

FUNCȚIONALIZAREA SUPRAFETEI ELECTROZILOR DE TITAN IN VEDEREA DEZVOLTĂRII UNOR APLICAȚII BIOMEDICALE

BAȘTURESCU ANDREI¹

Conducător științific: Prof.univ.dr.ing. **Alexandra BANU**
Conducător științific: Prof.univ.dr.ing. **George C. PAPANICOLAOU**

REZUMAT: Lucrarea prezintă un studiu asupra micro și nanostructurilor pe bază de titan sintetizate în straturi prin metoda electrochimică de anodizare. Scopul studiului a fost de a explora posibilitățile de formare a acestor tipuri de structuri pe suprafața diferitelor aliaje de titan. Au fost investigați următorii parametri: tensiunea electrică aplicată, durata procesului electrochimic, compoziția materialului de bază și electroliții folosiți.

CUVINTE CHEIE: Electrochimie, Titan, Dioxid de titan, Nanotuburi

1 INTRODUCERE

Funcționalizarea suprafeței reprezintă metoda de a crea o suprafață cu o anumită utilizare în aplicații cum ar fi creșterea suprafeței specifice în aplicații biomedicale, fotocatalize, desalinizări, structuri aerospațiale, vase criogenice, etc.

Suprafața oxidată a titanului se poate folosi ca liant în aplicații biomedicale, cum ar fi implanturi în țesuturile osoase. Pentru acest tip de aplicație este necesară o creștere locală a dioxidului de titan pe suprafață, astfel încât să aibă loc adeziunea implantului cu celulele osoase. Pentru a se putea verifica adeziunea cu aceste celule, în condiții de laborator se folosește hidroxi-apatita, o substanță care imită comportamentul celulelor osoase.

Scopul acestui studiu a fost de a explora posibilitățile de formare a unor structuri de TiO₂ pe suprafața epruvetelor din titan de diferite purități. Au fost investigați următorii parametri de lucru cum ar fi puritatea titanului, tensiunea electrică aplicată, durata anodizării și tipul de electrolit folosit.

În lucrarea de față sunt prezentate rezultatele cercetării de laborator efectuate în scopul de a determina parametrii optimi de obținere a

funcționalizării suprafeței de titan prin metoda electrochimică de anodizare.

2 STADIUL ACTUAL

Utilizarea titanului și aliajelor sale s-a extins în ultimii ani pentru aplicații de tipul centralele nucleare, instalațiile de prelucrare a produselor alimentare, componente marine și proteze medicale.

Costul ridicat al componentelor din aliaje de titan poate limita utilizarea lor în aplicații la care este posibilă utilizarea metalelor ieftine cum ar fi aluminiul și oțelul inoxidabil.

Motivele principale pentru utilizarea produselor pe bază de titan sunt rezistența remarcabilă la coroziune, combinația utilă dintre densitatea mică (4,5 g / cm³) și rezistența mecanică ridicată. Punctele forte le reprezintă rezistența mecanică mare ce variază de la 480 MPa pentru unele clase de titan comercial până la aproximativ 1100 MPa pentru produsele din aliaj de titan structurale și peste 1725 MPa pentru forme speciale, cum ar fi fire și arcuri[1].

¹ Specializarea Nanotehnologii și Sisteme Neconvenționale, Facultatea IMST;

E-mail: andrei.bast@yahoo.com;

3 PARTEA EXPERIMENTALĂ

3.1 Materiale și metode

Pentru acest studiu s-au folosit trei tipuri de aliaje de titan și ca modalitate de creștere s-a ales metoda electrochimică de anodizare.

3.1.1 Materiale

Pentru experimentările de laborator s-au utilizat trei tipuri de aliaje de titan cu compoziția chimică prezentată în tabelul 3.1:

Tabelul 3.1. Proprietăți chimice[2]

Cat.	Compoziția chimică (wt%)				
	N	C	H	Fe	O
Tip 1	≤0,03	≤0,08	≤0,013	≤0,20	≤0,15
Tip 1 G	≤0,03	≤0,08	≤0,013	≤0,20	≤0,15
Tip 2	≤0,03	≤0,08	≤0,013	≤0,25	≤0,20

Au fost experimentate două tipuri de titan cu aceeași puritate, dar achiziționate de la furnizori diferiți, astfel:

a. Tipul 1 Alfa Aesar de titan. Folia de titan a fost asigurată de Alfa Aesar SA Massachusetts care a fost debitată la dimensiunile 30 x 30 x 1 mm (Fig 3.1):

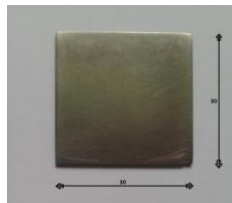


Fig.3.1. Probă de Ti tip Alfa Aesar de control

b. Tipul 1 G de titan a fost asigurată de către un furnizor grecesc care a fost debitat la dimensiunile 140 x 30 x 1 mm (Fig 3.2):



Fig.3.2. Probă de Ti tip 1 G de control

c. Tipul 2 de titan. Folia de titan a fost asigurată de către un furnizor grecesc care a fost debitată la dimensiunile 100 x 10 x 2 mm (Fig 3.3):



Fig.3.3. Probă de Ti tip 2 de control

3.1.2 Metoda folosită

Creșterea electrochimică a dioxidului de titan s-a realizat prin metoda electrochimică de anodizare pe instalația din figura 3.4. Principalele componente ale instalației electrochimice sunt:

- Sursa de curent continuu de alimentare (modelul HY3005D, tensiune de ieșire: 0-120V).
- Celula de electroliză (vas rezistent la soluții puternic acide).
- Electrozi: anod-proba de titan, catod-electrod de grafit (Fig.3.5)
- Electrolitul (soluție de anodizare)

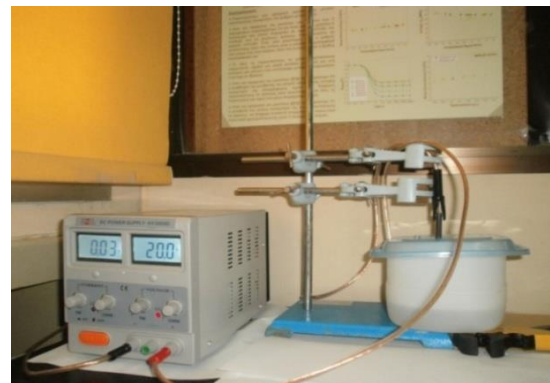


Figura.3.4. Celula electrochimică personalizată



Fig.3.5. Electrozii de titan și grafit

3.1.3 Electroliții folosiți și parametrii de bază aplicați

Experimentele s-au desfășurat în soluție de glicerol - apă (50:50) care are o concentrație de 1% HF. Parametrii de lucru au fost 25 de volți și 8 ore

3.1.4 Pregătirea probelor

Fiecare probă a fost curățată și finisată, folosind un protocol specific: șlefuire cu hârtie abrazivă din carbură de siliciu până la luciu oglindă, spălarea cu apă distilată și etanol.

3.1.5 Analiza structurală

Vizualizarea modificării suprafeței epruvetelor de titan s-a realizat prin microscopie electronică de baleiere, SEM și spectroscopie cu energie dispersivă de raze X (EDS).

Microscopul electronic de baleiere (SEM) utilizează un fascicul focalizat de electroni de mare energie pentru a genera o varietate de semnale la suprafața probelor solide. Semnalele care derivă din interacțiunile electron-probă dezvăluie informații despre ea, inclusiv morfologia externă (textură), compoziția chimică, precum și structura cristalină și de orientare a materialelor care constituie eșantionul [3].

Spectroscopia cu energie dispersivă de raze X (EDS) este instrumentul de analiză chimic cel mai frecvent utilizat în analiza probelor. Ea are unele avantaje foarte importante. Analiza este realizată în câteva minute. Spectrele sunt ușor de interpretat. Rezoluția spațială este bună. De asemenea, are unele limitări ca un instrument de analiză. Sensibilitatea este limitată la concentrații de ordinul a 0,1% în volum eșantion. O a doua limitare este volumul prelevat să fie relativ mare în comparație cu grosimea semiconductoare a filmelor subțiri și particulelor submicronice adânci. O limitare finală este că oferă informații strict atomice [4].

Probele de titan înainte și după anodizare au fost analizate din punct de vedere morfologic cu ajutorul unui microscop electronic Model Zeiss SUPRA 35VP.

4 REZULTATE ȘI DISCUȚII

Anodizarea plăcilor de titan pur sau aliate poate conduce la formarea unor straturi micro și nanostructurate de dioxid de titan, în funcție de densitatea de curent utilizată și compoziția chimică a titanului. Reproducibilitatea este mică în cazul în care apar impurități în compoziția titanului.

Studiul de față își propune să stabilească o

metodă reproductibilă de modificare a suprafețelor de titan prin anodizare.

4.1 Titan anodizat într-o soluție de electrolit 50:50 glicerol - apă - cu o concentrație de 1% HF, la 25 V, timp de 8 ore

La primul set de probe au fost incluse trei tipuri de titan. Cercetarea a fost făcută cu scopul de a îmbunătăți performanțele metodei spre aplicații specifice ale nanotuburilor obținute. Experimentele au fost conduse la temperatura camerei.

4.1.1 Tipul 1 Alfa Aesar

Studiul a fost realizat în baza investigațiilor fundamentate pe materialele de referință furnizate de Alfa Aesar (de 0,5 și 1 mm grosime). Anodizarea pe acest tip de titan de înaltă puritate a condus la o modificare a proprietăților structurale adică s-au obținut nanotuburi de dioxid de titan omogene, figura 4.1.

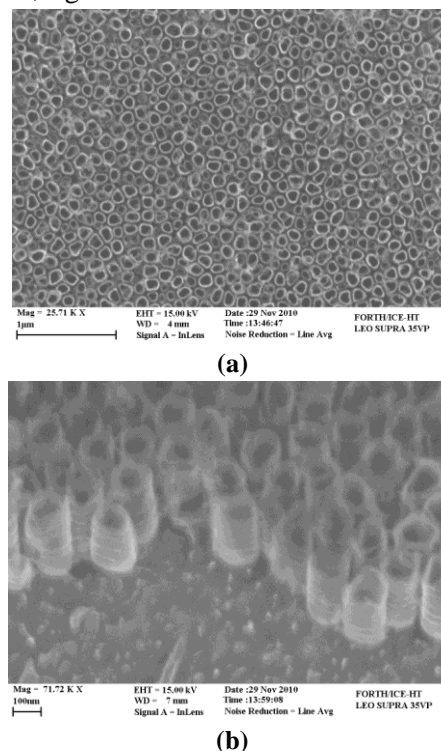


Figura 4.1 Imagine SEM a straturilor de nanotuburi de TiO_2 sintetizate în electrolit: 50:50 Glicerol - apă - 1% HF: (a) panoramă (b) vedere laterală
Rezultatele obținute au fost reproductibile.

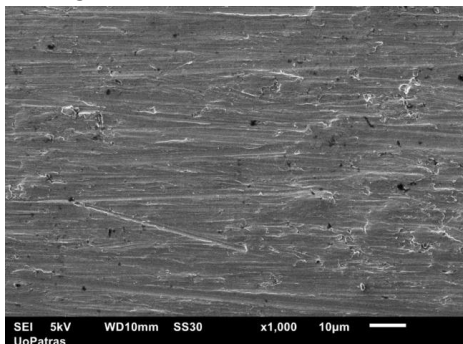
Anodizarea altor tipuri de titan pot conduce la micro sau nanostructuri cum ar fi pori sau cristalite. Nu au fost încă stabilite protocoale standard pentru

sinteza straturilor nanostructurate specifice pe diferite suprafețe de titan. Principalul motiv pentru a trece la această cercetare este necesitatea de a sintetiza nanotuburi de dioxid de titan și alte nanostructuri pe plăci de titan utilizate în aplicații industriale și biomedicale. În cele ce urmează, sunt prezentate rezultatele primului set de probe anodizate.

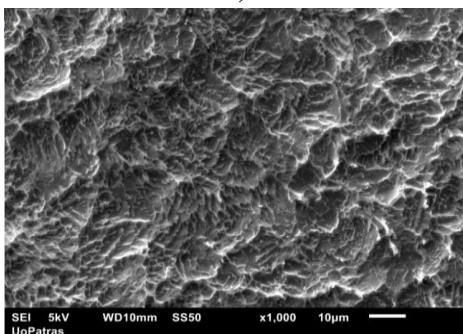
4.1.2 Tipul 1 G de titan

Analiza morfologică (SEM) a suprafeței s-a realizat înainte și după anodizare și este prezentată în figura 4.2.

Există o diferență clară între structura de suprafață a referinței și a probei anodizate. Proba anodizată prezintă o suprafață mai puțin plană, cu o creștere a rugozității.



a)



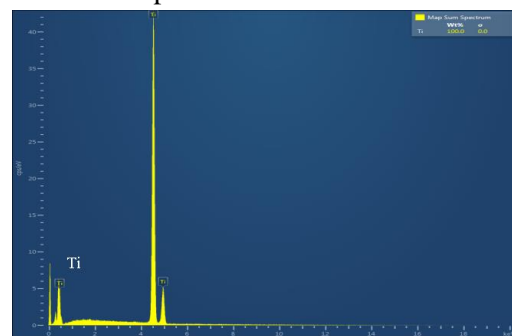
b)

Figura 4.2 Micrografii SEM : a) Tipul 1 Ti - probă de Control (neanodizată) și b) Tipul 1 Ti - proba anodizată: Soluție de electrolit în concentrație 49% Glicerol - în concentrație 49% H₂O - 1% în concentrație HF, 25 V, 8 ore

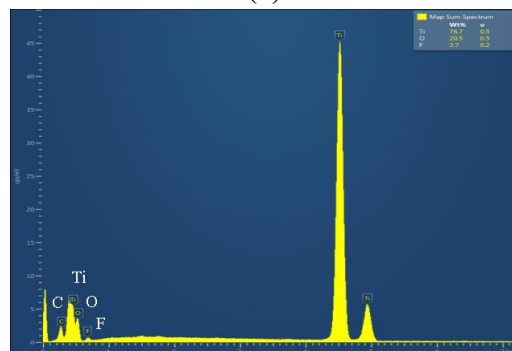
În figura 4.3. sunt prezentate rezultatele analizei EDS. În graficul din fig. 4.3 a se prezintă analiza EDS a probei de referință. Rezultatele confirmă puritatea înaltă a probei de titan. Cu toate acestea rezultatele anodizării suprafeței în condițiile descrise mai sus sunt diferite față de cele obținute

în cazul probei de titan Alfa Aesar. Reproducibilitatea scăzută se datorează densității diferite a materialului folosit.

În urma procesului de anodizare compoziția chimică a probei s-a modificat prin apariția oxigenului în analiza EDS. Un procent de aproximativ 20% (procente de masă) oxigen se poate observa în Fig. 4.3 b ca urmare a proceselor anodizare, în timp ce un procent minor de fluor apare, de asemenea, ca urmare a impurităților electrolitului care pătrund în titan și ele pot fi eliminate numai prin ultrasonare.



(a)

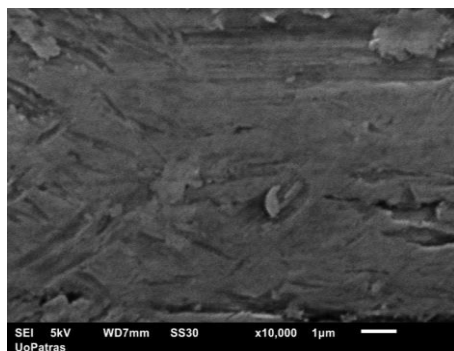


(b)

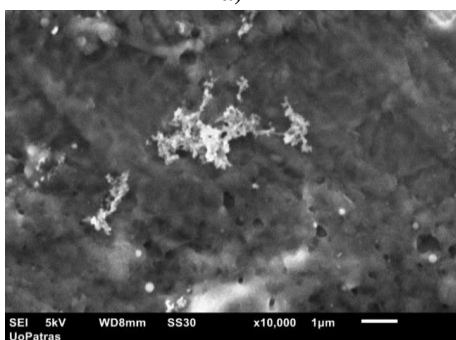
Figura 4.3 EDS: (a) Tipul 1 Ti - probă de Control (neanodizată) și (b) Tipul 1 Ti - proba anodizată: Soluție de electrolit în concentrație 49% Glicerol - în concentrație 49% H₂O - 1% în concentrație HF, 25 V, 8 ore

4.1.3 Tipul 2 de titan

Structura probei de referință de tip 2 se poate observa în Fig. 4.4 a. După cum se observă în Fig. 4.4 b există structuri micro sau nano organizate ce s-au sintetizat pe suprafața de titan după anodizare. Comparativ cu materialul de tipul 1 de titan procesele electrochimice nu au avut un efect vizibil asupra structurii suprafeței probei.



a)

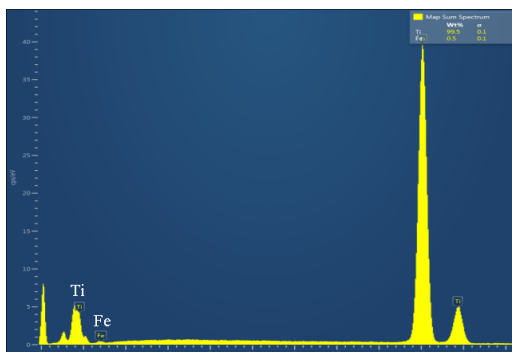


b)

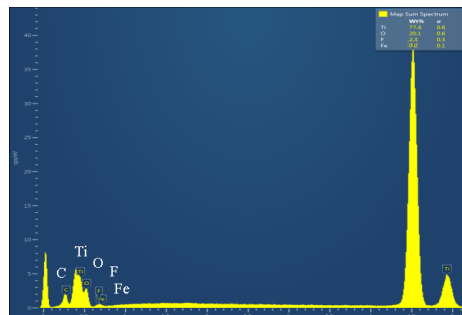
Figura 4.4 Micrografiile SEM: a) Tipul 2 Ti - probă de Control (neanodizată) și b) Tipul 2 Ti - proba anodizată: Soluție de electrolit în concentrație 49% Glicerol - în concentrație 49% H₂O - 1% în concentrație HF, 25 V, 8 ore

Imaginile de spectroscopie cu dispersie de energie (EDS) sunt prezentate în Fig. 4.5.

Proba de referință de tip 2 are o concentrație de 99,5% Ti și 0,5% Fe, un element care ar putea face dificilă obținerea micro sau nanostructurilor. În tabelul 3.2 este prezentată compoziția chimică și concentrația elementelor ale probelor analizate cu EDS.



(a)



(b)

Figura 4.5 EDS: (a) Tipul 2 Ti - probă de Control (neanodizată) și (b) Tipul 2 Ti - proba anodizată: Soluție de electrolit în concentrație 49% Glicerol - în concentrație 49% H₂O - 1% în concentrație HF, 25 V, 8 ore

Tabelul 3.2 Compoziția chimică și concentrația elementelor în probele măsurate cu EDS

Tipul 1 Alfa Aesar		Tipul 1 G		Tipul 2	
Control [Wt%]	Anodizat [Wt%]	Control [Wt%]	Anodizat [Wt%]	Control [Wt%]	Anodizat [Wt%]
Ti: 100	Ti: 75	Ti: 100	Ti: 76,7	Ti: 99,5	Ti: 77,4
-	O: 25	-	O: 20,5	Fe: 0,5	O: 20,1
-	-	-	Fe: 2,7	-	F: 2,3
-	-	-	-	-	Fe: 0,2

După anodizare, atomii de C, O și F sunt prezenți de asemenea în procente reduse; aceste trei elemente sunt atribuite după cum urmează: C - atomii de carbon au fost eliberați din electrodul de grafit și aderă la suprafața de titan, O - a apărut ca urmare a proceselor electrochimice și F - apare ca impuritate din electrolit.

5 CONCLUZII

Comparând rezultatele EDS și SEM pentru materialele de titan de tipul 1 și tipul 2, precum și cele ale Alfa Aesar Ti putem concluda următoarele:

- sinteza nanotuburilor de dioxid de titan pe titan este un proces extrem de sensibil depinzând de caracteristicile materialului de bază;

- rezultatele cercetărilor pe materialele de tipul 1 G și 2 de titan au fost mult diferite, atât între ele cât mai ales de cele obținute pe probele de titan furnizate de Alfa Aesar.

Cu toate acestea, se poate observa că, în cazul proceselor corozive la tipul 1 Ti au fost mult mai accentuate decât la tipul 2 Ti. La o primă vedere,

tipul 1 Ti ar avea nevoie de tensiune mai mare pentru a activa fenomene specifice care pot duce la formarea de structuri auto-organizate.

Este important de menționat că probele Alfa Aesar de titan sunt aproape de a avea puritate maximă, prezentând un procent minor de impurități de Si, așa cum se vede în Fig. 4.6. Acest lucru indică faptul că impuritățile ar putea avea un rol important, dar nu unul decisiv pentru sinteza micro sau nano structurilor. Pe de altă parte, este bine cunoscut faptul că aliajele de titan pot să genereze suprafețe auto-organizate cu nanotuburi după anodizare. Asta înseamnă că un procent redus de titan poate lăsa spațiu pentru formarea nanotuburilor.

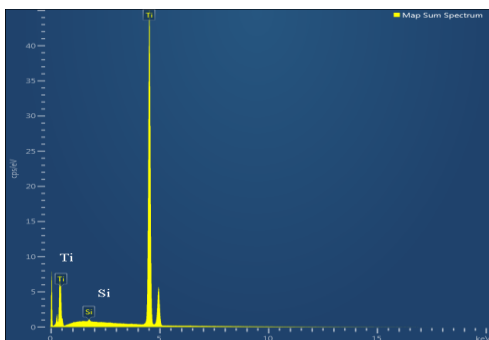


Figura 4.6 EDS a unei probe de titan, oferite de Alfa Aesar

Având în vedere că faptul că studiul este în curs de desfășurare, pentru cele trei probe nu au fost culese încă elementele ce stau la baza unei analize structurale pentru definitivarea concluziilor.

6 MULȚUMIRI

Aș dori să-i mulțumesc Dianei Porțan pentru inspirație, motivare și suport.

7 BIBLIOGRAFIE

[1]. Daniel Eylon, Graduate Materials Engineering, University of Dayton; Jeremy R. Newman and John K. Thorne, TiTech International, Inc. "Titanium and Titanium Alloy Castings", December 01, 2001, 417 - 431 (15).

[2]. DAIDO STEEL Chemical Composition of Titanium and Titanium Alloy Online Catalogue disponibil:

<http://www.daido.co.jp/en/products/titanium/chemical.html>

Accesat la data: 13.05.2015

[3]. Phuc D. Ngo, 1999, "Energy

Dispersive Spectroscopy" The Springer International Series în Engineering and Computer Science Volume 494, , pp 205-215

[4]. Argast, Anne and Tennis, Clarence F., III, 2004, A web resource for the study of alkali feldspars and perthitic textures using light microscopy, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy, Journal of Geoscience Education 52, no. 3, p. 213-217.