomocą zależności proporcjonalnej do wzrostu grubości warstwy  $dx/dt$

$$(dE/dt)_i = \beta^{-1} [\ln(i/i_o)] (dx/dt)_i, \quad (4)$$

gdzie:

- $x$  – grubość warstwy anodowej, [nm],
- $dE/dt$  – szybkość wzrostu potencjału [V s<sup>-1</sup>],
- $d$
- $dx/dt$  – szybkość wzrostu grubości warstwy [nm s<sup>-1</sup>].

Przy zastosowaniu prądu anodowego o stałej wartości, wyrażona równaniem (4) liniowa zależność pomiędzy szybkością wzrostu potencjału  $dE/dt$ , a szybkością wzrostu grubości warstwy  $dx/dt$ , występuje tylko w warunkach szczególnych. Odpowiadają one maksymalnej wydajności prądowej procesu formowania warstwy tlenkowej na etapach poprzedzających stan ustalony anodowanego metalu. Po jego osiągnięciu grubość war-

stwy anodowej jest stała, a oddziaływanie pola elektrycznego powodujące przyrost grubości warstwy kompensowane jest roztwarzaniem tlenku w elektrolicie [198].

Każde odchylenie od liniowego przebiegu zmian potencjału w czasie,  $dE/dt$ , wskazuje na udział innych procesów towarzyszących anodowaniu [163-165]. W stanie nieustalonym anodowania, poza procesami wzrostu warstwy tlenkowej z szybkością  $i_{utl}$  i jej roztwarzania z szybkością  $i_{roz}$ , występują także [150]:

- 1) wydzielanie gazowego tlenu lub wodoru,  $i_{redox}$ ,
- 2) wbudowywanie składników elektrolitu do warstwy,  $i_{wbud}$ ,
- 3) redukcja tlenków warstwy,  $i_{red}$ ,
- 4) przemiany fazowe w warstwie tlenkowej,  $i_{faz}$ ,
- 5) pojemnościowe ładowanie warstwy,  $i_C$ .

Powyższe procesy, których występowanie uzależnione jest głównie od wartości natężenia pola elektrycznego, wpływają na przebiegi zmian gęstości prądu anodowego lub potencjału podczas anodowania metali i stopów. Występowanie wymienionych procesów przejawia się jednak na różnych etapach anodowania, co znacznie utrudnia dokonanie bilansu całkowitego prądu anodowania  $i_a$ :

$$i_a = i_{utl} + i_{rozp} + i_{redox} + i_{wbud} + i_{red} + i_{faz} + i_C \quad (5)$$

W rezultacie, w bilansie prądowym nie zawsze uwzględniane są wszystkie jego składniki, określające wydajność prądową anodowania. Maksymalną, niemal 100% wydajność prądową przypisuje się tylko początkowym etapom anodowania tytanu [180-182, 204, 205], do momentu osiągnięcia potencjałów nie przekraczających 3V (NEK) [206]. Przy wyższych potencjałach (np.  $> 20$  V), gdy wytwarzaniu warstw porowatych na tytanie towarzyszy wydzielanie tlenu, wydajność prądowa znacznie spada, nawet do około 60 % [204]. Poza wydzielaniem tlenu, uwzględnić należy także procesy roztwarzania tlenków w elektrolicie. Ich udział w bilansie prądowym uzależniony jest nie tylko od wartości natężenia pola elektrycznego, ale także od rodzaju i stężenia elektrolitu [202]. Jak ustalono, prąd roztwarzania metalu podczas anodowania tytanu w 0,5 M roztworze  $H_2SO_4$ , przy potencjałach  $\eta < 3$  V, wynosi zaledwie  $2,1 \times 10^{-6}$  A  $cm^{-2}$  [184], natomiast podczas anodowania stopu tytanu w roztworach  $H_3PO_4$  o pH od 1 do 5, przy potencjałach  $\eta < 5$  V nie przekracza 7% całkowitego prądu anodowego [187].

Występowanie reakcji ubocznych sprawia, że niezależnie od programu polaryzacji [150, 202], zamiast liniowej zależności (4) pomiędzy szybkością wzrostu potencjału  $(dE/dt)_i$  (lub odpowiednio  $di/dt$  oraz  $dE/dt$ ), a szybkością wzrostu grubości warstwy  $dx/dt$ , stosowana jest zależność wykładnicza

$$(dE/dt)_i = a i^b \quad (6)$$

w której  $a$  i  $b$  to wartości empiryczne, charakterystyczne dla warunków anodowania. Zależność (6) potwierdzono empirycznie podczas galwanostatycznego, potencjostaticznego i potencjodynamicznego anodowania kilku czystych metali: Al [167-169], Nb [170-174], Ta [175, 176], Hf [177, 178] oraz Ti [7, 8, 184, 185] i jego stopie [195].

Przy założeniu 100% wydajności prądowej szybkość narastania warstwy anodowej na czystych metalach  $\frac{dx}{dt}$  może być wyznaczona na podstawie równania [150]:

$$dx/dt = M i/n \rho F \quad (7)$$

w którym:

- $i_a$  – gęstość prądu anodowego, [A m<sup>-2</sup>],
- $M$  – masa molowa składnika warstwy anodowej [g mol<sup>-1</sup>],
- $\rho$  – gęstość składnika warstwy anodowej [g m<sup>-3</sup>],
- $n$  – liczba elektronów,
- $F$  – stała Faradaya [C].

Do wyznaczenia grubości warstwy tlenkowej  $x$  można również wykorzystać równanie [150]

$$x = A (E - E_{Me/MeO}) \quad (8)$$

w którym:

- $(E - E_{Me/MeO})$  – nadpotencjał anodowania  $\eta$ , [V],
- $E_{Me/MeO}$  – potencjał równowagowy układu metal/tlenek, [V],
- $k$  – współczynnik anodowania,  $dx/dE$  [nm V<sup>-1</sup>].

Współczynnik  $k$ , wyrażający przyrost grubości warstwy na jednostkę potencjału, jest najczęściej wykorzystywaną wielkością w charakterystyce anodowanych metali. Jego wartość zależy jednak od szybkości polaryzacji i czasu anodowania [150].

W stanie ustalonym, przy równowadze strumieni przemieszczających się jonów na granicach faz, formowanie warstwy anodowej opisuje bardziej uniwersalne równanie [161, 162, 182-186]

$$i = i_o [\exp(\alpha s F H / RT) - \exp\{-(1-\alpha) s F H / RT\}] \quad (9)$$

w którym:

- $\alpha$  – współczynnik przejścia.

Na podstawie tego równania przy niskich natężeniach pola elektrycznego, gdy  $H < 10^5$  Vcm<sup>-1</sup>, szybkość wzrostu warstwy anodowej opisuje równanie paraboliczne [161]

$$i = i_o \alpha F \eta / R T x \quad (10)$$

a przy wysokich natężeniach pola, gdy  $H > 10^6$  Vcm<sup>-1</sup>, wzrost warstwy wyraża równanie logarytmiczne [161]

$$\ln i/i_o = \alpha s F \eta / R T x \quad (11)$$

Stymulujący procesy transportu jonów wpływ pola elektrycznego wyraża się bezpośrednio rozkładem stężeń jonów na granicy tlenek/elektrolit [150, 162] oraz współczynnikiem anodowania  $k$ ,  $dx/dE$  [150]. Rozkład stężeń jonów na granicy fazowej pozostaje w ścisłym związku z charakterem chemicznym elektrolitu, natomiast współczynnik anodowania  $k$ ,  $dx/dE$ , odzwierciedla warunki przewodzenia jonów w fazie tlenkowej i determinuje wartość nadpotencjału grubość warstw anodowych.

W wyniku anodowania grubość naturalnych warstw tlenkowych na tytanie, wynosząca zazwyczaj od 1 do 5 nm [165], wzrasta o wartości zależne od nadpotencjału i czasu anodowania. Współczynnik anodowania większości metali mieści się w zakresie od 1 do 4 nmV<sup>-1</sup> [207]. Dla tytanu współczynnik ten wynosi 1,4 nmV<sup>-1</sup> przy nadpotencja-

łach nie przekraczających 10 V [185], wzrasta do 2,5 nm V<sup>-1</sup> przy potencjałach 60 V [208], osiągając wartość 7 nmV<sup>-1</sup> w 1 M roztworze NaOH [209].

Pole elektryczne jest dominującym czynnikiem anodowania wpływającym na:

- stechiometrię tlenków warstwy [150, 181, 182, 190-192, 205],
- strukturę fazową [190-192],
- topografię i strukturę warstw [150, 179, 192, 196, 200,]
- właściwości półprzewodnikowe [7, 150, 188, 206, 210, 211],
- barwę warstwy anodowej [205],
- odporność na korozję w specyficznych środowiskach np. w roztworach chlorków [181, 182]
- przydatność anodowanych elementów do celów biomedycznych [71-73, 140, 196]
- trwałość warstw anodowych [187].

Tlenkowe warstwy powierzchniowe na wielu metalach, np. na miedzi [165] zawierają tlenki o wzrastającej wartościowości od rdzenia metalu do granicy z elektrolitem, a zmiana stechiometrii tlenków ma charakter ciągły. W powierzchniowej warstwie anodowej tytanu dominuje TiO<sub>2</sub> w postaci rutylu [182], ale w sąsiedztwie granicy fazowej z metalem obecne są tlenki Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i TiO. Regułą jest, że w warstwach anodowych przeważają tlenki o składzie nie stechiometrycznym, wykazującym nadmiar jonów metalu w stosunku do jonów tlenu [182, 212].

Potencjał anodowania wywiera także wpływ na strukturę krystaliczną warstw anodowych. Wyższe szybkości anodowania sprzyjają powstawaniu warstw amorficznych zawierających duże ilości (od 10<sup>19</sup> do 10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup>) defektów o charakterze donorowo-akceptorowym [213], kształtujących typ półprzewodnictwa warstw. Powyżej potencjału 7,5 V (NEK) [181] warstwy amorficzne ulegają krystalizacji. W wyniku anodowania w niewielkim stopniu zmienia się natomiast chropowatość: stosunki powierzchni efektywnej do rzeczywistej równe są odpowiednio (1/(1+1×10<sup>-4</sup>), 1/(1+2,8×10<sup>-4</sup>), 1/(1+2,4×10<sup>-4</sup>) dla warstw polerowanych, oraz cienkich i grubych warstw anodowych na stopie Ti6Al4V [196].

### 2.1.2. Anodowanie stopów

Analiza procesów anodowania stopów metali [158-161, 190-197, 214-228] 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 [158].

Anodowanie stopów, podobnie jak czystych metali, wymaga zastosowania nadpotencjału anodowego, czyli dodatniego potencjału względem równowagowego potencjału formowania warstwy anodowej stopu [159]. Nadpotencjał zależy od składu stopu, ale także od składu warstwy powierzchniowej, który wynika z selektywnego roztwarzania tlenków w elektrolicie [160]. 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 równo-

wagowego dla bardziej szlachetnego składnika stopu, np. stal nierdzewna ulega pasywacji przy nadpotencjale przewyższającym potencjał równowagowy układu chrom/tlenek chromu [161]. Także ilorazy stałych szybkości utleniania poszczególnych składników stopu do sum stałych szybkości utleniania wszystkich składników nie odpowiadają zazwyczaj ułomkom 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 [190-193]. 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.

Gdy szybkość anodowania stopu opisana jest ogólnym równaniem [159, 160]:

$$i_a = \frac{\sum(n_i F y_i)}{\sum(y_i/k_i)} \quad (12)$$

wtedy  $y_i$  odpowiadają ułomkom molowym,  $n_i$  liczbom wymienionych elektronów, a  $k_i$  stałym szybkości transportu odpowiednich składników w różnych częściach układu stop/metal/elektrolit. W stanie ustalonym szybkości roztwarzania każdego z komponentów stopu są równe szybkościom ich transportu w warstwie, przez granicę fazową stopu z tlenkiem i w stopie. Grubość warstwy tlenkowej stopu w stanie ustalonym wynika więc ze zrównoważenia odpowiednich szybkości transportu jonów składników stopowych z szybkościami roztwarzania ich tlenków w elektrolicie. Stała w czasie grubość warstwy anodowej stopu w stanie ustalonym zależy od :

- nadpotencjału anodowania,
- składu chemicznego warstwy tlenkowej,
- składu elektrolitu.

Równocześnie, przy stałej grubości warstwy, a więc nie zmieniającej się w czasie ilości tlenu, nośnikami prądu elektrycznego stają się kationy. Z tego wynika, że ułamki molowe przedstawione za pomocą poniższego równania

$$y_i^s = y_i/k_i / \sum(y_i/k_i) \quad (13)$$

gdzie  $y_i^s$  – ułamek molowy i-tego składnika stopu przy granicy warstwy tlenków z elektrolitem, odpowiadają jedynie ułomkom molowym kationów. Tym samym jakościowo-ilościowy skład stopów posiada kluczowe znaczenie w kształtowaniu równowagi dynamicznej na granicy fazowej z elektrolitem.

W stanie ustalonym szybkość transportu jonu  $i$  wewnątrz cienkich warstw tlenkowych na stopach opisuje równanie [161]

$$i_a = (n_i F D_i y_i^f / s_i V_{mol}) \exp \alpha_i n_i s_i F \Delta\phi / RTx \quad (14)$$

gdzie:

- $D_i$  – współczynnik dyfuzji składnika  $i$ ,
- $y_i^f$  – ułamek molowy kationów w warstwie tlenkowej,
- $s_i$  – długość skoku jonu  $i$ ,
- $V_{mol}$  – objętość molowa składnika warstwy tlenkowej,
- $\alpha_i$  – współczynnik przejścia dla  $i$ -tego składnika stopu,



- $\Delta\phi$  – różnica potencjału elektrycznego na grubości filmu,  
 $x$  – grubość filmu.

Ogólna teoria, uwzględniająca wpływ wszystkich wymienionych wcześniej czynników w procesie anodowania stopów jak dotychczas nie istnieje. Na podstawie intensywnych badań właściwości warstw anodowych [228-244] ustalono natomiast, że podobnie do amorficznych tlenków  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  na czystych metalach, anodowa warstwa na stopach tych metali wzrasta równocześnie przy obu granicach przez migrację anionów i kationów [228-230, 237]. Liczne prace Thompsona i wsp. [228-231, 236], prowadzone z wykorzystaniem markerów, świadczą, że 35÷38% warstwy anodowej powstaje od strony elektrolitu na skutek migracji kationów, pozostała część warstwy to efekt migracji anionów tlenkowych w kierunku granicy metalu z warstwą anodową.

Na stopach wytwarzana jest także charakterystyczna dwu-warstwa, wzbogacona na obu granicach fazowych odpowiednio w pierwiastki stopowe lub w składniki elektrolitu [240]. 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  $\text{Zr}^{4+}$  [231] i molibdenu  $\text{Mo}^{6+}$  [236], migrują wolniej natomiast jony  $\text{Al}^{3+}$  [237] szybciej w porównaniu do jonów własnych w stopach tytanu, dla których liczba przeniesienia w warstwie  $\text{TiO}_2$  wynosi 0,35-0,38 [228, 232]. Z kolei jony litu  $\text{Li}^+$  migrują ośmiokrotnie szybciej, a jony magnezu dwukrotnie szybciej od jonów  $\text{Al}^{3+}$  stopach Al-Li [223] oraz Al-Mg [224]. Różnice w szybkościach migracji tłumaczy się odmiennym powinowactwem do tlenu [223, 224].

Jony elektrolitu po wbudowaniu do warstwy także migrują, ale w różnych kierunkach i niższymi szybkościami: molibdenowe [236] na zewnątrz, fosforanowe [237, 240, 241, 243], oksoboranowe [242] 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 [230].

Jony elektrolitu, wbudowane do zewnętrznej części warstwy mogą stabilizować jej amorficzną strukturę lub sprzyjać krystalizacji składników warstwy [231, 235]. 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 [236].

## 2.2. Oddziaływanie elektrolitu

### 2.2.1. Rola elektrolitu w procesie anodowania metali

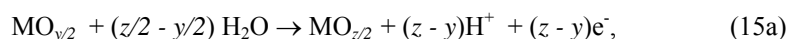
W porównaniu z polem elektrycznym elektrolit wywiera słabsze oddziaływanie na strukturę i właściwości warstwy anodowej [162, 179, 181-183, 205]. Wynika to z zasadniczej roli wody jako źródła tlenu w anodowaniu metali i stopów [5, 7, 9, 150,

214]. Zależnie od stężenia woda może spełniać rolę czynnika stymulującego lub inhibującego procesy anodowania metali w wodnych roztworach kwasów nieorganicznych, przede wszystkim  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , z dodatkami  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  i  $\text{H}_3\text{BO}_3$  [9-11, 171, 173, 177]. W charakterze elektrolitów stosowane są także roztwory wodno-organiczne, np. zawierające alkohole, dimetyloformamid [10, 215-220] oraz kwas octowy [10, 167]. Decydujące znaczenie wody potwierdzają rezultaty anodowania w mediach bezwodnych, w których już niewielki dodatek wody (1% wag.) wystarcza do zainicjowania procesu utleniania metalu [221]. Coraz częściej tytan anodowany jest także w roztworach alkalicznych [190, 222-225], a ostatnie prace wskazują na stymulację tworzenia apatytu i wbudowywania tkanki kostnej do warstwy anodowej, formowanej w alkaliach [112].

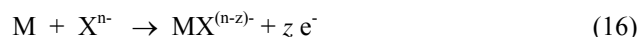
Przyjmuje się [6, 150, 215], że elektrochemiczne utlenianie metali zachodzi w rozcieńczonych roztworach elektrolitów według ogólnej reakcji :



przechodzącej niekiedy przez etap pośredni :



natomiast w stężonych roztworach elektrolitów według reakcji :



Już wcześniej Hoar [6], a następnie Heusler [161] i Schwabe [163], podkreślali zasadniczy wpływ stężenia elektrolitu, przejawiający się w kinetyce i mechanizmie anodowania poprzez stosunki molowe wody i jonów adsorbowanych na powierzchni metalu. Niezwykle istotną rolę źródła tlenu w procesach „wodnej” oraz „solnej” pasywacji żelaza, niklu oraz chromu w metanolowych roztworach elektrolitów przedstawiono obszernie w pracach Banasia i wsp. [215-220]. W opinii cytowanych autorów warunkiem koniecznym przy formowaniu warstw tlenkowych w procesach pasywacji metali jest zapewnienie wystarczającej ilości swobodnych cząsteczek wody w roztworze elektrolitu [217, 218]. Wielkość ta zależy od rodzaju elektrolitu i jego stężenia. Np. żelazo ulega pasywacji tylko w elektrolicie, w którym stosunek stężeń molowych jonów wodorowych i wody jest mniejszy niż  $\frac{1}{4}$ .

Na strukturę granicy fazowej elektrolitu z tlenkiem wpływa także obecność jonów wodorotlenowych  $\text{OH}^-$  [6, 7, 201, 221], choć ich rola jest w dalszym ciągu kontrowersyjna. Według niektórych badaczy [7, 201] pole elektryczne powoduje zmianę lokalnego stężenia jonów przy granicy z elektrolitem, wyrażające się tylko zmianą pH. Inni autorzy [179, 208, 226] utrzymują, że pH wpływa także na relacje ilościowe pomiędzy szybkościami formowania i roztwarzania warstwy tlenkowej. W roztworach mocnych elektrolitów, zdaniem Allarda i Heuslera [208], najwyższa wydajność prądowa anodowania odpowiada takiemu pH elektrolitu, które zapewnia maksymalne szybkości transportu jonów tlenkowych i jonów metalu w warstwie tlenkowej. W przypadku większości metali takie szybkości notowano w roztworach o pH 6-8 [221], dla tytanu w roztworze o pH 6,3 [208], niezależnie od rodzaju elektrolitu.

Analizując wpływ jonów wodorotlenkowych nie można pominąć oddziaływania innych anionów, jak wcześniej wspomniano często konkurencyjnie uczestniczących w procesie anodowania. Prace Besame i White'a [227], wskazują np. na uprzywilejo-

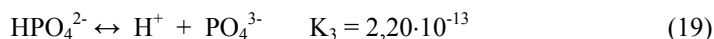
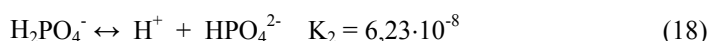
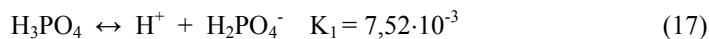
wanie jonów  $\text{Br}^-$  względem innych halogenków, wyrażające się ich znaczącą adsorpcją na powierzchni warstwy tlenkowej tytanu. W takim przypadku transport anionów elektrolitu w kierunku metalu i ich obecność na granicy fazowej z tlenkiem determinują według Heuslera [161] ich późniejsze wbudowanie do warstwy anodowej. Aniony elektrolitów wykazują jednak zróżnicowane zachowanie pod wpływem pola elektrycznego [161, 172]. Niektóre z nich, np.  $\text{NO}_3^-$  są niepodatne na oddziaływanie pola, podczas gdy inne jak oksoborany i fosforany [159, 172, 240-243], po przekroczeniu granicy faz tlenek/elektrolit przemieszczają się w kierunku rdzenia metalu, a po wbudowaniu do warstwy zmieniają jej właściwości dielektryczne [206, 245]. Ostatnie badania nad anodowaniem niobu [214], tantalum [226], oraz hafnu [177] wskazują, że właśnie wbudowaniu anionów do warstwy tlenkowej przypisać należy związany ze zmianą stężenia elektrolitu przyrost potencjału w czasie ( $dE/dt$  lub  $dE/iddt$ ), obserwowany podczas galwanostaticznego anodowania tych metali.

W zagadnieniach związanych z rolą elektrolitu nie można pomijać także udziału pierwotnej warstwy tlenkowej, powstającej na metalach pasywnujących się samorzutnie na powietrzu. Zaadsorbowane w niej jony  $\text{OH}^-$  wraz z anionami elektrolitu mogą przyspieszać anodowe roztwarzanie metalu [221]. W modelu przedstawionym przez Agladze dla elektrolitów alkalicznych [245] możliwość roztwarzania metalu poprzez stadium tworzenia kompleksów z anionami jest mniej prawdopodobna z uwagi na wyższą aktywność kompleksów utworzonych przez grupy  $\text{OH}^-$ . W efekcie stymulacja reakcji anodowych przez aniony elektrolitu jest bardziej efektywna przy niskich wartościach pH, wyższych stężeniach anionów i wyższych potencjałach anodowych.

### 2.2.2. Kwas fosforowy w charakterze elektrolitu anodowania

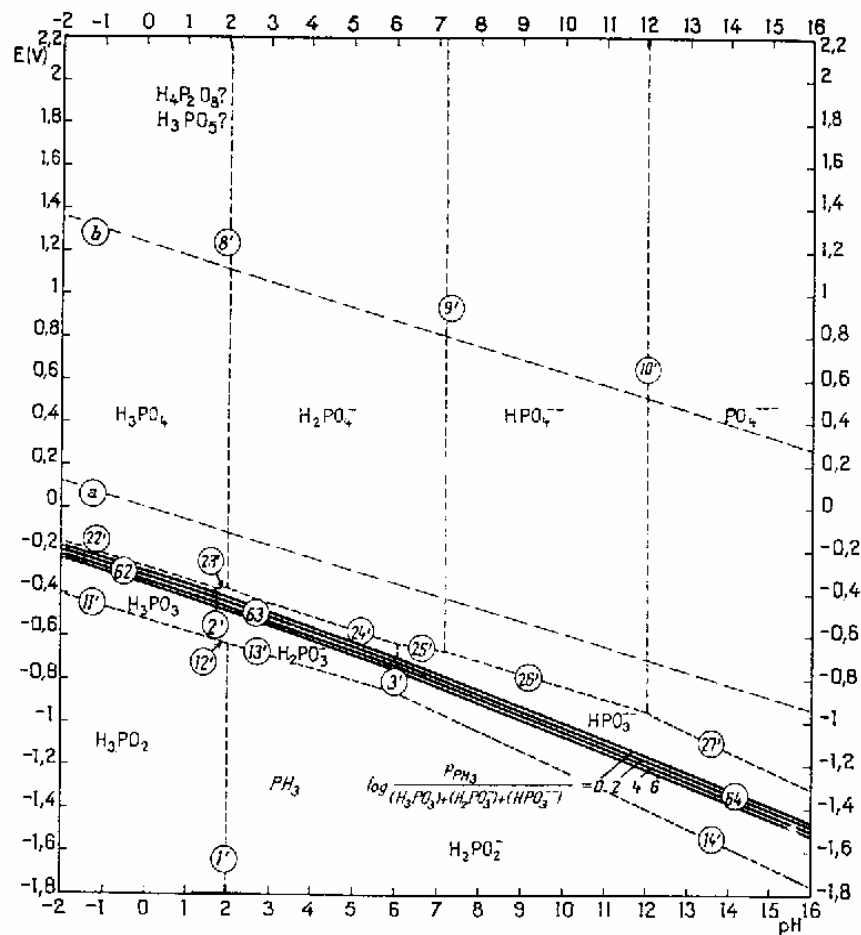
Kwas fosforowy jest szczególnym elektrolitem, o znaczącej zależności właściwości fizykochemicznych od stężenia [246, 247].

Na skutek dużych różnic w wartościach stałych dysocjacji słabego kwasu ortofosforowego  $\text{H}_3\text{PO}_4$



tylko niewielka liczba jonów  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ulega dalszej dysocjacji, co sprawia, że kwas ortofosforowy zachowuje się jak mieszanina trzech kwasów jedno-protonowych, dla których procesy zobojętniania na poszczególnych etapach dysocjacji zachodzą niezależnie.

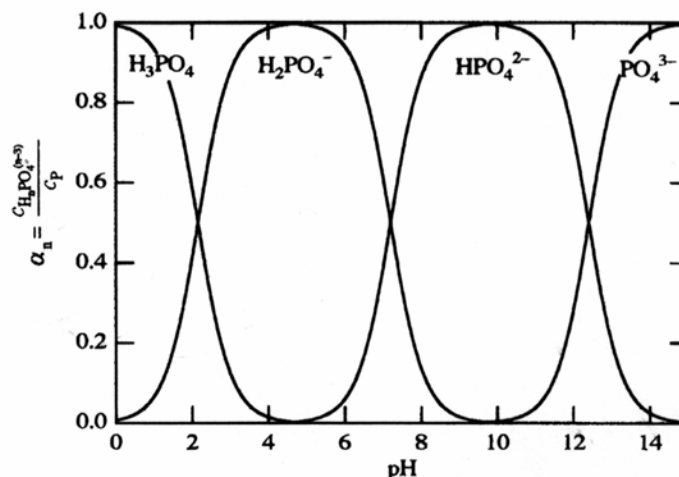
Jak ustalono na podstawie pomiarów [64], roztworom  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o stężeniach od 0,5 M do 4 M odpowiadają wartości pH w zakresie od 1,22 do 0,18. Produktami dysocjacji wodnych roztworów czystego kwasu ortofosforowego  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , w tym zakresie pH, są głównie jony wodorowe i aniony  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  [248] (rys. 2.1). W roztworach o umiarkowanych stężeniach występują jony fosforanowe o ogólnym wzorze  $\text{H}_x\text{PO}_4^{(3-x)-}$  ( $x = 1, 2$ ), natomiast obecności anionów  $\text{PO}_4^{3-}$  można spodziewać się jedynie w roztworach o wysokim pH [247-249].



Rys. 2.1. Diagram potencjał-pH dla układu fosfor-woda w temp 298K [248]

Na wykresie potencjał-pH dla układu P-H<sub>2</sub>O (rys. 2.1), przy niskich wartościach pH i w zakresie ujemnych potencjałów, zwraca uwagę obszar termodynamicznej trwałości dwóch innych kwasów: fosforowego (I) H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> oraz fosforowego (III) H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>.

Najnowsze źródła [249] podają zależność udziałów molowych poszczególnych rodzajów jonów fosforanowych w funkcji pH, wyznaczoną w oparciu o termodynamiczne stałe równowagi. Jak wynika z rys. 2.2, roztwór H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> o pH < 2 oprócz niezdysocjowanych cząsteczek H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> może zawierać także jony H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, których obecności nie przewiduje się w oparciu o diagram Pourbaix (rys. 2.1). Cytowani autorzy [249] wskazują również na ujemny współczynnik szybkości korozji wyrażony ilorazem  $(-\Delta m/\Delta t)/dpH = -0,5$  w roztworach H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> o pH < 5. Zastosowanie stężonego (85% mas.) roztworu H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> do anodowania tantalu [250] wpływa na zdecydowaną zmianę właściwości dielektrycznych warstwy anodowej po wbudowaniu fosforanów.



Rys. 2.2. Wpływ pH na udział molowy różnych postaci jonów fosforanowych w roztworach  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [249]

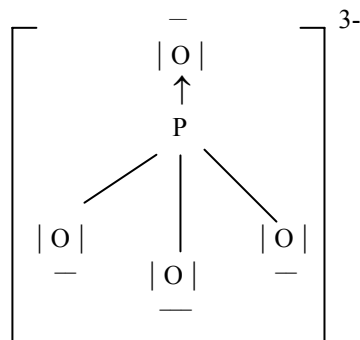
Specyfiką fosforanów i ich roztworów wodnych jest duża ilość połączeń wodorowych [246, 251]. Wiązania wodorowe występują niemal we wszystkich fosforanach zawierających grupy wodorotlenkowe lub cząsteczki wody oraz w połączeniach typu  $\text{P-O-H-O-P}$  lub  $\text{POOH-PO(OH)}_2$ . Grupa  $\text{P-OH}$  spełnia wtedy rolę donora, a grupa  $\text{P=O}$  rolę akceptora wiązania wodorowego.

Na podstawie dotychczasowych badań [251] ustalono, że długości wiązań  $\text{P=O}$  oraz  $\text{P-OH}$  w dwuwodorofosforanach (np.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) wynoszą odpowiednio 1,51 Å oraz 1,55-1,58 Å. Długości wiązań  $\text{P-O}$  w  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oraz w  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  wynoszą odpowiednio 1,52 Å i 1,49 Å, a  $\text{P-OH}$  - 1,57 Å i 1,56 Å, co oznacza niewielkie skrócenie wiązań w półhydracie. Wiązania wodorowe są natomiast dłuższe (około 2,50 Å), a w warstwach krystalicznego  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ich długości wynoszą nawet 2,84 Å [251]. W wodnych roztworach kwasu fosforowego występują ponadto liczne powiązania pomiędzy tetraedrami  $\text{PO(OH)}_3$ , a cząsteczkami wody. Dane literaturowe [246] nie potwierdzają obecności w ortofosforanach połączeń wodorowych typu:  $\text{P-H-O-H-P}$ , natomiast takie ugrupowania istnieją we wspomnianych wcześniej kwasach fosforowych (III)  $\text{H}_3\text{PO}_3$  i (I)  $\text{H}_3\text{PO}_2$ .

Atom fosforu w jonie fosforanowym  $\text{PO}_4^{3-}$  wpisany jest przestrzennie w strukturę tetraedru [246].

Tetraedryczną budowę jonu fosforanowego  $\text{PO}_4^{3-}$ , z czterema atomami tlenu wokół centralnego atomu fosforu, pod względem geometrycznym można porównać do budowy innych jonów o ogólnej strukturze  $\text{XO}_4^{n-}$ , takich jak  $\text{AlO}_4^{5-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$  i  $\text{ClO}_4^-$ . Wymienionym jonom brak jednak zasadniczej cechy wyróżniającej fosforany, a mianowicie obecności „dziur” w sieci krystalicznej. Cecha ta stanowi jedną z najbardziej interesujących właściwości struktury fosforanów (orto-, skondensowanych lub podstawionych). Właściwość tworzenia „dziur” wynika ze znacznej podatności

ści strukturalnej tetraedrów fosforanowych  $\text{PO}_4^{3-}$  do tworzenia skondensowanych anionów i stabilnych sieci krystalicznych z kationowymi poliedrami typu  $\text{MO}_n$ . Takimi strukturami charakteryzuje się wiele krystalicznych fosforanów posiadających połączenia naroży tetraedrów  $\text{PO}_4^{3-}$  z oktaedrami  $\text{MO}_6$ , w których  $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Zr}$  i  $\text{Ti}$  [246].



W sieci krystalicznej fosforanów wyróżnić można „dziury” małe, oraz większe o średnicy  $\geq 10 \text{ \AA}$ . Te pierwsze, odpowiadające pojedynczym atomom lub wakansom jonowym, wynikają z anionowego i kationowego podstawienia. Dziury większe obejmują z kolei:

1. struktury warstwowe, tunele oraz wnęki izolowane,
2. atomy o zredukowanym stanie walencyjnym
3. tetraedry  $\text{PO}_4^{3-}$  skondensowane w jony  $\text{P}_2\text{O}_7^-$  lub  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ , spełniające rolę ligandów atomu metalu  $\text{M}$ .

Zróżnicowana struktura fosforanów obejmuje przestrzenie otwarte ku powierzchni kryształu (warstwy i tunele), w których możliwy jest transport cząsteczek lub jonów poza sieć krystaliczną. Struktura fosforanów obejmuje także przestrzenie zamknięte, w których mogą znajdować się przechwycone z otoczenia atomy, cząsteczki lub jony.

Konsekwencją występowania struktur „dziurowych” w fosforanach jest ich zdolność do wymiany jonowej w sitach molekularnych, a także specjalne cechy elektryczne, półprzewodnikowe i optyczne. Przykładem jednowymiarowych struktur typu tunelowego jest np. hydroksyapatyt  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , inaczej  $3 \text{ Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Budowa fosforanów umożliwia swobodne przemieszczanie się w tunelach lub pomiędzy warstwami jonów oraz cząsteczek, a zwłaszcza protonów w obrębie mostków wodorowo-wodnych  $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ . Transport taki nadaje wielu fosforanom [246, 248], między innymi  $\text{AlPO}_4$  [252, 253],  $\text{VOPO}_4$  [254] i  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$  [255] unikalne właściwości elektryczne i wysoką przewodność jonową.

Tytan reagując z kwasem fosforowym, zależnie od jego stężenia, tworzy trzy rodzaje trudno rozpuszczalnych soli o ogólnym wzorze  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ ,  $n = 0, 1, 2$ . Wydzielające się po przesyleniu fosforany tytanu układają się na powierzchni metalu w warstwy, pomiędzy którymi wymieniane są jony, a w rozdzielającej je przestrzeni występuje akumulacja cząsteczek wody [246].

Tabela 2.1

Odległości pomiędzy warstwami wodorofosforanów tytanu (IV) [246]

Sól	Odległość Å
Ti(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	9,1
Ti(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	10,6
Ti(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	11,6

W trakcie anodowania w podwyższonej temperaturze możliwe jest tworzenie polifosforanów w reakcji kondensacji [246]:



charakteryzujących się silnym wpływem ujemnych grup OH<sup>-</sup> na dodatnie ładunki jonów metali.

Generalnie wraz z obniżaniem pH elektrolitu maleją liczby przeniesienia jonów w warstwie anodowej [20], co prowadzi do zmniejszenia szybkości formowania warstwy anodowej. Utlenianie tytanu zachodzi zatem najszybciej w roztworach o pH 7-8, niezależnie od ich składu chemicznego [185].

Roztwory H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> o stężeniach 0,5-4 M charakteryzują się wąskim zakresem pH, od 1,2 do 0,2, co wskazuje, że anodowanie prowadzone jest w elektrolitach o niskich i mało zróżnicowanych wartościach pH. Nie wyklucza to jednak wpływu zmieniającej się ilości jonów wodorowych na warunki formowania warstwy tlenkowej w roztworach fosforanów, dla których istotną cechą struktury są liczne wiązania wodorowe [246].

Jak wynika z diagramu potencjał-pH (rys. 2.1), anodowanie tytanu i jego implantowanych stopów w roztworach H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> o stężeniach od 0,5 do 4 M zachodzi w środowisku zawierającym głównie niezdysojowane cząsteczki H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oraz produkty ich dysocjacji: jony wodorowe i jony diwodorofosforanowe H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>. W środowisku zawierającym fosforany występować mogą liczne wiązania wodorowe osłabiające utleniające oddziaływanie cząsteczek wody na anodowany metal. Ponadto obecne w elektrolicie jony fosforanowe wykazują silną tendencję do tworzenia trwałych kompleksów i soli trudno rozpuszczalnych z kationami składników stopowych.

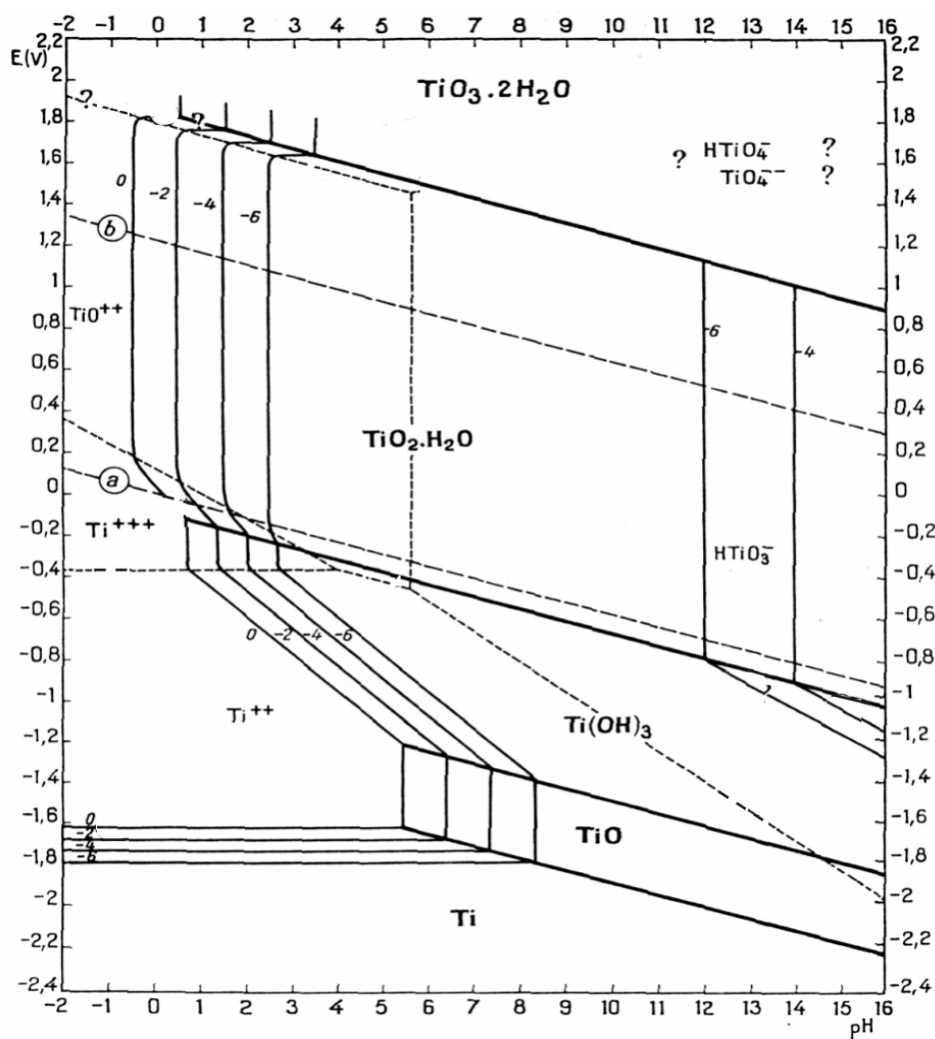
W bardziej stężonych roztworach H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, wzrastająca kosztem swobodnych cząsteczek wody ilość jonów H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> podatnych do tworzenia kompleksów oraz zmiana relacji stężeń H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O w elektrolicie muszą w pierwszym rzędzie zmieniać warunki równowagi elektrochemicznej na granicy fazowej z metalem. Uprzywilejowanie fosforanów łatwo adsorbujących się na powierzchni, o dużej zdolności do kompleksowania jonów metali, przy ich prawdopodobnym wbudowaniu do warstwy tlenkowej może z kolei wpłynąć na zmianę jej właściwości półprzewodnikowych, elektrycznych i dielektrycznych.

### 2.3. Elektrochemiczna charakterystyka tytanu w roztworach H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Z elektrochemicznego punktu widzenia tytan wykazuje dwojakie właściwości. W zakresie anodowym łatwo pokrywa się warstwą pasywną, czym przypomina grupę

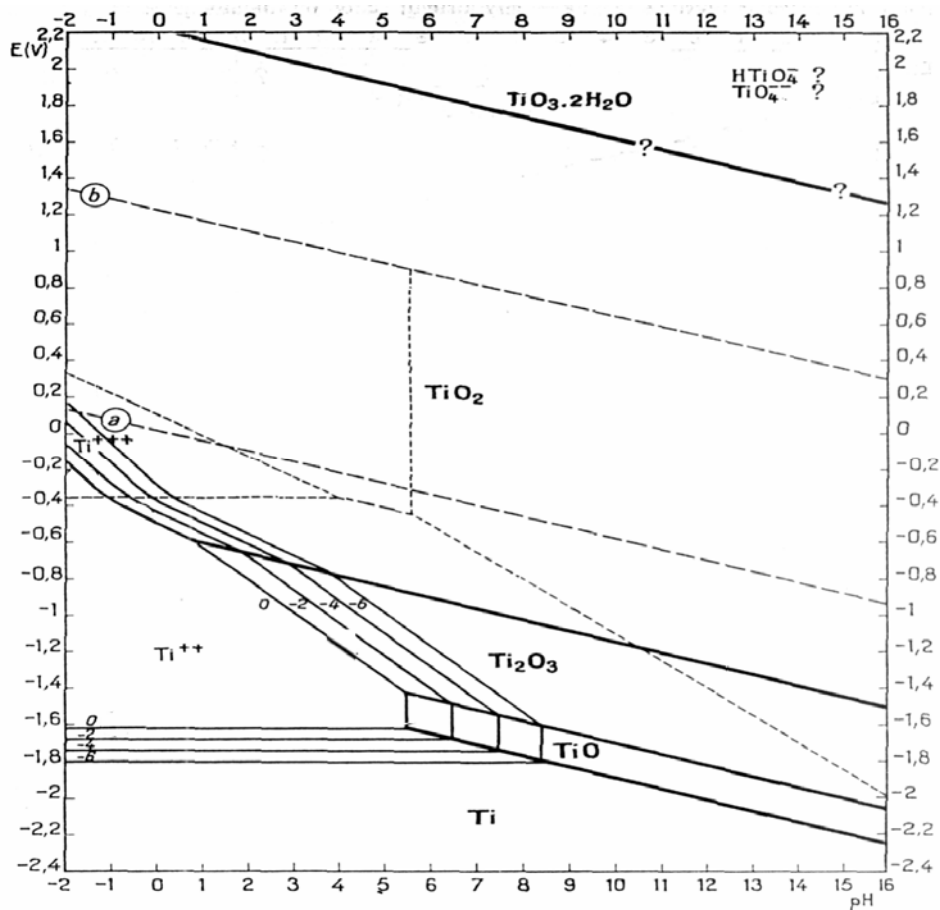
typowych metali przejściowych, Zr, Nb, i Hf. Równocześnie w kwaśnych środowiskach chlorków i siarczanów ulega spontanicznie aktywacji, czym upodabnia się do metali o charakterze aktywno-pasywnym: Fe, Co, Ni, Cr.

Tytan charakteryzuje się także dwoma rodzajami pasywności: tlenkową i wodorokową. Pasywność tlenkowa, którą tytan zawdzięcza warstwie bezwodnego dwutlenku tytanu  $\text{TiO}_2$  lub uwodnionego dwutlenku tytanu  $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , jak wynika z rys. 2.3 i 2.4, obejmuje zróżnicowany zakres pH.



Rys. 2.3. Wykres E-pH dla układu Ti-H<sub>2</sub>O przy pasywacji tytanu przez warstwę  $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 298 K, [248, 256]



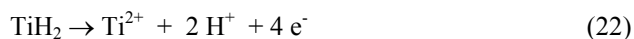


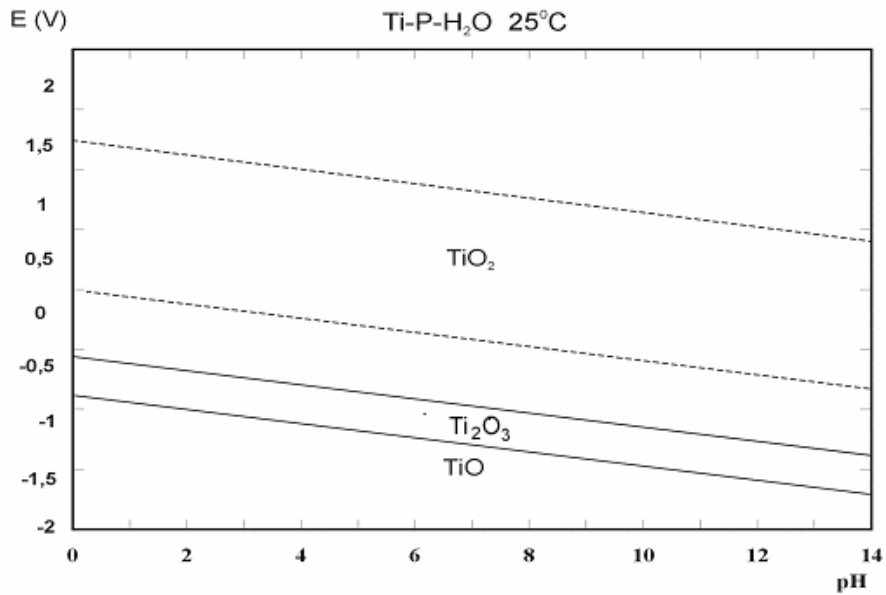
Rys. 2.4. Diagram potencjał-pH dla układu Ti-H<sub>2</sub>O przy pasywacji tytanu warstwą TiO<sub>2</sub>, 298 K, [248, 256]

Bazujące jedynie na pasywności tlenkowej diagramy potencjał-pH (rys. 2.3-2.5), zawierające w obszarze katodowym tlenki tytanu TiO i Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nie uwzględniają pasywacji wodorkowej związanej z TiH<sub>2</sub>. Dominujący do lat osiemdziesiątych [258-260] pogląd o dominującej roli wodorku tytanu TiH<sub>2</sub> w pasywacji tego metalu został następnie zweryfikowany [261-271]. Aktualnie uznaje się, że wodorek tytanu TiH<sub>2</sub> powstaje przy potencjałach niższych od +0,45 V (NEW) [221, 265, 266]:

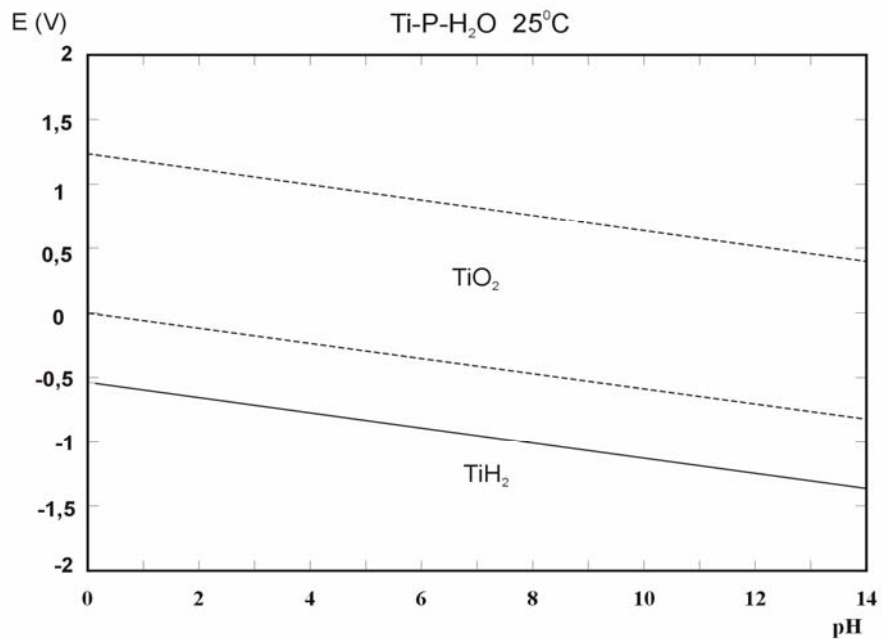


i roztwarza się przy potencjale wyższym od -0,59 V (NEW) [221, 266]: według reakcji





Rys. 2.5. Wykres E-pH dla Ti-P-H<sub>2</sub>O bez uwzględnienia TiH<sub>2</sub>, według [257]



Rys. 2.6. Wykres E-pH dla układów: Ti-P-H<sub>2</sub>O, Ti-Al.-V-P-H<sub>2</sub>O oraz Ti-Al.-Nb-P-H<sub>2</sub>O z uwzględnieniem pasywacji TiH<sub>2</sub> według [257]

Zakres potencjałów od -0,59 V do +0,45 V (NEW) uznany został za obszar metastabilnej trwałości wodoru tytanu  $\text{TiH}_2$  [221], a w związku z tym zakres pasywności wodorowej tytanu ograniczono w obszarze katodowym do potencjału  $E < -0,59$  (NEW) [257, 270, 271], rys. 2.6.

Diagram potencjał-pH (rys. 2.6), uwzględniający pasywność wodorową, który przygotowano z wykorzystaniem oprogramowania HSC [257], obejmuje identyczne obszary pasywności tlenkowej i wodorowej dla tytanu (układ  $\text{Ti-P-H}_2\text{O}$ ) oraz jego stopów:  $\text{Ti6Al4V ELI}$  (układ  $\text{Ti-Al-V-P-H}_2\text{O}$ ) i  $\text{Ti6Al7Nb}$  (układ  $\text{Ti-Al-Nb-P-H}_2\text{O}$ ).

W roztworach elektrolitów wodnych tytan może znajdować się w stanie aktywnym, przejściowym (aktywno-pasywnym) i pasywnym [221]. W odpowiednio szerokim zakresie potencjałów tytan ulega wtedy szeregu procesom, pomiędzy stanem aktywnym, w którym przy potencjale -1,63 V (NEW) utleniany jest do jonów  $\text{Ti}^{3+}$ , a stanem pasywnym, gdy powyżej potencjału  $E > +0,15$  V (NEW), pokrywa się warstwą dwutlenku tytanu  $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  lub  $\text{TiO}_2$ , zazwyczaj o składzie nie stechiometrycznym. Przy wyższych potencjałach w zakresie pasywnym warstwa anodowa ulega „starzeniu”.

W zakresie aktywnym analizuje się kinetykę i mechanizm roztwarzania tytanu. Mimo bogatej literatury [221] dane na temat reakcji tytanu w zakresie aktywnym są z wielu powodów niepełne [64, 65]. Tytan nie wykazuje bowiem nachylenia tafelowskiego w zakresie aktywnym wskutek zbyt małej różnicy potencjałów pomiędzy roztwarzaniem wodoru tytanu  $\text{TiH}_2$  (reakcja 22), a utlenianiem tytanu. Taka sytuacja uniemożliwia wykorzystanie współczynników nachylenia tafelowskiego  $b$  do analizy procesów stanu aktywnego i aktywno-pasywnego. Naturalne warstwy tlenkowe na tytanie wykazują ponadto znaczne pojemności elektryczne w roztworach elektrolitów wodnych w zakresie potencjałów ujemnych, które począwszy od pionierskiej pracy Dyerera i Leacha [263] przypisuje się występowaniu reakcji absorpcji jonów wodorowych  $\text{H}^+$  w warstwie tlenkowej



Początkowo reakcji powyższej w roztworach o umiarkowanych pH (5-7) przypisywano [263] potencjał równowagowy  $\sim -0,2$  V (NEK). Dopiero dalsze prace [256, 270, 272], doprowadziły do ustalenia, że reakcja absorpcji protonów  $\text{H}^+$  przebiega przy potencjale  $\sim -0,9$  V (NEK).

W stanie aktywno – pasywnym analizowana jest kinetyka wzrostu i roztwarzania warstwy anodowej tytanu [150, 221, 265-268]. W tym obszarze badań poszukiwane są relacje pomiędzy gęstością prądu anodowego, a szybkością wzrostu potencjału, kinetyką roztwarzania tlenku i właściwościami dielektrycznymi powstałych warstw. Kinetykę formowania warstw opisuje w tym obszarze klasyczne równanie Gunterschulze-Betza (równanie 2 lub w postaci uproszczonej równanie 3) [150, 221], na podstawie którego ustala się szybkość wzrostu grubości warstwy  $dx/dt$  ( $\text{nm s}^{-1}$ ) (równanie 7) oraz współczynnik formowania warstwy  $dx/dE$  [ $\text{nm V}^{-1}$ ] (równanie 8).

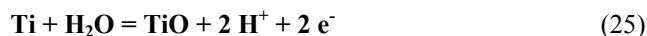
W dalszym etapie anodowania tytan pokrywa się coraz grubszą warstwą  $\text{TiO}_2$ , a w zakresie pasywnym potencjałów analizuje się strukturę warstwy, jej skład chemiczny oraz cechy użytkowe warstw, np. jej pojemność elektryczną lub właściwości półprzewodnikowe.

Jak wynika z analizy termodynamicznej, opartej na danych literaturowych [221,

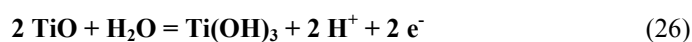
248, 256], w roztworach  $\text{H}_3\text{PO}_4$  w zakresie polaryzacji od stanu aktywnego do pasywnego przewidywane są następujące poniższe reakcje:



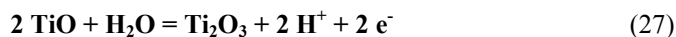
$$E^\circ = -1,630 + 0,0295 \log (\text{Ti}^{2+})$$



$$E^\circ = -1,306 - 0,0591 \text{ pH}$$



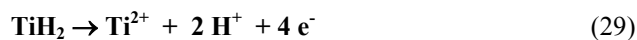
$$E^\circ = -1,123 - 0,059 \text{ pH}$$



$$E^\circ = -0,894 - 0,059 \text{ pH}$$



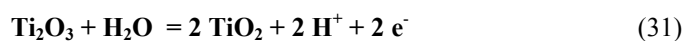
$$E^\circ = -0,786 - 0,059 \text{ pH}$$



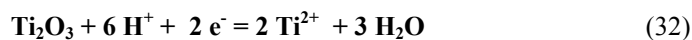
$$E^\circ = -0,59 - 0,0295 \text{ pH}$$



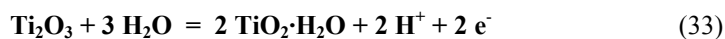
$$E^\circ = -0,655 \text{ V} + 0,059 \text{ pH}$$



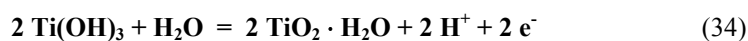
$$E^\circ = -0,556 - 0,059 \text{ pH}$$



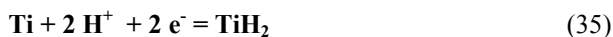
$$E^\circ = -0,248 - 0,177 \text{ pH} - 0,059 \log (\text{Ti}^{2+})$$



$$E^\circ = -0,139 - 0,059 \text{ pH}$$



$$E^{\circ} = -0,091 - 0,059 \text{ pH}$$



$$E = +0,45 \text{ V}$$



$$E^{\circ} = 1,83 + 0,0295 \log (\text{TiO}_2^{2+})$$



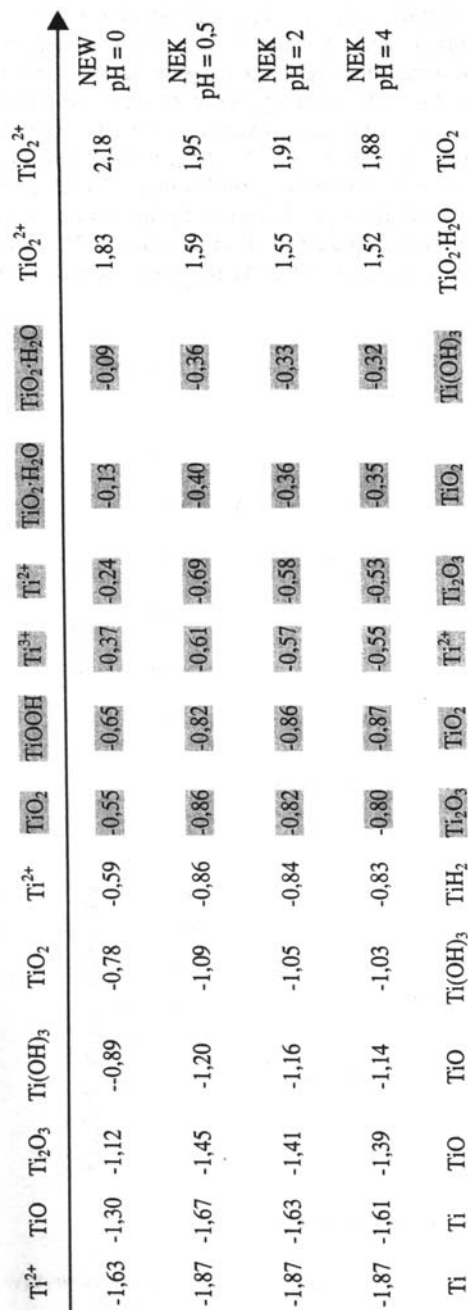
$$E^{\circ} = 2,182 + 0,0295 \log (\text{TiO}_2^{2+})$$

Zestawienie wartości potencjałów równowagowych powyższych reakcji w analizowanym zakresie aktywno-pasywnym pokazano na rys. 2.7. W kolejnych wierszach przedstawiono wartości potencjałów równowagi poszczególnych reakcji w roztworach 0,5, 2 i 4 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (odpowiednio dla wartości pH 1,2, 0,55 i 0,18), odniesione do potencjału nasyconej elektrody kalomelowej (NEK),  $E_{\text{NEK}} = 0,241 \text{ V}$  (NEW, 298 K).

Jak widać na opracowanym przez autorkę rys. 2.7, w zakresie potencjałów wyższych niż  $-0,59 \text{ V}$  (NEW), czyli dla  $E > -0,8 \text{ V}$  (NEK), tytan stanowi układ metal/tlenek i reprezentuje elektrodę, której zachowanie należy rozpatrywać w kategoriach zjawisk ujętych w elektrochemii elektrod tlenkowych i półprzewodnikowych [203]. Wprawdzie zdania na temat stabilności termodynamicznej tlenków tytanu są ciągle podzielone i uważa się, że uwodnione tlenki tytanu  $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , a także wodorek tytanu  $\text{TiH}_2$  powyżej potencjału  $E - 0,59 \text{ V}$  (NEW) nie są trwałe w środowisku o  $\text{pH} < 4$  [263, 264]. Przeważa jednak opinia [256, 266, 268], że powierzchnię tytanu pokrywa wtedy tlenek  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  powstający przy potencjale  $E = -0,478 \text{ V}$  (NEW). Tak więc w przedziale potencjałów powyżej  $E > -0,8 \text{ V}$  (NEK) tytan nie styka się z elektrolitem. Pola zacięzione na rys. 2.7 oznaczają te reakcje tytanu w zakresie pasywności tlenkowej (rys. 2.6) i w przedziale potencjałów od  $-0,8 \text{ V}$  do  $-0,3 \text{ V}$  (NEK), które odpowiadać mogą procesom zachodzącym na elektrodzie tytanowej pokrytej warstwą naturalnego tlenku ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) [267, 269] od momentu zanurzenia do elektrolitu, a następnie polaryzowania od  $-0,8 \text{ V}$  (NEK) aż do utworzenia uwodnionego tlenku  $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (reakcje 33 i 34). W rozważanym zakresie potencjałów  $-0,69 \text{ V} \div -0,53 \text{ V}$  (NEK) możliwe są dwie reakcje z udziałem protonów  $\text{H}^{+}$  (reakcje 30 i 32). Pierwsza z nich (reakcja 30) to absorpcja jonów wodorowych w warstwie tlenkowej  $\text{TiO}_2$ , produktem drugiej reakcji (32) są jony  $\text{Ti}^{2+}$  przechodzące do roztworu w wyniku roztwarzania  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .

Obie reakcje zależne są w różnym stopniu od pH i nie konkurują z utlenianiem  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  i  $\text{Ti}(\text{OH})_3$  do  $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (reakcje 33 i 34).

Nieliczne prace na temat tytanu [179, 187, 223] i jego stopu [195] w roztworach  $\text{H}_3\text{PO}_4$  świadczą o jego odmiennym, w porównaniu do innych metali, zachowaniu [177, 230, 234, 240, 241, 249, 250, 258-260], w tym środowisku.



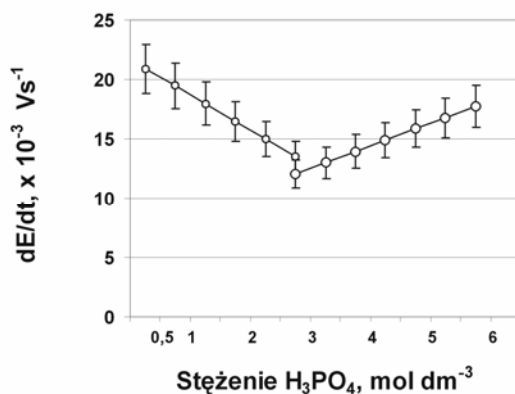
Rys. 2.7. Zestawienie wartości potencjałów równowagowych dla reakcji tytanu w roztworach H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

NEW – nasycona elektroda wodorowa, NEK – nasycona elektroda kalomelowa, w pierwszym wierszu podano wartości potencjałów równowagowych w roztworze o pH=0, odniesione do NEW, E<sub>NEW</sub>=0 V, w kolejnych wierszach uwzględniono pH dla 0,5, 2 i 4 M roztworów H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, a wartości potencjałów odniesiono do NEK, E<sub>NEK</sub> = 0,241 V, obszary zaciemnione oznaczają zakres aktywno-przejęciowy potencjału analizowanego w pracy

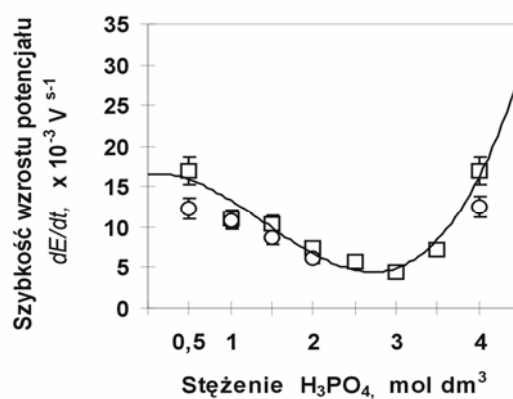
W odróżnieniu od innych metali, tytan [179] i jego stop zawierający 5,47% Al - 2,9% Mo-1,9% Zr [195], posiadają wyższe wartości prądów pasywnych w  $H_3PO_4$  niż w roztworach innych kwasów nieorganicznych, co przypisuje się silniejszej adsorpcji jonów fosforanowych na powierzchni. Wzrastające wraz ze stężeniem elektrolitu wartości prądów pasywnych, notowane podczas anodowania wymienionego wcześniej stopu w roztworach  $H_3PO_4$  o stężeniach od 1 M do 11 M [195], uzasadniano udziałem fosforanów w modyfikacji warstwy powierzchniowej. Inhibujący efekt jonów fosforanowych, związany z wytwarzaniem dodatkowych barier ochronnych na powierzchni materiałów, notowano także w przypadku żeliwa [273], stali [274-277] i żelaza [278-281], aczkolwiek w procesach pasywacji tytanu [282-284] podkreśla się decydującą rolę wody.

### 3. ANODOWANIE TYTANU I JEGO IMPLANTOWYCH STOPÓW W ROZTWORACH KWASU FOSFOROWEGO – BADANIA WŁASNE

Prace autorki poświęcone anodowaniu stopu Ti6Al4V [28, 30-32, 36], ocenie wpływu stanu powierzchni stopu [29, 35], parametrów polaryzacji [33, 35] i stężenia elektrolitu [34, 37] na jego odporność korozyjną w 0,9 % roztworze NaCl, wykazały nie opisane w literaturze zachowanie tego materiału w roztworach  $H_3PO_4$  o stężeniach 0,5-4 M. Wyraża się ono występowaniem minimum szybkości wzrostu potencjału  $dE/dt$  podczas anodowania próbek tego stopu w roztworach  $H_3PO_4$  o stężeniach 2-3 M (rys. 3.1).



a)

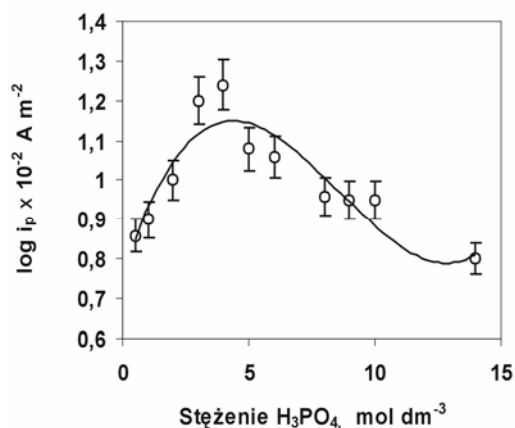


b)



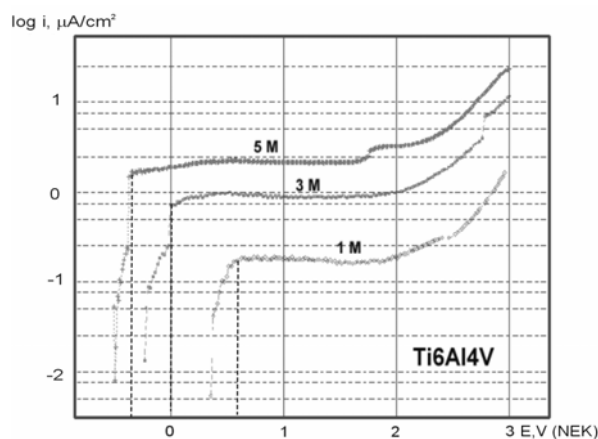
Rys. 3.1. Wpływ stężenia  $H_3PO_4$  na szybkość wzrostu potencjału podczas anodowania stopu Ti6Al4V, a)  $0,6 \text{ Am}^{-2}$  [28], b)  $0,4 \text{ Am}^{-2}$  [29]

Próbki stopu Ti6Al4V [29, 35], polerowane na połysk lustrzany według zalecanej [62] procedury wykończenia powierzchni materiałów implantowych, a następnie poddane potencjodynamicznej polaryzacji anodowej z szybkością  $1 \text{ mV/s}$  [29, 31, 37], charakteryzują się także najwyższymi gęstościami prądów pasywnych w 3-5 M roztworach  $H_3PO_4$  (rys. 3.2).

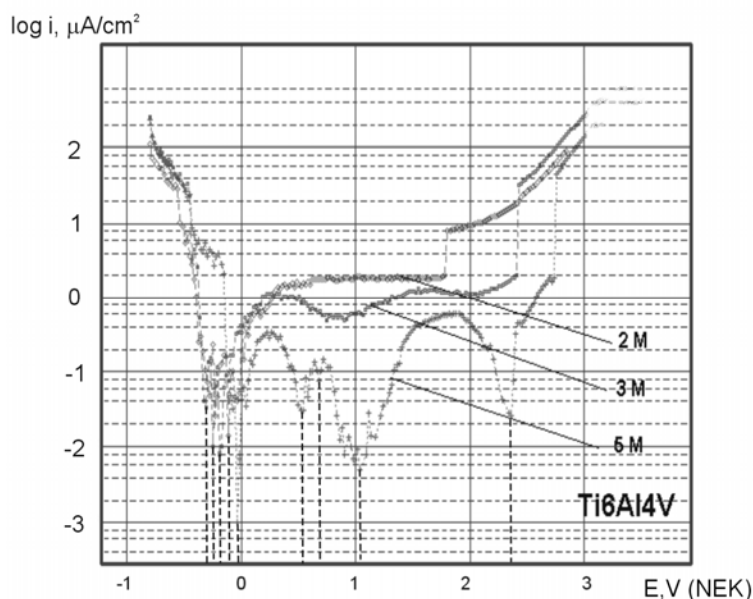


Rys. 3.2. Wpływ stężenia  $H_3PO_4$  na gęstość prądu pasywnego podczas polaryzacji potencjodynamicznej stopu Ti6Al4V, szybkość skaningu  $1 \text{ mV/s}$ ,  $298 \text{ K}$  [29]

Przykładowe krzywe polaryzacyjne dla próbek stopu Ti6Al4V w 1-6 M roztworach  $H_3PO_4$ , przedstawione na rys. 3.3-3.4 [27, 30], poza różnymi gęstościami prądów pasywnych ilustrują także zróżnicowane wartości potencjału korozyjnego  $E_{kor}$ .



Rys. 3.3. Anodowe krzywe polaryzacyjne próbek stopu Ti6Al4V w 1-5 M roztworach  $H_3PO_4$ , od  $E_{kor}$  do 3,0 V (NEK), szybkość skaningu  $1mVs^{-1}$ , 310 K, przed polaryzacją próbki suszono w powietrzu [27]



Rys. 3.4. Krzywe polaryzacyjne stopu Ti6Al4V w 2, 3 i 5 M roztworach  $H_3PO_4$ , po wstępnej polaryzacji katodowej próbek przy potencjale -1,0 V (NEK), szybkość skaningu  $1mVs^{-1}$ , 310 K, [30]

Analizując przyczyny występowania zaobserwowanych różnic w pierwszej kolejności zwrócono uwagę na powinowactwo chemiczne tytanu i tlenu, oraz roztwarzanie warstwy tlenkowej na tytanie w roztworach  $H_3PO_4$  o stężeniu  $> 3 M$  [58]. Duże powinowactwo tytanu i tlenu sprawia, że materiały tytanowe łatwo pokrywają się w powietrzu warstwą tlenków o różnej stechiometrii i grubości [221], natomiast przebieg krzywych polaryzacyjnych na rys 3.4 potwierdza roztwarzanie warstwy tlenkowej na stopie Ti6Al4V polaryzowanym wstępnie przez godzinę przy potencjale katodowym -1 V (NEK) [30]. W obu przypadkach prowadzi to do różnicowania składu chemicznego warstwy, a w konsekwencji wartości potencjału korozyjnego  $E_{kor}$  i gęstości prądów pasywnych.

W świetle przedstawionej w rozdz. 2 analizy literaturowej, opisującej wpływ pH i stężenia elektrolitu na przebieg procesu anodowania, zaobserwowane zjawiska nie znajdują jednak uzasadnienia w przypadku gdy polaryzuje się identycznie przygotowane próbki w roztworach  $H_3PO_4$  o stężeniu  $< 4 M$ .

Wiadomo [185], że elektrochemiczne utlenianie tytanu zachodzi najszybciej w roztworach o pH 6,3, niezależnie od ich składu chemicznego. Przyjmuje się również [20], że malejące wraz z pH elektrolitu liczby przeniesienia jonów w warstwie anodowej mogą przyczynić się do spadku szybkości jej formowania. Mimo wąskiego zakresu

pH (od 1,2 do 0,2) dla 0,5-4 M roztworów  $H_3PO_4$ , w których anodowano stop Ti6Al4V, nie można wykluczyć wpływu stężenia jonów wodorowych na warunki formowania warstwy tlenkowej w roztworach fosforanów, dla których istotną cechą struktury są liczne wiązania wodorowe [246]. W takim przypadku wpływ pH na szybkość wzrostu potencjału  $dE/dt$  powinien mieć jednak charakter monotoniczny.

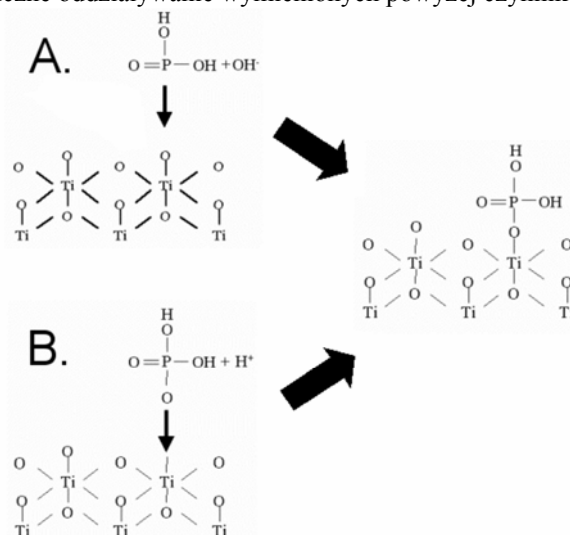
Zasadniczy wpływ stężenia elektrolitu przejawia się w kinetyce anodowania poprzez stosunki molowe wody i jonów adsorbowanych na powierzchni metalu. W 0,5-4 M roztworach  $H_3PO_4$  są to głównie jony diwodorofosforanowe  $H_2PO_4^-$  i wodorowe oraz cząsteczki  $H_3PO_4$  (rys. 2.2), o silnej tendencji do tworzenia trwałych kompleksów oraz trudno rozpuszczalnych soli ze składnikami stopowymi stopu. Rosnąca w bardziej stężonych roztworach ilość jonów  $H_2PO_4^-$  musi sprzyjać ich adsorpcji i prawdopodobnie w budowaniu do warstwy tlenkowej. Wywołuje to w rezultacie zmianę cech dielektrycznych warstwy, co potwierdzają rezultaty anodowania tantalu w 85% mas. roztworze  $H_3PO_4$  [250]. Jednak, jak wykazano podczas galwanostatycznego anodowania hafnu [177], niobu [214] i tantalu [226], w budowaniu anionów do warstwy tlenkowej towarzyszy wzrost potencjału ( $dE/dt$  lub  $dE/idt$ ) ze wzrostem stężenia elektrolitu, a więc efekt odmienny od obserwowanego w przypadku Ti6Al4V.

Występowaniem adsorpcji fosforanów na metalach i tlenkach metali tłumaczono modyfikację powierzchni żelaza, zeliwa i stali [273-281], a także formowanie żelów cyrkonowych i uranilowych [285-287] w środowisku fosforanów. Zjawisko adsorpcji fosforanów jest również szeroko wykorzystywane w ekologii do oczyszczania wód i odzyskiwania metali [288, 289]. Najnowsze doniesienia [290-294] opisują stosowanie organicznych pochodnych kwasów fosfoniowych i fosforowych (III) oraz (V) do ulepszenia odporności korozyjnej materiałów konstrukcyjnych, także implantowych [295, 296]. W roztworach związków fosfoniowych na powierzchni metalu powstaje warstwa o ściśle uporządkowanej i zorientowanej strukturze (self-assembling structures), działająca inhibującą na procesy jego roztwarzania. Obecność takiej warstwy powoduje przesunięcie potencjału korozyjnego ku wartościom dodatnim [293], a podobny efekt obserwowano także po dodaniu fosforanów, tworzących ze składnikami elektrolitu związki chelatowe [283].

Adsorpcję fosforanów na tytanie obserwuje się zarówno w roztworach  $H_3PO_4$  [297], jak również w roztworze Hank'a [298], czyli sztucznym płynie fizjologicznym. Na powierzchni pokrywającej tytan warstwy tlenkowej w 1 M roztworze  $H_3PO_4$  [297] dochodzi do utworzenia połączenia o charakterze kowalencyjnym, z równoczesnym wydzieleniem jonów wodorotlenowych lub wodorowych (rys. 3.5).

Występowanie minimum szybkości wzrostu potencjału  $dE/dt$ , którego nie można wytłumaczyć zmianą pH lub w budowaniem jonów fosforanowych do warstwy tlenkowej, jak również przesunięcie potencjału korozyjnego  $E_{kor}$  anodowanych próbek tytanu w kierunku anodowym, może być w świetle literatury uzasadnione jedynie obecnością warstwy fosforanów zaadsorbowanych na powierzchni anodowanego tytanu, stanowiących barierę dla dyfuzji produktów reakcji 30-32, wytworzeniem na powierzchni elektrody substancji działających inhibującą na reakcje 30-32 lub zmniejszeniem ilości protonów przy powierzchni elektrody tytanowej. Nie jest również wy-

kluczono synergiczne oddziaływanie wymienionych powyżej czynników.



Rys. 3.5. Schemat adsorpcji fosforanów na powierzchni TiO<sub>2</sub> [297]

Na podstawie analizy teoretycznej oraz przedstawionych rezultatów badań galwanostatycznych i potencjodynamicznych stopu Ti6Al4V sformułowano hipotezę, że

**przyczyną obniżania zmiany potencjału w czasie galwanostatycznego anodowania tytanu i jego stopów w miarę wzrostu stężeń roztworów H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> jest formowanie na powierzchni anodowanych materiałów dodatkowej warstwy zaadsorbowanych jonów fosforanowych.**

Potwierdzenia słuszności postawionej hipotezy należało poszukiwać w interpretacji zjawisk zachodzących na granicy warstwy anodowej po stronie elektrolitu podczas anodowania w stanie ustalonym. Jedynie w takich warunkach, przy wykluczeniu lub zminimalizowaniu procesów towarzyszących anodowaniu (wydzielanie tlenu i roztwarzanie tlenku), a więc przy maksymalnej wydajności prądowej, prąd anodowy równy jest prądowi utleniania,  $i = i_{ut}$ , według równania (5). Wtedy około ~ 40% warstwy anodowej powstaje na granicy z elektrolitem wskutek migracji jonów od rdzenia metalu przez warstwę tlenkową w kierunku elektrolitu [167, 190], a pozostała część warstwy tlenkowej powstaje na skutek migracji jonów tlenkowych w kierunku metalu. W mniej korzystnych warunkach prądowych część migrujących jonów metalu przechodzi do elektrolitu [165]. Zatem efektywny proces anodowania zajdzie w warunkach zahamowania procesu roztwarzania metalu, a nastąpić to może w wyniku modyfikacji składu chemicznego jednej z dwóch granic fazowych tlenku: z metalem lub z elektrolitem [158, 159]. Modyfikacja powierzchni granicznej tlenku od strony metalu wymaga dodatku pierwiastka stopowego, zdolnego do szybszej migracji w warstwie tlenkowej i tworzenia warstwy ochronnej ponad tlenkiem głównego składnika stopu. Modyfikacja granicy fazowej po stronie elektrolitu zachodzi natomiast w obecności anionów o wła-

ściwościach inhibitora, zdolnych do zatrzymania procesu roztwarzania warstwy anodowej i metalu.

Z braku odpowiedniego modelu takiego procesu adsorpcji, w pracach zmierzających do wyjaśnienia przyczyn występowania powyższego minimum, zdecydowano przeprowadzić badania:

1. pomiaru potencjału korozyjnego,
2. galwanostaticznego formowania cienkich warstw anodowych w warunkach polaryzacji umożliwiających analizę procesu *in situ* w stanie ustalonym, a więc wykluczających udział innych zjawisk towarzyszących anodowaniu,
3. potencjodynamicznego formowania cienkich warstw anodowych w celu ustalenia kinetyki anodowania.

Wybór materiałów do badań podyktowany był ich składem chemicznym i fazowym, a także i możliwością aplikacji wyników w praktyce klinicznej.

Do badań wytypowano tytan i dwa jego implantowe stopy Ti6Al4V ELI oraz Ti6Al7Nb. Celem badań tytanu, materiału o strukturze jednofazowej  $\alpha$ , było scharakteryzowanie anodowego zachowania tego metalu w środowisku  $H_3PO_4$  i uzyskanie odniesienia do interpretacji rezultatów anodowania stopów tytanu.

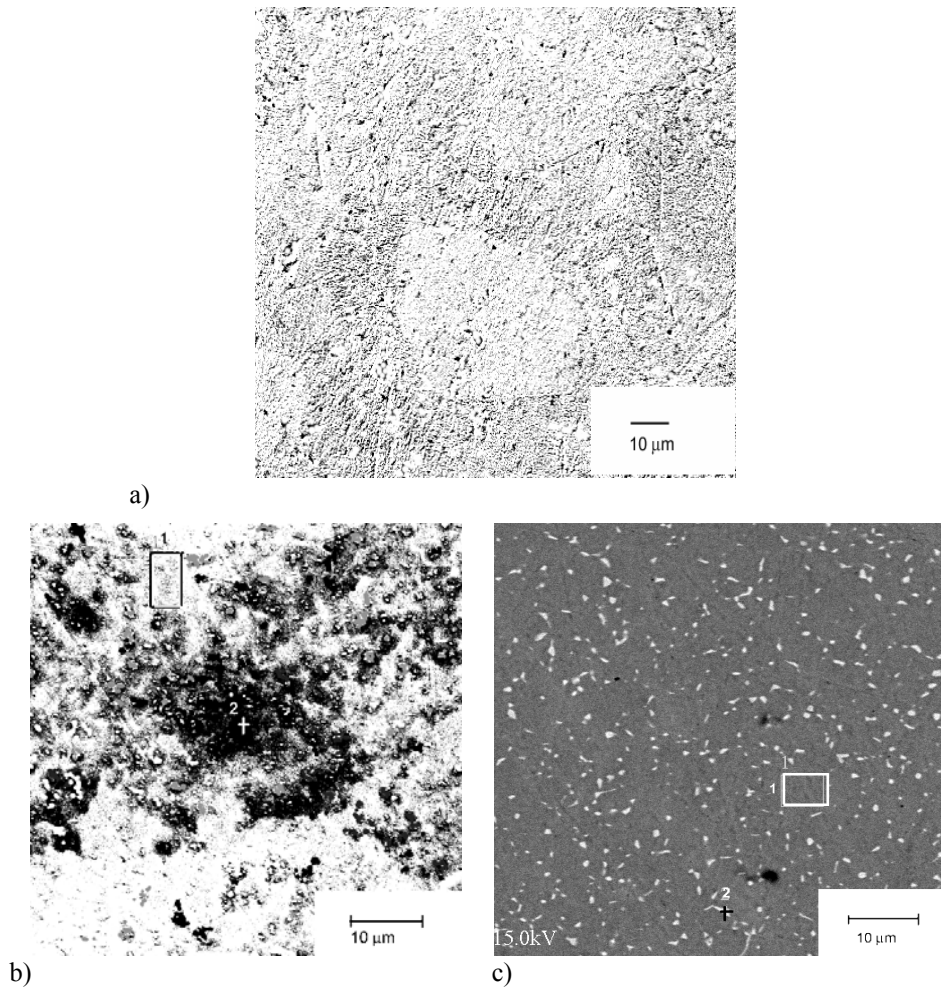
Tytan (TIMETAL<sup>®</sup>65A) oraz dwa jego implantowe stopy Ti6Al4V ELI (TIMETAL<sup>®</sup>6-4 ELI) oraz Ti6Al7Nb (TIMETAL<sup>®</sup>367), TIMET Ltd. UK) [58-61], (tabela 1.1), wykorzystywane jak w stanie dostawy poddano sprawdzeniu składu chemicznego metodą absorpcji atomowej w analizatorze Varian 7.0 (tab. 3.1) oraz struktury fazowej (rys. 3.6) metodą mikroskopii elektronowej.

Tabela 3.1

Składy chemiczne tytanu i stopów użytych do badań

Materiał	V	Al	Nb	Ti
Tytan				99,5±0,40
Ti6Al4V ELI	3,20±0,12	5,90±0,25		89,7±0,30
Ti6Al4V ELI faza $\alpha$	2,20±0,10	7,06±0,40		90,2±4,28
Ti6Al4V ELI faza $\beta$	3,82±0,14	3,50±0,40		93,4±3,32
Ti6Al7Nb		5,85±0,37	6,90±0,09	86,7±0,50
Ti6Al7Nb faza $\alpha$			5,25±0,05	84,3±4,56
Ti6Al7Nb faza $\beta$			13,77±0,35	80,1±3,76

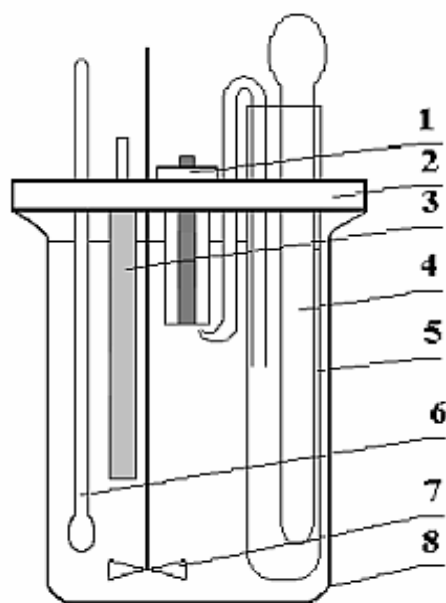
Stopy implantowe, Ti6Al4V ELI oraz Ti6Al7Nb, o strukturze dwufazowej  $\alpha + \beta$  (rys. 3.6), oraz identycznej zawartości aluminium (tab. 3.1), składnika stabilizującego fazę  $\alpha$ , różni tylko zawartość pierwiastków stopowych V i Nb, stabilizujących fazę  $\beta$ . Daje to możliwość dokonania relatywnej oceny ich oddziaływania na przebieg anodowania stopów oraz wybrane właściwości cienkich warstw anodowych na podstawie rezultatów badań elektrochemicznych i mikroskopowych.



Rys. 3.6. Struktura wytypowanych do badań materiałów tytanowych,  
a) tytanu pow.  $\times 1000$ , b) Ti6Al4V ELI pow.  $\times 2000$  oraz, c) Ti6Al7Nb pow.  $\times 2000$

Badane materiały charakteryzują się strukturą typową dla stopów tytanu po wyżarzeniu [1, 58]. Na rys. 3.6 a widoczne są duże ziarna fazy  $\alpha$  tytanu. Obydwa stopy Ti6Al4V ELI i Ti6Al7Nb posiadają strukturę ziarnistą dwufazową  $\alpha + \beta$  o przewadze fazy  $\alpha$  (obszary 1 na rys. 3.6a i 3.6b)(tab. 3.1). W odróżnieniu od stopu Ti6Al4V ELI o bardziej zróżnicowanej morfologii w strukturze stopu Ti6Al7Nb widoczne są drobne ziarna fazy  $\beta$  (punkt 2) rozmieszczone równomiernie na powierzchni stopu.

Wszystkie pomiary polaryzacyjne prowadzono na stanowisku wyposażonym w zestaw do badań elektrochemicznych ATLAS 9831 oraz w naczyniu elektrolitycznym przedstawione na rys. 3.7.



Rys. 3.7. Naczynie elektrolityczne; 1 – uchwyty próbek, 2 – pokrywa z uszczelnieniem na kołnierzu, 3 – platynowa elektroda pomocnicza, 4 – kalomelowa elektroda odniesienia (NEK), 5 – naczynie dla elektrody odniesienia, 6 – termometr, 7 – mieszadło, 8 – zlewka 1,5 dm<sup>3</sup>

W pokrywie naczynia mocowano elementy układu pomiarowego; platynową elektrodę pomocniczą o powierzchni 12,5 cm<sup>2</sup> i nasyconą elektrodę kalomelową (NEK), stosowaną jako elektrodę odniesienia. Naczynie elektrolityczne o pojemności 1,5 dm<sup>3</sup> z wszystkimi elementami pomiarowymi umieszczano w termostacie utrzymując podczas anodowania temperaturę 298±1 K. Elektrodę odniesienia umieszczono w tym samym naczyniu, co uprościło budowę mostka elektrolitycznego, a równocześnie zapewniło stabilne warunki termiczne układu pomiarowego. Dogodnym elementem zestawu badawczego był uchwyt umożliwiający łatwą wymianę próbek oraz regulację ich zanurzenia w elektrolicie za pomocą gwintu w pokrywie.

Przewidziano prowadzenie testów na jednakowo przygotowanych próbkach, o wykończeniu na połysk lustrzany zgodnie z wymaganiami norm dla biomateriałów tytanowych [62], dla co najmniej sześciu próbek i prezentowanie wyników w postaci wielkości średnich z poziomem ufności 0,95, przy  $\sigma_x$  współczynnikiem zmienności rozkładu empirycznego,  $\% \sigma_x = (\sigma_s/x) \cdot 100\%$  wynoszącym 0,3, gdzie  $\sigma_s$  – odchylenie standardowe, a  $x$  to wartość średnia.



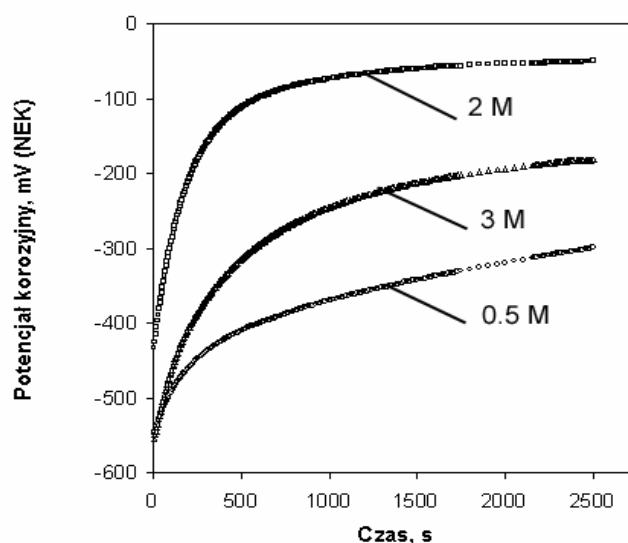
### 3.1. Pomiar potencjału korozyjnego tytanu i jego implantowych stopów w roztworach $H_3PO_4$

Jedną z najprostszycy, jakościowych metod monitorowania procesów adsorpcyjnych na metalu jest pomiar potencjału korozyjnego  $E_{kor}$  w warunkach bezprądowych (potencjału stacjonarnego). Wartość tego potencjału jest rezultatem bilansowania się reakcji anodowego roztwarzania metalu i/lub pokrywającej go warstwy z zachodzącą na metalu reakcją katodową w warunkach pomiaru.

Tabela 3.2

Potencjał korozyjny tytanu i jego implantowych stopów Ti6Al4V ELI oraz Ti6Al7Nb w roztworach  $H_3PO_4$ , temperatura 298 K, ( pomiar w warunkach bezprądowych)

Rodzaj stopu	Potencjał korozyjny, V (NEK)				
	Stężenie $H_3PO_4$ , mol $dm^{-3}$				
	0,5	1	2	3	4
Ti	-0,300±0,025	-0,080±0,012	-0,050±0,007	-0,160±0,015	-0,220±0,020
Ti6Al4V ELI	-0,290±0,025	-0,180±0,015	-0,070±0,003	-0,180±0,020	-0,240±0,020
Ti6Al7Nb	-0,260±0,025	-0,160±0,005	-0,060±0,010	-0,150±0,012	-0,220±0,020

Rys. 3.8. Potencjał korozyjny dla tytanu w 0,5, 2 i 3 M roztworach  $H_3PO_4$ , 298 K

Powolny wzrost potencjału korozyjnego  $E_{kor}$  próbek tytanu, zilustrowany przykładowo dla wybranych roztworów 0,5, 2 i 3 M  $H_3PO_4$  (rys. 3.8) świadczy o stałym obniżaniu szybkości procesów anodowych (roztwarzania tlenku) i wzrastającym udziale procesów związanych z adsorpcją. Jak pokazuje rys. 3.8., w trakcie trwającego 2500 s

pomiaru stwierdzono nie tylko wyższe wartości, ale także krótszy czas ustalania potencjału korozyjnego  $E_{kor.}$  w roztworze 2M  $H_3PO_4$ . Te same obserwacje odnoszą się do wszystkich badanych materiałów (tab. 3.2).

### 3.2. Anodowanie w warunkach galwanostatycznych

Tytan i jego stopy polaryzowano galwanostatycznie w roztworach  $H_3PO_4$  o stężeniach 0,5-4 M, stosując początkowo gęstości prądu 0,2-1,5  $Am^{-2}$ . Wielkości parametrów polaryzacji wyznaczały rezultaty poprzedniej serii badań [33], wskazujące w tym zakresie prądu anodowego liniową zależność zmian potencjału  $dE/dt$  w czasie.

Wybór zakresu stężeń elektrolitu oparto na rezultatach anodowania stopu Ti6Al4V [31], świadczących o roztwarzaniu tytanu i stopu w roztworach  $H_3PO_4$  o stężeniu wyższym niż 4 M, (rozd. 1.1, rys 1.1) [58], co także potwierdziły eksperymenty wstępne poprzedzające obecną serię badań.

Badanie próbki o średnicy 6 mm i długości 15 mm inkludowano w żywicy epoksydowej, co pozwalało na ekspozycję do elektrolitu powierzchni przekroju poprzecznego próbek. Po szlifowaniu i polerowaniu papierem ściernym o ziarnistości 1200, a następnie umyciu w płuczce ultradźwiękowej i przepłukaniu wodą destylowaną próbki zanurzano do nie odpowietrzanych roztworów kwasu fosforowego o temperaturze 298 K.

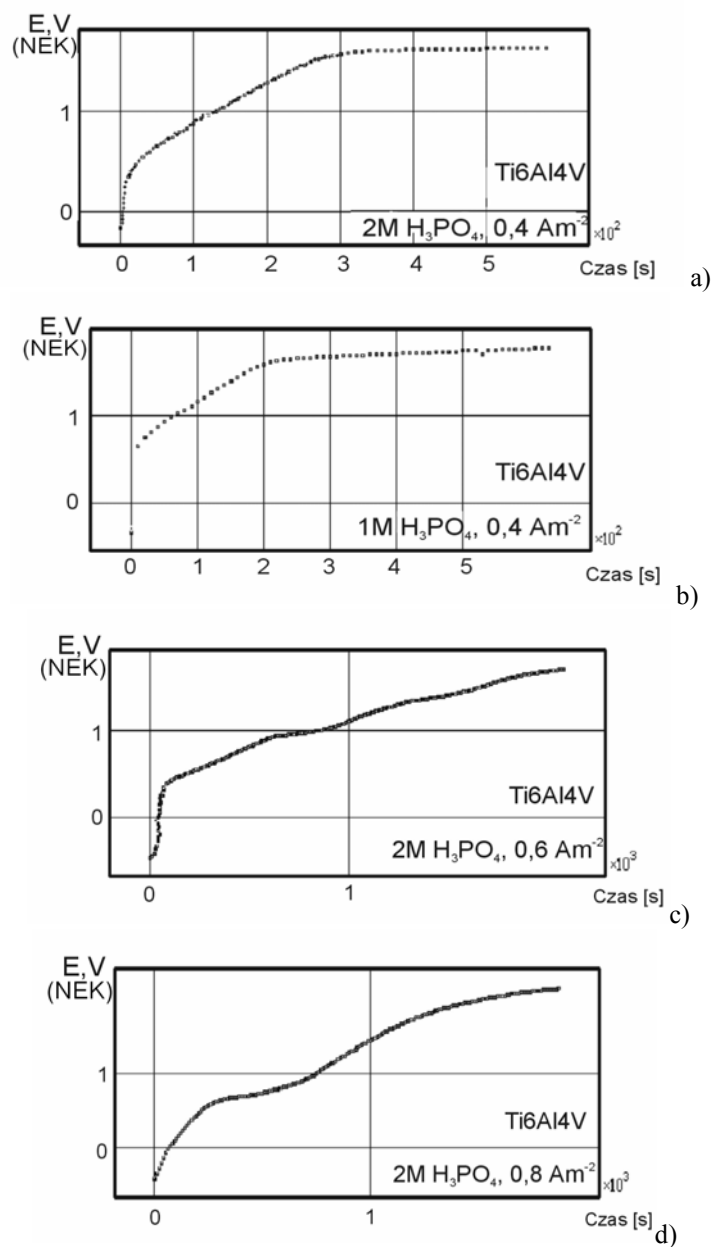
W badaniach zawsze przygotowywano świeży elektrolit przez rozcieńczenie wodą destylowaną 85% wag. roztworu  $H_3PO_4$  ( $1,7 g/cm^3$ ). Po upływie około 900 s od momentu zanurzenia w elektrolicie, próbki polaryzowano galwanostatycznie aż uzyskania plateau na krzywej  $E-t$ . Każdy eksperyment wykonywano 6-krotnie, a w celu jego powtórzenia powierzchnie próbek odnawiano przez polerowanie bezpośrednio przed wykonaniem kolejnego pomiaru.

Wybrane krzywe chronopotencjometryczne  $E-t$ , dla stopu Ti6Al4V [30-32], (rys. 3.9), ilustrują poszczególne etapy procesu anodowania: skokowe lub liniowe zmiany potencjału przedzielone odcinkami charakterystycznego dla określonej gęstości prądu plateau potencjału.

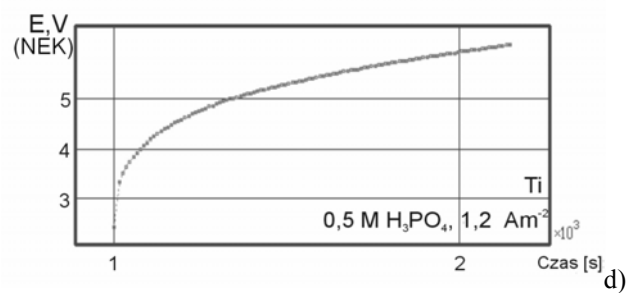
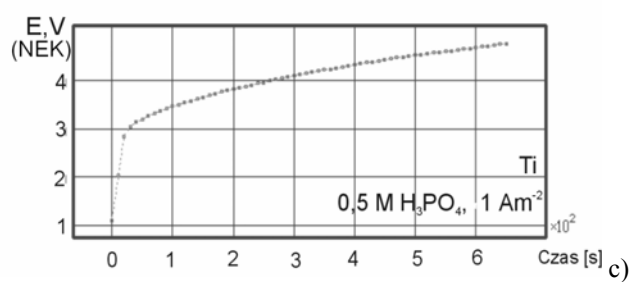
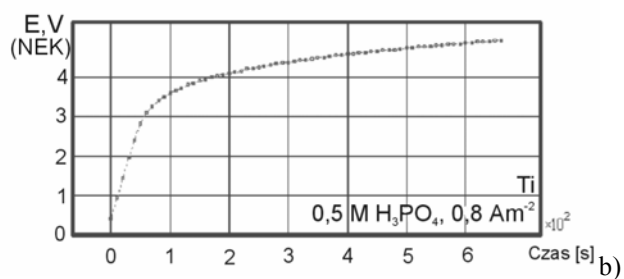
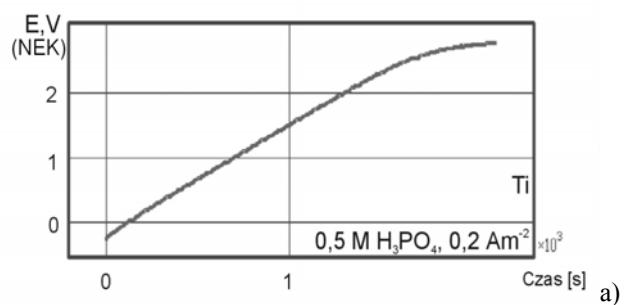
Początkową, skokową zmianę potencjału obserwuje się na krzywych  $E-t$  zawsze wtedy, gdy anodowanie poprzedzone jest suszeniem wypolerowanych próbek w powietrzu. Tą skokową zmianę potencjału wiąże się [170, 171] z ładowaniem podwójnej warstwy elektrycznej na granicy elektrolitu i naturalnego tlenku. Jak widać na rys. 3.9, po skoku wynoszącym około 0,5 V, potencjał wzrasta następnie liniowo aż do momentu przejścia w poziomy odcinek krzywej  $E-t$  o wartości około  $+1,8 \pm 0,2$  V (NEK). Przy wyższych gęstościach prądu ( $0,8-1 Am^{-2}$ ), po osiągnięciu plateau potencjał wzrasta dalej nieliniowo, przechodząc w kolejne plateau przy 3,2 V (NEK).

Jak pokazuje rys. 3.10, zastosowanie gęstości prądu anodowego wyższych od  $> 1 Am^{-2}$ , wywołuje nieliniowy wzrost potencjału i zanik plateau na krzywych  $E-t$ . W dalszych badaniach ograniczono zatem gęstości prądu anodowego do  $1 Am^{-2}$ , odnosząc analizę tylko do liniowych odcinków wzrostu potencjału.

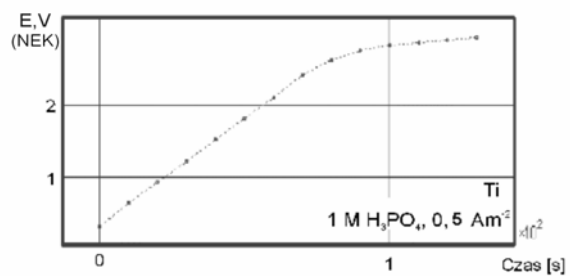
Krzywe  $E-t$ , (rys. 3.9-3.11), otrzymane podczas anodowania tytanu w roztworach  $H_3PO_4$  o stężeniach od 1 M do 4 M przy gęstości prądu anodowego  $i < 1 Am^{-2}$  wykazują wyraźny odcinek liniowego wzrostu potencjału zakończony odcinkiem plateau o wartości około 2,8 V (NEK).



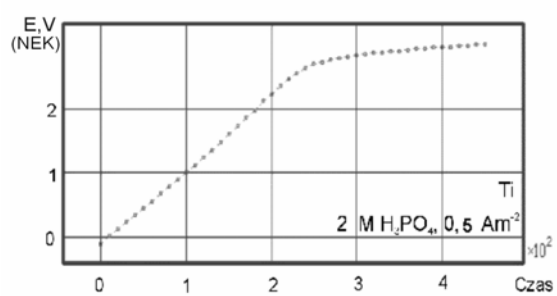
Rys. 3.9. Przykładowe krzywe chronopotencjometryczne stopu Ti6Al4V uzyskane w wyniku galwanostaticznego anodowania w roztworach 1 i 2 M  $H_3PO_4$ , (298 K). Gęstości stosowanego prądu anodowego podano w prawym dolnym rogu każdego rysunku [30-34]



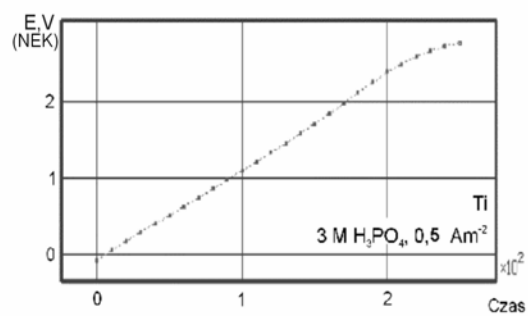
Rys. 3.10. Przykładowe krzywe chronopotencjometryczne tytanu uzyskane w wyniku anodowania galwanostaticznego w roztworze  $0,5 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ , (298 K). Gęstości prądu anodowego podano w prawym dolnym rogu każdego rysunku



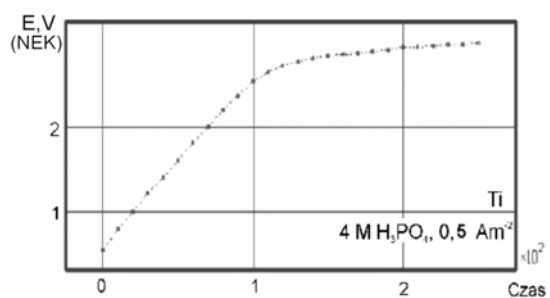
a)



b)



c)



d)

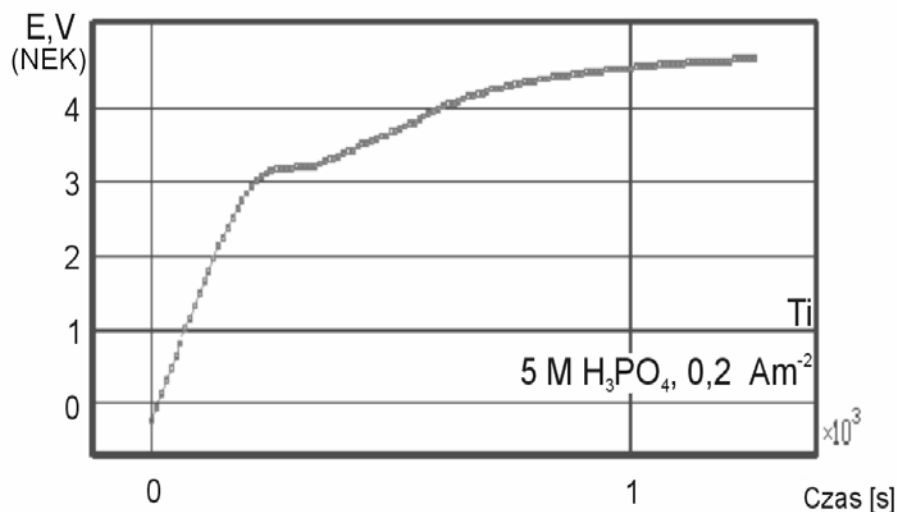
Rys. 3.11. Przykładowe krzywe chronopotencjometryczne tytanu uzyskane w wyniku anodowania galwanostaticznego przy gęstości prądu anodowego  $0,2 \text{ Am}^{-2}$  (298 K). Stężenia  $\text{H}_3\text{PO}_4$  poda-

no

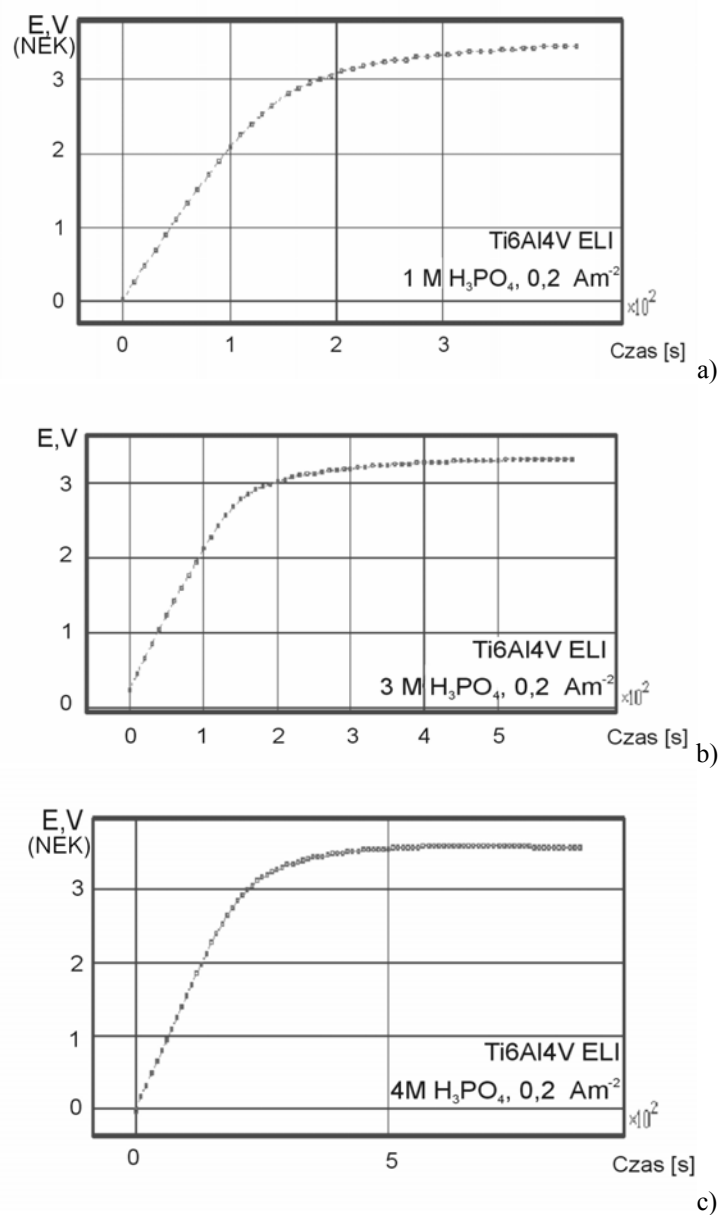
w prawym dolnym rogu każdego rysunku

Konieczność zawężenia zakresu gęstości prądu anodowego do  $i < 1 \text{ Am}^{-2}$  wynika z rozważań przedstawionych w rozdz. 2.1. Wyrażona równaniem (4) liniowa zależność pomiędzy szybkością wzrostu potencjału  $dE/dt$ , a szybkością wzrostu grubości warstwy tlenkowej, na etapie poprzedzającym osiągnięcie stanu ustalonego anodowanego metalu (czyli plateau potencjału). Odchylenie od liniowego przebiegu zmian potencjału w czasie,  $dE/dt$ , wskazuje na udział innych, poza narastaniem warstwy tlenkowej, procesów towarzyszących anodowaniu, które należało z przeprowadzanych rozważań należało wyeliminować.

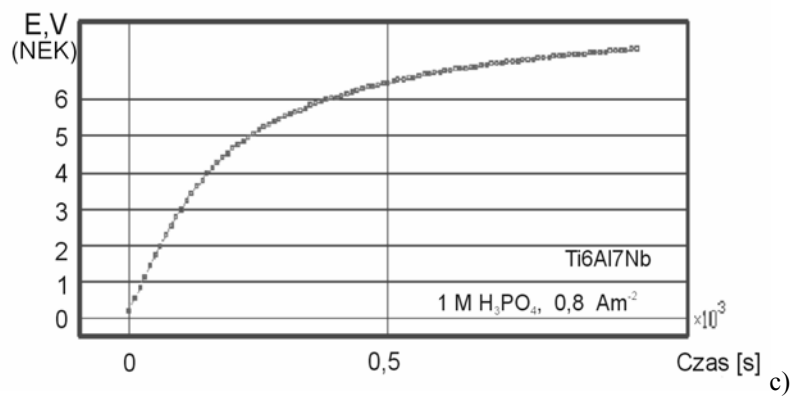
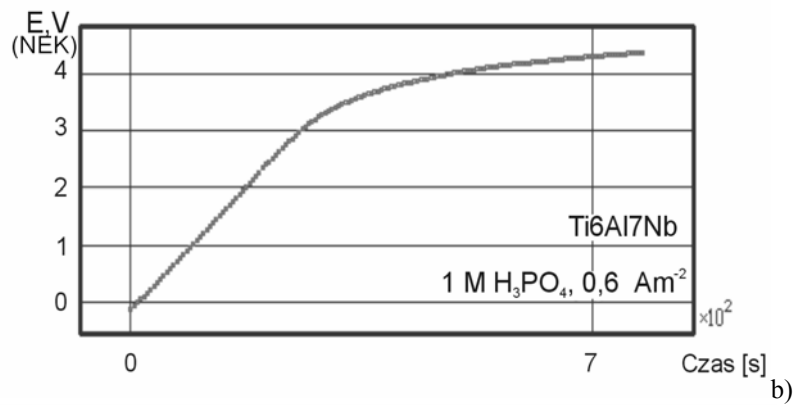
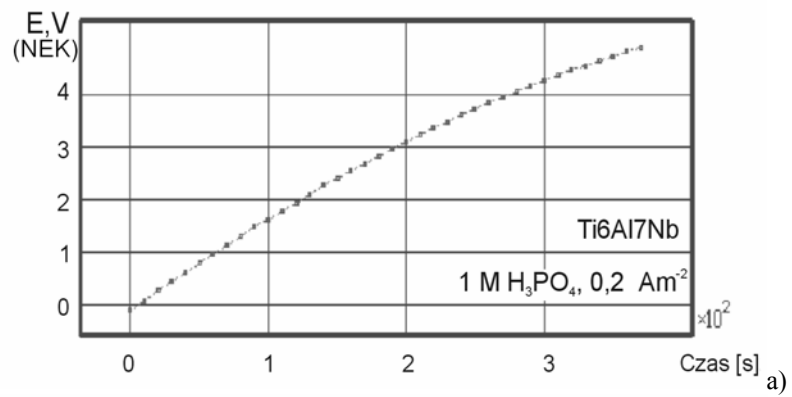
Warto zwrócić uwagę (rys. 3.11), że tą samą wartość potencjału 2,8 V (NEK) próbka anodowanego tytanu uzyskuje po około 80 s w roztworze 1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  i po 250 s w roztworze  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o stężeniu 2-3 M. Odpowiedni czas ponownie ulega skróceniu w roztworze  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o stężeniu 4 M. Obserwacja ta wskazuje na spadek szybkości wzrostu potencjału  $dE/dt$  przy galwanostatycznym anodowaniu tytanu w miarę wzrostu stężenia roztworu  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . W przypadku bardziej stężonych roztworów  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (5 M) po wystąpieniu krótkiego plateau warstwa tlenkowa na tytanie ulega dalszym przemianom (rys. 3.12), o czym świadczy nieliniowy odcinek krzywej  $E-t$  powyżej potencjału  $\sim 3,2 \text{ V}$  (NEK).



Rys. 3.12. Krzywa  $E-t$  tytanu uzyskana podczas jego galwanostatycznego anodowania przy gęstości prądu anodowego  $0,2 \text{ Am}^{-2}$  w roztworze 5 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (298 K)

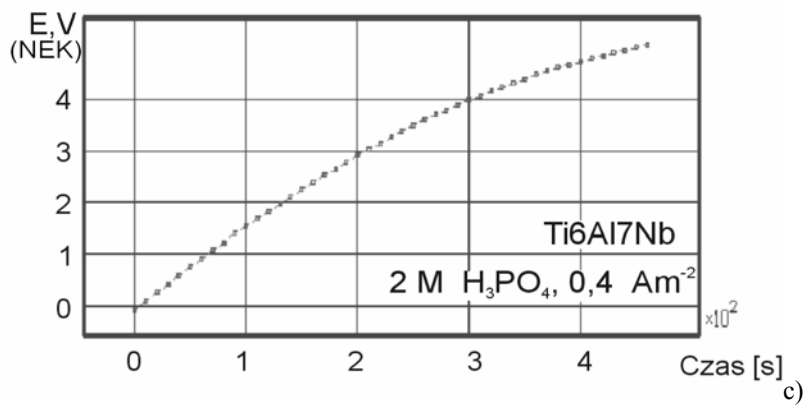
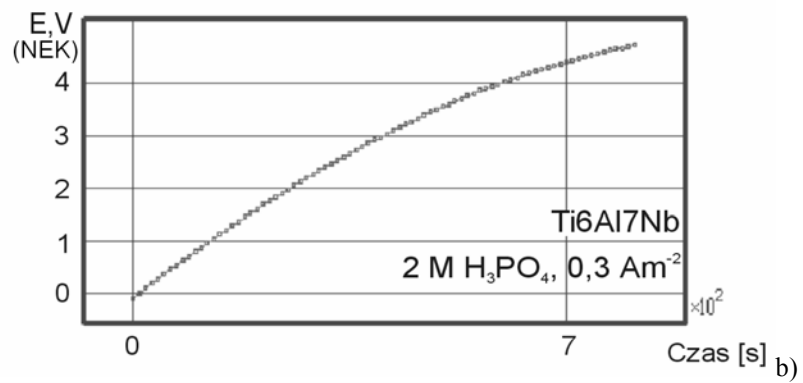
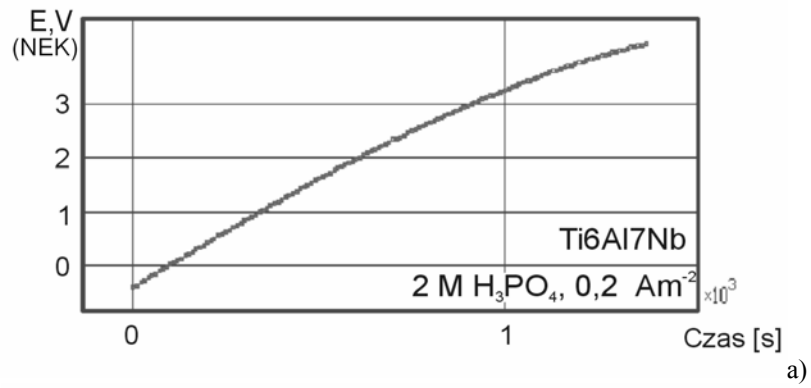


Rys. 3.13. Krzywe chronopotencjometryczne stopu Ti6Al4V ELI uzyskane podczas galwanostatycznego anodowania przy gęstości prądu anodowego  $0,2 \text{ Am}^{-2}$ , (298 K). Stężenia stosowanego  $\text{H}_3\text{PO}_4$  podano w prawym dolnym rogu każdego rysunku



Rys. 3.14. Krzywe chronopotencjometryczne stopu Ti6Al7Nb uzyskane podczas jego galwanostatycznego anodowania w  $1 \text{ M H}_3\text{PO}_4$  (298 K). Gęstości prądu anodowego podano w prawym dolnym rogu każdego rysunku.





Rys. 3.15. Krzywe chronopotencjometryczne stopu Ti6Al7Nb uzyskane podczas galwanostatycznego anodowania w 2 M  $H_3PO_4$  (298 K). Gęstości prądu anodowego podano w prawym dolnym rogu każdego rysunku

Krzywe  $E-t$  dla stopów Ti6Al4V ELI i Ti6Al7Nb, rys. 3.13-3.15, nie wykazują tak charakterystycznych zmian potencjału w czasie, jakie obserwowano w przypadku tytanu.

W roztworach bardziej stężonych (4 M, rys. 3.14c) lub przy wyższych gęstościach prądowych na krzywych  $E-t$  dla stopów zanika liniowy przebieg potencjału, a próbki anodowanych stopów osiągają wyższe wartości plateau potencjału (około 3,2 V NEK dla Ti6Al4V ELI i około 4V (NEK) dla stopu Ti6Al7Nb. W przypadku tego stopu potencjał wzrasta nieliniowo już po przekroczeniu  $0,8 \text{ Am}^{-2}$ . Takie zmiany potencjału w czasie mogą wskazywać na występowanie omówionych w rozdz. 2. procesów wydzielania tlenu [179, 206] oraz roztwarzania lub „starzenia” warstw [150, 184, 205] po przekroczeniu potencjału 3 V (NEK).

Opracowując otrzymane krzywe  $E-t$  przeanalizowano dwie wielkości: szybkość wzrostu potencjału  $dE/dt$  oraz wartości pierwszego plateau potencjału. Jak stwierdzono (tabela 3.3), te ostatnie zależne są głównie od gęstości prądu anodowego i rodzaju anodowanego materiału, ale także, choć w mniejszym stopniu od stężenia elektrolitu.

Tabela 3.3.

Potencjały pierwszego plateau na krzywych  $E-t$  zarejestrowane podczas anodowania tytanu i jego implantowych stopów w roztworach  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dla 3 wybranych gęstości prądu anodowego

Stężenie $\text{H}_3\text{PO}_4$ , $\text{mol dm}^{-3}$	Potencjał pierwszego plateau V (NEK)									
	Ti6Al4V [31]*	Ti			Ti6Al4V ELI			Ti6Al7Nb		
	0,5 $\text{Am}^{-2}$	0,2 $\text{Am}^{-2}$	0,5 $\text{Am}^{-2}$	1 $\text{Am}^{-2}$	0,2 $\text{Am}^{-2}$	0,5 $\text{Am}^{-2}$	1 $\text{Am}^{-2}$	0,2 $\text{Am}^{-2}$	0,5 $\text{Am}^{-2}$	1 $\text{Am}^{-2}$
0,5	1,80	3,00	3,20	3,50	2,70	3,10	3,20	3,70	4,20	4,60
1	1,80	2,20	3,20	3,40	2,70	3,10	3,20	3,20	3,60	4,90
2	1,80	1,60	2,70	3,20	2,70	3,06	3,20	2,40	3,30	5,00
3	1,80	2,90	3,40	4,10	2,70	3,06	3,20	2,60	4,20	5,00
4	1,80	3,00	4,00	4,30	2,80	3,10	3,40	3,40	4,20	5,00

\* Powierzchnia próbek stopu Ti6Al4V po szlifowaniu

Zestawione wielkości są średnimi z co najmniej 6 pomiarów przy poziomie ufności 0,95,  $\sigma_x$  współczynnik zmienności rozkładu empirycznego,  $\% \sigma_x = (\sigma_s/x) \cdot 100\%$  wynosi 0,3,  $\sigma_s$  – odchylenie standardowe,  $x$  – wartość średnia

Potencjał anodowanej elektrody tytanowej wyznaczają 2 procesy: formowanie warstwy anodowej i jej roztwarzanie w elektrolicie. Dominacja pierwszego z wymienionych procesów odpowiada liniowemu odcinkowi wzrostu potencjału, natomiast występowanie plateau na krzywej  $E-t$  oznacza osiągnięcie przez układ stanu równowagi pomiędzy formowaniem warstwy, a jej roztwarzaniem w elektrolicie, po utwo-

rzeniu odpowiednio grubej warstwy tlenkowej na powierzchni metalu.

Tabela 3.4

Szybkość wzrostu potencjału  $dE/dt$   
podczas anodowania tytanu w roztworach  $H_3PO_4$

Gęstość prądu anodo- wego $A\ m^{-2}$	Szybkość wzrostu potencjału $dE/dt, \times 10^{-3}\ V\ s^{-1}$				
	Stężenie $H_3PO_4, mol\ dm^{-3}$				
	0,5	1	2	3	4
0,2	6,9	3,0	2,5	2,6	3,4
0,3	6,9	4,0	3,8	2,9	4,9
0,4	7,6	6,9	4,6	5,9	9,2
0,5	17,6	9,2	6,13	8,1	10
1	24,3	18,8	11,5	23,2	28,2

Tabela 3.5

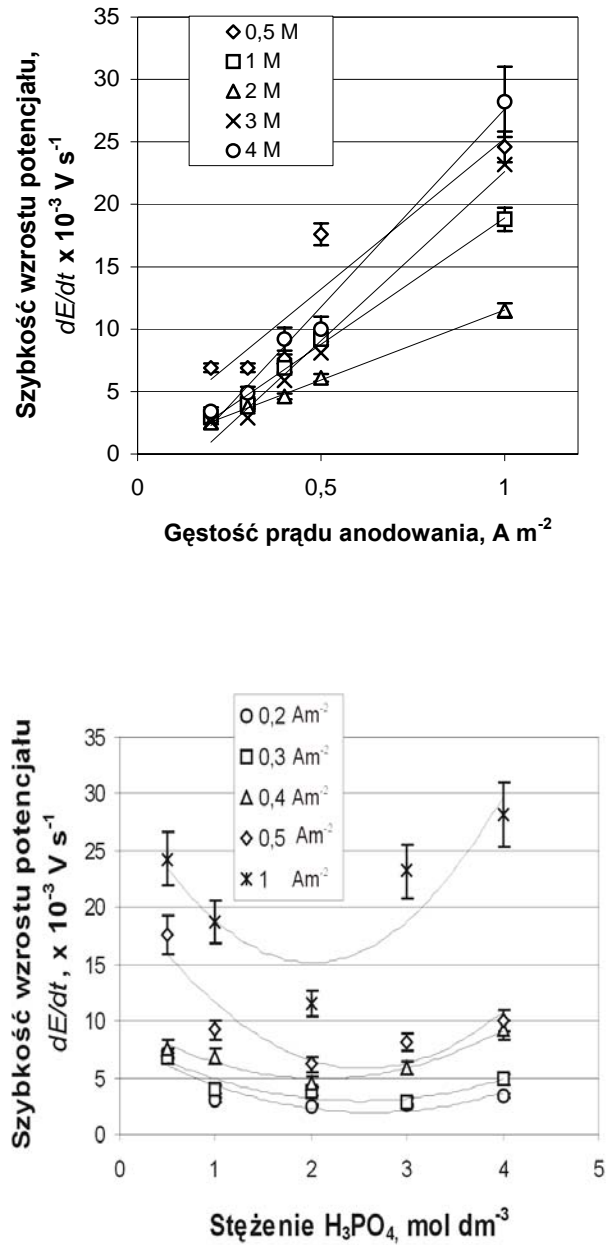
Szybkość wzrostu potencjału  $dE/dt$  podczas anodowania stopu Ti6Al4V ELI  
w roztworach  $H_3PO_4$

Gęstość prądu ano- dowego $Am^{-2}$	Szybkość wzrostu potencjału $dE/dt, \times 10^{-3}\ V\ s^{-1}$				
	Stężenie $H_3PO_4, mol\ dm^{-3}$				
	0,5	1	2	3	4
0,2	7,1	5,0	4,5	5,8	5,9
0,3	9,3	7,3	5,1	5,3	6,7
0,4	12,0	10,5	6,5	9,6	11,6
0,5	22,2	17,3	14,1	16,4	22,6
1	38,3	34,5	21,0	24,0	28,5

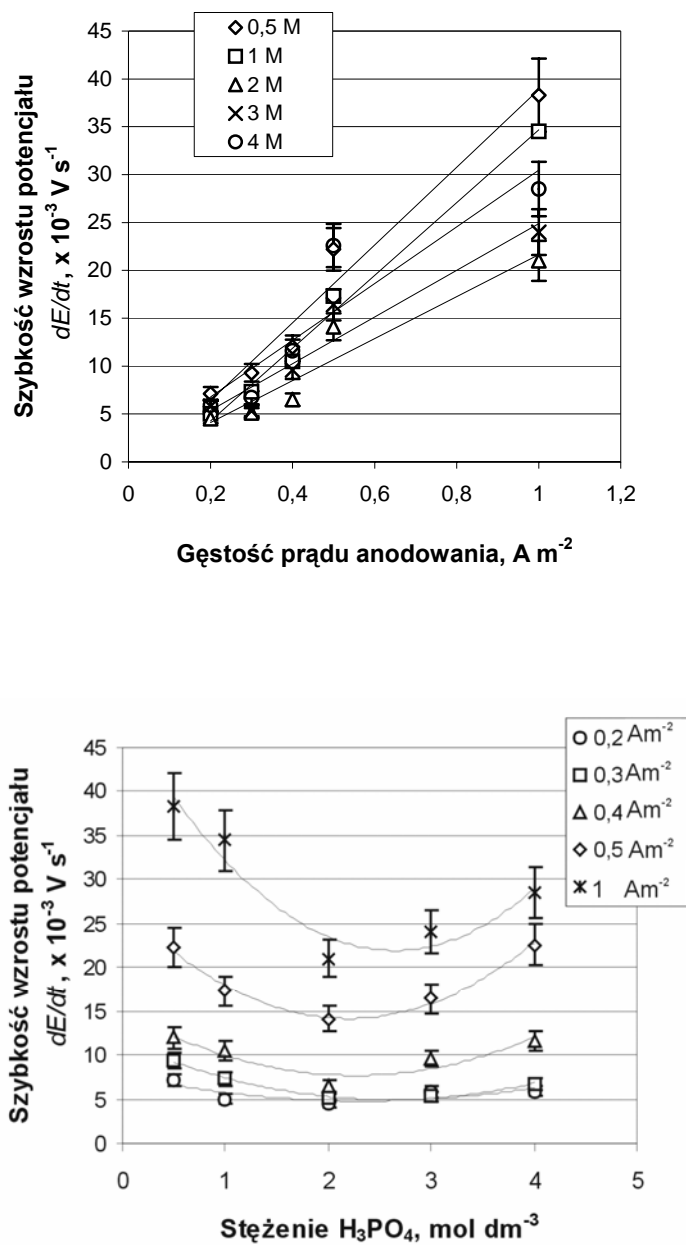
Tabela 3.6

Szybkość wzrostu potencjału  $dE/dt$  podczas anodowania stopu Ti6Al7Nb  
w roztworach  $H_3PO_4$

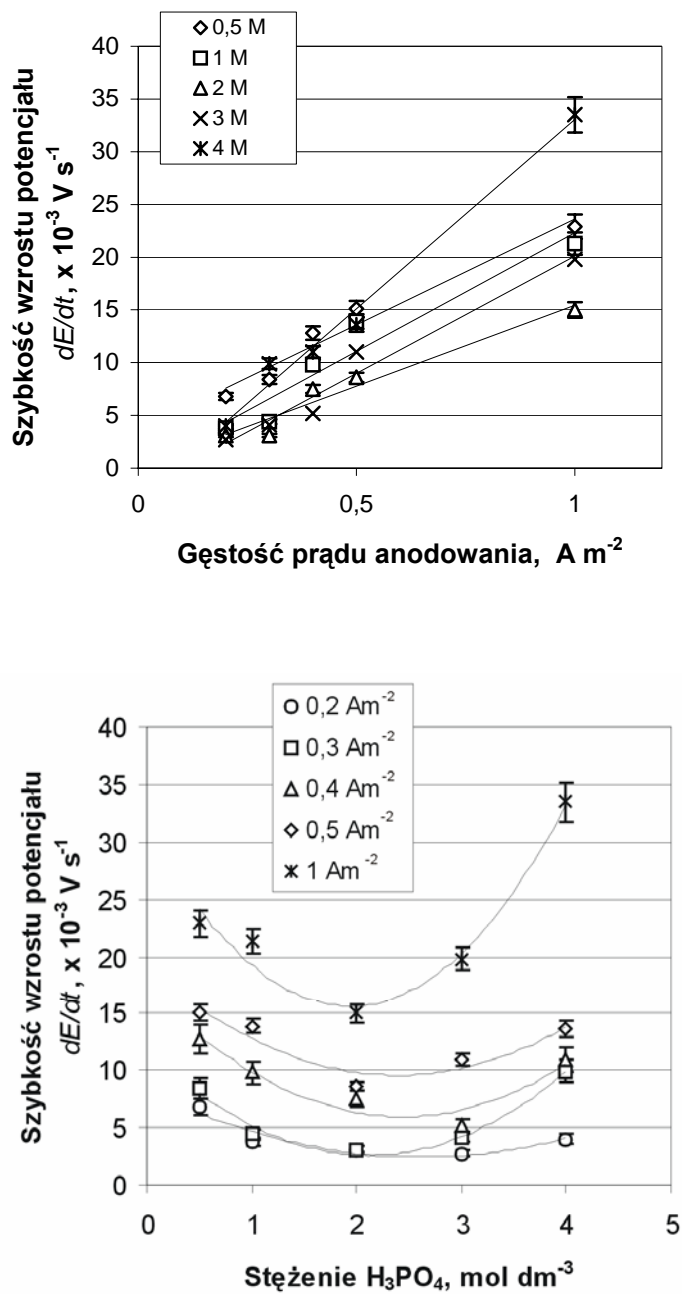
Gęstość prądu ano- dowego $Am^{-2}$	Szybkość wzrostu potencjału $dE/dt, \times 10^{-3}\ V\ s^{-1}$				
	Stężenie $H_3PO_4, mol\ dm^{-3}$				
	0,5	1	2	3	4
0,2	6,8	3,8	3,1	2,7	4,0
0,3	8,4	4,4	3,1	4,1	9,9
0,4	12,8	9,8	7,5	5,2	11,0
0,5	15,1	13,9	8,6	11	13,6
1	22,9	21,3	15,0	19,8	33,5



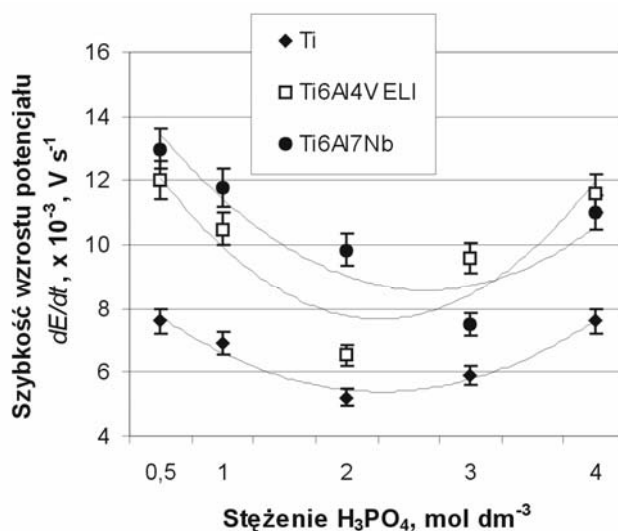
Rys. 3.16. Szybkość wzrostu potencjału  $dE/dt$  podczas galwanostaticznego anodowania tytanu w roztworach  $H_3PO_4$ , 298 K



Rys. 3. 17. Szybkość wzrostu potencjału  $dE/dt$  podczas galwanostatycznego anodowania stopu Ti6Al4V ELI w roztworach  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 298 K



Rys. 3.18. Szybkość wzrostu potencjału  $dE/dt$  podczas galwanostaticznego anodowania stopu Ti6Al7Nb w roztworach  $H_3PO_4$ , 298 K



Rys. 3. 19. Szybkość wzrostu potencjału podczas galwanostaticznego anodowania tytanu oraz jego stopów Ti6Al4V ELI i Ti6Al7Nb przy gęstości prądu anodowego 0,5 Am<sup>-2</sup>

Liniowy wzrost potencjału,  $dE/dt$ , podczas galwanostaticznego anodowania odpowiada albo zachodzącym na elektrodzie procesom utleniania i redukcji, określającym jej potencjał, albo liniowemu wzrostowi grubości warstwy oporowej na powierzchni elektrody. W polu elektrycznym o wysokim natężeniu wzrost potencjału w czasie anodowania tytanu,  $dE/dt$ , oznacza narastanie warstwy w wyniku przemieszczania się przeciwnie skierowanych strumieni jonów tlenkowych  $O^{2-}$  i jonów tytanu  $Ti^{n+}$ . W warunkach ustalonych, nachylenie liniowego odcinka krzywej ( $E-t$ ) uznaje się [5, 170, 171, 179, 197] za miarę szybkości formowania warstwy anodowej. Np. dla hafnu anodowanego w  $H_3PO_4$  wynosi ona 19,8 mVs<sup>-1</sup> [177], natomiast w przypadku tytanu anodowanego w  $H_2SO_4$  28,4 mVs<sup>-1</sup> [186]. Taka interpretacja pozwala wykorzystać nachylenie liniowego odcinka krzywych  $dE/dt$ , otrzymanych w trakcie eksperymentów galwanostaticznych, do porównania szybkości formowania warstw anodowych w początkowym, trwającym 600 s, stadium ich formowania.

Jak wynika z tabel 3.4-3.6 oraz rys. 3.16-3.18, wartości nachylenia  $dE/dt$ , wzrastają w miarę stosowania wyższych gęstości prądu anodowego i zależne są od rodzaju materiału oraz stężenia elektrolitu. Porównanie uzyskanych wyników z danymi literaturowymi (rozdz. 2.1), wskazuje, że typowe dla metali i stopów (Nb, Ti, Hf, ) [150, 171, 178, 179, 186, 192, 193, 205] i najczęściej stosowanych elektrolitów, np.  $H_2SO_4$  [171, 179, 184, 186], szybkości wzrostu potencjału  $dE/dt \cong 20\div 30$  mVs<sup>-1</sup>, występują podczas anodowania tytanu i jego stopów w 0,5 M roztworze  $H_3PO_4$  przy gęstości prądu anodowego, wynoszącej co najmniej 0,5 Am<sup>-2</sup>. Na rys. 3.19, widać wyraźnie, że bez względu na gęstość prądu szybkość wzrostu potencjału w czasie anodowania osiąga minimum dla stężenia  $H_3PO_4$  równego 2 M, a wartości nachylenia wskazują najniższą szybkość formowania tlenku na tytanie w porównaniu z odpowiednimi wielkościami

dla stopów.

### 3.2.1. Wpływ natężenia pola elektrycznego i stężenia elektrolitu na efekty anodowania galwanostatycznego

Rezultaty badań galwanostatycznych wskazywały na możliwość synergicznego oddziaływania pola elektrycznego i stężenia elektrolitu podczas anodowania tytanu i jego dwóch implantowych stopów w roztworach  $H_3PO_4$ . Dla potwierdzenia tego postulatu w dalszych badaniach zastosowano procedurę planowania i analizy wyników doświadczeń Statistica i Stat-Ease [299], opartą na centralnym planie kompozycyjnym D-optimal.

Zastosowanie statystycznej i graficznej procedury programu Stat-Ease [299] pozwala na przedstawienie szybkości wzrostu potencjału w czasie anodowania  $dE/dt$  podczas w postaci powierzchni odpowiedzi dla dwóch analizowanych czynników: gęstości prądu anodowego i stężenia  $H_3PO_4$  (rys. 3.20-3.22).

Wyniki statystyki resztowej: wykres zależności wartości przewidywanych od rzeczywistych (rys. 3.23a) oraz wykres prawdopodobieństwa normalnego w funkcji reszt studentyzowanych (rys. 3.23b), potwierdzają dopasowanie szybkości wzrostu potencjału podczas anodowania do przyjętego kubicznego modelu powierzchni odpowiedzi. Otrzymane wykresy (rys. 3.20-3.22), wskazują, że najniższe szybkości wzrostu potencjału elektrycznego podczas anodowania trzech badanych materiałów tytanowych w 2 M roztworach  $H_3PO_4$  występują przy zastosowaniu prądu anodowego o gęstościach w przedziale 0,4-0,6 A m<sup>-2</sup>.

W świetle przeprowadzonej wcześniej analizy literaturowej opisane powyżej zachowanie stopów tytanowych w trakcie galwanostatycznego formowania cienkich warstw anodowych można tłumaczyć:

- udziałem procesów wydzielania tlenu i roztwarzania tlenku
- zmianą przewodności elektrycznej 0,5-4 M roztworów  $H_3PO_4$ ,
- zróżnicowaniem właściwości dielektrycznych warstw powstających w 0,5-4 M roztworach  $H_3PO_4$ ,
- różnicami pH roztworów  $H_3PO_4$ ,
- wpływem stężenia elektrolitu na strukturę granicy fazowej po stronie elektrolitu.

Udział procesów wydzielania tlenu i roztwarzania tlenku w bilansie prądowym anodowania analizowano na etapie doboru parametrów anodowania. Rezultaty prac Shibaty i Hwanga [181-184], oraz Schwabe i wsp. [224] nad anodowaniem tytanu wskazywały na znikomy udział wydzielania tlenu, a jak wynika z badań Marino i wsp. [187] oraz Allacha i wsp. [176], także procesów roztwarzania tlenku ( $i_{rozt} < i_{całk} 7\%$ ), przy potencjale anodowania nie przekraczającym 3 V (NEK).

Dla wykluczenia wpływu innych czynników, poza stężeniem elektrolitu, proces formowania cienkich warstw anodowych analizowano w oparciu o liniowe etapy wzrostu potencjału. W tym celu dobrano takie parametry prądowe, które umożliwiały kontrolę zmian potencjału i zakończenie anodowania na etapie stanu ustalonego, wskazanego wartością pierwszego plateau (tabela 3.3).

Wpływ przewodności elektrycznej  $H_3PO_4$ , wzrastającej monotonicznie w roztworach o stężeniu do 50% (mas.) [246], dałby podobny charakter zmian poten-

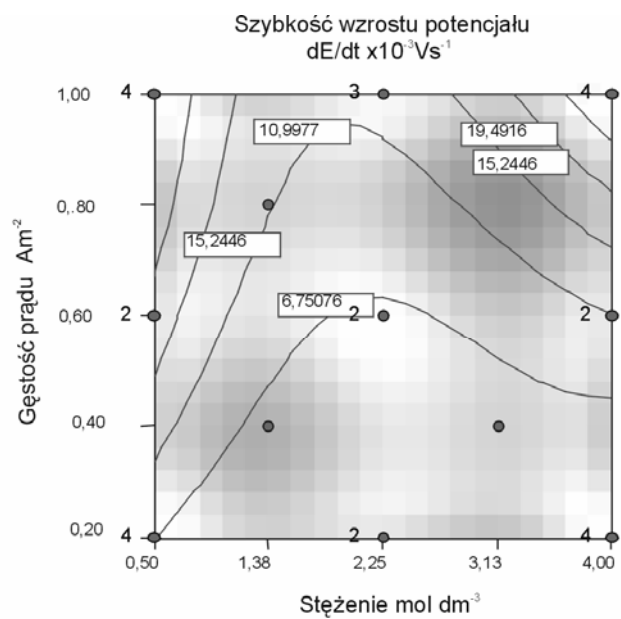
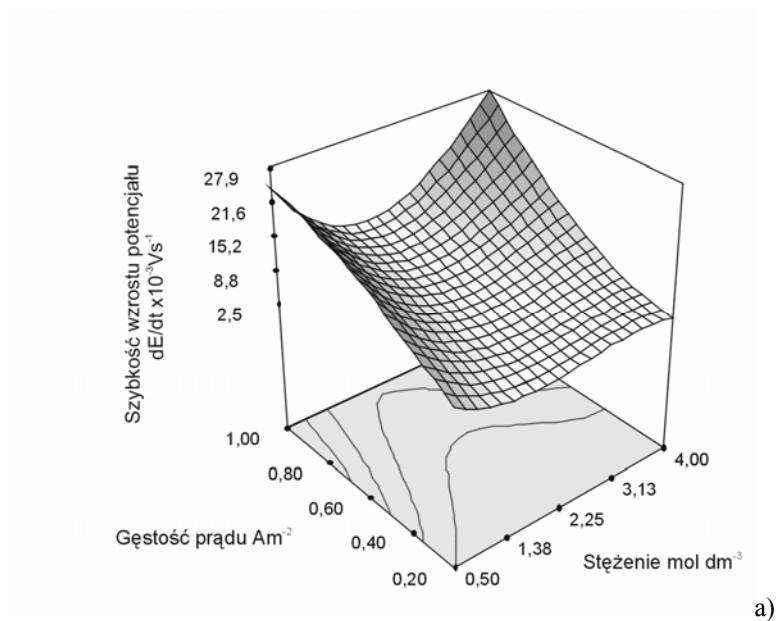


cjału  $dE/dt$  podczas anodowania.

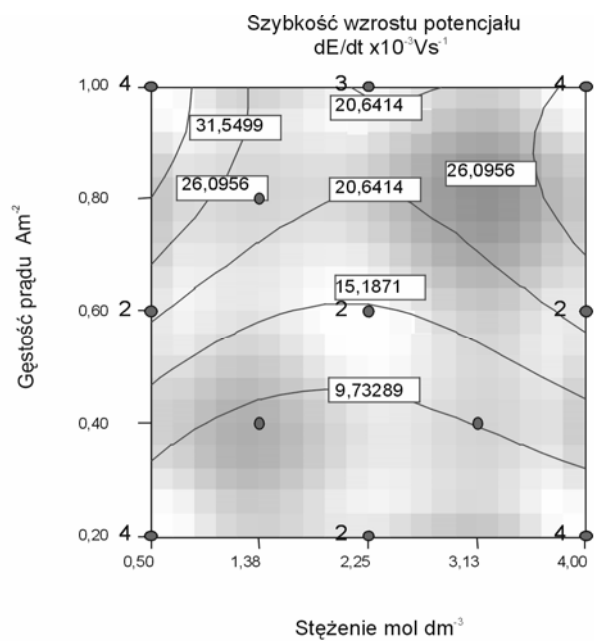
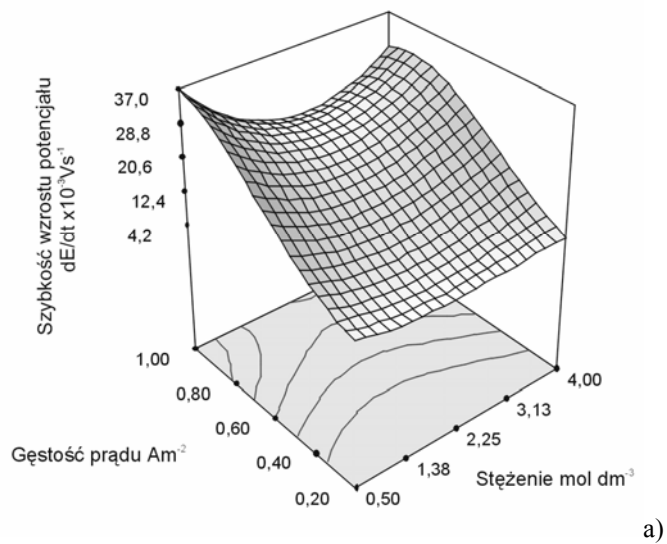
Tabela 3.7

Plan eksperymentów anodowania tytanu i jego implantowych stopów w warunkach galwanostatycznych według Stat-Ease [299]

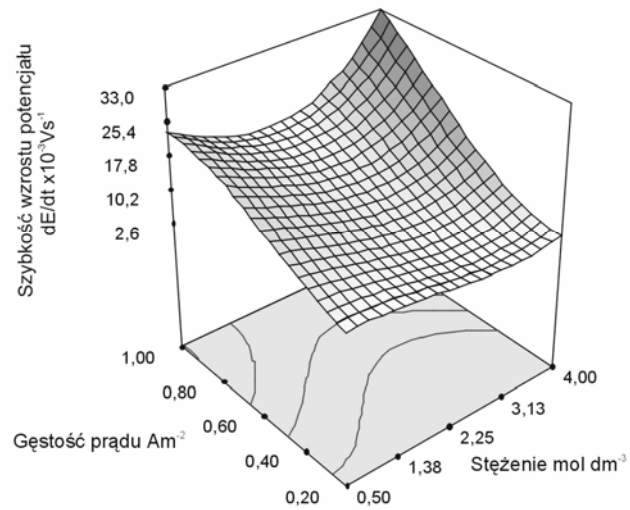
Nr eksperymentu	Stężenie $H_3PO_4$ $mol\ dm^{-3}$	Gęstość prądu $Am^{-2}$	Szybkość wzrostu potencjału $\times 10^{-3}\ Vs^{-1}$		
			Ti	Ti6Al6V ELI	Ti6Al7Nb
1	4,0	0,60	10	22,6	13,9
2	0,5	0,20	6,9	7,2	7,2
3	2,25	1,00	11,5	20,9	15,6
4	0,5	1,00	24,3	36	24
5	0,5	0,60	17,5	22,2	15,1
6	0,5	0,20	7,2	7	7
7	4,0	0,20	3,4	5,9	4,2
8	2,25	0,20	2,5	4,9	3,3
9	0,5	0,60	17,6	22	15,4
10	4,0	0,20	3,4	5,8	16
11	0,5	1,00	24,3	35,1	22,9
12	4,0	0,20	3,4	5,6	4
13	4,0	0,20	3,3	5,8	3,3
14	2,25	0,20	2,5	4,4	2,9
15	0,5	0,20	6,9	6,8	6,4
16	1,38	0,40	5,7	8,4	8
17	2,25	1,00	12	21	15
18	4,0	1,00	28,2	28,9	33,5
19	0,5	1,00	24,3	37,5	23,2
20	2,25	1,00	12,5	19,7	14,8
21	2,25	0,60	6,3	14,5	9,2
22	2,25	0,60	6,4	13,9	9,4
23	1,38	0,80	12,2	23	18,2
24	0,5	1,00	24,3	38,2	22,9
25	4,0	1,00	27,9	27,3	32,0
26	4,0	1,00	28	28,9	32,8
27	4,0	0,60	11	22,6	12,9
28	0,5	0,20	7	7,2	6,9
29	4,0	1,00	28,2	27,5	34
30	3,13	0,40	6,1	9,9	6,3



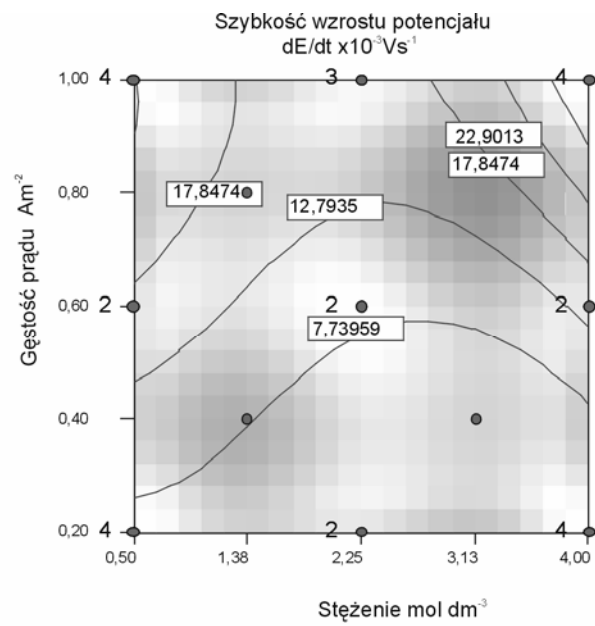
Rys. 3.20. Wyniki analizy oddziaływania pola elektrycznego i stężenia  $\text{H}_3\text{PO}_4$  na szybkość wzrostu potencjału  $dE/dt$  podczas galwanostatycznego anodowania stopu tytanu, a) powierzchnia odpowiedzi, b) plan warstwiczny



Rys. 3.21. Wyniki analizy oddziaływania pola elektrycznego i stężenia  $\text{H}_3\text{PO}_4$  na szybkość wzrostu potencjału  $dE/dt$  podczas galwanostaticznego anodowania stopu Ti6Al4V ELI, a) powierzchnia odpowiedzi, b) plan warstwiczny

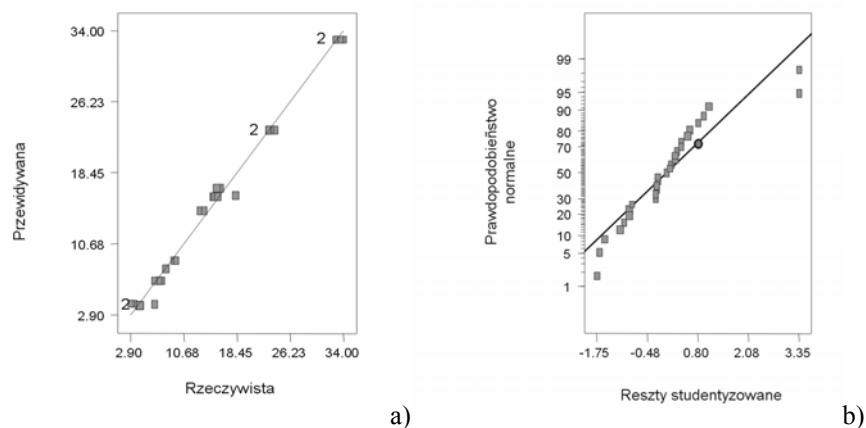


a)



b)

Rys. 3.22. Wyniki analizy oddziaływania pola elektrycznego i stężenia  $\text{H}_3\text{PO}_4$  na szybkość wzrostu potencjału  $dE/dt$  podczas galwanostaticznego anodowania stopu Ti6Al7Nb, a) powierzchnia odpowiedzi, b) plan warstwiczny



Rys. 3. 23. Przykłady zależności wartości przewidywanych do rzeczywistych a) oraz wyników analizy reszkowej b) dla anodowania tytanu

Oszacowanie wpływu pH w procesie anodowania jest bardziej złożone. Według Allarda i Heuslera [160] maksymalna szybkość utleniania tytanu w roztworach o pH = 6,3, odpowiada najwyższej szybkości przemieszczania się jonów w warstwie anodowej i nie zależy od składu chemicznego elektrolitu. Jeżeli dla niskich wartości pH elektrolitu maleją także liczby przeniesienia jonów w warstwie [222], to w rezultacie zastosowania kwaśnych 0,5-4 M roztworów  $H_3PO_4$  o pH od 0,2 do 1,2, powinno nastąpić obniżenie szybkości jej formowania. Równocześnie zmieniająca się ilość jonów wodorowych musi być ważnym czynnikiem wpływającym na warunki formowania warstwy tlenkowej w roztworach fosforanów, których istotną cechą jest istnienie licznych wiązań wodorowych [74]. Mogą one znacznie zmienić strukturę granicy międzyfazowej cienkiej warstwy anodowej z elektrolitem.

Inną przyczyną zróżnicowania zmian potencjału,  $dE/dt$ , mogą być także odmienne właściwości dielektryczne składników warstwy formowanej w roztworach elektrolitu o różnych stężeniach. Gdy podczas anodowania w polu elektrycznym o stałym natężeniu, parametry procesu różnią się tylko stężeniem elektrolitu, wtedy różnice zmian potencjału w czasie,  $dE/dt$ , mogą być rezultatem wbudowania jonów elektrolitu do warstwy tlenkowej [170], zmieniające jej przewodność elektryczną.

Na krzywych  $E-t$ , liniowe odcinki wzrostu potencjału przechodzą w plateau przy potencjałach zależnych zarówno od rodzaju materiału i gęstości prądu, jak również od stężenia kwasu fosforowego (tab. 3.3). Wartości plateau mogą zatem odpowiadać zróżnicowaniu składu chemicznego warstw anodowych na tytanie i jego stopach oraz całkowitego przeniesionego ładunku.

Podczas anodowania tytanu w warunkach ustalonych (do 3 V NEK), przy znikomym udziale procesów ubocznych [150, 184, 205], a więc przy maksymalnej wydajności prądowej, całkowity prąd formowania warstwy anodowej  $i$ , wyrażony równaniem (5) równy jest gęstości prądu utleniania metalu  $i_{utl}$  [180-182, 204-205, 245].

Równocześnie równanie (4) podaje wprost proporcjonalną zależność pomiędzy szybkością wzrostu potencjału,  $dE/dt$ , a współczynnikiem wzrostu grubości warstwy,  $dx/dt$ , co oznacza mniejsze grubości warstw anodowych dla niższych wartości  $dE/dt$ , notowanych podczas anodowania tytanu i jego stopów w roztworach 2 M  $H_3PO_4$ , nawet przy maksymalnej wydajności prądowej.

W przypadku warstw anodowych tytanu, składających się głównie z  $TiO_2$  [179, 182-184, 187], w warunkach gdy nie następuje wbudowanie do warstwy fosforanów, wielkość przeniesionego ładunku powinna odpowiadać tylko grubości warstwy. Zatem warstwy formowane w tym samym czasie podczas galwanostatycznego anodowania przy stałej gęstości prądu, powinny mieć jednakowe grubości zgodnie z równaniem (7) opartym na I prawie Faradaya:

$$x = M i t / n \rho F$$

w którym:

- $x$  – grubość warstwy [m],
- $M$  – masa molowa warstwy anodowej [ $g\ mol^{-1}$ ],
- $i$  – gęstość prądu anodowego, [ $Am^{-2}$ ],
- $t$  – czas osiągnięcia pierwszego plateau na krzywych E-t,
- $n$  – ilość elektronów przy utlenianiu tytanu do  $TiO_2$ ,  $n = 4$ ,
- $\rho$  – gęstość wytworzonej warstwy anodowej [ $g\ cm^{-3}$ ],
- $F$  – stała Faradaya.

Dla warstwy anodowej na tytanie składającej się z  $TiO_2$ , gdy poszczególne wartości wynoszą odpowiednio,  $M = 79,9\ g\ mol^{-1}$ ,  $n = 4$ ,  $\rho = 4,23\ g\ cm^{-3}$ ,  $F = 96500\ C\ mol^{-1}$ , iloraz  $M/n\rho F$  przyjmuje wartość  $4,85 \times 10^{-5}\ C^{-1}cm^3$ . Grubość warstwy na tytanie, formowanej w warunkach maksymalnej wydajności prądowej, w czasie 600 s przy gęstości prądu anodowego  $0,5\ Am^{-2}$  i przy założeniu grubości warstwy naturalnej  $d_0 = 1\ nm$  [184], powinna zatem wynosić 16,6 nm.

### 3.3. Anodowanie w warunkach potencjodynamicznych

Polaryzacja potencjodynamiczna jest metodą niezwykle przydatną w charakteryzowaniu tworzyw konstrukcyjnych i materiałów implantowych [300], zwłaszcza w analizie nietypowych zjawisk korozji i pasywności [301].

Próbki tytanu i jego implantowych stopów polaryzowano potencjodynamicznie w 0,5-4 M roztworach  $H_3PO_4$  z zamiarem zweryfikowania wartości potencjałów korozyjnych oraz ustalenia przebiegu zmian gęstości prądu w zakresie potencjału odpowiadającym anodowaniu galwanostatycznemu, a na tej podstawie określenia mechanizmu procesów anodowych na tytanie i jego implantowych stopach w środowisku  $H_3PO_4$ .

Uwzględniając charakterystykę elektrochemiczną tytanu (rozd. 2.3) zdecydowano polaryzować próbki od  $-0,8\ V$  (NEK), najniższego potencjału zakresu pasywności tlenkowej (rys. 2.6), natomiast maksymalny potencjał anodowy ograniczono tzn. do  $3,0\ V$  (NEK) pierwszego plateau na krzywych E-t.

W doborze szybkości polaryzacji wzięto pod uwagę możliwość porównania wyników anodowania galwanostatycznego z przebiegiem krzywych polaryzacyjnych dla tych samych szybkości wzrostu potencjału. Oprócz typowej dla materiałów implantowych [300] szybkości polaryzacji  $1 \text{ mVs}^{-1}$  zastosowano także szybkość  $3 \text{ mVs}^{-1}$ , która odpowiada szybkości wzrostu potencjału podczas galwanostatycznego anodowania tytanu i dwóch jego stopów (tab. 3.2-3.4) przy najniższej gęstości prądu anodowego  $0,2 \text{ Am}^{-2}$ . Podobne relacje zmian potencjału  $dE/dt$  i gęstości prądu (odpowiednio  $1 \text{ mVs}^{-1}$  i  $0,05 \text{ Am}^{-2}$ ), prezentowane w literaturze [184] dla procesu anodowania tytanu w  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wskazują na wolniejszy przebieg anodowania tytanu w roztworach  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

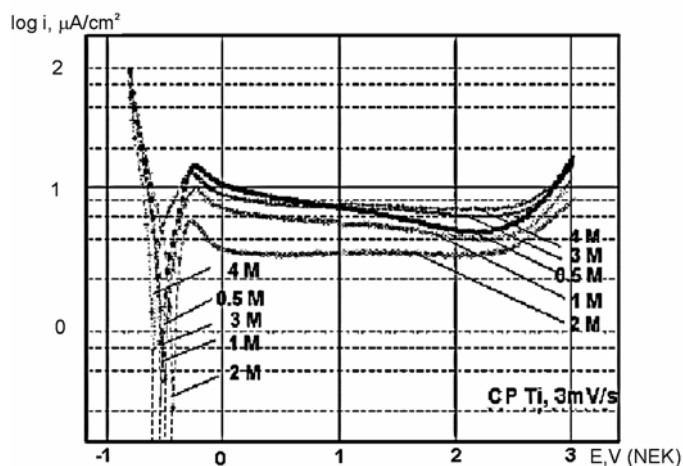
Jak poprzednio w badaniach galwanostatycznych przewidziano wykonanie co najmniej sześciokrotnych testów na próbkach wykończonych na połysk lustrzany [62].

Krzywe polaryzacji potencjodynamicznej przedstawione są w dwóch zakresach polaryzacji, na rys. 3.24-3.26 w pełnym zakresie od  $-0,8 \text{ V}$  do  $+3,0 \text{ V}$  (NEK), na rys. 3.27-3.29 do  $+1,0 \text{ V}$  (NEK) w celu lepszego zilustrowania zmian prądu anodowego w obszarze potencjału korozyjnego  $E_{kor}$ .

Krzywe polaryzacyjne w ujęciu półlogarytmicznym (wykresy Tafela), prezentują typowe zachowanie materiałów pasywnych. Wskazują potencjały korozyjne  $E_{kor}$  tytanu i jego stopów w  $0,5\text{--}4 \text{ M}$  roztworach  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , piki  $E_{maks}$ , odpowiadające maksymalnym gęstościom prądu anodowego  $i_{maks}$  oraz odcinki plateau prądowego do potencjału około  $2,2 \text{ V}$  (NEK), po którym następuje powolny wzrost prądu anodowego.

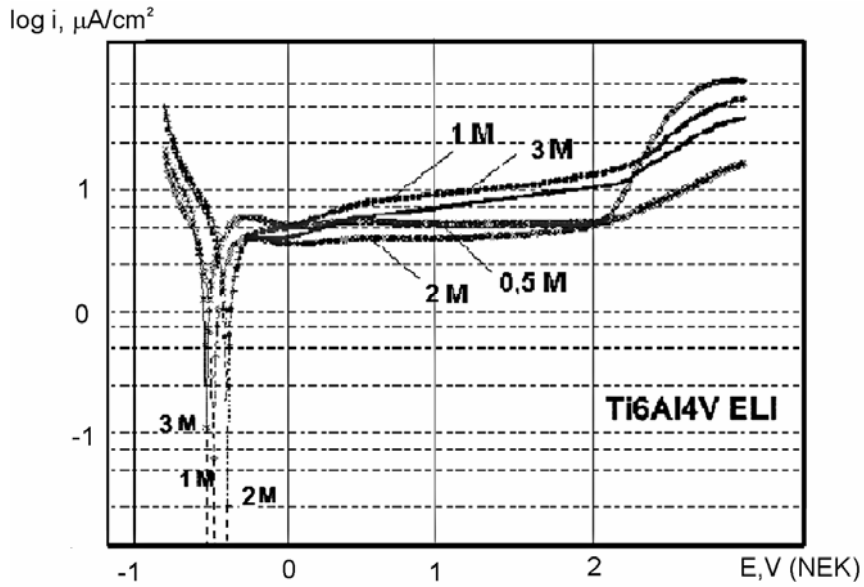
Piki gęstości prądu  $i_{maks}$  widoczne na krzywych polaryzacyjnych w zakresie potencjału  $E_{maks}$  około  $-0,3 \text{ V}$  (NEK), odpowiadają etapowi galwanostatycznego formowania warstwy podczas liniowego wzrostu potencjału na krzywych  $E-t$ , (rys. 3.10).

Odcinki plateau prądowego do potencjału  $2,2 \text{ V}$  odzwierciedlają stan ustalony warstwy i odpowiadają plateau potencjału na krzywych  $E-t$ . Ze wzrostem potencjału w tym przedziale krzywej polaryzacyjnej wzrasta grubość warstwy. Powyżej potencjału  $2,2 \pm 0,2 \text{ V}$  (NEK) obserwuje się wzrost prądu anodowego, któremu odpowiada wzrost potencjału poza zakresem pierwszego plateau na krzywych  $E-t$ .

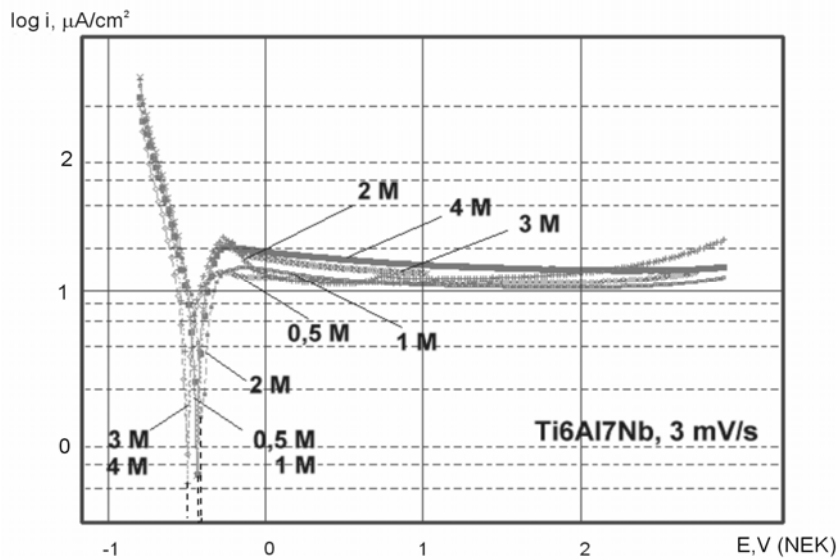


Rys. 3.24. Przykłady krzywych polaryzacyjnych tytanu w  $0,5\text{--}4 \text{ M}$  roztworach  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , od  $-0,8 \text{ V}$  do  $+3,0 \text{ V}$  (NEK), szybkość skaningu  $3 \text{ mVs}^{-1}$ ,  $298 \text{ K}$

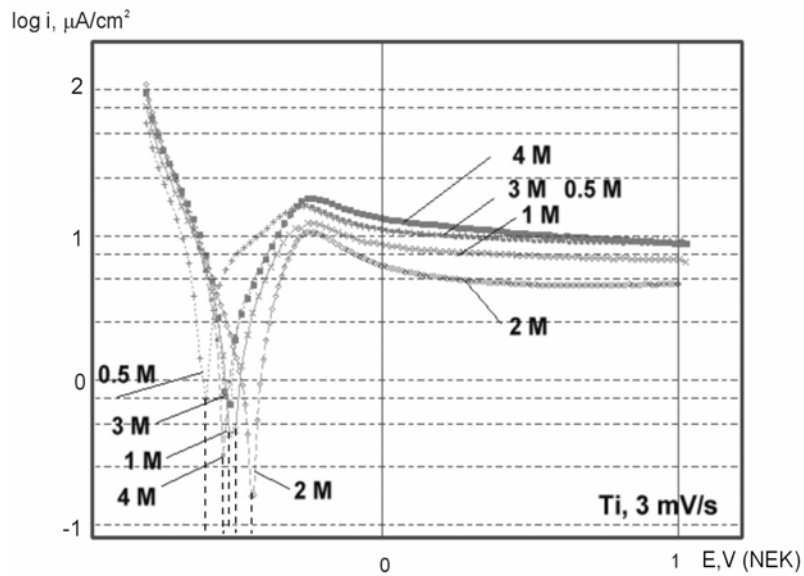




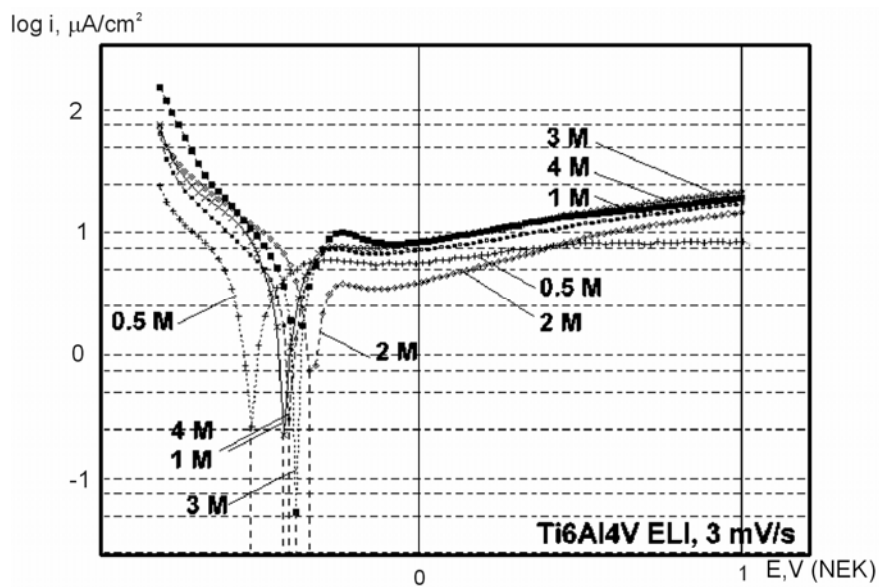
Rys. 3.25. Przykłady krzywych polaryzacyjnych stopu Ti6Al4V ELI w 0,5-4 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  od -0,8 V do +3,0 V (NEK), szybkość skaningu  $3 \text{ mVs}^{-1}$ , 298 K



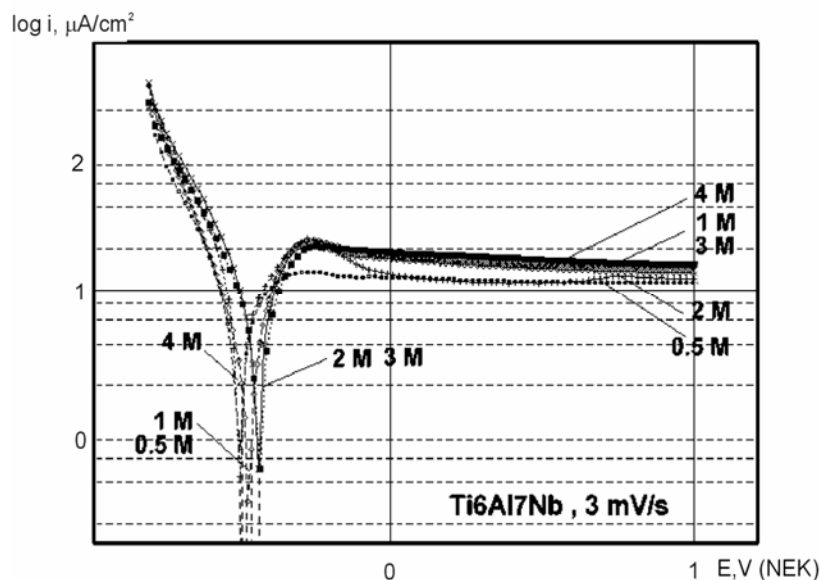
Rys. 3.26. Przykłady krzywych polaryzacyjnych stopu Ti6Al7Nb w 0,5-4 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  od -0,8 V do +3,0 V (NEK), szybkość skaningu  $3 \text{ mV s}^{-1}$ , 298 K



Rys. 3.27. Przykłady krzywych polaryzacyjnych tytanu w 0,5–4 M roztworach  $\text{H}_3\text{PO}_4$  od -0,8 V do +1,0 V (NEK), szybkość skaningu  $3 \text{ mV s}^{-1}$ , 298 K

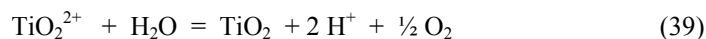


Rys. 3.28. Przykłady krzywych polaryzacyjnych stopu Ti6Al4V ELI w 0,5–4 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , od -0,8 V do +1,0 V (NEK), szybkość skaningu  $3 \text{ mVs}^{-1}$ , 298 K



Rys. 3.29. Przykłady krzywych polaryzacyjnych stopu Ti6Al7Nb w  $H_3PO_4$  od -0,8 V do +1,0 V (NEK), szybkość skaningu  $3 \text{ mV s}^{-1}$ , 298 K

Anodowy pik w tym zakresie potencjałów obejmuje najpierw przemianę fazową w warstwie tlenków [302] przy potencjale 2 V (NEK), a następnie powyżej 2,2 V (NEK), wydzielanie tlenu na pokrytej warstwą tlenkową elektrodzie tytanowej. W tym zakresie potencjałów, termodynamicznie dopuszczalne jest powstanie jonów  $TiO_2^{2+}$  [248] według reakcji 36 i 37 (rozd. 2.3). W środowisku wodnym jony  $TiO_2^{2+}$  ulegają jednak redukcji utleniając wodę według równania

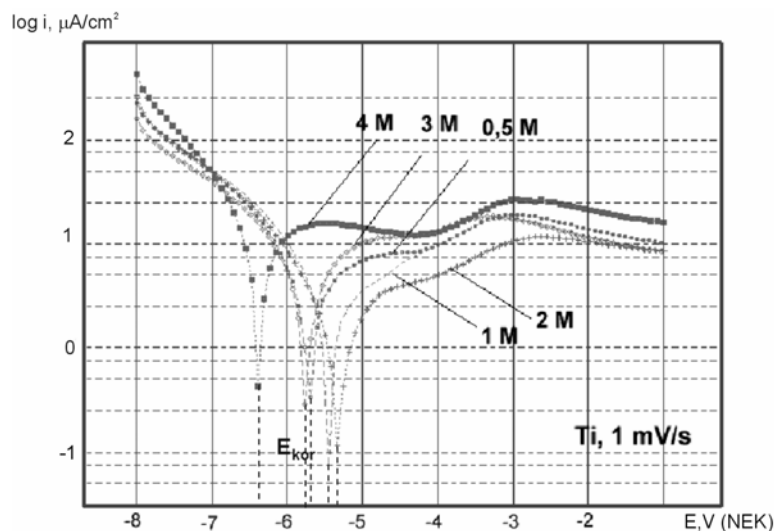


co prowadzi do wydzielania tlenu [14, 244].

Na krzywych polaryzacyjnych tytanu i jego stopów w środowisku bardziej stężonych roztworów  $H_3PO_4$ , obserwuje się (zwłaszcza przy szybkości skaningu  $1 \text{ mV/s}$ , rys. 3.30), nietypowe zmiany gęstości prądu anodowego, przypominające zachowanie innych metali w zakresie aktywnym. W 3-4 M  $H_3PO_4$  początkowe fragmenty anodowych krzywych polaryzacyjnych tytanu (rys. 3.30) i stopu Ti6Al4V ELI (rys. 3.25 i 3.28) charakteryzują się występowaniem „niecki anodowej”, związanej z adsorpcją anionów [217, 301]. Na krzywych stopu Ti6Al7Nb, bezpośrednio powyżej  $E_{kor}$  (rys. 3.29), widać z kolei „plateau anodowe”, którego przyczyną może być przemiana inhibitora [301].

Podczas anodowania galwanostaticznego w stanie ustalonym, większej szybkości zmian potencjału  $dE/dt$  odpowiada większa szybkość wzrostu grubości warstwy  $dx/dt$  (rozd. 2.1, równanie 4). Podczas polaryzacji potencjodynamicznej przy stałej szybkości skaningu  $dE/dt$  dla wolniejszego procesu anodowego można spodziewać się niższej

gęstości prądu. Wyniki badań potencjodynamicznych (rys. 3.27-3.30) wskazują niższe gęstości prądu w trakcie zmieniającego się liniowo potencjału dla próbek anodowanych w roztworach 2 M. W zakresie pasywnym niższe gęstości prądów odpowiadają mniejszej szybkości korozji tytanu [50, 64]. Oznaczałoby to formowanie w 2 M roztworze  $H_3PO_4$  warstw o najlepszych właściwościach ochronnych.



Rys. 3. 30. Krzywe polaryzacyjne tytanu w roztworach 0,5-4 M  $H_3PO_4$ , szybkość skaningu 1 mV/s, 298 K

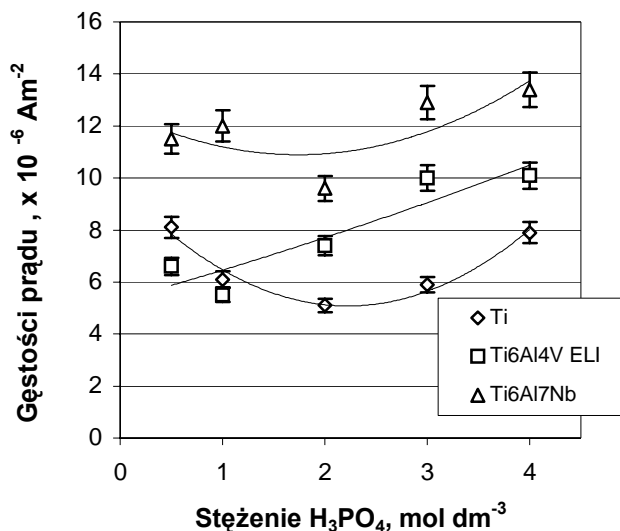
Dokładna analiza przebiegu krzywych polaryzacyjnych w zakresie pasywnym ujawnia, że stałe wartości prądów anodowych obserwowane są faktycznie tylko w przypadku tytanu (rys. 3.27) i stopu Ti6Al7Nb (rys. 3.29), natomiast dla stopu Ti6Al4V ELI (rys. 3.28) wartości prądu anodowego rosną. Zaobserwowane tendencje przeanalizowano porównując wartości gęstości prądu  $i_p$  odczytane z krzywych polaryzacyjnych dla potencjału +0,5 V (NEK).

Tabela 3.7

Gęstości prądu pasywnego tytanu i jego stopów w roztworach  $H_3PO_4$

Rodzaj stopu	Gęstości prądu pasywnego $i_p$ , $Am^{-2}$				
	Stężenie $H_3PO_4$ , $mol\ dm^{-3}$				
	0,5	1	2	3	4
Ti	8,1	6,1	5,1	5,9	7,7
Ti6Al4V ELI	6,6	5,5	7,4	10	10,1
Ti6Al7Nb	11,0	12,0	9,6	12,9	13,4

Z rys. 3.31 wynika, że w zakresie pasywnym przy potencjale +0,5 V (NEK) warstwy anodowe na tytanie i stopach posiadają różne gęstości prądu zależnie od rodzaju materiału i stężenia roztworu, w którym je formowano.



Rys. 3.31. Gęstości prądu pasywnego  $i_p$  tytanu i jego stopów przy potencjale +0,5 V (NEK) na potencjodynamicznych krzywych polaryzacyjnych w roztworach H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, szybkość 3 mV s<sup>-1</sup>, 298 K

Najniższe gęstości prądu posiada tytan w roztworze 2 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Wyższe i rosnące gęstości prądu anodowego w przypadku stopów przemawiają za odmiennymi właściwościami ich warstw anodowych (mniejsza grubość, porowata struktura, inny i niejednorodny skład chemiczny). Mogą one wynikać z obecności pierwiastków stopowych i oddziaływania składników warstw anodowych z elektrolitem w trakcie anodowania. Zagadnienie to analizowane jest w dalszej części pracy.

Kolejną wielkością analizowaną w oparciu o krzywe polaryzacyjne jest potencjał korozyjny  $E_{kor}$ . Krzywe na rys. 3.24-3.29, przeciwieństwo do zwykle spodziewanego obniżenia potencjału korozyjnego  $E_{kor}$  w mediach o niższym pH, obrazują przesunięcie potencjałów korozyjnych tytanu i dwóch jego stopów w kierunku anodowym o ~150 mV w miarę zwiększania stężenia elektrolitu (tab. 3.8).

Największe przesunięcie potencjału korozyjnego  $E_{kor}$  obserwuje się w przypadku stopu Ti6Al4V ELI w roztworach 2-3 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Warto zauważyć, że tendencja ta zanika po przekroczeniu stężenia 3 M. Występujące wtedy ponowne obniżenie  $E_{kor}$  postępuje w coraz bardziej stężonych roztworach (tab. 3.8).

Niewielkie piki maksymalnej gęstości prądu anodowego  $i_{maks}$  przy potencjale  $E_{maks}$  od -0,4 do -0,2 V (NEK), rys. 3.27-3.30, nie wykazują charakterystycznego dla zakresu aktywnego [291] przesunięcia w kierunku anodowym przy zmianie pH roztworów H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Obserwuje się natomiast zależność gęstości prądu  $i_{maks}$  od stężenia roztworu,

---

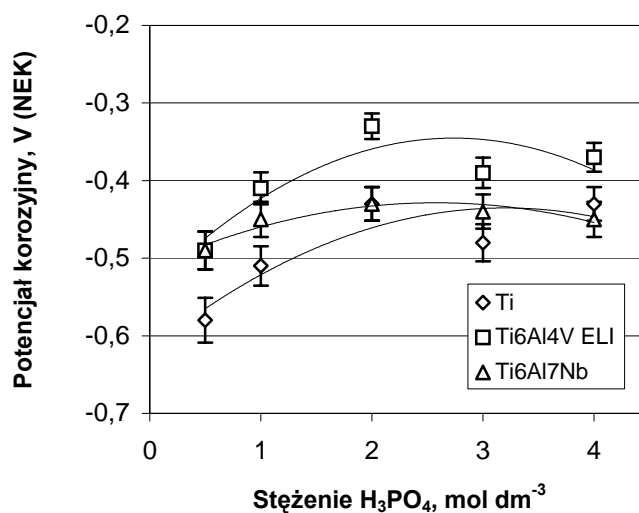
wskazującą najniższe gęstości prądu pików w 2 M roztworze  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Tabela 3.8

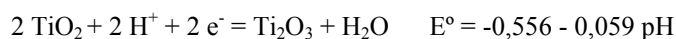
Potencjały korozyjne  $E_{kor}$  materiałów tytanowych w roztworach  $H_3PO_4$ , V (NEK)

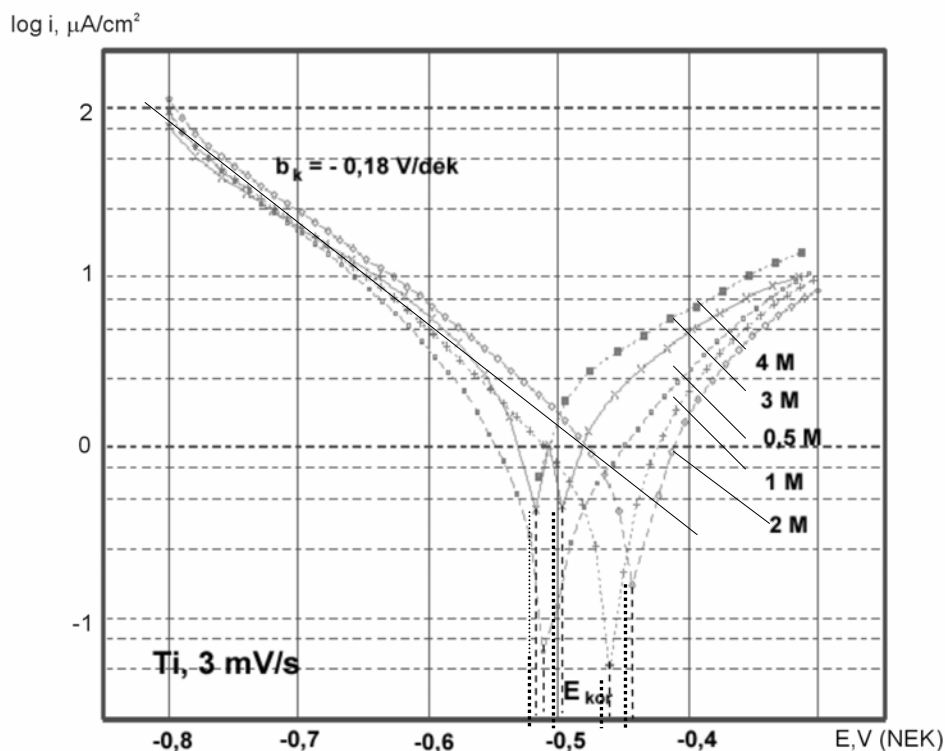
Rodzaj stopu	Potencjał korozyjny $E_{kor}$ V (NEK)					
	Stężenie $H_3PO_4$ , mol $dm^{-3}$					
	0,5	1	2	3	4	5*
Ti	-0,58	-0,46	-0,43	-0,48	-0,52	-0,64
Ti6Al4V ELI	-0,52	-0,41	-0,33	-0,31	-0,37	-0,56
Ti6Al7Nb	-0,49	-0,45	-0,43	-0,44	-0,45	-0,57

\*kontrolne pomiary dla stężenia 5 M

Rys. 3.32. Potencjały korozyjne  $E_{kor}$  tytanu i jego implantowych stopów w roztworach  $H_3PO_4$ , uzyskane na podstawie krzywych polaryzacyjnych (rys. 3.26-3.29)

Przebieg zmian gęstości prądu w obszarze potencjału korozyjnego  $E_{kor}$ , przedstawiony na rys. 3.33, ukazuje krzywe katodowe tytanu o przebiegu tafelowskim i nachyleniu  $b_k = -0,18$  V. W tym zakresie potencjałów i pH, jak wynika z elektrochemicznej charakterystyki tytanu (rozd. 2.3, wystąpić mogą równocześnie 3 reakcje elektrodowe (30-32) z udziałem protonów:

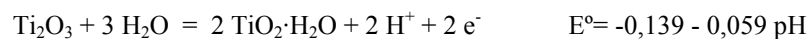




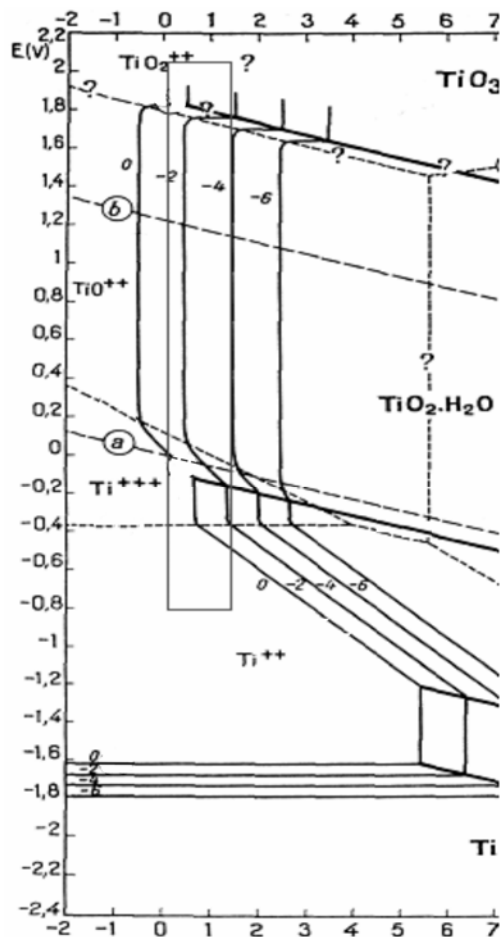
Rys. 3.33. Krzywe polaryzacyjne tytanu od -0,8 V do -0,2 V (NEK) obrazujące przebieg zmian gęstości prądu w obszarze potencjału korozyjnego  $E_{kor}$

Na wykresie potencjał-pH ( $E$ - $pH$ ) dla układu Ti-H<sub>2</sub>O (rys. 3.34) [248], obszarowi potencjałów katodowych (od -0,8 V do  $E_{kor}$  NEK) oraz wartości pH (od 0,18 do 1,22), odpowiadających roztworom H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> o stężeniach 0,5-4 M, występuje obszar korozji, której produktem są jony Ti<sup>2+</sup> i Ti<sup>3+</sup>, co wskazuje na reakcję roztwarzania tlenku Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (reakcję 32), jako najbardziej prawdopodobną z termodynamicznego punktu widzenia. Na jej korzyść przekonuje również niski potencjał absorpcji wodoru (reakcja 30) oraz wzrost zawartości Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w warstwie powierzchniowej w wyniku redukcji TiO<sub>2</sub> (reakcja 31).

W odróżnieniu od krzywych katodowych, przedstawione na rys. 3.35-3.36, anodowe krzywe polaryzacyjne tytanu, obrazują w zakresie pasywnym, przy potencjale  $\sim$  0,3 V (NEK), kontynuację procesu utleniania tytanu zgodnie z reakcjami 33 i 34

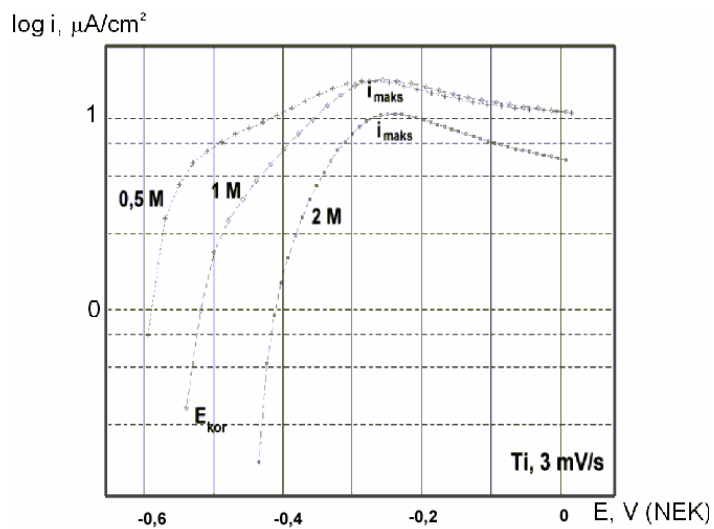




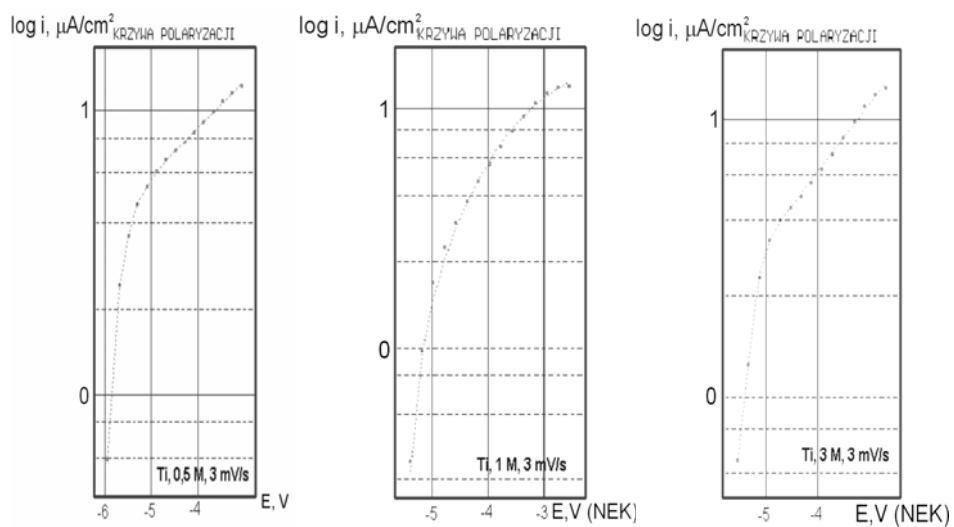


Rys. 3. 34. Fragment wykresu potencjał-pH dla układu tytan-woda w temp 298 K [248]  
dla zakresu potencjału i pH w obszarze potencjału korozyjnego

Jak należało oczekiwać na podstawie danych literaturowych [221], nie mają one charakteru tafelowskiego. Na rys. 3.35, a zwłaszcza na rys. 3.36, zwraca jednak uwagę odmienny od pozostałych, kształt krzywych anodowych tytanu w roztworach 1 i 2 M  $H_3PO_4$ . Najbardziej prawdopodobna w przedziale katodowym reakcja (32) roztwarzania  $Ti_2O_3$ , w środowiskach bogatych w jony wodorowe może doprowadzić do odsłonięcia powierzchni tytanu. Środowisko bogate w jony wodorowe oznacza w tym przypadku roztwór zawierający nadmiar protonów zużywanych w reakcji 32, w stosunku do ilości jonów fosforanowych pokrywających powierzchnię tytanu. W dwóch odmiennych warunkach: przy nie całkowicie pokrytej powierzchni tytanu warstwą fosforanów w 0,5 M roztworze  $H_3PO_4$  lub przy nadmiarze protonów reagujących poprzez warstwę zaadsorbowanych fosforanów w 3 M roztworze  $H_3PO_4$ , taka interpretacja odpowiadałaby „quasi-tafelowskiemu” charakterowi krzywych anodowych na rys. 3.36.



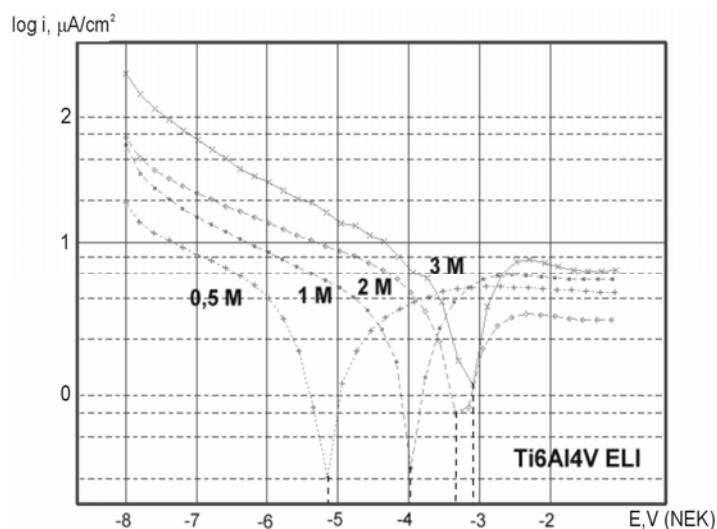
Rys. 3.35. Wpływ stężenia  $\text{H}_3\text{PO}_4$  na przebieg cząstkowych anodowych krzywych polaryzacyjnych tytanu w zakresie przejściowym uzyskane podczas anodowania w 0,5-4 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 3 mV/s, 298 K



Rys. 3.36. Przykłady dopasowania anodowych krzywych polaryzacyjnych tytanu do modelu aktywacyjno-dyfuzyjnego, 0,5-3 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 3 mV/s, 298 K

Można z dużym prawdopodobieństwem wnioskować, że przyczyną takiego stanu jest wyższy potencjał korozyjny tytanu w 2 M  $H_3PO_4$ , związany z adsorpcją jonów fosforanowych na powierzchni materiału (rozdz. 2.3).

Na krzywych polaryzacyjnych obu stopów: Ti6Al4V ELI i Ti6Al7Nb, podobnie jak w przypadku tytanu, widać przesunięcie potencjału korozyjnego  $E_{kor}$  w miarę wzrostu stężenia roztworów  $H_3PO_4$  (rys. 3.37-3.38). Równocześnie, w przeciwieństwie do tytanu krzywe polaryzacyjne stopu Ti6Al4V ELI, o niemal identycznym współczynniku nachylenia ( $b_k \sim 0,3$  V) charakteryzuje wyraźna zależność od pH.



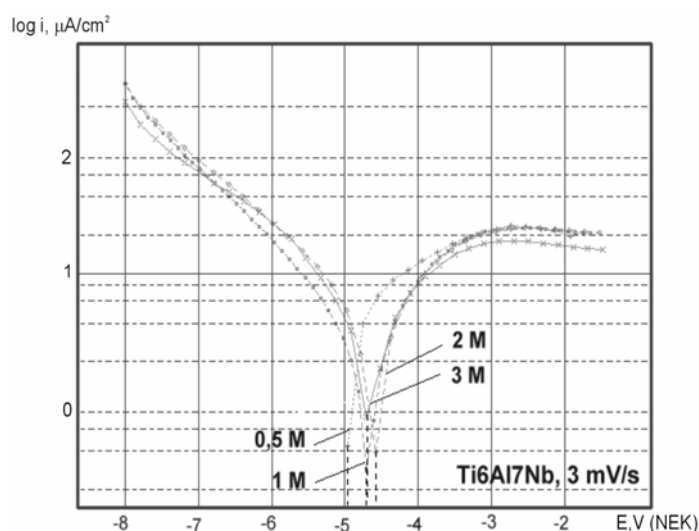
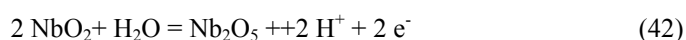
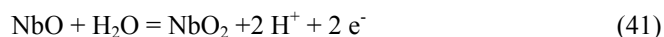
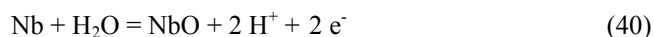
Rys. 3.37. Częstkowe krzywe polaryzacji anodowej w zakresie aktywno-przejęciowym dla stopu Ti6Al4V ELI, 0,5 - 4 M  $H_3PO_4$ , 3 mV/s, 298 K

Przy potencjale  $-0,5 \pm 0$  V (NEK) na wanadzie powstają tlenki wanadu (III) i (IV), które w przeciwieństwie do tlenków innych metali przejściowych łatwo rozpuszczają się, tworząc jony  $VO^{2+}$  [303-305].

W tym samym obszarze potencjału  $\sim -0,5$  V (NEK) aluminium ulega rozpuszczeniu do jonów  $Al^{3+}$  [305], co w środowisku kwasu fosforowego prowadzi do wytworzenia nierozpuszczalnego  $AlPO_4$  ( $K_{il\ rozp} = 20,01$ ),  $\Pi_{rozp} = 9,84 \times 10^{-21}$  (mol/dm<sup>3</sup>)<sup>2</sup> [306].

Krzywe polaryzacyjne stopu Ti6Al7Nb (rys. 3.38) w roztworach 0,5–4 M  $H_3PO_4$ , posiadają ten sam, jak w przypadku tytanu współczynnik nachylenia  $b_k = -0,18$  V w przedziale katodowym. Zwraca również uwagę (poza krzywą w roztworze 0,5 M  $H_3PO_4$ ), identyczny przebieg anodowych krzywych polaryzacyjnych stopu Ti6Al7Nb w roztworach o wyższych stężeniach.

Niob, podobnie jak tytan, przy potencjale  $-0,2$  V (NEK), tworzy tlenki NbO i NbO<sub>2</sub>, które następnie przy potencjale  $+0,2$  V (NEK) utleniane są do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> według reakcji [303]:



Rys. 3.38. Krzywe polaryzacji anodowej stopu Ti6Al7Nb w obszarze potencjału korozyjnego, 0,5-4 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 3 mV/s, 298 K

Zmiana nachylenia krzywych polaryzacyjnych, wskazująca zmianę szybkości reakcji elektrodowej może być także następstwem obecności na elektrodzie w rozpatrywanym obszarze potencjałów zaadsorbowanych substancji nieczynnych elektrodowo [307]. Gdy przyczyną zmiany nachylenia krzywej jest obecność warstwy zaadsorbowanej, wtedy hamowanie procesu wynika między innymi z blokowania powierzchni elektrody, zwiększenia energii aktywacji dyfuzji depolaryzatora przez warstwę zaadsorbowaną lub ze zmiany efektywnej różnicy potencjałów między elektrodą i płaszczyzną największego zbliżenia w obecności zaadsorbowanych cząsteczek [307].

### Podsumowanie etapu badań polaryzacyjnych

Wyniki eksperymentalne polaryzacji galwanostatycznej i potencjodynamicznej tytanu i jego implantowych stopów potwierdziły występowanie najniższych zmian potencjału w czasie  $dE/dt$  podczas formowania cienkich warstw anodowych na tytanie i jego dwóch implantowych stopach Ti6Al4V ELI oraz Ti6Al7Nb w 2 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> przy gęstości prądu anodowego 0,4 Am<sup>-2</sup> (rozd. 3.1).

Polaryzacja potencjodynamiczna tytanu w roztworach  $H_3PO_4$  wskazuje niższą gęstość prądu w zakresie pasywnym w 2 M roztworze  $H_3PO_4$  (rys. 3.31) oraz przesunięcie potencjałów korozyjnych trzech badanych materiałów w kierunku anodowym w miarę wzrostu stężenia elektrolitu (rys. 3.32).

Zarówno obniżenie  $dE/dt$ , jak również niższe gęstości prądu w zakresie pasywnym oraz przesunięcie potencjału korozyjnego  $E_{kor}$  anodowanych próbek tytanu w kierunku anodowym wskazują na obecność na powierzchni anodowanych materiałów postulowanej, dodatkowej warstwy zaadsorbowanych jonów fosforanowych o charakterze inhibitującym rozwarzanie warstwy podczas jej anodowania. Istnienie warstwy zdecydowano potwierdzić za pomocą badań impedancyjnych oraz mikroskopowych w dalszej części pracy.

## 4. CHARAKTERYSTYKA IMPEDANCYJNA WARSTW ANODOWYCH

### 4.1. Pomiar impedancji warstw anodowych

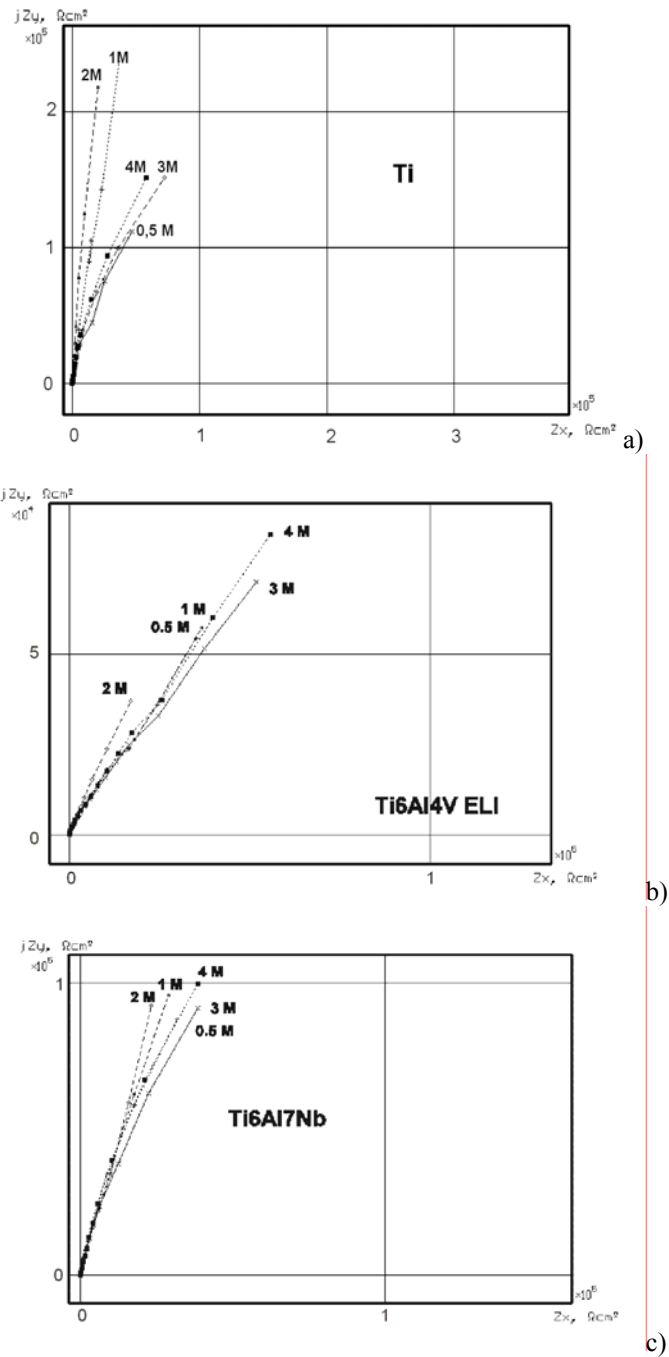
Do głównych czynników określających właściwości korozyjne metali i stopów należą struktura, oporność i pojemność elektryczna ich warstw powierzchniowych [164, 223, 276, 308]. Ich cechy strukturalne: grubość, chropowatość, skład fazowy oraz chemiczny w zasadniczy sposób wpływają na pojemność elektryczną warstw na granicy z elektrolitem [72, 180, 182, 214, 280, 309, 310].

Do charakteryzowania cech dielektrycznych i ochronnych warstw powierzchniowych metali i stopów [176, 177, 204-207, 211, 214, 309-311], w tym materiałów implantowych [196, 312-316] szeroko wykorzystywana jest spektroskopia impedancyjna.

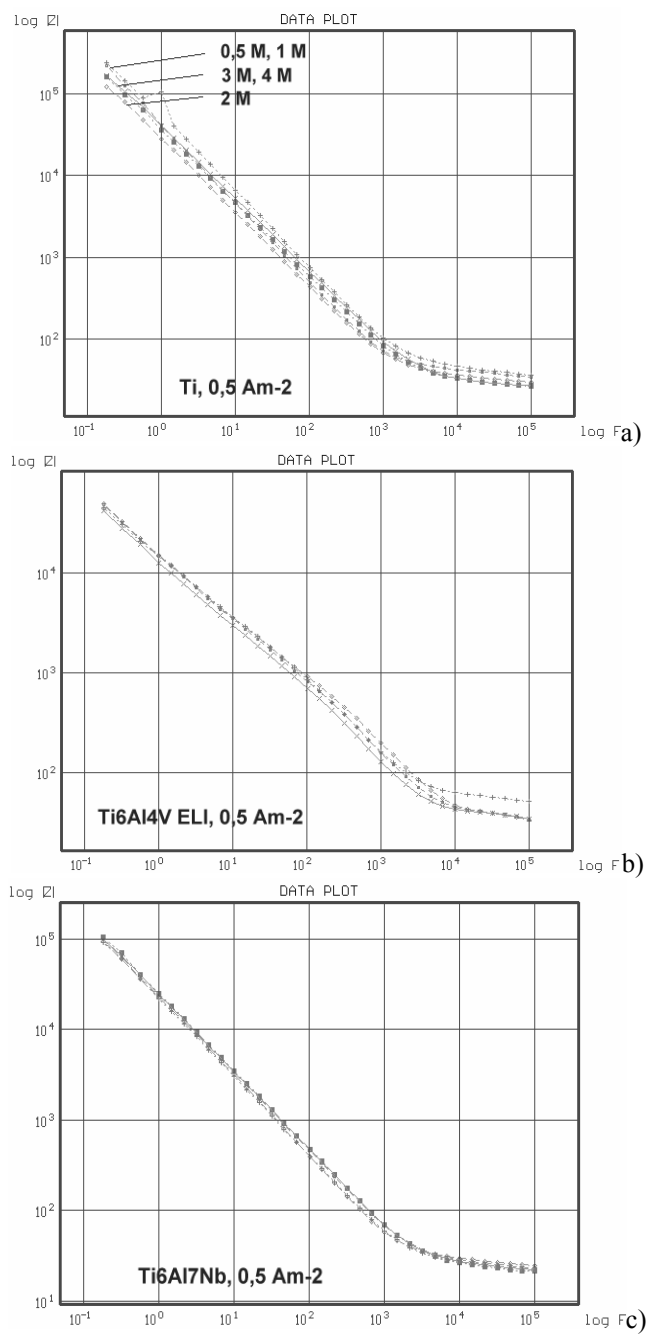
Analizę impedancyjną tytanu i jego stopów wykonywano bezpośrednio po zakończeniu anodowania w celu wykorzystania informacji na temat struktury i właściwości półprzewodnikowych warstw anodowych do wyjaśnienia przyczyn nietypowego zachowania tytanu podczas anodowania w roztworach  $H_3PO_4$ . Próbki tytanu i jego stopów, przygotowane jak do badań polaryzacyjnych przez polerowanie na połysk lustrzany i anodowane w roztworach  $H_3PO_4$  o stężeniach 0,5-4 M przy gęstości prądu 0,2, 0,5 i 1  $Am^{-2}$ , poddano analizie impedancyjnej w 0,9 % roztworze NaCl o temperaturze 298 K. Dla każdego warunku polaryzacji przygotowano jak poprzednio 6 próbek. W doborze roztworu do badań impedancyjnych kierowano się możliwością porównania rezultatów z wynikami wcześniejszych prac [196], także własnych [40, 41, 43] i przydatnością wyników pod kątem biomedycznym [300]. W pomiarach zastosowano impuls sinusoidalny o amplitudzie 10 mV w zakresie częstotliwości od 0,1 Hz do  $10^5$  Hz i potencjał stały  $dc = +0,4$  V (NEK) z zakresu pasywnego badanych materiałów (rozdz. 3.2). Wyniki pomiarów impedancyjnych prezentowane są w postaci wykresów Nyquista, ilustrujących zależność składowej urojonej od składowej rzeczywistej impedancji oraz diagramów Bode'a, ukazujących zmianę impedancji  $\log|Z|$  i kąta fazowego  $\theta$  w funkcji częstotliwości. Na ich podstawie wyznaczane są parametry oporności i pojemności warstw oraz jej struktura.

Wykresy Nyquista (rys. 4.1) dla anodowanych próbek tytanu i jego stopów pokazują fragmenty dużych okręgów, które są typową odpowiedzią impedancyjną dla cienkich warstw tlenkowych [147].

Przedstawione na diagramach Bode'a (rys. 4.2 i 4.3) wartości kątów  $\theta$  wynoszą w zakresie najniższych częstotliwości prawie  $80^\circ$  (wyjątek stanowi tytan posiadający mniejsze kąty dla warstw formowanych w 0,5 i 3 M roztworach  $H_3PO_4$ ). Nachylenia ( $\log|Z|$ ) w całym zakresie zmian częstotliwości są bliskie -1, co potwierdza pojemnościowy charakter warstw na wszystkich materiałach. Duże wartości impedancji, rys. 4.2,  $|Z| (>10^4 \Omega cm^2)$  w najniższym zakresie częstotliwości wskazują dobre właściwości dielektryczne i ochronne, szczególnie warstw na tytanie i stopie Ti6Al7Nb,  $|Z| > 10^5 \Omega cm^2$ .

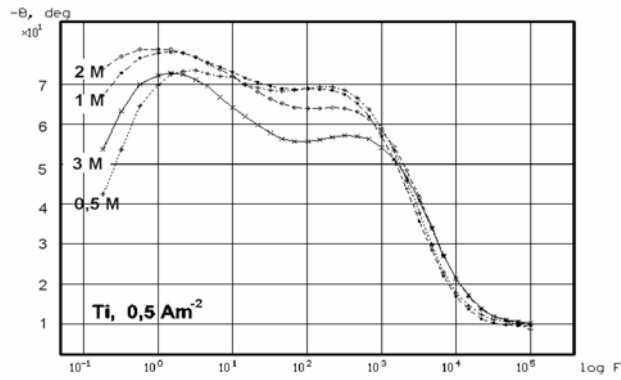


Rys. 4.1. Wykresy Nyquista dla tytanu i jego stopów anodowanych w 0,5-4 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , gęstość prądu  $0,5 \text{ Am}^{-2}$ , 0,9% NaCl, 298 K

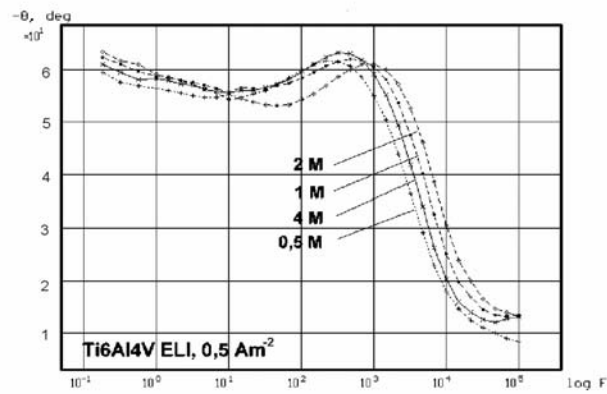


Rys. 4.2. Diagramy Bode'a  $-\theta = f(\log F)$  dla tytanu anodowanego w 0,5-4 M  $H_3PO_4$ , gęstości prądów anodowych podano na rysunkach, 0,9 % NaCl, 298 K

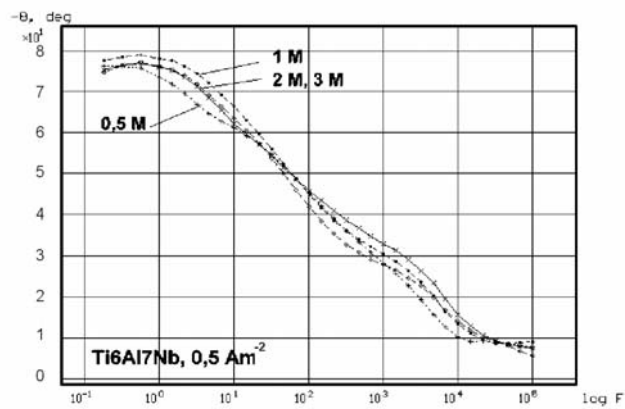




a)



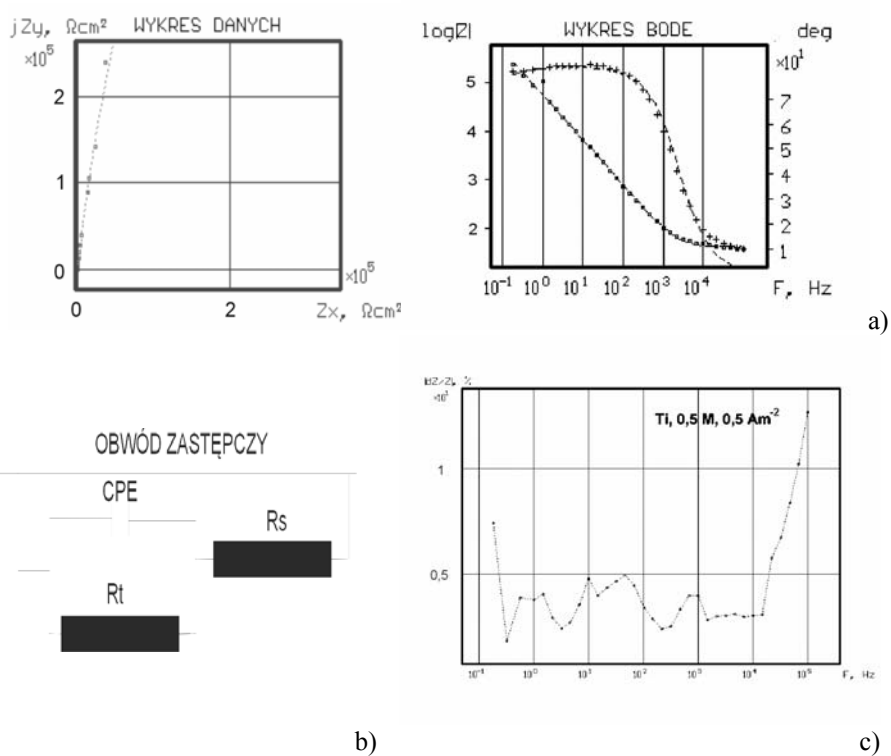
b)



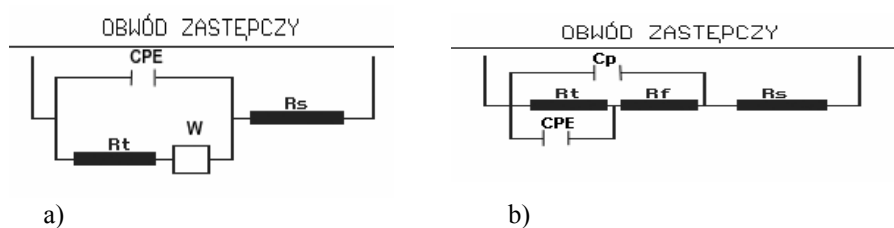
c)

Rys. 4.3. Diagramy Bode'a  $-\theta = f(\log F)$  dla tytanu i jego stopów anodowanego w 0,5-4 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , gęstość prądu  $0,5 \text{ Am}^{-2}$ , 0,9% NaCl, 298 K

Wyniki pomiarów impedancyjnych (rys. 4.4a) dopasowywano wstępnie ( $R^2 = 0,19 \div 0,31$ ), do najprostszego modelu warstwy tlenkowej, tj. równoległego połączenia oporności  $R$  i pojemności  $C$ ,  $R||C$  (rys. 4.4b), za pomocą nieliniowej metody najmniejszych kwadratów z oszacowaniem błędów ( $<5\%$ ) w funkcji częstotliwości (rys. 4.4c).



Rys. 4.4. Rezultaty dopasowania wyników badań do modelu  $R||C$  warstwy anodowej na tytanie anodowanym w  $0,5 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ ,  $0,5 \text{ Am}^2$ , b) rozkład błęd pomiaru, c) schemat modelu warstwy (obwód Randlesa)



Rys. 4.5. Schematy modeli warstwy anodowej o oporności  $R_t$  i pojemności  $CPE$ , a) z oporem dyfuzyjnym  $W$  (Warburga), b) z oporem  $R_t$  i pojemnością  $C_p$  sub-warstwy porowatej

Z uwagi na istnienie dwóch stałych czasowych na diagramach Bode'a (rys. 4.3), które wskazywały na obecność dwu-warstwy na powierzchni tytanu i Ti6Al7Nb, do dalszej analizy przyjęto dwa inne modele zaprezentowane na rys. 4.5. Warstwy na stopie Ti6Al4V ELI wykazywały lepsze dopasowanie ( $R^2 = 0,06 \div 0,15$ ) do pierwszego modelu (rys. 4.5a), natomiast warstwy na tytanie i stopie Ti6Al7Nb do drugiego modelu (rys. 4.5b) ( $R^2 = 0,013 \div 0,06$ ).

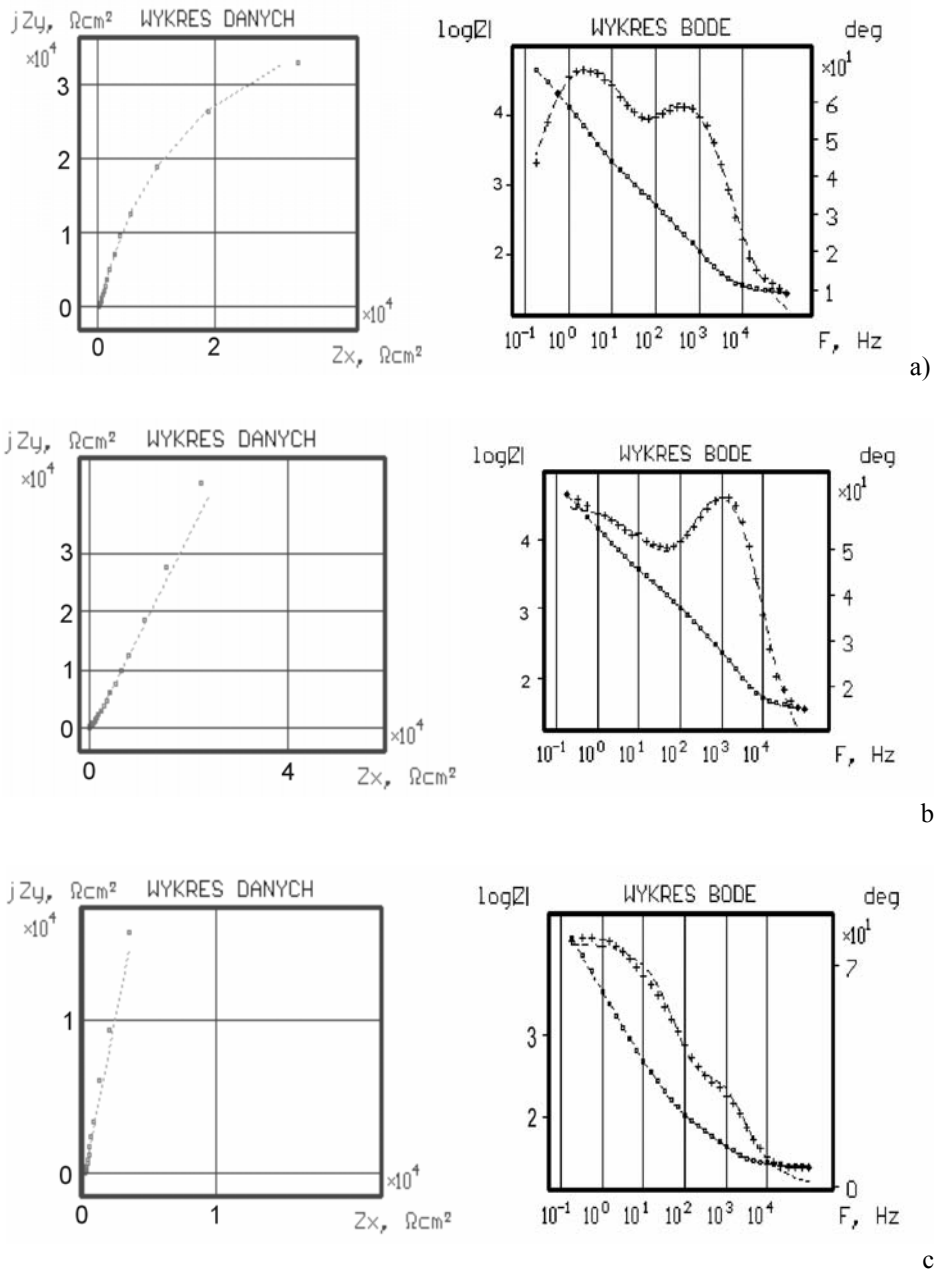
Rys. 4.6. ilustruje wybrane przykłady dopasowania wyników impedancyjnych do zaproponowanych modeli warstw dla trzech badanych materiałów anodowanych w 2 M roztworach  $H_3PO_4$  przy wybranej gęstości prądu anodowego  $0,5 \text{ Am}^{-2}$ . Widoczne na rys. 4.6 dwa przebiegi na diagramach Bode (dwie stałe czasowe) świadczą o dwupoziomowej strukturze warstw, charakteryzowanej dodatkowym elementem impedancyjnym  $R_f$  i  $C_f$ . Może on wynikać z istnienia sub-warstwy adsorpcyjnej lub porowatej na powierzchni warstw anodowych. Pierwsze, bardzo wyraźne przebiegi na diagramie Bode dla stopu Ti6Al4V ELI sugeruje dominację oporności dyfuzyjnej w charakterystyce jej warstwy lub strukturę jednopoziomową tej warstwy.

Do określenia charakterystyki impedancyjnej warstw anodowych formowanych w różnych warunkach anodowania wykorzystano najpierw uproszczony model  $RC$  szeregowego połączenia oporności  $R$  i pojemności  $C$ , w którym  $C = 1/(2 \times \pi \times k)$ , gdzie  $k$  to nachylenie prostej  $Z'' = f(1/(2 \times \pi \times F))$  [264], (tab. 4.1, rys. 4.).

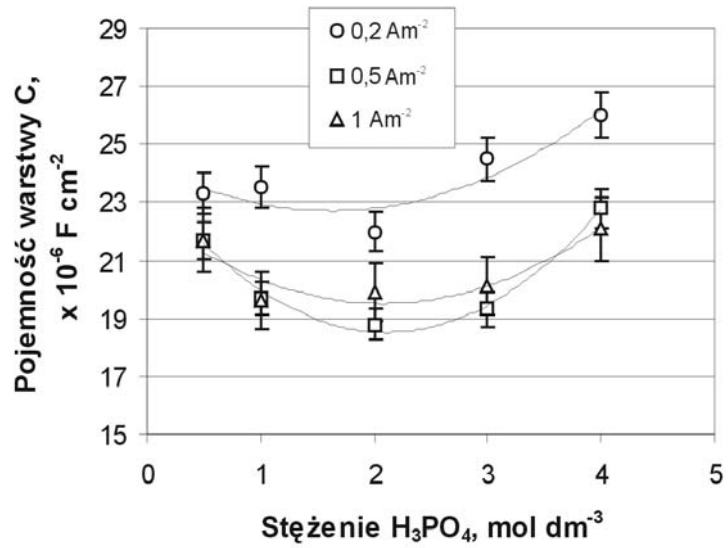
Tabela 4.1

Wartości pojemności  $C$  elektrycznej warstw anodowych na tytanie i jego stopach po anodowaniu w roztworach  $H_3PO_4$  obliczone na podstawie proszczonego modelu  $R||C$

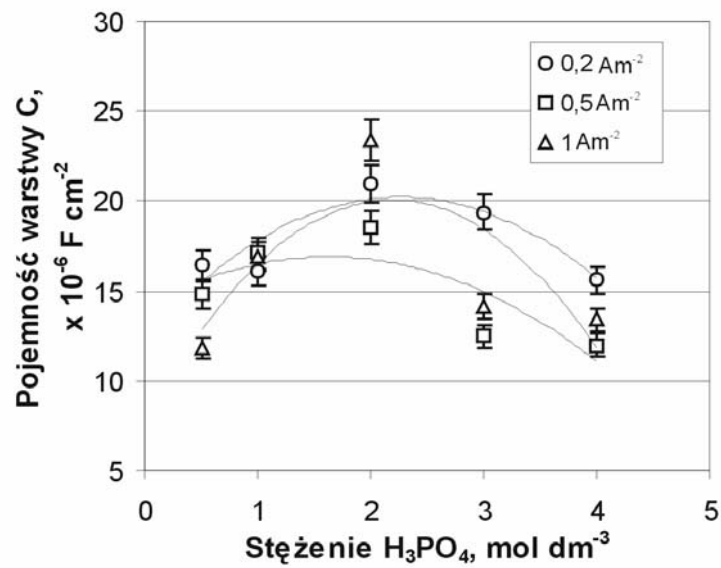
Materiał	Gęstość prądu, $\text{A m}^{-2}$	Pojemność $C$ , $\times 10^{-6} \text{ F cm}^{-2}$				
		Stężenie $H_3PO_4$ , $\text{mol dm}^{-3}$				
		0,5	1	2	3	4
Ti	0,2	16,5	16,1	21,4	19,4	15,6
	0,5	14,8	17,1	18,5	12,5	12,8
	1	11,8	16,9	23,4	14,1	13,4
Ti6Al4V ELI	0,2	16,4	16,5	16,7	18,6	18,0
	0,5	16,5	15,3	15,7	17,2	18,1
	1	5,55	3,72	2,64	2,44	2,49
Ti6Al7Nb	0,2	45,2	30,4	48,4	53,2	34,9
	0,5	30,6	34,2	37,9	36,4	32,5
	1	37,7	40,7	42,7	40,6	45,5



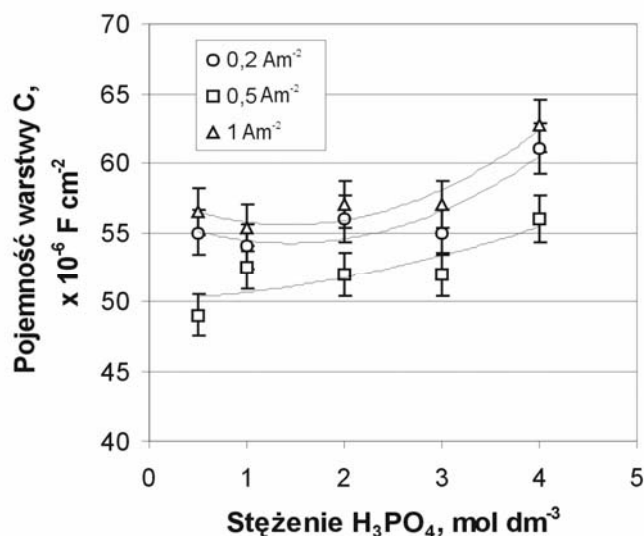
Rys. 4.6. Przykłady dopasowania wyników analizy impedancyjnej warstw anodowych na Ti (a), Ti6Al4V ELI (b), Ti6Al7Nb (c) do modeli przedstawionych na rys. 4.5. Parametry anodowania: gęstość prądu  $0,5 \text{ A m}^{-2}$ ,  $2 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ ,  $298 \text{ K}$



Rys. 4.7. Wartości pojemności warstwy tlenkowej na tytanie po anodowaniu w roztworach H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, obliczone dla uproszczonego modelu szeregowego połączenia RC



Rys. 4.8. Wartości pojemności warstwy tlenkowej na stopie Ti6Al4V ELI po anodowaniu w roztworach H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, obliczone dla uproszczonego modelu szeregowego połączenia RC

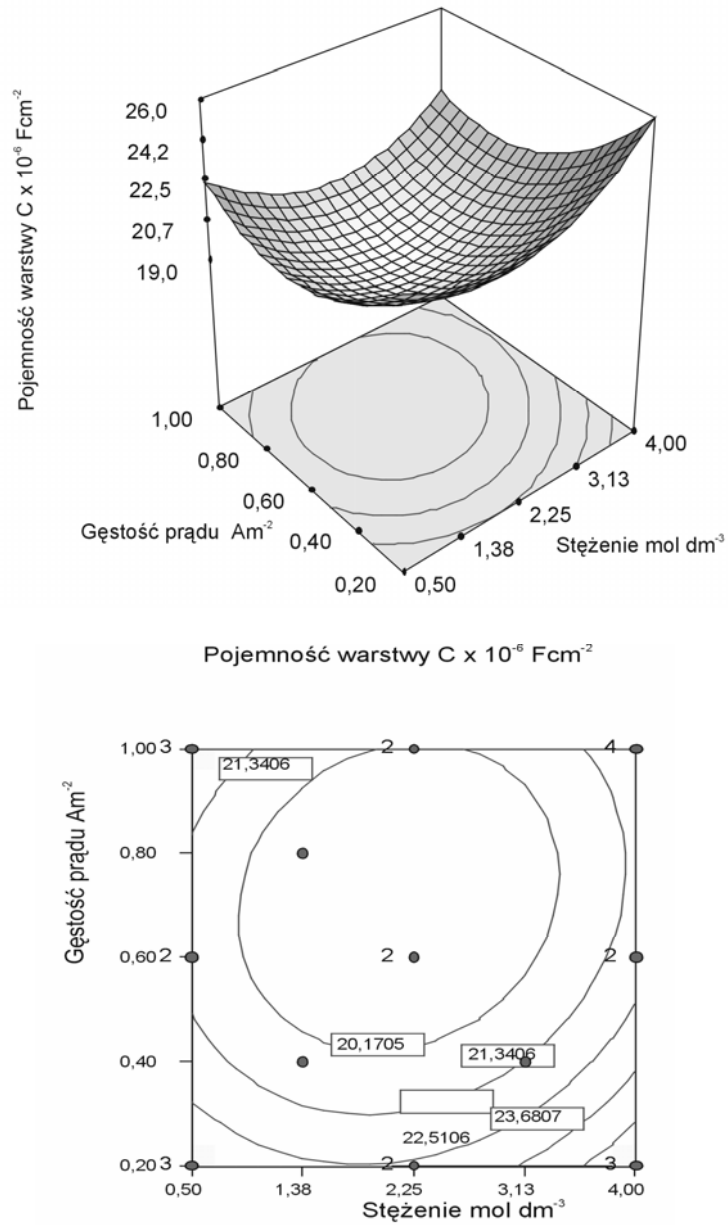


Rys. 4.9. Wartości pojemności warstwy tlenkowej na stopie Ti6Al7Nb po anodowaniu w roztworach  $H_3PO_4$  obliczone dla uproszczonego modelu szeregowego połączenia  $RC$

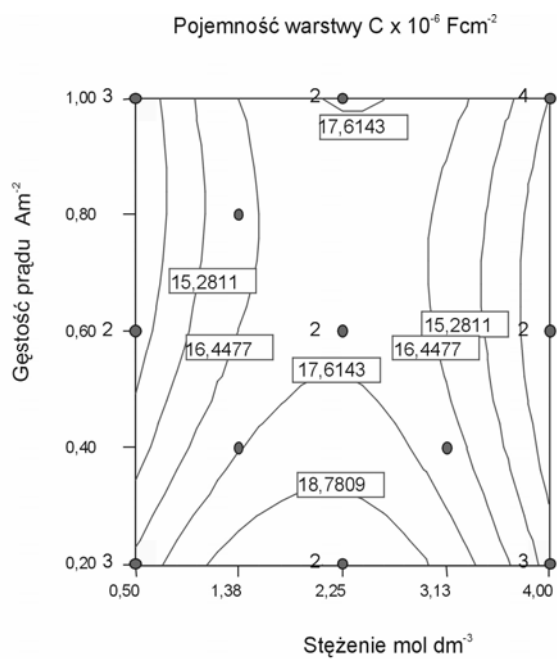
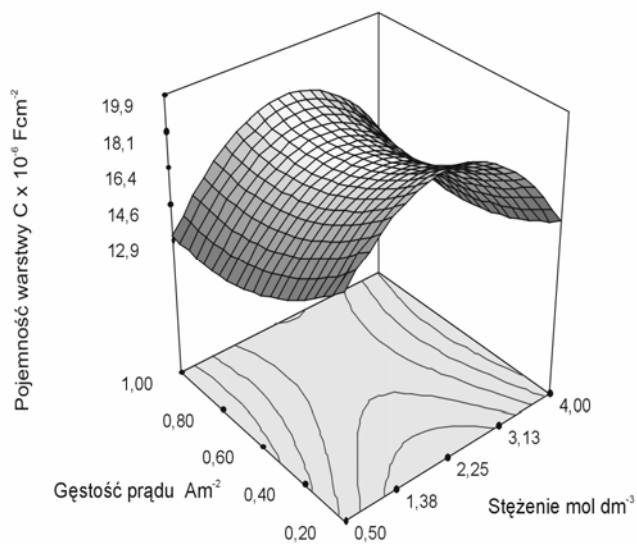
Na rys 4.7-4.9 zwracają uwagę odmienne tendencje zmian pojemności warstw anodowych poszczególnych materiałów w funkcji stężenia  $H_3PO_4$ . Formowane w 2 M roztworze  $H_3PO_4$  warstwy anodowe tytanu posiadają minimalną w porównaniu z warstwami w innych roztworach pojemność, te same warstwy na stopie Ti6Al4V ELI (rys. 4.8), wykazują maksimum pojemności, natomiast stężenie  $H_3PO_4$  nie ma wpływu na pojemność elektryczną warstw formowanych na stopie Ti6Al7Nb (rys. 4.9).

Analiza oddziaływania dwóch parametrów: stężenia elektrolitu i gęstości prądu anodowego na pojemność elektryczną warstw anodowych, przedstawiona na rys. 4.10-4.12 w postaci powierzchni odpowiedzi i wykresów warstwicowych opracowanych według Stat-Ease [299], nie tylko potwierdza ostatnie obserwacje, ale wskazuje równocześnie, że ekstremalne pojemności zanotowano dla warstw, które formowano przy gęstości prądu  $0,5 Am^{-2}$ .

Krzywe na rys 4.13 dla 3 warstw anodowych tytanu, które znacząco różnią się opornością, natomiast wykazują identyczne pojemności około  $8 \times 10^{-6} F cm^{-2}$ , są przykładem tego, że uproszczony model warstwy anodowej w postaci szeregowego połączenia  $RC$  nie zawsze poprawnie charakteryzuje warstwę.

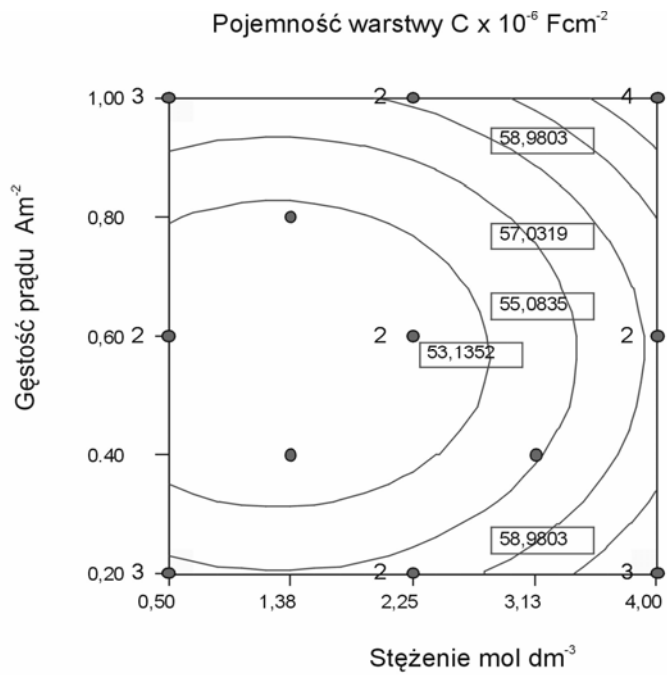
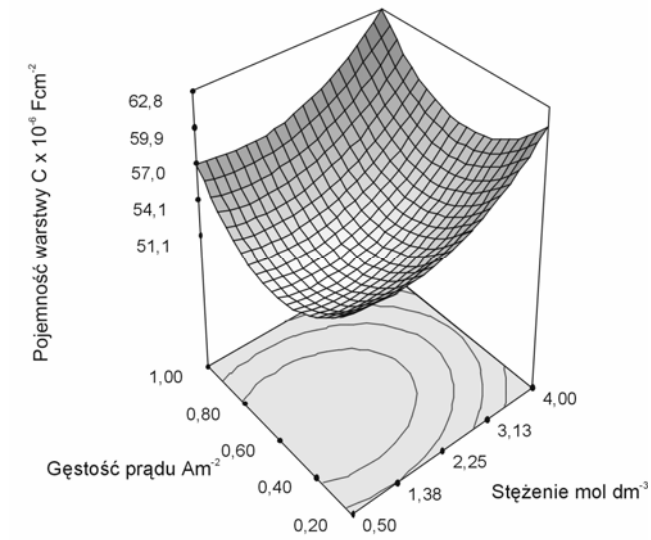


Rys. 4.10. Powierzchnia odpowiedzi i wykres warstwiczny dla oceny wpływu stężenia elektrolitu i gęstości prądu anodowego na pojemność elektryczną warstw anodowych na tytanie po anodowaniu w  $\text{H}_3\text{PO}_4$

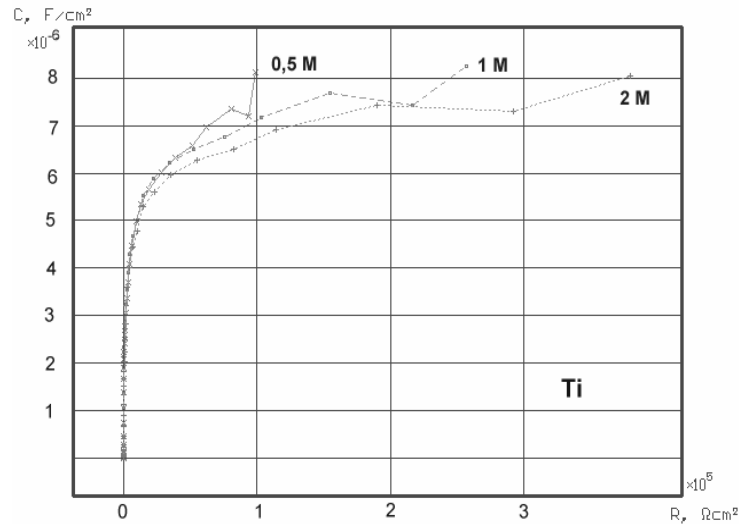


Rys. 4.11. Powierzchnia odpowiedzi dla oceny wpływu stężenia elektrolitu i gęstości prądu anodowego na pojemność elektryczną warstw anodowych na stopie Ti6Al4V ELI po anodowaniu w  $\text{H}_3\text{PO}_4$





Rys. 4.12. Powierzchnia odpowiedzi dla oceny wpływu stężenia elektrolitu i gęstości prądu anodowego na pojemność elektryczną warstw anodowych na stopie Ti6Al7Nb po anodowaniu w  $\text{H}_3\text{PO}_4$



Rys. 4.13. Zależność oporności  $R$  od  $C$  dla uproszczonego modelu warstwy za pomocą szeregowego połączenia  $RC$  dla warstwy anodowej na tytanie formowanej przy gęstości prądu  $0,5 \text{ Am}^{-2}$  w  $0,5\text{-}2 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ ,  $298 \text{ K}$

Dalszą analizę oparto na rezultatach dopasowania wyników pomiarów impedancyjnych do 2 modeli warstw przedstawionych na rys. 4.5; modelu z opornością dyfuzyjną Warburga dla stopu Ti6Al4V ELI (rys. 4.5a), oraz modelu przewidującego istnienie sub-warstw adsorpcyjnej i/lub porowatej dla tytanu i stopu Ti6Al7Nb.

Wykorzystanie wszystkich parametrów tej analizy  $CPE$ ,  $C_f$ ,  $R_f$ ,  $R_t$  i  $R_s$ , oraz  $\alpha$  (tab. 4.2) (tab. 4.2) pozwala na pełniejsze zinterpretowanie diagramów Nyquista i Bode oraz scharakteryzowanie struktury warstw.

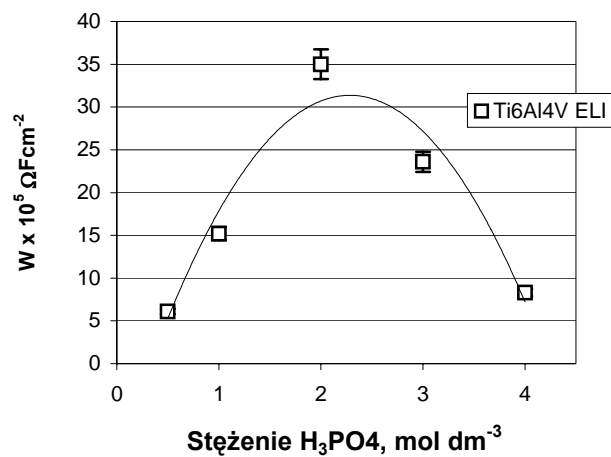
Dwa przedstawione wcześniej modele reprezentują warstwy powierzchniowe zbudowane z ochronnej warstwy zwartych tlenków na anodowanym metalu, w których występują dodatkowe elementy impedancyjne związane z procesami o charakterze dyfuzyjnym, zachodzącymi w samej warstwie, rys. 4.5a, lub z procesami występującymi w kanałkach części porowatej i/lub adsorpcyjnej, znajdującej się ponad poprzednio wymienioną, rys. 4.5b.

Zwartą warstwę tlenkową pokrywającą metal charakteryzuje oporność  $R_b$ . Reprezentuje ona opór elektrycznej warstwy podwójnej na granicy z elektrolitem, a tym samym oporność korozyjną badanego materiału [214, 309, 315]. Pojemność warstwy anodowej na powierzchni materiału reprezentuje parametr  $CPE$ , odpowiadający idealnemu kondensatorowi o impedancji  $Z(CPE) = [Q(j\omega)^\alpha]^{-1}$ . W wyrażeniu tym wielkość  $\alpha$  określa nie równowagowy rozkład prądu i odzwierciedla odchylenie właściwości charakteryzowanych warstw od cech idealnego dielektryka. Wielkość ta pośrednio charakteryzuje porowatość i chropowatość oraz heterogeniczność badanego ośrodka [317, 318]. Impedancja Warburga  $W$  reprezentuje oporność związaną z zachodzącymi w warstwie procesami o charakterze dyfuzyjnym, natomiast  $R_s$  to wartość oporności elektrolitu w warstwie anodowej.

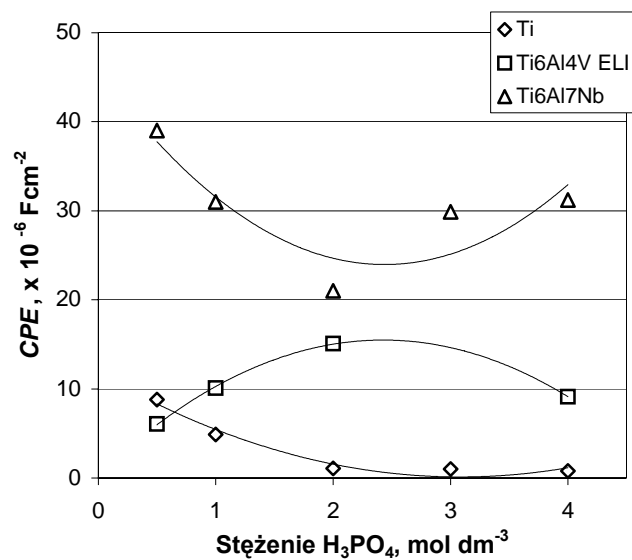
Tabela 4. 2.

Parametry analizy impedancyjnej dla warstw tytanu i jego stopów  
po anodowaniu w roztworach  $H_3PO_4$

Material	Stężenie $H_3PO_4$ $mol\ dm^{-3}$	$CPE$ $\times 10^{-6}$ $Fcm^{-2}$	$\log R_t$ $\Omega cm^{-2}$	$W$ $\times 10^5$ $\Omega cm^{-2}$	$C_f$ $\times 10^{-6}$ $Fcm^{-2}$	$\log R_f$ $\Omega cm^{-2}$	$R_s$ $10^1$ $\Omega cm^{-2}$	$\alpha$
Ti	0,5	8,80	9,98	-	8,84	12,0	4,11	0,83
	1	4,86	7,74	-	5,65	8,42	3,86	0,84
	2	1,09	5,67	-	12,8	3,91	3,75	0,94
	3	1,02	6,29	-	0,52	12,13	3,38	0,80
	4	0,79	13,10	-	4,36	14,92	3,16	0,80
Ti6AL4VELI	0,5	6,07	15,32	6,15	-	-	5,19	0,80
	1	10,1	14,67	15,28	-	-	3,99	0,83
	2	15,1	14,81	35,43	-	-	3,61	0,65
	3	9,32	13,91	24,79	-	-	3,73	0,80
	4	9,12	14,14	8,39	-	-	3,34	0,78
Ti6AL7NB	0,5	39,7	5,81	-	39,72	29,30	3,98	0,76
	1	31,4	6,06	-	31,42	23,55	3,65	0,78
	2	21,5	15,83	-	16,10	18,67	3,32	0,90
	3	29,9	15,35	-	29,97	16,33	2,71	0,80
	4	31,2	5,93	-	31,28	23,18	2,73	0,78

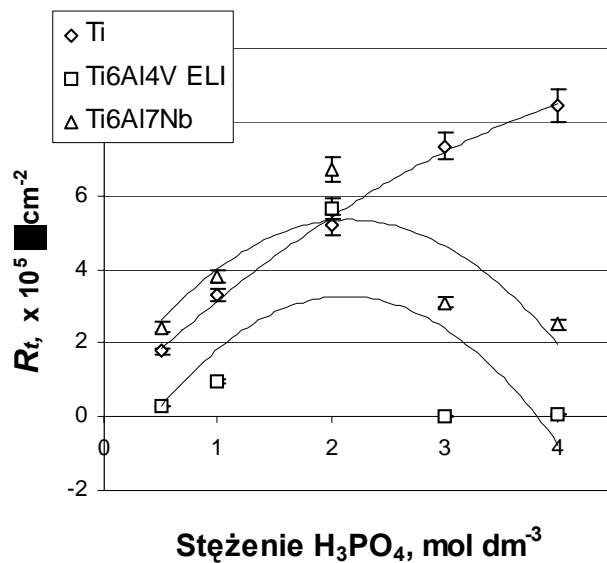


Rys. 4.14. Oporność Warburga  $W$  dla warstw stopu Ti6Al4V ELI po anodowaniu w roztworach  $H_3PO_4$ , 298 K, dla modelu z rys. 4.5a

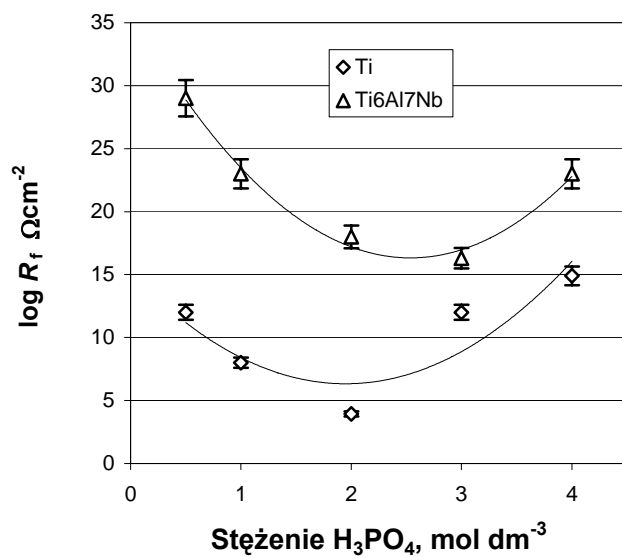


a)

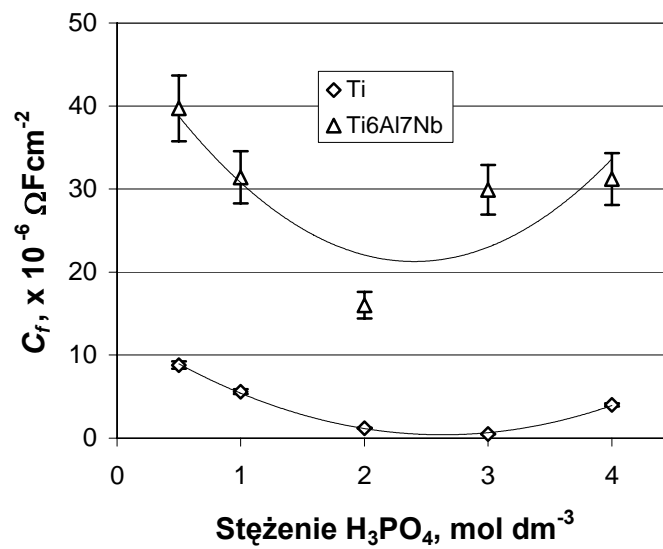
Rys. 4.15. Pojemność  $CPE$  warstwy na tytanie i jego stopach po anodowaniu w roztworach  $H_3PO_4$ , 298 K, wyniki dla dwóch modeli z rys 4.5



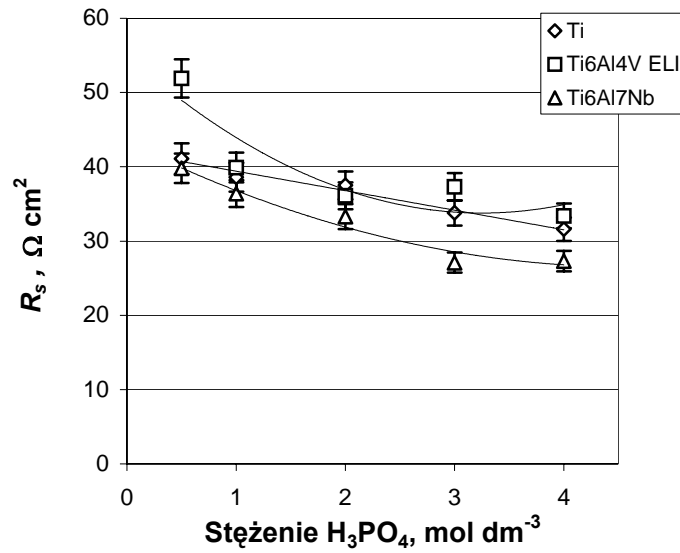
Rys. 4.16. Oporność  $R_t$  warstw na tytanie i jego stopach po anodowaniu w roztworach  $H_3PO_4$ , 298 K, wyniki dla dwóch modeli z rys. 4.5



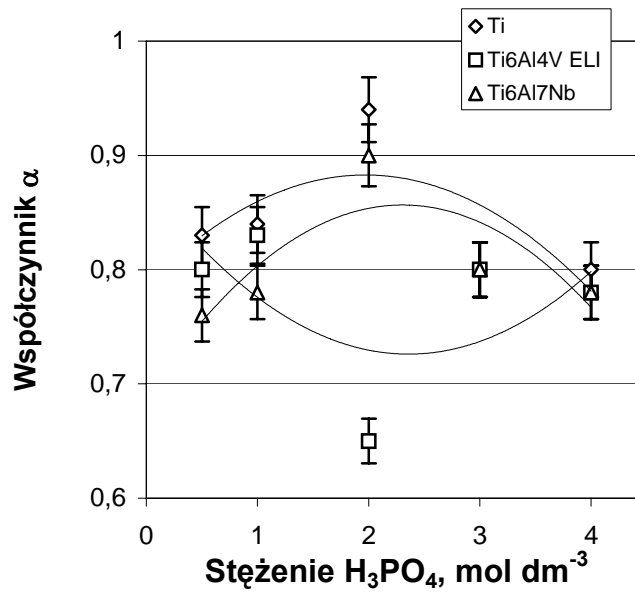
Rys. 4.17. Oporność  $R_f$  warstwy tytanu i stopu Ti6Al7Nb po anodowaniu w roztworach  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 298 K, dla modelu z rys. 4.5b



Rys. 4.18. Pojemność  $C_f$  warstw anodowych tytanu i jego stopu Ti6Al7Nb po anodowaniu w roztworach  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 298 K, dla modelu z rys. 4.5b



Rys. 4.19. Wartości oporności  $R_s$  elektrolitu w warstwie anodowej na tytanie i jego stopach po anodowaniu w roztworach  $H_3PO_4$ , 298 K



Rys. 4.20. Współczynnik  $\alpha$  dla pojemności  $CPE$ , obliczony po dopasowaniu wyników analizy impedancyjnej warstw anodowych tytanu i jego stopów po anodowaniu w 0,5-4 M  $H_3PO_4$  do modeli na rys. 4.5

W świetle wyników analizy impedancyjnej (rys. 4.14-4.20), warstwy anodowe na

tytanie i stopie Ti6Al7Nb, wykazujące podobieństwo cech dielektrycznych, różnią się strukturą od warstwy stopu Ti6Al4V ELI. W przypadku tej ostatniej warstwy, formowanej w 2 M roztworze  $H_3PO_4$ , o występowaniu procesów o charakterze dyfuzyjnym świadczy duża oporność Warburga  $W > 30 \times 10^5 \Omega cm^2$  (rys. 4.14) i najniższy współczynnik  $\alpha = 0,65$ . Warstwie tej odpowiada większa niż w przypadku tytanu pojemność  $CPE$  (rys. 4.15), ale porównywalna z warstwami na pozostałych materiałach oporność  $R_t$  (rys. 4.16) świadczy, że mimo mniejszej grubości warstwa ta posiada dobre właściwości ochronne.

Formowane w 2 M roztworach  $H_3PO_4$  warstwy anodowe tytanu i stopu Ti6Al7Nb, posiadają w porównaniu do warstw formowanych w roztworach o innych stężeniach, niższe pojemności  $CPE$  (rys. 4.15), wysokie oporności  $R_t$  oraz najwyższe współczynniki  $\alpha$ . Przemawia to wytwarzaniem na tych materiałach w 2 M roztworze  $H_3PO_4$  warstw grubszych i bardziej jednorodnych.

Wraz ze wzrostem stężenia roztworów  $H_3PO_4$  maleje oporność  $R_s$  (rys. 4.18), wielkość charakteryzująca opór elektrolitu w warstwie anodowej dla wszystkich badanych materiałów.

Przy porównaniu diagramów Bode'a i wielkości,  $CPE$ ,  $R_t$ ,  $R_f$ ,  $C_f$  oraz  $R_s$ , w charakterystyce impedancyjnej uderza podobieństwo właściwości warstw anodowych tytanu i jego stopu Ti6Al7Nb, które odbiegają zarówno wartościami, jak i charakterem zmian poszczególnych wielkości od analogicznych cech dla warstw stopu Ti6Al4V ELI.

Na podstawie uzyskanych rezultatów badań impedancyjnych ustalono, że zastosowanie 0,5-4 M roztworów  $H_3PO_4$  do anodowania tytanu i jego implantowego stopu Ti6Al7Nb prowadzi do wytworzenia na tych dwóch materiałach warstw anodowych o charakterystycznej, dwu-poziomowej strukturze. Stwierdzono, że największą grubością oraz jednorodnością fazową charakteryzowały się warstwy formowane w roztworze 2 M  $H_3PO_4$ .

W tych samych warunkach na stopie Ti6Al4V ELI wytwarza się warstwa charakteryzująca się dominacją jednej stałej czasowej i dużym udziałem w niej procesów o charakterze dyfuzyjnym, wyraźnie zróżnicowana pod względem heterogeniczności lub porowatości. Taka charakterystyka warstwy przemawia za jej jednopoziomową strukturą.

## 4.2. Badanie właściwości półprzewodnikowych warstw anodowych

Większość metali w wyniku anodowania pokrywa się warstwami o właściwościach półprzewodnikowych [319-326]. Warstwy anodowe, w których występuje migracja jonów nie zachowują się wprawdzie jak idealne półprzewodniki, niemniej w warunkach stałości stężeń nośników ładunku dopuszcza się w dalszym ciągu opisywanie ich właściwości w ujęciu półprzewodnikowym [150].

W kinetycznym modelu pasywności [327-332] warstwę tlenkową traktuje się jako połączenie półprzewodnika typu n domieszkowanego izolatorem typu p. W stanie pasywnym defekty (wakansy) jonowe na granicy metalu z tlenkiem spełniają rolę donorów, a dziury elektronowe na granicy tlenku z roztworem rolę akceptorów elektronów. Odpowiednio wysoki nadpotencjał anodowy sprawia, że stężenie nośników ładunku osiąga wartości wystarczające do przekształcenia warstwy pasywnej w przewodnik, co

umożliwia trans-pasywne roztwarzanie metalu o niższym potencjale i wydzielanie tlenu. Ilość defektów zależy zatem od nadpotencjału anodowania [7, 150, 182, 208], a przekroczenie jego granicznej wartości powoduje zmianę struktury fazowej i zapoczątkowanie krystalizacji w warstwie. Graniczną wartością anodowego potencjału krystalizacji amorficznych tlenków tytanu jest 7,5 V (NEK) [181, 206]. Galwanostatyczne anodowanie tytanu [196] przy gęstości prądu 20 Am<sup>-2</sup> do potencjału 3 V (NEK) w 0,5 M roztworze H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> daje warstwy amorficzne o grubości 20 nm, natomiast warstwy krystaliczne o grubości > 60 nm otrzymuje się dopiero po przekroczeniu potencjału 20 V (NEK). O występowaniu zmian strukturalnych w warstwach tlenkowych tytanu po przekroczeniu potencjału 2,5 V (NEK), gdy pojawia się impedancja związana z wydzielaniem tlenu donoszą autorzy [214], wskazujący na zanik proporcjonalnej relacji pomiędzy odwrotnością pojemności warstwy anodowej, 1/C, a jej grubością. Powstanie struktury krystalicznej i wydzielanie tlenu na wytworzonych kryształach wiąże się także z utratą 100% wydajności prądowej anodowania [204].

Uwzględniając powyższe można sądzić, że anodowanie tytanu i jego implantowanych stopów w środowisku H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> w zakresie parametrów ograniczonych do liniowych zmian potencjału  $dE/dt$ , zapewnia warunki sprzyjające wytworzeniu amorficznych warstw tlenkowych [181, 333]. W warstwie anodowej tytanu, złożonej z dwutlenku tytanu TiO<sub>2</sub> (w postaci rutylu), donorami i akceptorami są międzywęzłowe jony Ti<sup>3+</sup> i wakansy tlenkowe [206, 325]. Nadają jej charakter półprzewodnika typu n, z szerokim pasmem wzbronionym (~3,2 eV) i potencjałem pasm płaskich -0,30 V [150, 299, 321] i -0,6 V (NE) [323] w roztworach H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o pH = 0.

W ocenie właściwości warstw anodowych tytanu i jego stopów, pokrywanych podczas anodowania warstwą TiO<sub>2</sub>, niezbędne jest ustalenie ilości donorów  $N$  oraz potencjału pasm płaskich  $E_{plas}$  warstwy. Obydwa parametry można wyznaczyć na podstawie równania Motta-Schottky'ego, które wnosi istotne informacje o stanie warstwy powierzchniowej ciała stałego [196, 201, 211, 269, 322]:

$$1/C_s^2 = [2/(qN\epsilon\epsilon_oA^2)] (E - E_{plas} - kT/e), \quad (43)$$

w którym:

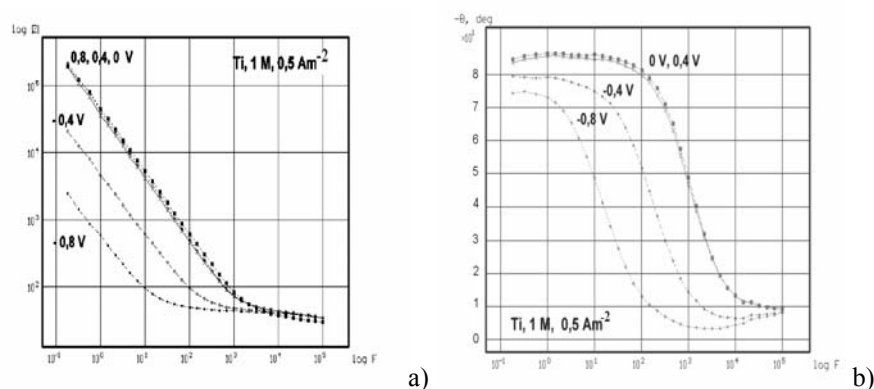
- $C_s$  – pojemność ładunku przestrzennego, [Fcm<sup>-2</sup>],
- $E$  – potencjał polaryzacji, [V],
- $e$  – ładunek elektronu, [C],
- $N$  – stężenie donorów, [cm<sup>-3</sup>],
- $\epsilon$  – względna stała dielektryczna badanego półprzewodnika,
- $\epsilon_o$  – przepuszczalność próżni,  $\epsilon_o = 8,8541 \cdot 10^{-12}$  [Fm<sup>-1</sup>],
- $A$  – powierzchnia próbki, [cm<sup>-2</sup>],
- $E_{plas}$  – potencjał pasma płaskiego, [V],
- $K$  – stała Boltzmanna,  $1,3805 \cdot 10^{-23}$  [JK<sup>-1</sup>],
- $T$  – temperatura, [K].

Na podstawie równania (43), dla  $\epsilon_o = 8,8541 \cdot 10^{-12}$  [Fm<sup>-1</sup>],  $k_0 = 1,3805 \cdot 10^{-23}$  [J K<sup>-1</sup>],  $e = 1,6021 \cdot 10^{-19}$  C oraz  $\epsilon = 120$  dla rutylu [232], stężenie donorów  $N$ , wyznaczone jest za pomocą nachylenia prostej na wykresie  $C^{-2} = f(E)$ . Z kolei, zanedbując niewielką wartość  $kT/e$ , za pomocą punktu przecięcia charakterystyki Motta-Schottky'ego z osią odciętych, można wyznaczyć potencjał pasm płaskich  $E_{plas}$ . W obydwu przypadkach

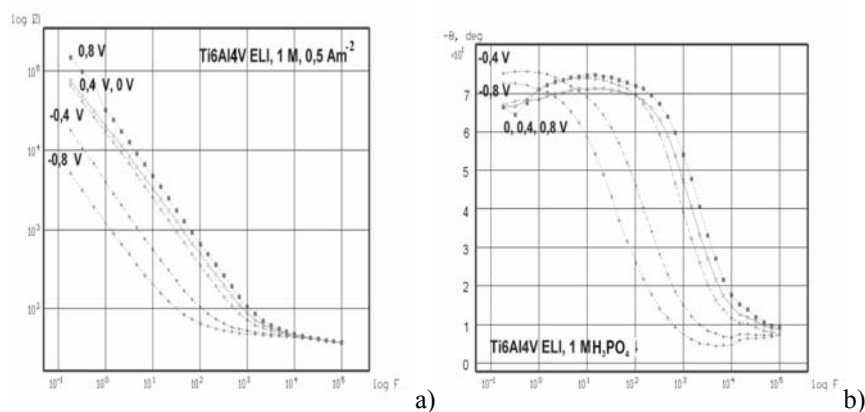


wymaga to znajomości pojemności elektrycznej badanych warstw przy odpowiednim potencjale z zakresu obejmującego stan aktywno–pasywny warstw w elektrolicie.

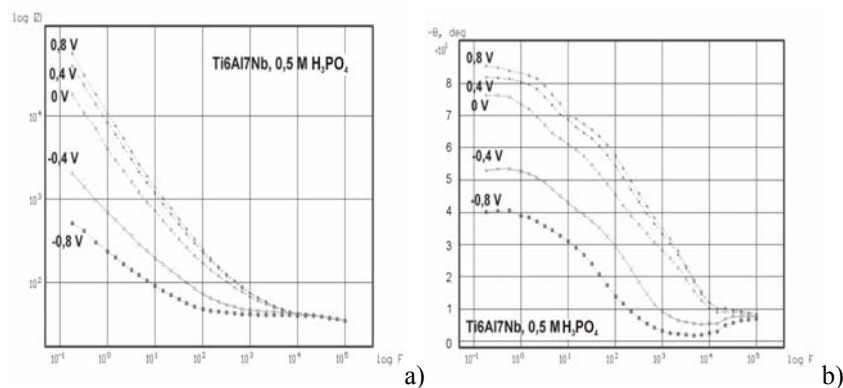
W celu ustalenia stężenia donorów dokonano pomiarów pojemności elektrycznej w 0,9% NaCl warstw formowanych przy gęstości prądu  $0,5 \text{ Am}^{-2}$  w  $0,5\text{--}4 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ . Poza impulsami prądu zmiennego *ac* o amplitudzie 10 mV i częstotliwości od  $10^5 \text{ Hz}$  do 0,1 Hz, stosowano polaryzację potencjałem stałym, w zakresie  $-0,8 \text{ V} \div +0,8 \text{ V}$  (NEK). Czas polaryzacji próbki potencjałem stałym przed każdym pomiarem wynosił 60 s. Pojemność elektryczną *C* warstw ustalano na podstawie wartości impedancji  $\log |Z|$  dla częstotliwości  $F = 1,5 \text{ kHz}$ , stosowanej zazwyczaj przy wyznaczaniu charakterystyki Motta-Schotkyego w analizie właściwości półprzewodników w roztworach elektrolitów [210, 317] Kryterium doboru częstotliwości jest niepodatność parametrów charakterystyki:



Rys. 4.21. Wykresy Bode'a w 0,9 % roztworze NaCl, dc  $-0,8 \div +0,8 \text{ V}$  (NEK) dla tytanu anodowanego w 1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, gęstość prądu anodowego  $0,5 \text{ Am}^{-2}$ , 298 K



Rys. 4.22. Wykresy Bode'a w 0,9% roztworze NaCl, dc  $-0,8 \div +0,8 \text{ V}$  (NEK) dla stopu Ti6Al4V ELI anodowanego w 1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,  $0,5 \text{ Am}^{-2}$ , 298 K



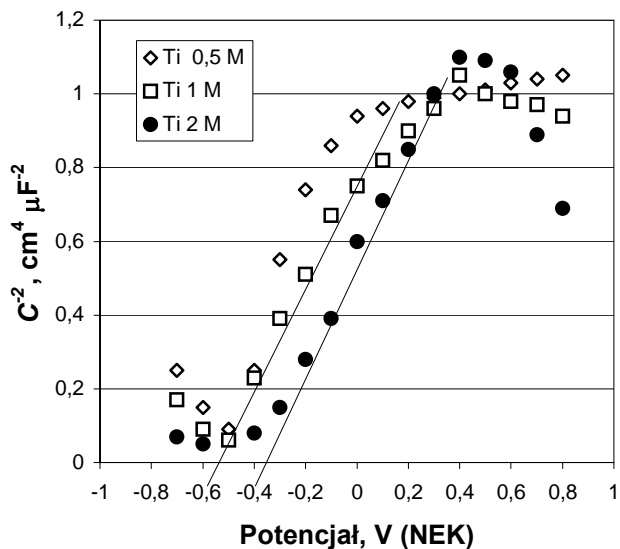
Rys. 4.23. Wykresy Bode'a w 0,9% roztworze NaCl, dc  $-0,8 \div +0,8$  V (NEK) dla stopu Ti6Al7Nb anodowanego w 0,5 M  $H_3PO_4$ ,  $0,5 \text{ Am}^{-2}$ , 298 K

ilości nośników ładunku i potencjału pasm płaskich na zmiany częstotliwości. Można wtedy zaniedbać pojemność elektrycznej warstwy podwójnej, co umożliwi uznanie wyniku pomiaru jako pojemności ładunku przestrzennego półprzewodnika [333].

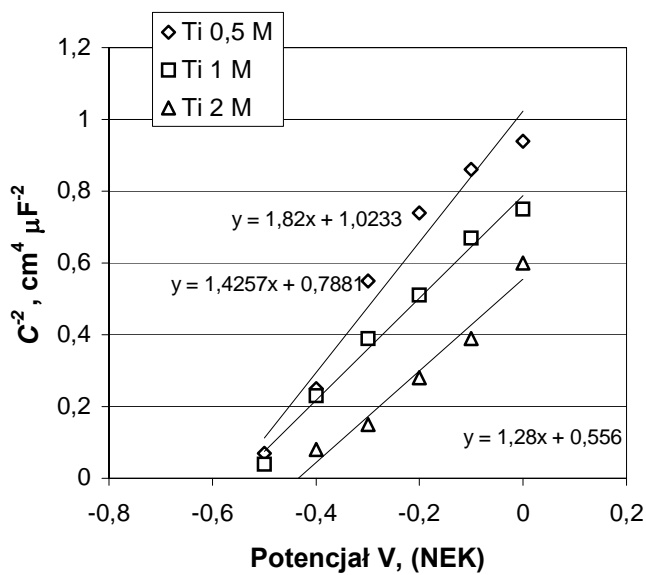
Jak widać na rys. 4.21-4.23, ilustrujących zależności pomiędzy  $\log |Z|$  i kątem fazowym  $-\theta$ , a  $\log |F|$ , badane próbki wykazują prawie identyczne krzywe impedancyjne w zakresie potencjałów dodatnich  $0 \div +0,8$  V (NEK), natomiast różnią się wartościami impedancji i kąta fazowego  $-\theta$  w zakresie od  $-0,8 \div 0$  V (NEK).

Charakterystyka Motta-Schottky'ego przedstawiona przykładowo dla warstw anodowych tytanu, formowanych w 0,5-2 M roztworach  $H_3PO_4$  na rys. 4.24, ukazuje dwa zakresy liniowe funkcji  $C^{-2} = f(E)$ . Nieliniowość charakterystyki, typowa dla formowanych galwanostatycznie warstw anodowych tytanu [211, 320, 334 335], świadczyć może o malejącej ku granicy z elektrolitem gęstości donorów [196, 272]. Może też potwierdzać niepełną jonizację defektów w stosunkowo szerokim paśmie przewodzenia tytanu pod wpływem przyłożonego potencjału [202] lub odmienne właściwości dielektryczne warstwy, spowodowane wbudowaniem składników elektrolitu [150, 244]. Nieliniowość charakterystyki Motta-Schottky'ego, wywołana niejednorodnością rozkładu gęstości donorów na grubości warstwy związana jest także z obecnością oddzielnej fazy lub dodatkowej warstwy na badanych warstwach powierzchniowych [323]. Do jej powstania dochodzi w wyniku dyfuzji składników elektrolitu do warstwy anodowej lub obecności stanów powierzchniowych, wywołanych zakrzywieniem pasm energetycznych pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego [298, 313 336].

Rys. 4.24 uwidacznia podział zakresu potencjałów na dwa przedziały zmian funkcji  $C^{-2} = f(E)$  dla tytanu. Gdy warstwa anodowa polaryzowana jest w kierunku dodatnich potencjałów, po przekroczeniu potencjału  $+0,2$  V (NEK) staje się półprzewodnikiem typu p. Poniżej potencjału  $+0,2$  V (NEK) występuje dodatnie nachylenie charakterystyk Motta-Schottky'ego, a warstwa powierzchniowa anodowanego tytanu zachowuje się jak półprzewodnik typu n [330]. W tym zakresie potencjału wyznaczano nachylenia charakterystyk, które posłużyły do obliczenia stężenia donorów i potencjałów pasm płaskich  $E_{plas}$  dla warstw formowanych w roztworach  $H_3PO_4$ .



Rys. 4.24. Charakterystyka Motta-Schottky'ego dla anodowanego tytanu, elektrolit 0,9% NaCl, 298 K, punkty przecięcia z osią odciętych pokazują potencjały pasm płaskich dla warstw formowanych w 1 i 2 M  $H_3PO_4$



Rys. 4.25. Charakterystyka Motta-Schottky'ego dla tytanu anodowanego w 0,5, 1 i 2 M roztworach  $H_3PO_4$ , elektrolit 0,9% NaCl, 298 K, malejące nachylenia prostych regresji wskazują wzrost ilości donorów

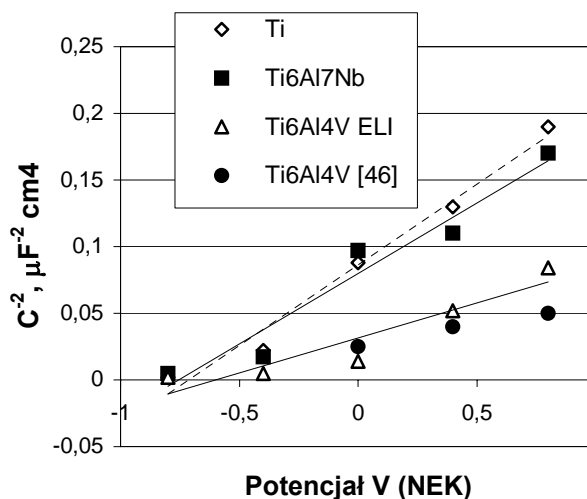
Zestawione wielkości są średnimi z co najmniej 6 pomiarów przy przedziale ufności 0,95,  $\sigma_x$  współczynnik zmienności rozkładu empirycznego,  $\% \sigma_x = (\sigma_s/x) \cdot 100\%$  wynosi 0,3,  $\sigma_s$  – odchylenie standardowe,  $x$  – wartość średnia

Zestawione w tabeli 4.3, wartości ilości donorów w warstwach anodowych formowanych na tytanie i jego stopach w roztworach  $H_3PO_4$  okazują się niższe od podanych w literaturze dla warstw anodowych tytanu po obróbce w roztworach  $H_2SO_4$  ( $5,0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) [150]. Równocześnie w przypadku każdego z materiałów uzyskane rezultaty wskazują na większą ilość donorów w warstwach formowanych w 2 M roztworze  $H_3PO_4$ , co wymaga uzasadnienia na bazie charakterystyki półprzewodnictwa typu n. Jest ono przypisywane obecności w warstwie donorów elektronowych, tzn. jonów  $Ti^{3+}$  lub wakansów tlenkowych. Większa ilość donorów o charakterze elektronowym, przy tej samej wartości potencjału, oznacza mniejszą ilość jonów  $Ti^{3+}$  przechodzącą do elektrolitu, a więc jej lepsze właściwości ochronne. Przeciwnie, ilość wakansów kationowych, generowanych w wyniku przechodzenia kationów przez granicę warstwy z elektrolitem (w przypadku wanadu i stopu Ti6Al4V są to jony  $VO^{2+}$ ), zależna jest od względnych szybkości ich migracji poprzez warstwę tlenkową, a następnie pochłaniania przez kationy metalu przy granicy metalu z tlenkiem.

Tabela 4.3.

Gęstości donorów N i potencjał pasm płaskich wyznaczone z charakterystyk Motta-Schottky'ego dla tytanu i jego stopów anodowanych w 0,5-4 M roztworach  $H_3PO_4$

Materiał	Stężenie $H_3PO_4$ $\text{mol dm}^{-3}$	Nachylenie $\times 10^{-12}$ $\text{cm}^4 \text{ F}^{-2}$	Stężenie donorów $\times 10^{17}$ $\text{cm}^{-3}$	Potencjał pasm płaskich V (NEK)
Ti	0,5	1,72	7,5	-0,60
	1	1,42	9,0	-0,58
	2	1,28	10,1	-0,42
	3	1,32	9,7	-0,60
	4	1,39	9,2	-0,65
Ti6Al4V ELI	0,5	2,57	5,9	-0,8
	1	3,72	7,9	-0,54
	2	3,85	10,3	-0,48
	3	2,65	10,7	-0,48
	4	2,55	5,9	-0,64
Ti6Al7Nb	0,5	1,6	13,3	-0,76
	1	1,22	17,5	-0,55
	2	1,16	18,4	-0,48
	3	1,18	18,1	-0,45
	4	1,22	17,5	-0,45



Rys. 4.26. Porównanie charakterystyk Motta-Schottky'ego dla tytanu i jego stopów po anodowaniu w 0,5 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Mniejsze nachylenia prostych na rys. 4.26 dla stopów Ti6Al4V i Ti6Al4V ELI wskazują na wyższe stężenia donorów w warstwach anodowych tych stopów. Warstwa anodowa stopu Ti6Al4V [34, 37, 73] może składać się z części wewnętrznej o półprzewodnictwie typu n i części zewnętrznej zawierającej mieszaninę tlenków TiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Obecność dwóch rodzajów tlenków tworzy w warstwie anodowej połączenia typu n/p. Podobne połączenia powstają także w obecności wydzieleni substancji krystalicznych (fosforanów) lub krystalizacji amorficznych składników warstwy anodowej [47]. Za półprzewodnictwo typu p w warstwach tlenkowych odpowiedzialne mogą być także defekty (pierwiastki domieszkowe) [305] i jony międzywęzłowe Al<sup>3+</sup> w siatce tytanu [337].

Stan równowagowy elektrody metalowej pokrytej tlenkiem określony jest składem chemicznym tlenku na granicy z elektrolitem, a w związku z tym jej potencjał wyznacza aktywności jonów tlenkowych i metalu. Próbkę anodowanego metalu stanowi elektrodę tlenkową, Me/MeO/O<sup>2-</sup>, przyjmującą w warunkach równowagi potencjał równy potencjałowi pasma płaskiego  $E_{plas}$  [203, 312-314]. Sytuacja ta powoduje konsekwencje w strukturze granicy fazowej tlenku po stronie elektrolitu. W warstwie półprzewodnika typu n, ładunek przestrzenny, powstający w wyniku niedoboru jonów międzywęzłowych wywołanego działaniem pola o wysokim natężeniu, jest kompensowany przez elektrony, co sprawia że linie sił pola przechodzą w elektrolicie przez warstwę jonów ujemnych. Wywołuje to adsorpcję anionów elektrolitu – głównie jonów wodorotlenowych, ale także innych, obecnych na granicy z elektrolitem, np. fosforanowych. W określonym środowisku sprzyja procesowi adsorpcji tym efektywniej, im wyższa jest wartość potencjału pasm płaskich  $E_{plas}$  [282]. Adsorpcja anionów na powierzchni stopu jest procesem stymulującym strumień wakansów kationowych w kierunku rdzenia metalu.

Punkty przecięcia osi odciętych przez proste  $C^2=f(E)$  (rys. 4.24), wskazują zgodnie z równaniem (43), potencjały pasm płaskich o wartościach  $E_{plas} -0,42$  V (NEK) dla warstw anodowanych w 2 M  $H_3PO_4$  i niższe potencjały  $E_{plas} \sim -0,55 \div -0,6$  V (NEK) dla warstw formowanych w roztworach o wyższych i niższych stężeniach  $H_3PO_4$ .

Przesunięcie potencjału pasm płaskich w przypadku półprzewodnika typu n w kierunku anodowym potwierdza zmniejszenie strumienia donorów, w tym przypadku jonów  $Ti^{3+}$  w kierunku elektrolitu. Wyższy o 0,2 V potencjał pasm płaskich w roztworach 2 M  $H_3PO_4$ , w porównaniu z roztworami o innych stężeniach świadczy o tym, że adsorpcja fosforanów na powierzchni tytanu przyczynia się do obniżenia ilości roztworzanego w trakcie anodowania tlenku tytanu (reakcja 32, rozdz. 3.2).

### 4.3. Stabilność właściwości warstw anodowych w roztworach $H_3PO_4$

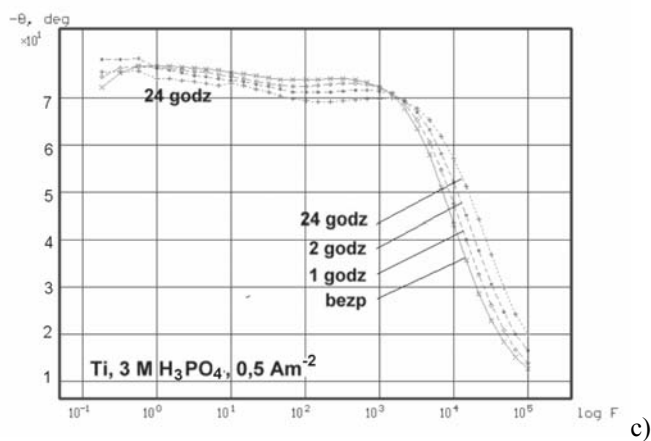
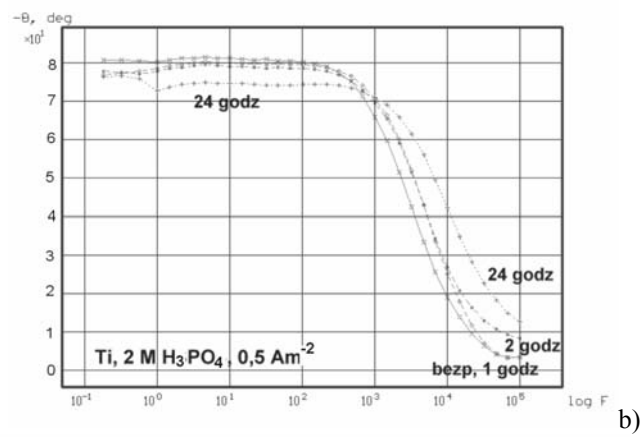
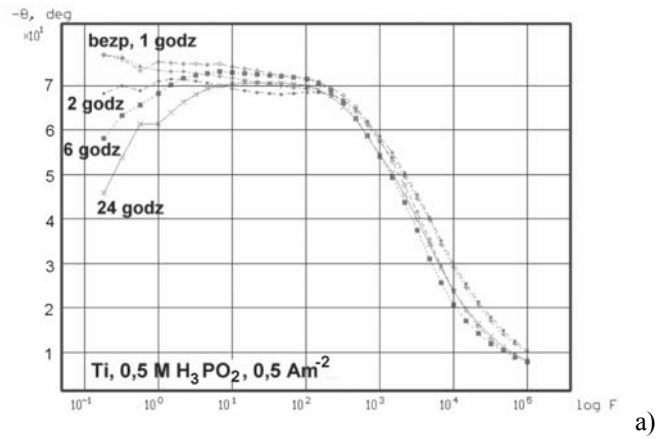
W celu sprawdzenia trwałości warstw powierzchniowych anodowanych stopów i przeprowadzono ocenę zmian ich charakterystyk impedancyjnych w trakcie przechowywania w roztworach  $H_3PO_4$ .

W tym celu próbki tytanu i jego stopów, po anodowaniu przy gęstości prądu  $0,5 \text{ Am}^{-2}$  w 0,5, 2 i 3 M roztworach  $H_3PO_4$  pozostawiono w tych samych elektrolitach, wykonując najpierw pomiary impedancyjne co godzinę, a następnie kontrolny pomiar po 24 godzinach. W testach impedancyjnych wykorzystywano impuls sinusoidalny *ac* o amplitudzie 10 mV i częstotliwości od  $10^5$  do 0,18 Hz z zachowaniem potencjału stałego próbek *dc* o wartości 0 V (NEK).

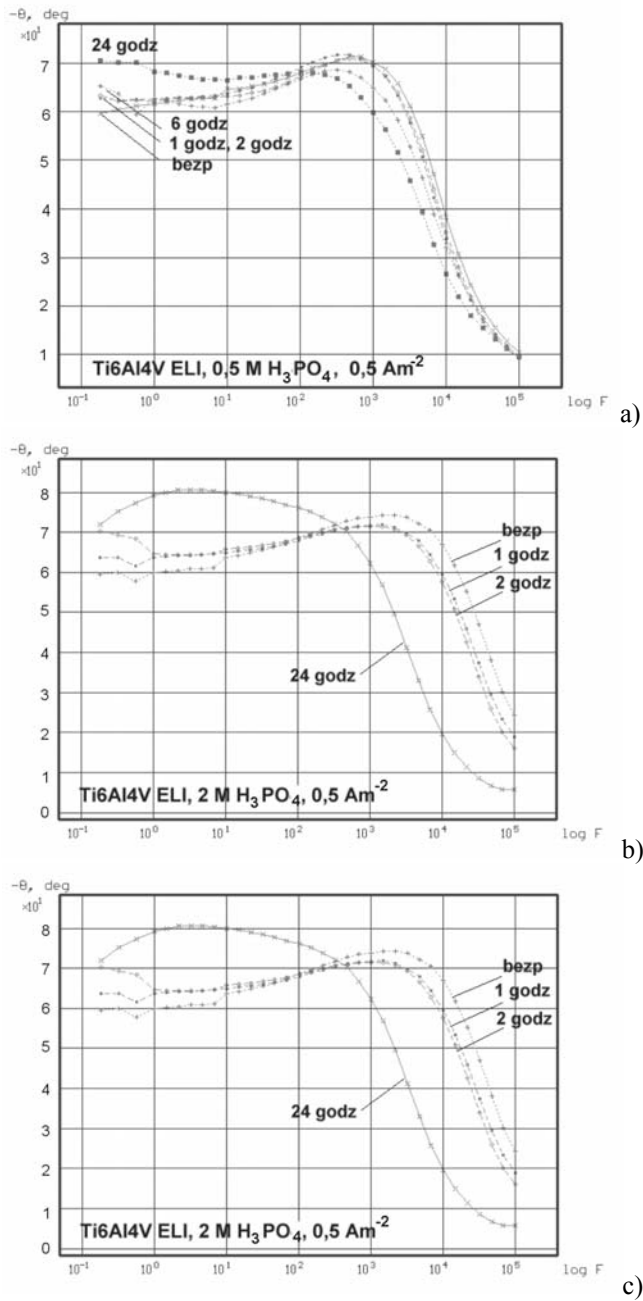
Wykresy Bode'a (rys. 4.25-4.27) ujawniają odmienną strukturę warstw anodowych tytanu i stopu Ti6Al7Nb w roztworach  $H_3PO_4$  przy potencjale 0 V (NEK). Charakteryzuje się ona słabiej uwypukloną strukturą dwu-poziomową i najlepszym dopasowaniem danych impedancyjnych do modelu warstwy z opornością i pojemnością subwarstwy porowatej ( $R^2 = 0,006 \div 0,1$ ) (rys. 4.5b), niż do innych modeli ( $R^2 = 0,1 \div 0,36$ ). Próbki stopu Ti6Al4V ELI, charakteryzują się strukturą podobną do poprzednio obserwowanej w roztworze 0,9% NaCl, z dominacją pojemnościową jednej warstwy na powierzchni stopu.

Na podstawie analizy krzywych na rys. 4.25-4.27, widoczne jest, że przechowywanie anodowanych próbek w ciągu 24 godzin w roztworach  $H_3PO_4$  powoduje:

- zmiany pojemności elektrycznej warstw tytanu anodowanego w 0,5 M  $H_3PO_4$  i zainicjowanie procesów o charakterze dyfuzyjnym, rys. 4.25a,
- dwukrotnie wyższe (w porównaniu z tytanem) oporności  $R_s$  związane z elektrolitem, notowane bezpośrednio po anodowaniu stopów w 2 M  $H_3PO_4$  oraz znaczący spadek tej oporności po 24 godzinach, rys. 4. 26b i 4. 27b,
- małe różnice w wartościach impedancji (co odpowiada odwrotności ich całkowitej pojemności elektrycznej, rys. 4.25-4.27) oraz kąta fazowego przy najmniejszych częstotliwościach dla wszystkich badanych materiałów, co wskazuje na upodabnianie się ich właściwości w okresie „starzenia”.

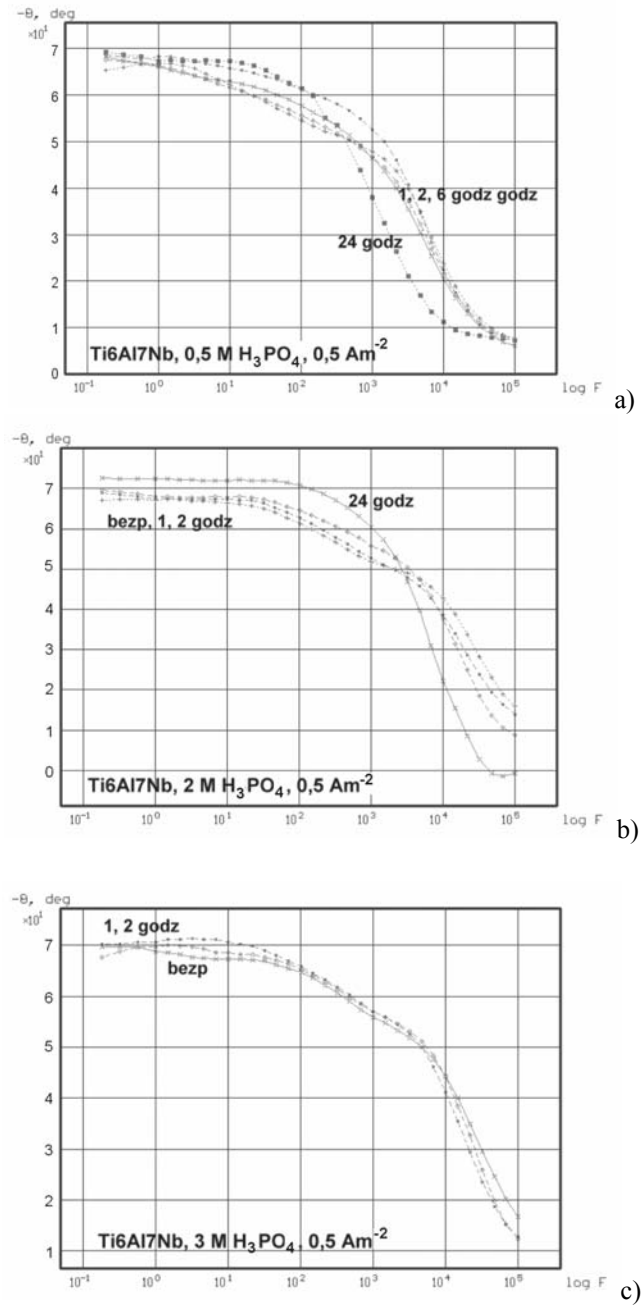


Rys. 4.27. Zmiany kąta fazowego  $-\theta$  w funkcji częstotliwości dla warstw tlenkowych na tytanie podczas przechowywania w elektrolicie do anodowania, stężenia elektrolitu podano na rysunkach, gęstość prądu anodowego  $0,5 \text{ Am}^{-2}$ ,  $298 \text{ K}$

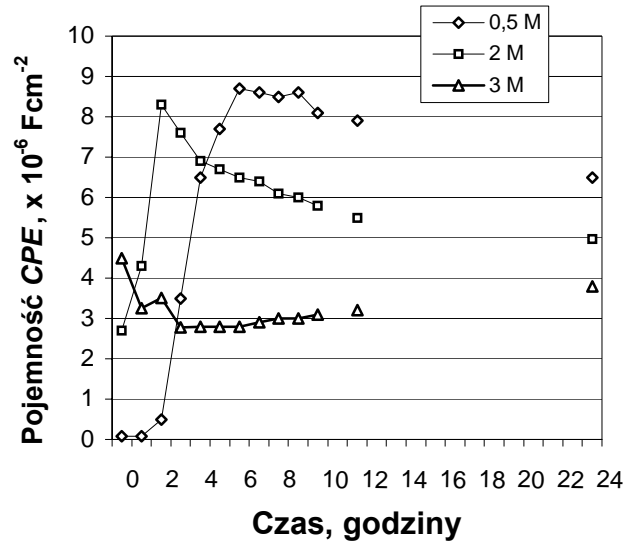


Rys. 4.28. Zmiany kąta fazowego  $-\theta$  w funkcji częstotliwości dla warstw tlenkowych na stopie Ti6Al4V ELI podczas przechowywania w elektrolicie do anodowania, stężenia elektrolitu podano na rysunkach, gęstość prądu anodowego  $0,5 \text{ Am}^{-2}$ , 298 K

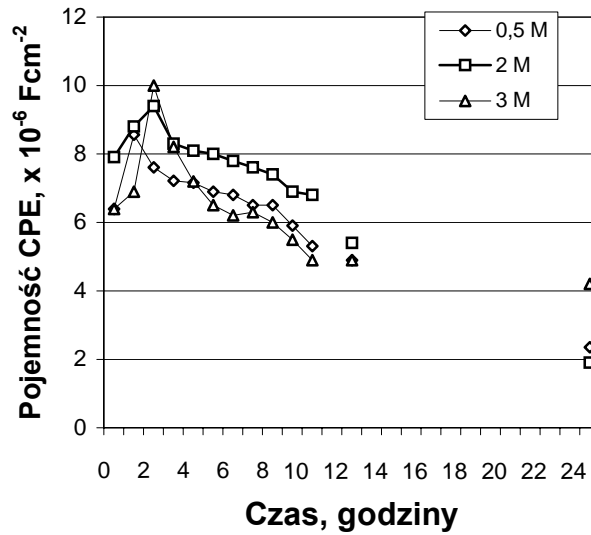




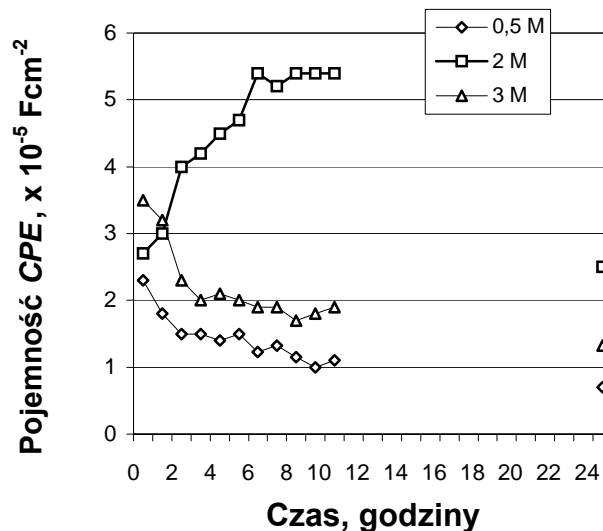
Rys. 4.29. Zmiany kąta fazowego  $-\theta$  w funkcji częstotliwości dla warstw tlenkowych na stopie tytanu Ti6Al7Nb podczas przechowywania w elektrolicie do anodowania, stężenia elektrolitu podano na rysunkach, gęstość prądu anodowego  $0,5 \text{ A}^{-2}$ , 298 K



Rys. 4.30. Zmiany pojemności  $CPE$  warstw anodowych tytanu w trakcie przechowywania w elektrolitach do anodowania (0,5, 2 i 3 M  $H_3PO_4$ ) po wyłączeniu polaryzacji anodowej, gęstość prądu anodowego  $0,5 \text{ Am}^{-2}$ , 298 K



Rys. 4.31. Zmiany pojemności  $CPE$  warstw anodowych stopu Ti6Al4V ELI w trakcie przechowywania w elektrolitach do anodowania (0,5, 2 i 3 M  $H_3PO_4$ ) po wyłączeniu polaryzacji anodowej, gęstość prądu anodowego  $0,5 \text{ Am}^{-2}$ , 298 K



Rys. 4.32. Zmiany pojemności *CPE* warstw anodowych stopu Ti6Al7Nb w trakcie przechowywania w elektrolitach do anodowania (0,5, 2 i 3 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) po wyłączeniu polaryzacji anodowej, gęstość prądu anodowego 0,5 Am<sup>-2</sup>, 298 K

Przebieg zmian pojemności *CPE* dla 3 badanych materiałów, wyznaczonych na podstawie dopasowania wyników impedancyjnych do modelu z sub-warstwą porowatą zilustrowano na rys. 4.30-4.32.

Warstwy formowane w 0,5 i 2 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> po wyłączeniu polaryzacji wykazują w ciągu pierwszych 2 godzin wyraźny wzrost pojemności elektrycznej. Zjawisko, które trwa aż do momentu ustalenia po 24 godzinach pojemności o zbliżonych wartościach dla każdego materiału, odpowiednio 4÷6 μFcm<sup>-2</sup>, 2÷4 μFcm<sup>-2</sup> i 10÷25 μFcm<sup>-2</sup> dla tytanu, Ti6Al4V ELI i Ti6Al7Nb, najwyraźniej związane jest z rozpuszczaniem, lub desorpcją składników zaadsorbowanej warstwy po zakończeniu anodowania. Tym samym może oznaczać nietrwałość opisywanej w poprzednich rozdziałach 3 i 4, wytworzonej na powierzchni anodowanego tytanu warstwy zaadsorbowanych fosforanów.

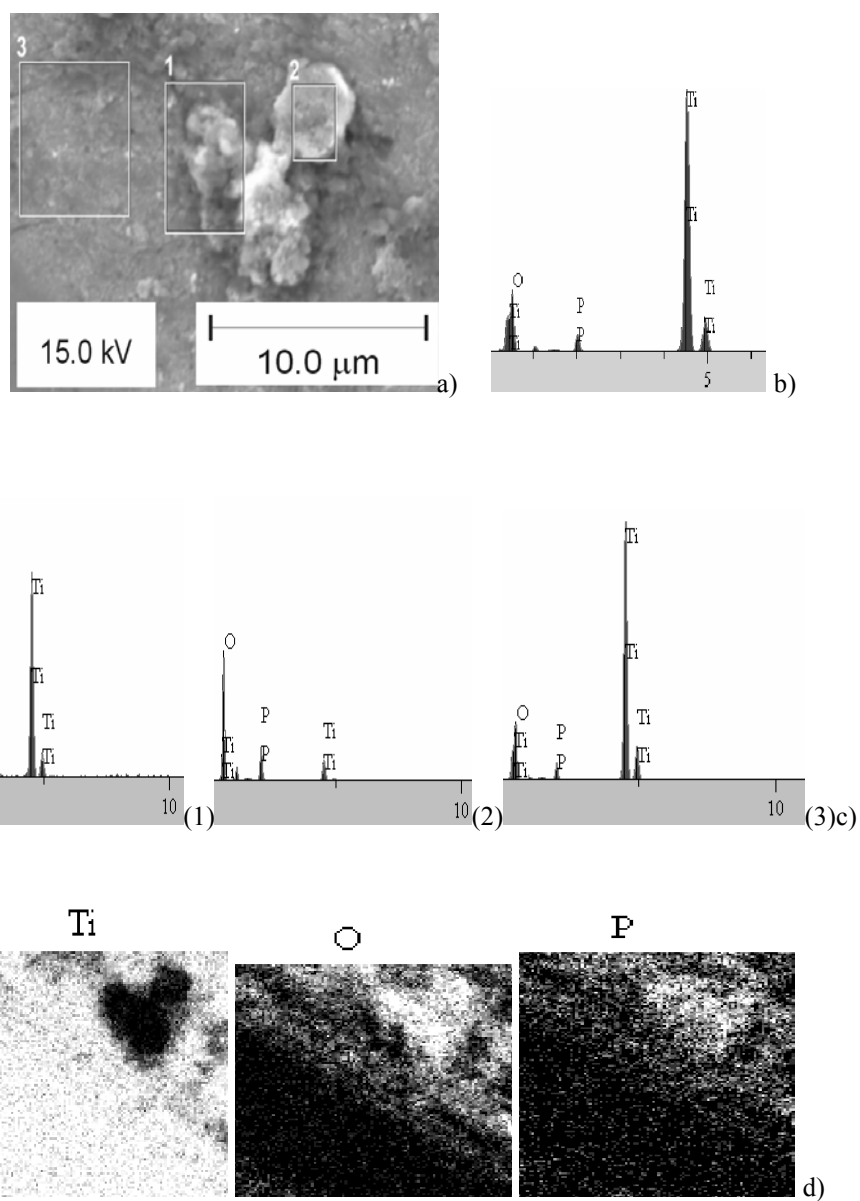
## 5. BADANIE STRUKTURY I SKŁADU CHEMICZNEGO WARSTW POWIERZCHNIOWYCH TYTANU I JEGO STOPÓW PO ANODOWANIU W ROZTWORACH $H_3PO_4$

Do charakterystyki topografii i morfologii powierzchniowych warstw anodowych i weryfikacji rezultatów badań polaryzacyjnych oraz impedancyjnych wykorzystano metodę mikroskopii elektronowej SEM (EDS) pozwalającą określić skład chemiczny i rodzaj występujących wydzieleni za pomocą punktowej i liniowej analizy wybranych obszarów próbki oraz powierzchniowego rozkładu koncentracji pierwiastków.

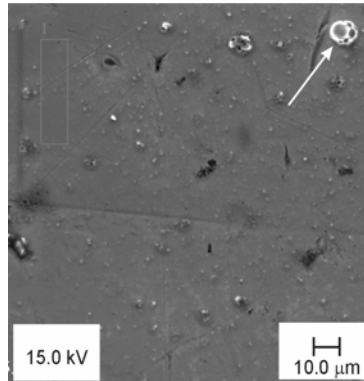
Badaniom mikroskopowym poddano próbki tytanu i jego dwóch implantowych stopów Ti6Al4V ELI oraz Ti6Al7Nb, anodowane w 0,5 i 2 M roztworach  $H_3PO_4$  przy gęstości prądu  $0,5 A m^{-2}$  w czasie 900 s. Taki dobór parametrów anodowania gwarantował możliwość porównania właściwości warstw formowanych w warunkach występowania minimum zmian potencjału  $dE/dt$  (2 M  $H_3PO_4$ ,  $0,5 A m^{-2}$ ) i warstw otrzymanych w 0,5 M  $H_3PO_4$ , traktowanych jako warstwy odniesienia. Próbki tytanu i stopów, polerowane jak w eksperymentach polaryzacyjnych na połysk lustrzany [62], poddano skaningowej analizie mikroskopowej po upływie 24 i 168 godzin od anodowania z wykorzystaniem mikroskopu JSM-5600 firmy Jeol oraz przystawki EDS model 500 firmy IXRF Systems. Inc. Houston, USA. Na rys. 5.1–5.10 przedstawiono mikrografie SEM oraz widma promieniowania charakterystycznego wraz z powierzchniowym rozkładem koncentracji pierwiastków dla wybranych obszarów. Dane na temat intensywności promieniowania oraz kątów linii dyfrakcyjnych zilustrowano przykładowo na rys. 5.4c, natomiast wyniki analizy ilościowej promieniowania charakterystycznego dla wybranych obszarów i punktów zestawiono w tab. 5.1 i 5.2.

W warstwie powierzchniowej tytanu anodowanego w 0,5 M  $H_3PO_4$ , (rys. 5.1), zidentyfikowano nieliczne obszary zawierające fosfor (obszary 1 i 2, tab. 5.1), rozmieszczone nierównomiernie na podłożu zawierającym tytan i tlen w ilościach odpowiadających obecności stechiometrycznego  $TiO_2$  (obszar 3). Miejsca wzbogacone w fosfor odpowiadają stechiometrycznie zawartości  $Ti(HPO_4)_2 \times 15 TiO_2$ . Jak widać na rys. 5.2, przedstawiającym warstwę anodową tytanu, obserwowaną po 24 godzinach od anodowania 0,5 M  $H_3PO_4$ , obszary bogatsze w fosfor otacza inna faza wskazana strzałką.

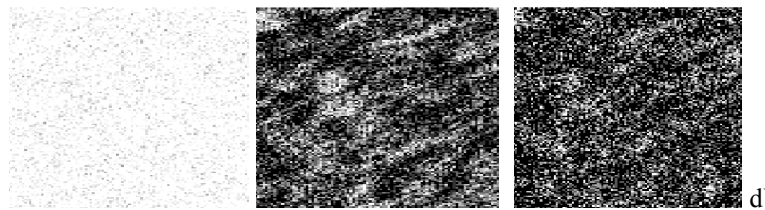
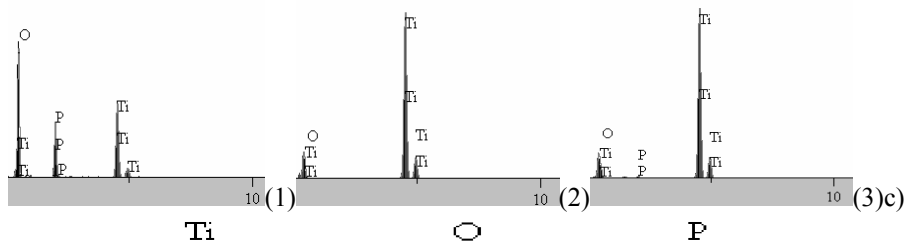
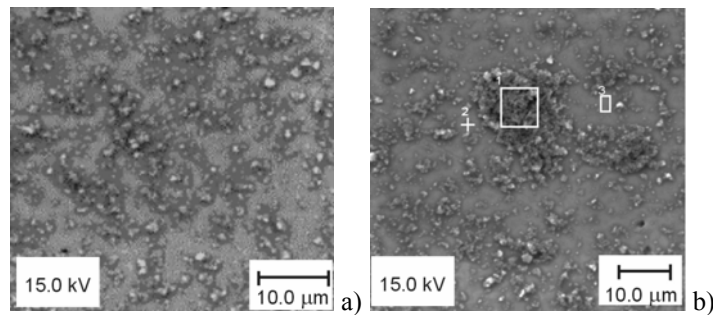
Powierzchnia próbki tytanu anodowanego w 2 M  $H_3PO_4$  (rys. 5.3) pokryta jest warstwą dwutlenku tytanu  $TiO_2$  (obszar 3 i punkt 2, tabela 5.1), na której widoczne są liczne, równomiernie rozłożone wydzielienia bogate w fosfor (obszar 1, tabela 5.1), tworzące niekiedy większe skupiska (rys. 5.3b). Jak poprzednio, odpowiadały one składem chemicznym wydzieleniom  $Ti(HPO_4)_2 \times 15 TiO_2$ .



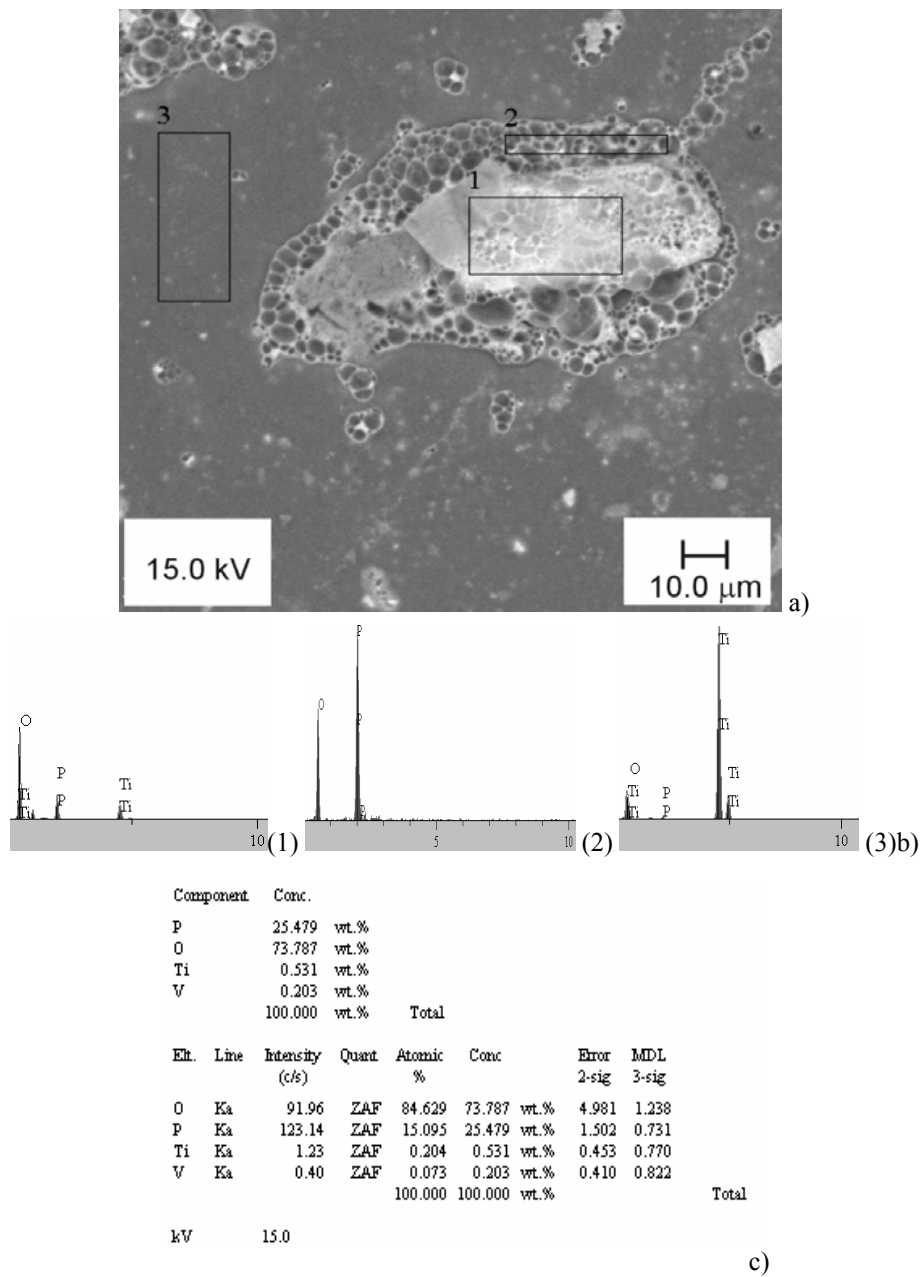
Rys. 5.1. Topografia i morfologia powierzchni tytanu anodowanego w 0,5 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 0,5 Am<sup>2</sup>, 900 s, 298 K, 7 dni po anodowaniu, a) pow. × 5000, b) widma promieniowania charakterystycznego dla całego obszaru oraz c) obszarów 1, 2 i 3 powierzchni próbki, d) powierzchniowy rozkład koncentracji pierwiastków na powierzchni próbki tytanu przedstawionej na rys. 5.1a



Rys. 5.2. Topografia powierzchni tytanu anodowanego w 0,5 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $0,5 \text{ Am}^{-2}$ , 900 s, 298 K, 24 godziny po anodowaniu, powiększenie  $\times 500$ , strzałka wskazuje obecność innej fazy wokół wydzieli bogatych w fosfor



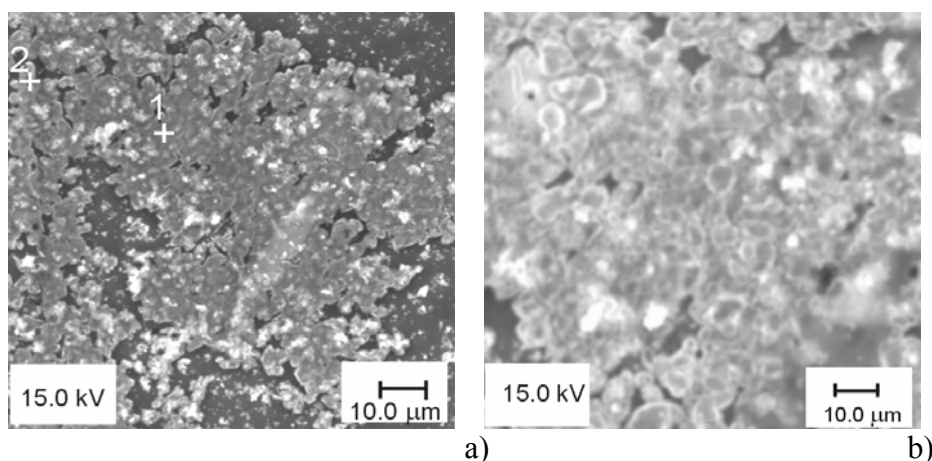
Rys. 5.3. Topografia i morfologia powierzchni tytanu anodowanego w 2 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $0,5 \text{ Am}^{-2}$ , 900 s, 298 K, 7 dni po anodowaniu, a) pow.  $\times 1500$ , b) inny obszar próbki ze skupiskami wydzieli bogatych w fosfor, c) widma promieniowania charakterystycznego dla obszarów 1 i 3 oraz punktu 2 na powierzchni próbki b, d) powierzchniowy rozkład koncentracji pierwiastków na powierzchni próbki na rys. 5.3a



Rys. 5.4. Topografia i morfologia powierzchni tytanu anodowanego w 2 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $0,5 \text{ Am}^{-2}$ , 900 s, 298 K, 24 godziny po anodowaniu, a) pow.  $\times 500$ , widoczne wydzielania innej fazy wokół obszarów bogatych w fosfor, b) widma promieniowania charakterystycznego dla obszarów 1 2 i 3, c) ilustracja wyników analizy dla obszaru 2

Na powierzchni próbki tytanu po anodowaniu w 2 M roztworze  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (rys. 5.4) wokół wszystkich obszarów wzbogaconych w fosfor (obszar 1) widoczne były wydzielania dodatkowej fazy, składającej się z fosforu i tlenu (tab. 5.1).

Faza ta pokrywała całkowicie obrzeża próbek tytanu anodowanych w 2 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (rys. 5.5), wokół krawędzi zewnętrznych próbki sąsiadujących z żywicą. Analiza wydzieleni zilustrowanych na rys. 5.4 (obszar 2) i rys. 5.5 (punkty 1, 2), wykazała, że ich skład ilościowy (tab. 5.1), odpowiada tlenkowi fosforu o wzorze  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .



Rys. 5.5. Topografia powierzchni tytanu anodowanego w 2 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $0,5 \text{ Am}^{-2}$ , 1800 s, 298 K, 1 dzień po anodowaniu, widok żelu, pow.  $\times 1000$  i  $2500$

Zlokalizowanie wymienionego związku wokół krawędzi próbki potwierdza, że wydzielaniu sprzyja niższa od zastosowanej gęstość prądu ( $i < 0,5 \text{ Am}^{-2}$ ). Według [337] zewnętrzną część polaryzowanej elektrody dyskowej charakteryzuje niższa o 27% gęstość prądu w porównaniu do jej centralnej powierzchni. W analizowanym przypadku odpowiadałoby to gęstości prądu  $\sim 0,4 \text{ Am}^{-2}$  i potwierdzało obserwacje badań galwanostatycznych (rozdz. 3.1.), w których podczas anodowania w roztworze 2 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  przy gęstości prądu  $0,4 \text{ Am}^{-2}$  ustalono najniższy wzrost potencjału  $dE/dt$ .

Mikroanaliza czterech wyróżnionych miejsc na powierzchni próbki tytanu anodowanego w tych samych warunkach (2 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $0,5 \text{ Am}^{-2}$ ), wykonana po 7 dniach przechowywania w ekzykatorze (rys. 5.6), potwierdziła obecność wydzieleni wzbogaconych w fosfor (obszary 1, 2 i 4) do zawartości  $1,95 \pm 0,18\%$  mas. na powierzchni pokrytej tlenkiem tytanu, obok miejsc (obszar 3) o dużej zawartości ( $\sim 85,0 \pm 1,84\%$  mas.) tytanu. Ostatnie fragmenty powierzchni (obszar 3) to miejsca bezpośrednio sąsiadujące z widocznymi na rys. 5.6c, wydzieleniami o kształcie okrągłym i zawiniętymi do góry krawędziach, bogatymi w fosfor i tlen. Na podstawie kształtu oraz składu chemicznego tych wydzieleni można wnosić, że odpowiadają one wysuszonym produktom reakcji żelopodobnego  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  z podłożem na powierzchni próbki.



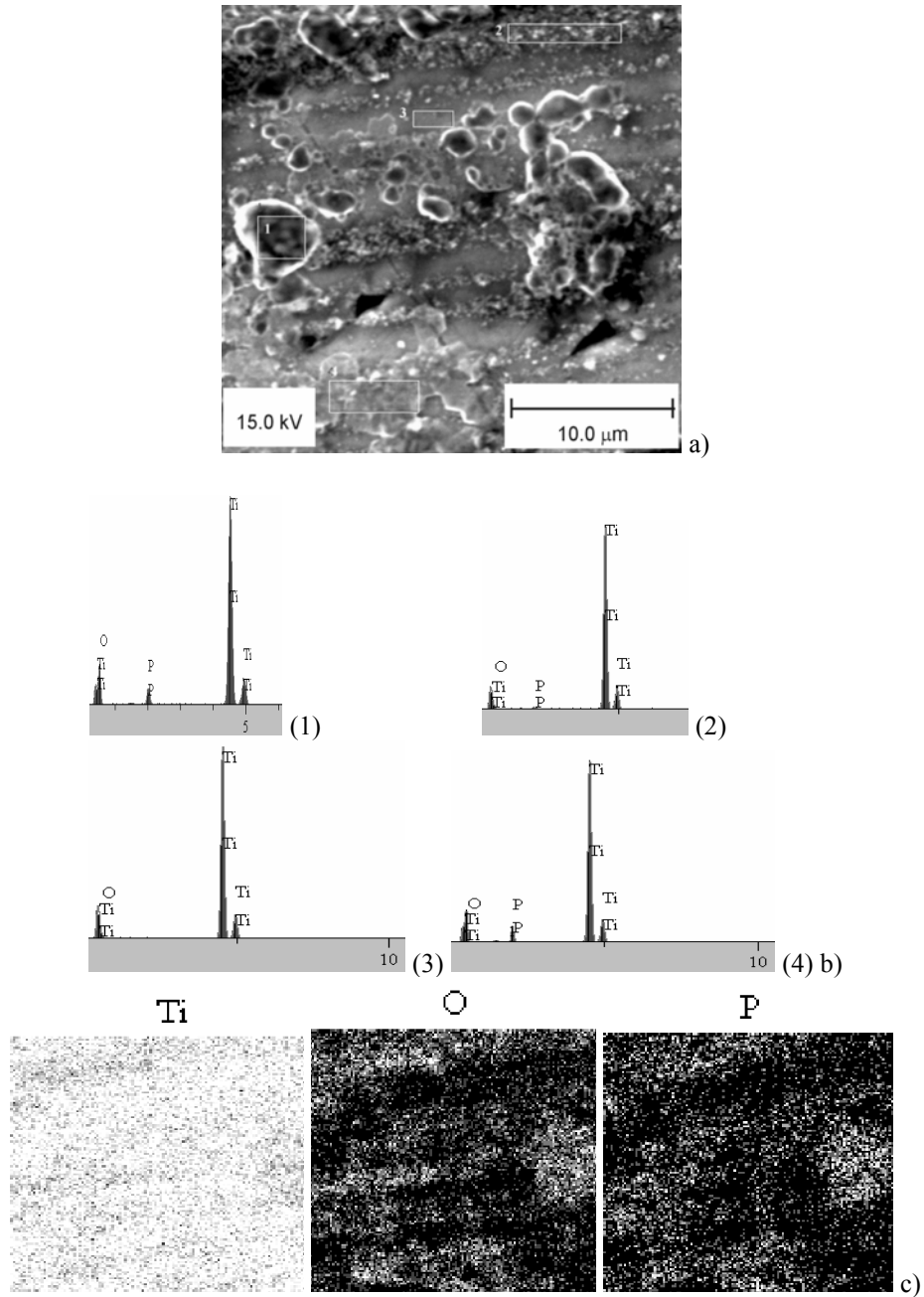
Tabela 5.1

Wyniki mikroanalizy (EDS) tytanu anodowanego w roztworach  $H_3PO_4$ 

Elektrolit	Próbka	Koncentracje pierwiastków, % mas.						Uwagi **
		Ti	O	P	Al			
0,5 M $H_3PO_4$ (24 godz) rys. 5.1	cała pow	68,57 ± 0,66	30,54 ± 0,88	0,87 ± 0,09				
	1	74,77 ± 0,83	24,40 ± 1,40	0,69 ± 0,06			TiO <sub>2</sub>	
	2	31,98 ± 0,86	61,87 ± 2,42	5,73 ± 1,41	0,41 ± 0,07 *		Ti(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·15 TiO <sub>2</sub>	
2 M $H_3PO_4$ (po 24 godz) rys. 5.3	3	58,87 ± 0,41	39,22 ± 0,89	0,84 ± 0,08	0,95 ± 0,04 *		TiO <sub>2</sub>	
	cała pow	53,70 ± 0,72	41,79 ± 0,91	3,49 ± 0,83				
	1	50,02 ± 0,43	43,03 ± 1,19	6,62 ± 1,21				
2 M $H_3PO_4$ (po 24 godz) rys. 5.4	2	71,89 ± 0,74	28,10 ± 1,12	-				
	3	76,43 ± 0,85	22,97 ± 1,3	0,53 ± 0,05				
	1	58,92 ± 0,66	39,06 ± 0,71	1,95 ± 0,11			TiO <sub>2</sub>	
2 M $H_3PO_4$ (po 7 dniach ) rys. 5.6	2	0,204 ± 0,45	73,78 ± 4,98	25,47 ± 1,50			żel P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · 4H <sub>2</sub> O	
	3	0,197 ± 0,11	74,09 ± 3,02	25,10 ± 0,88			żel P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · 4H <sub>2</sub> O	
	cała pow	61,01 ± 0,62	37,53 ± 0,77	1,43 ± 0,07				
2 M $H_3PO_4$ (po 7 dniach ) rys. 5.6	1	56,98 ± 0,60	41,06 ± 0,73	1,95 ± 0,11			TiO <sub>2</sub>	
	2	57,45 ± 0,72	43,36 ± 1,01	1,04 ± 0,30			TiO <sub>2</sub>	
	3	85,07 ± 1,10	14,59 ± 0,31	0,33 ± 0,02				
	4	56,04 ± 0,65	41,61 ± 0,45	1,95 ± 0,10			TiO <sub>2</sub>	

\* wtrącenia Al są zanieczyszczeniami spowodowanymi polerowaniem na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

\*\* dla wydzielen zachowujących stechiometrię, w pozostałych przypadkach podano tylko koncentrację pierwiastków



Rys. 5.6. Topografia i morfologia próbki tytanu anodowanego w 2 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $0,5 \text{ Am}^{-2}$ , 900 s, 298 K, 90 dni po anodowaniu, a) pow.  $\times 2500$ , b) widmo promieniowania charakterystycznego wybranych obszarów 1-4, c) powierzchniowy rozkład pierwiastków dla próbki na rys. 5.6 a)

Zestawione w tab. 5.1 wyniki rentgenowskiej mikroanalizy (EDS), świadczą o zróżnicowaniu zarówno ilości, jak i rozkładu fosforu w warstwach formowanych w 0,5 i 2 M roztworach  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (odpowiednio  $0,87 \pm 0,04\%$  i  $1,49 \pm 0,05\%$  mas. dla całych analizowanych powierzchni. Centralne fragmenty powierzchni próbek anodowanych w 2 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  charakteryzują się dwukrotnie wyższą zawartością fosforu w warstwach powierzchniowych w porównaniu do próbek anodowanych w 0,5 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  i równomiernym rozkładem wydzieleni fosforanów tytanu.

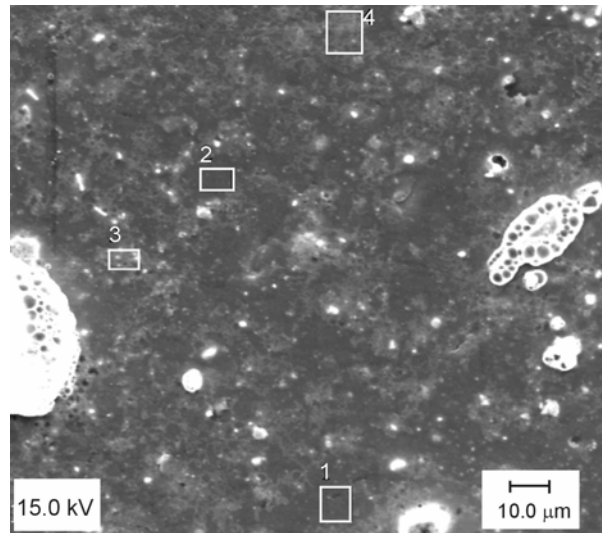
Obszary bogate w fosfor pokrywają wydzielenia, odpowiadające składowi chemicznemu  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . W próbce analizowanej 7 dni po anodowaniu widać wyraźnie (rys. 5.6), że odpowiadają one na mapie rozkładu pierwiastków obszarom o wyższej koncentracji fosforu i tlenu (rys. 5.6c), które sąsiadują z miejscami bogatymi w tytan ( $85,07 \pm 1,84\%$  mas.), odsłoniętymi po wysuszeniu związku o charakterze żelopodobnym tlenku  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , o składzie odpowiadającym półhydratowi kwasu fosforowego  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ .

Wyniki mikroanalizy (EDS) powierzchni stopu Ti6Al4V ELI po anodowaniu w 0,5 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  wskazują (tab. 5.2), że pokrywa go warstwa anodowa o niemal identycznym składzie chemicznym, zawierająca od  $22,34 \pm 1,23\%$  mas do  $26,47 \pm 0,63\%$  mas. fosforu i od  $72,56 \pm 2,06\%$  mas. do  $74,90 \pm 4,31\%$  mas. tlenu. Zawartości pozostałych pierwiastków: tytanu i wanadu są bliskie błędowi analizy, natomiast w wybranych obszarach warstwy znajdują się niewielkie (od  $0,64 \pm 0,09$  do  $1,79 \pm 0,34\%$  mas.) ilości aluminium. Można wnioskować, że warstwę powierzchniową anodowanego stopu Ti6Al4V ELI stanowią dwa składniki fosfor i tlen, tworzące uwodniony, żelopodobny tlenek  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$ .

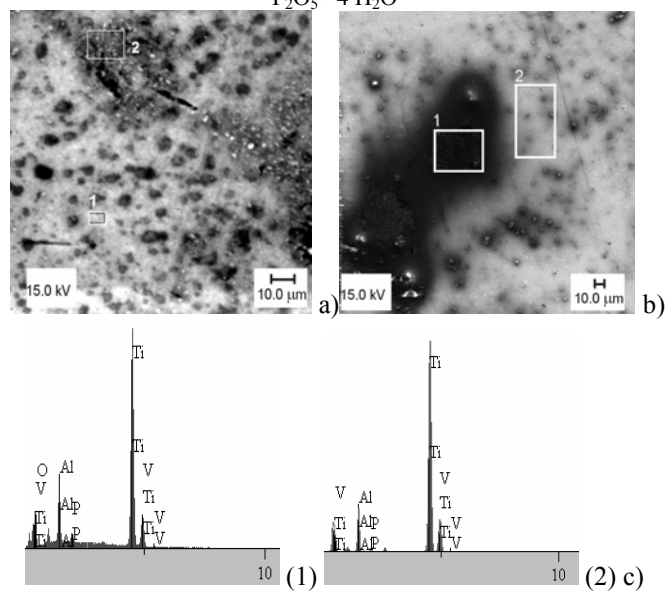
Mniej zróżnicowana morfologicznie warstwa anodowa powstaje w wyniku anodowania stopu Ti6Al4V ELI w 2 M roztworze  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . W tym przypadku (rys. 5.8b) widoczne są dwa obszary o różnym wybarwieniu. Obszary ciemniejsze (1) (tab. 5.2) zawierają dwukrotnie wyższe zawartości fosforu  $13,34 \pm 0,55\%$  mas. i aluminium  $6,26 \pm 0,06\%$  mas. (oraz wyższe ilości tlenu  $71,47 \pm 2,7\%$  mas.) w porównaniu z uboższymi w te pierwiastki obszarami jaśniejszymi (2), które z kolei charakteryzują się wyższymi zawartościami tytanu i wanadu.

Analizując zawartości aluminium i wanadu (tab. 5.2) można wnioskować, że powstała warstwa anodowa odzwierciedla strukturę fazową i skład chemiczny stopu Ti6Al4V ELI (rozdz. 1 i 3).

Na powierzchni fazy  $\alpha$ , powstaje warstwa anodowa o mniejszej ilości tytanu ( $\text{TiO}_2$ ), zawierająca taką ilość aluminium, która odpowiada jego zawartości w stopie ( $6,26 \pm 0,06\%$  mas.), bogatsza także w wydzielający się żel  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . Fazę  $\beta$  stopu Ti6Al4V ELI pokrywa warstwa anodowa bogatsza w tytan ( $\text{TiO}_2$ ), o mniejszym udziale aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) i fosforu ( $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ), ale zawierająca czterokrotnie więcej  $1,17 \pm 0,06\%$  mas. stabilizującego tą fazę wanadu.



Rys. 5.7. Topografia i morfologia powierzchni stopu tytanu Ti6Al4V ELI anodowanego w 0,5 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $0,5 \text{ Am}^{-2}$ , 900 s, 298 K, 24 godziny po anodowaniu, wyniki analizy ilościowej promieniowania charakterystycznego obszarów 1, 2, 3, i 4 zestawiono w tabeli 5.2, widoczne większe skupiska wydzielen fazy żelo-podobnego uwodnionego tlenku fosforu  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$

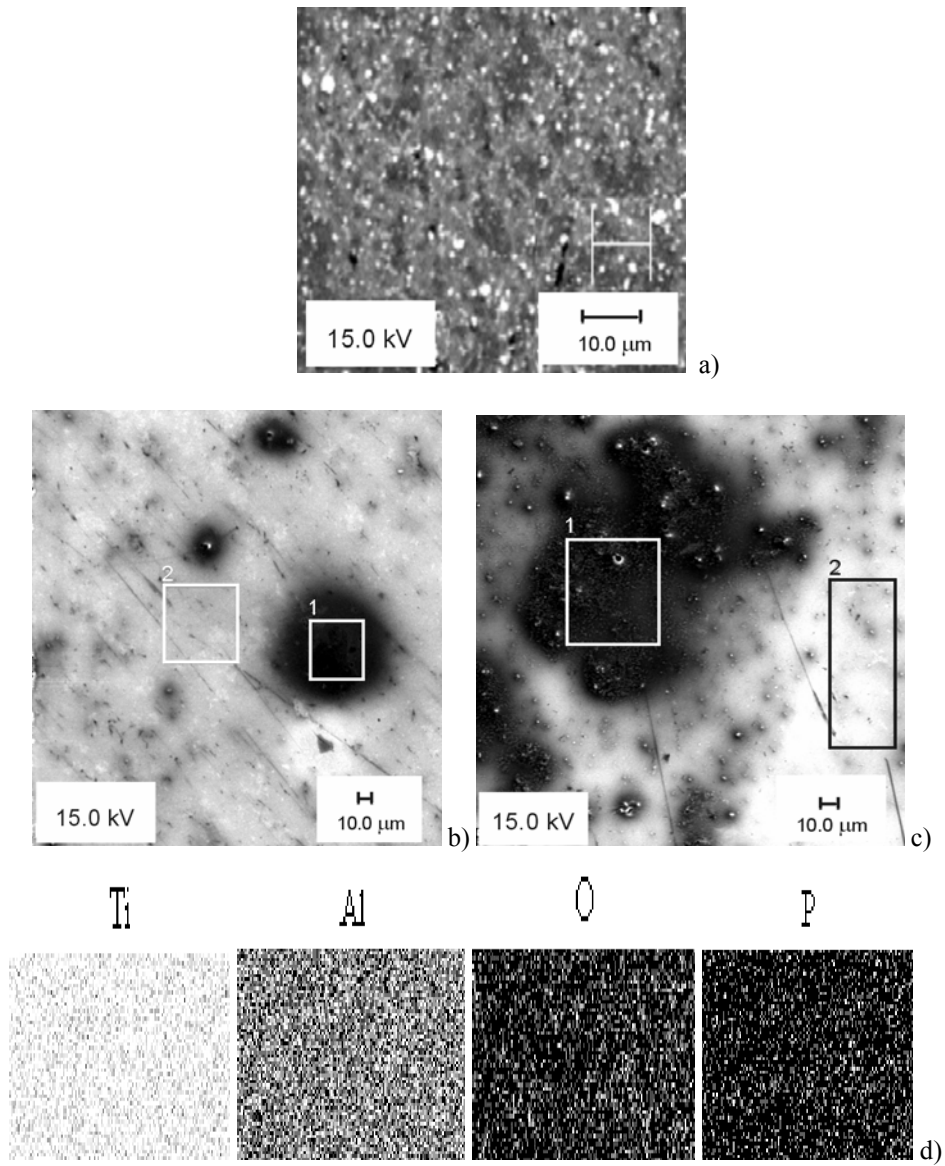


Rys. 5.8. Mikrofotografia powierzchni stopu Ti6Al4V ELI po anodowaniu w 2 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $0,5 \text{ Am}^{-2}$ , 900 s, 298 K, 7 dni po anodowaniu a) powiększenie  $\times 200$ , b) powiększenie  $\times 500$ , C) widma promieniowania charakterystycznego dla obszarów 1 i 2 na powierzchni próbki przedstawionej na rys. 5.8a

Tabela 5.2

Wyniki mikroanalizy stopów Ti6Al4V ELI i Ti6Al7Nb po anodowaniu w 0,5 i 2 M roztworach H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Badany stop elektrolit	Obszar analizy	Ti % mas.	O % mas.	P % mas.	Al % mas.	V % mas.	Nb % mas.
Ti6Al4V 0,5 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> rys. 5.7	1	0,77±0,57	73,67±5,96	24,51±1,73		1,03±0,67	
	2	0,53±0,45	73,78±4,98	25,49±1,50		0,26±0,41	
	3	0,39±0,34	74,90±4,31	22,34±1,23	1,79±0,34	0,56±0,40	
	4	0,14±0,09	72,56±2,06	26,47±0,63	0,64±0,09	0,22±0,16	
Ti6Al4V 2 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> rys. 5.8 a i b	1	8,43±0,63	71,47±2,72	13,34±0,55	6,26±0,38	0,48±0,17	
	2	24,32±0,26	65,22±0,82	6,88±0,10	2,39±0,06	1,17±0,06	
Ti6Al7Nb 0,5 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> rys. 5.9b	1	7,74±0,89	75,13±3,89	16,65±0,89	0,47±0,23		
	2	30,82±0,44	59,96±1,26	4,33±0,12	2,67±0,09		2,21±0,12
Ti6Al7Nb 2 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> rys. 5.9c	1	5,38±0,48	73,47±2,55	19,87±0,64	1,26±0,16		
	2	27,72±0,31	63,16±0,91	6,39±0,10	2,72±0,07		2,33±0,19



Rys. 5.9. Topografia powierzchni stopu Ti6Al7Nb po anodowaniu w roztworach H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 0,5 Am<sup>-2</sup>, 900 s, 298 K, 7 dni po anodowaniu, a) 0,5 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, pow. × 200, b) 0,5 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, pow. × 500, c) 2 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, pow. × 500, d) powierzchniowy rozkład koncentracji pierwiastków w anodowanej próbce przedstawionej na rys. 5.9a

Warstwy anodowe formowane na stopie Ti6Al7Nb w roztworach o stężeniach 0,5 M i 2 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  charakteryzują się bardzo podobną do poprzedniego stopu morfologią. W obrazie skaningowym powierzchni próbki również występują równomiernie rozłożone obszary ciemniejsze i (1) i jaśniejsze (2). Obszary ciemniejsze (1) wyróżnia wyższa zawartość tlenu (od  $73,47 \pm 2,55$  do  $75,13 \pm 3,89\%$  mas.) i fosforu (od  $16,65 \pm 0,89$  do  $19,87 \pm 0,64\%$  mas.) związana z obecnością  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , niższa (od  $5,38 \pm 0,48$  do  $7,74 \pm 0,89\%$  mas.) tytanu ( $\text{TiO}_2$ ) oraz brak niobu. W odróżnieniu od nich obszary jaśniejsze natomiast zawierają więcej (od  $27,72 \pm 0,31$  do  $30,82 \pm 0,44\%$  mas.) tytanu ( $\text{TiO}_2$ ) i niobu (od  $2,21 \pm 0,12\%$  mas.  $2,33 \pm 0,19\%$  mas.) ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) oraz niższe zawartości zarówno tlenu, jak i fosforu ( $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ).

Na podstawie wyników mikroanalizy EDS oraz relacji stechiometrycznych poszczególnych pierwiastków należy wnioskować, że powierzchnię stopu Ti6Al7Nb pokrywa warstwa anodowa o składzie zawierającym tlenki:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  oraz  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . Można też przyjąć, że podobnie jak w przypadku stopu Ti6Al4V ELI skład chemiczny warstwy anodowej stopu Ti6Al7Nb odzwierciedla jego budowę fazową. Struktura tego stopu (rozdz. 3, rys. 3.6) zawiera niewielką ilość stabilizowanej niobem fazy  $\beta$ , równomiernie rozłożonej w dominującej w obrazie strukturalnym, stabilizowanej aluminium fazie  $\alpha$ . Warstwa anodowa pokrywająca fazę  $\alpha$  zawiera więcej  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , natomiast nie posiada niobu, który z kolei znajduje się w warstwie anodowej ponad fazą  $\beta$ .

Rezultaty badań składu chemicznego powierzchniowych warstw anodowych tytanu i jego implantowych stopów: Ti6Al4V ELI oraz Ti6Al7Nb jednoznacznie wskazują, że warstwy anodowe pokrywające fazę  $\alpha$  tych stopów zawierają większe ilości fosforu, co pozwala na wysunięcie wniosku, że obecność aluminium jako składnika warstw anodowych sprzyja wydzielaniu żelowego  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . Potwierdzają to również wydzielania fosforanów i pokrywającej ich fazy  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  wokół przypadkowych cząstek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na tytanie pozostałych po polerowaniu (rys. 5.1 i tab. 5.1). Wyjaśnia to równocześnie podobieństwa we właściwościach i anodowym zachowaniu pomiędzy tytanem, a zawierającym niewielką ilość fazy  $\beta$  stopem Ti6Al7Nb, obserwowane na wielu etapach tej pracy.

## 6. WZAJEMNE ODDZIAŁYWANIE ELEKTROLITU I MATERIAŁÓW TYTANOWYCH PODCZAS ANODOWANIA W ROZTWORACH $H_3PO_4$

### 6.1. Wpływ pierwiastków stopowych na przebieg anodowania implantowych stopów tytanu w $H_3PO_4$

Właściwości warstwy powierzchniowej stopów determinuje obecność różnego rodzaju defektów, dyslokacji i granic ziaren [323]. O oddziaływaniu składnika stopowego na właściwości warstwy powierzchniowej decydują:

- powinowactwo chemiczne składników stopowych względem siebie i niemetali, a zwłaszcza względem tlenu,
- szybkości dyfuzji atomów w stopie i jonów w tlenku,
- wzajemna rozpuszczalność składników w warstwach tlenkowych,
- względne objętości molowe poszczególnych faz.

Skład chemiczny i fazowy tytanu oraz jego dwóch implantowych stopów Ti6Al4V ELI i Ti6Al7Nb dają sposobność dokonania relatywnej oceny wpływu pierwiastków stopowych na przebieg anodowania stopów oraz właściwości warstw anodowych na podstawie rezultatów badań polaryzacyjnych, impedancyjnych oraz mikroskopowych.

Dwa badane implantowe stopy tytanu charakteryzują się strukturą dwufazową ( $\alpha+\beta$ ) oraz identyczną zawartością aluminium (5,85÷5,90% mas.), natomiast różnią się obecnością wanadu (3,8% mas.) w jednym ze stopów (Ti6Al4V ELI) i niobu (6,9% mas.) w drugim stopie Ti6Al7Nb, tab. 3.1). Z tego względu różnice w przebiegu anodowania stopów wynikać mogą przede wszystkim z obecności wanadu i niobu, zróżnicowania struktury fazowej stopów oraz odmiennych charakterystyk obydwu pierwiastków w środowisku kwasu fosforowego. Aluminium jest pierwiastkiem stabilizującym fazę  $\alpha$ , podczas gdy wanad i niob stabilizują fazę  $\beta$ . Ponadto aluminium i tytan, należące do promotorów pasywności, stanowią główne składniki powierzchniowych warstw tlenkowych stopów, w odróżnieniu od wanadu i niobu, pierwiastków blokujących pasywność i wzbogacających warstwę tlenkową na granicy fazowej z metalem [66]. Wymienione cechy utrudniały ocenę wpływu pierwiastków stopowych na przebieg anodowania przy stosowaniu parametrów ograniczonych do napięć ~3 V (NEK) i czasu ~600 s, a więc przy grubościach warstw nie przekraczających 10nm (rozdz. 2.1 i 4.1).

Silna odpowiedź tkanek w zetknięciu z powierzchnią Ti6Al4V w badaniach *in vitro* [70, 143] potwierdza jego większą podatność na korozję w porównaniu ze stopem Ti6Al7Nb [32, 70, 106]. Dodatek niobu do tytanu i zastąpienie wanadu niobem w stopach tytanu podwyższa odporność stopu na roztwarzanie w kwasach i polepsza jego pasywność w porównaniu do tytanu. Związane to jest z wprowadzeniem niobu pierwiastkowego oraz wzbogaceniem warstwy powierzchniowej tytanu w tlenek  $Nb_2O_5$  w wyniku preferencyjnego roztwarzania tytanu. Według [337] korzystny wpływ dodatków



niobu i cyrkonu polega na tworzeniu silnych połączeń kowalencyjnych na bazie niesparowanych elektronów orbitalu  $d$  przez sąsiadujące w układzie okresowym pierwiastki Ti, Nb i Zr. Pokrywająca fazę  $\beta$ , wzbogacona w niob warstwa tlenkowa stopu Ti6Al7Nb jest bardziej stabilna w porównaniu z bogatą w aluminium warstwą tlenkową ponad fazą  $\alpha$  [70].

Wyższą, w porównaniu z warstwą tlenkową tytanu, odporność korozyjną warstwy tlenkowej stopu Ti6Al7Nb przypisuje się obniżeniu stężenia defektów w warstwie  $\text{TiO}_2$ . Jak wcześniej przedstawiano w rozdz. 4.2, formowany anodowo tlenek  $\text{TiO}_2$  jest półprzewodnikiem typu  $n$ , co oznacza, że dysponuje wakansami tlenkowymi i nadmiarem jonów tytanu  $\text{Ti}^{3+}$  [14, 323]. W celu zachowania elektro-neutralności dwa jony  $\text{Ti}^{3+}$  w tlenku  $\text{TiO}_n$  tworzą jeden wakans tlenkowy [323]. Dodatek metalu o wyższej wartościowości, takiego jak niob, do tytanu powoduje korzystny efekt polegający na pochłanianiu wakansów anionowych i zmniejszenia ilości defektów [326]. Na korzyść niobu, a nie wanadu, jako dodatku stopowego przemawia również porównanie promieni atomowych i jonowych [338] oraz liczb przeniesienia kationów w fazie tlenkowej (tab. 6.1 i 6.2)

Tabela 6.1

Promienie jonów i atomów pierwiastków stopowych  
w stopach Ti6Al4V i Ti6Al7Nb

Kation	Liczba koordynacyjna	Promień jonu Å	Promień atomu Å
$\text{Ti}^{4+}$	6	0,61	1,45
$\text{Nb}^{5+}$	8	0,64	1,43
$\text{Nb}^{5+}$	6	0,72	1,43
$\text{V}^{2+}$	6	0,79	1,31
$\text{V}^{5+}$	6	0,54	1,31
$\text{Al}^{3+}$	4	0,39	1,43
$\text{Al}^{3+}$	6	0,54	1,43

Różnice w rozmiarach jonu domieszkowego i jonu osnowy w siatce krystalicznej stopu są przyczyną powstawania defektów punktowych. Stąd dodatek wanadu, przyczyniającego się do wzrostu ilości defektów powoduje pogorszenie odporności korozyjnej.

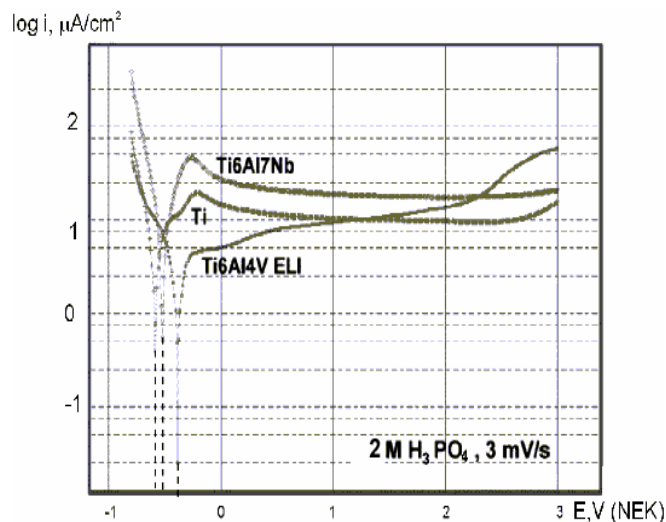
Tabela 6.2

Liczby przeniesienia kationów składników  
stopów implantowych tytanu [180, 316, 320]

Kation	$\text{Ti}^{3+}$	$\text{Nb}^{5+}$	$\text{V}^{5+}$	$\text{Al}^{3+}$
Liczba przeniesienia	0,35	0,27	0,28	0,5-0,6

W tab. 6.2 zaprezentowano liczby przeniesienia kationów w tlenkach amorficznych

nych podczas anodowania metali przy gęstości prądu  $10 \text{ Am}^{-2}$  [180, 186, 319]. Przy niższej od  $1 \text{ Am}^{-2}$  gęstości prądu, która odpowiada parametrom anodowania stosowanym w niniejszej pracy, liczby przeniesienia kationu  $\text{Al}^{3+}$  mieszczą się w zakresie 0,3-



0,45 [180, 323], a dla kationu niobu  $\text{Nb}^{5+}$  wynoszą 0,23-0,29 [321].

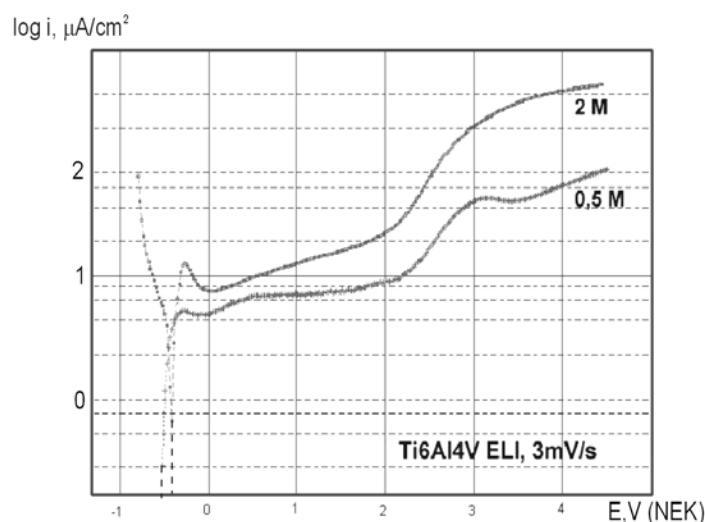
Rys. 6.1. Krzywe polaryzacyjne tytanu i jego stopów Ti6Al4V ELI oraz Ti6Al7Nb, od  $-0,8 \text{ V}$  do  $3,0 \text{ V}$  (NEK) w  $0,5 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ , szybkość skaningu  $3 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $298 \text{ K}$

Jak wynika z powyższego podczas stosowania niższych gęstości prądu zmniejszają się różnice w wielkościach liczb przeniesienia kationów, a jony  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Ti}^{3+}$  stają się mniej konkurencyjne względem jonów  $\text{V}^{5+}$  i  $\text{Nb}^{5+}$  w migracji ku granicy z elektrolitem. W takim przypadku różnice w gęstościach prądu krzywych polaryzacyjnych mogą być efektem reakcji zachodzących z udziałem wszystkich kationów na granicy tlenków z elektrolitem.

Przedstawione na rys. 6.1, krzywe polaryzacyjne tytanu i jego stopów w  $2 \text{ M H}_3\text{PO}_4$  różnią się w gałęziach katodowej i anodowej. W początkowym fragmencie krzywej anodowej dla tytanu zwraca uwagę charakterystycznej „niecki”, która może być wynikiem procesu związanego z adsorpcją anionów [225, 302]. Na krzywej polaryzacyjnej stopu Ti6Al4V ELI występują przegięcie krzywej katodowej, bezpośrednio powyżej  $E_{kor}$  „plateau anodowe”, które może być spowodowane przemianą inhibitora oraz rosnące wartości prądu anodowego w zakresie pasywnym. Taka interpretacja odnosi się do zakresu aktywnego materiału [301], ale wyniki badań polaryzacyjnych (rys. 3.21, 3.33 oraz 6.2) oraz mikroskopowych (rozd. 5) wskazują na silne oddziaływanie warstwy powierzchniowej stopu Ti6Al4V ELI z elektrolitem w trakcie anodowania w roztworach  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Krzywa polaryzacyjna stopu Ti6Al4V ELI w  $0,5 \text{ M H}_3\text{PO}_4$  (rys. 6.2) ukazuje wyraźne plateau prądowe w zakresie pasywnym do potencjału  $\sim 2 \text{ V}$  (NEK), a następnie pik wydzielania tlenu [14] na powierzchni warstwy  $\text{TiO}_2$ . Krzywa polaryzacyjna tego stopu w  $2 \text{ M H}_3\text{PO}_4$  wykazuje najpierw niewielki pik przy potencjale  $\sim -0,3 \pm 0 \text{ V}$

(NEK), a następnie w zakresie pasywnym stale rosnące gęstości prądu i brak pików związanego z wydzieleniem tlenu na  $\text{TiO}_2$ . Przyczyną takiego zachowania stopu Ti6Al4V ELI w roztworach  $\text{H}_3\text{PO}_4$  może być silne oddziaływanie kompleksujące jonów fosforanowych prowadzące do utworzenia  $\text{AlPO}_4$  i  $\text{VOPO}_4$  [74, 193], z których ostatni wykazuje wysoką przewodność jonową [74] i właściwości katalityczne [339]. Sugestię tą potwierdza obecność pików przy potencjale  $\sim -0,3 \div 0$  V (NEK), który może odpowiadać reakcjom związanym z utlenianiem wanadu do jonów  $\text{V}^{3+}$  i  $\text{V}^{5+}$  [305, 331]. W przeciwieństwie do tlenków innych metali przejściowych, tlenki wanadu roztwarzają się jako jony  $\text{VO}^{2+}$  [303, 305], co w środowisku  $\text{H}_3\text{PO}_4$  prowadzi do utworzenia  $\text{VOPO}_4$  [335]. W rozważanym obszarze potencjału  $\sim -0,5$  V (NEK) aluminium ulega roztwarzaniu do jonów  $\text{Al}^{3+}$ , dając w środowisku kwasu fosforowego bardzo trudno nierozpuszczalny  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{p}K_{\text{il rozp}} = 20,01$  [306].

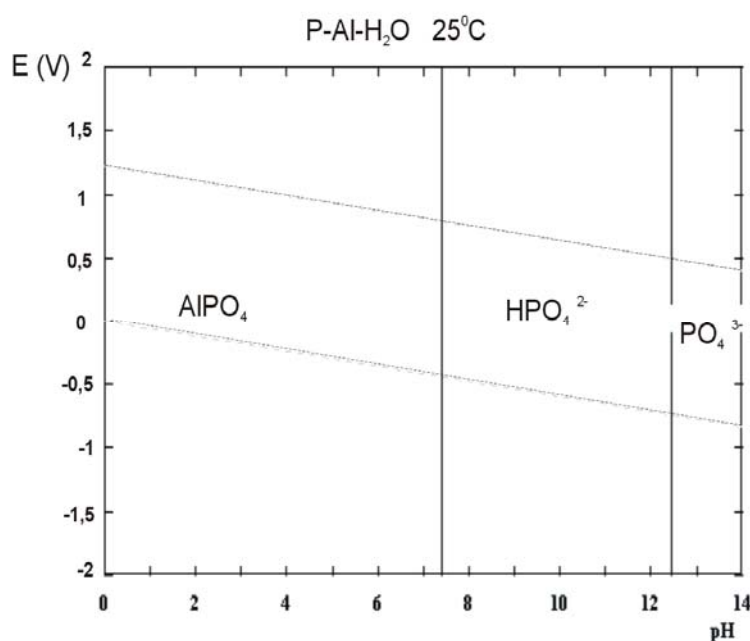


Rys. 6.2. Krzywe polaryzacyjne stopu Ti6Al4V ELI w 0,5 i 2 M roztworach  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , szybkość skaningu 3mV/s, 298 K

Diagramy Bode'a dla warstw anodowych stopu Ti6Al4V ELI (rys. 4.6-4.8), wyraźnie ilustrują jedną stałą czasową, typową dla pojemności zwartej warstwy powierzchniowej, a zmiany w jej charakterystyce impedancyjnej obserwowane podczas przechowywania próbek tego stopu przez 24 godziny w roztworze  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (rys. 4.29) świadczą o postępującym „starzeniu”. W efekcie rozpuszczania tlenków wanadu w roztworach  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zawartość tego pierwiastka w warstwie powierzchniowej stopu jest niższa od zawartości w stopie (rozd. 5), co potwierdzono także w innych środowiskach [73, 196]. W przypadku materiałów implantowych jest to bardzo korzystne z uwagi na toksyczne oddziaływanie wanadu na organizm człowieka [1, 50].

Przedstawiony na rys. 6.3 wykres E-pH dla układu Al-P- $\text{H}_2\text{O}$  opracowany według [257], potwierdza możliwość istnienia trwałego termodynamicznie fosforanu aluminium  $\text{AlPO}_4$  w warunkach anodowania.

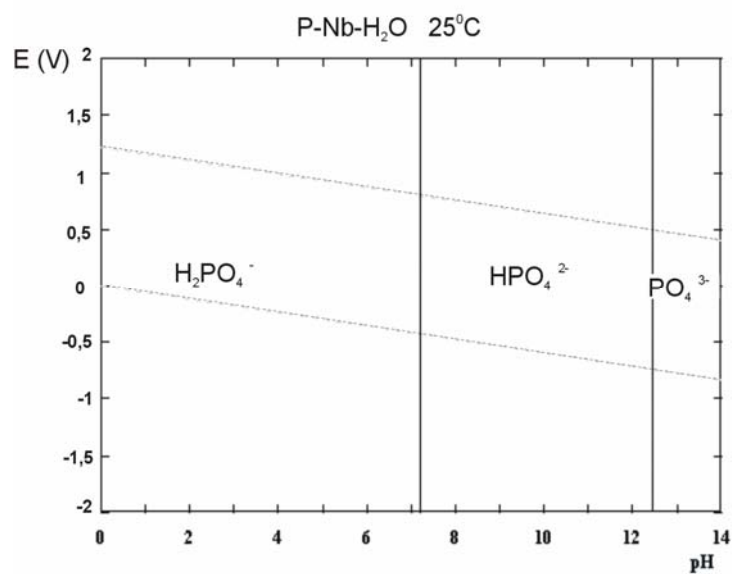
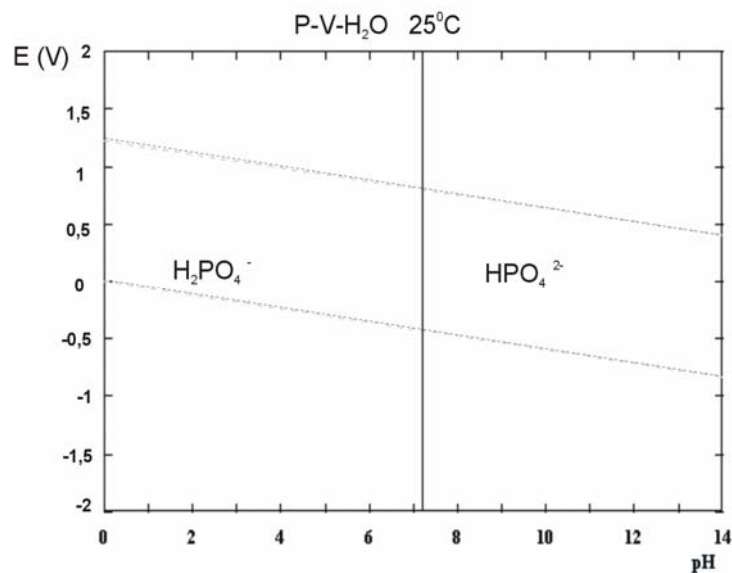
Krzywe polaryzacyjną na rys. 6.1. świadczą o podobieństwie anodowego zachowania tytanu i stopu Ti6Al7Nb w roztworach  $H_3PO_4$ , które widoczne jest także w analogii charakterystyk impedancyjnych (rozd. 4.1) i półprzewodnikowych (rozd. 4.2) obu materiałów. Tytan, podobnie jak stop Ti6Al7Nb zachowuje stałe wartości gęstości prądu anodowego w zakresie pasywnym do potencjału  $\sim 2,8$  V (NEK), świadczące o stabilności warstwy anodowej wytworzonej na obydwóch materiałach. Warto zwrócić uwagę na to, że w odróżnieniu od stopu Ti6Al4V ELI, charakteryzują się one wyższym stężeniem donorów (rozd. 4.2), oraz niższymi wartościami potencjału pasm płaskich.



Rys. 6.3. Wykres potencjał-pH dla układu dla Al-P- $H_2O$ , opracowany według oprogramowania HSC [257]

Diagramy Bode'a dla warstw anodowych tytanu i stopu Ti6Al7Nb posiadają dwie stałe czasowe (rys. 4.6-4.8), świadczące o istnieniu na powierzchni anodowanych materiałów rodzaju dwu-warstwy, złożonej ze zwartych tlenków na granicy z metalem i zaadsorbowanych fosforanów na powierzchni warstwy anodowej kontaktującej się z elektrolitem.

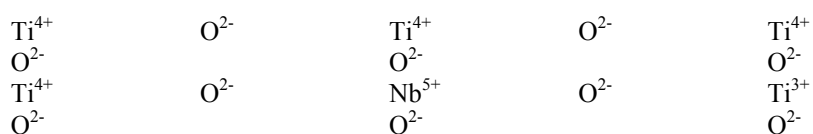
Podobieństwo anodowego zachowania tytanu i stopu Ti6Al7Nb w roztworach  $H_3PO_4$  wynika z podobieństwa natury chemicznej tytanu i niobu [70, 303, 340-341]. Podobnie jak tytan, niob jest metalem o dużej odporności korozyjnej, którą zawdzięcza podatności pokrywania się warstwą tlenkową  $Nb_2O_5$  [170]. Podczas polaryzacji anodowej niob tworzy tlenki NbO i  $NbO_2$  przy potencjale  $-0,2$  V (NEK), które następnie utleniają się do  $Nb_2O_5$  przy potencjale  $+0,2$  V (NEK) [172, 241, 336].



Rys. 6.4. Wykresy E-pH dla układów P-V-H<sub>2</sub>O oraz P-Nb-H<sub>2</sub>O opracowane według oprogramowania HSC [257]

Warstwy anodowe niobu, składające się z amorficznego Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> o gęstości 4,79 g cm<sup>-3</sup> [171], stałej dielektrycznej wynoszącej 45 [172] i dużej gęstości dziur tlenowych 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>, podobnie jak warstwy na tytanie mają charakter półprzewodnika typu n,

o zbliżonej szerokości pasma wzbronionego, odpowiednio 3,4 eV dla niobu [174] i 3,2 eV dla tytanu [150]. Wysoki współczynnik anodowania niobu, wynoszący 37  $\text{nmV}^{-1}$  w roztworach  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [179], jest znacznie niższy w roztworach  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , w których wynosi 1,98  $\text{nmV}^{-1}$  [214]. Także i pod tym względem niob może być porównywany z tytanem, dla którego współczynnik anodowania w roztworach  $\text{H}_3\text{PO}_4$  wynosi 2,2-2,6  $\text{nmV}^{-1}$  [267]. Zbliżone średnice jonów  $\text{Nb}^{5+}$  i  $\text{Ti}^{4+}$ , wynoszące odpowiednio 0,068 nm i 0,063 nm, pozwalają na ich izomorficzną wymianę w siatce  $\text{TiO}_2$  [323]. Jon  $\text{Nb}^{5+}$  stabilizowany jest wtedy w siatce krystalicznej wymianą elektronów pomiędzy jonami  $\text{Ti}^{4+}$  i  $\text{Ti}^{3+}$  (rys. 6.5)



Rys. 6.5. Lokalizacja jonu  $\text{Nb}^{5+}$  w siatce krystalicznej  $\text{TiO}_2$  [320]

Jony niobu  $\text{Nb}^{5+}$  i wanadu  $\text{V}^{5+}$  charakteryzujące się niższymi liczbami przeniesienia (tab. 6.2), w porównaniu z tytanem migrują wolniej w warstwach tlenkowych w polu elektrycznym. W tej sytuacji w kierunku granicy z elektrolitem przemieszczają się przede wszystkim kationy tytanu  $\text{Ti}^{3+}$  oraz  $\text{Al}^{3+}$ .

## 6.2. Mechanizm anodowania tytanu w roztworach $\text{H}_3\text{PO}_4$

W wyjaśnianiu mechanizmu anodowania metody elektrochemiczne, *in situ*, są bardziej przydatne, niż metody dyfrakcji elektronowej i rentgenowskiej, *ex situ*, dostarczające informacji o materiale, ulegającym dalszemu utlenianiu w trakcie obróbki próbek.

Zazwyczaj przyjmuje się [150, 154, 158], że prawdopodobny mechanizm anodowania tytanu odpowiada niezależnym procesom migracji jonów tlenkowych i kationów tytanu, dla których liczby przeniesienia wykazują niewielką podatność [197, 207, 318, 321, 330] (rozd. 6.1) na parametry procesu anodowania.

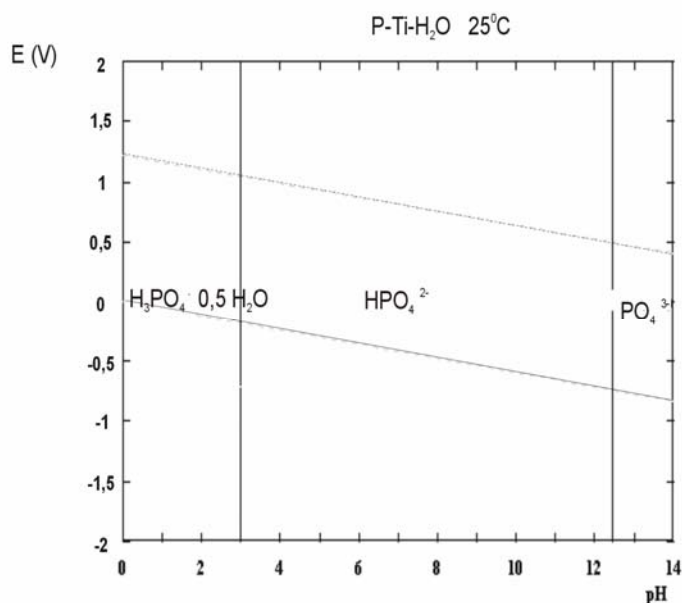
Mechanizm anodowania metali analizowano stosując modele warstw molekularnych i faz tlenkowych [193] lub termodynamiczne [221, 259] – prowadzono również badania na odsłoniętej powierzchni metalu [221, 251]. Jak pozostałe, także model termodynamiczny, w którym anodowanie metalu stanowi szereg procesów przebiegających w kolejności ich potencjałów standardowych, a potencjał korozyjny  $E_{kor}$  uznawany jest [221] za „termodynamiczny kompromis” reakcji prawdopodobnych, posiada zalety i wady. Nie podaje relacji kinetycznych, np. pomiędzy gęstością prądu anodowego  $i_a$  i potencjałem korozyjnym, lub gęstością prądu maksymalnego  $i_{maks}$  i pH elektrolitu [159, 162]. Jest jednak niezastąpiony przy typowaniu reakcji prawdopodobnych i takie ujęcie wykorzystano wcześniej (rys. 2.7) do analizy procesu anodowania w wybranym zakresie potencjału.

Podczas anodowania galwanostaticznego tytanu i jego stopów w roztworach  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (rozd. 3) szybkość wzrostu potencjału  $dE/dt$  dla wszystkich 3 badanych materiałów stopniowo zmniejsza się w miarę wzrostu stężenia elektrolitu, osiągając minimum w 2 M roztworach  $\text{H}_3\text{PO}_4$  przy gęstości prądu 0,4-0,6  $\text{Am}^{-2}$ . Potencjał korozyjny

tytanu i jego stopów  $E_{kor}$  w roztworach  $H_3PO_4$  w warunkach bezprądowych, a także podczas polaryzacji potencjodynamicznej (rozdz. 3.2), ulega przesunięciu w kierunku anodowym w miarę czasu zanurzenia i wzrostu stężenia elektrolitu od 0,5 M do 2 M. Jego przyczyną jest powstawanie dodatkowej warstwy zaadsorbowanych jonów fosforanowych, która jak wykazują badania impedancyjne (rozdz. 4.1), formuje się ponad warstwą tlenkową anodowanych materiałów tytanowych i działa inhibitująco na proces jej roztwarzania w trakcie anodowania (rozdz. 4.2).

Analiza mikroskopowa (rozdz. 5) warstw powierzchniowych tytanu i jego implantowanych stopów po anodowaniu w roztworach  $H_3PO_4$  wykazuje obecność wydzieli bogatych w fosfor  $Ti(HPO_4)_2$  w warstwach tlenków pokrywających anodowane materiały. W najbliższym otoczeniu tych wydzieli stwierdza się także istnienie dodatkowej fazy składającej się z uwodnionego tlenku fosforu (V)  $P_2O_5 \times 4 H_2O$ . Nieliczne skupiska tej fazy obserwowane na powierzchni materiałów anodowanych w 0,5 M  $H_3PO_4$  przechodzą w warstwę całkowicie pokrywającą tytan i jego implantowe stopy anodowane w 2 M roztworze  $H_3PO_4$  (rys. 5.3-5.9).

Analiza wykresu E-pH dla układu Ti-P-H<sub>2</sub>O, rys. 6.4, przygotowana na bazie oprogramowania [257], wskazuje, że fazą stabilną termodynamicznie w zakresach potencjałów i pH roztworów  $H_3PO_4$  stosowanych podczas anodowania może być półhydrat kwasu fosforowego  $H_3PO_4 \cdot 0,5 H_2O$  o charakterze żelu, który odpowiada relacji masowej składników w tlenku (V) fosforu  $P_2O_5 \times 4 H_2O$ .

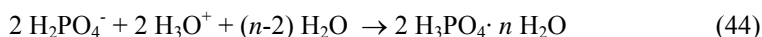


Rys. 6.4. Wykres E-pH dla układu Ti-P-H<sub>2</sub>O według [257]

Intensywnie badane i coraz powszechniej stosowane powłoki żelowe [286, 342-345], poza pracą Morlidge'a i wsp. [346] poświęconą powstawaniu warstw żelowych podczas anodowania aluminium w roztworach molibdenianów, wolframianów i antymonianów, nie były jak dotąd omawiane w literaturze w kontekście anodowania w roztworach fosforanów. Zgodnie z wcześniejszą opinią Livage'a [343], tworzenie żelu fosforanowego możliwe jest tylko w środowisku polifosforanów. Inni autorzy wskazują natomiast [286, 287], że kondensacja fosforanów w temperaturach pokojowych może być efektem:

- rozmieszczenia jonów wodorowych lub hydroniowych w obrębie tetraedru fosforanowego i utworzenia wiązań wodorowych,
- tworzenia połączeń kompleksowych z aktywnymi kationami.

W świetle analizy właściwości elektrochemicznych tytanu w środowisku  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (rozdz. 2.3), wyników badań własnych (rozdz. 3, 4 i 5) oraz rozważań autorki, wynika, że tlenek (V) fosforu  $\text{P}_2\text{O}_5 \times 4 \text{H}_2\text{O}$  (lub  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ ) może powstawać podczas polaryzacji anodowej w wyniku oddziaływania protonów z tworzącymi warstwę adsorpcyjną na tytanie jonami difosforanowymi  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Przemiana ta wymaga udziału protonów i spełnienia relacji stechiometrycznych sprzyjających reakcji :



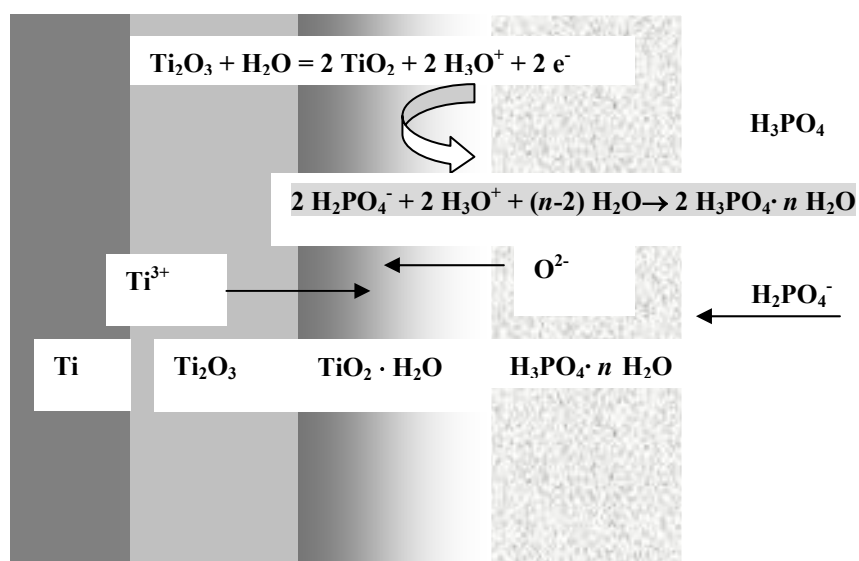
Powstaniu żelo-podobnej warstwy półhydratu  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  w trakcie anodowania sprzyja oddziaływanie synergiczne pola elektrycznego (rozdz. 3.2) oraz obecność jonów wodorowych generowanych przez powstające w procesie anodowania tlenki metalu. Wytwarzanie warstwy żelowej uzależnione jest bowiem od obecności wystarczającej ilości jonów difosforanowych  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , ale równocześnie od odpowiedniej dla reakcji (44) ilości jonów  $\text{H}^+$  (lub  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) w elektrolicie, nie obniżającej jego pH roztworu. Taką ilość protonów zapewnia postęp reakcji utleniania  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  do  $\text{TiO}_2$  (reakcje 33 i 34). Charakterystyczne, że według wykresu E-pH dla układu P-Ti- $\text{H}_2\text{O}$  na rys. 6.4, obecność  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  wyklucza współistnienie jonów  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  w tym układzie. Nie zanurzeniu próbek do roztworu w początkowym okresie anodowania na powierzchni tytanu występuje adsorpcja cząsteczek  $\text{H}_3\text{PO}_4$  i jonów fosforanowych  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , w wyniku której następuje obniżenie zawartości protonów (rys. 3.5), co powoduje lokalnie podniesienie odczynu roztworu do  $\text{pH} = 2$ , zapewniającego wystarczającą ilość stabilnych termodynamicznie jonów  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . To z kolei gwarantuje odpowiednią ilość jonów fosforanowych potrzebnych w reakcji 44 tworzenia żelu pod warunkiem obecności wystarczającej ilości jonów wodorowych wydzielających się w zakresie anodowym podczas utleniania tytanu.

Na podstawie przeprowadzonych badań proponuje się następujący mechanizm anodowania tytanu i jego implantowych stopów w środowisku 0,5-4 M roztworów  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (rys. 6.5).

Na anodowanych materiałach tytanowych od momentu ich zanurzenia w roztworach  $\text{H}_3\text{PO}_4$  począwszy od odpowiednich wartości potencjału korozyjnego zależnych od pH elektrolitu, występują zjawiska adsorpcji cząsteczek  $\text{H}_3\text{PO}_4$  i jonów difosforanowych  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Prowadzą one lokalnie do wzrostu pH przy powierzchni anodowanych materiałów i wzrostu stężenia jonów  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  proporcjonalnie do stężenia elektrolitu. Po spolaryzowaniu katodowym próbek w 0,5 M i 3 M roztworach  $\text{H}_3\text{PO}_4$



zachodzi równocześnie reakcja roztrawiania pokrywającej próbkę warstwy pierwotnego tlenku  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . W roztworze 0,5 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  roztrawianiu ulega warstwa naturalnego tlenku  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  na powierzchni tytanu, nie całkowicie pokrytej warstwą fosforanów. W roztworze 3 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  nadmiar jonów wodorowych zapobiega utworzeniu warstwy adsorpcyjnej jonów fosforanowych lub powoduje roztrawianie warstwy naturalnego tlenku



Rys. 6.7. Schemat ilustrujący mechanizm tworzenia żelu fosforanowego  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  na warstwie anodowej tytanu

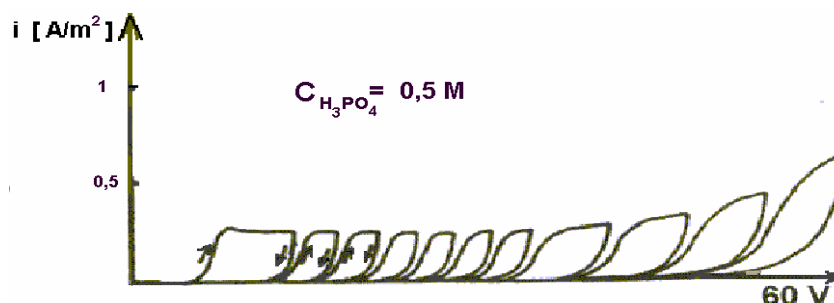
z udziałem protonów przenikających poprzez pokrywającą ją warstwę zaadsorbowanych fosforanów. Dopiero przekroczenie potencjału korozyjnego w trakcie polaryzacji anodowej powoduje przejście kontroli przez reakcje 33 i 34, utleniania  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  do  $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

W roztworach  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o stężeniach 1 M i 2 M, charakteryzujące się wyższymi potencjałami korozyjnymi próbki tytanu są w wyniku adsorpcji całkowicie pokryte warstwą fosforanów, a lokalne wyczerpanie ilości jonów wodorowych przyczynia się do wyeliminowania reakcji roztrawiania  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (reakcja 32). Tym samym będące produktem reakcji utleniania  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  do  $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (reakcji 33 i 34), jony wodorowe w dalszym etapie anodowania przejmowane są przez jony fosforanowe wytwarzające półhydrat  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  (reakcja (44)).

Wyeliminowanie etapu roztrawiania tlenku  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  i wydzielania jonów tytanowych do elektrolitu stwarza korzystniejsze warunki formowania cienkich warstw anodowych na materiałach tytanowych.

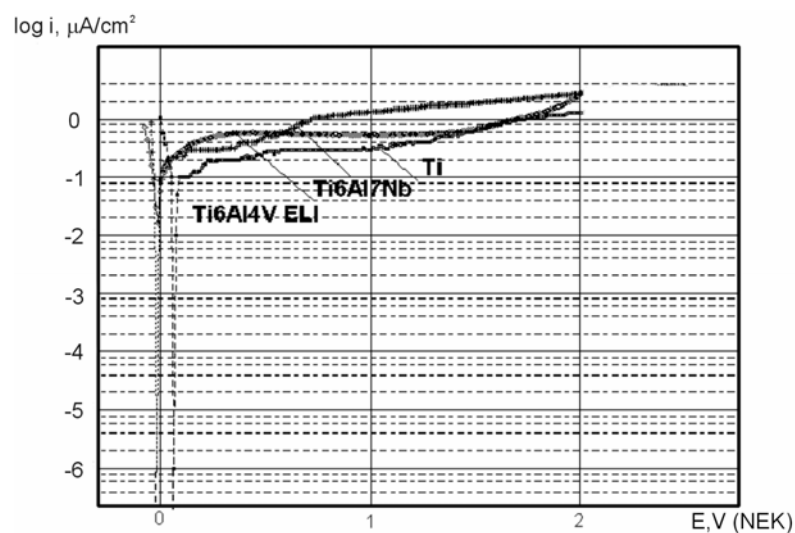
## 7. TECHNOLOGIA ANODOWANIA IMPLANTOWYCH STOPÓW TYTANU

Technologię anodowania wyrobów z tytanu i jego stopów [44], opracowaną w trakcie badań nad ulepszaniem właściwości warstwy powierzchniowej stopu Ti6Al4V, zastosowano do anodowania tytanu i jego implantowych stopów Ti6Al4V ELI oraz Ti6Al7Nb (Timet Ltd, UK). Polerowane mechanicznie próbki anodowanych materiałów poddawano obróbce chemicznej w roztworach: 1 M NaOH oraz 30% HNO<sub>3</sub>, w temperaturze 60°C, przemywając je pomiędzy kąpielami alkaliczną i kwaśną w wodzie destylowanej. Korzyści zastosowania wstępnych zabiegów obróbki chemicznej w ulepszaniu właściwości warstwy powierzchniowej implantowych stopów tytanu opisano we wcześniejszych pracach autorki [29-30]. Program oraz wielkość parametrów polaryzacji próbek stopów podczas anodowania w temperaturze 25°C przedstawiono na rys.7.1. Po zanurzeniu do 0,5 M roztworu H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> anodowanie prowadzono w czasie 900 s od momentu uzyskania napięcia 60 V względem tytanowej katody.

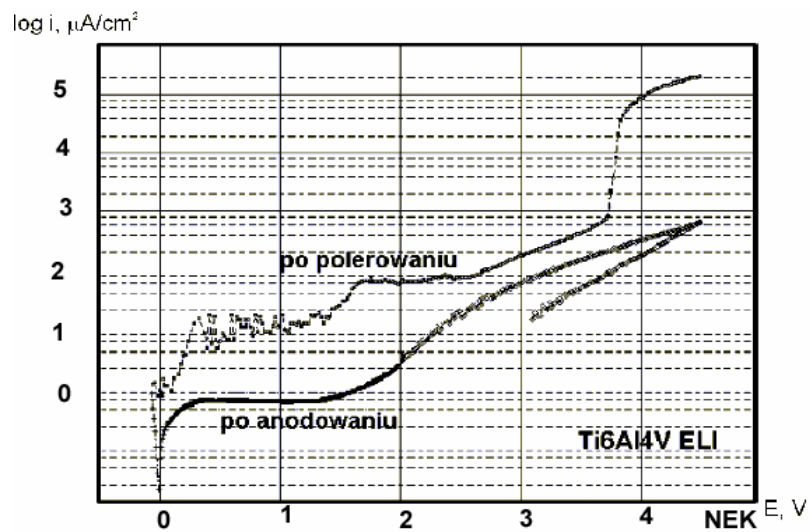


Rys. 7.1. Przebieg zmian gęstości prądu anodowego i napięcia podczas anodowania tytanu i stopów, czas obróbki 900 s [35]

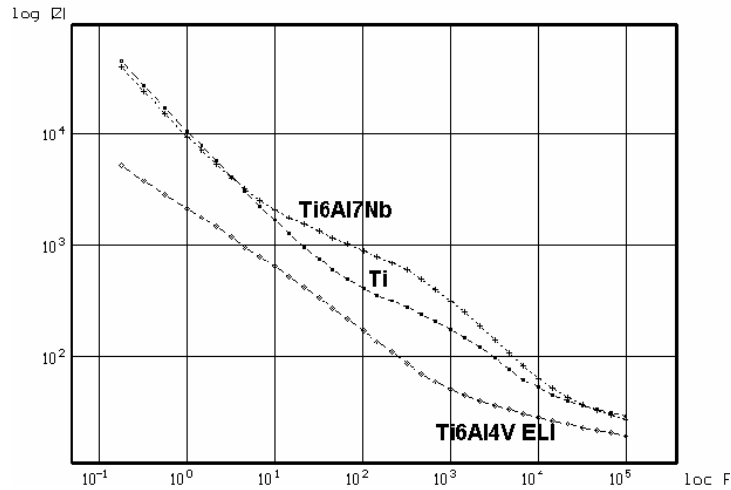
W wyniku przeprowadzonego zabiegu anodowania próbki tytanu i stopów uzyskały jednolite żółte wybarwienie. Efektywność zabiegu anodowania sprawdzono w roztworze 0,9% NaCl o temperaturze 25°C, poddając stopy badaniom korozyjnym metodami polaryzacji anodowej [300] (z szybkością skaningu 1mV/s w zakresie do 4,5 V NEK) oraz spektroskopii impedancyjnej [308], stosując impuls o częstotliwości od 10<sup>5</sup> Hz do 0,18 Hz, *ac* 10mV przy potencjale próbki 0,5 V (NEK).



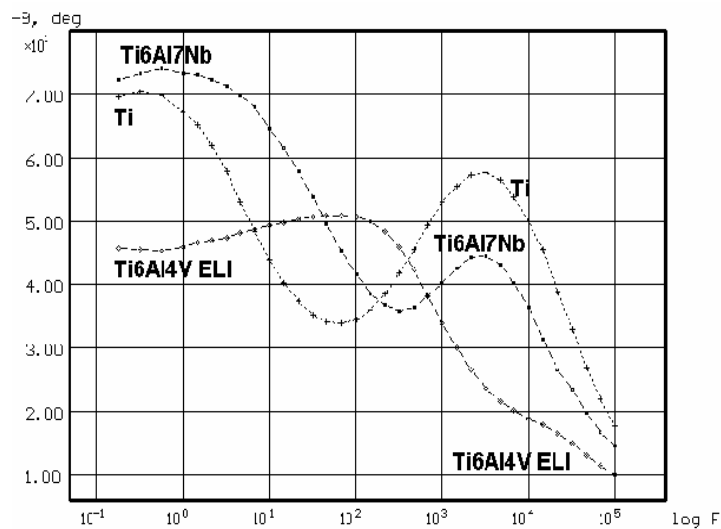
Rys. 7.2. Anodowe krzywe polaryzacyjne tytanu i jego implantowych stopów po anodowaniu w  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [42], 0,9% NaCl, szybkość skaningu 1 mV/s, 310 K



Rys. 7.3. Porównanie anodowych krzywych polaryzacyjnych Ti6Al4V ELI polerowanego i anodowanego w  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [42], 0,9% NaCl, 1 mV/s, 310 K



Rys. 7.4. Wykresy Bode'a,  $\log|Z| = f(\log F)$  dla tytanu i jego implantowych stopów po anodowaniu w  $H_3PO_4$  [40, 41] w 0,9% NaCl, 298 K

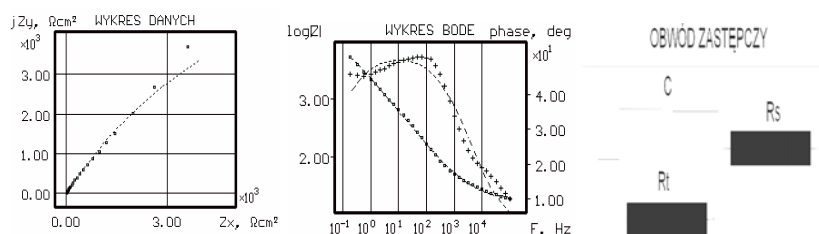


Rys. 7.5. Wykresy Bode'a,  $-\theta = f(\log F)$  dla tytanu i jego implantowych stopów po anodowaniu w  $H_3PO_4$  [43] w 0,9% NaCl, 298 K

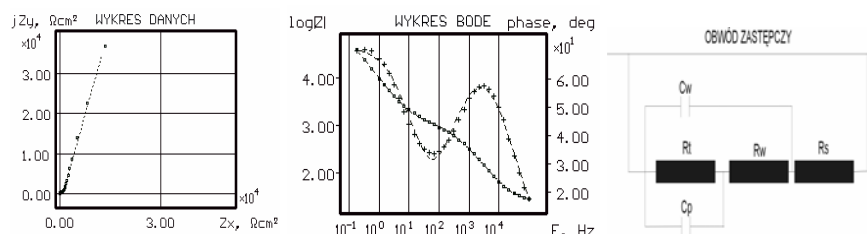
Anodowe krzywe polaryzacyjne wykazały podobną charakterystykę korozyjną tytanu oraz stopu zawierającego niob (Ti6Al7Nb), natomiast wyższą gęstość prądu pasywnego stopu Ti6Al4V ELI (rys. 7.2). W porównaniu do materiału polerowanego (rys. 7.3) stop Ti6Al4V ELI uzyskiwał po anodowaniu znacznie lepszą charakterystykę korozyjną. Wyróżniały go bardzo niskie i stabilne gęstości prądu pasywnego w zakresie do 2 V (NEK) oraz brak przebiccia warstwy do potencjału 4,5 V (NEK). Próbki tego

samego stopu po polerowaniu mechanicznym (ziarnistość 1200) wykazywały niestabilne i znacznie wyższe wartości prądu anodowego  $i_p \sim 10 \mu\text{Acm}^{-2}$  oraz przebiecie cienkiej, naturalnej warstwy tlenkowej przy potencjale  $\sim 3,8 \text{ V}$  (NEK).

Analiza impedancyjna wykazała, że warstwy uformowane przy znacznie wyższych napięciach (60 V), charakteryzują się podobnymi właściwościami i strukturą, jak badane wcześniej (rozd. 3 i 4), cienkie ( $x < 10 \text{ nm}$ ) warstwy anodowe na tytanie i jego stopach. Wykresy Bode'a dla wszystkich materiałów wyróżniają się bardzo podobnym przebiegiem zmian impedancji i kąta fazowego w funkcji częstotliwości. Na wykresach Bode'a wyróżnia się pierwsza stała czasowa w zakresie wysokich i średnich częstotliwości, wskazująca na dużą oporność  $R_t$  warstwy pokrywającej anodowany materiał, a więc jej dobre właściwości korozyjne. Równocześnie brak drugiej stałej czasowej w zakresie niskich częstotliwości dla stopu Ti6Al4V ELI potwierdza jednopoziomowa strukturę tej warstwy.



Rys. 7.6. Wyniki dopasowania układu zastępczego dla Ti6Al4V ELI



Rys. 7.7. Wyniki dopasowania układu zastępczego dla tytanu i Ti6Al7Nb

Wyniki badań impedancyjnych dla tytanu i stopu Ti6Al7Nb, dopasowane do modeli przedstawionych na rys 7.6-7.7, świadczą, że zwartą warstwy tlenków warstw anodowych na powierzchni metali pokryte są powierzchniową sub-warstwą porowatą.

Przyczynę zróżnicowania struktury warstw anodowych na badanych materiałach wyjaśnia mechanizm ich powstawania. W trakcie anodowania na powierzchni stopu Ti6Al4V ELI powstaje jedno-poziomowa warstwa tlenków  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wzbogaconych w fosfor (0,3%). Charakterystyczna dwu-poziomowa struktura warstw tlenkowych na tytanie i stopie Ti6Al7Nb, świadcząca o powierzchniowej ich porowatości to efekt wydzielania tlenu na powierzchniach tlenków podczas formowania warstw anodowych w zakresach dużych napięć stosowanych w tej technologii. Przedstawioną in-

terpretację potwierdzają wyższe wartości impedancji warstw anodowych dla tych materiałów, odpowiednio: 4,50 i 4,65  $F^{-1}cm^2$  dla Ti oraz Ti6Al7Nb oraz 3,71  $F^{-1}cm^2$  dla Ti6Al4V ELI (rys. 7.4).

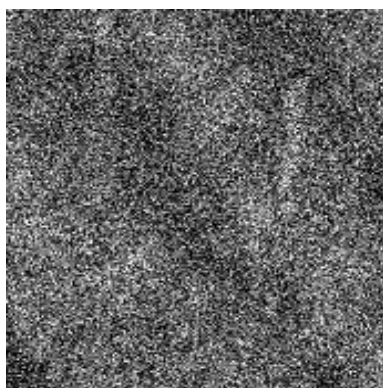
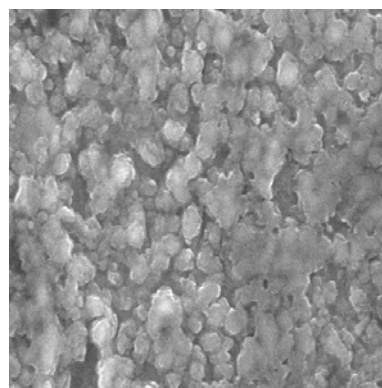
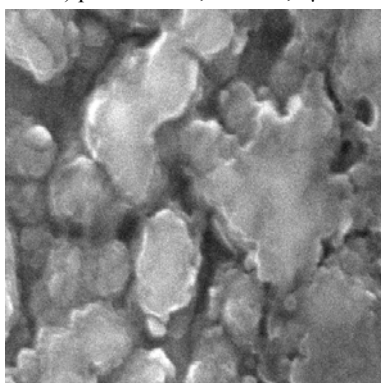
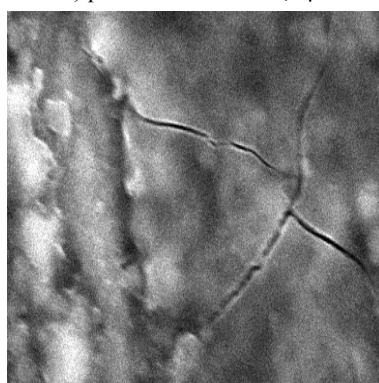
Próbki anodowanego stopu Ti6Al4V ELI poddano spektroskopowej analizie strukturalnej i mikroskopowej z wykorzystaniem:

- mikroskopu skaningowego JSM-5600 z przystawką EDS do mikroanalizy, 15 kV,
- mikroskopu AFM (Nanoscope III, USA).

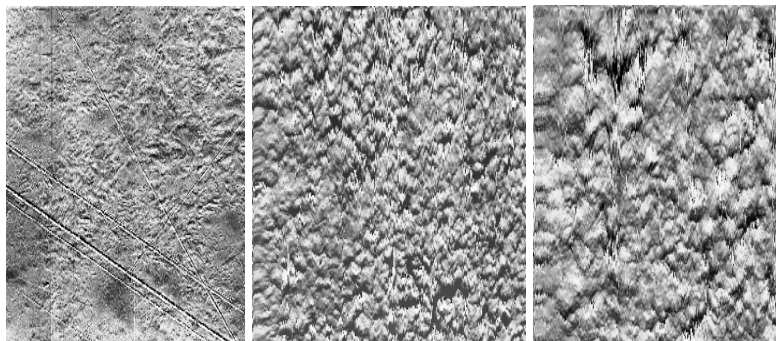
Tabela 7.1.

Wyniki mikroanalizy warstwy anodowej stopu Ti6Al4V ELI

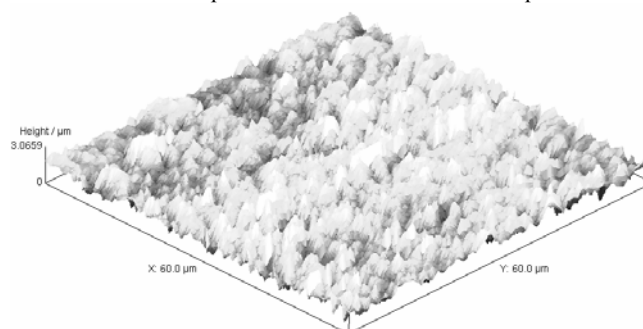
Próbka	Zawartość pierwiastków, % wag											
	Ti	Al	O	S	V	P	Cl	Na	N	Ca	K	Si
nieranodowana	89,7	5,43	0,0-	0,02	4,24	0,04	0,0	0,21	0	0,1	0,04	0,2
nieranodowana	89,9	5,62	0,0	0,05	3,90	0,08	0,0	1,21	0	0,1	0,03	0,2
anodowana	72,6	4,48	18,17	0,02	3,60	0,29	0,0	0,04	0	0,0	0,03	0,1
anodowana	71,5	4,56	19,19	0,04	3,59	0,28	0,0	0,18	0	0,0	0,03	0,2

a) pow.  $\times 1500$ , szer. 88,0  $\mu m$ b) pow.  $\times 5500$  szer 24,0  $\mu m$ c) pow.  $\times 18000$  szer 7,33  $\mu m$ d) pow.  $\times 18000$ , szer 7,33  $\mu m$ 

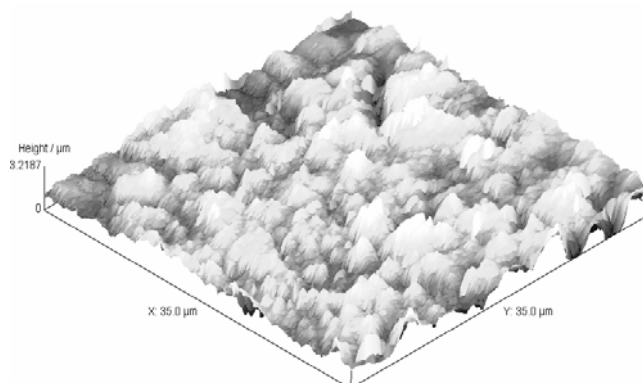
Rys. 7.8. Topografia powierzchni anodowanego stopu Ti6Al4V ELI



a) nieanodowana  $60 \times 60 \mu\text{m}$  pow.  $\times 300$     b) anodowana,  $60 \times 60 \mu\text{m}$  pow.  $\times 300$     c) anodowana  $35 \times 35 \mu\text{m}$  pow.  $\times 500$



d) widok 3D, szer.  $60 \times 60 \mu\text{m}$



d) widok 3D, szer.  $35 \times 35 \mu\text{m}$

Rys. 7.9. Mikrofotografie analizy mikroskopowej sił atomowych dla próbek stopu Ti6Al4V ELI  
a) przed anodowaniem i b-d) po anodowaniu w  $0,5 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ ,  
napięcie  $60 \text{ V}$ , czas  $900 \text{ s}$ ,  $298 \text{ K}$

Mikrofotografie przedstawiające topografię powierzchni próbek stopu Ti6Al4V ELI (rys. 7.8a, b, c) ujawniają jednorodną strukturę amorficznych tlenków. Uśrednione wyniki mikroanalizy kilku wybranych obszarów próbek, przedstawione w tabeli 7.1, zawierają takie ilości tytanu, aluminium, wanadu i tlenu, które odpowiadają stechiometrycznej zawartości ich tlenków  $TiO_2$  i  $Al_2O_3$  oraz  $V_2O_5$ , wzbogaconych równomiernie w fosfor ( $\sim 0,3\%$  mas.) na powierzchni anodowanego stopu. Warstwa powierzchniowa stopu Ti6Al4V ELI po anodowaniu charakteryzuje się niemal nie zmienioną zawartością aluminium, ale obniżoną ilością wanadu w porównaniu ze składem materiału nie anodowanego. Niższa liczba przeniesienia wanadu oraz jego właściwości opisane w rozdz. 6.1 sprawiają, że ilość wanadu w warstwach anodowych jest niższa niż w stopie [299], co jest pożądane w przypadku materiałów implantowych z uwagi na toksyczność tego pierwiastka w organizmie człowieka [50, 73]. W warstwie anodowej pojawia się także sód oraz krzem. Te dwa ostatnie pierwiastki są pozostałością po kąpieli alkalicznej stosowanej na etapie wstępnej obróbki chemicznej stopu.

Na powierzchni anodowanego stopu zaobserwowano pęknięcie warstwy powierzchniowej (rys. 7.8d), które było konsekwencją oddziaływania występujących w warstwie naprężeń [182] w trakcie formowania grubszej warstwy tlenkowej.

Analiza topografii powierzchni anodowanych próbek stopu Ti6Al4V ELI (rys. 7.9), wykonana za pomocą mikroskopii sił atomowych, ukazuje na próbce nie anodowanej nierówności i ślady po obróbce mechanicznej. Dwie powierzchnie anodowanego stopu o wielkości  $35 \times 35 \mu m^2$  oraz  $60 \times 60 \mu m^2$ , przedstawione także w ujęciu przestrzennym 3D, ilustrują warstwy anodowe o równomiernej chropowatości, bez bruzd, zagłębień i śladów po obróbce mechanicznej.

Tabela 7.2.

Wybrane właściwości użytkowe stopu Ti-6Al-4V ELI przed i po procesie anodowania

Rodzaj obróbki próbek	Potencjał korozyjny $E_{kor}$ [mV] NEK	Potencjał przebicia $E_{przeb}$ [mV] NEK	Chropowatość $R_a$ $\mu m$	Mikrotwardość $\mu HV100$
szlifowane	-180 ÷ -100	3800	0,54 0,4 ÷ 0,8	330
anodowane	-50 ÷ +20	> 4500	0,26 0,2 ÷ 0,4	300

W wyniku anodowania nastąpiło niemal dwukrotne obniżenie parametru  $R_a$  oraz 10% spadek mikrotwardości warstwy powierzchniowej stopu. Zmniejszenie chropowatości i mikrotwardości stanowi cechę charakterystyczną warstw anodowych na stopach metali [62, 65].



## 8. PODSUMOWANIE

Krytyczna analiza dotychczasowego stanu wiedzy oraz badania własne okazały się bardzo przydatne w zrozumieniu procesu formowania cienkich warstw anodowych na tytanie i jego stopach w roztworach kwasu fosforowego, a także wykorzystaniu wyników do wyjaśnienia dwóch ważnych aktualnie zagadnień poznawczych i aplikacyjnych związanych z zastosowaniem tytanu i jego implantowych stopów w chirurgii kostnej. Dotyczą one samorzutnego wydzielania hydroksyapatytu na powierzchni warstwy anodowej tytanu utworzonej w środowisku kwasu fosforowego oraz ustalenia przyczyn destabilizacji w długoletnich zastosowaniach implantów tytanowych.

Prace autorki poświęcone anodowaniu stopu Ti6Al4V wykazały nie opisane w literaturze zachowanie tego materiału w roztworach  $H_3PO_4$  o stężeniach 0,5-4 M. Wyrażało się ono występowaniem minimum szybkości wzrostu potencjału  $dE/dt$  podczas anodowania próbek tego stopu w roztworach  $H_3PO_4$  o stężeniach 2-3 M. Zaobserwowane zjawiska nie znajdowały uzasadnienia w świetle teorii opisującej wpływ Ph i stężenia elektrolitu na przebieg procesu anodowania.

W pracach zmierzających do wyjaśnienia przyczyn występowania minimum wzrostu potencjału podjęto pomiary potencjału korozyjnego oraz galwanostatycznego formowania cienkich warstw anodowych w stanie ustalonym wykluczającym udział innych zjawisk towarzyszących anodowaniu jak również potencjodynamicznego formowania cienkich warstw anodowych w celu ustalenia kinetyki anodowania.

W wyborze materiałów do badań kierowano się przede wszystkim ich składem chemicznym i fazowym oraz możliwością aplikacji wyników w praktyce klinicznej. Wytypowane stopy implantowe, Ti6Al4V ELI i Ti6Al7Nb, o strukturze dwufazowej  $\alpha + \beta$  oraz identycznej zawartości stabilizującego fazę  $\alpha$  aluminium, różni tylko zawartość stabilizujących fazę  $\beta$  pierwiastków stopowych: wanadu i niobu. Dawało to możliwość dokonania relatywnej oceny wpływu składu i struktury fazowej stopów tytanu na przebieg ich anodowania oraz wybrane właściwości cienkich warstw anodowych na podstawie rezultatów badań elektrochemicznych i mikroskopowych. Celem badań jednofazowego tytanu było scharakteryzowanie anodowego zachowania tego metalu w środowisku  $H_3PO_4$  i uzyskanie odniesienia do interpretacji rezultatów anodowania stopów.

Powolny wzrost potencjału korozyjnego  $E_{kor}$  tytanu w roztworach  $H_3PO_4$  świadczył o stałym obniżaniu szybkości procesów anodowych (roztwarzania metalu i tlenku) i wzrastającym udziale procesów związanych z adsorpcją na powierzchni metalu.

Wyniki eksperymentów polaryzacji galwanostatycznej i potencjodynamicznej potwierdziły występowanie najniższych zmian potencjału w czasie  $dE/dt$  podczas formowania cienkich warstw anodowych na tytanie i jego dwóch implantowych stopach Ti6Al4V ELI oraz Ti6Al7Nb w 2 M  $H_3PO_4$  przy gęstości prądu anodowego  $0,4 \text{ Am}^{-2}$ . Polaryzacja potencjodynamiczna tytanu w roztworach  $H_3PO_4$  wykazała także najniższe gęstości prądu w zakresie pasywnym w 2 M roztworze  $H_3PO_4$  oraz przesunięcie potencjałów korozyjnych trzech badanych materiałów w kierunku anodowym w miarę wzrostu stężenia elektrolitu.

Występowanie minimum szybkości wzrostu potencjału  $dE/dt$ , którego nie można wytłumaczyć zmianą pH lub wbudowaniem jonów fosforanowych do warstwy tlenkowej, jak również niższe gęstości prądu w zakresie pasywnym oraz przesunięcie potencjału korozyjnego  $E_{kor}$  anodowanych próbek tytanu w kierunku anodowym wskazywały na obecność na powierzchni anodowanych materiałów postulowanej warstwy zaadsorbowanych jonów fosforanowych, stanowiących barierę dla dyfuzji produktów reakcji utleniania tytanu, działających inhibitująco na reakcje roztwarzania tlenku lub powodujących zmniejszenie ilości protonów przy powierzchni elektrody tytanowej. Nie wykluczono także synergicznego oddziaływania wymienionych powyżej czynników.

Potwierdzenia słuszności postawionej hipotezy poszukiwano w badaniu struktury warstwy anodowej, jej składu chemicznego i właściwości dielektrycznych oraz trwałości w roztworach  $H_2PO_4$  za pomocą badań impedancyjnych oraz mikroskopowych.

Na podstawie rezultatów badań impedancyjnych ustalono, że zastosowanie 0,5-4 M roztworów  $H_3PO_4$  do anodowania tytanu i jego implantowego stopu Ti6Al7Nb prowadzi do wytworzenia na tych dwóch materiałach warstw anodowych o charakterystycznej, dwu-poziomowej strukturze. Stwierdzono, że największą grubością oraz jednorodnością fazową charakteryzowały się warstwy formowane w roztworze 2 M  $H_3PO_4$ . W tych samych warunkach na stopie Ti6Al4V ELI wytwarzała się warstwa charakteryzująca się dominacją jednej stałej czasowej i dużym udziałem w niej procesów o charakterze dyfuzyjnym, wyraźnie zróżnicowana pod względem heterogeniczności lub porowatości. Taka charakterystyka warstwy przemawiała za jej jedno-poziomową strukturą. Dalsze badania impedancyjne dowiodły przesunięcia potencjału pasm płaskich warstw anodowych tytanu i jego stopu w kierunku anodowym, co w przypadku półprzewodnika typu n potwierdzało zmniejszenie strumienia donorów (jonów  $Ti^{3+}$ ) w kierunku elektrolitu. Wyższy o 0,2 V potencjał pasm płaskich w roztworach 2 M  $H_3PO_4$ , w porównaniu z roztworami o innych stężeniach świadczył o tym, że adsorpcja fosforanów na powierzchni tytanu przyczynia się do obniżenia ilości roztwarzanego w trakcie anodowania tlenku tytanu.

Przy porównywaniu wielkości  $CPE$ ,  $R_b$ ,  $R_f$ ,  $C_f$  oraz  $R_s$ , charakteryzujących cechy impedancyjne warstw zwrócono uwagę na podobieństwo właściwości warstw anodowych tytanu i jego stopu Ti6Al7Nb wyraźnie odbiegających od analogicznych wielkości dla warstw stopu Ti6Al4V ELI.

W badaniach stabilności warstw przechowywanych przez 24 godziny w 0,5 i 2 M  $H_3PO_4$  w ciągu pierwszych 2 godzin po wyłączeniu polaryzacji stwierdzono wyraźny wzrost pojemności elektrycznej. Zjawisko trwające do momentu ustalenia się po 24 godzinach pojemności o zbliżonych wartościach dla każdego materiału: odpowiednio  $4\div 6 \mu Fcm^{-2}$ ,  $2\div 4 \mu Fcm^{-2}$  i  $10\div 25 \mu Fcm^{-2}$  dla tytanu, Ti6Al4V ELI i Ti6Al7Nb, najwyraźniej związane było z rozpuszczaniem, lub desorpcją składników zaadsorbowanej warstwy po zakończeniu anodowania.

Badania mikroskopowe powierzchni tytanu anodowanego w roztworach  $H_3PO_4$  wykazały obecność nierównomiernie (w roztworze 0,5 M) lub równomiernie (w roztworze 2M) rozłożonych wydzielen bogatych w fosfor w warstwie dwutlenku tytanu  $TiO_2$ . Wokół obszarów wzbogaconych w fosfor widoczne były wydzielienia innej fazy o składzie odpowiadającym tlenkowi fosforu  $P_2O_5 \cdot 4 H_2O$ .

Zlokalizowanie wymienionego związku wokół krawędzi próbki świadczyło, że wydzielaniu sprzyja niższa od zastosowanej gęstość prądu ( $i < 0,5 \text{ Am}^{-2}$ ), co potwierdzało obserwacje galwanostatycznych badań, w których podczas anodowania w roztworze 2 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  przy gęstości prądu  $0,4 \text{ Am}^{-2}$  ustalono najniższy wzrost potencjału  $dE/dt$ . Wyniki analizy rentgenowskiej (EDS), świadczyły zarówno o zróżnicowaniu ilości, jak i rozkładu fosforu w warstwach formowanych w 0,5 i 2 M roztworach  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (odpowiednio  $0,87 \pm 0,04\%$  i  $1,49 \pm 0,05\%$  mas. dla całych analizowanych powierzchni).

Wyniki analizy widma promieniowania charakterystycznego analizowanych obszarów powierzchni anodowanego stopu Ti6Al4V ELI wskazały, że pokrywające go warstwy zawierały  $22,34\% \div 26,47\%$  mas. fosforu i  $72,56 \div 74,90\%$  mas. tlenu. Bliskie błędy analizy zawartości tytanu i wanadu oraz niewielkie ( $0,64 \div 1,79\%$  mas.) ilości aluminium pozwalały wnioskować, że warstwę powierzchniową anodowanego stopu Ti6Al4V ELI stanowiły dwa pierwiastki o składzie odpowiadającym stechiometrii  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,5 \text{ H}_2\text{O}$ . Warstwy anodowe formowane na stopie Ti6Al7Nb w roztworach charakteryzowały się podobną do poprzedniego stopu morfologią ( $73,47 \div 75,13\%$  mas. tlenu) i ( $16,65 \div 19,87\%$  mas. fosforu) związaną z obecnością  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ . Podobnie jak w przypadku stopu Ti6Al4V ELI skład chemiczny warstwy anodowej stopu Ti6Al7Nb odzwierciedlał jego budowę fazową.

Ustalono, że w przebiegu anodowania i właściwościach powstałych warstw na stopach ujawnił się wpływ pierwiastków stopowych i struktury fazowej. Rezultaty badań składu chemicznego powierzchniowych warstw anodowych tytanu i jego implantowych stopów: Ti6Al4V ELI oraz Ti6Al7Nb jednoznacznie wskazały, że warstwy anodowe pokrywające fazę  $\alpha$  tych stopów zawierają większe ilości fosforu, co pozwala na wysunięcie wniosku, że obecność aluminium jako składnika warstw anodowych sprzyja wydzielaniu żelowego  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ . Potwierdzały to również wydzielania fosforanów i pokrywającej ich fazy  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  wokół przypadkowych cząstek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na tytanie pozostałych po polerowaniu.

Analizowane w trakcie pracy podobieństwo właściwości chemicznych tytanu i niobu oraz budowy fazowej jednofazowego tytanu  $\alpha$  i jego zawierającego niewielką ilość fazy  $\beta$  stopu Ti6Al7Nb wyjaśnia podobieństwo w ich anodowym zachowaniu obserwowane na wielu etapach tej pracy.

Analiza wykresu E–pH dla układu Ti–P– $\text{H}_2\text{O}$  potwierdza, że półhydrat kwasu fosforowego  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ , odpowiadający uwodnionemu tlenkowi fosforu (V)  $\text{P}_2\text{O}_5 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$  stanowi fazę stabilną termodynamicznie w zakresach potencjałów i pH roztworów  $\text{H}_3\text{PO}_4$  anodowania. Na podstawie rozważań i badań własnych zaproponowano mechanizm wyjaśniający wydzielanie żelu podczas anodowania tytanu i jego stopów. Stwierdzono, że tlenek (V) fosforu  $\text{P}_2\text{O}_5 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$  (lub  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ ) może powstawać podczas polaryzacji anodowej w wyniku oddziaływania protonów z tworzącymi warstwę adsorpcyjną na tytanie jonami difosforanowymi  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Powstawaniu żelopodobnej warstwy półhydratu  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$  w trakcie anodowania sprzyja oddziaływanie synergiczne pola elektrycznego oraz obecność jonów wodorowych generowanych przez powstające w procesie anodowania tlenki metalu. Wytwarzanie warstwy żelowej uzależnione jest od obecności wystarczającej ilości jonów diwodorofosforanowych  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  i od stechiometrycznej ilości jonów  $\text{H}^+$  (lub  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) w elektrolicie, nie ob-

niżającej jego pH. Na anodowanych materiałach tytanowych od momentu ich zanurzenia w roztworach  $H_3PO_4$ , występują zjawiska adsorpcji cząsteczek  $H_3PO_4$  i jonów diwodorofosforanowych  $H_2PO_4^-$ , które prowadzą do lokalnego wzrostu pH przy powierzchni anodowanych materiałów i stężenia jonów  $H_2PO_4^-$ . Po spolaryzowaniu katodowym próbek w 0,5 M i 3 M roztworach  $H_3PO_4$  zachodzi równocześnie reakcja roztworzenia pokrywającej próbkę warstwy pierwotnego tlenku  $Ti_2O_3$ . W roztworze 0,5 M  $H_3PO_4$  roztwarzaniu ulega warstwa naturalnego tlenku  $Ti_2O_3$  na powierzchni tytanu nie całkowicie pokrytej warstwą fosforanów. W roztworze 3 M  $H_3PO_4$  nadmiar jonów wodorowych zapobiega utworzeniu warstwy adsorpcyjnej jonów fosforanowych lub powoduje roztwarzanie warstwy naturalnego tlenku  $Ti_2O_3$  z udziałem protonów przenikających poprzez pokrywającą ją warstwę zaadsorbowanych fosforanów. Dopiero przekroczenie potencjału korozyjnego w trakcie polaryzacji anodowej powoduje przejście kontroli przez reakcje 33 i 34, utleniania  $Ti_2O_3$  do  $TiO_2 \cdot H_2O$ .

W roztworach  $H_3PO_4$  o stężeniach 1 M i 2 M, charakteryzujące się wyższymi potencjałami korozyjnymi próbki tytanu są w wyniku adsorpcji całkowicie pokryte warstwą fosforanów, a lokalne wyczerpanie ilości jonów wodorowych przyczynia się do wyeliminowania reakcji roztwarzania  $Ti_2O_3$ . Tym samym w dalszym etapie anodowania reakcji utleniania  $Ti_2O_3$  do  $TiO_2 \cdot H_2O$ , jony wodorowe z reakcji przejmowane są przez jony fosforanowe wytwarzające półhydrat  $H_3PO_4 \cdot 0,5 H_2O$ . Wyeliminowanie etapu roztwarzania tlenku  $Ti_2O_3$  i wydzielania jonów tytanowych do elektrolitu stworzyło korzystniejsze warunki formowania cienkich warstw anodowych na materiałach tytanowych.

Aspekt aplikacyjny pracy stanowi wykorzystanie rezultatów badań do opracowania parametrów technologii anodowania wyrobów z tytanu [44], której efekty zastosowania w odniesieniu do stopu Ti6Al4V ELI pozwoliły na uzyskanie:

- lepszej charakterystyki polaryzacyjno-impedancyjnej warstw powierzchniowych stopu po anodowaniu,
- niższej w porównaniu ze stopem nie anodowanym ilości wanadu (3,9% mas.) w warstwie anodowej,
- wzbogacenia warstwy w fosfor (około 0,3% mas.),
- korzystnej dla materiałów implantowych, charakterystycznej dwu-poziomowej struktury warstw anodowych – zwartej na podłożu metalu i porowatej na powierzchni,
- niższej chropowatości oraz mikrotwardości warstwy powierzchniowej stopu po anodowaniu.

W świetle aktualnego stanu wiedzy aspekt aplikacyjny pracy obejmuje także dwa inne, istotne zagadnienia wyznaczające kierunek aktualnych [347] i przyszłych badań. Obejmują one wykorzystanie wyników pracy do:

- opracowania technologii formowania warstw anodowych z wierzchnią warstwą żelopodobną pod kątem jej zastosowania medycznego oraz
- wyjaśnienia przypadków obłuzowań implantów tytanowych na bazie teorii formowania wydzielen żelopodobnych na granicy implantów tytanowych z kością.

## 9. WNIOSKI

Z krytycznej analizy dotychczasowego stanu wiedzy, własnych rozważań oraz rezultatów badań wynika szereg ogólnych wniosków o charakterze poznawczym i aplikacyjnym.

W badaniach procesów anodowania metali i stopów zauważono brak wnikliwej analizy pełnego oddziaływania poszczególnych czynników: pola elektrycznego i elektrolitu oraz struktury fazowej na przebieg i efekty formowania cienkich warstw anodowych.

Badania autorki, prowadzone za pomocą metod elektrochemicznych pozwalających na określenie *in situ* kinetyki wzrostu warstw tlenkowych oraz właściwości powstających warstw dowiodły na przykładzie formowania cienkich warstw anodowych na tytanie i jego stopach, że staranny dobór warunków procesu zapobiega pominięciu istotnych zjawisk występujących podczas anodowania.

Do zjawisk takich zaobserwowanych w początkowym stadium anodowania tytanu w stanie ustalonym należy obniżanie charakteryzującej proces galwanostaticznego anodowania szybkości zmiany potencjału  $dE/dt$ , która osiąga minimum w roztworze 2 M  $H_3PO_4$  przy gęstości prądu anodowego  $0,4 \text{ Am}^{-2}$ . Anodowaniu potencjodynamicznemu tytanu i jego stopów w 2 M  $H_3PO_4$  towarzyszy przesunięcie ich potencjałów korozyjnych w kierunku anodowym, a warstwy formowane w tym roztworze wykazują najniższe wartości prądów pasywnych.

Zaobserwowane zjawiska przypisano adsorpcji fosforanów i wytwarzaniu na powierzchniach materiałów tytanowych rodzaju dwu-warstwy: wewnętrznej tlenkowej i zewnętrznej składającej się z fosforanów, które w wyniku oddziaływania z jonami wodorowymi ulegają w trakcie anodowania przemianie w półhydrat kwasu fosforowego  $H_3PO_4 \cdot 0,5 H_2O$  o właściwościach żelowych.

Gęstość prądu anodowego i stężenie elektrolitu wykazywały wyraźne oddziaływanie synergiczne na proces formowania powyższej dwu-warstwy.

Niższe pojemności oraz przesunięcie potencjału pasm płaskich w kierunku anodowym świadczą o tym, że warstwy anodowe pokryte warstwą żelową posiadają większą grubość i lepsze właściwości ochronne.

W przebiegu anodowania uwidocznił się zróżnicowany wpływ pierwiastków stopowych i struktury fazowej anodowanych materiałów. Powierzchniowe warstwy anodowe stopów zawierały więcej aluminium niż wanadu i niobu, a rezultaty badań rentgenowskich wykazały, że jego obecność sprzyja wydzielaniu pokrywającej je warstwy żelowej  $P_2O_5 \cdot 4 H_2O$ .

Wyniki badań mikroskopowych i polaryzacyjnych wskazują, że na obserwowane na wielu etapach pracy podobne anodowe zachowanie tytanu oraz stopu Ti6Al7Nb znajduje wyjaśnienie w podobieństwie chemicznym tytanu i niobu oraz struktury fazowej obu materiałów.

Aspekt aplikacyjny pracy stanowi wykorzystanie rezultatów badań nad anodowa-

niem tytanu i jego implantowych stopów do opracowania parametrów technologii anodowania wyrobów z tytanu [44], której efekty zastosowania w odniesieniu do stopu Ti6Al4V ELI pozwoliły na uzyskanie szeregu korzystnych cech użytkowych pod kątem zastosowań medycznych. W porównaniu z właściwościami stopu nie anodowanego polegały one na ulepszeniu charakterystyki polaryzacyjno-impedancyjnej, obniżeniu ilości wanadu w warstwie powierzchniowej i wzbogaceniu jej w fosfor, wytworzeniu charakterystycznej dwu-poziomowej struktury warstw anodowych – zwartej na podłożu metalu i porowatej na powierzchni warstwy anodowe, obniżeniu chropowatości oraz mikro-twardości warstwy powierzchniowej

W świetle aktualnego stanu wiedzy wyniki pracy posiadają szereg cech aplikacyjnych wyznaczających kierunek aktualnych [347] i przyszłych badań. Do najważniejszych można zaliczyć wykorzystanie wyników pracy do:

- opracowania technologii formowania warstw anodowych z wierzchnią warstwą żelopodobną pod kątem jej zastosowania medycznego oraz
- wyjaśnienia przypadków obłuzowań implantów tytanowych na bazie teorii formowania wydzieleni żelopodobnych na granicy implantów tytanowych z kością.