

# Elektrokemijsko ponašanje Ti i Ti-6V-4Al legure

---

**Kvrgić, Dario**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2021**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:776733>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-15**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**ELEKTROKEMIJSKO PONAŠANJE Ti I Ti-6V-4Al LEGURE**

**DIPLOMSKI RAD**

Dario Kvirgić  
Matični broj: 265  
Split, srpanj 2021.



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**MATERIJALI**

**ELEKTROKEMIJSKO PONAŠANJE Ti I Ti-6V-4Al LEGURE**

**DIPLOMSKI RAD**

Dario Kvirgić

Matični broj: 265

Split, srpanj 2021.

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY  
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY  
MATERIALS

**ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF Ti AND  
Ti-6V-4Al ALLOY**

**DIPLOMA THESIS**

Dario Kvirgić  
Parent number: 265  
Split, July 2021.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

**Sveučilište u Splitu**  
**Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu**  
**Studij:** Diplomski studij Kemijska tehnologija

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na 6. elektroničkoj sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta od 15. i 16. prosinca 2020.

**Mentor:** prof. dr. sc. Senka Gudić

### ELEKTROKEMIJSKO PONAŠANJE Ti I Ti-6V-4Al LEGURE

Dario Kvrgić, 265

#### **Sažetak:**

Dugotrajna stabilnost oksidnih filmova na Ti i legurama Ti ima odlučujuću ulogu pri odabiru ovih biokompatibilnih materijala za izradu različitih medicinskih i dentalnih implantata. U ovom radu ispitano je elektrokemijsko i korozijsko ponašanje Ti i Ti-6V-4Al legure u slanoj otopini fosfatnog pufera (PBS, pH = 7.4) na 37 °C (tj. u simuliranoj fiziološkoj otopini u ljudskom tijelu) praćenjem vremenske promjene potencijala otvorenog strujnog kruga, primjenom polarizacijih metoda te elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Oštećenja na površini metala nastala polarizacijom potvrđena su optičkim i pretražnim elektronskim mikroskopom, dok je elementarni sastav oksidnog filma na površini pojedinog uzorka određen EDS analizom.

Elektrokemijsko i korozijsko ponašanje Ti i Ti-6V-4Al legure posljedica je formiranja površinskog oksidnog filma koji ima dvoslojnu strukturu, a sastoji se od unutarnjeg tankog barijernog sloja i vanjskog poroznog sloja. Koroziju Ti i Ti-6V-4Al legure uglavnom sprječava unutarnji barijerni sloj, čija debljina i otpor naglo rastu u prvih nekoliko dana izlaganja PBS otopini. Kod dužih vremena izlaganja PBS otopini dolazi do naknadnog sređivanja strukture barijernog sloja i daljnjeg rasta njegovog otpora. U usporedbi Ti-6V-4Al legurom, čisti Ti pokazuje veću korozijsku stabilnost.

**Gljučne riječi:** Ti, Ti-6V-4Al legura, oksidni film, korozija, elektrokemijske metode, biomaterijali.

**Rad sadrži:** 46 stranica, 31 sliku, 8 tablica i 26 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### **Sastav povjerenstva za obranu:**

1. prof. dr. sc. Zoran Grubač	predsjednik
2. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović	član
3. prof. dr. sc. Senka Gudić	član-mentor

**Datum obrane:** 27. srpnja 2021.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u** knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35

## BASIC DOCUMENT CARD

## DIPLOMA THESIS

**University of Split**  
**Faculty of Chemistry and Technology Split**  
**Study:** Graduated Study of Chemical Technology

**Scientific area:** Technical sciences

**Scientific field:** Chemical engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no. 6. (15. and 16. December 2020.)

**Mentor:** Ph.D. Senka Gudić, Full Professor

**Technical assistance:**

### ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF Ti AND Ti-6V-4Al ALLOY

Dario Kvrđić, 265

#### Abstract:

The long-term stability of oxide films on Ti and Ti alloys plays a crucial role in the use of these biocompatible materials for the manufacture of various implants in medical and dental practice.

The electrochemical and corrosion behavior of Ti and Ti-6V-4Al alloy in phosphate buffer solution (PBS, pH = 7.4) at 37 °C (i.e. in simulated physiological solution in the human body) was examined using open circuit potential measurements, polarization and electrochemical impedance spectroscopy methods. The polarization surface damages were verified by optical and scanning electron microscopy, while the elemental composition of oxide film on the surface of each sample was determined by EDS analysis.

The electrochemical and corrosion behavior of Ti and Ti-6V-4Al alloys is due to the formation of two-layer model of surface oxide film, consisting of a thin barrier-type inner layer and a porous outer layer. Corrosion of Ti and Ti-6V-4Al alloy is mainly prevented by the inner barrier layer, whose thickness and resistance increase sharply in the first few days of exposure to PBS solution. With longer exposure times to the PBS solution, the structure of the barrier layer subsequently settles and its resistance increases further. Compared to Ti-6V-4Al alloy, pure Ti shows greater corrosion stability.

**Keywords:** Ti, Ti-6V-4Al alloy, oxide film, corrosion, electrochemical methods, biomaterials.

**Thesis contains:** 46 pages, 31 pictures, 8 tables and 26 references

**Origin in:** Croatian

#### Defence committee:

- |  |              |
|--|--------------|
| 1. Ph. D. Zoran Gubač, Full Professor        | chair person |
| 2. Ph. D. Ladislav Vrsalović, Full Professor | member       |
| 3. Ph. D. Senka Gudić, Full Professor        | supervisor   |

**Defence date:** 27. July 2021.

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in** Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35

*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala,  
Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc.  
Senke Gudić u razdoblju od siječnja do svibnja 2021. godine.*



## *Zahvala*

*Posebno se zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Senki Gudić na ukazanoj pomoći i savjetima tijekom izrade ovog diplomskog rada, te svim djelatnicima Zavoda za elektrokemiju i zaštitu materijala Kemijsko – tehnološkog fakulteta u Splitu.*

*Zahvaljujem obitelji na njihovom strpljenju i potpori tijekom studija.*

## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Od uzoraka Ti i Ti-6V-4Al legure pripremiti elektrode za elektrokemijska ispitivanja.
2. Pripremiti slanu otopinu fosfatnog pufera (PBS, pH = 7.4).
3. Promatrati vremensku promjenu potencijala otvorenog strujnog kruga ( $E_{OC}$ ) Ti i Ti-6V-4Al legure u PBS otopini pri 37 °C kroz vremenski period od 60 minuta.
4. Metodom linearne polarizacije odrediti polarizacijski otpor Ti i Ti-6V-4Al legure u PBS otopini pri 37 °C. Mjerenja provesti nakon 60 minutne stabilizacije elektrode na potencijalu otvorenog strujnog kruga.  $i$ - $E$  ovisnosti snimiti u području potencijala od  $\pm 20$  mV vs.  $E_{OC}$  uz brzinu promjene potencijala od 0.2 mV s<sup>-1</sup>.
5. Potenciodinamičkom polarizacijskom metodom ispitati ponašanje Ti i Ti-6V-4Al legure u PBS otopini pri 37 °C. Mjerenja provesti nakon 60 minutne stabilizacije elektrode na potencijalu otvorenog strujnog kruga. Polarizacijske krivulje snimiti u području potencijala od -0.25 V vs.  $E_{OC}$  do 2.5 V uz brzinu promjene potencijala od 2 mV s<sup>-1</sup>.
6. Metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije ispitati električna svojstva granice faza Ti(Ti-6V-4Al legura)/PBS otopina (T = 37 °C) kod različitih vremena stabilizacije na  $E_{OC}$ -u (od 0 h do 336 h). Impedancijske spektre snimiti u području frekvencija od 50 kHz do 30 mHz uz amplitudu izmjeničnog signala od 10 mV.
7. Po završetku potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja, optičkim mikroskopom te SEM/EDS analizom utvrditi stanje površine Ti i Ti-6V-4Al legure.

## SAŽETAK

Dugotrajna stabilnost oksidnih filmova na Ti i legurama Ti ima odlučujuću ulogu pri odabiru ovih biokompatibilnih materijala za izradu različitih medicinskih i dentalnih implantata. U ovom radu ispitano je elektrokemijsko i korozijsko ponašanje Ti i Ti-6V-4Al legure u slanoj otopini fosfatnog pufera (PBS, pH = 7.4) na 37 °C (tj. u simuliranoj fiziološkoj otopini u ljudskom tijelu) praćenjem vremenske promjene potencijala otvorenog strujnog kruga, primjenom polarizacijih metoda te elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Oštećenja na površini metala nastala polarizacijom potvrđena su optičkim i pretražnim elektronskim mikroskopom, dok je elementarni sastav oksidnog filma na površini pojedinog uzorka određen EDS analizom.

Elektrokemijsko i korozijsko ponašanje Ti i Ti-6V-4Al legure posljedica je formiranja površinskog oksidnog filma koji ima dvoslojnu strukturu, a sastoji se od unutarnjeg tankog barijernog sloja i vanjskog poroznog sloja. Koroziju Ti i Ti-6V-4Al legure uglavnom sprječava unutarnji barijerni sloj, čija debljina i otpor naglo rastu u prvih nekoliko dana izlaganja PBS otopini. Kod dužih vremena izlaganja PBS otopini dolazi do naknadnog sređivanja strukture barijernog sloja i daljnjeg rasta njegovog otpora. U usporedbi Ti-6V-4Al legurom, čisti Ti pokazuje veću korozijsku stabilnost.

**Ključne riječi:** Ti, Ti-6V-4Al legura, oksidni film, korozija, elektrokemijske metode, biomaterijali.

## **ABSTRACT**

The long-term stability of oxide films on Ti and Ti alloys plays a crucial role in the use of these biocompatible materials for the manufacture of various implants in medical and dental practice. The electrochemical and corrosion behavior of Ti and Ti-6V-4Al alloy in phosphate buffer solution (PBS, pH = 7.4) at 37 °C (i.e. in simulated physiological solution in the human body) was examined using open circuit potential measurements, polarization and electrochemical impedance spectroscopy methods. The polarization surface damages were verified by optical and scanning electron microscopy, while the elemental composition of oxide film on the surface of each sample was determined by EDS analysis.

The electrochemical and corrosion behavior of Ti and Ti-6V-4Al alloys is due to the formation of two-layer model of surface oxide film, consisting of a thin barrier-type inner layer and a porous outer layer. Corrosion of Ti and Ti-6V-4Al alloy is mainly prevented by the inner barrier layer, whose thickness and resistance increase sharply in the first few days of exposure to PBS solution. With longer exposure times to the PBS solution, the structure of the barrier layer subsequently settles and its resistance increases further. Compared to Ti-6V-4Al alloy, pure Ti shows greater corrosion stability.

**Keywords:** Ti, Ti-6V-4Al alloy, oxide film, corrosion, electrochemical methods, biomaterials.

## Sadržaj:

UVOD .....	1
1. OPĆI DIO .....	3
1.1. Titanij .....	3
1.2. Spojevi titanija .....	6
1.3. Dobivanje titanija .....	6
1.4. Legirni sustavi titanija .....	8
1.4.1. Nelegirani (tehnički) titanij .....	8
1.4.2. Legure titanija .....	9
1.5. Upotreba titanija i njegovih legura .....	13
1.5.1. Upotreba titanija i njegovih legura u medicini .....	16
1.6. Simulirane fiziološke otopine .....	19
2. EKSPERIMENTALNI DIO .....	20
2.1. Elektrokemijski reaktor .....	20
2.2. Aparatura .....	22
2.3. Metode mjerenja .....	23
3. REZULTATI .....	26
3.1. Potencijal otvorenog strujnog kruga ( $E_{OC}$ ) .....	26
3.2. Metoda linearne polarizacije .....	26
3.3. Potenciodinamička polarizacijska metoda .....	27
3.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija .....	28
3.5. Ispitivanja stanja površine uzoraka optičkim mikroskopom .....	33
3.6. Ispitivanja stanja površine uzoraka SEM/EDS analizom .....	34
4. RASPRAVA .....	36
5. ZAKLJUČCI .....	44
6. LITERATURA .....	45

## UVOD

Ljudske kosti uz vezivne elemente (hrskavicu, vezivno tkivo te vaskularni i živčani sustav) djeluju kao funkcionalni organi. Relativno su krute strukture, pružaju potporu i zaštitu mekim tkivima te zajedno sa skeletnim mišićima omogućuju pokretanje tijela. Oblici kostiju prilagođeni su funkcijama koje obavljaju.<sup>1</sup>

Duge kosti koštanog sustava sklone su ozljedama, a njihovo se liječenje uglavnom svodi na unutarnju fiksaciju različitim biokompatibilnim materijalima (imobilizacijom). Zamjena zgloba još jedna je velika intervencija u kojoj se očekuje da kost prihvati biokompatibilni materijal (biomaterijal). Čak ako se zna da je biomaterijal inertan, pri ugradnji u kost može izazvati lokalne i sistemske biološke reakcije, stoga je potražnja za kvalitetnim biomaterijalima sve veća.<sup>1</sup>

Biomaterijali su prirodni ili umjetni materijali koji se koriste za obnavljanje i nadomještanje gubitka (ili neuspjeha) biološke strukture da oporavi svoj oblik i funkciju kako bi se poboljšala kvaliteta i dugovječnost ljudskog života.<sup>1</sup>

Biomaterijali se koriste u različitim dijelovima ljudskog tijela kao umjetni zalisci u srcu, stentovi u krvnim žilama, zamjenski implantati u ramenima, koljenima, kukovima, laktovima, ušima i zubnim strukturama. Također se koriste kao srčani simulatori i za rekonstrukciju mokraćnog urinarnog i probavnog trakta. Među svima njima, najviše je implantata za oporavak ozljeda kralježnice, kukova i koljena.<sup>1,2</sup>

Glavni cilj istraživanja na ovom polju je razvoj odgovarajućeg materijala dugotrajne izdržljivosti, velike otpornosti na koroziju u tjelesnom okruženju, izvrsne kombinacije visoke čvrstoće, niskog Young-ovog modula elastičnosti, velike otpornosti na habanje i visoke duktilnosti te naravno, izvrsne biokompatibilnosti.<sup>1</sup>

U posljednje vrijeme titanij postaje jedan od najperspektivnijih inženjerskih materijala, a interes za primjenu legura titanija brzo raste u biomedicini, zbog njihovih izvrsnih svojstava, tj. dobrih mehaničkih svojstava, velike otpornosti na koroziju i izvrsne biokompatibilnosti.<sup>1-6</sup>

Dobru otpornost na koroziju Ti i njegove legure postižu vrlo stabilnim zaštitnim oksidnim slojem koji je gotovo uvijek prisutan na površini metala. Prirodni oksidni filmovi nastaju spontanom oksidacijom na zraku ili u vodenim otopinama, male su debljine (1–5 nm) i sastoje se uglavnom od amornog TiO<sub>2</sub>.<sup>7</sup> Opće je prihvaćeno mišljenje da oksidni film na površini Ti i njegovim legurama ima dvoslojnu strukturu te

da se sastoji od unutarnjeg tankog, kompaktnog, barijernog filma i vanjskog poroznog filma.<sup>3-6</sup>

Dugotrajna stabilnost oksidnih filmova na Ti i legurama Ti ima odlučujuću ulogu pri korištenju ovih biokompatibilnih materijala za izradu različitih implantata u medicinskoj i dentalnoj praksi. Stoga je u ovom radu proučavano elektrokemijsko i korozijsko ponašanje Ti i Ti-6V-4Al legure u slanoj otopini fosfatnog pufera (PBS, pH = 7.4) na 37 °C (tj. u simuliranoj fiziološkoj otopini u ljudskom tijelu) praćenjem vremenske promjene potencijala otvorenog strujnog kruga, primjenom polarizacijih metoda te elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Oštećenja na površini metala nastala polarizacijom potvrđena su optičkim i pretražnim elektronskim mikroskopom, dok je elementarni sastav oksidnog filma na površini pojedinog uzorka određen EDS analizom.

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. Titaniј

Titaniј je kemijski je element, simbola Ti, atomskog broja 22 i relativne atomske mase 47.90. To je srebrnobijeli, sjajni metal s talištem od 1668 °C i vrelištem od 3260 °C. Iako spada u grupu lakih metala zbog male gustoće od 4.5 g/cm<sup>3</sup>, tvrd je poput čelika. Postojan je na zraku i u morskoj vodi te otporan prema brojnim kemikalijama.<sup>8,9</sup>

Četvrti je najzastupljeniji element u Zemljinoj kori i može se naći kao mineral u gotovo svim stijenama i sedimentima, uglavnom u niskim koncentracijama. Dva najznačajnija široko rasprostranjena minerala titaniја su rutil, TiO<sub>2</sub>, i ilmenit, FeTiO<sub>3</sub>, (slika 1.1).<sup>8,10,11</sup>



a)



b)

**Slika 1.1.** Minerali titaniја: a) rutil (TiO<sub>2</sub>)<sup>10</sup>, b) ilmenit (FeTiO<sub>3</sub>)<sup>11</sup>

Titaniј je 1791. godine otkrio britanski mineralog W. Gregor u pijesku rijeke Manaccan u Cornwallu te ga nazvao menakonit, dok ga je 1795. godine istražujući mineral rutil pronašao njemački kemičar M.H. Klaproth i nazvao titaniј. Nekoliko godina kasnije, ustanovljeno je da je riječ o istom elementu.<sup>12</sup>

Titaniј je nemagnetičan metal, dobar je vodič topline s koeficijentom toplinske rastezljivosti nižim od čelika i upola manjim od aluminija, što osigurava dimenzijsku stabilnost dijelova izrađenih od titaniја. Ovisno o sastavu i procesu prerade, modul



elastičnosti titanijevih materijala kreće se u granicama od 100 do 120 GPa. U usporedbi s čelikom je elastičniji, a u odnosu na aluminiij krući.<sup>9</sup>

Sposobnost hladnog oblikovanja mu je ograničena, pa ako se zahtijevaju veći stupnjevi deformacije potrebno je međuzarenje. Pri višim temperaturama oblikovljivost je bolja, ali se pritom ne smije prijeći 950 °C zbog velikog afiniteta titanija prema kisiku, vodiku, dušiku i ugljiku.<sup>13</sup> Pri toplinskoj obradi ili tijekom deformiranja na zraku površina se prekriva oksidnom prevlakom koju je potrebno naknadno mehanički ukloniti. Zato se sitni dijelovi toplinski obrađuju u vakuumu ili zaštitnoj atmosferi inertnog plina.<sup>13</sup>

Skup je zbog složenog procesa dobivanja, velike reaktivnosti te visoke temperature tališta. Troškovi proizvodnje i prerade titanija i njegovih legura danas su još uvijek vrlo visoki, zbog čega im je primjena djelomično ograničena.<sup>8,13</sup>

U tablici 1.1 prikazana su osnovna fizikalna i mehanička svojstva titanija.<sup>9,14</sup>

**Tablica 1.1.** Osnovna fizikalna i mehanička svojstva titanija<sup>9,14</sup>

Svojstvo	Iznos
Talište, $T_t$	1670 °C
Vrelište, $T_v$	3260 °C
Gustoća, $\rho$ (20 °C)	4500 kg/m <sup>3</sup>
Koeficijent linearnog istezanja, $\alpha$ (0-100 °C)	8.5 x 10 <sup>-6</sup> / K
Koeficijent toplinske vodljivosti, $\lambda$ (0-100 °C)	16.75 W/mK
Specifični toplinski kapacitet, $c$ (0-100 °C)	616 J/kg K
Modul elastičnosti, $E$ (20 °C)	108000 MPa
Vlačna čvrstoća, $R_m$	250 - 700 N/mm <sup>2</sup>
Istezljivost, $A$	> 10 %

Pri sobnoj temperaturi polako reagira s vodom i zrakom stvarajući pasivnu oksidnu prevlaku koja ga štiti od daljnje oksidacije. Ne reagira s anorganskim kiselinama, vrućim lužinama te je otporan na djelovanje većine organskih kiselina. Pri povišenoj temperaturi otapa se u koncentriranoj fluoridnoj, klorovodičnoj, sumpornoj i fosfornoj kiselini te organskim kiselinama kao što su oksalna, mravlja, trikloroctena i trifluoroctena kiselina.<sup>9,14</sup>

Zbog velikog afiniteta prema kisiku površina titanija uvijek je prekrivena tankim oksidnim slojem koji mu daje odličnu otpornost na koroziju u različitim sredinama (atmosfera, slanoj vodi, razrijeđenim otopinama kiselina i lužina te otopinama soli). Prirodni oksidni filmovi nastaju spontanom oksidacijom na zraku ili u vodenim otopinama, male su debljine (1–2nm) i sastoje se uglavnom od amorfnog  $\text{TiO}_2$ .<sup>7,9</sup> Opće je prihvaćeno mišljenje da oksidni film na površini Ti i njegovim legurama ima dvoslojnu strukturu te da se sastoji od unutarnjeg tankog, kompaktnog, barijernog filma i vanjskog poroznog filma.<sup>3-6</sup>

U posljednje vrijeme Ti i legure Ti postaju jako perspektivni inženjerski materijali, a interes za njihovu primjenu brzo raste. Primjene ovih materijala najveće su u zrakoplovnoj i automobilskoj industriji, u brodogradnji te u medicini, gdje dolaze do izražaja njihove jedinstvene karakteristike kao što su:<sup>15</sup>

- visoka čvrstoća – vrijednosti vlačne čvrstoće kao i granice razvlačenja su vrlo visoke osobito kod toplinski obrađenih legura,
- relativno niska gustoća – s gustoćom od  $\approx 4.5 \text{ g/cm}^3$  titanijeve legure dvostruko su lakše od čelika i legura nikla što im daje odličan omjer čvrstoće i gustoće,
- visoka specifična čvrstoća – visoka čvrstoća u odnosu na masu omogućuje zamjenjuju čelika titanijevim materijalima u primjenama gdje odlučujuću ulogu ima čvrstoća i dobra lomna žilavost (visoku specifičnu čvrstoću zadržavaju u širokom rasponu temperatura od  $-200$  do  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ ),
- visoka dinamička izdržljivost – Ti i njegove legure imaju mnogo bolju dinamičku izdržljivost od Al legura,
- toplinska stabilnost – ovisno o tipu legure postoje su do temperatura  $315 \text{ }^\circ\text{C}$ , odnosno  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,
- korozijska postojanost – korozijska otpornost titanijevih materijala znatno je bolja od aluminijevih i čeličnih legura (titanijeve legure visoko su postojane u različitim agresivnim medijima (kloridne otopine, morska voda i kiseline), zahvaljujući stabilnom oksidnom filmu koji je stalno prisutan na površini metala),
- odlična biokompatibilnost – titanij i njegove legure otporne su na djelovanje tjelesnih tekućina što im daje značajnu prednost u medicini,
- dobra otpornost na puzanje – određene legure titanija posjeduju znatnu otpornost na puzanje.

## 1.2. Spojevi titanija

Titanij gradi spojeve stupnja oksidacije +2, +3 i +4. Najstabilniji su spojevi u kojima titanij ima stupnja oksidacije +4. Neki od važnijih spojeva titanija su:<sup>8,16</sup>

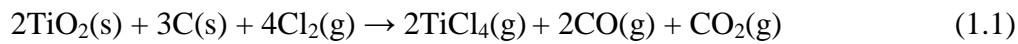
- titanijev(II) halogenidi ( $\text{TiCl}_2$ ,  $\text{TiBr}_2$  i  $\text{TiI}_2$ ) – su kristali topivi u vodenim otopinama, a obivaju se zagrijavanjem odgovarajućih tetrahalogenida i metalnog Ti praha;
- titanijev(II) oksid ( $\text{TiO}$ ) – nastaje zagrijavanjem  $\text{TiO}_2$  s čistim Ti pri temperaturi od  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  (otapa se u hladnoj klorovodičnoj kiselini uz razvijanje vodika);
- titanijev(III) klorid ( $\text{TiCl}_3$ ) – je tamnoljubičast kristal koji se dobiva provođenjem smjesa para  $\text{TiCl}_4$  i  $\text{H}_2$  kroz cijev ugrišanu na  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (s vodom daje heksahidrate zelene i ljubičaste boje, a jačim zagrijavanjem disproporcionira na  $\text{TiCl}_4$  i  $\text{TiCl}_2$ );
- titanijev(IV) halogenidi ( $\text{TiBr}_4$ ,  $\text{TiF}_4$  i  $\text{TiI}_4$ ) – su krutine, dok je karbid  $\text{TiC}_4$  bistra tekućina oštra mirisa koja na vlažnom zraku jako dimi i nagriza staklo;
- titanijev(IV) oksid ( $\text{TiO}_2$ ) – javlja se u tri kristane modifikacije: tetragonskoj (mineral rutil), romboedarskoj (mineral brukit) i drugoj tetragonskoj (mineral anatas). Rutil ima veliki indeks loma i optičku disperzivnost veću od dijamanta. Nadalje, moć pokrivanja mu je velika pa se upotrebljava kao bijela boja (titanijevo bjelilo).  $\text{TiO}_2$  ima amfoterna svojstva. Taljenjem s metalnim oksidima, hidroksidima i karbonatima daje titanijate;
- Titanijati – su kompleksni oksidi različitih struktura. Perovskitnu strukturu ima npr.  $\text{BaTiO}_3$ , koji se zbog specifičnih svojstava upotrebljava u tehnici za generiranje ultrazvuka te kao dielektrični materijal u izradi kondenzatora. Strukturu korunda imaju  $\text{FeTiO}_3$ ,  $\text{CoTiO}_3$  i  $\text{NiTiO}_3$ . Svi su titanati, osim alkalijских, netopljivi u vodi.

## 1.3. Dobivanje titanija

Dobivanje čistog titanija u metalnom obliku zahtjevan je i skup postupak. Glavne rude za dobivanje titanija su rutil,  $\text{TiO}_2$ , i ilmenit,  $\text{FeTiO}_3$ . Naime, zbog velike raspršenosti, ruda titanija se najprije moraju koncentrirati jednim od sljedećih postupka: gravitacijom, flotacijom, magnetskom ili elektromagnetskom separacijom. Koncentrat rude sadrže 65 - 96 %  $\text{TiO}_2$  te se od njega dalje, postupcima prerade proizvodi čisti Ti.<sup>13</sup>

Danas se za proizvodnju čistog titanija koristi više postupaka, a najpoznatiji je Krollov proces koji je uveden krajem 1940.-tih i još se koristi zbog svoje ekonomičnosti.<sup>13</sup>

Proces započinje zagrijavanjem rude s ugljikom do 900 °C u struji klora pri čemu nastaje titanijev(IV) klorid:



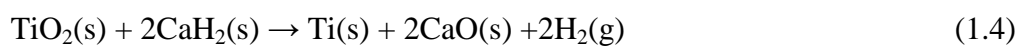
Plinoviti  $\text{TiCl}_4$  se izdvaja iz smjese ostalih plinova ( $\text{CO}$  i  $\text{CO}_2$ ) hlađenjem i ukapljivanjem. Po potrebi se pročišćava frakcijskom destilacijom. Pročišćeni  $\text{TiCl}_4$  se reducira pomoću rastaljenog magnezija (pri 800 °C u struji argona) do elementarnog Ti:



Ohlađena smjesa vadi se iz reaktora, a Mg i  $\text{MgCl}_2$  odvajaju se od Ti otapanjem u razrijeđenim kiselinama ili destilacijom u vakuumu. Redukcija  $\text{TiCl}_4$  može se provesti i tzv. Hunterovim postupkom koristeći rastaljeni natrij:<sup>13</sup>



Titanij je moguće dobiti i u obliku praha, zagrijavanjem  $\text{TiO}_2$  s  $\text{CaH}_2$ :<sup>16,17</sup>



Male količine čistog titanija dobivaju se i termičkim raspadom pare  $\text{TiI}_4$  na vrućoj volframovoj žici pomoću Arkel-de Boer postupka:<sup>16,17</sup>



Smjesa joda i titanijeovog praha se zagrijava na 500 °C u vakuumiranoj posudi, pri čemu nastaje  $\text{TiI}_4$  koji hlapi, dok krute nečistoće zaostaju na dnu posude. Plinoviti  $\text{TiI}_4$  se potom raspada na volframovoj žici pri temperaturi od 1400 °C stvarajući sloj titanija.<sup>16,17</sup> Titanij dobiven Arkel-de Boer postupka postupkom prikazan je na slici 1.2.



Slika 1.2. Titanij dobiven van Arkel-de Boer postupkom<sup>18</sup>

## 1.4. Legirni sustavi titanija

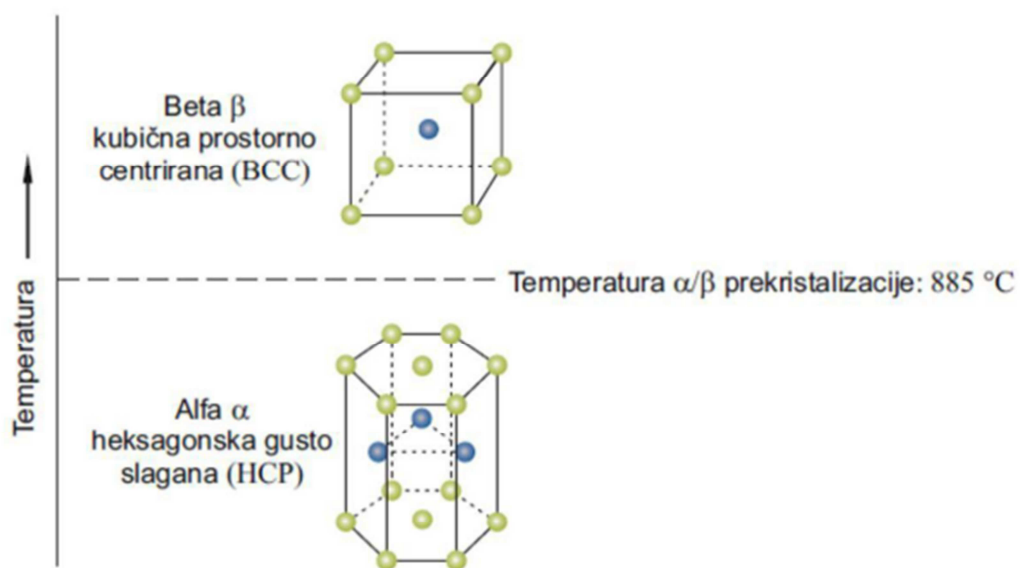
### 1.4.1. Nelegirani (tehnički) titanij

Nelegirani titanij sadrži između 98.9 % i 99.5 % titanija, a ostatak čine nečistoće. U najvećoj mjeri nečistoće su kisik, dušik, željezo itd. te značajno utječu na mehanička svojstva tehničkog titanija. Tablica 1.2 prikazuje neke komercijalne razrede čistog titanija te utjecaj nečistoća na vlačnu čvrstoću tehničkog metala.<sup>15,19</sup>

Tablica 1.2. Sastav i mehanička svojstva komercijalnih razreda čistog titanija<sup>15,19</sup>

Oznaka	$R_e$ [MPa]	$R_m$ [MPa]	Maks. sadržaj nečistoća [%]					Sadržaj legirnih elemenata [%]				
			N	C	H	Fe	O	Al	Sn	Zr	Mo	Ost.
ASTM razred 1	170	240	0.03	0.08	0.015	0.2	0.18	-	-	-	-	-
ASTM razred 2	280	340	0.03	0.08	0.015	0.3	0.25	-	-	-	-	-
ASTM razred 3	380	450	0.05	0.08	0.015	0.3	0.35	-	-	-	-	-
ASTM razred 4	480	550	0.05	0.08	0.015	0.5	0.40	-	-	-	-	-
ASTM razred 7	280	340	0.03	0.08	0.015	0.3	0.25	-	-	-	-	-
ASTM razred 11	170	240	0.03	0.08	0.015	0.2	0.18	-	-	-	-	-

Titanij je polimorfan metal koji se može javljati u dvije stabilne alotropske modifikacije  $\alpha$  (alfa) i  $\beta$  (beta) titanij. Na nižim temperaturama ima gusto slaganu heksagonsku kristalnu rešetku (HCP), poznatu kao  $\alpha$  titanij. Na temperaturi od 885 °C alfa titanij prelazi u kubičnu prostorno centriranu rešetku (BCC), poznatu kao  $\beta$  titanij, koju zadržava do temperature taljenja (1670 °C). Temperatura transformacije  $\alpha$  u  $\beta$  titanij ( $\alpha/\beta$  prekrizalizacija) ovisi o čistoći osnovnog metala, odnosno prisustvu legirnih elemenata (intersticijskih i supstitucijskih), tj. onih koji stabiliziraju  $\alpha$  ili  $\beta$  fazu.<sup>9,14,15</sup> Slika 1.3 prikazuje kristalne strukture čistog titanija.<sup>15</sup>



Slika 1.3. Struktura čistog titanija<sup>15</sup>

#### 1.4.2. Legure titanija

Legirni elementi imaju važnu ulogu u mikrostrukturi i svojstvima titanijevih legura. Legiranjem nastaju intersticijski i supstitucijski mješanci, a deformirana kristalna rešetka rezultira povećanom čvrstoćom. Supstitucijski mješanci nastaju ako je promjer atoma legirajućeg elementa sličan promjeru atoma titanija, čime legirni element zamjenjuje atomom titanija u  $\alpha$  i  $\beta$  kristalnoj rešetci. Kod intersticijskih mješanaca atomi legirajućeg elementa se, zbog manjeg promjera od promjera atoma titanija, ugrađuju u međuprostore osnovne rešetke titanija.

Titanijeve legure se uglavnom razlikuju prema sadržaju  $\alpha$  i  $\beta$  faze u mikrostrukтури na sobnoj temperaturi (tablica 1.3). Tako postoje  $\alpha$ , približno  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  i  $\beta$  legure. Dodatkom legirnih elemenata mijenjanja se udio  $\alpha$  i  $\beta$  faze te temperatura  $\alpha/\beta$  prekrystalizacije (ili temperatura transformacije  $\alpha$  u  $\beta$  fazu).<sup>9,14,15</sup>

- Legirni elementi koji povećavaju temperaturu pretvorbe  $\alpha$  u  $\beta$  fazu titanoja (tj. temperaturu  $\alpha/\beta$  prekrystalizacije) kroz stabilizaciju  $\alpha$  faze nazivaju se  $\alpha$  stabilizatorima. U  $\alpha$  stabilizatore spadaju Al, O, N i C.
- Legirni elementi koji snižavaju temperaturu  $\alpha/\beta$  prekrystalizacije te stabiliziraju  $\beta$  fazu pri nižim temperaturama poznati su kao  $\beta$  stabilizatori.  $\beta$  stabilizatori se dijele na  $\beta$  izomorfne elemente (Mo, V, Nb i Ta) koji imaju visoku topivost u titaniju i  $\beta$  eutektoidne elemente (Mn, Cr, Si, Fe, Co, Ni i Cu) ograničene topivosti koji formiraju intermetalne spojeve.

**Tablica 1.3.** Legirni elementi u legurama titanija<sup>9,14</sup>

$\alpha$ stabilizatori		$\beta$ stabilizatori	
intersticijski	supstitucijski	intersticijski	supstitucijski
O, N, C	Al, Pb	H	Ag, Au, Nb, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pd, Pt, Ta, W, V

U skladu s imenima,  $\alpha$  legure ne sadrže  $\beta$  fazu, dok približno  $\alpha$  legure sadrže uglavnom  $\alpha$  fazu uz malu količinu  $\beta$  faze. Dvofazne  $\alpha+\beta$  legure predstavljaju kompromis između jenofaznih  $\alpha$  i  $\beta$  legura. Čvrstoća im se može povećati naknadnom toplinskom obradom, mogu se oblikovati deformiranjem te zavarivati (uz određene poteškoće).  $\beta$  legure većinom sadrže  $\beta$  fazu uz tek mali udio  $\alpha$  faze.<sup>15</sup>

- **Alfa legure i približno alfa legure**

Alfa i približno alfa legure su legure koje sadrže stabilizatore  $\alpha$  faze (ugljik, dušik, kisik i aluminij); imaju visoku čvrstoću i žilavost, sposobnost zavarivanja, stabilne su na povišenim temperaturama te otporne na koroziju i oksidaciju. Nisu toplinski očvrstljive, dobre su lomne žilavosti te su vrlo dobro postojane prema puzanju u temperaturnom području od 315-590 °C. Ove legure prvenstveno su namijenjene uporabi pri povišenim

temperaturama, iako se dobro ponašaju i pri niskim temperaturama zahvaljujući heksagonskoj gusto slaganoj strukturi koja osigurava žilavost i čvrstoću i pri nižim temperaturama.<sup>9,14,15</sup> Ova skupina legura kao glavni legirni element sadrži aluminij, koji značajno povećava čvrstoću legure već od sobne temperature do  $\approx 550$  °C. Dodatna prednost Al u odnosu na druge elemente je niska gustoća. Međutim, količina mu je ograničena na 8 mas. %. Kod većih sadržaja Al stvara se kruti spoj Ti i Al. Prava komercijalno dostupna  $\alpha$  legura je Ti-5Al-2.5Sn. Izuzetno je otporna na oksidaciju i koroziju te ima odlična mehanička svojstva pri niskim temperaturama. Ostale komercijalno dostupne legure ove skupine su približno  $\alpha$  legure. One uglavnom sadrže 5–8 % Al, uz dodatak Zr i Si i nekih  $\beta$  stabilizatora. Svojstva su im slična  $\alpha$  legurama Ti.<sup>15</sup>

- **Beta legure**

Beta legure sadrže veliki udio  $\beta$  faze prostorno centrirane kubične rešetke. Zbog većeg udjela  $\beta$  faze ove legure imaju nizak modul elastičnosti, visoku tvrdoću, veliku duktilnost, sposobnost hladnog oblikovanja deformiranjem i mogućnost zavarivanja. Glavni im je nedostatak krhkost pri niskim temperaturama te povećana gustoća zbog sadržaja Cr, Mo, V i Nb koji se dodaju radi stabilizacije  $\beta$  faze.<sup>9,14,15</sup>

Ti-10V-2Fe-3Al, Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn i Ti-15Mo-3Al-2.7Nb-0.25Si su komercijalne beta legure velike čvrstoće (od 1380 MPa) koje su, unatoč visokoj čvrstoći, otporne na napetosnu koroziju. Legura Ti-10V-2Fe-3Al ima izvrsnu dinamičku izdržljivost i visoku žilavost te umjerenu otpornost prema rastu napuklina, dok je Ti-15Mo-3Al-2.7Nb-0.25Si legura specijalno razvijena za izradu metalnih matrica kompozita za visoke temperature (otporna je na oksidaciju do 650 °C).<sup>15</sup>

- **Alfa + beta legure**

Dvofazne  $\alpha+\beta$  legure predstavljaju kompromis između monofaznih  $\alpha$  i  $\beta$  legura i glavni su dio proizvodnje titanijevih legura. Sadrže dovoljnu količinu  $\beta$  stabilizatora da prošire  $\alpha+\beta$  područje do sobne temperature, a svojstva im ovise o udjelima  $\alpha$  i  $\beta$  faza. Općenito se koriste u primjenama koje zahtijevaju veću čvrstoću, dobru žilavost, dobro ponašanje pri umoru i odličnu otpornost na koroziju (za izradu lopatica parnih turbina, posuda pod tlakom, dijelova mlaznih motora, plinskih i kemijskih pumpi, lopatica i



diskova zrakoplovnih turbina, kućišta raketnih motora, hidrauličnih cijevi zrakoplova i brodskih komponenata).<sup>14</sup>

Najvažnija komercijalna  $\alpha+\beta$  legura je Ti-6Al-4V koja se proizvodi u količini jednakoj svim ostalim titanijevim materijalima uključujući i čisti titanij. Legura je razvijena 50-ih godina prošlog stoljeća, a kemijski sastav joj je naveden u tablici 1.4.<sup>20</sup>

Ima izvrsna mehanička svojstva i dobru obradivost. Iz navedenih razloga Ti-6Al-4V predstavlja standardnu leguru s kojom se uspoređuju sve ostale legure titanija. Upotrebljava se u izradi dijelova (lopatica i diskova) plinskih turbina mlaznih motora, elementa okvira zrakoplova te ima značajnu primjenu u medicini za izradu implanata.<sup>15</sup>

**Tablica 1.4.** Kemijski sastav Ti-6Al-4V legure (u masenim %)<sup>20</sup>

Sadržaj	Element								
	V	Al	Fe	O	C	N	H	Y	Ti
<b>Min.</b>	3.5	5.5	--	--	--	--	--	--	--
<b>Max.</b>	4.5	6.75	0.3	0.2	0.08	0.05	0.015	0.005	Ostatak

Svojstva Ti-6Al-4V legure mogu se dodatno poboljšati toplinskom obradom na jedan od sljedećih načina:<sup>15</sup>

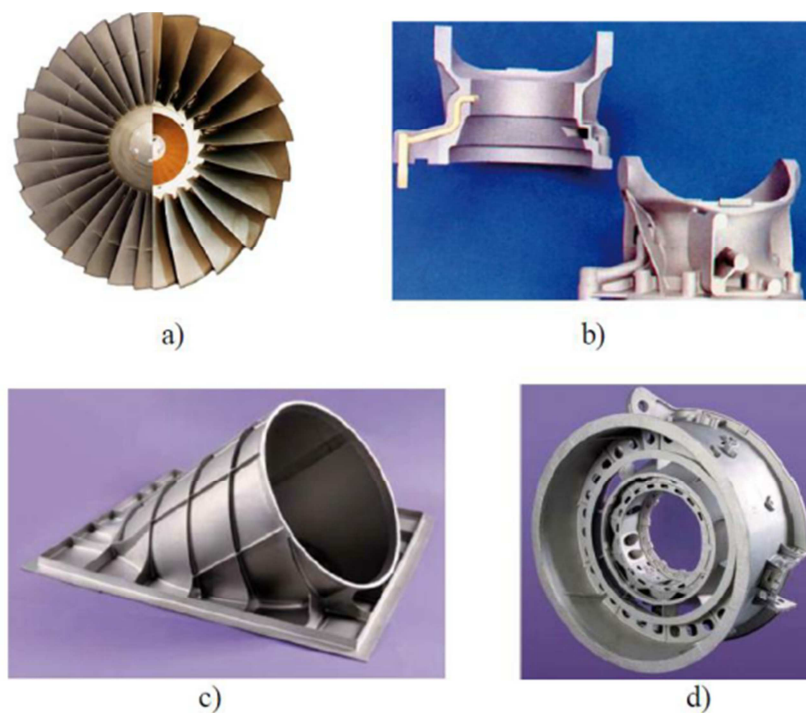
- meko žarenje – čime se postiže vlačna čvrstoća od  $\approx 900$  MPa, dobra otpornost na umor, osrednja lomna žilavost i umjerena brzina rasta napukline (ovaj tip toplinske obrade se najčešće koristi),
- rekristalizacijsko žarenje – upotrebljava se za izradu dijelova koji zahtijevaju pojačanu otpornost od oštećenja (ovim postupkom neznatno se smanjuje čvrstoća i dinamička izdržljivost, a poboljšava lomna žilavost i usporava brzina rasta napukline),
- betatizacijsko žarenje – primjenjuje se u slučaju kada je potrebno maksimalno povećati lomnu žilavost i usporiti rast napukline (ovo žarenje značajno snižava vrijednost dinamičke izdržljivosti),
- rastopno žarenje i dozrijevanje – ovaj postupak osigurava maksimalnu čvrstoću tako da se koristi za dijelove koji zahtijevaju vlačnu čvrstoću  $\geq 1100$  MPa.

## 1.5. Upotreba titanija i njegovih legura

Zbog dobrih mehaničkih i kemijskih svojstava (velike čvrstoće i tvrdoće, male gustoće, velike otpornosti na koroziju te kompatibilnosti s novim kompozitnim materijalima) titanij i njegove legure postali su tehnički superiorni konstrukcijski materijali. Nažalost, glavni nedostatak im je visoka cijena (10 - 20 puta viša u odnosu na aluminij) i, nešto manje, što nisu pogodne za visokotemperaturne namjene. Zbog svega navedenog najviše se koriste (do 99 %) u zrakoplovnoj i automobilskoj industriji, u arhitekturi te u medicini. Osim navedenog, koriste se za izradu lopatica kompresora i dijelova mlaznih motora, autoklava i izmjenjivača topline. Zbog otpornosti na djelovanje morske vode sve se više primjenjuju u brodogradnji, prvenstveno za vojne brodove i podmornice.<sup>8</sup>

Kod niskih temperatura (sobna temperatura) na površini titanija formira se tanki oksidni sloj, slično kao kod Al i Mg. Ovaj sloj daje titaniju odličnu korozijsku otpornost na slane i kisele medije. Male vrijednosti koeficijenta linearnog istezanja i koeficijenta toplinske vodljivosti imaju za posljedicu relativno male zaostale deformacije nakon zavarivanja, što dodatno povećava mogućnost njegove primjene.<sup>8</sup>

Slike 1.4-1.8 prikazuju neke primjere primjene titanijevih legura.



**Slika 1.4.** Primjeri primjene legura titanija: a) lopatice ventilatora, b) precizno lijevani dijelovi helikoptera, c) precizno lijevana ispušna cijev, d) precizno lijevano kućište ventilatora plinske turbine<sup>15</sup>



a)



b)

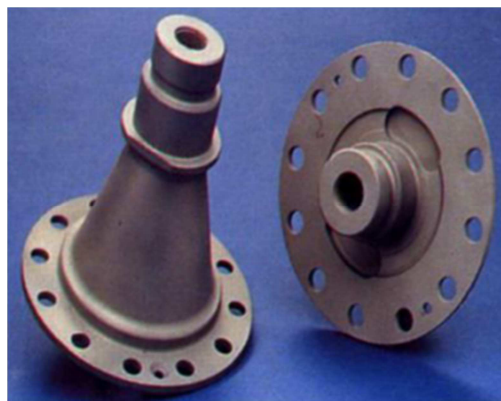
**Slika 1.5.** Primjeri primjene legura titanija u zrakoplovnoj industriji: a) Airbus A380 (u konstrukciji ima ugrađeno 146 t legura titanija), b) Blackbird SR-71 (prvi avion u cijelosti načinjen od legura titanija)<sup>8</sup>



a)



b)



c)

**Slika 1.6.** Primjeri primjene legura titanija u automobilskoj industriji: a) usisni sustav, b) ispušni sustav, c) dijelovi vozila izrađeni od titanija<sup>15</sup>



Slika 1.7. Primjeri primjene legura titanija u brodogradnji, podmornica s trupom od legure titanija<sup>15</sup>



a)

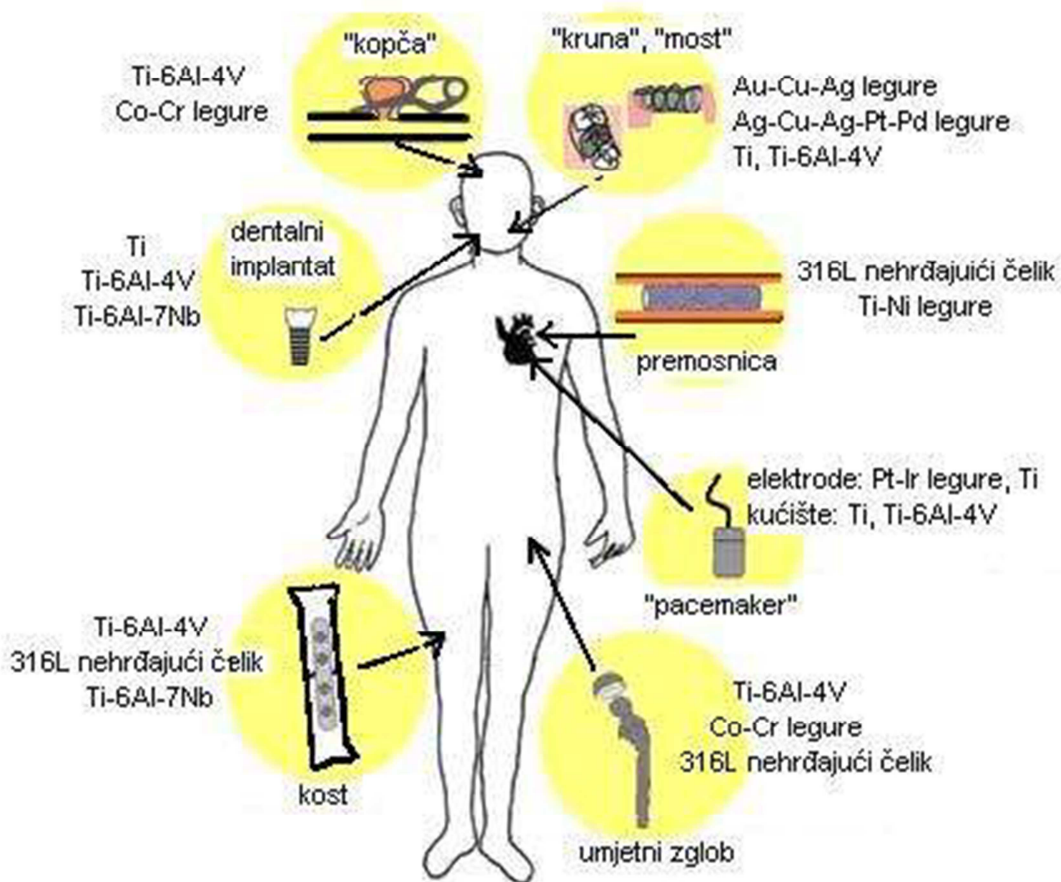


b)

Slika 1.8. Primjeri primjene legura titanija u arhitekturi: a) Guggenheim Museum u Bilbao-u, b) Muzej znanosti i IMAX centar u Glasgow-u<sup>15</sup>

### 1.5.1. Upotreba titanija i njegovih legura u medicini

Biometalni ili biokompatibilni metalni materijali su materijali koji se primjenjuju u kontaktu sa stanicama, tkivima ili tjelesnim tekućinama ljudskog organizma. Koriste se za nadogradnju ili zamjenu strukturnih komponenti ljudskog organizma kako bi se nadomjestila oštećenja do kojih dolazi zbog bolesti, starenja ili nesretnih slučajeva te poboljšala kvaliteta i dugovječnost ljudskog života.<sup>1,2,14</sup> Obzirom na izvrsna mehanička svojstva i dobru električnu provodnost, biomaterijali se koriste u različitim dijelovima ljudskog tijela kao umjetni zalisci u srcu, stentovi u krvnim žilama, zamjenski implantati u ramenima, koljenima, kukovima, laktovima, ušima i zubnim strukturama. Također se koriste kao srčani simulatori i za rekonstrukciju urinarnog i probavnog trakta. Među svima njima, najviše je implantata za oporavak ozljeda kralježnice, kukova i koljena.<sup>1,2,14</sup> Na slici 1.9 prikazani su implantati izrađeni od metalnih biomaterijala.<sup>14</sup>



Slika 1.9. Implantati izrađeni od metalnih biomaterijala<sup>14</sup>

Kako bi se zadovoljili zahtjevi za dužim ljudskim životom i implantacijom kod bolesnika, razvoj novih metalnih legura za biomedicinske primjene ima za cilj osigurati konstrukcijske materijale s izvrsnom kemijskom, biološkom i mehaničkom biokompatibilnošću. U posljednje vrijeme razvoj titanijevih legura koje sadrže biokompatibilne elemente kao što su Zn, V, Mo, Nb postaja jedan od značajnih inženjerskih izazova, zbog njihovih izvrsnih svojstava, prvenstveno niskog modula elastičnosti, velike otpornosti na koroziju te izvrsne biokompatibilnosti.<sup>1-6</sup>

U normalnim uvjetima, tjelesne tekućine su 0.9 %-tne otopine soli koje sadrže aminokiseline i proteine (npr. to su tkivne tekućine, limfa i krv, koje sadrže i krute komponente, poput lutajućih stanica (leukocita i makrofaga) i krvnih stanica (trombocita, eritrocita i limfocita)). U normalnim uvjetima pH vrijednost tjelesnih tekućina je 7, a temperatura 37 °C. Zbog upalnih procesa i ozljedom pH može pasti ispod 5, temperatura narasti do 42 °C. Opisana biološka okolina ljudskog tijela izrazito je korozivna za metalne materijale.<sup>15</sup> Nadalje, ljudi uglavnom prohodaju nekoliko tisuća koraka dnevno. Zbog toga, kirurški ugrađeni umjetni kuk, koljeno, fiksatori kralježnice i pločice za fiksaciju kostiju podnose izrazito promjenjiva opterećenja.<sup>1,2,15</sup>

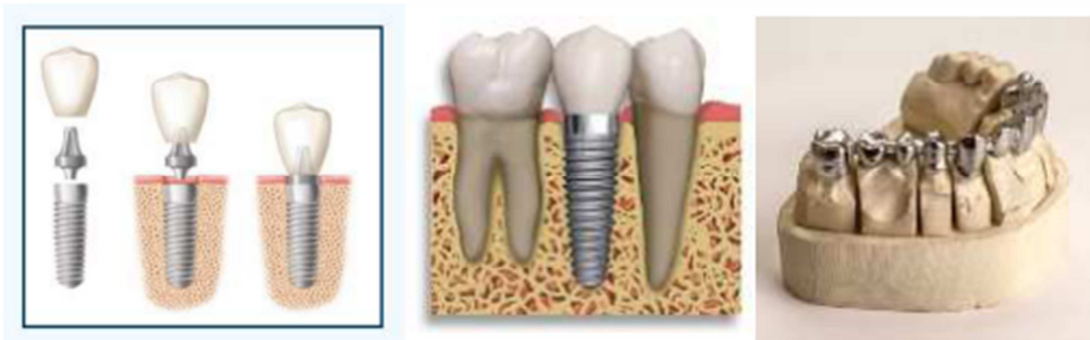
Tarna korozija uzrokuje trošenje metalnih implantata što dovodi do otpuštanja metalnih iona, spojeva i produkata u ljudsko tijelo. Otpuštanje ovih produkata u tkivo koje okružuje implantat može izazvati oštećenja lokalnog tkiva zahvaćenog organa.<sup>2,15</sup>

Zbog svega navedenog, biokompatibilni materijali moraju zadovoljiti sljedeće zahtjeve:

1. netoksičnost (s obzirom na oslobađanje metalnih iona i drugih produkata, koji mogu utjecati na pojavu raznih bolesti),
2. veliku otpornost prema koroziji (njihova korozija povezana je s toksičnošću i izdržljivošću materijala implantiranog u ljudski organizam),
3. izdržljivost (tijekom svog radnog vijeka u organizmu moraju funkcionirati bez oštećenja, što podrazumijeva njihovu izvrsnu čvrstoću pri koroziji i trenju te minimalno otpuštanje čestica pri trenju i trošenju),
4. čvrstoću i žilavost (zbog ograničenih dimenzija, implantati moraju biti što lakši, a vrijednosti čvrstoće i žilavosti im moraju biti dovoljno visoke),
5. nisku vrijednosti modula elastičnosti (što sličniju modulu elastičnosti ljudskih kostiju (4 - 40 GPa)),
6. biokompatibilnost (mora postojati izraziti afinitet stanica ljudskog tkiva prema površini biomaterijala).<sup>1,2,14,15</sup>

Zadnjih 40-ak godina, u biomedicinskom inženjerstvu uglavnom se koristi komercijalno čisti titanij i Ti-6Al-4V legura. Navedeni materijali se prvenstveno upotrebljavaju u dentalnoj medicini za izradu dentalnih implantata te u ortopediji za proteze.<sup>14,15</sup>

U dentalnoj medicini, od titanija se izrađuju krunice, mostovi, kombinirani fiksno-mobilni radovi te implantati, slika 1.10.



**Slika 1.10.** Dentalni implatanti od legura titanija<sup>15</sup>

Kao što je rečeno, implantati često moraju podnositi značajna mehanička opterećenja. Zbog izvrsnog omjera čvrstoće, mase i ponašanja pri zamoru te zbog relativno niskog modula elastičnosti, legure titanija su sve češći izbor za izradu ortopedskih pomagala. Tradicionalno se koriste kao implantati za zamjenu kuka, zglobova koljena te za pločice i vijke za fiksaciju kralježnice i kostiju, slika 1.11.



**Slika 1.11.** Ortopedska pomagala – dijelovi umjetnog kuka izrađeni od legura titanija<sup>15</sup>

## 1.6. Simulirane fiziološke otopine

Umjetno napravljene tjelesne tekućine (simulirane fiziološke otopine) su jedni od najčešćih korištenih medija u biomedicinskom inženjerstvu. Pomoću njih se ispituju razni uređaji, poput bioanalitičkih biosenzora, katetera, implantata te procjenjuju bioanalitički protokoli. Ovi su mediji svojim sintetičkim sastavom ekvivalenti tekućinama ljudskog tijela. Od posebnog interesa su: mokraća, intersticijska tekućina, slina i krvna plazma.<sup>21</sup>

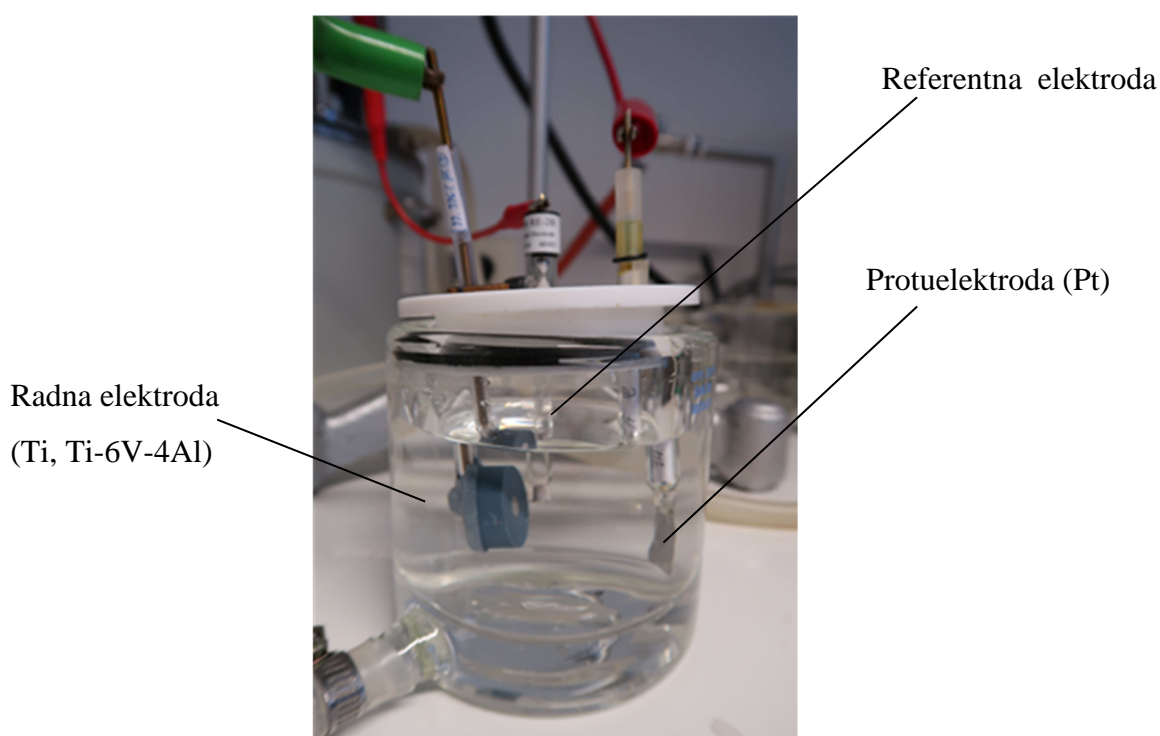
- Umjetna mokraća je tekućina koja simulira prirodni urin. Urin je izlučeni produkt bubrega koji se akumulira putem mokraćovoda u mjehuru. Sastoji se od vode, uree, kreatina, amonijaka, urobilina, ugljičnog dioksida sa solima poput klorida, kalija i natrija.
- Umjetna intersticijska tekućina simulira tekućinu koja okružuje stanice tijela. Sadrži otpadne tvari iz staničnog metabolizma kao i hranjive tvari iz kapilara. Sastav umjetne intersticijske tekućine uključuje kalcij, magnezij, kalij, soli, glukozu. Najčešće korištene umjetne intersticijske tekućina su Ringerova otopina (poznata kao Hartmannova otopina), Tyrodova otopina te otopina slanog fosfatnog pufera.
- Umjetna slina simulira tekućinu u ustima. Sadrži enzime, vodu, elektrolite, sluz, krvne stanice. Sastoji se od mucina, ortofosfata, kalcija, vode te enzima.
- Umjetna krvna plazma oponaša plazmu, koja tvori najveći dio krvi. To je žuta tekućina koja sadrži vodu, proteine i soli.



## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. Elektrokemijski reaktor

Mjerenja su izvedena u standardnom staklenom reaktoru napunjenim otopinom elektrolita (slika 2.1). U elektrolit su bile uronjene radna elektroda, protuelektroda i referentna elektroda, koje su tijekom mjerenja imale isti položaj. Dupla stijenka reaktora omogućavala je termostatiranje otopine.



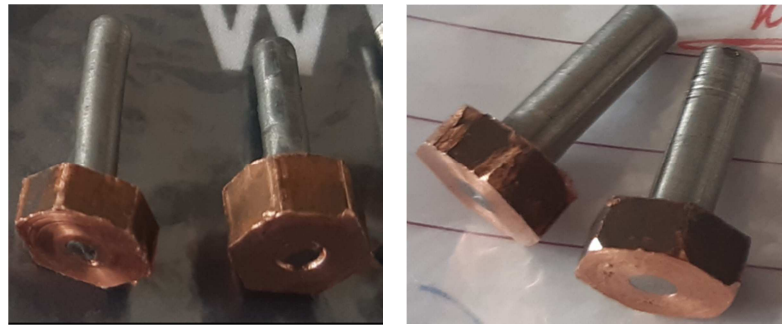
Slika 2.1. Elektrokemijski reaktor.

#### Radna elektroda

Ispitivanja su provedena na uzorcima titanija čistoće 99.6 % te leguri titanija s 6 % vanadija i 4 % aluminijs (Ti-6V-4Al). Navedeni uzorci proizvođači su firme GoodFellow Cambridge Ltd. (UK). Oba uzorka dostavljena su u obliku šipke dužine 20 cm. Šipka Ti je imala promjer 0.4 cm, dok je promjer šipke od Ti-6V-4Al legure iznosio 0.5 cm.

Od originalnih uzoraka Ti i legure Ti-6V-4Al odrezana su po dva komada duljine 1.5 cm te su izrađene po dvije elektrode valjkastog oblika. Kontakt na svakoj elektrodi je

ostvaren strojnim utiskivanjem valjkastog uzoraka u bakreni kalup (slika 2.2), nakon čega je kalup lemljenjem spojen na izoliranu bakrenu žicu. Elektrode su potom sa svih strana, osim jedne, zaštićene epoksi smolom. Baze Ti valjka (površine  $0.125 \text{ cm}^2$ ) i valjka Ti-6V-4Al legure (površine  $0.196 \text{ cm}^2$ ) služile su kao radne površine te su bile u kontaktu s otopinom elektrolita.



a)

b)

**Slika 2.2.** Kontakt na uzorcima a) Ti i b) Ti-6V-4Al legure

Radna površina ispitivanih elektroda je prije svakog mjerenja mehanički i kemijski obrađivana. Mehanička obrada provedena je uz vodeno brušenje i poliranje, pri čemu je površina elektrode sukcesivno brušena brusnim papirima različite finoće od P180 do P2500, nakon čega je slijedilo poliranje površine elektrode suspenzijom aluminijevog(III) oksida česticama finoće  $0.3 \mu\text{m}$  (Presi, Francuska). Kompletna mehanička obrada je provedena na uređaju za brušenje i poliranje Metkon Forcipol 1V (slika 2.3). Pri kemijskoj obradi Ti i Ti-6V-4Al elektrode su ultrazvučno odmašćene u etanolu kroz vrijeme od 5 minuta te ispirane u deioniziranoj vodi.



**Slika 2.3.** Priprema radne površine Ti i Ti-6V-4Al legure na uređaju Metkon Forcipol 1V

### Protuelektroda i referentna elektroda

Pri mjerenju je korištena protuelektroda izrađena od platinskog lima, koja je u reaktor postavljena nasuprot radnoj elektrodi čime je postignuto simetrično električno polje. Zasićena kalomel elektroda (ZKE) upotrijebljena je kao referentna elektroda. Iznosi potencijala navedeni u radu odnose se na ZKE elektrodu.

### Otopina elektrolita

Elektrokemijsko ponašanje Ti i Ti-6V-4Al legure (pasivacija i korozija) ispitano je u slanoj otopini fosfatnog pufera (PBS), pH = 7.4. Sastav najčešće korištene PBS otopine naveden je u tablici 2.1.<sup>22</sup>

**Tablica 2.1.** Sastav najčešće korištene otopine slanog fosfatnog pufera (PBS)<sup>22</sup>

Sol	Koncentracija / mmol L <sup>-1</sup>	Koncentracija / g L <sup>-1</sup>
NaCl	137	8.0
KCl	2.7	0.2
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	10	1.42
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1.8	0.24

Otopina PBS-a pripravljena je otapanjem izvaganih masa krutih soli (NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> i KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) u ioniziranoj vodi, a pH vrijednost je podešena na 7.4. Korištene soli bile su čistoće p.a. Sva mjerenja su provedena na temperaturi od 37 °C.

### 2.2. Aparatura

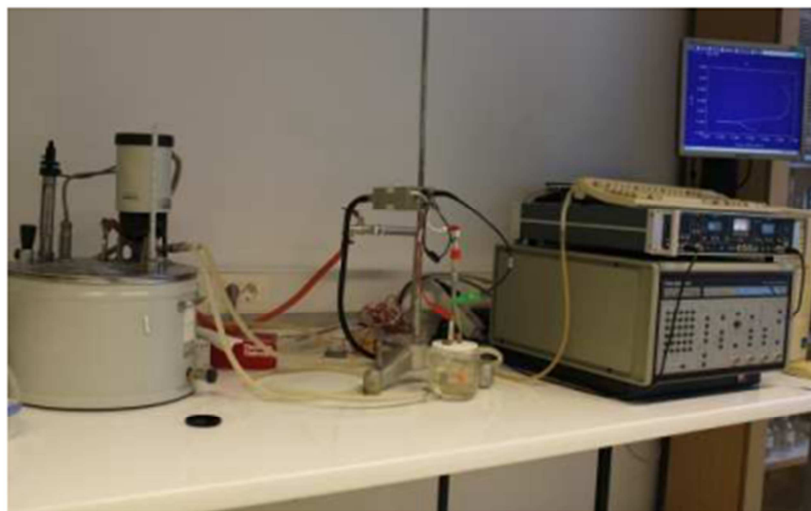
Pri ispitivanju elektrokemijskog ponašanja Ti i Ti-6V-4Al legure u PBS otopini (37 °C) korištena je aparatura sastavljena od:

- elektrokemijskog reaktora,
- potenciostata/galvanostata EG&G PAR model 273A,
- fazno osjetljivo pojačala (analizator frekvencija) EG&G PAR M 5210,
- termostatske kupelji.

Potenciostat/galvanostat posjeduje mikroprocesor koji omogućava punu potenciostatsku i galvanostatsku kontrolu potencijala (do  $\pm 10$  V) i struje (do  $\pm 2$  A).

„Lock-in“ pojačalo je posebni tip izmjeničnog voltmetra koji omogućava mjerenje amplitude niskog nivoa signala. On također posjeduje vlastiti mikroprocesor za upravljanje i nadgledanje oscilatora u području frekvencija od 120 kHz do 0.5 Hz te kontrolu amplitude u rasponu od 0.1 mV do 3 V. Maksimalna mjerljiva impedancija ovog modela iznosi 100 M $\Omega$ .

Mjerenje kao i pohranjivanje podataka, rađeno je pomoću odgovarajućih programa dobivenih uz aparaturu putem računala (PAR M352/252 Corrosion Analysis Software za polarizacijska mjerenja te PAR M398 Electrochemical Impedance Software za impedancijska mjerenja). Aparatura za provođenje elektrokemijskih mjerenja prikazana je na slici 2.4.



**Slika 2.4.** Aparatura za provedbu elektrokemijskih mjerenja

### 2.3. Metode mjerenja

- Promjena potencijala otvorenog strujnog kruga (*eng.* open circuit potential,  $E_{OC}$ ) Ti i Ti-6V-4Al legure u otopini PBS-a promatrana je kroz vremenski period od 60 minuta. Svaki pojedini uzorak je nakon pripreme postavljen u elektrokemijski reaktor, a vrijednosti potencijal su očitavane svakih 30 sekundi.
- Nakon mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga, u istoj otopini provedeno je mjerenje linearne polarizacije u svrhu određivanja polarizacijskog otpora.

Mjerenje je izvedeno u području potencijala  $\pm 20$  mV oko  $E_{OC}$ -a uz brzinu promjene potencijala od  $0.2 \text{ mV s}^{-1}$ .

- Potenciodinamičkom polarizacijskom metodom izravno su određeni korozijski parametri, kao što su korozijski potencijal,  $E_{kor}$ , korozijska struja,  $i_{kor}$ , potencijal pasivacije,  $E_p$  i struja pasivacije,  $i_p$ . Polarizacijska mjerenja provedena su nakon 60 minutne stabilizacije elektrode na  $E_{OC}$ -u u području potencijala od  $-0.4 \text{ V}$  vs. OCP do  $2.5 \text{ V}$  uz brzinu promjene potencijala od  $2 \text{ mV s}^{-1}$ .
- Metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije ispitan je utjecaj vremena stabilizacije na električna svojstva granice faza ispitivani uzorak (Ti, Ti-6V-4Al legura)/PBS otopina (pH = 7.4; T = 37 °C). U tu svrhu elektroda je stabilizirana na potencijalu otvorenog strujnog kruga te su svakog dana, kroz vremenski period od 14 dana, snimani impedancijski spektri. Mjerenja su provedena u području frekvencija od 50 kHz do 30 mHz uz amplitudu izmjeničnog signala od 10 mV. Rezultati mjerenja prikazani su u Nyquist i Bode kompleksnim ravninama te su opisani ekvivalentnim električnim krugom. Usklađivanje dobivenih rezultata s ekvivalentnim krugom obavljeno je pomoću kompjuterskog programa EQUIVCT, pri čemu su određeni iznosi pojedinih elementa u ekvivalentnom krugu.
- Po završetku potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja elektrode su isprane deioniziranom vodom, osušene u eksikatoru te im je površina ispitana optičkim mikroskopom MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co. (slika 2.5), uz uvećanje od 200 puta, dok je detaljna analiza stanja površine napravljena pretražnim elektronskim mikroskopom Quattro ESEM (slika 2.6) koji se nalazi se na Zavodu za materijale i metalurgiju Prirodoslovno tehničkog fakulteta Sveučilišta u Ljubljani. Također je napravljena i EDS analiza površine kako bi se ustanovi udio pojedinih elemenata na površini.



**Slika 2.5.** Optički mikroskop MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co.

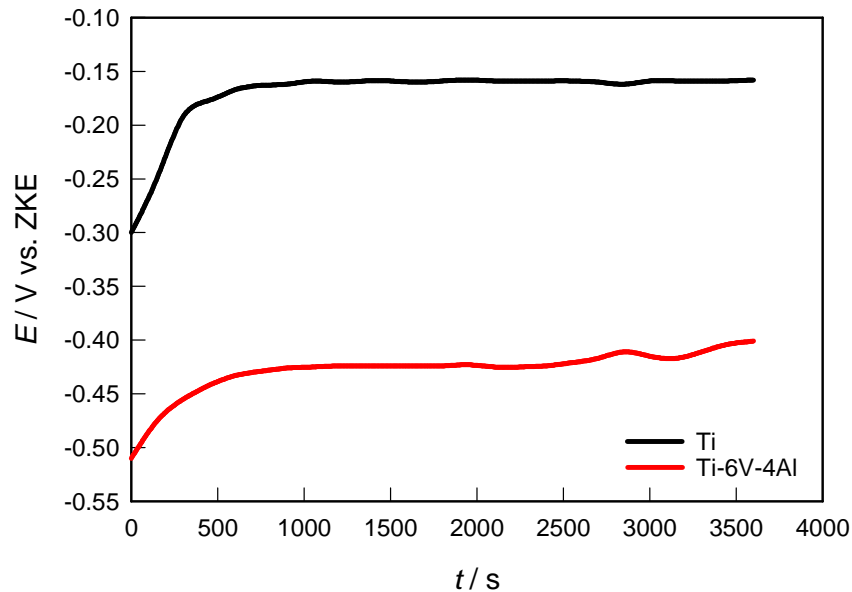


**Slika 2.6.** Pretražni elektronski mikroskop Quattro ESEM firme Thermo Fisher Scientific

### 3. REZULTATI

#### 3.1. Potencijal otvorenog strujnog kruga ( $E_{OC}$ )

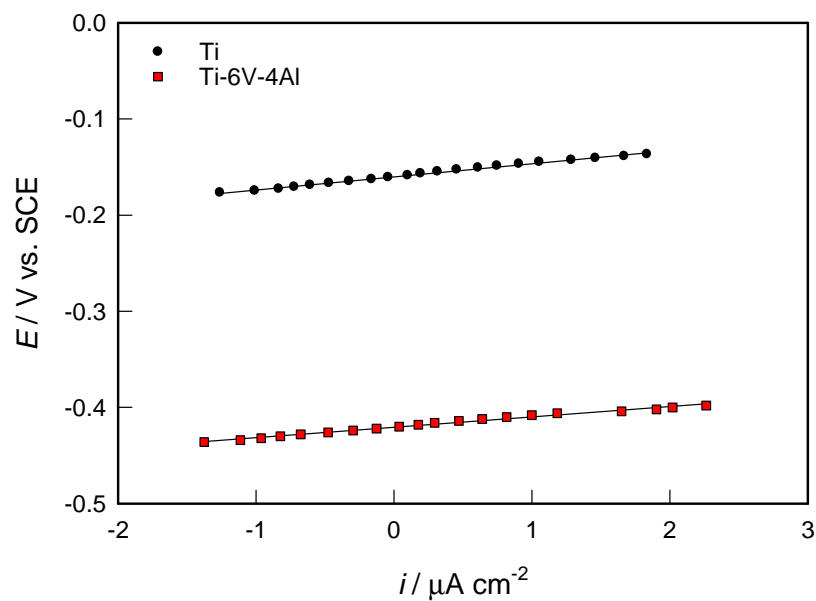
Na slici 3.1 prikazana je vremenska promjena potencijala otvorenog strujnog kruga Ti i Ti-6V-4Al legure u PBS otopini.



Slika 3.1. Promjena potencijala otvorenog strujnog kruga ispitivanih uzoraka u PBS otopini ( $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

#### 3.2. Metoda linearne polarizacije

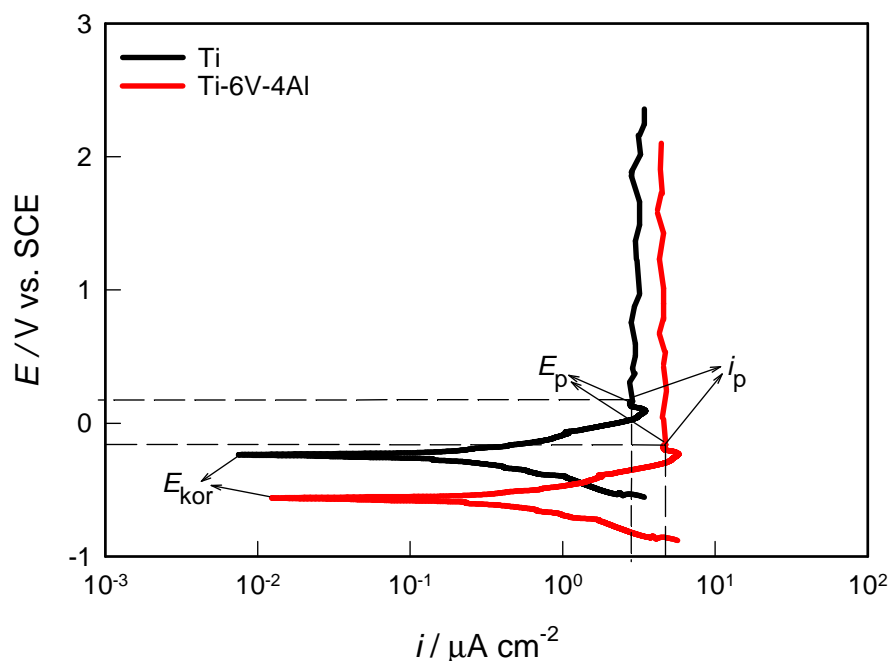
Slika 3.2 prikazuje rezultate mjerenja metodom linearne polarizacije za Ti i Ti-6V-4Al leguru u PBS otopini.



Slika 3.2. Linearni dijelovi polarizacijskih za Ti i Ti-6V-4Al leguru u PBS otopini ( $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

### 3.3. Potenciodinamička polarizacijska metoda

Na slici 3.3 prikazane su potenciodinamičke polarizacijske krivulje snimljene na Ti i Ti-6V-4Al leguri u PBS otopini. Mjerenja su provedena nakon 60 minutne stabilizacije ispitivanih uzoraka na potencijalu otvorenog strujnog kruga.



**Slika 3.3.** Potenciodinamičke polarizacijske krivulje ispitivanih uzoraka u PBS otopini ( $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Analizom rezultata polarizacijskih mjerenja određeni su korozivni potencijal ( $E_{kor}$ ), korozivna struja ( $i_{kor}$ ), potencijal pasivacije ( $E_p$ ), struja pasivacije ( $i_p$ ) i polarizacijski otpor ( $R_p$ ), a dobivene vrijednosti za ispitivane uzorke dani su u tablici 3.1.

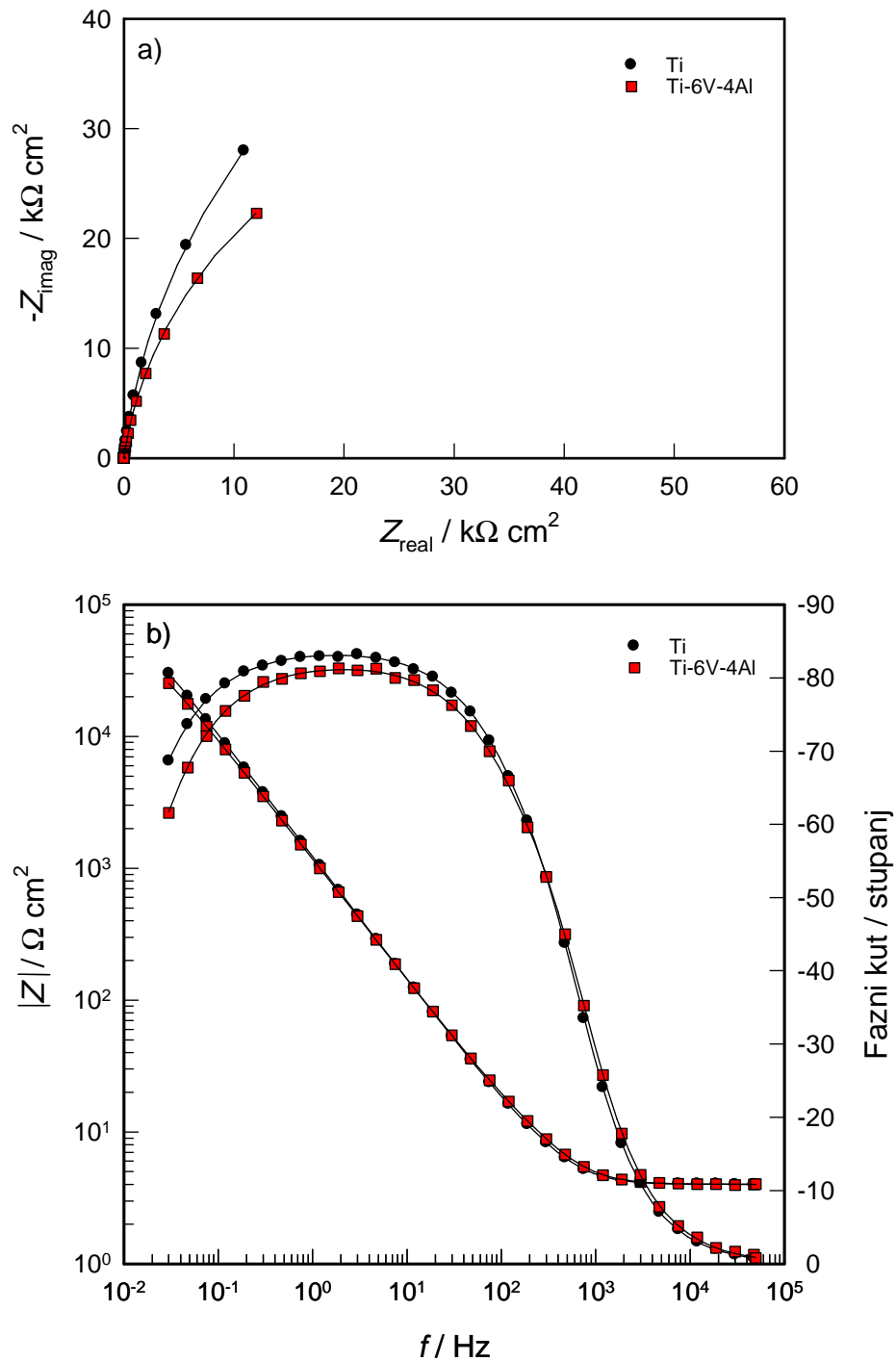
**Tablica 3.1.** Korozivni parametri ispitivanih uzoraka u PBS otopini

uzorak	$E_{kor} / \text{V}$	$i_{kor} / \mu\text{A cm}^{-2}$	$E_p / \text{V}$	$i_p / \mu\text{A cm}^{-2}$	$R_p / \text{k}\Omega \text{cm}^2$
<b>Ti</b>	-0.244	0.23	0.151	2.86	121.10
<b>Ti-6V-4Al</b>	-0.569	0.36	-0.148	4.12	101.22



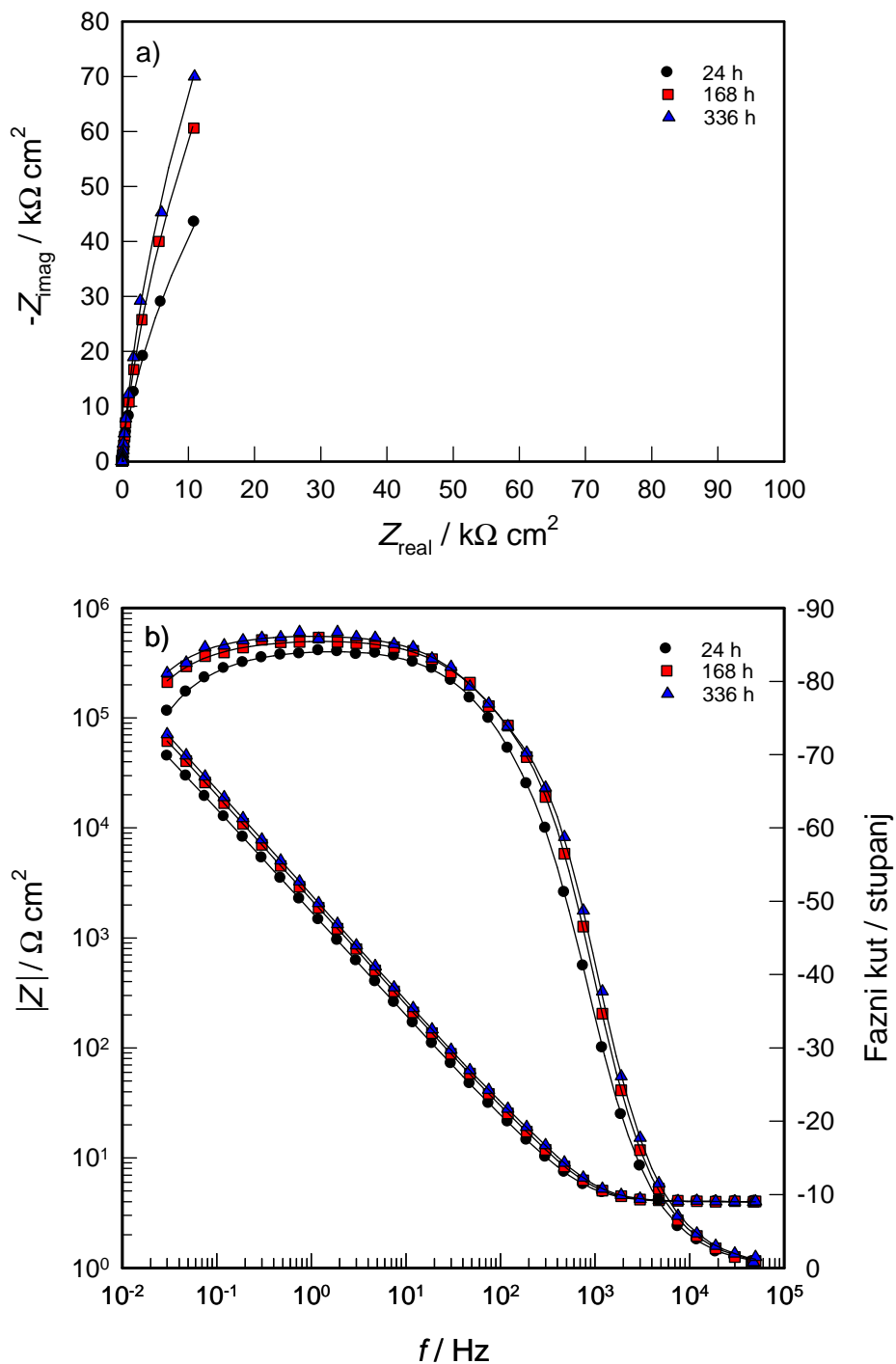
### 3.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Slika 3.4 prikazuje impedancijske spektre ispitivanih uzoraka (Ti i Ti-6V-4Al legure) u PBS otopini. Spektri su snimljeni nakon 60 minutne stabilizacije u PBS otopini na  $E_{OC}$ -u, a dobiveni rezultati prikazani su u Nyquist i Bode kompleksnim ravninama.



Slika 3.4. a) Nyquistovi i b) Bodeovi dijagrami ispitivanih uzoraka snimljeni na  $E_{OC}$ -u nakon 60 minutne stabilizacije u PBS otopini ( $T = 37^\circ C$ )

Slike 3.5 i 3.6 prikazuju utjecaj vremena stabilizacije (do 336 h, odnosno 14 dana) ispitivanih uzoraka (Ti i Ti-6V-4Al legura) u PBS otopini na  $E_{OC}$ -u pri 37 °C na odziv u kompleksnim ravninama impedancije.



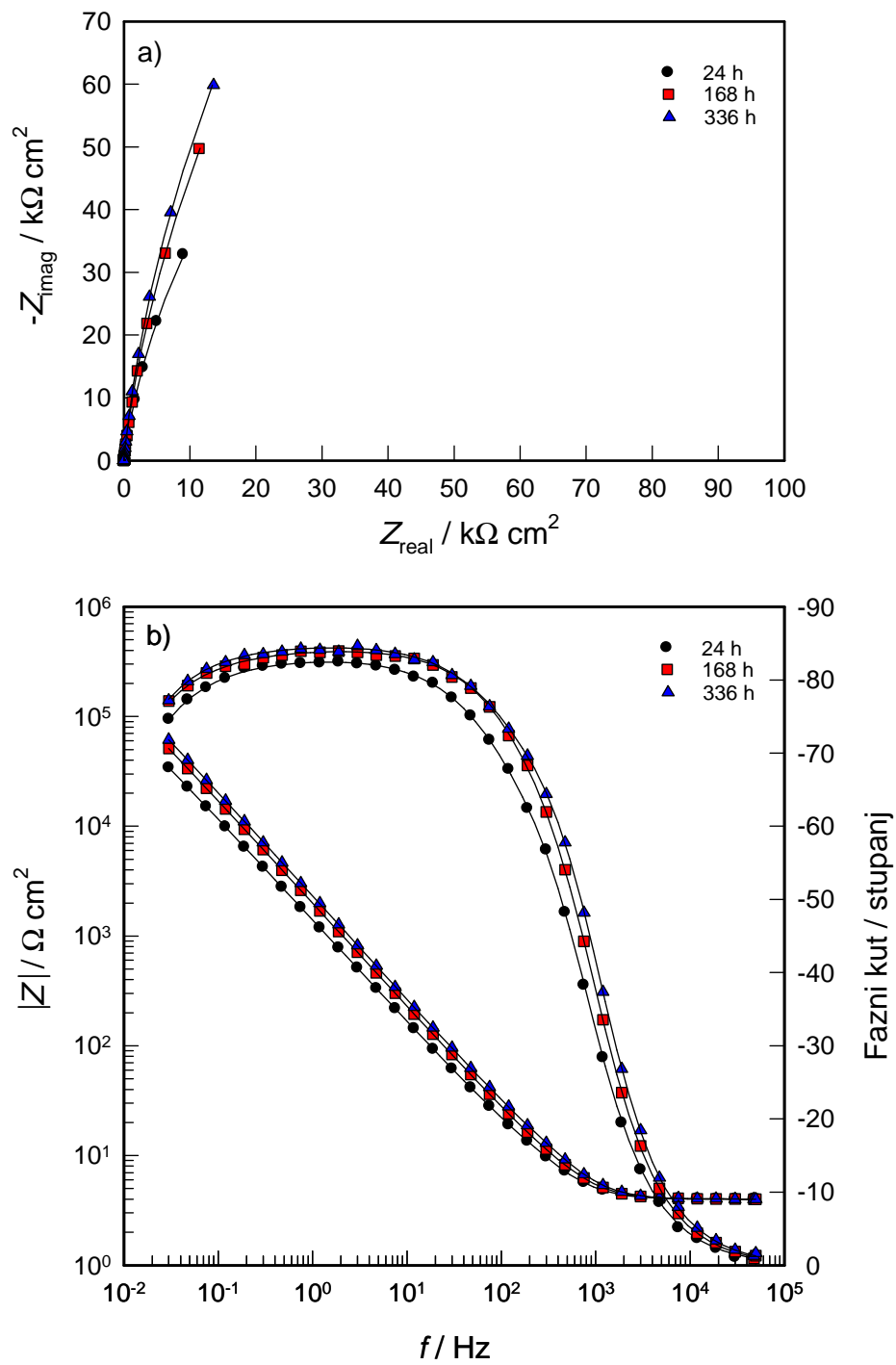
**Slika 3.5.** a) Nyquistovi i b) Bodeovi dijagrami snimljeni na elektrodi od Ti u PBS otopini kod različitih vremena stabilizacije na  $E_{OC}$ -u ( $T = 37$  °C)

Usklađivanjem mjerene frekvencijske ovisnosti impedancije s teorijskom funkcijom impedancije za predloženi ekvivalentni krug (slika 4.1b, u raspravi) određeni su parametri granice faza Ti/PBS otopina, a dobivene vrijednosti dane su u tablici 3.2.

**Tablica 3.2.** Rezultati impedancijskih mjerenja za elektrodu od Ti u PBS otopini kod različitih vremena stabilizacije na  $E_{OC}$ -u ( $T = 37\text{ °C}$ )

$t /$ h	$Q_p \times 10^6 /$ $\Omega^{-1} s^n cm^{-2}$	$n_b$	$R_p /$ $\Omega cm^2$	$Q_b \times 10^6 /$ $\Omega^{-1} s^n cm^{-2}$	$n_b$	$R_b /$ $k\Omega cm^2$
0	116.91	0.92	34.01	55.77	0.84	4.64
1	100.11	0.96	46.31	47.05	0.86	119.63
24	70.45	0.97	66.34	32.99	0.86	316.83
48	60.41	0.96	83.72	29.33	0.86	423.20
72	59.76	0.96	88.45	26.42	0.85	519.77
96	59.54	0.96	94.63	25.37	0.87	652.71
120	58.99	0.97	100.57	23.95	0.87	691.76
144	55.28	0.97	102.50	23.44	0.87	683.55
168	54.96	0.98	104.06	23.09	0.88	688.15
192	52.92	0.97	103.11	22.58	0.87	728.04
216	51.09	0.98	104.40	21.76	0.88	738.44
240	50.07	0.97	104.83	20.47	0.89	750.19
264	50.77	0.98	107.90	20.48	0.89	766.04
288	51.00	0.98	108.12	19.74	0.90	778.99
312	50.03	0.98	110.94	19.65	0.91	796.16
336	49.84	0.98	112.68	19.63	0.91	810.66

\* $R_{el} \approx 5\ \Omega\ cm^2$



**Slika 3.6.** a) Nyquistovi i b) Bodeovi dijagrami snimljeni na Ti-6V-4Al leguri u PBS otopini kod različitih vremena stabilizacije na  $E_{\text{OC}}$ -u ( $T = 37 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Korištenjem ekvivalentnog kruga prikazanog u raspravi (slika 4.1b) određeni su i parametri granice faza Ti-6V-4Al legura/PBS otopina, a dobivene vrijednosti navedene su u tablici 3.3.

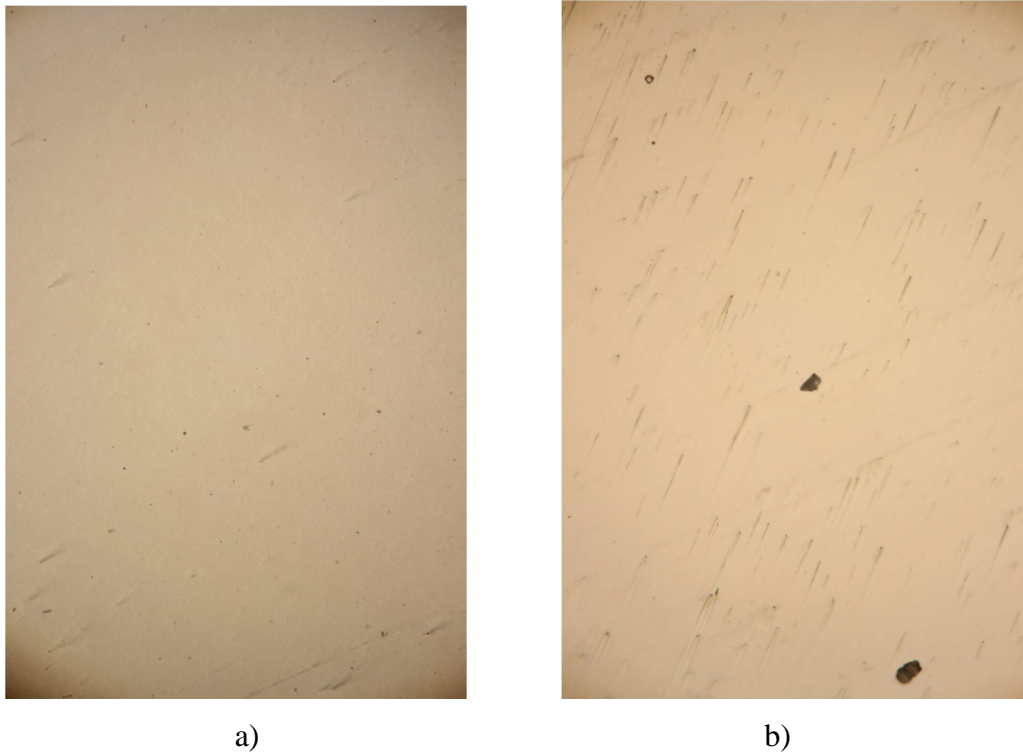
**Tablica 3.3.** Rezultati impedancijskih mjerenja za elektrodu od Ti-6V-4Al u PBS otopini kod različitih vremena stabilizacije na  $E_{OC}$ -u ( $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

$t /$ h	$Q_p \times 10^6 /$ $\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$	$n_b$	$R_p /$ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$Q_b \times 10^6 /$ $\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$	$n_b$	$R_b /$ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$
0	124.20	0.90	30.52	68.58	0.82	4.24
1	98.54	0.95	40.76	61.63	0.84	74.70
24	81.51	0.96	50.14	50.38	0.85	254.81
48	77.81	0.95	54.40	41.04	0.84	388.13
72	70.31	0.96	55.81	37.97	0.85	405.24
96	66.50	0.96	57.52	35.51	0.84	429.52
120	65.41	0.96	56.84	31.77	0.85	445.42
144	62.44	0.97	56.60	30.60	0.86	451.38
168	60.58	0.97	57.55	30.04	0.85	464.35
192	59.16	0.96	60.93	29.30	0.86	476.00
216	56.79	0.96	66.62	28.59	0.86	482.02
240	56.79	0.97	72.51	27.96	0.86	486.35
264	55.68	0.98	71.40	26.36	0.87	494.58
288	54.42	0.97	76.23	25.66	0.88	500.24
312	53.72	0.98	79.47	24.82	0.88	507.23
336	52.63	0.97	86.58	23.97	0.87	518.72

\* $R_{el} \approx 5 \Omega \text{ cm}^2$

### 3.5. Ispitivanja stanja površine uzoraka optičkim mikroskopom

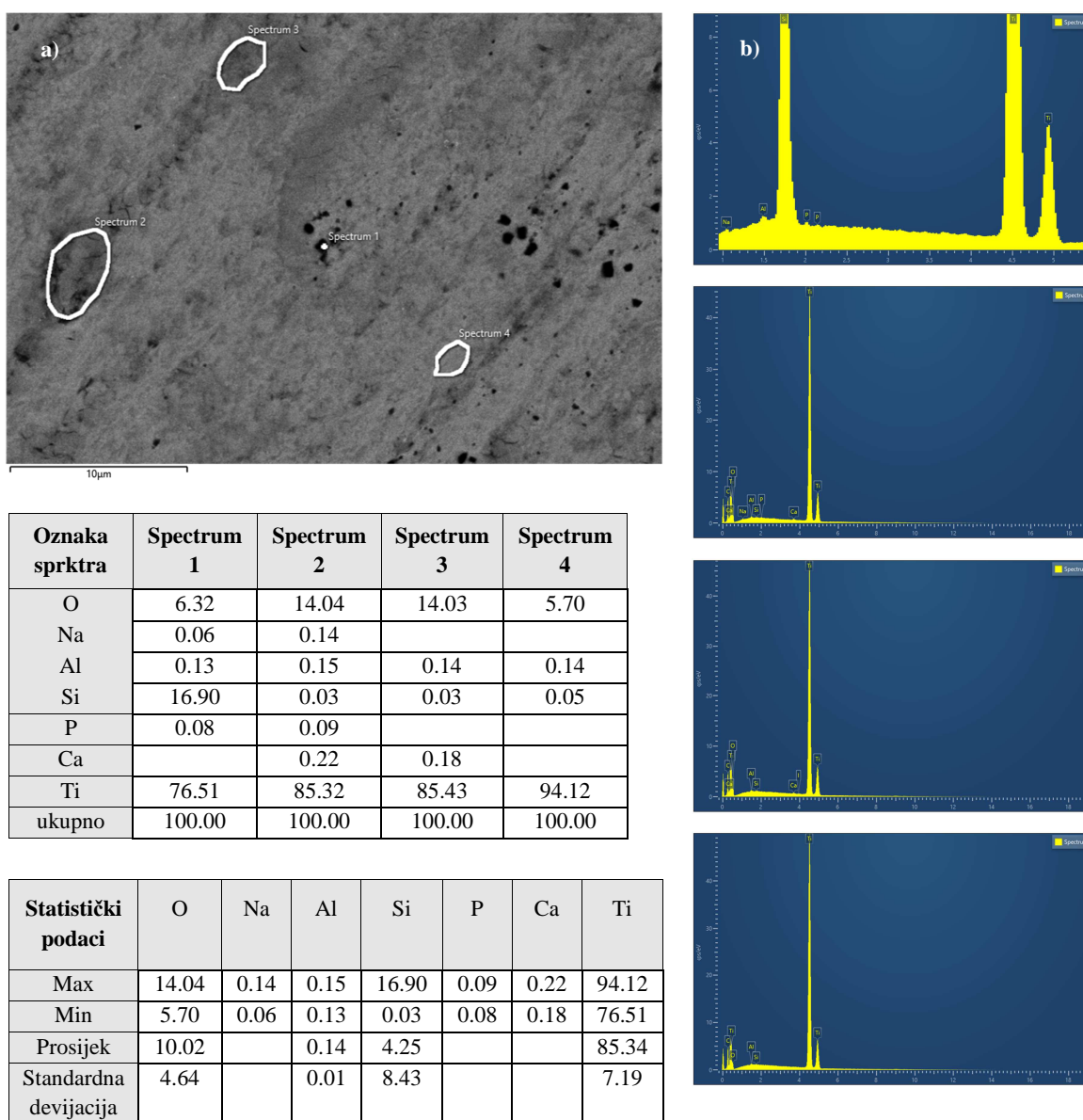
Nakon potenciodinamičkih mjerenja u PBS otopini, stanje površine Ti i Ti-6V-4Al legure ispitano je optičkim mikroskopom uz uvećanje od 200 puta, a dobiveni rezultati su prikazani na slici 3.7.



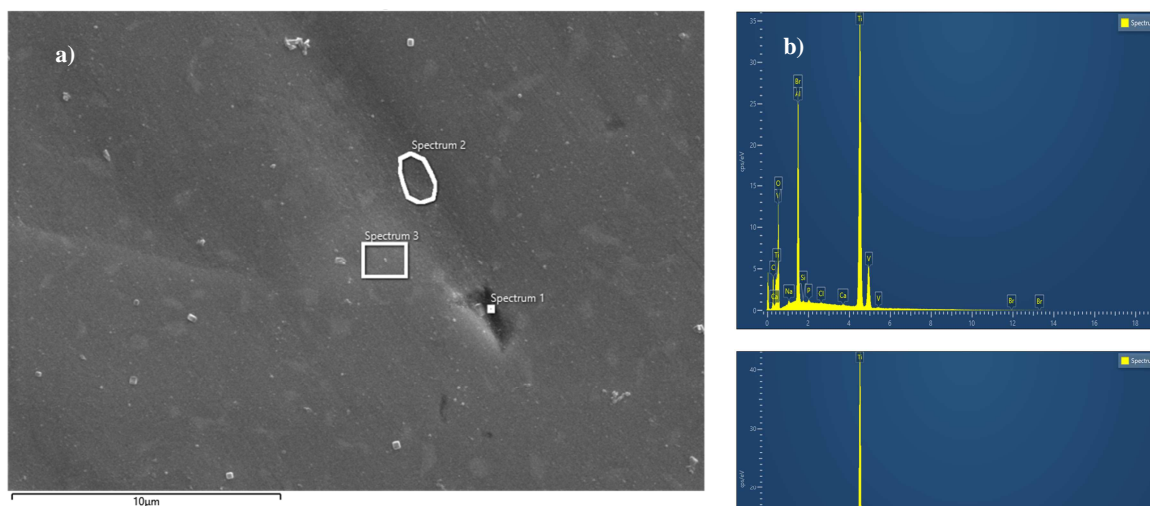
**Slika 3.7.** Mikroskopske snimke površine ispitivanih uzoraka nakon potenciodinamičkih mjerenja u PBS otopini pri 37 °C za a) Ti i b) Ti-6V-4Al

### 3.6. Ispitivanja stanja površine uzoraka SEM/EDS analizom

Nakon polarizacijskih mjerenja stanje površine Ti i Ti-6V-4Al uzoraka ispitano je pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM), dok je elementarni sastav površine na pojedinim pozicijama određen EDS analizom. Rezultati SEM/EDS analize prikazani su na slikama 3.8 i 3.9. Na slikama su označena mjesta u kojima je određen elementarni sastav, a dobiveni rezultati (za različite pozicije) su navedeni u odgovarajućim tablicama.



**Slika 3.8.** a) SEM snimka b) EDS analiza (pozicije 1-4) i c) elementarni sastav na različitim mjestima (pozicije 1-4) površine uzorka Ti nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja u PBS otopini



c)

Oznaka spektra	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3
O	28.46		
Na	0.26		
Al	10.33	5.09	6.87
Si	0.10		
P	0.17	0.05	0.01
Cl	0.07	0.02	
Ca	0.12		
Ti	56.43	85.93	89.27
V	1.93	6.65	3.85
Fe		0.66	
Br	2.13	1.60	
Ukupno	100.00	100.00	100.00

Statistički podaci	O	Na	Al	Si	P	Cl	Ca	Ti	V	Fe	Br
Max	28.46	0.26	10.33	0.10	0.17	0.07	0.12	89.27	6.65	0.66	2.13
Min	28.46	0.26	5.09	0.10	0.01	0.02	0.12	56.43	1.93	0.66	1.60
Prosijek			7.43		0.08			77.21	4.14		
Standardna devijacija			2.66		0.09			18.07	2.37		

**Slika 3.9.** a) SEM snimka b) EDS analiza (pozicije 1-3) i c) elementarni sastav na različitim mjestima (pozicije 1-3) površine Ti-6V-4Al legure nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja u PBS otopini



#### 4. RASPRAVA

Praćenjem vremenske promjene potencijala otvorenog strujnog kruga, primjenom polarizacijskih metoda te elektrokemijske impedancijske spektroskopije proučavano je ponašanje biokompatibilnih materijala Ti i Ti-6V-4Al legure u PBS otopini na 37 °C, tj. u simuliranoj fiziološkoj otopini u ljudskom tijelu.

Svrha ispitivanja je bila utvrditi fizikalno-kemijska i elektrokemijska svojstva oksidnih filmova i njihovu stabilnost u biološkoj sredini. Naime, dugotrajna stabilnost oksidnih filmova na Ti i legurama Ti ima odlučujuću ulogu pri korištenju ovih biokompatibilnih materijala za izradu različitih medicinskih i dentalnih implantata. Oštećenja na površini metala nastala polarizacijom potvrđena su optičkim i pretražnim elektronskim mikroskopom, dok je elementarni sastav oksidnog filma na površini pojedinog uzorka određen EDS analizom.

Slika 3.1 prikazuje vremensku promjenu potencijala otvorenog strujnog kruga ( $E_{OC}$ ) Ti i Ti-6V-4Al uzoraka u PBS otopini pri 37 °C. Potencijal otvorenog strujnog kruga karakteristična je veličina za svaki pojedini elektrokemijski sustav, a nastaje kao posljedica strukturnih promjena do kojih dolazi zbog odvijanja anodnih i katodnih reakcija na granici faza elektroda/otopina.

Sa slike je vidljivo da oba ispitivana uzorka pokazuju slično ponašanje. Naime, odmah po uranjanju u PBS otopinu, potencijal Ti i Ti-6V-4Al legure značajno raste te vrlo brzo, već nakon 20 minuta uspostavlja stabilnu vrijednost. Pomicanje potencijala prema pozitivnijim vrijednostima posljedica je formiranja i rasta zaštitnog oksidnog filma na površini ispitivanih uzoraka. Nadalje, u usporedbi s Ti-6V-4Al legurom, potencijal otvorenog strujnog kruga čistog Ti je čak za 250 mV pozitivniji. Naime, nakon jednog sata potencijal otvorenog strujnog kruga iznosi -150 mV za Ti te -400 mV za Ti-6V-4Al leguru.

Korozijsko ponašanje biokompatibilni materijala u PBS otopini ispitano je polarizacijskim mjerenjima tj. metodom linearne polarizacije u svrhu određivanja polarizacijskog otpora te snimanjem potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja u širokom području potencijala u svrhu određivanje korozijskih parametara te predviđanja anodnog ponašanja sustava Ti (Ti-6V-4Al legura)/PBS otopina. Mjerenja su provedena nakon 60 minutne stabilizacije uzorka na  $E_{OC}$ -u, a rezultati polarizacijskih mjerenja prikazani su na slikama 3.2 i 3.3.

Provođenje potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja naročito je interesantno u svrhu ispitivanja anodnog ponašanja korodirajućeg sustava. Potencijal uzorka sporo se mijenja u pozitivnom smjeru, zbog čega on djeluje kao anoda tako da korodira ili se pak na njemu stvara oksidni sloj. Na slici 3.3 prikazane su polarizacijske krivulje za Ti i Ti-6V-4Al leguru u PBS otopini. Na anodnoj grani polarizacijskih krivulja (potencijali pozitivniji od korozijskog,  $E_{kor}$ ) uočavaju se dva karakteristična područja potencijala: aktivno i pasivno. Tijekom aktivnom području potencijala dolazi do otapanja Ti, ioni metala (u vidu  $Ti^{4+}$ ) odlaze u otopinu, a struja eksponencijalno raste s porastom potencijala (odnosno, na polarizacijskoj krivulji uočava se linearni porast logaritma anodne gustoće struje s potencijalom).

U otopini elektrolita  $Ti^{4+}$  ioni stupaju u kontakt s  $OH^-$  ionima (koji nastaju ionizacijom otopine elektrolita) te formiraju hidrokside koji prekrivaju površinu metala, što usporava daljnji proces otapanja metala. Procesom dehidratacije hidroksid metala prelazi u oksid,  $TiO_2$ .

Pri daljnjoj anodnoj polarizaciji na potencijalu pasivacije postiže se granična struja pasivacije, a brzina otapanja metala jednaka je brzini formiranja pasivnog oksidnog filma. Daljnjim povećanjem potencijala, brzinu otapanja metala značajno usporava proces formiranja oksidnog filma koji završava na potencijalu potpune pasivacije metala ( $E_p$ ) uz struju pasivacije ( $i_p$ ). U tom trenutku površina metala je u potpunosti prekrivena oksidnim filmom, a struja postaje neovisna o promjeni potencijala te se na polarizacijskoj krivulji uspostavljenja više-manje definiran „strujni plato“. Naime, neovisnost struje o potencijalu u potenciodinamičkim uvjetima eksperimenta („strujni plato“) povezana je s podebljavanjem pasivnog filma ionskom vodljivošću, koji se proteže do visokih anodnih potencijala (do 2.5 V), odnosno do kraja anodne polarizacije. Analizom polarizacijskih krivulja određeni su korozijski potencijal ( $E_{kor}$ ), korozijska struja ( $i_{kor}$ ), potencijal potpune pasivacije ( $E_p$ ) i struja pasivacije ( $i_p$ ), a dobivene vrijednosti za ispitivane uzorke dani su u tablici 3.1. U tablici su izneseni i podaci za polarizacijski otpor ( $R_p$ ) koji je određen nakon 60 minutne stabilizacije svake pojedine elektrode u PBS otopini.  $R_p$  za Ti i Ti-6V-4Al leguru su određeni iz nagiba linearnih  $i-E$  ovisnosti snimljenih u uskom području potencijala oko korozijskog potencijala ( $\pm 20$  mV vs.  $E_{kor}$ , slika 3.2). Prema navedenim podacima, manju  $i_{kor}$  i manju  $i_p$  te pozitivniji  $E_{kor}$  i  $E_p$  ima čisti Ti. Uzorak Ti ima također i veću vrijednost polarizacijskog otpora,  $R_p$  (otpornost prema koroziji), što je posljedica boljih zaštitnih svojstva oksidnog filma.

Električna svojstva granice faza Ti (Ti-6V-4Al legura)/PBS otopina određena su mjerenjem impedancije kod različitih vremena stabilizacije na  $E_{OC}$ -u, a dobiveni rezultati su prikazani u Nyquist i Bode kompleksnim ravninama.

Kao što se može vidjeti sa slika 3.4-3.6 odziv sustava u Nyquist kompleksnoj ravnini za promatrane uzorke je nepotpuni kapacitivni polukrug u cijelom području frekvencija, što ukazuje na činjenicu da površine obaju uzorka imaju izuzetno visok otpor (impedanciju). Kapacitivni polukrug dovodi se u vezu s dielektričnim svojstvima prirodno formiranog  $TiO_2$  filma na površini metala.

Bode kompleksna ravnina (slika 3.4b-3.6b) prikazuje ovisnosti apsolutne vrijednosti impedancije i faznog pomaka o logaritmu frekvencije ( $\log |Z|$  vs.  $\log f$  i fazni pomak vs.  $\log f$ ). Kod visokih frekvencija ( $f > 5$  kHz) u ukupnoj impedanciji dominantan je utjecaj otpora elektrolita  $R_{el}$ , a fazni pomak između struje i napona je  $\approx 0^\circ$ . Kod srednjih frekvencija ( $f < 1$  kHz) do izražaja dolazi kapacitivno ponašanje elektrode, koje je određeno dielektričnim svojstvima oksidnog filma (fazni pomak je  $\approx 90^\circ$ ). Ovo područje frekvencija određuje Bodeov pravac s nagibom  $\approx -1$ , a proteže se i kroz područje niskih frekvencija. U usporedbi s Ti-6V-4Al legurom, uzorak čistog Ti pokazuje veću impedanciju (slika 3.4). Impedancija obaju uzoraka raste s vremenom izlaganja PBS otopini (slike 3.5 i 3.6).

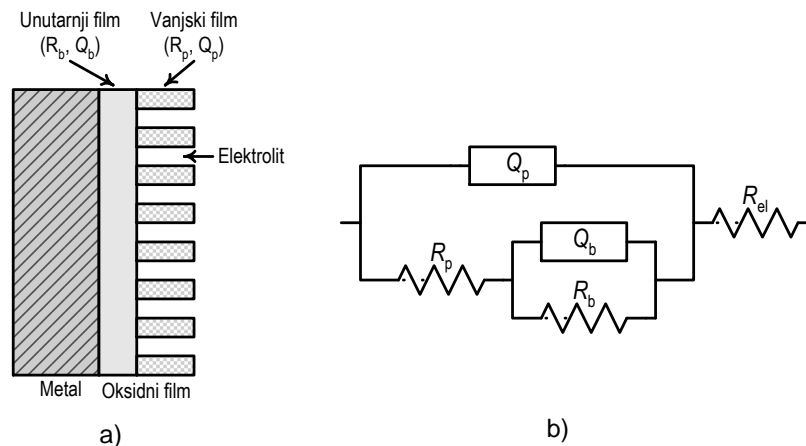
Analizom dobivenih rezultata ustanovljeno je da je nagib Bodeovog pravca različit od -1. Fizikalno objašnjenje za ovakvo ponašanje dovodi se u vezu s nehomogenostima unutar površine oksidnog sloja, kao i činjenicom da elektrodna površina na mikroskopskom nivou nije idealno glatka i ravna.<sup>23-25</sup> Stoga se, za promatrano područje frekvencija, elektrodna impedancija,  $Z$ , može preciznije opisati konstantno faznim elementom (KFE). Impedancija konstantno faznog elementa,  $Z_{KFE}$ , dana je izrazom:<sup>23</sup>

$$Z_{KFE} = [Q(j\omega)^n]^{-1}$$

U navedenoj jednadžbi  $j$  je imaginarni broj ( $j = \sqrt{-1}$ ),  $\omega$  je kružna frekvencija  $ac$  signala ( $\omega = 2\pi f$ ),  $Q$  je konstanta koja ne ovisi o frekvenciji, a povezana je sa stanjem površine. Eksponent konstantno faznog elementa, veličina  $n$ , također je konstanta koja može poprimiti različite vrijednosti u granicama od -1 do +1. U slučaju kada je  $n = 0$  gornja jednadžba opisuje otpor, za  $n = -1$  induktivitet, te za  $n = 1$  kapacitet. Za difuzijski proces kroz granicu faza elektroda/elektrolit, kroz čvrstu fazu, kao i preko cijele elektrodne površine veličina  $n$  poprima iznos od 0.5.<sup>23</sup>

Dobiveni rezultati su u skladu s podacima navedenim u literaturi.<sup>3-6</sup> Opće je prihvaćeno mišljenje da oksidni film na površini Ti i njegovih legura ima dvoslojnu strukturu te se sastoji od unutarnjeg tankog, kompaktnog filma tzv. barijernog filma i vanjskog poroznog filma (slika 4.1a).<sup>3-6</sup> Unutarnji barijerni film ima iznimno visoku impedanciju, dok vanjski porozni pokazuje znatno manju impedanciju.

Dobiveni rezultati se najbolje mogu opisati ekvivalentnim krugom prikazanim na slici 4.1b u kojem je otpor elektrolita,  $R_{el}$  ( $\approx 5 \Omega \text{ cm}^2$ ), serijski povezan s dvije vremenske konstante. Prva i druga vremenska konstanta određene su paralelnim spojem konstantno faznog elementa i otpora; prva s  $(Q_p R_p)$ , a druga s  $(Q_b R_b)$ .

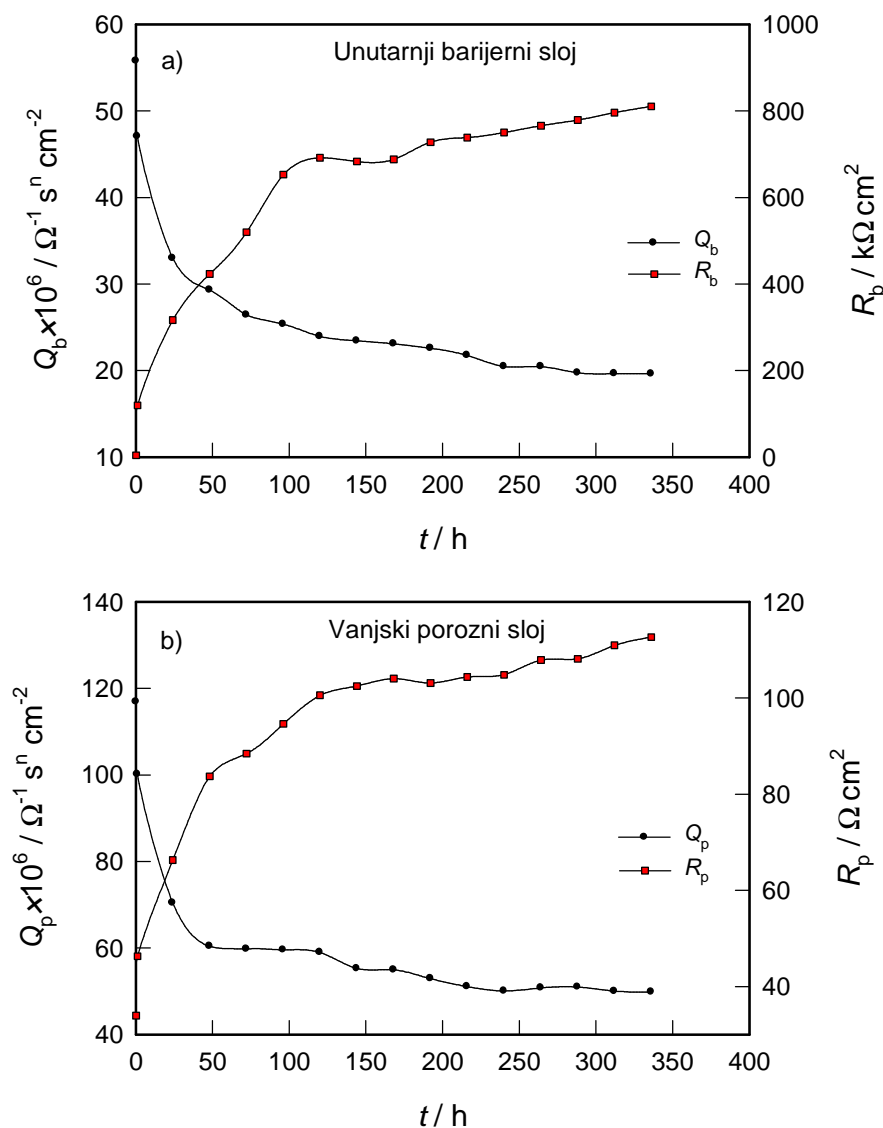


**Slika 4.1.** a) Shematski prikaz oksidnog sloja na površini metala, b) primijenjeni ekvivalentni krug

U prikazanoj shemi konstantno fazni elementi, odnosno veličine  $Q_p$  i  $Q_b$ , na osnovu simulacijom određenog parametra  $n$  predstavljaju kapacitete  $C_p$  i  $C_b$  oksidnog filma. Vremenska konstanta,  $Q_p R_p$ , primijećena u području visokih frekvencija opisuje svojstva poroznog dijela oksidnog filma. U ovom slučaju  $R_p$  je otpor poroznog filma (tj. otpor elektrolita unutar pora), a  $Q_p$  zamjenjuje kapacitet poroznog filma. Vremenska konstanta u području niskih frekvencija opisuje kompaktni, unutarnji, barijerni dio oksidnog filma, pri čemu  $Q_b$  predstavlja kapacitet, a  $R_b$  otpor unutarnjeg barijernog filma.

Usklađivanjem mjerene frekvencijske ovisnosti impedancije s teorijskom funkcijom impedancije za predloženi ekvivalentni krug određeni su parametri granice faza Ti (Ti-6V-4Al legura)/PBS otopina, a dobivene vrijednosti dane su u tablici 3.2 i 3.3.

Za bolje razumijevanje situacije, zasebno su promatrane vremenske ovisnosti parametara koji oslikavaju barijeri i porozni sloj na Ti i Ti-6V-4Al leguri. Navedene ovisnosti su prikazane na slikama 4.2 (za Ti) i 4.3 (za Ti leguru).



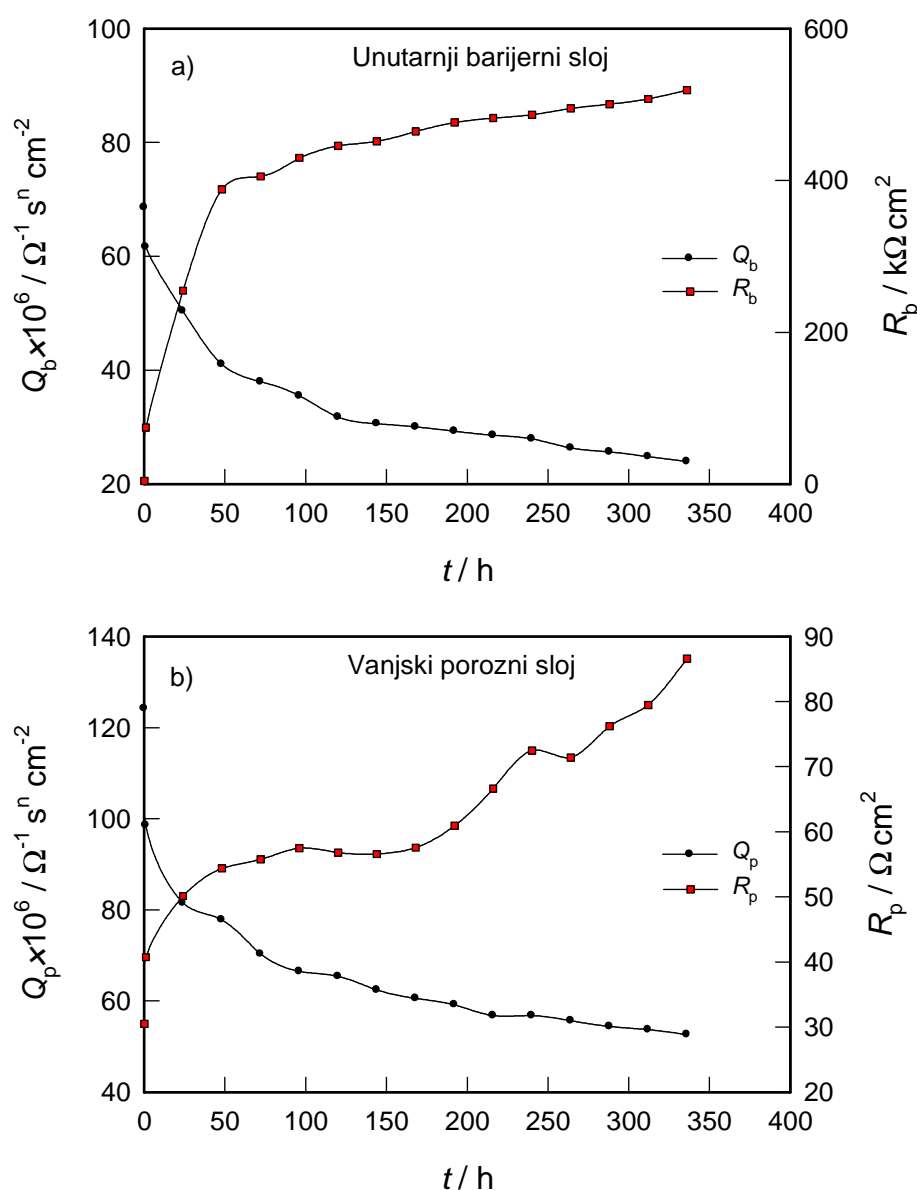
**Slika 4.2.** Ovisnost parametara (a) unutarnjeg barijernog sloja ( $Q_b$  i  $R_b$ ) i (b) vanjskog poroznog sloja ( $Q_p$  i  $R_p$ ) o vremenu stabilizacije  $T_i$  u PBS pri 37 °C

Kao što se može vidjeti sa slike 4.2a, otpor barijernog filma na Ti je iznimno visok i raste s vremenom izlaganja, naročito u prvih 7 dana, gdje je zabilježen porast od  $\approx 5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  (neposredno po uranjanju u otopinu) do  $\approx 700 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  (nakon 7 dana). Daljnjim izlaganjem uzorka PBS otopini uočava se laganiji porast otpor barijernog filma, koji nakon 14 dana iznosi  $\approx 800 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ . Paralelno s navedenim, kapacitet barijernog filma je relativno malen i lagano opada s vremenom (u prva 3 dana nešto brže) te nakon 14 dana postiže stacionarnu vrijednost od  $\approx 19 \times 10^{-6} \Omega^{-1} s^n \text{ cm}^{-2}$ .

Po modelu pločastog kondenzatora kapacitet je obrnuto proporcionalan debljini,  $d$  ( $C = \epsilon \epsilon_0 / d$  gdje je  $\epsilon_0$  dielektrična konstanta vakuuma ( $8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ ), a  $\epsilon$  dielektrična

konstanta TiO<sub>2</sub> filma ( $\approx 100$ ).<sup>26</sup> Stoga, smanjenje veličine  $Q$  (od  $\approx 55$  do  $\approx 19 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$ ) s porastom vremena odgovara adekvatnom povećanju debljine barijernog dijela oksidnog sloja. S druge strane, otpor poroznog sloja je relativno malen i raste s vremenom izlaganja metala elektrolitu (grubo od 35 do  $110 \Omega \text{ cm}^2$ ).

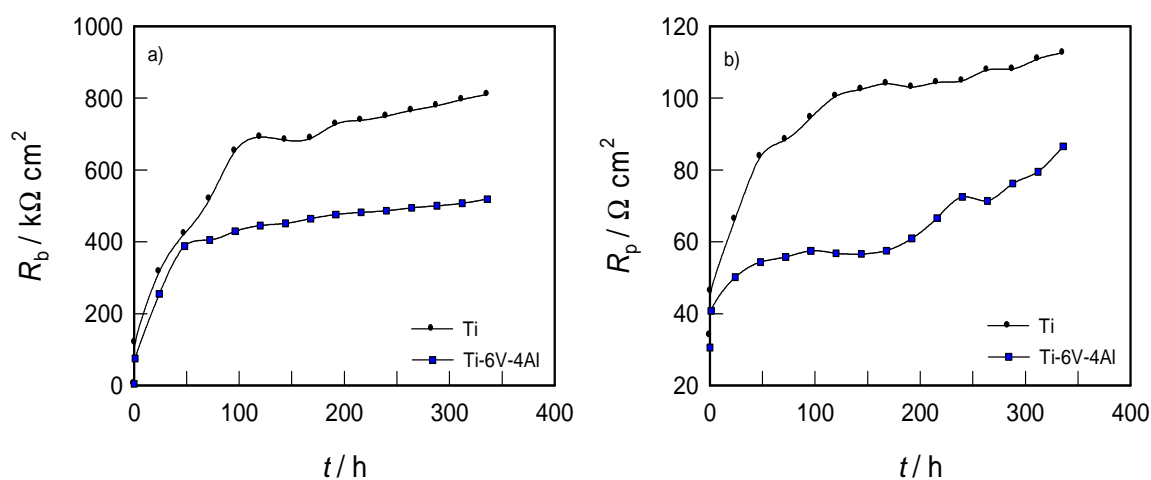
Ovo ukazuje na činjenicu da su pore oksidnog filma najvjerojatnije napunjene otopinom elektrolita. Kapacitet poroznog filma nakon 14 dana izlaganja iznosi  $\approx 50 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$ . Zbog otvorene strukture, teško je odrediti debljinu vanjskog poroznog sloja.<sup>3</sup> Na osnovu navedenog, koroziju Ti uglavnom sprječava unutarnji barijerni sloj, čija debljina i otpor naglo rastu u prvih nekoliko dana izlaganja PBS otopini, nakon čega debljina ostaje približno konstantna, a otpor filma se dodatno povećava naknadnim sređivanjem strukture.



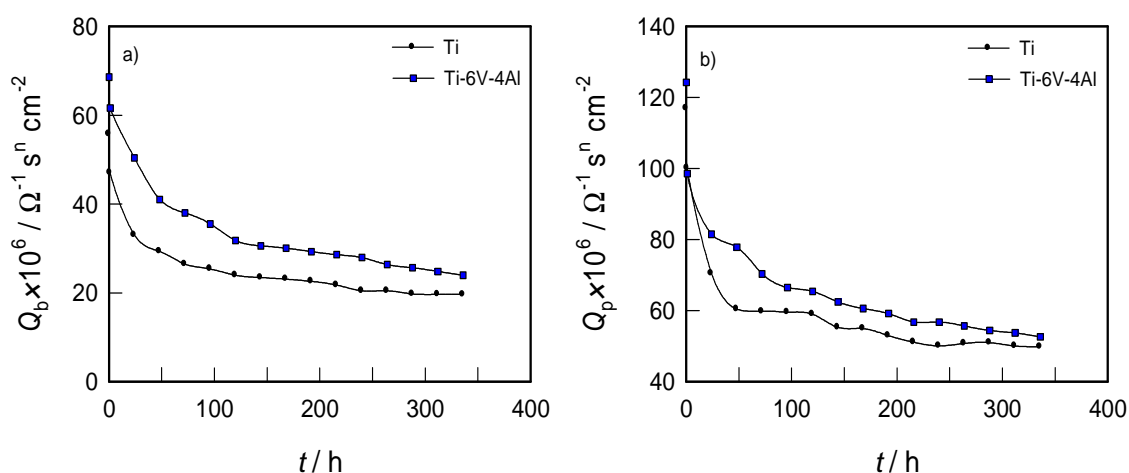
**Slika 4.3.** Ovisnost parametara (a) unutarnjeg barijernog sloja ( $Q_b$  i  $R_b$ ) i (b) vanjskog poroznog sloja ( $Q_p$  i  $R_p$ ) o vremenu stabilizacije Ti-6V-4Al legure u PBS pri 37 °C

Na sličan način se ponaša i film na Ti-6V-4Al leguri (slika 4.3), uz malu iznimku koja se odnosi na porozni dio oksidnog sloja. Naime, primijećeno je da otpor poroznog sloja naglo raste kod prolongiranog izlaganja otopini elektrolita.

Slike 4.4 i 4.5 grafički prikazuju usporedbu svojstava oksidnih filmova (otpora i kapaciteta barijernog i poroznog dijela) na Ti i Ti-6V-4Al leguri. Jasno se uočava da oksidni film (barijerni i porozni dio) na Ti ima veći otpor u odnosu na film koji se u PBS otopini formira na Ti-6V-4Al leguri. Uzorak Ti ima također i manju vrijednost kapaciteta barijernog i poroznog filma (tj. veću debljinu oba filma), što dodatno ukazuje na bolja zaštitna svojstva površinskog filma na Ti u odnosu na Ti-6V-4Al leguru.



**Slika 4.4.** Ovisnost otpora (a) barijernog sloja i (b) poroznog sloja o vremenu stabilizacije Ti i Ti-6V-4Al legure u PBS pri 37 °C



**Slika 4.4.** Ovisnost konstantno faznog elementa (kapaciteta) (a) barijernog sloja i (b) poroznog sloja o vremenu stabilizacije Ti i Ti-6V-4Al legure u PBS pri 37 °C

Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja (koja su završila na 2.5 V) površine elektroda ispitane su optičkim mikroskopom, uz uvećanje od 200 puta, a dobiveni rezultati su prikazani na slici 3.7. Na površini uzoraka Ti-6V-4Al legure vidljiva su oštećenja oksidnog filma (uzrokovana anodnom polarizacijom i Cl<sup>-</sup> ionima iz otopine elektrolita), dok je oksidni film na površini Ti u potpunosti neoštećen.

Ova zapažanja potvrđena su i SEM/EDS analizom površina ispitivanih uzoraka (slike 3.8 i 3.9). EDS analiza čistog Ti (slika 3.8) pokazuje prisustvo Ti i O (pozicije 1-4) što ukazuje na činjenicu da je cijela površina Ti prekrivena zaštitnim amorfnim oksidnim slojem TiO<sub>2</sub>.<sup>7</sup> Kao što je već ustanovljeno, oksidni sloj ima dvoslojnu strukturu, a vanjski dio oksidnog sloja poroznog je karaktera. Naime, na pojedinim mjestima površine (pozicije 1 i 2) EDS analizom ustanovljeno je prisustvo Na i P koji su se iz elektrolita ugradili u pore vanjskog dijela oksidnog sloja. Nadalje, na površini Ti nije primijećeno prisustvo agresivnih Cl<sup>-</sup> iona, a time ni oštećenja oksidnog filma. Međutim, na cijeloj površini Ti zabilježen je mali sadržaj Si i Al, što je najvjerojatnije posljedica površinske obrade uzorka (brušenje i poliranje).

EDS analiza Ti-6V-4Al legure potvrdila je očekivano prisustvo Ti, Al i V u različitim postocima ovisno o promatranom mjestu površine (pozicije 1-3), ali i visoki postotak O u poziciji 1. Nadalje u poziciji 1 i 2 uočen je sadržaj Cl<sup>-</sup> iona, što ukazuje na oštećenja u oksidnom sloju koja su izazvana anodnom polarizacijom u prisustvu agresivnih iona. Nadalje, preko cijele površine (pozicije 1-3) EDS analizom je ustanovljeno prisustvo P (i Na, pozicija 1) koji se iz elektrolita ugradio u pore vanjskog dijela oksida.



## 5. ZAKLJUČCI

U radu je proučavano elektrokemijsko ponašanje bikompatibilnih materijala Ti i Ti-6V-4Al legure u PBS otopini na 37 °C, tj. u simuliranoj fiziološkoj otopini u ljudskom tijelu. Analizom dobivenih rezultata ustanovljeno je da:

- odmah po uranjanju u PBS otopinu, potencijal Ti i Ti-6V-4Al legure značajno raste te vrlo brzo, već nakon 20 minuta uspostavlja stabilnu vrijednost. U usporedbi s Ti-6V-4Al legurom, potencijal otvorenog strujnog kruga čistog Ti je čak za 250 mV pozitivniji;
- korozijska otpornost Ti je znatno veća od otpornosti Ti-6V-4Al legure. Naime, Ti ima manju korozijsku struju i struju pasivacije te veći polarizacijski otpor;
- korozijska otpornost Ti i Ti-6V-4Al legure posljedica su formiranja površinskog oksidnog sloja koji ima dvoslojnu strukturu te se sastoji od unutarnjeg barijernog i vanjskog poroznog filma. Unutarnji barijerni film ima iznimno visoki otpor, dok vanjski porozni film pokazuje znatno manji otpor, a pore su mu uglavnom ispunjene otopinom elektrolita (potvrđeno EDS analizom površine);
- koroziju Ti i Ti-6V-4Al legure sprječava unutarnji barijerni sloj, čija debljina i otpor naglo rastu u prvih nekoliko dana izlaganja PBS otopini, nakon čega se otpor filma dodatno povećava naknadnim sređivanjem strukture;
- analizom uzoraka svjetlosnim mikroskopom nakon potenciodinamičkih mjerenja uočena su oštećenja na površini Ti-6V-4Al legure, dok je površina Ti gotovo neoštećena korozijom, što je potvrđeno i SEM/EDS analizom.

## 6. LITERATURA

1. <https://www.intechopen.com/books/tribology-fundamentals-and-advancements/titanium-and-titanium-alloys-as-biomaterials> (1.5.2021.).
2. J.B. Park, L.D. Bronzino (ur.) *Biomaterials: principles and application*, CC Press, Boca Raton, Florida, 2003.
3. J. Pan, D. Thierry, C. Leygraf, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 1143.
4. N.D, Thomashov, G.P. Chernova, Yu. S. Ruscol, G.A. Ayuyan, *Electrochim. Acta* 19 (1974) 159.
5. N. Dai, L.C. Zhang, J. Zhang, X. Zhang, Q. Ni, Y. Chen, M. Wu, C. Yang, *Corros. Sci.* 111 (2016) 703.
6. J. Cheng, J. Li, S. Yu, Z. Du, F. Dong, J. Zhang, X. Zhang, *Metals* 11 (2021) 1.
7. R.W. Shultz, D.E. Thomas, *Metals Handbook*, vol. 13: Corrosion, 9th edn, ASM International, 1987.
8. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Titanij> (10.6.2021.).
9. S. Štetić, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Stomatološki fakultet, Zagreb, 2018.
10. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Rutil> (10.6.2021).
11. <https://www.britannica.com/science/ilmenite> (11.6.2021.).
12. Z. Lenhard, *Metalurgija obojenih metala II*, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2008.
13. <https://www.britannica.com/technology/titanium-processing/Extraction-and-refining> (9.6.2021.).
14. G. Domitrović, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, 2019.
15. M. Ugarković, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2018.
16. <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/ti/spojevi.html> (9.6.2021.).
17. M. Gojić, *Površinska obrada materijala*, Metalurški fakultet, Sisak, 2010.
18. <http://images-of-elements.com/titanium.php> (7.6.2021.).
19. *ASM Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, Volume 2, ASM International (1990) USA, 1770-1915.
20. „ASTM Compass, Standard Specification for Wrought Ti-6Al-4V Alloy for Surgical Implant Applications“ (pdf) ASTM Compass.

21. <http://people.tamu.edu/~guiseppi/images/documents/biologicalFluids.pdf>  
(8.6.2021.).
22. <https://www.aatbio.com/resources/buffer-preparations-and-recipes/pbs-phosphate-buffered-saline> (6.12.2020.).
23. I.D. Raistrick, J.R. Macdonald, D.R. Franceschetti, in: J.R. Macdonald (Ed.), *Impedance Spectroscopy*, J. Wiley & Sons, New York, 1987.
24. U. Rammelt, G. Reinhard, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1045.
25. Z. Stoynov, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1493.
26. A. Wypych, I. Bobowska, M. Tracz, A. Opasinska, S. Kadlubowski, A. Krzywania-Kaliszewska, J. Grobelny, P. Wojciechowski, *J. Nanomater.* (2014) 1.