

Scientific Papers of the Institute of Inorganic Technology
and Mineral Fertilizers

No. 51 of the Wrocław University of Technology

No. 51

Monographs

No. 18

2003

Jan MASALSKI

Improvement of corrosion resistance
of some chosen steels by surface modification

Jan Masalski

**Badania nad podwyższaniem
odporności na korozję
wybranych stali
przez modyfikację powierzchni**



110626

Recenzenci

Henryk BALA

Kazimierz DAROWICKI

Opracowanie redakcyjne

Ewa SOBESTO

Biblioteka Główna i OINT
Politechniki Wrocławskiej



100026741



3151024/1

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2003

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

ISSN 0084-2907

Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 609/2003.

5009

Rek. 2003/0775/0

Moim Dobrodziejom

*korozja, stal odporna na korozję,
pasywacja, powłoka, CVD, PVD,
zol-żel, polaryzacja, impedancja*

Jan MASALSKI*

BADANIA NAD PODWYŻSZANIEM ODPORNOŚCI NA KOROZJĘ WYBRANYCH STALI PRZEZ MODYFIKACJĘ POWIERZCHNI

Stale odporne na korozję wyróżniają się wśród materiałów konstrukcyjnych tym, że łączą akceptowalną odporność na korozję z korzystnymi właściwościami mechanicznymi. Jednak w pewnych środowiskach, np. w roztworze fizjologicznym, ulegają one korozji wżerowej i szczelinowej. Zwiększenie zawartości składników stopowych, takich jak nikiel, chrom i molibden w stalach podwyższa ich odporność na korozję. Ten sposób uszlachetniania, który można nazwać modyfikacją objętościową lub metalurgiczną, jest kosztowny i zmniejsza dostępne dla człowieka zasoby tych cennych pierwiastków. Nowe sposoby podwyższania odporności na korozję stali chromowo-niklowo-molibdenowych polegają na modyfikacji ich powierzchni. W pracy przedstawiono fizykochemiczne podstawy nanoszenia cienkich powłok różnymi metodami oraz omówiono ich zalety i wady. Przedstawiono powierzchnię modyfikację stali stopowych przez pasywację w roztworach zawierających wybrane kationy i aniony, przez naniesienie powłok z fazy gazowej metodą PVD (implantacja jonowa, platerowanie jonowe), metodą CVD oraz metodą zol-żel. Ustalono optymalne warunki otrzymywania powłok. Za pomocą elektrochemicznych metod stało- i zmiennoprądowych zbadano elektrochemiczne właściwości układów powłoka/stalowe podłoże w wybranych roztworach korozyjnych.

* Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej, ul. Smoluchowskiego 25, 50-370 Wrocław.

1. Wprowadzenie

W obecnej dobie osiągamy pułap możliwości poprawy właściwości mechanicznych, elektrycznych, termicznych, magnetycznych, optycznych i dekoracyjnych materiałów metalicznych dzięki odpowiedniemu doborowi składników stopowych i obróbce ulepszającej. Kończy się czas udoskonalanie stopów za pomocą metod metalurgicznych. Żyjący dzisiaj są zobowiązani do racjonalnego, uzasadnionego ekonomicznie, gospodarowania rzadko spotykanymi pierwiastkami. Konieczność zachowania ich dla przyszłych pokoleń wymaga odejścia od objętościowych metod ulepszania materiałów, nawet gdyby istniały możliwości takich modyfikacji. Z tych to powodów rośnie zainteresowanie warstwami wierzchnimi i powłokami [120].

Powłoki umożliwiają łączenie cech dwu lub więcej materiałów i uzyskiwanie kompozytów odznaczających się właściwościami, jakich nie mają materiały monolityczne. Termin „modyfikacja powierzchni” stosuje się w inżynierii powierzchni. Określenie „inżynieria powierzchni” było praktycznie nieznane jeszcze 25 lat temu. Wtedy mówiło się tylko o inżynierii materiałowej. Obecnie ta techniczna dyscyplina naukowa, łącząca fizykę, chemię i naukę o materiałach, rozwija się bardzo dynamicznie. Widoczny jest duży postęp w wytwarzaniu warstw powierzchniowych, którymi – zgodnie z propozycją Burakowskiego [38]–[40] – są warstwy wierzchnie [140] i powłoki ochronne. Poprawia się obecnie wykorzystywane metody modyfikacji powierzchni. Utwardzanie stali przez nawęglanie narzędzi tnących i broni znano i wykorzystywano już od początków epoki żelaza (2000 lat p.n.e.). Za pomocą nowych technik nawęglania i azotowania wspomaganych plazmowo można uzyskać dużo lepsze jakościowo efekty i jednocześnie zachować opłacalność procesu. Siłę napędową rozwoju wyrafinowanych nowych technik stanowią coraz większe wymagania, jakie muszą spełniać metale i stopy. Te nowe techniki to tzw. procesy hybrydowe [48] łączące w sobie co najmniej dwie metody modyfikacji powierzchni.

Inżynieria powierzchni obejmuje wszystkie techniki i procesy, które powodują korzystne zmiany powierzchniowe materiałów. Jej zakres działania to następujące trzy obszary:

Optymalizacja właściwości powierzchniowych w odniesieniu do korozji, adhezji, zużycia, żywotności, niezawodności i innych właściwości fizycznych i mechanicznych.

Techniki konstituowania i wytwarzania warstw wierzchnich i powłok ochronnych, poczynając od bardziej tradycyjnych, jak: malowanie, powlekanie galwaniczne, obróbka termochemiczna (nawęglanie, azotowanie), a skończywszy na nowszych technikach: powierzchniowej obróbce laserowej, chemicznym i fizycznym osadzaniu w próżni i implantacji jonowej.

Ocena powłok, powierzchni i granicy faz podłoże/powłoka w odniesieniu do składu, morfologii i struktury, właściwości mechanicznych, elektrycznych, optycznych itp.

Niniejsza monografia, zawierająca wyniki badań dotyczące tych trzech obszarów, jest syntezą prac wykonanych przez autora w ciągu ostatnich dwudziestu lat na Politechnice Wrocławskiej. Odnośniki literaturowe wszystkich prac własnych autora cytowanych w monografii wyróżniono pogrubioną czcionką, co ma ułatwić Czytelnikowi szybkie odróżnienie prac autorstwa Jana Masalskiego (i wsp.) od prac innych autorów. Synteza została dokonana na podstawie prac [21, 72, 78, 80, 82–85, 87, 89, 90, 93, 126, 158, 161, 162, 166, 167, 169–172], które stanowią monotematyczny cykl publikacji poświęconych poprawianiu odporności korozyjnej stali odpornych na korozję¹. Stale odporne na korozję nie są odporne na działanie wszystkich środowisk korozyjnych. Są podatne na korozję wżerową i korozję szczelinową wywoływaną przez jony chlorkowe obecne w roztworze, np. w roztworze fizjologicznym.

Modyfikacja powierzchni stali odpornych na korozję może stanowić względnie tania, cenną metodę umożliwiającą podniesienie ich odporności korozyjnej. Poprawienie odporności korozyjnej stali, z której wykonuje się czasowe implanty chirurgiczne, nie może obniżać jej biogodności. Produkty korozji zmodyfikowanej powierzchniowo stali powinna cechować obojętność biologiczna. Znaczną biogodność (biokompatybilność) mają metale: tytan, niob i tantal oraz ceramika na bazie tlenku glinu. Te właśnie materiały, między innymi, autor wykorzystał jako materiały powłokowe nanoszone różnymi sposobami na stale odporne na korozję.

Ochronne właściwości antykorozyjne powłok zależą od ich struktury, morfologii, składu i przylegania do podłoża. Badanie tych właściwości było przedmiotem prac autora, który główną uwagę skierował na elektrochemiczne właściwości układów powłoka/stalowe podłoże. Przedstawione w pracy metody modyfikacji, a mianowicie: pasywacja, nanoszenie powłok z fazy gazowej metodą PVD (*Physical Vapour Deposition*) (implantacja jonowa, platerowanie jonowe), metodą CVD (*Chemical Vapour Deposition*) i metodą zol–żel, umożliwiając zwiększenie odporności korozyjnej stali stopowych. Z wyjątkiem pasywacji wszystkie pozostałe metody modyfikacji są nowe i do tej pory efektów uzyskiwanych za ich pomocą jeszcze dostatecznie nie poznano.

¹ Przyjęty w polskim nazewnictwie termin „stal odporna na korozję” (SONK) jest dość niefortunny, oznacza bowiem, że SONK nie ulega korozji, co jest nieprawdą. Autor nie zajmował się poprawianiem odporności korozyjnej stali węglowych. Aby stale te spełniały cele, do których są wykorzystywane, wystarczy zabezpieczyć je przed korozją za pomocą powłok malarskich lub ochrony katodowej.

Szczególnie wiele zagadnień do wyjaśnienia pozostaje w obszarze wpływu otrzymywania powłok na ich właściwości ochronne.

Dogłębne poznanie tych właśnie problemów pozwoli uzyskać lepszą jakość wyrobów finalnych, a nowe powłoki mogą okazać się konkurencyjne w porównaniu z powłokami otrzymywanymi za pomocą tradycyjnych sposobów.

2. Modyfikacja powierzchni metalicznej poprzez zanurzenie w roztworze

Metal zanurzony w odpowiednim środowisku może utracić chemiczną reaktywność. Ten stan przejawiający się zmniejszeniem albo całkowitym zahamowaniem korozji jest nazywany pasywnością, a proces chemiczny lub elektrochemiczny, który doprowadza do tego stanu, nosi nazwę pasywacji. Naturę pasywności dobrze ilustruje eksperyment wykonany ponad 150 lat temu przez Faradaya [75]. Jeżeli kawałek żelaza lub stali zanurzy się w kwasie azotowym o stężeniu 70%, to nie obserwuje się żadnej reakcji. Ubytek masy żelaza w takich warunkach jest bliski zeru (stan A). Po dodaniu wody, którą rozcieńcza kwas w stosunku 1:1, nie pojawiają się żadne zmiany (stan B). Jeżeli jednak żelazo zostanie zarysowane (np. za pomocą bagietki szklanej), to następuje gwałtowna reakcja – żelazo przechodzi do roztworu i wydzielają się duże ilości tlenu. Podobny efekt występuje, gdy żelazo jest bezpośrednio umieszczone w rozcieńczonym kwasie azotowym (stan C). Stany B i C są niemal identyczne (ten sam metal, to samo stężenie kwasu). W jednym żelazo jest inertne, w drugim ulega intensywnej korozji. Stosunek szybkości korozji jest rzędu 1:100000. W stanie B żelazo jest pasywne, w stanie C – aktywne. Pasywność jest rezultatem powstania cienkiej (o grubości ok. 30 Å) powierzchniowej warstewki, której natura nie została do końca poznana. Nie jest jasne, czy fazowy tlenek powierzchniowy jest przyczyną pasywności, czy też produktem wtórnym powstającym na chemisorbowanej warstwie tlenu.

2.1. Wpływ jonów typu MeO_4^{2-} (Me = Cr, Mo, W) na skład warstewek pasywnych na ferrytycznej stali nierdzewnej

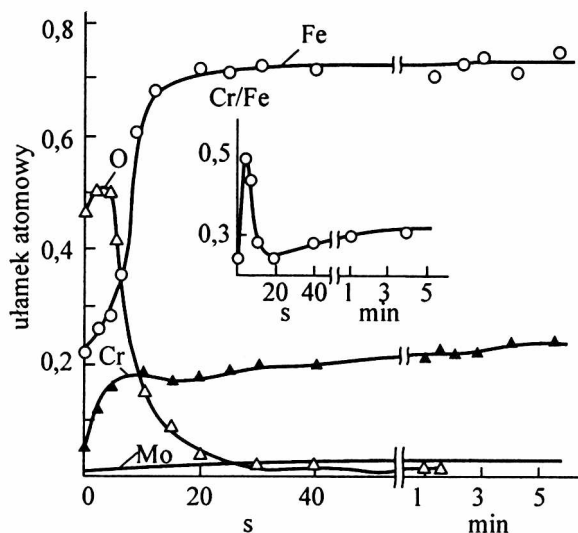
Rozpuszczalne chromiany, molibdeniany i wolframiany są efektywnymi inhibitorami korozji w środowiskach obojętnych [216]. Należą one do substancji, które wprowadzone do środowiska korozyjnego w niewystarczającej ilości zamiast hamować korozję, przyspieszają ją. Mechanizm działania anionów typu MeO_4^{2-} nie jest do

końca poznany. Nie jest jasne, czy ulegają one adsorpcji na powierzchni metalu, czy też przenikają do warstewki pasywnej. Lumsden i wsp. [150] stwierdzili obecność Cr, Mo i W w warstewkach pasywnych powstałych na żelazie w roztworach zawierających chromiany, molibdeniany i wolframiany. Sakashito i Sato [219] ustalili, że aniony CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} i WO_4^{2-} silnie się adsorbują i sprzyjają tworzeniu jonoselektywnych warstewek bipolarnych. Bardzo trudno jest opisać proces hamowania korozji stali w obecności anionów MeO_4^{2-} za pomocą jednej uogólnionej teorii. Aniony te mają identyczną strukturę geometryczną i podobną wielkość. Różne jest powinowactwo elektronowe atomów centralnych i różna polaryzacja wiązań metal–tlen [47]. Aniony MoO_4^{2-} i WO_4^{2-} , które są słabszymi utleniaczami niż CrO_4^{2-} , są efektywne jedynie w obecności tlenu w roztworze. Chromiany są skuteczne zarówno w obecności tlenu w roztworze, jak i gdy go brak. W jonach efektywnych inhibitorów, takich jak CrO_4^{2-} i TcO_4^{2-} , wiązania metal–tlen są znacznie silniej spolaryzowane niż w anionie ReO_4^{2-} , który w ogóle nie wykazuje działania inhibitującego [47].

Właściwości cienkich warstw zależą od składu chemicznego i morfologii warstwy, ilości i rodzaju zanieczyszczeń w warstwie i w podłożu, struktury krystalicznej warstwy i podłoża oraz rodzaju i gęstości defektów strukturalnych. Uzyskanie informacji o najbardziej zewnętrznych warstwach materiałów jest możliwe dzięki szybko rozwijającym się tzw. metodom analizy powierzchni. Jedną z głównych metod analizy powierzchni jest metoda AES (*Auger Electron Spectroscopy*). Połączenie tej metody z usuwaniem powierzchniowych warstw za pomocą bombardowania jonowego umożliwia otrzymywanie profili głębokościowych koncentracji wybranych pierwiastków. Ten typ analizy powierzchni został wykorzystany do badań [21] wpływu pasywacji stabilizowanej niobem, ferrytycznej stali nierdzewnej o wysokiej czystości 00H18M2Nb, (skład w % mas.: Cr 18,5; Mo 2,1; Si 0,05; Nb 0,15; C 0,02; N 0,017; S 0,015; Mn 0,29; P 0,031) w roztworach zawierających jony typu MeO_4^{2-} na skład chemiczny warstwy wierzchniej. Rysunek 2.1 przedstawia profil rozkładu pierwiastków w warstwie powierzchniowej utworzonej w czasie 24 godzin na powietrzu, a kolejne rysunki pokazują profile stężenia warstw po 48 godzinnej ekspozycji stali w roztworach:

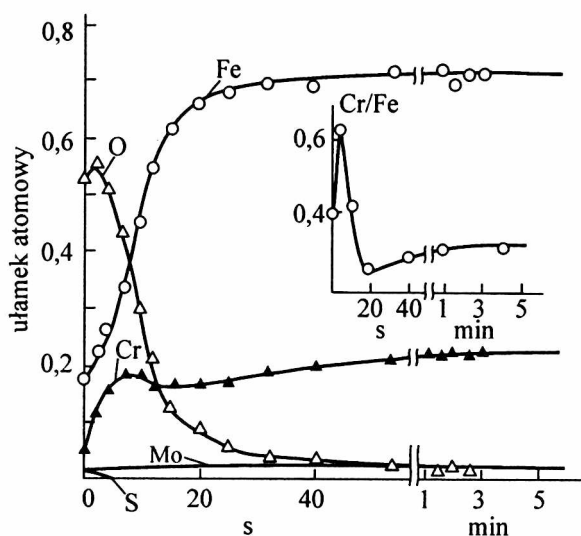
- 0,25M Na_2SO_4 + 0,25M Na_2MoO_4 (rys. 2.2),
- 0,25M Na_2SO_4 + 0,25M Na_2WO_4 (rys. 2.3),
- 0,25M Na_2SO_4 + 0,25M Na_2CrO_4 (rys. 2.4).

Stosunek stężenia Cr/Fe w zewnętrznej warstwie tlenku powierzchniowego (na rysunku temu stosunkowi odpowiada moment rozpoczęcia trawienia) jest największy w warstwie modyfikowanej w roztworze chromianów, wynosi ponad 0,5, i zmniejsza się w warstewkach modyfikowanych w molibdenianach (0,4) i wolframianach (0,32). Najmniejszy jest ten stosunek w warstwie niemodyfikowanej.



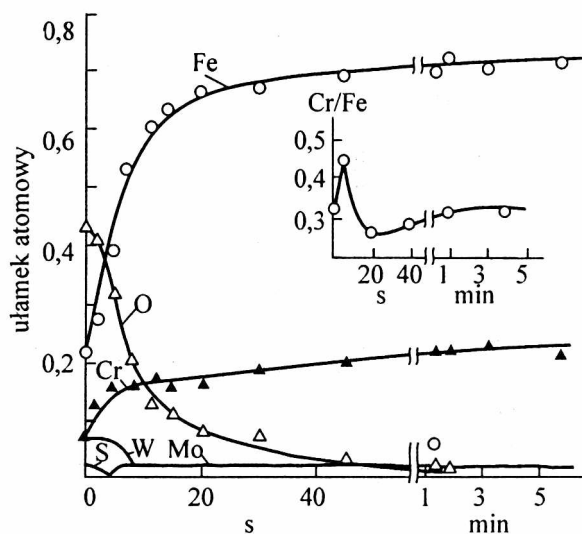
Rys. 2.1. Profile rozkładu pierwiastków w warstwie pasywnej powstałej na stali 00H18M2Nb poddanej pasywacji przez 24 godziny w powietrzu o temperaturze otoczenia [21]

Fig. 2.1. Composition profiles of elements in air-formed for 24 h passive film on steel [21]



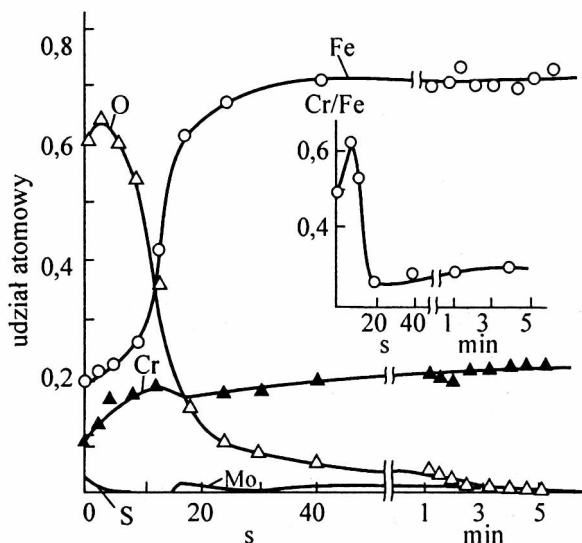
Rys. 2.2. Profile rozkładu pierwiastków w warstwie powstałej podczas trwającej 48 godzin modyfikacji w roztworze 0,25 M Na₂SO₄ + 0,25 M Na₂MoO₄, pH = 9, temperatura 20 °C [21]

Fig. 2.2. Composition profiles of elements in passive film formed during 48 h modification in 0.25 M Na₂SO₄ + 0.25 M Na₂MoO₄ solution at 20 °C, pH = 9 [21]



Rys. 2.3. Profile rozkładu pierwiastków w warstwie powstającej podczas trwającej 48 godzin modyfikacji w roztworze $0,25 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,25 \text{ M Na}_2\text{WO}_4$, $\text{pH} = 9$, temperatura 20°C [21]

Fig. 2.3. Composition profiles of elements in passive film formed during 48 h modification in $0.25 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.25 \text{ M Na}_2\text{MoO}_4$ solution at 20°C , $\text{pH} = 9$ [21]



Rys. 2.4. Profile rozkładu pierwiastków w warstwie powstającej podczas trwającej 48 godzin modyfikacji w roztworze $0,25 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,25 \text{ M Na}_2\text{WO}_4$, $\text{pH} = 9$, temperatura 20°C [21]

Fig. 2.4. Composition profiles of elements in passive film formed during 48 h modification in $0.25 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.25 \text{ M Na}_2\text{MoO}_4$ solution at 20°C , $\text{pH} = 9$ [21]

Lumsden i wsp. [150] ustalili, że w warstwach powstałych w chromianach znajdują się jony Cr^{3+} , a to oznacza, iż zachodzi proces redukcji chromianów. Można postawić hipotezę, że jony Cr^{3+} ulegając hydrolizie [225], silnie miejscowo zakwaszają roztwór i następuje selektywne rozpuszczanie żelaza. W ten sposób w zewnętrznej warstwie rośnie stężenie chromu. Stężenie tlenu jest również największe w warstwach modyfikowanych w chromianach. Może jest to rezultatem powstawania związku chromu z tlenem.

Obecność molibdenu, który jest składnikiem stali, stwierdzono tylko w niemodyfikowanej warstwie i w warstwie modyfikowanej w molibdenianach. Oznacza to, że w chromianach i wolframianach molibden ulega prawdopodobnie roztwarzaniu. Brak molibdenu w zewnętrznej warstwie tlenkowej, stykającej się bezpośrednio z roztworem, odnotowano również w kilku innych pracach [42, 57, 193]. Przez lata sądzono, że molibden nie ulega łatwo pasywacji [130]. W praktyce jednak dodawano go do stali chromowo-niklowych, aby zwiększyć ich odporność na korozję wżerową i szczelinową. Okazuje się jednak, że molibden ma znacznie większą skłonność do pasywacji niż żelazo, nikiel czy też chrom w kwaśnym środowisku redukcyjnym [138]. Obszar trwałego stanu pasywnego molibdenu w kwaśnym środowisku redukcyjnym jest silnie przesunięty w kierunku wartości ujemnych potencjałów, tak że przy potencjałach korozji stopów na osnowie żelaza, niklu i chromu znajduje się on w stanie pasywnym i szybkość jego roztwarzania nie przekracza 10^{-7}A/cm^2 . Jednakże jego transpasywacja, tzn. roztwarzanie i tworzenie jonów molibdenianowych, również jest silnie przesunięte w kierunku potencjałów ujemnych i leży w pobliżu obszaru aktywnego rozpuszczania niklu¹. I to było przyczyną mylnego, jak się okazuje, poglądu wyrażanego przez licznych autorów zacytowanych w pracy Kaeschego [130], że obszar transpasywacji molibdenu jest obszarem aktywnego rozpuszczania molibdenu. Potencjały korozyjne próbek stali modyfikowanych w chromianach i wolframianach są wyższe niż potencjały korozyjne próbek modyfikowanych w molibdenianach [21]. Molibden w roztworach chromianów i wolframianów być może ulega rozpuszczaniu w obszarze transpasywacji. W roztworze molibdenianów nie następuje wzbogacenie warstwy pasywnej w molibden. Jego zawartość jest stała na całej głębokości warstwy i taka sama jak w warstwie powstającej na powietrzu. Z danych literaturowych wiadomo, że jony MoO_4^{2-} zawarte w otaczającym stal elektrolicie efektywnie hamują korozję wżerową [193]. Można więc przypuszczać, że ich działanie polega na adsorpcji powierzchniowej, a nie na wbudowywaniu się jonów molibdenu w warstwę.

Ilość tlenu w zewnętrznej warstwie zależy od utleniających właściwości anionu pasywatora. Najsilniej wzbogacone w tlen są warstwy powstałe w chromianach, najniższa zawartość tlenu jest w warstwach powstałych w wolframianach. Niższa nawet niż w warstwach utworzonych na powietrzu.

¹ Ta teza została podana w postaci przypisu jako uwaga redakcyjna w rosyjskim tłumaczeniu pracy Kaeschego [130].

Z profili stężeniowych pierwiastków można określić grubość warstwy tlenkowej na stali. Ustalenia granicy faz warstewka pasywna–metal zwykle dokonuje się arbitralnie. Za tę granicę przyjmuje się równość stężeń żelaza i tlenu bądź stabilizację zawartości żelaza w warstwie [57]. Bardziej precyzyjna, choć może bardziej kontrowersyjna, jest metoda pierwsza. Oceniając grubości warstw, założono, że szybkość trawienia jonowego jest w przypadku każdej próbki taką samą funkcją głębokości. Ustalono [21], że najgrubsze warstwy powierzchniowe tworzą się w chromianach, grubość warstw powstałych w molibdenianach jest taka sama jak powstałych na powietrzu, a najcieńsze warstwy powstają podczas ekspozycji stali w wolframianach.

Elektrochemiczne badania warstw powstałych w chromianach, molibdenianach i wolframianach, polegające na określeniu potencjału zarodkowania wżerów metodą potencjodynamiczną w roztworze 3% chlorku sodowego, wykazały [22], że rodzaj anionu w roztworze modyfikującym istotnie wpływa na właściwości ochronne warstwy powierzchniowej. Najefektywniej hamuje korozję wżerową warstwa utworzona w chromianach w środowisku kwaśnym ($\text{pH} = 3,5$), a odporność na korozję wżerową zwiększa się w miarę wydłużania okresu ekspozycji stali w roztworze chromianów.

2.2. Trwałość zmodyfikowanych warstw pasywnych na stali chromowej w roztworze chlorku sodowego

Skład chemiczny warstw pasywnych (a tym samym odporność na korozję wżerową metali) wyraźnie zależy od warunków, w których one powstają, a więc od środowiska, potencjału, czasu i temperatury [246]. Aby określić zmiany odporności na korozję wżerową w 3% roztworze chlorku sodowego, stal chromową (skład w % mas. Cr 14,11; Mo 0,42; C 0,16; Mn 0,42; S 0,016; P 0,030; Ni 0,27; Cu 0,09) poddano wstępnej modyfikacji w wodzie destylowanej i w wodnych roztworach elektrolitów, którymi były:

- rozcieńczony roztwór kwasu siarkowego ($\text{pH} = 3$),
- wodny roztwór 0,25 M Na_2SO_4 + 0,25 M Na_2CrO_4 zakwaszony kwasem siarkowym do $\text{pH} = 3$.

Okres pasywowania wynosił 48 godzin, a temperatura roztworów 25 °C. Wykonano następujące badania elektrochemiczne, które posłużyły do oceny własności ochronnych zmodyfikowanych warstw pasywnych [87]:

- a) wyznaczono rezystancję polaryzacyjną metodą impedancyjną,
- b) wyznaczono potencjały zarodkowania wżerów.

Rezystancję polaryzacyjną wyliczano, korzystając ze wzoru:

$$R_p = \lim_{\omega \rightarrow 0} Z(\omega) - R_e = \lim_{\omega \rightarrow 0} Z(\omega) - \lim_{\omega \rightarrow \infty} Z(\omega), \quad (2.1)$$

gdzie:

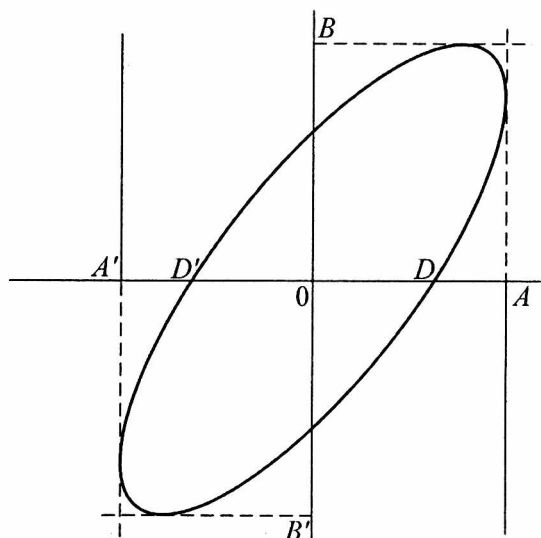
$Z(\omega)$ – impedancja elektrodowa,

R_e – rezystancja elektrolitu,

ω – pulsacja równa $2\pi f$,

f – częstotliwość.

Do pomiarów impedancji $Z(\omega)$ zastosowano prostą metodę zapisu na rejestratorze XY^2 krzywych Lissajous [75], odpowiadających niskoamplitudowej ($\Delta E = 10 \text{ mV}$) sinusoidalnej zmianie potencjału stali względem jej potencjału korozyjnego (rys. 2.5).



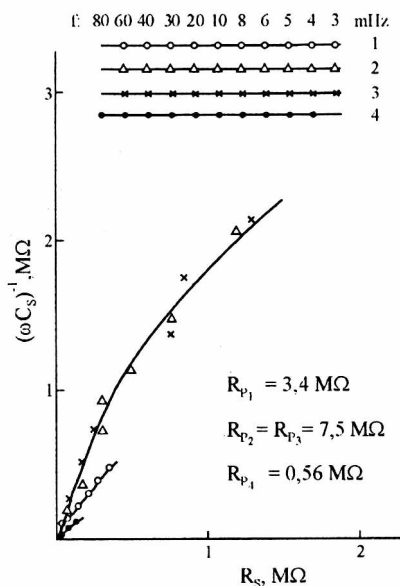
Rys. 2.5. Pomiar impedancyjny: metoda krzywych Lissajous [68]

Fig. 2.5. Impedance measurement: Lissajous figure method [68]

Na podstawie elips wyznaczonych przy różnych częstotliwościach określano moduły i fazy impedancji: $|Z| = AA'/BB'$, $\phi = \arcsin DD'/AA'$, a następnie składowe impedancji: rzeczywistą $R_s = |Z| \cos \phi$ i urojoną $(\omega C)^{-1} = |Z| \sin \phi$.

Potencjał zarodkowania wżerów, E_{np} , wyznaczano z potencjodynamicznych krzywych polaryzacji anodowej, które mierzono w roztworze korozyjnym (3% NaCl). Szybkość zmiany potencjału wynosiła 375 mV/min, a pomiar rozpoczynano od potencjału korozyjnego.

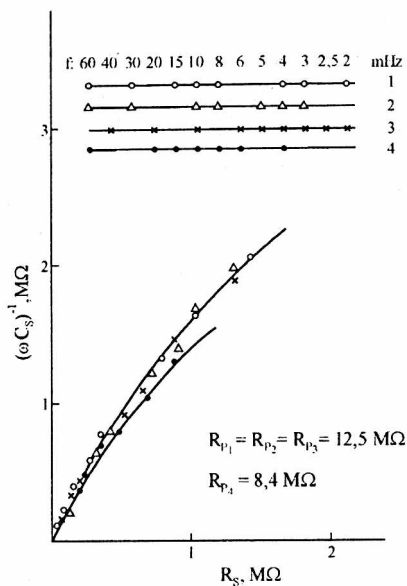
² Użycie oscyloskopu XY umożliwia pomiar impedancji dla wyższych częstotliwości ($f \geq 5 \text{ Hz}$) i zdobycie informacji o właściwościach warstw pasywnych.



Rys. 2.6 Widmo impedancyjne stali chromowej w 3% roztworze chlorku sodowego.

Stal pasywowana: w wodzie destylowanej (1), w wodzie o pH = 3 (2), w roztworze chromianów o pH = 3 (3). Stal niepasywowana (4) [87]

Fig. 2.6. Impedance plots of chromium steel in 3% sodium chloride solution. Steel passivated: in distilled water (1), in water of pH = 3 (2), in chromate solution of pH = 3 (3) and unpassivated steel (4) [87]



Rys. 2.7. Widmo impedancyjne stali chromowej w 3% roztworze chlorku sodowego.

Stal pasywano przez 100 godzin w wodzie destylowanej (1), w wodzie o pH = 3 (2), w roztworze chromianów o pH = 3 (3).

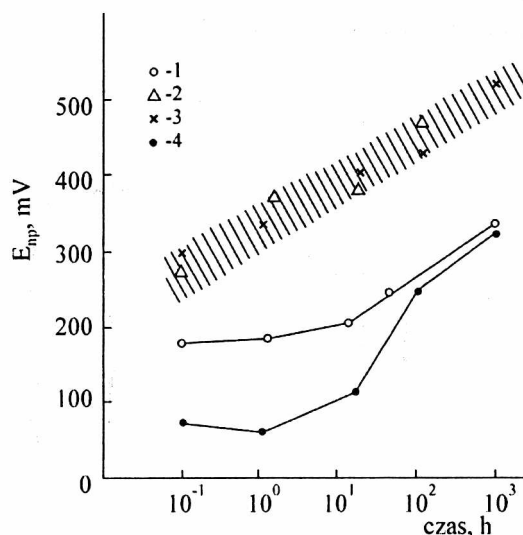
Stal niepasywowana (4) [87]

Fig. 2.7. Impedance plots of chromium steel in 3% sodium chloride solution after 100 h exposure in different solutions. Steel passivated in distilled water (1), in water of pH = 3 (2), in chromate solution of pH = 3 (3) and unpassivated steel (4) [87]

Na rysunku 2.6 przedstawiono wyniki pomiarów R_p próbek niepasywowanych (krzywa 4) i pasywowanych (krzywe 1, 2 i 3) przez 48 godzin, a na rys. 2.7 – wyniki pomiarów R_p tych samych próbek, ale dodatkowo eksponowanych przez 100 godzin w roztworze korozyjnym. Najlepsze właściwości ochronne (najwyższe wartości R_p) wykazują warstwy pasywne tworzące się w roztworach kwaśnych. Nie obserwuje się, aby obecność chromianów, przynajmniej w przyjętym okresie pasywacji, wpływała na właściwości ochronne warstw pasywnych. Ważną rolę w procesie modyfikacji wydają się więc odgrywać jony wodorowe. Dla próbek niepasywowanych wartości R_p były o rząd wielkości mniejsze. Eksponowanie przez 100 godzin w roztworze korozyjnym próbek modyfikowanych i niemodyfikowanych wywołuje dalszy wzrost oporów polaryzacyjnych (rys. 2.7). Po tym okresie ekspozycji wszystkie trzy rodzaje próbek cechuje w przybliżeniu ta sama wartość R_p . Opór polaryzacyjny próbki niepasywowanej,

ale zmodyfikowanej w roztworze chlorku sodowego, jest mniejszy niż wstępnie zmodyfikowanych próbek ekspozycyjnych później w roztworze chlorku sodowego.

Na rysunku 2.8 przedstawiono zależność potencjałów (tutaj i dalej względem nasyconej elektrody kalomelowej) zarodkowania wżerów (E_{np}) od czasu ekspozycji w 3% roztworze chlorku sodowego.



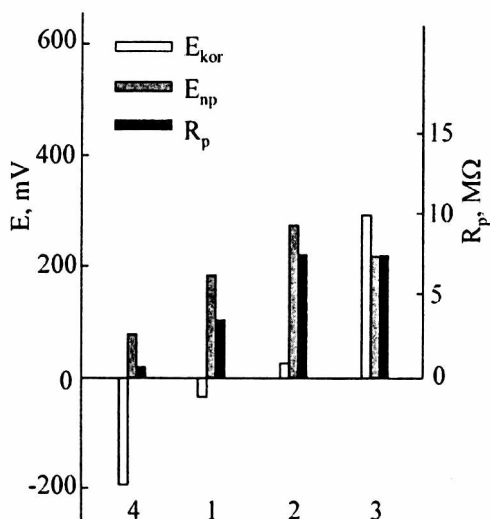
Rys. 2.8. Zależność E_{np} od czasu ekspozycji stali chromowej w 3% roztworze chlorku sodowego.

Stal pasywowana w wodzie destylowanej (1), w wodzie o pH = 3 (2), w roztworze chromianów o pH = 3 (3) oraz stal niepasywowana (4) [87]

Fig. 2.8. E_{np} potential as a function of exposure time of chromium steel in 3% sodium chloride solution. Steel passivated in distilled water (1), in water of pH = 3 (2), in chromate solution of pH = 3 (3) and unpassivated steel (4) [87]

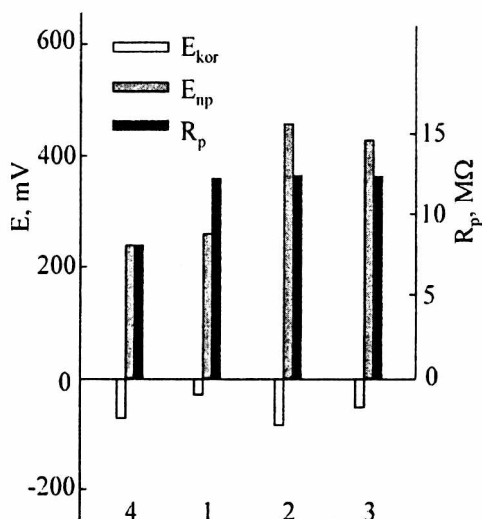
Porównując wartości E_{np} wyznaczone po sześciominutowej ekspozycji próbek w roztworze korozyjnym, można ocenić działanie ochronne każdej warstwy utworzonej na stali podczas wstępnej modyfikacji. Najlepszą ochronę zapewniają warstwy powstałe w wodzie zakwaszonej oraz w roztworze chromianu o tej samej co zakwaszona woda wartości pH. Obecność w wodzie zakwaszonej substancji utleniających, jakimi są chromiany, nie powoduje znacznej zmiany E_{np} . Duże znaczenie w procesie modyfikacji warstw ma pH środowiska. Gdy wartości pH są niskie, wodorotlenki (oksywodorotlenki) żelaza ulegają rozpuszczeniu i żelazo przechodzi do roztworu w formie jonowej. Powierzchnia stopu wzbogaca się w trwałe wodorotlenki chromu o wyższej odporności na działanie jonów chlorkowych, stąd też wyższe wartości E_{np} zanotowane dla stali pasywowanej w roztworze kwaśnym. Interesującym faktem jest wzrost odporności na korozję wżerową wszystkich rodzajów próbek wraz z czasem ich przebywania w roztworze korozyjnym. Wzrastające w czasie wartości E_{np} wska-

zużyciu na stałe polepszenie się właściwości ochronnych warstw. Brak śladów korozji ogólnej i lokalnej na próbkach wyjętych z roztworu korozyjnego po 1000 godzinnej ekspozycji oznacza, że okres inkubacji korozji wżerowej jest dłuższy niż 1000 godzin i szybkość „zaleczania” mikrowżerów w tym okresie jest większa niż szybkość niszczenia warstwy przez jony chlorkowe. W okresie inkubacji, a więc przed pojawieniem się pierwszego wżeru, dwie wielkości: R_p , związana z korozją ogólną i E_{np} , związana z korozją wżerową, są ze sobą dość dobrze skorelowane (rys. 2.10).



Rys. 2.9. Wartości E_{kor} , E_{np} , R_p stali chromowej w 3% roztworze chlorku sodowego bez wstępnej ekspozycji. Stal niepasywowana (4), stal pasywowana w wodzie destylowanej (1), w wodzie o pH = 3 (2) i w roztworze chromianów o pH = 3 (3) [87]

Fig. 2.9. E_{kor} , E_{np} and R_p values for chromium steel in 3% sodium chloride solution with no initial exposure. Unpassivated steel (4), steel passivated: in distilled water (1), in water of pH = 3 (2) and in chromate solution of pH = 3 (3) [87]



Rys. 2.10. Wartości E_{kor} , E_{np} , R_p stali chromowej w 3% roztworze chlorku sodowego po 100 godzinnej ekspozycji w tym roztworze.

Stal niepasywowana (4), stal pasywowana w wodzie destylowanej (1), w wodzie pH = 3 (2) i w roztworze chromianów o pH = 3 (3) [87]

Fig. 2.10. E_{kor} , E_{np} and R_p values for chromium steel in 3% sodium chloride solution obtained after 100 h exposure in this solution.

Unpassivated steel (4), steel passivated: in distilled water (1), in water of pH = 3 (2) and in chromate solution of pH = 3 (3) [87]

Środowisko korozyjne, jakim jest wodny roztwór chlorku sodowego, odznacza się zdolnościami pasywowującymi. Wartości R_p i E_{np} próbek modyfikowanych i niemodyfikowanych zmierzone po 100-godzinnej ekspozycji w roztworze chlorku sodowego (rys. 2.10) są wyższe niż wartości tak samo przygotowanych próbek nie poddawanych ekspozycji w roztworze chlorku sodowego (rys. 2.9). Wartości R_p (rys. 2.10) próbek modyfikowanych zmierzone po stu godzinnej ekspozycji w roztworze chlorku sodo-

wego są identyczne (12,5 MΩ) i wyższe niż R_p próbek niemodyfikowanych, poddanych stugodzinnej ekspozycji w roztworze chlorku sodowego (8,45 MΩ). Natomiast potencjały korozyjne wszystkich (modyfikowanych i niemodyfikowanych) próbek (rys. 2.10) po stugodzinnej ekspozycji w roztworze chlorku sodowego są zbliżone. Efektem modyfikacji warstw próbek w wybranych roztworach elektrolitów i następującej po niej ekspozycji w roztworze NaCl jest więc zmniejszenie szybkości zarówno procesów anodowego, jak i katodowego, które zachodzą na powierzchni stali w roztworze korozyjnym.

2.3. Odporność na korozję wżerową stali poddanych modyfikacji w roztworach zawierających kationy Fe^{3+} , Cr^{3+} i Ni^{2+}

W roztworach wodnych hydratacji ulegają zarówno kationy, jak i aniony. Otoczka zbudowana z cząsteczek wody wokół anionów jest mniej pełna i mniej sztywna niż otoczka wokół kationów. Kiedy anion wejdzie do elektrycznej warstwy podwójnej na metalu, wtedy często traci otaczające go cząsteczki wody i ulega silnej specyficznej adsorpcji przez uwspólnienie elektronów z podłożem. Z tego powodu aniony, a przede wszystkim anion chlorkowy, siarczkowy i cyjankowy, odgrywają ważną rolę w procesach korozji [267]. Kationy zasadniczo nie wywierają większego wpływu na korozyjne zachowanie metali w roztworach elektrolitów. Mogą jednak oddziaływać na rodzaj przewodnictwa (elektronowe, dziuowe) warstewek powierzchniowych i przez to zwiększać podatność (typ n przewodnictwa) lub zmniejszać podatność (typ p przewodnictwa) na korozję wżerową i korozję naprężeniową [101, 103]. Wiadomo, że śladowe ilości Cu^{2+} w elektrolicie ulegając redukcji na aluminium i działając jako skuteczne katody, mogą wpływać na potencjał korozyjny podłoża i przesuwając go w kierunku potencjału zarodkowania wżerów. Podobnie mogą działać jony Fe^{3+} i Pd^{2+} [31]. Warstwa pasywna może być wzbogacana w kationy pierwiastków będących w roztworze w formie anionowej [150]. Zakładając, że kationy, które z reguły mają mniejsze objętości niż aniony, również będą wnikać do warstw wierzchnich, podjęto próbę zbadania wpływu czasu ekspozycji stali w roztworach siarczanów różnych metali na potencjał zarodkowania wżerów modyfikowanych w ten sposób stali [162]. Do badań użyto stali A, B i C. Stal A to stal chromowa, jej skład chemiczny podano w rozdz. 2.2, stal C to stal ferrytyczna 00H18M2Nb, jej skład chemiczny podano w rozdz. 2.1 i stal B to stal austenityczna 304L³ (skład w % mas. Cr 17,55; Ni 9,95; Si 0,41; P 0,013; C 0,015; N 0,012; Mn 1,46). Kondycjonowanie prowadzono w trzech roztworach: 0,25 M Na_2SO_4 + 0,25 M $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; 0,25 M Na_2SO_4 + 0,25 M NiSO_4 i 0,25 M Na_2SO_4 + 0,25 M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Sposób przygotowania roztworów kon-

³ Zbliżony skład chemiczny ma krajowa stal 00H18N10 (Cr 17,0–19,0; Ni 10,0–12,5; C max. 0,03).

dycjonujących opisano w pracy [162]. Wartości pH roztworów kondycjonujących zawierających kationy Cr^{3+} wynosiły 1 i 4, zawierających kationy Ni^{2+} – również 1 i 4, natomiast roztworów zawierających kationy Fe^{3+} – 1 i 2,6⁴. Kondycjonowanie prowadzono w temperaturze 20 i 90 °C przez okres 1; 6; 24 i 96 godzin.

Jako miarę odporności na korozję wżerową kondycjonowanych stali przyjęto potencjał zarodkowania wżerów, E_{np} , wyznaczony metodą potencjodynamiczną w 3% natlenionym roztworze chlorku sodowego w temperaturze 20 °C. Efekt modyfikacji w roztworze kondycjonującym określono na podstawie różnicy między wartościami E_{np} i E_{np}^o , gdzie E_{np}^o jest średnią wartością potencjału zarodkowania wżerów próbek pasywowanych przez 24 godziny na powietrzu, a E_{np} jest średnim potencjałem zarodkowania wżerów próbek modyfikowanych w roztworach zawierających kationy Cr^{3+} , Ni^{2+} i Fe^{3+} . W tabeli 2.1 przedstawiono wartości potencjałów zarodkowania wżerów E_{np} próbek stali ekspozycyjnych na powietrzu.

Tabela 2.1. Wartości E_{np} (mV) próbek stali spasywowanych na powietrzu wyznaczone metodą potencjodynamiczną w 3% roztworze NaCl [162]
Table 2.1. E_{np} values (in mV) of the air-passivated steel samples measured by potentiodynamic method in 3% NaCl solution [162]

Czas pasywacji, h	Stal chromowa	304L	00H18M2Nb
0,25	–	220	–
1	66	–	–
2	–	225	–
6	52	235	298
24	60	215	281
48	71	240	307
96	65	–	293

Z przedstawionych w tabeli 2.1 rezultatów wynika, że pasywacja na powietrzu zachodzi szybko, a wydłużenie czasu tego procesu nie zwiększa odporności na korozję wżerową badanych stali.

Poniżej przedstawiono wpływ warunków kondycjonowania stali na ich odporność na korozję wżerową. Średnie wartości $\Delta E = E_{np} - E_{np}^o$ (mV) – traktowane jako miara efektu modyfikacji – podzielono na 5 klas:

$\Delta E \geq 400$	++	wpływ modyfikacji wybitnie korzystny,
$250 \leq \Delta E < 400$	+	wpływ modyfikacji bardzo korzystny,
$100 \leq \Delta E < 250$	+/-	wpływ modyfikacji korzystny,

⁴ Nie można otrzymać roztworu o pH = 4 zawierającego jony Fe^{3+} , gdyż już przy pH = 2,8 następuje wytrącanie wodorotlenku żelaza (III), a przy pH = 3,5 – strącanie ilościowe.

$-50 \leq \Delta E < 100$ – wpływ nieznaczny,
 $\Delta E < -50$ – – wpływ niekorzystny.

W tabeli 2.2 obok symboli podano liczby informujące o liczbie pomiarów, na podstawie których wyznaczono wartości średnie. Jakkolwiek do wyznaczenia charakterystycznych wartości E_{np} przygotowywano każdorazowo 10 próbek stali, nie zawsze udawało się wyznaczyć wartości średnie na podstawie 10 pomiarów (na jeden pomiar jedna próbka). Powodowała to głównie korozja szczelinowa pojawiająca się na próbkach i odrzucenie wyników takich pomiarów.

Zwiększenie odporności na korozję wżerową może wynikać: a) z wytrawienia składników mniej szlachetnych stali przez roztwór kondycjonujący i tym samym wzbogacenia warstwy wierzchniej w pierwiastki bardziej szlachetne, b) z wnikania do warstw wierzchnich stali pierwiastków z roztworu kondycjonującego, c) z reakcji wymiany między jonami z roztworu i atomami metalu ze stopu. Z tym ostatnim przypadkiem (reakcja wymiany) mamy do czynienia, kiedy stal chromowa jest przetrzymywana przez godzinę w roztworze o temperaturze 90 °C zawierającym jony Ni^{2+} . W takich warunkach na stali pojawia się metaliczna powłoka. Jest to efekt bezprądowego osadzania niklu z roztworu. Brak takiej powłoki na próbkach stali 00H18M2Nb pozwala sądzić, że na stali 0H13 zaszła reakcja wymiany: $Fe + Ni^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Ni$. Warstwa pasywna na stali 00H18M2Nb jest na tyle trwała, że nie mogą się z niej uwolnić jony żelaza(II) niezbędne do inicjacji i przebiegu procesu osadzania [205].

Najbardziej nieoczekiwane działanie wywiera kondycjonowanie w roztworze zawierającym jony Fe^{3+} . Modyfikacja w tym roztworze pozwala niekiedy otrzymać warstwy ochronne całkowicie odporne na przebicie w warunkach prowadzonych doświadczeń (np. stal 00H18M2Nb po 24 godzinnym kondycjonowaniu w roztworze o $pH = 1$ w temperaturze 90 °C). Działanie jonów Fe^{3+} nie polega na ich wnikaniu do warstwy pasywnej, gdyż w takim przypadku należałoby oczekiwać wzbogacenia warstewki w żelazo i zmniejszenia odporności na korozję wżerową. W zakwaszonym do $pH = 1$ roztworze $Fe_2(SO_4)_3$ reakcją katodową jest redukcja $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ bez wydzielania wodoru. Wysoki potencjał standardowy układu Fe^{3+}/Fe^{2+} (0,771 V względem standardowej elektrody wodorowej) sprawia, że jony Fe^{3+} podtrzymują stan pasywny stali [255]⁵. Potencjały reakcji red-ox: $Cr^{3+} + e \rightarrow Cr^{2+}$ i $Ni^{2+} + e \rightarrow Ni$ są zdecydowanie niższe i wynoszą odpowiednio: -0,41 V i -0,25 V [212], co nie gwarantuje podtrzymania stanu pasywnego stali.

⁵ Kiedy w wyniku reakcji katodowej zostają zużyte jony Fe^{3+} , następuje gwałtowne roztwarzanie (w przypadku 50% H_2SO_4) stali z wydzielaniem wodoru [255].

Tabela 2.2. Wpływ warunków kondycjonowania trzech gatunków stali na ich odporność na korozję wżerową.

A – stal chromowa, B – stal 304L, C – stal 00H18M2Nb [162]

Table 2.2. Effect of conditioning parameters of three grades of steel on their pitting corrosion resistance.

A – chromium ss, B – 304L ss, C – 00H18M2Nb ss (ss stands for stainless steel) [162]

Jon	t, °C	pH	Czas modyfikacji, h											
			1			6			24			96		
			A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Cr ³⁺	20	1	+/- 10	- 10	+ 9	+/- 7	- 7	+/- 8	+ 10	- 8	+/- 9	a 10	a 10	+/- 4
		4	- 9	- 10	+/- 10	+/- 10	- 10	+/- 10	+ 10	- 10	+/- 8	+/- 10	+/- 9	+/- 10
		1	a 10	a 10	b 10		a 10	+/- 9		a 10	+ 8		a 10	+ 4
	90	4	a 10	- 10	+/- 10		- 9	d 5 + 5		- 4 a 6	d 2 + 8		- 9	c 9 + 1
		1	a 6	- 8	+/- 8	a 5	+/- 10	+ 10	+/- 10	+/- 9	+/- 7	- 10	a 10	+/- 9
	20		- 4			- 4								
Ni ²⁺		4	- 10	- 9	- 10	- 10	- 9	- 9	- 10	10	+/- 4	a 2 - 8	- 10	+/- 10
		1	a 10	- 1 a 9	+/- 9		a 10	c 7 +/- 1		+/- 1 a 9	+/- 8			+/- 8
	90	4	a 7 +/- 3	- 10	+/- 10	a 9 - 1	-- 10	a 2 +/- 3 c 5	a 8 - 2	- 10	+/- 10			c 10
		1	- 9	- 10	+/- 10	+/- 7	+/- 10	e 6 ++ 4	- 10	d 7 +/- 3	e 8 ++ 1	a 10	- 5	e 9 +/- 1
	20	2,8	- 10	- 10	- 7	+/- 10	- 10	+/- 10	- 10	+/- 9	e 4 ++ 5	d 5 +/- 5	d 4 +/- 6	e 5 ++ 4
		1	a 10	d 7 +/- 3	e 9 + 1		d 6 ++ 3	e 8 + 2		d 6 +/- 3	e 10		a 10	c 10
Fe ³⁺	90	2,8	a 7 - 3	+/- 10	+ 8		+ 7	a 2 d 8		+/- 5	c 10		c 8 - 2	c 9 +/- 1

- brak obszaru pasywnego na krzywych polaryzacji anodowej; nagły wzrost prądu począwszy od potencjału korozyjnego,
- krzywa polaryzacyjna z maksimum prądowym ~100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ w pobliżu potencjału +200 mV i wzrost prądu przy potencjale około +300 mV,
- równomierny wzrost prądu charakterystyczny dla korozji szczelinowej,
- łagodny wzrost prądu na krzywych polaryzacyjnych przy potencjale około +650 mV,
- wzrost prądu na krzywych polaryzacyjnych przy potencjale powyżej +800 mV, nie związany z korozją szczelinową.

Mimo starannego przygotowania próbki stwierdzano dość znaczne średnie odchylenia standardowe (do kilkudziesięciu miliwoltów) wyznaczonych potencjałów zarodkowania wżerów oraz niekiedy diametralnie różne przebiegi krzywych polaryzacyjnych próbek tej samej stali modyfikowanych w identycznych warunkach⁶. Przyczyną dużego rozrzutu wyników jest raczej probabilistyczny charakter korozji wżerowej, co zostało dobrze udokumentowane [58, 74, 257], nie zaś losowy charakter procesu modyfikacji stali w roztworach zawierających jeden rodzaj anionów i różne kationy.

⁶ Obecnie uważa się, że rozproszenie wartości potencjałów zarodkowania wżerów nie jest spowodowane błędami pomiarowymi, lecz odzwierciedleniem natury korozji miejscowej. Określenie dystrybuanty rozkładu prawdopodobieństwa korozji wżerowej umożliwia obliczenie gęstości prawdopodobieństwa korozji wżerowej i ustalenie zakresu potencjałów zarodkowania wżerów [58].

3. Modyfikacja powierzchni za pomocą fizycznego osadzania z fazy gazowej

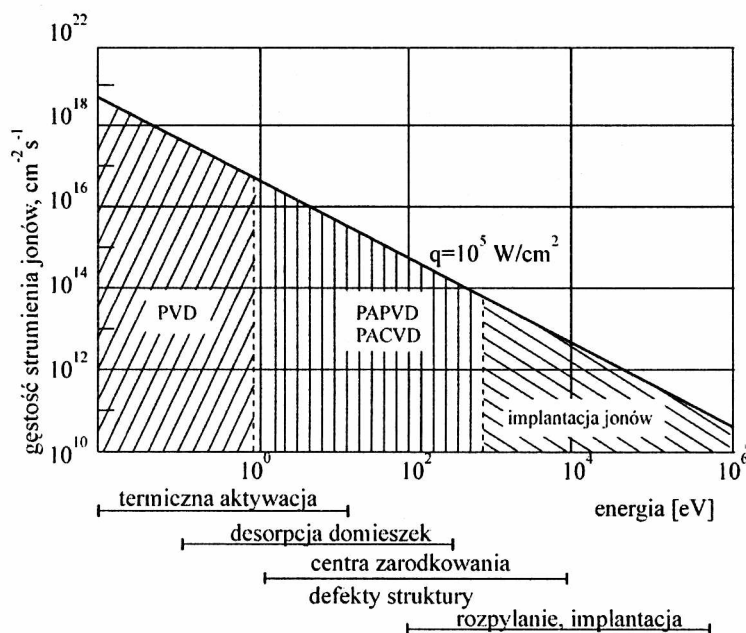
Fizyczne osadzanie z fazy gazowej (PVD) obejmuje trzy techniki: naparowanie (*evaporation*), rozpylanie (*sputtering*) i napyłanie (*ion plating*). Do metod PVD można również zaliczyć implantację jonową. Początkowo metoda PVD była stosowana do osadzania pojedynczych metali drogą przemieszczania par w próżni. Procesowi nie towarzyszyła reakcja chemiczna. Obecnie stosowane technologie PVD są uniwersalnymi sposobami umożliwiającymi otrzymywanie całej gamy materiałów: metali, stopów, związków lub mieszanin związków, w tym również pewnych materiałów organicznych. Podczas procesu PVD źródło par i podłoże, na którym zachodzi proces osadzania, są w jednej komorze próżniowej. Tym m.in. metoda PVD różni się od metody CVD. Rodzaj atmosfery, tzn. obecność gazu obojętnego, takiego jak argon, bądź gazu reaktywnego, sposób ogrzewania źródła par (indukcyjne, wiązka elektronowa), polaryzacja podłoża itp. mają wpływ na strukturę, właściwości i szybkość osadzania powłok. Jest kilka zalet procesów PVD, których nie mają konkurujące z tą metodą takie procesy, jak elektroosadzanie, CVD czy natrysk plazmowy [119]. Zaletami tymi są:

- możliwość uzyskiwania powłok o różnorodnym składzie,
- możliwość regulacji temperatury podłoża w szerokim zakresie,
- otrzymywanie powłok z dużą szybkością osadzania,
- duża czystość powłok,
- znakomita przyczepność powłok do podłoża,
- doskonałe wykończenie powierzchni, nie wymagające obróbki mechanicznej po osadzeniu.

3.1. Implantacja jonowa

Metoda implantacji jonowej opiera się na wbudowaniu do ciała stałego, zwanego tarczą, zjonizowanych atomów lub cząsteczek przyspieszonych w polu elektrostatycz-

nym. Praktycznie każdy pierwiastek może być wprowadzony do warstwy wierzchniej dowolnego ciała stałego, jeżeli energia implantowanych jonów jest dostatecznie duża (rys. 3.1).



Rys. 3.1. Skutki bombardowania ciała stałego wywołane przez jony o różnej energii. Wielkość $q = 10^5 \text{ W/cm}^2$ jest gęstością mocy, jaka może być pochłonięta bez odparowania przez ciało bombardowane jonami [177]

Fig. 3.1. The effects of different-energy ion bombardment of a solid. Value of $q = 10^5 \text{ W/cm}^2$ corresponds with power density which can be absorbed without evaporation of a solid [177]

W procesie implantacji energia jonów może zmieniać się od kilku kiloelektronowoltów do kilku megaelektronowoltów. Głębokość wnikania jonów zależy nie tylko od energii, ale również od masy molowej jonów i masy molowej ciała stałego – tarczy. Średnia głębokość wnikania jonów mieści się w przedziale od kilku nanometrów do kilku mikrometrów. Bombardowanie jonowe pozwala zmieniać praktycznie wszystkie właściwości powierzchni ciała stałego. Implantacja jonowa służy głównie do domieszkowania półprzewodników i tu znajduje najszersze zastosowanie [117, 213, 218]. Opanowanie techniki wytwarzania wysokoprądowych implantatorów otworzyło możliwości modyfikacji powierzchniowych właściwości chemicznych, mechanicznych i optycznych ciał stałych. We wczesnych latach siedemdziesiątych maksymalne prądy implantatorów wykorzystywanych do celów komercyjnych nie przekraczały 0,1 mA [274]. Nieprzerwany eksponentalny wzrost prądów stosowanych w implantatorach został zatrzymany w latach osiemdziesiątych.

Maksymalny prąd osiągany przez implantatory rzędu 10–20 mA miał przyczyny ekonomiczne. Problemem stało się nie wytworzenie wyższego prądu jonowego, ale schładzanie tarczy nagrzewającej się podczas procesu implantowania oraz skanowanie wiązki jonowej. W procesie domieszkowania półprzewodników stosuje się dawki od 10^{12} do 10^{16} jonów·cm⁻², a przy implantacji jonów do metali w większości przypadków są wymagane dawki rzędu 10^{17} cm⁻², gwarantujące uzyskanie w tarczy piku stężeniowego rzędu kilku procent atomowych. Rozkład zaimplantowanych jonów w ciałach amorficznych opisuje teoria LSS¹ [146]. Wytracanie energii implantowanego jonu na jednostkę długości określają dwie funkcje zależne od energii jonu w danej chwili, funkcja $S_e(E)$, nazywana elektronową zdolnością spowalniania jonu, oraz funkcja $S_n(E)$, nazywana jądrową zdolnością spowalniania jonu. Strata energii bombardującego jonu jest sumą strat wynikających z wymienionych oddziaływań:

$$-dE/dx = [S_e(E) + S_n(E)]N, \quad (3.1)$$

gdzie N jest liczbą atomów w jednostce objętości materiału tarczy.

Ścisłe rozwiązanie tego równania nie jest możliwe. Najprostsze przybliżone rozwiązanie daje równanie rozkładu w postaci krzywej Gaussa:

$$N(x) = N_{\max} \exp[-(x - R_{pe})^2/2\Delta R_{pe}^2], \quad (3.2)$$

gdzie:

- R_{pe} – zasięg efektywny,
- ΔR_{pe} – standardowe odchylenie określające stromość krzywej Gaussa,
- $N_{\max}$ – maksymalna koncentracja jonów dla $x = R_{pe}$.

Bardziej ściśle rozwiązanie otrzymuje się, wykorzystując tzw. rozkłady Pearsona ewentualnie Edgewortha [127].

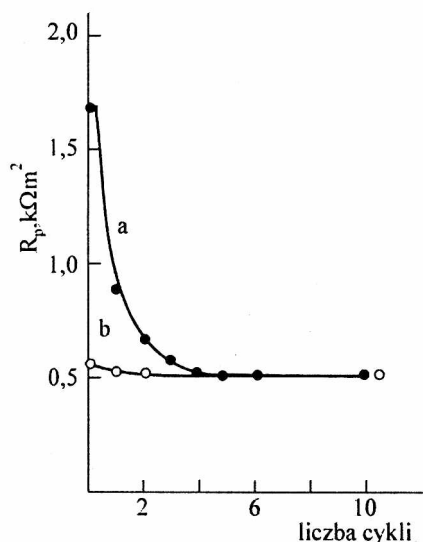
Przy wysokich dawkach (10^{17} cm⁻²) istotny wpływ na profil rozkładu ma rozpylanie, które ogranicza możliwą maksymalną koncentrację jonów w tarczy (np. jon argonu o energii 60 keV, padając prostopadle do powierzchni miedzianej próbki, może wybić w przybliżeniu siedem atomów miedzi). Mimo to implantacja jonowa umożliwia przekraczanie obszarów rozpuszczalności wynikających z równowag fazowych, a więc może służyć do podwyższania odporności korozyjnej metali [169]. Umożliwia też tworzenie nowych metastabilnych jednofazowych powierzchniowych stopów mających strukturę ciała stałego [7]. Otrzymanie takich stopów przez topienie i krystalizację ze stanu ciekłego jest niemożliwe. Z teoretycznego punktu widzenia uzasadnione jest wprowadzanie do tarczy takich pierwiastków, które dzięki swojej chemicznej aktywności sprzyjają:

- tworzeniu warstewek pasywnych (np. chrom),
- obniżaniu nad napięcia procesu katodowego (np. platyna, pallad) w przypadku pasywacji materiału podłoża,

¹ Akronim LSS tworzą pierwsze litery nazwisk autorów teorii.

• zwiększaniu nadnapięcia procesu katodowego (np. ołów, antymon) w przypadku podłoża nie pasywującego się i przez to podnoszą odporność korozyjną metalu.

Pierwiastki, które nie wpływają na kinetykę procesów elektrodowych (np. gazy obojętne) i nie tworzą tlenków, nie powinny też wpływać na odporność korozyjną bombardowanego podłoża, czyli tarczy (*target*). Stwierdzono jednak, że uran, łatwo matowiejący w wilgotnej atmosferze, utrzymuje swój błyszczący wygląd przez wiele miesięcy, jeżeli zaimplantuje się w jego powierzchnię jony argonu [253]. Bombardowanie aluminium jonami helu powoduje bardzo silną pasywację tego metalu [5]. Być może przyczyną poprawy odporności korozyjnej tych materiałów jest zwiększenie grubości warstewki tlenkowej w podłożu [5, 8]².



Rys. 3.2. Wpływ liczby cykli trawienia stali na wartość oporu polaryzacyjnego:
a – implantacja za pomocą jonów glinu (dawka 10^{16} cm^{-2}), b – bez implantacji [78, 169]

Fig. 3.2. The number of cycles of steel etching versus polarization resistance:
a – implantation with aluminium ions (dose of 10^{16} cm^{-2}), b – no implantation [78, 169]

Implantacja jonowa inertnego gazu może zmieniać (poprawiać lub pogarszać) odporność korozyjną stopu na skutek selektywnego rozpraszania składnika (składników) stopu i wytworzenia stopu powierzchniowego o składzie różnym od składu wyjściowego. Wskutek bombardowania tarczy dużymi dawkami jonów o wysokiej energii (np. 100 keV) tworzy się amorficzna warstwa i pojawiają się uszkodzenia radiacyjne (luki i atomy międzywęzłowe), których zasięg wielokrotnie przewyższa grubość po-

² Zniszczenia radiacyjne stymulują dyfuzję i utlenienie, a przez to sprzyjają zwiększaniu grubości warstewki. Grubość warstewki tlenkowej zwiększa się również bezpośrednio po zakończeniu implantacji na skutek kontaktu niedostatecznie schłodzonego metalu lub stopu z atmosferą [54, 117].

wierzchniowej warstewki tlenku. Koncentracja wytwarzanych w procesie implantacji defektów punktowych może być tysiąc razy większa od koncentracji wprowadzonych jonów [206]. Uszkodzenia radiacyjne mogą być ważne, gdyż wpływają na zmniejszenie ruchliwości nośników i uzyskiwanie dużych rezystywności materiału [206], a przez to na korozję.

Na rys. 3.2 przedstawiono zmiany oporu polaryzacyjnego w zależności od liczby cykli trawienia stali. Jeden cykl trawienia usuwał warstewkę grubości ok. 5 nanometrów, co odpowiada w przybliżeniu grubości warstewki tlenkowej. Widać, że wpływ implantacji jest jeszcze widoczny po trzech cyklach trawienia [78, 169].

3.1.1. Wpływ implantacji jonów boru do stali chromowej na jej odporność korozyjną

Bor wprowadzony do stali drogą metalurgiczną może zwiększać jej odporność na korozję wżerową i działać korzystnie, kiedy jest w roztworze stałym, lub działać niekorzystnie, kiedy jest wydzielony w postaci związków międzymetalicznych [225]. Wprowadzony w małych ilościach obniża odporność na korozję naprężeniową stali nierdzewnych, a obecny w stali w dużych ilościach wpływa korzystnie [225].

Bor zaimplantowany do stali zwiększa jej mikrotwardość oraz zwiększa odporność na zużycie i zmęczenie, a zmniejsza współczynnik tarcia [136, 208, 210, 232]. Literatura poświęcona zagadnieniom wpływu implantacji boru na trybologiczne właściwości stali jest dość bogata. Mniej jest prac dotyczących korozyjnych aspektów implantacji boru do stali [55, 131, 135]. Zbadano [82] wpływ implantacji jonów boru na korozyjne i elektrochemiczne charakterystyki stali chromowej (skład chemiczny w rozdz. 2.2). Implantację boru wykonano za pomocą implantatora wyprodukowanego w Instytucie Energii Atomowej w Świerku. Próżnia w komorze wynosiła ok. 10^{-3} Pa, a energia bombardujących jonów – 100 keV. Źródłem jonów była plazma wytworzona podczas wyładowania łukowego z żarzoną katodą. Gęstość prądu jonowego wynosiła $0,3 \mu\text{Acm}^{-2}$, a dawki zaimplantowanych jonów 10^{15} i 10^{16} cm^{-2} . Właściwości elektrochemiczne stali nieimplantowanej i implantowanej były oceniane na podstawie:

a) krzywych polaryzacyjnych w odtlenionym roztworze buforu octanowego o pH = 4,35,

b) rezystancji polaryzacji wyznaczonej metodą impedancyjną [87] w roztworze buforu octanowego o pH = 7,

c) chronopotencjometrycznych krzywych anodowego roztwarzania stali w roztworze o składzie: 28 g stężonego H_2SO_4 , 66 g stężonego H_3PO_4 i 7 g monobutyłowego eteru dietylowego,

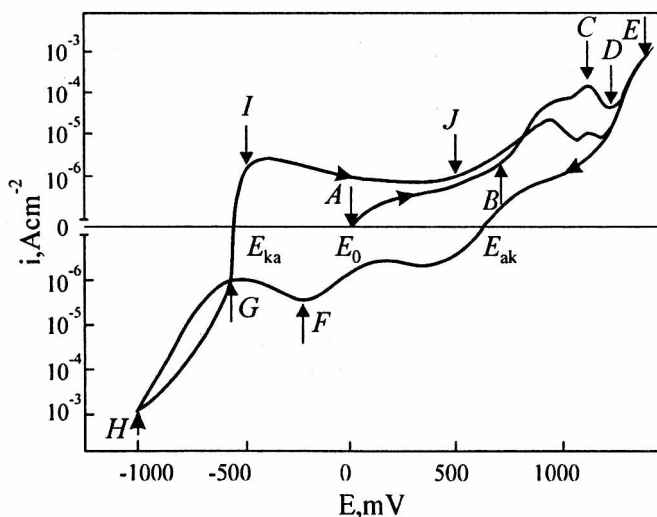
d) rezystancji polaryzacyjnej mierzonej jak w punkcie b) po jednosekundowych impulsowych operacjach anodowego roztwarzania (punkt c),

e) potencjału zarodkowania wżerów w natlenionym 3% roztworze NaCl.

Szczegółowy opis zastosowanych roztworów i procedur pomiarowych zamieszczono w pracy [82].

Jako środowiska korozyjne do badań wybrano środowiska mało agresywne. Chodziło o to, aby w trakcie wymuszonej z zewnętrznego źródła prądu polaryzacji w obszarze aktywnego roztwarzania nie następowało całkowite usunięcie warstwy zmodyfikowanej [7].

Potencjodynamiczne krzywe na rys. 3.3 przedstawiają cykliczną trójetapową polaryzację nieimplantowanej stali chromowej w roztworze buforu octanowego. Krzywe rejestrowano w granicach wartości potencjałów odpowiadających reakcji anodowego wydzielania tlenu (E) i katodowego wydzielania wodoru (H). Górna granica obszaru pasywności wynosi ok. 810 mV (B). Przy wyższych potencjałach obserwuje się zwiększoną szybkość procesów anodowych ($B-D$) z maksimum przy ok. 1150 mV (C), a powyżej ok. 1220 mV (D) anodowe wydzielanie tlenu. Niższe wartości prądu anodowego w drugim etapie polaryzacji (od E do E_{ak}) oraz wyższa wartość E_{ak} niż E_o świadczą o korzystnym (modyfikującym) wpływie polaryzacji anodowej na właściwości ochronne warstwy pasywnej na stali. W obszarze polaryzacji katodowej przy potencjale ok. -160 mV występuje pik prądowy (F) związany przypuszczalnie z redukcją $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [7].

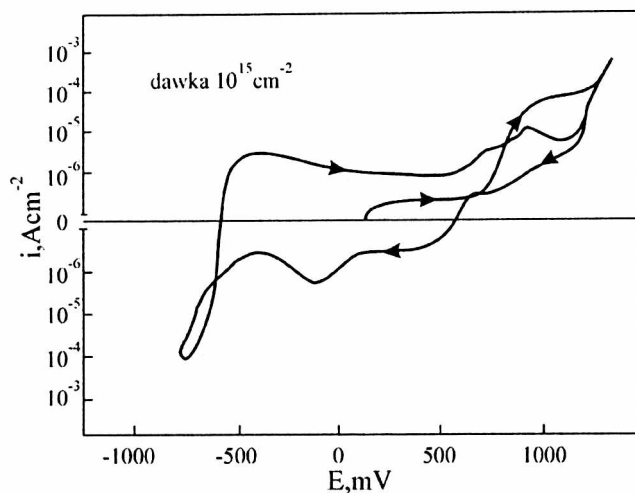


Rys. 3.3. Krzywe cyklicznej polaryzacji stali chromowej w roztworze buforu octanowego o pH = 4,35 [82]

Fig. 3.3. Cyclic polarization curves for chromium steel in acetate buffer of pH = 4.35 [82]

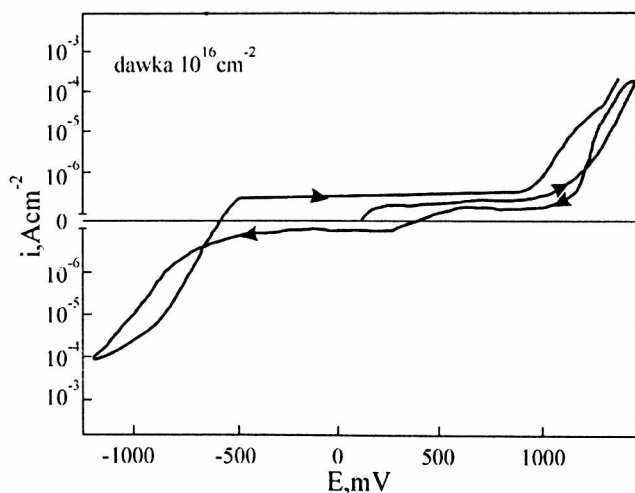
Poniżej ok. -600 mV zaznacza się obszar katodowej redukcji jonów wodorowych, przy czym istnienie pętli histerezy ($G-H$ i $H-E_{ka}$) wskazuje na zachodzącą również w tych warunkach redukcję tlenków żelaza i chromu. Konsekwencją częściowej re-

dukcji tych tlenków w drugim etapie polaryzacji (od E do H) jest niższa wartość potencjału korozyjnego E_{ka} w stosunku do E_o oraz większe gęstości prądu anodowego roztrawiania stali w stanie pasywnym (od I do J).



Rys. 3.4. Krzywe cyklicznej polaryzacji stali chromowej implantowanej borem w roztworze buforu octanowego o pH = 4,35 [82]

Fig. 3.4. Cyclic polarization curves for chromium steel implanted with boron in acetate buffer of pH = 4.35 [82]



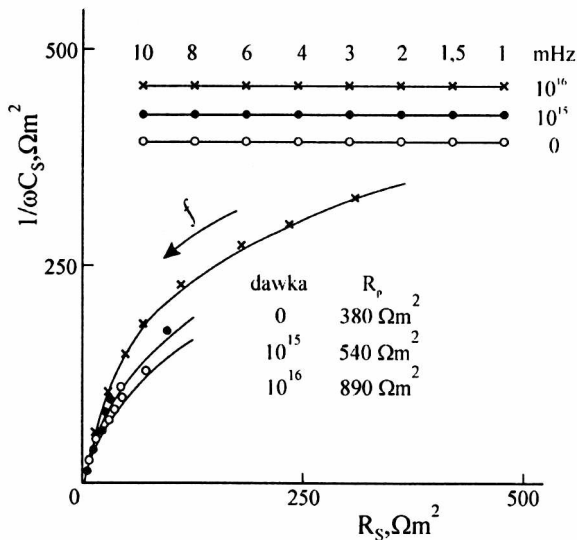
Rys. 3.5. Krzywe cyklicznej polaryzacji stali chromowej implantowanej borem w roztworze buforu octanowego o pH = 4,35 [82]

Fig. 3.5. Cyclic polarization curves for chromium steel implanted with boron in acetate buffer of pH = 4.35 [82]

Na rysunkach 3.4 i 3.5 przedstawiono analogicznie uzyskane krzywe polaryzacji stali po implantacji jonów boru w dawkach odpowiednio 10^{15} i 10^{16} cm^{-2} . Implantacja mniejszej dawki boru (10^{15} cm^{-2}) prowadzi do zmniejszenia gęstości prądu polaryzacji w całym rozpatrywanym zakresie potencjałów, ale nie wpływa zasadniczo na kształt krzywych. Implantacja większej dawki (10^{16} cm^{-2}) wywiera wyraźny wpływ zarówno na wartości prądów, jak i na kształt krzywych polaryzacji. Powoduje ona poszerzenie obszaru pasywności stali praktycznie do potencjału wydzielania tlenu oraz znaczne obniżenie prądu anodowego w tym obszarze. Wskazuje to na lepsze właściwości ochronne i większą stabilność zmodyfikowanej warstwy pasywnej na implantowanej stali. O korzystnym wpływie implantacji boru na właściwości korozyjne stali chromowej świadczą również wyniki pomiarów impedancyjnych.

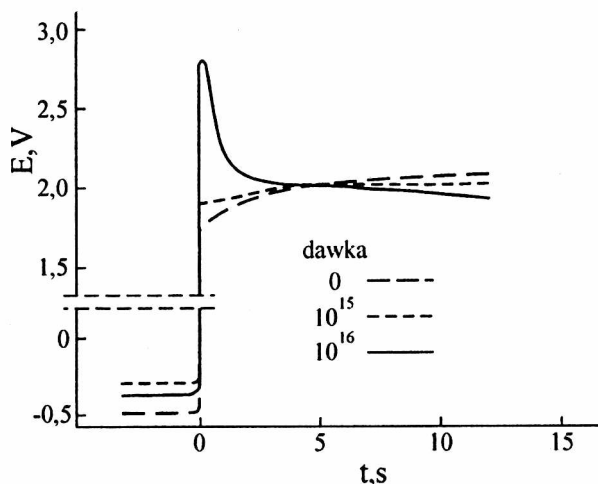
Wartości rezystancji polaryzacji, R_p , wyznaczone na podstawie widm impedancyjnych (rys. 3.6), są dla stali implantowanej borem ok. 1,4 razy (dawka 10^{15} cm^{-2}) i ok. 2,4 razy większe (dawka 10^{16} cm^{-2}) niż dla stali nieimplantowanej.

Aby wyznaczyć głębokość obszaru przypowierzchniowego stali o zmienionych na skutek implantacji właściwościach, zarejestrowano chronopotencjometryczne krzywe anodowego trawienia badanych próbek. Zastosowany roztwór i gęstość prądu anodowego zapewniały równomierne trawienie powierzchni stali chromowej z szybkością ok. 5 nm s^{-1} . Jak wynika z rys. 3.7, krzywa $E(t)$ dla stali nieimplantowanej przypomina swym kształtem krzywą włączeniową dla anodowego trawienia materiału jednorodnego.



Rys. 3.6. Wykresy impedancyjne stali chromowej z zaimplantowanym borem w roztworze buforu octanowego o pH = 7 [82]

Fig. 3.6. Complex-plane plots for chromium steel implanted with boron in acetate buffer of pH = 7 [82]



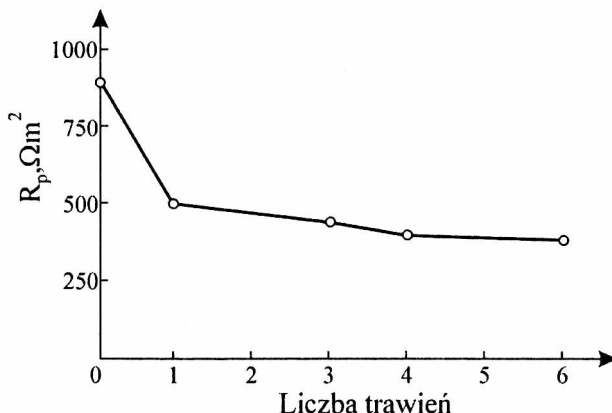
Rys. 3.7. Wpływ implantacji boru na zmianę potencjału elektrodowego stali chromowej podczas anodowego trawienia ($i = 50 \text{ mAcm}^{-2}$) w mieszaninie stężonego kwasu siarkowego i fosforowego z dodatkiem eteru [82]

Fig. 3.7. The effect of implantation with boron on electrode potential changes of chromium steel during anodic etching in concentrated sulfuric and phosphoric acids with ether addition ($i = 50 \text{ mAcm}^{-2}$) [82]

Implantacja boru podwyższa wartość potencjału w początkowej, trwającej ok. 3 sekundy, fazie tego procesu. Efekt ten jest szczególnie wyraźny dla większej dawki boru. Wyższy potencjał wskazuje na większą odporność warstwy na anodowe roztwarzanie. Kształt krzywej $E(t)$ dla stali implantowanej borem (10^{16} cm^{-2}) z maksimum na początku polaryzacji, co odpowiada zewnętrznej części implantowanej warstwy, nie pokrywa się z teoretycznym profilem rozkładu pierwiastka implantowanego do metalu. Jeśli np. bor jest implantowany do żelaza z energią 100 keV, to maksimum jego koncentracji pojawia się na głębokości ok. 115 nm mierzonej od powierzchni metalu [41]. Może to sugerować, że efekt zwiększenia odporności na anodowe rozpuszczanie jest związany nie tyle ze zmianą składu stali w obszarze powierzchniowym, ile raczej z amorficzną strukturą³ tego obszaru [1].

Zmiany potencjału zarejestrowane w czasie galwanostaticznego anodowego roztwarzania badanych próbek są skorelowane ze zmianami ich rezystancji polaryzacji. Dla stali implantowanej borem (10^{16} cm^{-2}) ilustruje to rys. 3.8.

³ Zanim pojawiły się stopy amorficzne, Hoar [118] stwierdził, że amorficzne warstwy pasywne podwyższają odporność korozyjną. Okamoto [195] wyraził przypuszczenie, że najważniejszym parametrem decydującym o korozyjnej odporności stali nierdzewnych jest amorficzna struktura warstewki pasywnej.



Rys. 3.8. Opór polaryzacyjny implantowanej borem stali chromowej po kolejnych cyklach trawienia w mieszaninie stężonego kwasu siarkowego i fosforowego z dodatkiem eteru ($i = 50 \text{ mAcm}^{-2}$) [82]

Fig. 3.8. Polarization resistance of chromium steel implanted with boron after succeeding etching cycles in concentrated sulfuric and phosphoric acids with ether addition ($i = 50 \text{ mAcm}^{-2}$) [82]

Przedstawiono na nim wartości R_p mierzone po kolejnych jednosekundowych operacjach trawienia stali (jednosekundowe trawienie usuwało warstwę grubości ok. 5 nm). Dodatni wpływ implantacji na R_p zaznacza się dla trzech pierwszych cykli trawienia, co odpowiada głębokości trawienia ok. 15 nm.

Pomiary potencjałów zarodkowania wżerów wykazały, że implantacja boru pozytywnie wpływa na odporność stali na korozję wżerową. Dla spasywowanej na powietrzu nieimplantowanej stali średnia wartość E_{np} wynosiła ok. 200 mV, a dla stali implantowanej – ok. 315 mV (10^{15} cm^{-2}) i 400 mV (10^{16} cm^{-2}).

3.1.2. Wpływ implantacji jonów glinu, azotu i argonu do stali 00H18M2Nb na jej właściwości powierzchniowe

Zarówno glin, jak i azot wprowadza się w sposób zamierzony do stali nierdzewnych w procesie metalurgicznym.

Glin obecny w stali podnosi jej odporność na działanie gorących gazów. Warto jednak podkreślić, że glin sprzyja powstawaniu delta ferrytu i kruchej fazy sigma i przez to może obniżać obrabialność stali na zimno. Małe ilości glinu w stali obniżają jej odporność na pękanie w środowiskach chlorkowych, natomiast duże ilości działają korzystnie [225].

Azot, jako pierwiastek stabilizujący austenit, jest dodawany do tzw. nierdzewnych oszczędnościowych stali niklowo-manganowo-azotowych. Zwiększa on odporność

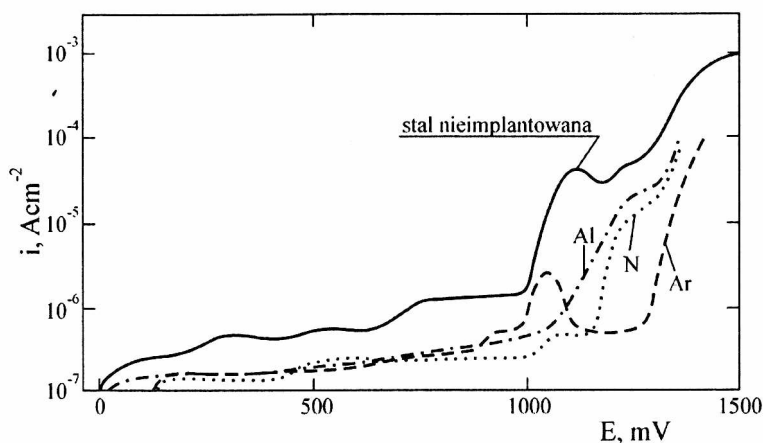
stali nierdzewnych na korozję wżerową i korozję szczelinową (w stalach zawierających molibden) oraz korozję wysokotemperaturową. Zwiększenie ilości azotu powyżej granicy rozpuszczalności doprowadza do tworzenia azotku i powoduje, że stal może ulegać uczuleniu [235].

Argonu nie wprowadza się do stali nierdzewnych w sposób zamierzony. W mieszaninie z tlenem jest on wykorzystywany do produkcji stali z niewielką zawartością węgla (0,01–0,02%) [225].

Glin wprowadzony metodą implantacji do stali 316L wyraźnie poprawia właściwości ochronne warstewki pasywnej i zwiększa jej odporność na korozję szczelinową zarówno w roztworze NaCl, jak i FeCl_3 [32]. Potencjały pasywacji i repasywacji stali AISI 321 poddanej implantacji za pomocą jonów glinu przesuwają się w kierunku wartości dodatnich, co świadczy o wzroście odporności korozyjnej w ten sposób modyfikowanej stali [191].

Zaimplantowanie azotu do austenitycznej stali 18-8 zwiększa jej odporność na korozję wżerową i hamuje proces anodowego roztwarzania [239, 266], a zaimplantowanie azotu do chirurgicznego stopu Ti-6Al-4V wyraźnie podnosi jego odporność na korozję przyspieszoną przez tarcie [37]. Chabica i wsp. [50] wytwarzali na stali AISI 304 różne fazy powierzchniowe zawierające azot, odpowiednio dobierając warunki implantacji. Stwierdzili, że mikrostruktura powierzchniowych warstw jest odpowiedzialna za różnice w odporności na korozję i zużycie. Otrzymane przez Smitha i wsp. [235] potencjodynamiczne krzywe polaryzacji anodowej stali 304L implantowanej azotem o energii od 10 do 20 keV i dawkach od 10^{14} cm^{-2} do 10^{18} cm^{-2} świadczą, że najwyższe potencjały zarodkowania wżerów (1440 mV względem elektrody wodoro-wej) zmierzone w 1% roztworze NaCl rejestruje się przy najniższych dawkach. Dawki azotu poprawiające właściwości trybologiczne nie pokrywają się z dawkami podwyższającymi odporność na korozję. Intarasiri i wsp. [125] ustalili, że najlepsze właściwości powierzchniowe (twardość, odporność na zużycie, tarcie) uzyskuje się przy dawkach azotu od 10^{17} cm^{-2} do $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (energia jonów 120 keV), ale odporność na korozję tak implantowanych próbek badanych w roztworze KNO_3 ulega obniżeniu. Sundararajan i wsp. [243] zastosowali dawki od 10^{15} cm^{-2} do $2,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ jonów azotu o energii 70 keV, aby określić optymalną dawkę zapewniającą dobrą odporność na korozję wżerową. Ustalili, że odporność na korozję wżerową rośnie ze zwiększaniem dawki do 10^{17} cm^{-2} . Powyżej niej wpływ implantacji staje się niekorzystny, bo tworzy się azotek chromu obniżający odporność korozyjną. Wspomniani autorzy uważają, że implantacja azotu może być skuteczną metodą poprawy odporności korozyjnej ortopedycznych implantów wykonanych ze stali 316L.

Implantacja argonu do stali nierdzewnej 316 skraca czas, jaki upływa do zerwania naprężonych próbek poddawanych działaniu wrzącego roztworu MgCl_2 [263], i nie poprawia odporności na korozję miejscową stali nierdzewnej 316L [242]. Ze zwiększaniem dawki pogłębia się niekorzystny wpływ zaimplantowanego argonu.



Rys. 3.9. Krzywe polaryzacji anodowej stali 00H18M2Nb nieimplantowanej i stali implantowanej jonami argonu, glinu i azotu w odtlenionym roztworze buforu octanowego (dawki 10^{16} cm^{-2}) [126]
 Fig. 3.9. Anodic polarization curves of the 00H18M2Nb steel not being and being implanted with argon, aluminium and nitrogen ions in deoxygenated acetate buffer solution (doses of 10^{16} cm^{-2}) [126]

Zbadano [126] wpływ, jaki ma implantacja jonów argonu, glinu i azotu do stali 00H18M2Nb (skład chemiczny w rozdz.2.1), na jej właściwości powierzchniowe. Energia implantowanych jonów wynosiła 100 keV, próżnia około 10^{-3} Pa , gęstość prądu jonowego około $0,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, a dawki były 10^{15} cm^{-2} i 10^{16} cm^{-2} . Elektrochemiczne właściwości nieimplantowanej i implantowanej stali oceniano na podstawie:

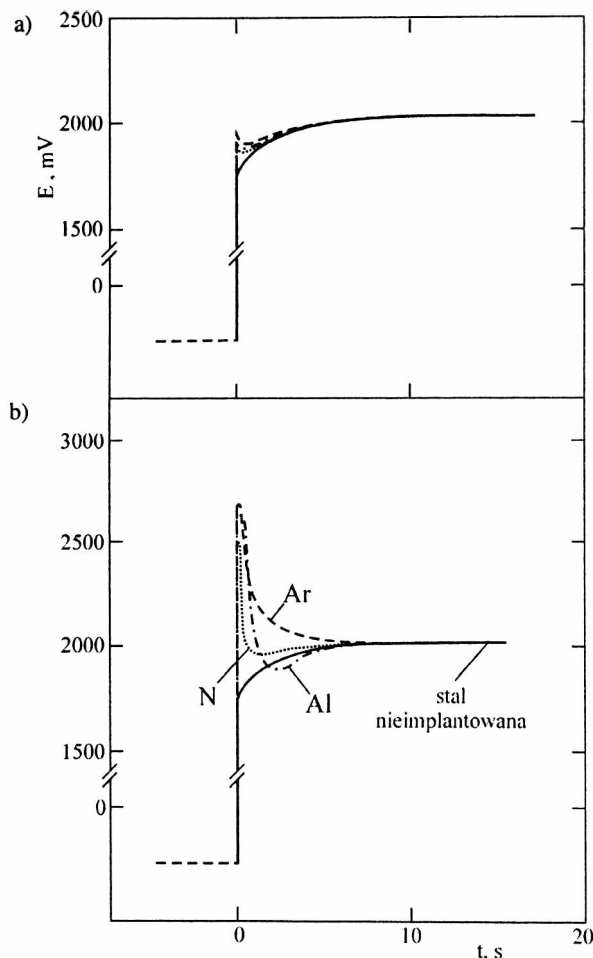
a) krzywych polaryzacyjnych zarejestrowanych w odtlenionym roztworze buforu octanowego ($\text{pH} = 4,35$),

b) chronopotencjometrycznych krzywych anodowego roztrawiania stali w roztworze o składzie: 28 g stężonego H_2SO_4 , 66 g stężonego H_3PO_4 i 7 g monobutyłowego eteru dietylowego.

Na rys. 3.9 przedstawiono krzywe polaryzacyjne stali nieimplantowanej i implantowanej jonami Ar, Al i N za pomocą dawki 10^{16} cm^{-2} . Implantacja za pomocą większych dawek (10^{16} cm^{-2}), w przeciwieństwie do dawek mniejszych (10^{15} cm^{-2}), wpływa na kształt krzywych polaryzacyjnych, powodując poszerzenie obszaru pasywnego stali i wyraźne obniżając gęstości prądów anodowych.

Chronopotencjometryczne krzywe implantowanych stali (rys. 3.10) wykazują charakterystyczne maksima świadczące o obecności warstwy zewnętrznej o podwyższonej odporności na anodowe roztrawianie. Grubość tej warstwy wynosi co najwyżej kilkanaście nanometrów (szybkość trawienia ok. 5 nm/s). Położenie tych maksimów nie pokrywa się z maksimami teoretycznych profili stężeniowych zaimplantowanych jonów (rys. 3.11) wyznaczonych z rozkładów Pearsona [41]. Implantacja w powierzchniowej warstwie stali wywołuje zmiany fizyczne i chemiczne. Przypuszczalnie poprawa odporności na anodowe rozpuszczanie nie wynika z chemicznych właściwości zaimplantowa-

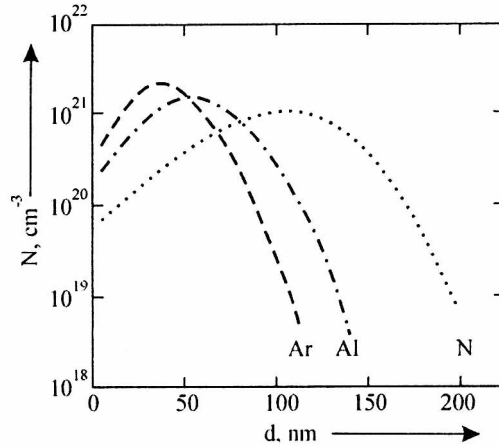
nych pierwiastków (glinu, azotu i argonu). Nie widać większych różnic w kształcie krzywych potencjał–czas (rys. 3.10), mimo że implantowano pierwiastki o różnej reaktywności chemicznej. Analiza dyfrakcyjna elektronów odbitych wykazała, że warstwa powierzchniowa stali uległa amorfizacji pod wpływem zaimplantowanych jonów⁴.



Rys. 3.10. Wpływ implantacji argonu, glinu i azotu na potencjał elektrodowy stali 00H18M2Nb podczas anodowego trawienia ($i = 50 \text{ mAcm}^{-2}$) w mieszaninie stężonego kwasu siarkowego i fosforowego z dodatkiem eteru, dawki: a) 10^{15} cm^{-2} , b) 10^{16} cm^{-2} [126]

Fig. 3.10. The effect of argon, aluminum and nitrogen implantation on the electrode potential of 00H18M2Nb steel during its anodic etching ($i = 50 \text{ mAcm}^{-2}$) in concentrated sulfuric and phosphoric acids with ether addition, doses: a) 10^{15} cm^{-2} , b) 10^{16} cm^{-2} [126]

⁴ Hirvonen [117] podaje, że w wyniku implantacji może nastąpić istotna zmiana stężeń defektów punktowych oraz dyslokacji i może dojść do pełnej amorfizacji warstwy powierzchniowej. Powierzchniowe defekty fizyczne mogą wpływać na wszystkie reakcje chemiczne [117].



Rys. 3.11. Teoretyczne rozkłady przestrzenne argonu, glinu i azotu zaimplantowanych do żelaza ($E = 100 \text{ keV}$, $D = 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) [126]

Fig. 3.11. Theoretical spatial distributions of argon, aluminum and nitrogen implanted into iron ($E = 100 \text{ keV}$, $D = 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) [126]

Za pomocą mikroanalizy rentgenowskiej określono zawartości tlenu i węgla (w jednostkach umownych) w warstwach powierzchniowych implantowanej stali. Z rezultatów przedstawionych w tabeli 3.1 [126] wynika, że podczas implantacji nieznacznie zmienia się zawartość tlenu w warstwie. Przy niskich dawkach (10^{15} cm^{-2}) zawartość węgla w warstwie powierzchniowej jest niższa niż w nieimplantowanej stali, natomiast przy wysokich dawkach (10^{16} cm^{-2}) wyraźnie rośnie. Takie wyniki nasuwają przypuszczenie, że podczas implantacji zachodzą dwa konkurujące ze sobą procesy: usuwanie i akumulacja węgla. Tomashov i wsp. [250] twierdzą, że gromadzenie węgla na powierzchni stali jest prawdopodobnie spowodowane tzw. jonowo stymulowaną adsorpcją węglowodorów gazów resztkowych. Hirvonen [117] zauważa, że gromadzenie się węglowodorów na powierzchni z powodu złego odpompowania może być przyczyną wyższej odporności korozyjnej materiału.

Tabela 3.1. Sygnały rentgenowskie C i O z napromieniowanych próbek stali (impulsy s^{-1}) [126]

Table 3.1. X-ray signals of C and O from irradiated steel samples (pulses s^{-1}) [126]

Pierwiastek	Ar		Al		N	
Dawka (cm^{-2})	10^{15}	10^{16}	10^{15}	10^{16}	10^{15}	10^{16}
C	100	310	100	410	90	170
O	200	200	190	230	220	200

Liczba impulsów na sekundę, pochodzących od atomów węgla i tlenu, w nieimplantowanej stali wynosiła odpowiednio 150 i 190.

Końcowy wniosek z badań jest następujący: jony argonu, glinu i azotu zaimplantowane do stali 00H18M2Nb w dawce 10^{15} cm^{-2} nie podwyższają jej odporności korozyjnej, natomiast w dawce dziesięciokrotnie większej (10^{16} cm^{-2}) podwyższają ją. Zwiększenie odporności nie jest spowodowane ich specyficznym działaniem chemicznym, ale fizycznymi (amorfizacja powierzchni stali) lub fizyko-chemicznymi (adsorpcja węglowodorów gazów reszkowych) procesami zachodzącymi podczas implantacji.

3.2. Platerowanie jonowe

Pierwszy opis metody osadzania, nazwanej później platerowaniem jonowym (*ion plating*), podał Berghaus [26]. Właściwy rozwój platerowania zapoczątkowały prace Mattoxa [175]. Zdefiniował on ten proces jako osadzanie warstw, podczas którego powierzchnia podłoża jest bombardowana strumieniem jonów o energii wystarczającej, aby spowodować znaczne rozpylenie najpierw podłoża, a potem powłoki podczas jej formowania. Konwencjonalny proces platerowania jonowego zachodzi w rozrzedzonym gazie o ciśnieniu 10^{-2} – 10^{-3} hPa. Materiał parowany z tygla grzanego oporowo podlega częściowej jonizacji (0,1–2%) w plazmie anormalnego wyładowania jarzeniowego wzbudzonego stałym napięciem między tygłem (i obudową) a podłożem [100]. Stosowane w konwencjonalnym platerowaniu stosunkowo wysokie ciśnienie gazu oprócz niewątpliwej zalety, jaką jest możliwość pokrywania obiektów trójwymiarowych, niesie negatywne skutki, takie jak gorsza adhezja warstw do podłoża z powodu obniżenia średniej energii atomów osadzanego materiału, gorsza przyczepność warstwy wynikająca z obecności gazu na powierzchni podłoża oraz powstawanie warstwy granulowanej. Tam, gdzie nie jest konieczne ani istotne równomierne pokrycie podłoża o skomplikowanych kształtach, stosuje się platerowanie jonowe w wysokiej próżni (10^{-5} – 10^{-6} hPa) [100]. W nowszych rozwiązaniach układów platerowania jonowego wykorzystuje się tygiel grzany wiązką elektronową [40]. Zwiększa to szybkość parowania i umożliwia nanoszenie materiałów trudno topliwych. W przypadku nanoszenia warstw na podłoża nieprzewodzące stosuje się plazmę generowaną polem wysokiej częstotliwości (najczęściej 13,56 MHz). W konwencjonalnym procesie platerowania jonowego skład chemiczny materiału warstwy jest taki sam jak skład chemiczny materiału w tyglu i nie jest możliwe uzyskanie warstw takich trudno topliwych związków, jak np. azotki, węgliki czy borki. Związki te można otrzymać metodami reaktywnymi w tzw. układach aktywnych, gdzie jonizacja czynnika reaktywnego obniża wymaganą temperaturę podłoża i zwiększa szybkość nanoszenia. Takimi metodami są: reaktywne platerowanie jonowe (RIP) i aktywowane parowanie reaktywne (ARE) oraz proces BARE (*bias activated reactive evaporation*), który stanowi modyfikację procesu ARE polegającą na ujemnym polaryzowaniu podłoża [40].

azotek cyrkonu, są nadzwyczaj stabilne, niezwykle twarde, ich temperatura topnienia dochodzi do 3000 °C, a właściwości cieplne i elektryczne są porównywalne z właściwościami metali. Kombinacja tych właściwości w połączeniu z dobrym przewodnictwem cieplnym i małym współczynnikiem rozszerzalności liniowej czyni je niezwykle atrakcyjnymi ceramicznymi⁵ materiałami powłokowymi [243].

Azotki metali przejściowych jako materiały powłokowe otrzymywane za pomocą PVD są badane od początku lat osiemdziesiątych. Najwięcej prac dotyczy powłok azotku tytanu, który znajduje liczne zastosowania przemysłowe [53, 173, 174, 182, 196, 258]. Azotek tytanu może być uważany za elektrochemicznie szlachetny materiał [268], charakteryzujący się właściwą sobie wysoką odpornością na korozję. W praktyce powłoka azotku tytanu nie zawsze należycie chroni podłoże. Problem stanowią mikroskopowe defekty, które przenikają całą warstwę w postaci ścieżek, ułatwiając penetrację elektrolitu do podłoża, co prowadzi do korozji metalu pod powłoką. Porowatość powłoki zależy od jej składu i sposobu uzyskiwania [4]. Istnieją metody zapobiegające powstawaniu defektów i podwyższające odporność powłok TiN na korozję. Erdemir i wsp. [65] badali powłoki TiN uzyskane za pomocą różnych metod PVD i ustalili, że ich odporność na korozję wyraźnie zależy od ich morfologii. Najwyższą odporność na korozję wykazują powłoki o niekolumnowej strukturze.

Porowatość powłok można zmniejszyć przez [4, 268]:

- osadzanie warstwy pośredniej między podłożem a powłoką azotku tytanu,
- zastosowanie pulsującego strumienia azotu niszczącego strukturę kolumnową,
- rotowanie próbki,
- przerwanie procesu osadzania i rozpoczęcie trawienia argonowego w momencie, gdy grubość powłoki osiąga prawie połowę grubości końcowej,
- pasywację za pomocą kwasu chromowego wykonywaną po zakończeniu procesu.

Jeszcze do niedawna większość badań nad porowatością powłok miała charakter jedynie jakościowy [9–11]. Obecnie znanych jest kilka ilościowych metod elektrochemicznych określania porowatości powłok ceramicznych. Chodzi tu oczywiście o „porowatość efektywną”, ważną w odniesieniu do korozji, a więc o tę porowatość, która jest wynikiem obecności pęknięć, otworków, kanalików itp. przechodzących przez cały przekrój powłoki aż do podłoża⁶. W języku angielskim ten rodzaj porowatości jest nazywany *through-coating porosity* bądź *connected porosity* [3, 49, 148, 200].

Wyznaczane przenikalności powłok niekiedy są jednak tak duże, że muszą budzić podejrzenia. Arata i wsp. [3] podają, że obserwowane gołym okiem powłoki całkowicie pokrywały podłoże, a ich przenikalności wynosiły 30%. Przenikalności powłok

⁵ Określenie „ceramiczny” w odniesieniu do materiału mającego właściwości zbliżone do metalu może trochę dziwić. Pierwotnie ceramiką nazywano jedynie tlenki będące połączeniami krzemionki z tlenkiem glinu [19]. Obecnie pojęcie to zostało znacznie poszerzone i obejmuje takie nieorganiczne związki, jak: borki, węgliki, azotki, krzemki, siarczki, selenki i tellurki [203].

⁶ Porowatość w odniesieniu do korozji jest ilorazem powierzchni porów i całkowitej powierzchni próbki [3]. Tak rozumianą porowatość można nazwać „przepuszczalnością powłoki”.

wyznaczone za pomocą rozmaitych metod różnią się czasami o rząd wielkości; brak też powtarzalności nawet wtedy, gdy zastosowano tę samą metodę pomiarową. Można więc podważać sensowność tego typu badań jako elementu oceny i właściwości powłok [23]. Zaletą elektrochemicznych metod określania przenikalności powłok jest to, że umożliwiają wybór optymalnych warunków otrzymywania powłok, dzięki zastosowaniu czytelnych i jednoznacznych kryteriów.

3.2.2. Zwiększenie odporności na korozję stali chirurgicznej za pomocą platerowania jonowego

Implanty (wszczepy) chirurgiczne są zwykle wykonywane z jednego z trzech rodzajów materiałów: austenitycznych stali nierdzewnych, stopów kobaltowo-chromowych oraz tytanu i jego stopów. Podstawowe wymagania, jakim muszą sprostać te materiały, to: duża wytrzymałość mechaniczna, wysoka odporność na korozję w płynach ustrojowych i biogodność⁷ materiałów i produktów korozji. Produkty korozji takich metali jak: nikiel, kobalt i chrom mogą gromadzić się w organizmie i działać rakotwórczo [29]. Metale szlachetne, np. złoto czy platyna, są nie tylko drogie, ale zwiększają prawdopodobieństwo infekcji i utrudniają leczenie się ran [67]. Tytan, choć należy do najbardziej biokompatybilnych metali, nie jest jednak idealnym materiałem, bo ulega korozji ciernej, a wykonane z niego implanty mogą pękać [63]. Stop, który wykazywałby właściwości zbliżone do tytanu i byłby niedrogi, mógłby być powszechnie stosowany jako materiał chirurgiczny. W chwili obecnej zastąpienie implantów tymczasowych, produkowanych w dużych ilościach ze stali chirurgicznej, implantami np. tytanowymi nie może być brane pod uwagę ze względów ekonomicznych i technicznych. Stale nierdzewne z nieporowatymi powłokami tytanu bądź azotku tytanu szczelnie przylegającymi do podłoża mogą stanowić alternatywę dla obecnie stosowanych implantów tymczasowych. Austenityczna stal nierdzewna pokryta azotkiem tytanu wykazuje większą odporność na korozję niż samo podłoże [139]. Podejmuje się próby wykorzystania powłok azotku tytanu w stomatologii [176] i chirurgii [271].

Szeroki wachlarz badań nad powłokami z tytanu i azotku tytanu otrzymanymi metodą aktywowanego reaktywnego platerowania jonowego (BARE) na austenitycznej stali nierdzewnej 316L przedstawiono w pracach [80, 83–85, 89, 93, 96]. Austenityczna stal nierdzewna typu 316L (polskim odpowiednikiem tej stali jest stal 00H17N14M2) jest powszechnie stosowana w chirurgii – wykonuje się z niej implanty tymczasowe: wkrety, płytki, druty, groty – dlatego często nosi nazwę stali chi-

⁷ Biogodność jest to obojętność chemiczna, immunologiczna i farmakologiczna w stosunku do tkanek, płynów ustrojowych i leków.

rurgicznej [44]. Skład chemiczny (w procentach masowych) stali stanowiącej podłoże w cytowanych badaniach był następujący: C-0,03; Mn-1,96; Si-0,19; P-0,024; S-0,03; Cr-17,28; Ni-14,8; V-0,035; Mo-2,8; Cu-0,07. Do nanoszenia powłok Ti i TiN, będących przedmiotem badań [80, 83–85, 89, 93, 96], użyto tytanu o czystości 99,6%. Próbkę tego samego tytanu wykorzystano jako materiał porównawczy w badaniach elektrochemicznych. Przed platerowaniem stalowe próbki szlifowano na papierach 100 i 400, a następnie elektropolerowano, uzyskując gładkość powierzchni R_a równą ok. 0,1. Zoptymalizowane parametry nanoszenia powłok zestawiono w tabeli 3.2 [84]. Grubości warstw tytanu i azotku tytanu zmierzone za pomocą testera wynosiły 8, 16 i 24 μm ; mikrotwardości Vickersa przedstawiono w tabeli 3.3 [84]. Symbol StTi8 oznacza stal pokrytą powłoką tytanu o grubości 8 μm , StTiN24 – stal pokrytą powłoką azotku tytanu o grubości 24 μm . Uwagę zwraca bardzo duża, o ponad rząd wielkości większa, mikrotwardość powłok TiN w stosunku do stali i powłok tytanu.

Stal chirurgiczna i tytan w roztworze Ringera (8,6% NaCl; 0,3% KCl; 0,48% $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ulegają pasywacji. Świadczy o tym sukcesywny wzrost potencjałów korozyjnych próbek ze świeżo przygotowaną powierzchnią (rys. 3.13). Gęstość prądu w stanie pasywnym tytanu jest blisko 10 razy mniejsza niż gęstość prądu w stanie pasywnym stali (rys. 3.14), stal ulega korozji wżerowej przy potencjałach przekraczających 0,2 V, podczas gdy tytan jest odporny na ten typ korozji w całym rozpatrywanym zakresie potencjałów.

Tabela 3.2. Optymalne parametry nanoszenia powłok Ti i TiN na stal 316L [84]

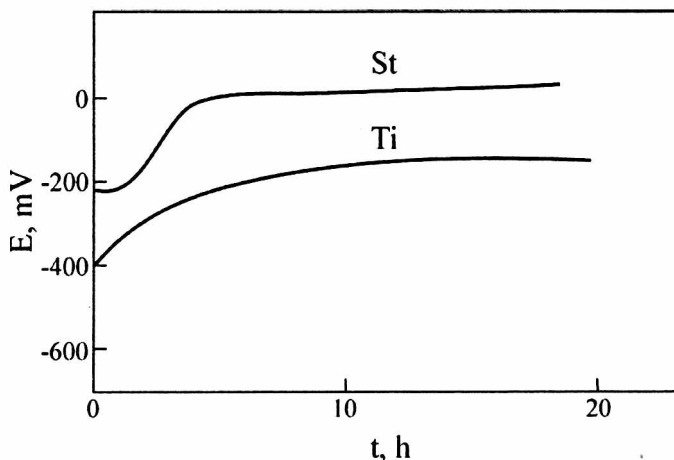
Table 3.2. Optimal parameters for Ti and TiN coats deposition on 316L stainless steel [84]

Parametr	Ti	TiN
Gaz roboczy	Ar	N_2
Ciśnienie gazu roboczego, hPa	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Polaryzacja działu elektronowego, kV	ok. 8	ok. 8
Prąd działu elektronowego, mA	ok. 450	ok. 450
Polaryzacja podłoża, V	-200	-200

Tabela 3.3. Mikrotwardość stali i powłok Ti i TiN [84]

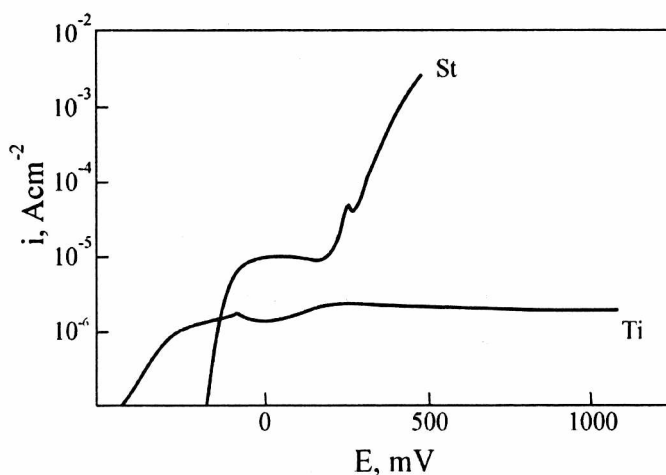
Table 3.3. Microhardness of stainless steel and Ti and TiN coats [84]

Rodzaj próbki	Grubość powłoki, μm	Mikrotwardość, GPa
316L	–	2,903
StTi24	24	3,085
StTi8	8	3,227
StTiN24	24	39,955
StTiN8	8	33,818



Rys. 3.13. Zmiany potencjału korozyjnego stali chirurgicznej i tytanu w roztworze Ringera [84]

Fig. 3.13. Corrosion potential changes of surgical steel and titanium in Ringer's solution [84]

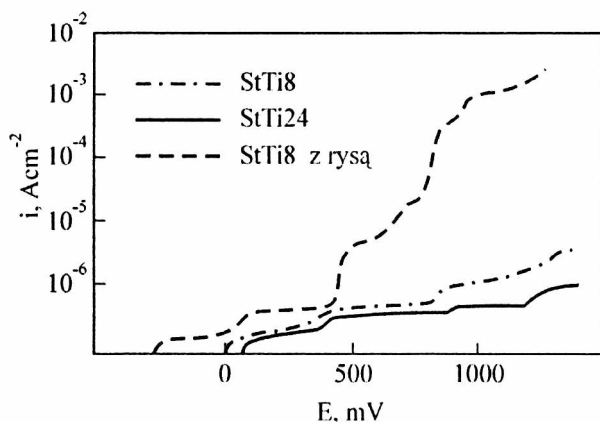


Rys. 3.14. Potencjodynamiczne krzywe anodowej polaryzacji stali chirurgicznej i tytanu w roztworze Ringera [84]

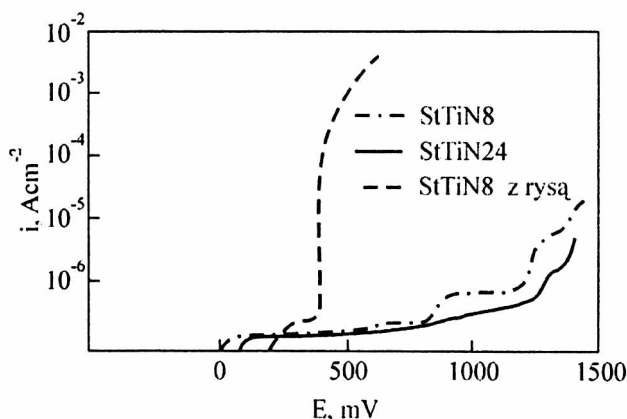
Fig. 3.14. Potentiodynamic anodic polarization curves of surgical steel and titanium in Ringer's solution [84]

Porównując zmiany potencjałów korozyjnych stali chirurgicznej i tytanu w roztworze Ringera (rys. 3.13), można wyciągnąć wniosek, że uszkodzenie powłoki tytanu na stali chirurgicznej nie spowoduje przyspieszonego rozpuszczania podłoża i przechodzenia toksycznych składników stali do organizmu, ale jedynie szybsze rozpuszczanie biogodnego tytanu. Z drugiej strony uszkodzenie, np. przez zarysowanie powłoki, doprowadza do odsłonięcia stali i wytworzenia pary galwanicznej, w której mała powierzchnia stali bez warstwy pasywnej styka się z dużą spasywowaną powierzchnią tytanu. Z rys. 3.13

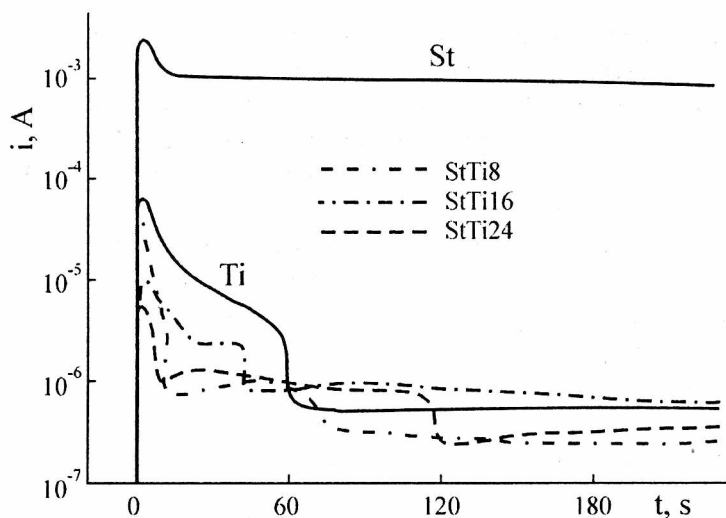
wynika, że potencjał korozyjny spasywowanego tytanu (np. po upływie 10 godzin) jest wyższy niż potencjał korozyjny stali ze świeżo odnowioną powierzchnią. W takiej parze galwanicznej należy oczekiwać przyspieszonego roztwarzania stali. Korzystny, a więc hamujący przyspieszone roztwarzanie stali wpływ może wywierać świeżo odsłonięty tytan stanowiący ścianę rysy. Jego powierzchnia jest porównywalna pod względem wielkości z powierzchnią zarysowanej stali. W wyniku uszkodzenia powłoki tytanu na stali chirurgicznej powstaje złożony układ, zmieniający się w czasie ekspozycji w roztworze Ringera.



Rys. 3.15. Potencjodynamiczne krzywe anodowej polaryzacji stali z nieuszkodzonymi powłokami tytanu i stali z uszkodzoną powłoką tytanu [84]
Fig. 3.15. Potentiodynamic anodic polarization curves of steel with undamaged and damaged titanium coats [84]

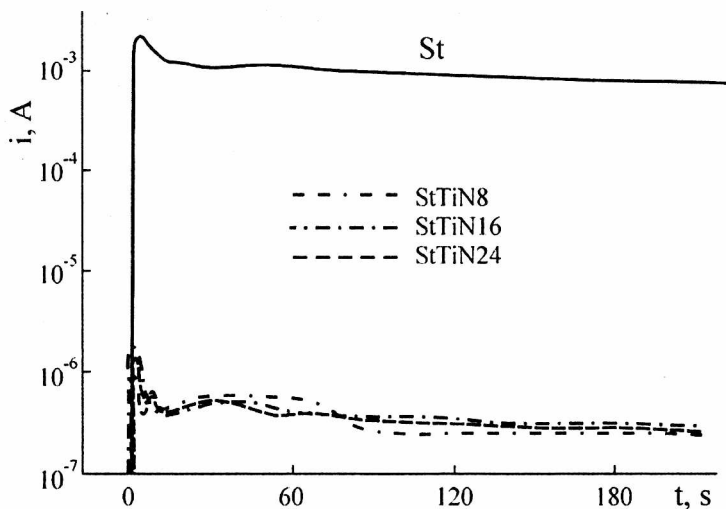


Rys. 3.16. Potencjodynamiczne krzywe anodowej polaryzacji stali z nieuszkodzonymi powłokami azotku i stali z uszkodzoną powłoką azotku tytanu [84]
Fig. 3.16. Potentiodynamic anodic polarization curves of steel with undamaged and damaged titanium nitride coats [84]



Rys. 3.17. Chronoamperometryczne krzywe stali 00H17N14M2, tytanu i stali pokrytej warstwami tytanu o różnej grubości zarejestrowane w 1,5 M roztworze kwasu siarkowego przy potencjale $E = 1,10$ V [80]

Fig. 3.17. Chronoamperometric curves of 00H17N14M2 stainless steel, titanium and steel coated with various thickness titanium layers in 1.5 M sulfuric acid solution at potential of $E = 1.10$ V [80]

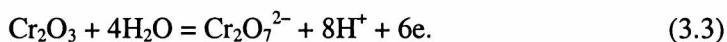


Rys. 3.18 Chronoamperometryczne krzywe stali 00H17N14M2 i stali pokrytej warstwami azotku tytanu o różnej grubości zarejestrowane w 1,5 M roztworze kwasu siarkowego przy potencjale $E = 1,10$ V [80]

Fig. 3.18. Chronoamperometric curves of 00H17N14M2 stainless steel and steel coated with various thickness titanium nitride layers in 1.5 M sulfuric acid solution at potential of $E = 1.10$ V [80]

Korzystając z potencjodynamicznych krzywych polaryzacji anodowej, można łatwo wykryć uszkodzenia (zarysowania) powłoki. Rysunki 3.15 i 3.16 przedstawiają stal z nieuszkodzonymi powłokami tytanu i azotku tytanu oraz z zarysowanymi powłokami⁸. Widać, w jak istotny sposób zmieniają się krzywe polaryzacyjne próbek po zarysowaniu, mimo że powierzchnia rysy stanowi niewielki ułamek całkowitej nienaruszonej powierzchni próbki. Gęstości prądów dla próbek uszkodzonych są o kilka rzędów wielkości większe niż dla próbek nieuszkodzonych. Właśnie to zasadnicze zróżnicowanie anodowych krzywych polaryzacyjnych próbek z uszkodzonymi i nieuszkodzonymi powłokami wykorzystano w metodzie badania porowatości powłok przedstawionej w pracy [80].

Chromowe stale nierdzewne przy wysokich potencjałach anodowych, w przybliżeniu 1,0–1,3 V, podlegają transpasywacji, która polega na utlenieniu tlenku chromu (III) do rozpuszczalnego dwuchromianu⁹ zgodnie z równaniem:



W wyniku tej reakcji warstwa pasywna traci swoje właściwości ochronne.

Tytan należy do rodziny łatwo pasywujących się metali. Jego znaczną odporność na korozję powoduje cienka nieporowata barierowa warstwa tlenkowa. Przy wysokich potencjałach ta cienka warstwa ulega ustawicznemu pogrubianiu. Proces ten nazywany anodyzacją jest możliwy dlatego, że warstewka wykazuje niskie przewodnictwo elektronowe.

Na podstawie krzywych prąd–czas dla stali i tytanu ustalono, że w kwasie siarkowym przy potencjale ok. 1,0 V anodowa gęstość prądowa stali jest większa o około 3 rzędy wielkości niż anodowa gęstość prądowa tytanu. Aby oszacować porowatość warstw, mierzono zmiany prądu podczas polaryzacji próbki przy ustalonym potencjale. Warunki pomiarowe były następujące: 1,5 M H₂SO₄, potencjał 1,10 V, temperatura 20 °C i powierzchnia próbki 35 mm². Krzywe prąd–czas dla próbek tytanu i stali ze świeżo odnowionymi powierzchniami (rys. 3.17) potwierdzają, że tytan ulega pasywacji, a stałość prądu na niskim poziomie 10⁻⁶ A po upływie 60 s świadczy o utworzeniu stabilnej warstwy pasywnej na tytanie. Stal natomiast ulega w tych warunkach transpasywnemu roztrawianiu. Krzywe chronoamperometryczne próbek stali pokrytej tytanem (rys. 3.17) i azotkiem tytanu (rys. 3.18) świadczą o dobrych właściwościach ochronnych powłok zarówno cienkich, jak i grubych. Niskie i zbliżone co do wartości prądy (poniżej 10⁻⁶ A) w przypadku powłok tytanu i azotku tytanu są spowodowane prawdopodobnie tym, że zarówno tytan jak i azotek tytanu zawdzięczają swoją wyso-

⁸ Rysy o głębokości ok. 0,05 mm, długości ok. 5 mm i szerokości ok. 0,2 mm robiono za pomocą rysika diamentowego.

⁹ Potencjał standardowy reakcji utlenienia Cr(III) do Cr(VI) w roztworze kwaśnym $E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+/\text{Cr}^{3+}} = 1,33 \text{ V}$. Szybkość utleniania zależy od pH roztworu i aktywności chromu w warstwie pasywnej.

ką odporność na korozję cienkiej powierzchniowej warstewce dwutlenku tytanu. Jej grubość na TiN wynosi od ok. 1,0 do 1,5 nm [217].

3.2.3. Galwaniczne połączenie stali chirurgicznej z tytanem oraz z powłokami tytanu i azotku tytanu w roztworze fizjologicznym

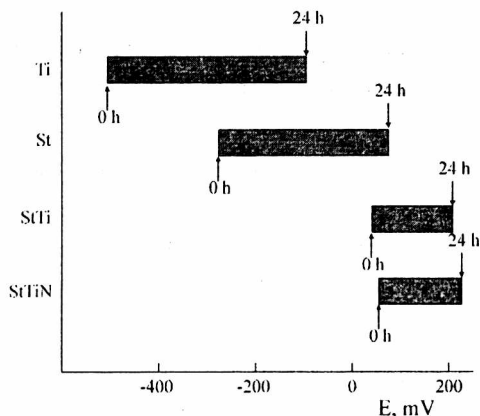
Szybkość korozji metalu, który jest anodą w parze galwanicznej, zależy w najbardziej ogólnym przypadku od [92]:

- różnicy potencjałów korozyjnych anody i katody,
- stosunku powierzchni katody do anody,
- charakterystyk polaryzacyjnych kontaktujących się metali,
- oporu omowego układu.

Szybkość korozji metalu będącego w parze galwanicznej anodą rośnie, a będącego katodą – maleje. Mogą być jednak odstępstwa od tej ogólnej prawidłowości. Szybkość korozji anody może się zmniejszyć jeżeli metal (np. stal nierdzewna) ulega łatwo pasywacji, lub szybkość korozji katody może się zwiększyć, jeżeli metal (np. glin) jest wrażliwy na alkalizację [251].

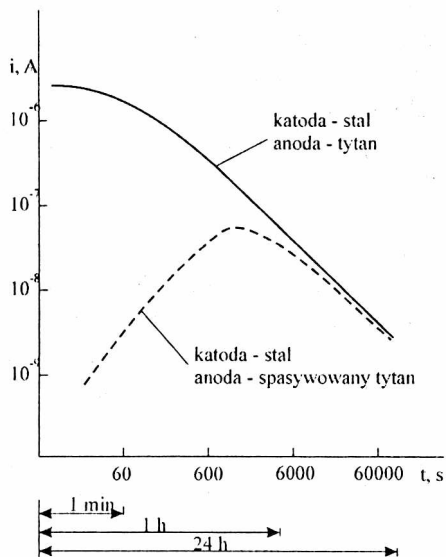
Podzielanie ogólnej opinii wyrażanej w literaturze [225, 231], że kontakt austenicznej stali nierdzewnej 18-8 z tytanem nie zwiększa szybkości korozji żadnego z tych dwu metali, wydaje się nieuzasadnione w przypadku implantów. Wszczepione implanty muszą spełniać bardzo wysokie wymagania. Ważne jest, aby w wyniku ich kontaktu z tkanką nie uwalniały się nawet niewielkie dodatkowe ilości szkodliwych jonów, które mogą zakłócać procesy biologiczne (metaboliczne, bakteriologiczne, immunologiczne i onkogeniczne) [29] i działać toksycznie. Liczne są prace poświęcone badaniom *in vivo* i *in vitro* izolowanych biomateriałów [43, 143, 157, 165, 184, 212, 244], ograniczona jest natomiast ilość prac dotyczących korozji tych metali tworzących pary galwaniczne [92, 111, 149, 163, 164]. W pracy [80] opisano korozję galwaniczną stali chirurgicznej będącej w kontakcie ze stalą chirurgiczną, na której osadzono metodą platerowania jonowego warstwy tytanu i azotku tytanu. Tak utworzone pary miały symulować ważne efekty galwaniczne wynikające z uszkodzenia powłok. Na rys. 3.19 przedstawiono zmiany potencjałów korozyjnych stali (St), tytanu (Ti) oraz stali pokrytej tytanem (StTi) i azotkiem tytanu (StTiN). Próbkę stali i tytanu o powierzchni 48 mm² były szlifowane na mokro papierem o uziarnieniu 400, a następnie umieszczone w roztworze. Znalazło to odbicie w niskich potencjałach (od –0,3 do –0,5 V). Potencjał korozyjny świeżo szlifowanej stali zmierzony bezpośrednio po zanurzeniu jej w roztworze Ringera i również po 24 godzinnej ekspozycji był wyraźnie wyższy niż odpowiednie potencjały tytanu. Można więc oczekiwać, że w przypadku pary galwanicznej utworzonej z tych metali katodą będzie stal, a anodą tytan. Potencjały korozyjne zmierzone bezpośrednio po zanurzeniu próbek z powłokami były

o blisko 0,5 V wyższe niż potencjały próbek tytanu. Oznacza to, że powierzchnia próbek została silnie zmodyfikowana w wyniku platerowania jonowego i ekspozycji na powietrzu.



Rys. 3.19. Zakresy zmian potencjałów korozyjnych metali podczas 24-godzinnej ekspozycji w natlenionym roztworze Ringera [80]

Fig. 3.19. The ranges of corrosion potential changes of metals during 24 h exposure in oxygenated Ringer's solution [80]



Rys. 3.20. Wpływ wstępnej pasywacji tytanu przez 100 godzin w powietrzu na prąd pary galwanicznej Ti-St [80]

Fig. 3.20. The effect of the initial 100-hour passivation of titanium in the air upon the galvanic current of Ti-St [80]

Zmiany potencjałów korozyjnych próbek pokrytych powłokami podczas dobowej ekspozycji w roztworze fizjologicznym nie przekraczały 0,2 V.

Rysunek 3.20 przedstawia zmiany prądu (linia ciągła) pary galwanicznej stal–tytan w układzie podwójnie logarytmicznym. Obie powierzchnie, stali i tytanu, przed zwarciem przeszlifowano na mokro papierem o uziarnieniu 400. Przedstawiona w formie ciągłej linii zależność prąd–czas była bardzo zbliżona do zależności obserwowanej w przypadku anodowo polaryzowanego tytanu w obojętnym elektrolicie [209]. Przez analogię założono¹⁰, że zmiany prądu w czasie były związane z procesem zachodzącym na tytanie, który był połączony ze stalą. Na początku obserwowano wysokie wartości prądu będące konsekwencją powierzchniowego rozpuszczania tytanu. Szybkość tego procesu określa prąd i_d , który maleje w czasie. Przy całkowicie spasywowanej powierzchni następuje pogrubienie filmu na skutek anodowego utleniania; prąd określający szybkość tego procesu to i_{th} . Szybkość wzrostu grubości filmu opisuje równanie [209]:

$$dx/dt = A \cdot i_{th} = A(i_{anod} - i_d), \quad (3.4)$$

gdzie x jest grubością warstewki, a i_{anod} oznacza całkowity prąd anodowy. Generalnie rzecz ujmując, zwiększenie grubości warstewki w czasie może być opisane za pomocą jednego z praw: parabolicznego, kubicznego, logarytmicznego bądź odwrotnie logarytmicznego [231, 267]. Nachylenie prostej w układzie $\log i - \log t$ wynosi $n = -1$, z czego wynika, że grubość warstewki na tytanie zwiększa się z prawem logarytmicznym. Równanie opisujące ten proces ma postać:

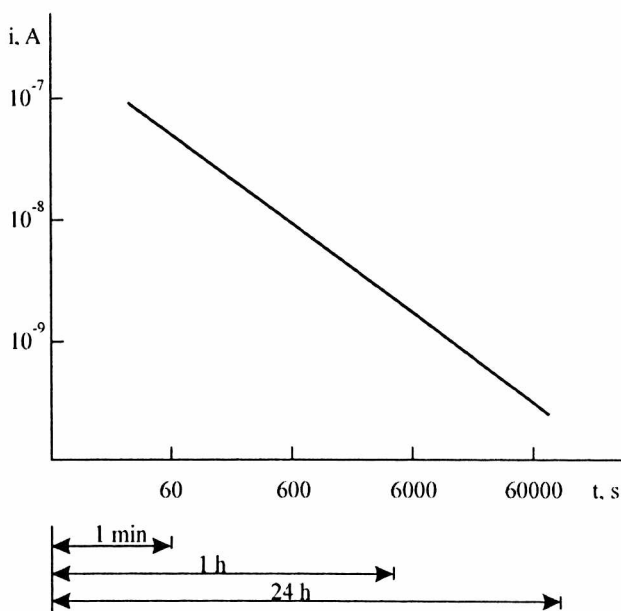
$$i = 2,4 \times 10^{-4}/t, \quad (3.5)$$

gdzie prąd i jest wyrażony w amperach, a czas t – w sekundach. Ten empiryczny związek świadczy o tym, że w wyniku utworzenia pary galwanicznej złożonej z tytanu ze świeżo odnowioną powierzchnią tytan utlenia się zgodnie z prawem logarytmicznym. Dokładny mechanizm tego procesu nie jest poznany do końca. Wiadomo jednak, że powstające warstewki są bardzo cienkie (< 100 nm), a samo utlenienie jest ściśle związane z polem elektrycznym wspomagającym transport jonów w bardzo cienkiej warstewce tlenkowej. Przerywana linia na rys. 3.20 przedstawia zmianę prądu galwanicznego pary utworzonej przez połączenie stali ze świeżo odnowioną powierzchnią z tytanem wstępnie spasywowanym przez 100 h w powietrzu w temperaturze 25 °C. Widać, że wstępna pasywacja tytanu powodowała znaczne (dwa do trzech rzędów wielkości) zmniejszenie prądów galwanicznych. Jednakże warstwa pasywna powstała na powietrzu w dość długim czasie (100 h) nie była stabilna. Świadczy o tym względnie szybki wzrost prądu galwanicznego wywołany utratą wstępnej pasywności nabytej

¹⁰ Tytan w parze galwanicznej ze stalą w roztworze fizjologicznym jest spolaryzowany anodowo.

podczas ekspozycji na powietrzu. W dłuższym okresie prąd galwaniczny zmniejszał się w wyniku oddziaływania środowiska wodnego, w którym postępowała pasywacja tytanu¹¹. Można więc przypuszczać, że przerywana krzywa na rys. 3.20 odzwierciedla modyfikację w środowisku wodnym warstewek tlenkowych wstępnie utworzonych w powietrzu.

W pierwszym etapie, trwającym niecałą godzinę, prąd galwaniczny wzrastał, co wydaje się potwierdzać roztwarzanie tytanu. Szczytowy punkt tego wzrostu odpowiada momentowi, w którym proces pogrubiania warstwy tlenkowej zaczyna przeważać nad procesem roztwarzania tytanu. Zgodność linii ciągłej i przerywanej po upływie 24 godzin oznacza koniec modyfikacji, powodowanej przez środowisko wodne i nieznaczną polaryzację anodową, warstwy pasywnej utworzonej w powietrzu i początek jej wzrostu zgodnie z prawem logarytmicznym.



Rys. 3.21. Zależność prąd–czas pary galwanicznej StTiN16 (katoda) – St (anoda) [80]

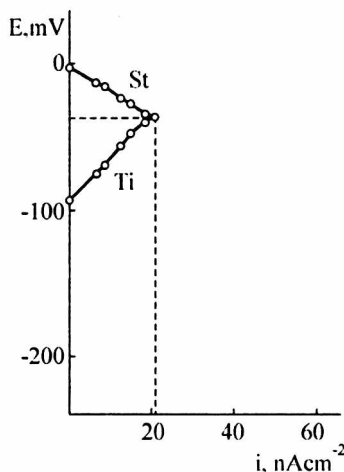
Fig. 3.21. Current–time relationship of the StTiN16 (cathode) – St (anode) galvanic couple [80]

Rysunek 3.21 przedstawia prąd pary galwanicznej StTiN16–St w funkcji czasu. Zarejestrowane wartości prądu są prawie o rząd wielkości mniejsze niż te w przypadku pary Ti–St. Stal połączona z tytanem pełniła funkcję katody. Jednak kiedy była

¹¹ Stabilna warstwa tlenku tytanu na tytanie powstaje w wyniku oddziaływania tlenu pochodzącego z cząsteczek wody, a nie tlenu rozpuszczonego w środowisku wodnym [252].

połączona z warstwą naniesioną metodą platerowania jonowego (czy to warstwą tytanu, czy też warstwą azotku tytanu), wtedy pełniła funkcję anody. Można przypuszczać, że zależność przedstawiona na rys. 3.21 opisuje kinetykę wzrostu warstwy pasywnej na stali. Współczynnik $n = -2/3$ świadczy o tym, że na stali następuje wzrost warstewki pasywnej zgodnie z prawem kubicznym.

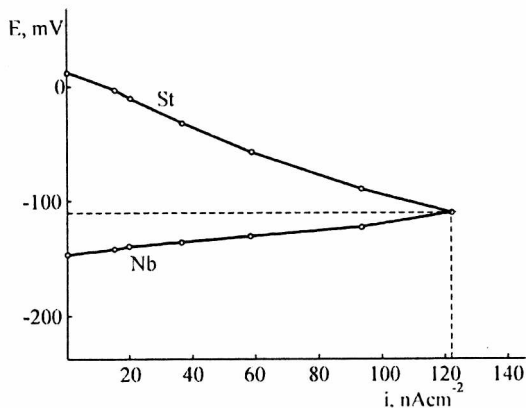
Eksperymenty, na podstawie których określono prądy galwaniczne zmieniając zewnętrzną oporność¹², pokazały, że w parach galwanicznych St–StTi i St–StTiN proces katodowy zachodził na warstwach tytanu bądź azotku tytanu i decydował o wielkości prądu galwanicznego. Tak więc relacja przedstawiona na rys. 3.21 opisuje raczej kinetykę procesu redukcji katodowej niż proces utleniania stali chirurgicznej. Stwierdzono, że w galwanicznych parach stali z tytanem (rys. 3.22), niobem (rys. 3.23) i tantalem (rys. 3.24) liniowe nachylenia prostych katodowych (katodą była stal) były stałe i nie zależały od rodzaju metalu połączonego ze stalą [92].



Rys. 3.22. Diagram polaryzacji dla pary galwanicznej utworzonej przez stal 316L i tytan w roztworze Ringera [80]

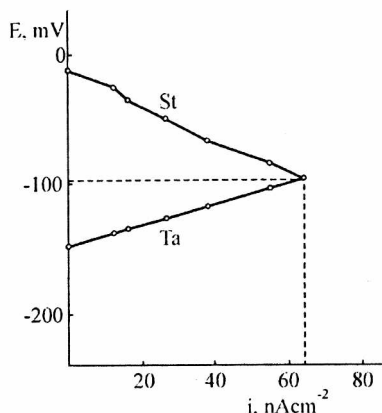
Fig. 3.22. Galvanic couple currents between 316L and titanium in Ringer's solution [80]

¹² Pomiar polegał na łączeniu dwu elektrod za pomocą oporników o malejących opornościach: $20,3 > 13,5 > 8,4 > 3,7 > 1,0 > 0,1 \text{ M}\Omega$ oraz rejestrowaniu potencjałów elektrodowych obu próbek i płynącego w układzie prądu. Ostatniego pomiaru dokonywano przy zwartych elektrodach (oporność zerowa). Sposób otrzymywania wyników przedstawianych na tzw. diagramach Evansa został szczegółowo omówiony w pracach [80, 92].



Rys. 3.23. Diagram polaryzacji dla pary galwanicznej utworzonej przez stal 316L i niob w roztworze Ringera [80]

Fig. 3.23. Galvanic couple currents between 316L and niobium in Ringer's solution [80]



Rys. 3.24. Diagram polaryzacji dla pary galwanicznej utworzonej przez stal 316L i tantal w roztworze Ringera [80]

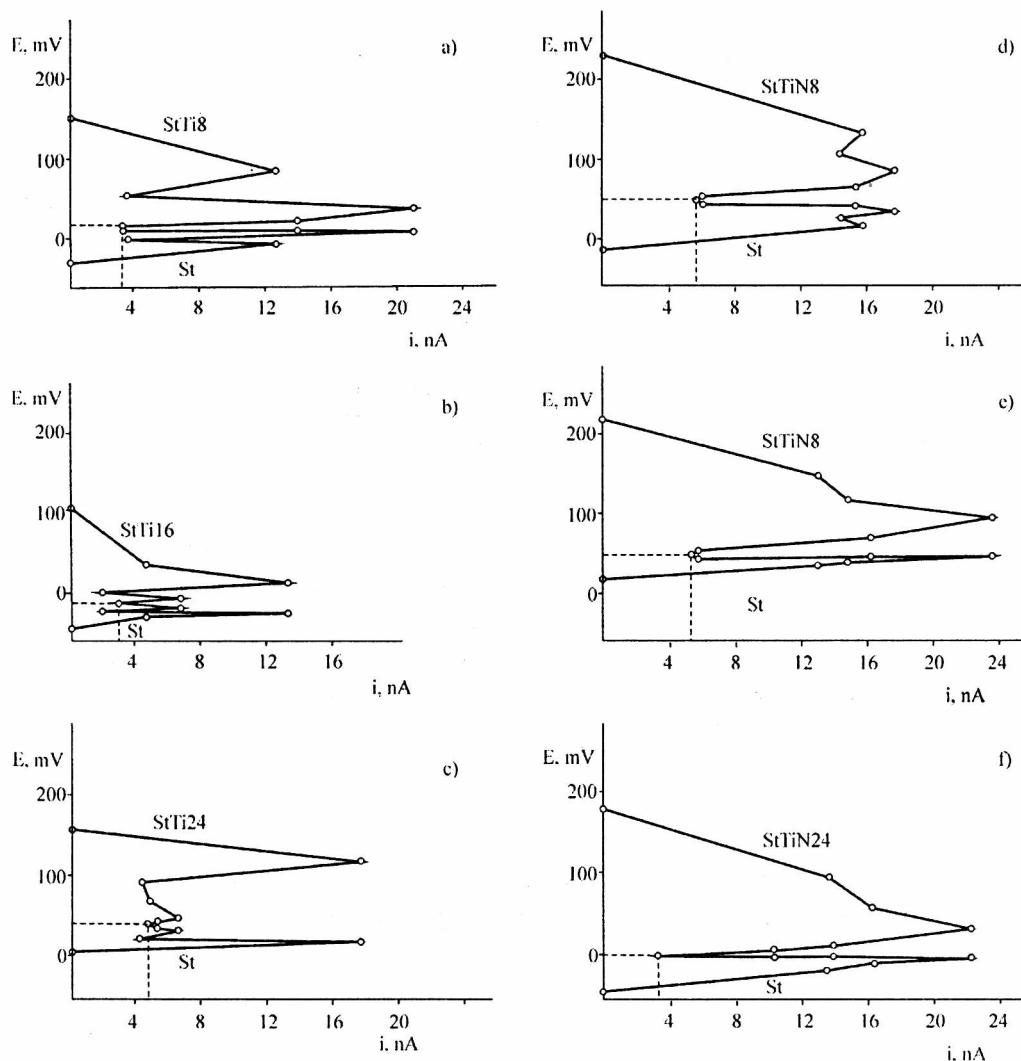
Fig. 3.24. Galvanic couple currents between 316L and tantalum in Ringer's solution [80]

Tak więc gdy metale te były w formie zwartej (a nie jako warstwa), o wielkości prądu galwanicznego decydował stopień pasywności metalu stanowiącego anodę. W połączeniach z warstwami tytanu i azotku tytanu stal była anodą (rys. 3.25).

Tytan charakteryzuje się ciekawą właściwością. Jeżeli tworzy on parę galwaniczną z metalem, którego potencjał korozyjny w określonym środowisku jest niższy niż potencjał tytanu, to bardzo łatwo ulega silnej polaryzacji katodowej i przyjmuje potencjał zbliżony do potencjału drugiego metalu [226]. W podobny sposób, jak widać na rys.3.25, zachowuje się warstwa azotku tytanu. Ta charakterystyczna cecha tytanu i azotku tytanu sprawia, że korozja galwaniczna połączonego z nimi metalu jest mała. Potwierdzają to wykresy na rys. 3.25. Zmierzone prądy galwaniczne nie przekraczają 6 nA, co – jeśli uwzględnić powierzchnię próbek – daje gęstości mniejsze niż 18 nA cm^{-2} . Grubości powłok tytanu i azotku tytanu nie wpływają na prądy galwaniczne.

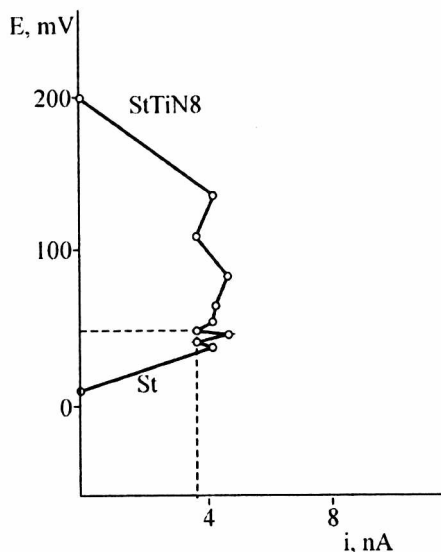
Interesujące jest obniżenie prądu płynącego w układzie mimo zmniejszenia zewnętrznej oporności. Znajduje to swoje odbicie w obniżeniu prądu po przejściu przez maksimum. Gjerdet [77] badał korozję galwaniczną stopów kobaltowo-chromowych w kontakcie ze złotem w sztucznej ludzkiej ślinie. Stwierdził podobne piki, nie podał jednak żadnego wyjaśnienia. Dodatkowe eksperymenty [80] pokazały, że maksimum prądowe zniknęło, jeżeli pomiar był wykonywany nie w świeżym roztworze Ringera, ale „przepracowanym”, tzn. w takim roztworze, który już wcześniej był wykorzystany podczas pomiaru (rys. 3.26). Można założyć, że ten przepracowany roztwór zawierał śladowe ilości jonów żelaza, chromu i niklu pochodzących z anodowego rozpuszczania stali. Możliwe, że jeden z tych pierwiastków obecny w roztworze powodował silne

zahamowanie procesu katodowego lub jednocześnie procesów katodowego i anodowego. Procesem katodowym nie może być tutaj redukcja jonów wodorowych, nie jest ona bowiem termodynamicznie możliwa z powodu zbyt wysokich potencjałów. Procesem katodowym może być redukcja tlenu. Kształt gałęzi katodowej (StTiN8) na rys. 3.26 przypomina krzywą charakterystyczną dla procesu kontrolowanego dyfuzyjnie,



Rys. 3. 25. Diagramy polaryzacji dla par galwanicznych St i StTi oraz St i StTiN w roztworze Ringera [80]

Fig. 3.25. Galvanic couples between St and StTi and between St and StTiN in Ringer's solution [80]



Rys. 3.26. Diagram polaryzacji dla pary galwanicznej St i StTiN8 w „przepracowanym” roztworze Ringera [80]

Fig. 3.26. Galvanic couple between St and StTiN8 in overstrained Ringer's solution [80]

ale ze względu na bardzo niskie wartości prądu nie może to być graniczny prąd katodowej redukcji tlenu. Prąd w przybliżeniu 4 nA (co odpowiada gęstości prądu katodowego ok. $11,5 \cdot 10^{-9} \text{ Acm}^{-2}$) jest o kilka rzędów wielkości mniejszy od granicznego prądu dyfuzji tlenu (od $1,5 \cdot 10^{-5}$ do $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ Acm}^{-2}$ odpowiednio dla roztworu niemieszanego i mieszanego [130]). Najprawdopodobniej szybkość korozji galwanicznej jest zdeterminowana przez proces jonizacji tlenu [130, 249]. Gęstość prądu wymiany elektrody tlenowej, nawet w przypadku metali pozbawionych powierzchniowej warstwy, jest bardzo mała i wnosi od 10^{-10} do $10^{-13} \text{ Acm}^{-2}$ [199].

3.2.4. Korozyjne zachowanie stali chirurgicznej z powłoką kompozytową Ti/TiN w warunkach dynamicznych i statycznych naprężeń skręcających

Odporność korozyjną powłok PVD można zwiększyć, osadzając na nich metaliczną warstwę pośrednią [198]. Warstwa pośrednia tytanu między azotkiem tytanu a podłożem ze stali nierdzewnej może odgrywać ważną rolę w procesach elektrochemicznych i zachowaniu korozyjnym. Rudenja i wsp. [217] poprawili odporność korozyjną stali nierdzewnej pokrytej powłoką TiN za pomocą pośredniej warstwy tytanu. Pasywny tytan kontaktujący się z elektrolitem zapobiegał w tych warunkach miejscowej korozji podłoża. Dodatkową zaletą warstwy metalicznej oddzielającej ceramiczną warstwę (TiN) od pod-

łoża jest to, że zwiększa ona adhezję [214] i zmniejsza naprężenia szczątkowe w powłoce rzutujące na międzyfazowe naprężenia styczne. Naprężenia mogą być bardzo duże i wynosić nawet 17 GPa dla powłoki (Ti,Cr)N na stali 304 [144] i 12,8 GPa dla powłoki TiN na stali 304 [229]¹³. Warstwa pośrednia tytanu może radykalnie obniżać naprężenia cieplne w powłoce TiN [228]. Nie wiadomo natomiast, jak warstwa ta na stali chirurgicznej pokrytej azotkiem tytanu wpływa na korozyjne zachowanie zmęczeniowe takiego układu. Brak jest na ten temat doniesień literaturowych.

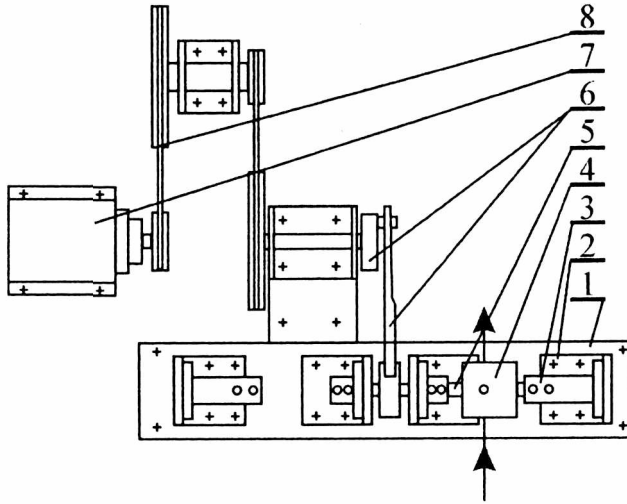
Celem badań przedstawionych w pracy [93] było ustalenie, jak zmienne naprężenia wpływają na zachowanie stali chirurgicznej pokrytej warstwą tytanu (warstwa pośrednia) i warstwą azotku tytanu w roztworze Ringera. Do badań użyto elektropolerowanych próbek z przewężeniem (1 dm³ kwasu fosforowego, 167 g bezwodnika chromowego, 0,033 dm³ wody destylowanej, gęstość prądu 310 A/m², czas elektropolerowania 3 minuty, temperatura kąpieli 356 K). Gładkość centralnej części próbki w miejscu przewężenia charakteryzowana przez R_a wynosiła 0,06 μm . Na tak przygotowane próbki наносzono w urządzeniu do platerowania jonowego typu BARE powłoki Ti i TiN. Zastosowano następujące warunki platerowania jonowego:

Temperatura podłoża	754 K.
Polaryzacja działła elektronowego	8 kV.
Polaryzacja podłoża podczas nanoszenia tytanu	140–170V.
Polaryzacja podłoża podczas nanoszenia azotku tytanu	170–200V.
Ciśnienie azotu	$3 \cdot 10^{-3} \text{hPa}$.
Ciśnienie argonu	$2 \cdot 10^{-3} \text{hPa}$.
Czas nanoszenia tytanu	30 min.
Czas nanoszenia azotku tytanu	10 min.

Warstwy stanowiące powłokę kompozytową miały grubości: warstwa tytanu 14 μm , warstwa azotku tytanu 4 μm . W czasie platerowania jonowego nastąpiło odwzorowanie powierzchni podłoża, parametr R_a charakteryzujący gładkość warstwy wierzchniej był taki jak podłoża.

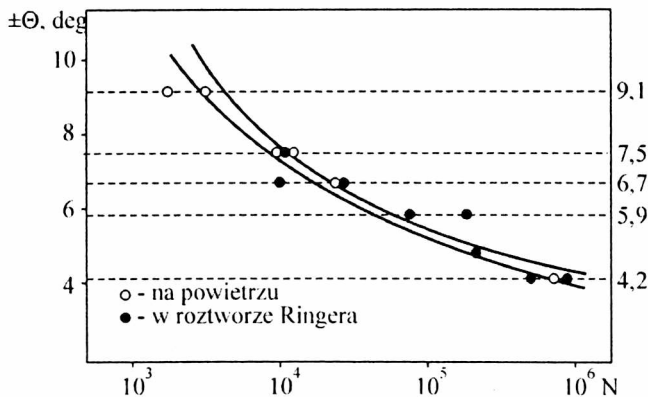
Badania zmęczeniowe wykonano, korzystając z aparatury, której schemat przedstawiono na rys. 3.27. Zastosowano cykliczne obroty na jednym końcu próbki i skręcenia mieszczące się w zakresie od $\pm 4,2$ deg do $\pm 9,1$ deg. Drugi koniec próbki był sztywno zamocowany. Wartość R , będąca stosunkiem naprężenia minimalnego do maksymalnego, wynosiła -1 , a częstotliwość zmian naprężeń $-2,33$ Hz. Kąt odpowiadający granicy sprężystości miał 14 deg. Na dwu kolejnych rysunkach przedstawiono krzywe $\pm \theta - N$ (kąt skręcenia – liczba cykli do zerwania) dla próbek stali bez powłoki testowanej na powietrzu i w roztworze Ringera (rys. 3.28) oraz dla stali z powłoką kompozytową Ti/TiN testowanej również na powietrzu i w roztworze Ringera (rys. 3.29).

¹³ Według Shieu i wsp. [229] dobrą odporność korozyjną mogą wykazywać te próbki stali nierdzewnej pokrytej azotkiem tytanu, w których międzyfazowe naprężenia styczne są mniejsze niż 4 GPa.



Rys. 3.27. Schemat stanowiska do korozyjnych badań zmęczeniowych:
1 – podstawa, 2 – uchwyt próbki, 3 – śruby mocujące, 4 – naczynko, 5 – próbka,
6 – zespół wychyłowy, 7 – silnik, 8 – przekładnia [93]

Fig. 3.27. Schematic diagram of system for corrosion fatigue tests:
1 – base, 2 – sample holder, 3 – fastening screw, 4 – cell, 5 – sample,
6 – bending set, 7 – engine, 8 – gear [93]



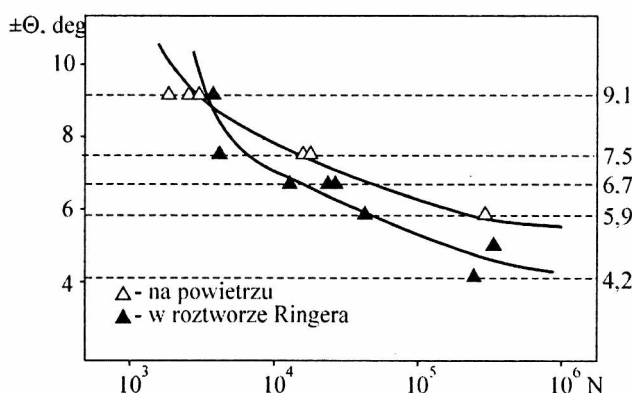
Rys. 3.28. Korozyjne zachowanie zmęczeniowe stali chirurgicznej
w powietrzu i w roztworze Ringera [93]

Fig. 3.28. Corrosion fatigue behaviour of surgical steel in air and in Ringer's solution [93]

Zależności pokazane na rys. 3.28 świadczą, że liczba cykli do zerwania próbek stali bez powłoki w roztworze Ringera i na powietrzu jest podobna. Z doniesień literaturowych wynika, że roztwór fizjologiczny ma wpływ na czas, jaki upływa do zerwania próbek stali chirurgicznej [44]. Trudno jest jednak określić, czy to środowisko

wydłuża, czy też skraca czas upływający do zerwania. Bapna i wsp. [20] stwierdzili, że dla naprężeń ± 360 MPa czas potrzebny do zerwania stali chirurgicznej w roztworze Ringera był o 40% dłuższy niż na powietrzu. Z drugiej strony Hughes i wsp. [122] informują, że napężenie zmęczeniowe stali chirurgicznej w roztworze fizjologicznym dla $N = 10^8$ cykli jest o blisko 20% mniejsze niż na powietrzu. Korzystnego wpływu środowiska wodnego (roztwór Tyrode'a) nie odnotowali Jones i wsp. [128]. Te sprzeczne rezultaty badań mogą wynikać z różnych warunków pomiaru (naprężenia skracające, rozciągające, ściskające, różne wartości R , różne częstotliwości). Szczególnie częstotliwość i chropowatość mogą wywierać zauważalny wpływ na zmianę wytrzymałości zmęczeniowej [192]. Zmniejszając chropowatość powierzchni, można poprawić wytrzymałość zmęczeniową o kilkadziesiąt procent. Krzywe na rys. 3.28 opisujące zachowanie stali bez powłoki nie przeczą wnioskowi w przytoczonych pracach. Porównanie krzywych pokazujących zachowanie zmęczeniowe stali bez powłoki na powietrzu (górną krzywą na rys. 3.28) i stali z powłoką kompozytową na powietrzu (górną krzywą dla większych N na rys. 3.29) prowadzi do konkluzji, że powłoka kompozytowa sprzyja zwiększeniu odporności na zmęczenie.

Dla $N = 10^6$ kąt skręcenia (a tym samym styczne naprężenie ścinające) stali z powłoką jest większy od 5,5 deg, a dla stali bez powłoki mniejszy od 4,5 deg (różnica ok. 20% na korzyść stali z powłoką Ti(TiN)). Podobny wynik uzyskali Yasumaru i Tsuchida [273]. Wytrzymałość zmęczeniowa stali 304 z cienką warstwą pośrednią Ti (0,1 μm) i grubszą warstwą TiN (1,7 μm) okazała się znacznie wyższa niż stali nieobrobianej.



Rys. 3.29. Korozyjne zachowanie zmęczeniowe stali chirurgicznej z powłoką kompozytową w powietrzu i w roztworze Ringera [93]

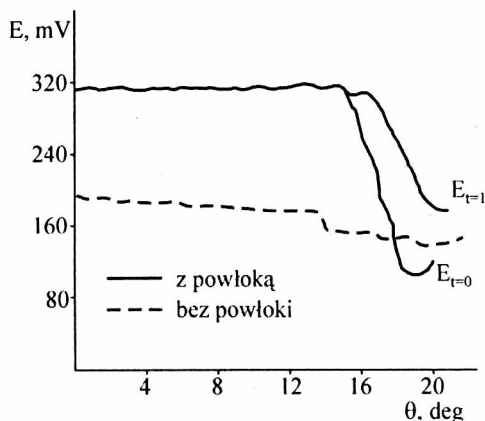
Fig. 3.29. Corrosion fatigue behaviour of composite-coated surgical steel in air and in Ringer's solution [93]

Na korozyjne zachowanie zmęczeniowe stali z powłoką kompozytową niekorzystnie wpływa roztwór Ringera. W tych warunkach czas, jaki upływa do zerwania pró-

bek przemiennie skręcanych w roztworze Ringera jest krótszy niż próbek przemiennie skręcanych na powietrzu. W środowisku korozyjnym nie widać korzystnego wpływu powłoki kompozytowej. Wynika to przypuszczalnie z małej plastyczności azotku tytanu [123]. Mikropęknięcia i pęknięcia warstwy TiN ułatwiają dalsze pęknięcie warstwy tytanu i sprzyjają korozji szczelinowej podłoża. Według Cahoon i Holtego [44] korozja szczelinowa może decydować o podatności materiału na korozję zmęczeniową. Jakkolwiek tytan jest odporny na korozję szczelinową w środowisku fizjologicznym, jego pasywacja w szczelinie powstałej na skutek równoczesnego działania mechanicznego i elektrochemicznego może być utrudniona. Wiadomo, że w szczelinach roztwór jest bardziej agresywny (wyższe stężenie jonów chlorkowych, niższe pH) niż poza nimi. Wśród badaczy nie ma jednego wspólnego stanowiska odnośnie do wpływu syntetycznego roztworu fizjologicznego na korozję zmęczeniową tytanu. Waterhouse i Dutta [264] informują o niższej w tym roztworze niż na powietrzu wytrzymałości zmęczeniowej tytanu i jego stopów.

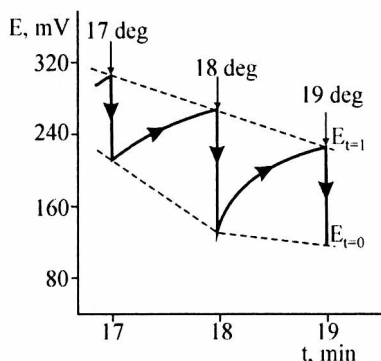
Aby w prosty sposób zbadać powstawanie warstwy o charakterze pasywnym na metalu w roztworze, rejestruje się potencjał korozyjny w funkcji czasu. Wzrost potencjału świadczy o tworzeniu warstwy pasywnej, a ustalony stały wysoki potencjał wskazuje, że warstwa jest trwała i ma właściwości ochronne [92]. Uszkodzenie warstwy pasywnej lub powłoki ochronnej może mieć charakter mechaniczny, chemiczny lub mechaniczno-chemiczny. Aby nastąpiło chemiczne uszkodzenie warstwy ochronnej, a następnie chemiczne niszczenie metalu, musi upłynąć względnie długi czas, tzw. okres indukcji. Do badania wpływu kąta skręcenia (naprężeń ścinających) próbki stali chirurgicznej z powłoką kompozytową Ti/TiN na potencjał korozyjny [85] wykorzystano urządzenie do badania korozji zmęczeniowej [93]. Jeden koniec próbki z przewężeniem był na sztywno umocowany w uchwycie, a drugi skręcany skokowo z szybkością 1 deg/min za pomocą ramienia urządzenia wychyłowego. W tak zaplanowanym eksperymencie realizowano mechaniczne niszczenie warstwy. Udział niszczenia chemicznego pominięto, gdyż cały eksperyment trwał 20 min. A jest to czas zbyt krótki, by mogło dojść do zainicjowania i rozwoju korozji stali chirurgicznej w warunkach bezprądowych w roztworze Ringera i w 1,5 M roztworze kwasu siarkowego. Na krzywych potencjał korozyjny–kąt skręcenia (rysunki 3.30 i 3.32) nie widać zmian w potencjałach korozyjnych przy niskich kątach skręcenia. Gdy kąty skręcenia są większe od 15 deg (rys. 3.30), potencjał maleje, co świadczy o pojawieniu się mikropęknięć. Obniżenie potencjału jest dużo większe w przypadku stali z powłoką. Na skutek pęknięcia dochodzi do kontaktu elektrolitu z aktywnym tytanem, którego potencjał korozyjny jest niski. Lokalne pęknięcia występują powyżej 15 deg. Na rysunku 3.30 są one reprezentowane przez dwie krzywe $E_{t=0}$ i $E_{t=1}$, które dotyczą zachowania stali z powłoką. Pierwsza krzywa $E_{t=0}$ przedstawia wartości potencjałów zarejestrowane bezpośrednio po skokowym skręceniu próbki, a druga $E_{t=1}$ po upływie 1 minuty od tego skręcenia. Rysunek 3.31 bardziej szczegółowo ilustruje te zmiany potencjału. Takiego zachowania nie obserwuje się

w przypadku stali bez powłoki. Może to wynikać z szybkiej repasywacji lokalnie uszkodzonej warstwy pasywnej na stali i nie dającej się zarejestrować zmiany potencjału.



Rys. 3.30. Wpływ kąta skręcenia na potencjał korozyjny stali chirurgicznej z powłoką i bez powłoki w roztworze kwasu siarkowego [85]

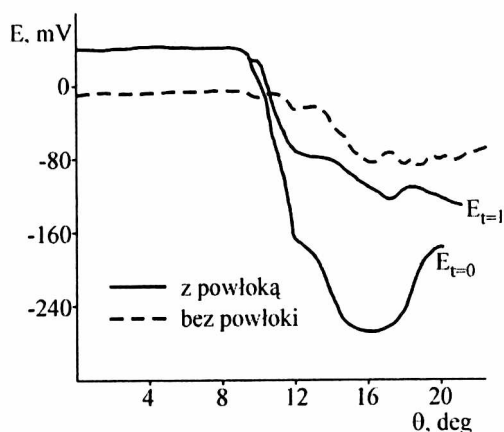
Fig. 3.30. The effect of bending angle on corrosion potential of coated and uncoated surgical steel in sulphuric acid solution [85]



Rys. 3.31. Zmiana potencjału w czasie spowodowaną skokowym zwiększeniem kąta skręcenia stali chirurgicznej z powłoką w roztworze kwasu siarkowego [85]

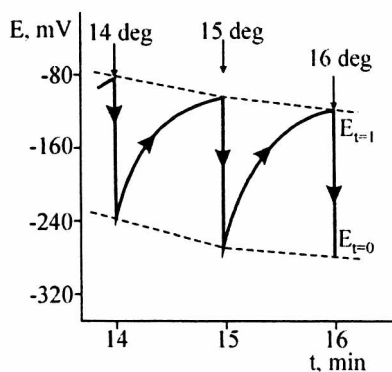
Fig. 3.31. Potential change versus time due to bending angle stroke of coated surgical steel in sulphuric acid solution [85]

Choć w roztworze Ringera stal z powłoką i bez powłoki zachowuje się podobnie jak w kwasie siarkowym (rysunki 3.32 i 3.33), pod dwoma względami dość istotnie różni się ilościowo. Obniżenie potencjału, wywołane uszkodzeniem warstw powierzchniowych (warstwy pasywnej na niepokrytej stali i powłoki kompozytowej na



Rys. 3.32. Wpływ kąta skrzywienia na potencjał korozyjny stali chirurgicznej z powłoką i bez powłoki w roztworze Ringera [85]

Fig. 3.32. The effect of bending angle on corrosion potential of coated and uncoated surgical steel in Ringer's solution [85]



Rys. 3.33. Zmiana potencjału w czasie spowodowana skokowym zwiększeniem kąta skrzywienia stali chirurgicznej z powłoką w roztworze Ringera [85]

Fig. 3.33. Potential change versus time due to bending angle stroke of coated surgical steel in Ringer's solution [85]

stali), jest większe w roztworze Ringera, a kąty skrzywienia, przy których następuje to obniżenie, są mniejsze. Można przypuszczać, że różnice w zachowaniu wynikają ze specyficznego działania roztworu Ringera zawierającego agresywne jony chlorkowe, które hamują proces repasywacji w miejscach lokalnych uszkodzeń. Z przedstawionych rezultatów można wyciągnąć wniosek, że spadek potencjału widoczny na krzywej $E = f(\theta)$ jest niekoniecznie związany z pierwszymi mikropęknięciami powierzchniowych warstw. Gdyby tak było, wtedy kąty skrzywienia odpowiadające pierwszym

mikropęknięciom powinny być takie same w obu roztworach. Spadek potencjału należy wiązać raczej z takimi mikropęknięciami, których repasywacja nie nadąża za ich zwiększeniem. Rejestracja potencjału korozyjnego może więc być wykorzystana do elektrochemicznej oceny szczelności powłok w warunkach naprężeń skręcających (ścinających). Metoda nie pozwala określić, kiedy pojawiają się pierwsze mikropęknięcia, ale dostarcza informacji o pęknięciach mających wpływ na korozyjne zachowanie metalu z powłoką.

4. Modyfikacja powierzchni za pomocą chemicznego osadzania z fazy gazowej

Chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD) jest procesem, podczas którego substraty mające tworzyć powłokę są transportowane w postaci lotnych związków chemicznych do podłoża, gdzie zachodzi reakcja chemiczna z utworzeniem powłoki [177]. Proces CVD zwykle jest endotermiczny.¹ Aby reakcja mogła zachodzić w szerokim zakresie ciśnień i temperatur, stosuje się różne rodzaje jej aktywacji, takie jak: podgrzewanie, elektryczne wyładowanie jarzeniowe prądu stałego i częstotliwości radiowej, wyładowanie łukowe, mikrofalowe, impulsowe bądź promieniowanie ultrafioletowe. W czasie tego procesu muszą być kontrolowane i monitorowane liczne zmienne związane z przepływem masy i ciepła: ciśnienie całkowite i ciśnienie parcjale reagentów na wejściu, ciśnienie usuwanych produktów na wyjściu, temperatura reagentów i szybkości przepływu. Aby proces przebiegał stabilnie i dawał powtarzalne rezultaty, należy kompensować efekty reakcji egzo- bądź endotermicznych, a czasami oddzielnie kontrolować podłoże, dzięki czemu wywołuje się zarodkowanie i wzrost powłoki. Ruch turbulentny lotnych substratów zapewnia wprawdzie dobre mieszanie, ale też skraca czas kontaktu par z podłożem. Niezwykle istotną rolę w procesie odgrywają: geometria podłoża, rozmiary, liczba próbek oraz sposób ich rozmieszczenie i montażu. Tak liczne parametry istotnie wpływające na przebieg procesu CVD sprawiają, że nie ma jednego uniwersalnego systemu reaktorowego, który mógłby być wykorzystany w różnych procesach CVD [121, 183, 194]. Zalety metody CVD są następujące [119]:

- można otrzymać całą gamę powłok z metali, stopów i związków, które trudno uzyskać za pomocą innych metod,
- można pokrywać proszki (złoża fluidalne w reaktorach), pręty, druty, włókna lub płyty o skomplikowanych kształtach,
- urządzenia do procesu nie są zbyt skomplikowane,
- metoda umożliwia taki dobór reagentów i reakcji, że zapobiega się niepożądanym efektom, np. kruchości wodorowej,
- metoda charakteryzuje się dużą wgłębnością,

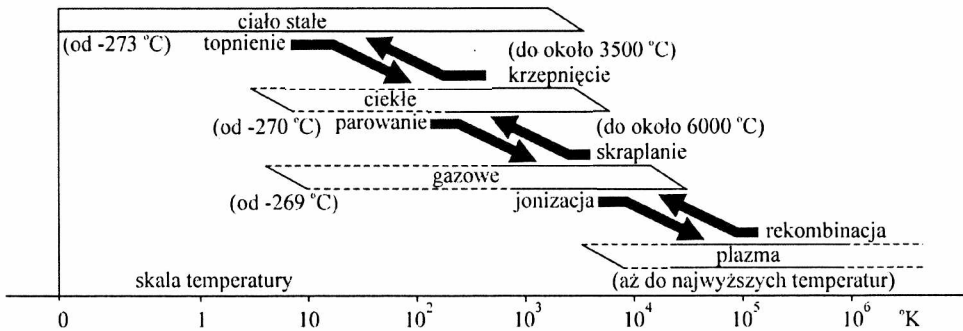
¹ W procesie PVD natomiast osadzanie następuje w wyniku egzotermicznej kondensacji.

- można uzyskiwać powłoki gradientowe i mieszane o odpowiedniej strukturze i wielkości ziarna,
- można wpływać na czystość powłok.

W ostatnich latach pojawiła się tendencja do łączenia procesów CVD i PVD. Stosuje się reaktywne naparowanie (*reactive evaporation*) i reaktywne rozpylanie (*reactive sputtering*), a w procesie CVD wykorzystuje się plazmę (zjawisko fizyczne).

4.1. Plazma w procesie osadzania powłok z fazy gazowej

Tak jak dostarczając dostateczną ilość energii, można przeprowadzić ciało stałe w ciecz, a następnie w gaz, tak podwyższając temperaturę, można każdy gaz w końcu przeprowadzić w plazmę (rys. 4.1).



Rys. 4.1. Obszary istnienia poszczególnych stanów materii [241]

Fig. 4.1. Existence ranges of individual states of aggregation [241]

Plazma jest specyficzną mieszaniną gazową, w skład której wchodzi: elektrony, jony, atomy i cząsteczki wzbudzone, atomy i cząsteczki obojętne oraz fotony. W plazmie, zwykle nazywanej czwartym stanem materii, często wcale nie mogą wytworzyć się stany równowagi stacjonarnej². Pojęcie temperatury, które jest dostosowane do zachowania stacjonarnego i związane z energią kinetyczną cząstek, czasami zupełnie nie ma odniesienia do plazmy. W plazmie gęstej i stosunkowo zimnej ustala się we względnie krótkim czasie równowaga stacjonarna między wszystkimi jej cząstkami na skutek licznych zderzeń połączonych z wymianą energii. W stanie takiej równowagi mamy prawo mówić o temperaturze plazmy, która wówczas nosi nazwę izotermicznej. W przypadku mniej gęstej, lecz gorętszej plazmy często wytwarza się tylko równowaga stacjonarna w zakresie poszczególnych rodzajów cząstek, atomów, elektronów czy jonów, ale nie pomiędzy różnymi rodzajami cząstek. W takiej równo-

² W stanie równowagi stacjonarnej cząstki mają niezmienny w czasie rozkład prędkości.

wadze trzeba ściśle rozróżniać temperaturę cząstek neutralnych, temperaturę jonową i temperaturę elektronową. W takiej plazmie różnica między temperaturą jonową a elektronową może wynosić 10^4 – 10^5 K. Plazma tego rodzaju jest plazmą nieizotermiczną. W bardzo rozrzedzonej i gorącej plazmie nie da się ustalić stacjonarnej równowagi także dla poszczególnych rodzajów cząstek w możliwych do przyjęcia czasach. Pojęcie temperatury staje się wówczas całkiem bezprzedmiotowe i nie można go już w ogóle stosować. Termodynamiczny opis takiej plazmy jest niemożliwy [241].

Do nakładania powłok z fazy gazowej wykorzystuje się głównie plazmę otrzymywaną podczas wyładowań elektrycznych pod obniżonym ciśnieniem [237]. Jest to niskotemperaturowa plazma nieizotermiczna. Jej temperatura, wyrażona w jednostkach energii³, waha się od ułamka elektronowolta (eV) do kilku eV, podczas gdy temperatura wysokotemperaturowej plazmy izotermicznej (gwiazdy) sięga tysięcy elektronowoltów. Najistotniejsza różnica między plazmą izotermiczną a nieizotermiczną leży w rozkładzie energii całkowitej cząstki między jej stany (energia całkowita cząstki jest sumą energii kinetycznej, czyli energii translacji, energii ruchu obrotowego, czyli energii rotacji, energii ruchu drgającego, czyli energii oscylacji, i energii elektronów) oraz jej składniki [177]. W plazmie nieizotermicznej, otrzymywanej podczas wyładowania elektrycznego, energia cząstek rośnie głównie w zderzeniach niesprężystych z nośnikami energii, którymi są elektrony przyspieszane w polu elektrycznym. Zderzenia te prowadzą do przyrostu energii wewnętrznej cząstek plazmy (energii oscylacji, rotacji i elektronowej), nie wpływając znacząco na zwiększenie energii kinetycznej, to jest na temperaturę gazu. Zatem plazma nieizotermiczna jest ośrodkiem o niewysokiej temperaturze, zawierającym cząstki wzbudzone i zjonizowane, tak jakby gaz miał bardzo wysoką temperaturę. Z tego względu plazma nieizotermiczna, w odróżnieniu od izotermicznej, jest bardzo aktywnym chemicznie ośrodkiem gazowym o stosunkowo niskiej temperaturze [177].

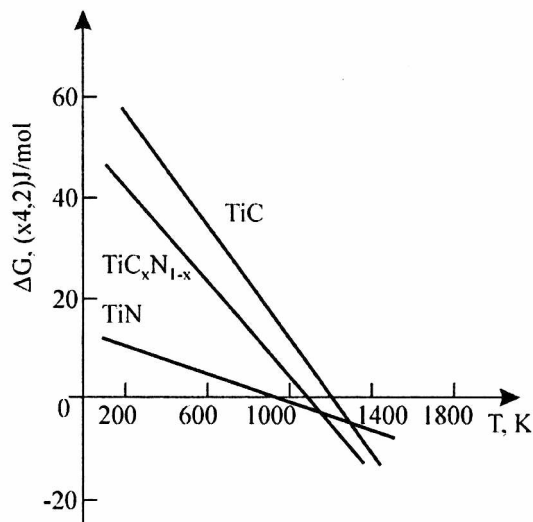
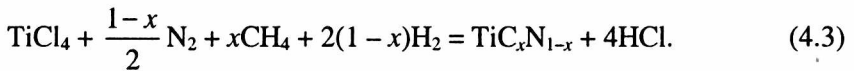
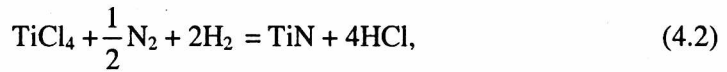
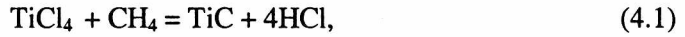
Na przykład, w plazmie wyładowania jarzeniowego średnia energia kinetyczna elektronów wynosi około 2 eV, a energia jonów i gazu jest rzędu 0,05 eV. Odpowiada to temperaturze elektronów około 23200 K i temperaturze gazu około 500 K. Aby w plazmie izotermicznej elektrony miały temperaturę 23200 K, temperatura plazmy (gazu i jonów) musi być także równa 23200 K [177].

Odmienność reakcji zachodzących w plazmie nieizotermicznej w porównaniu z reakcjami aktywowanymi cieplnie sprowadza się do „efektu kinetycznego” i „efektu termodynamicznego”. Efekt kinetyczny polega na tym, że szybkość reakcji prowadzonych w plazmie w warunkach spełnienia termodynamicznego kryterium samorzutności procesu ($\Delta G < 0$) jest wielokrotnie większa niż reakcji przebiegających w sposób konwencjonalny (tzn. po aktywacji cieplnej). Efekt termodynamiczny reakcji przebiegającej w plazmie sprowadza się do zmiany stałej równowagi reakcji chemicz-

³ Ponieważ średnia energia kinetyczna cząstek jest proporcjonalna do temperatury, więc w fizyce plazmy temperaturę często wyraża się w elektronowoltach, $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J} = k \cdot 11600 \text{ K}$.

nej. W plazmie zachodzą reakcje, które są nieprawdopodobne termodynamicznie ($\Delta G > 0$), gdy reakcja jest aktywowana termicznie.

Poniżej podano reakcje otrzymywania węgliku tytanu, azotku tytanu i węglikoazotku tytanu. Produkty tych reakcji stanowią interesujące materiały powłokowe używane z zastosowaniem plazmy:



Rys. 4.2. Zależność zmiany entalpii swobodnej ΔG reakcji tworzenia powłok TiN, TiC i $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ od temperatury [260]

Fig. 4.2. Dependence of the Gibbs free energy change ΔG for TiN, TiC and $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ coats' formation upon temperature [260]

Odpowiednie zależności między ΔG reakcji (4.1)–(4.3) a temperaturą ilustruje rys. 4.2. Entalpia swobodna przyjmuje wartości ujemne (procesy przebiegają w kierunku zgodnym z zapisem równania reakcji) w warunkach aktywacji termicznej w temperaturze powyżej 1150 K (TiC), 900 K (TiN) i 1050 K ($\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$). W obecności plazmy powłoki powstają w niższych temperaturach: 700 K (TiC), 520 K (TiN) i 550 K ($\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$) [177].

4.2. Powłoka dwutlenku tytanu na stali chirurgicznej otrzymana za pomocą metody PACVD z zastosowaniem prekursora nieorganicznego

Dwutlenek tytanu (TiO_2), występujący w trzech odmianach polimorficznych jako *anataz* i *brookit* (obie niskotemperaturowe) oraz *rutyl* (wysokotemperaturowa), jest intensywnie badany i znajduje szerokie zastosowanie, poczynając od pigmentu używanego do farb i fotoanod w reakcjach fotoelektrochemicznych, a skończywszy na antyrefleksyjnych powłokach, światłowodach i kondensatorach [211]. Jednak literatura dotycząca otrzymywania cienkich warstw dwutlenku tytanu za pomocą metody wspomaganej plazmowo [69, 142, 269, 270] jest niezbyt bogata.

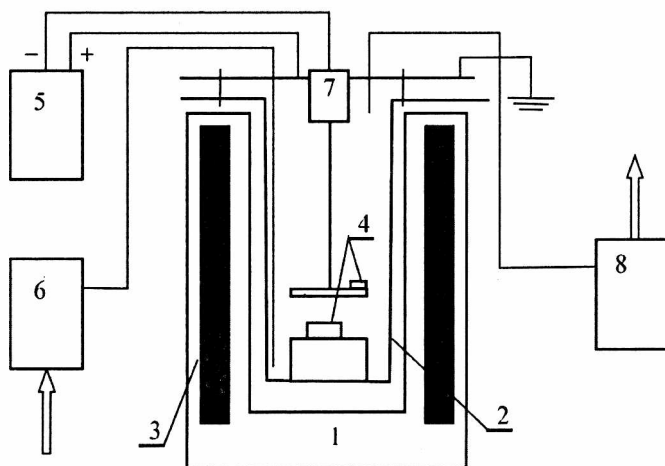
Proces CVD wspomagany plazmowo, znany jako PECVD (*plasma-enhanced*) lub PACVD (*plasma-assisted*), łączy w sobie proces chemiczny (reakcja) i proces fizyczny (plazma). Główną zaletą metody PACVD jest to, że proces otrzymywania warstw może być prowadzony w niskiej temperaturze (zwykle 200–400 °C). Ma to szczególne znaczenie w sytuacji, gdy podłoże może topić się (np. glin) lub ulegać degradacji (np. polimery organiczne) w wyższych temperaturach wymaganych podczas konwencjonalnego procesu CVD aktywowanego termicznie. Konwencjonalna metoda otrzymywania dwutlenku tytanu z prekursora nieorganicznego TiCl_4 wymaga 600–900 °C, a właśnie w tym zakresie temperatury austenityczne stale nierdzewne ulegają uczuleniu i stają się podatne na korozję międzykrystaliczną [225]. W niższej temperaturze stale nie ulegają uczuleniu i efekty związane z niedopasowaniem współczynników rozszerzalności cieplnej⁴ podłoża i powłoki są mniejsze. Niska temperatura sprzyja tworzeniu amorficznych bądź drobnokrystalicznych warstw, które zwykle mają lepsze właściwości niż warstwy grubokrystaliczne. Obniżone ciśnienie w procesie wspomaganym wyładowaniami jarzeniowymi sprawia, że czynnikiem kontrolującym szybkość osadzania jest powierzchnio-
wa reakcja, co prowadzi do większej jednorodności powłoki [203]. Liczne zalety metody i duża biogodność dwutlenku tytanu stały się inspiracją do podjęcia badań zmierzających do podwyższenia odporności korozyjnej stali chirurgicznej przez wytworzenie na jej powierzchni warstwy TiO_2 za pomocą metody PACVD [90].

Innym powodem przeprowadzania takich badań była szczupłość informacji [24] o wykorzystaniu metody CVD do otrzymywania powłok dwutlenku tytanu na stali nierdzewnej.

Warstwy dwutlenku tytanu na stali chirurgicznej otrzymano w urządzeniu PACVD z tzw. gorącą anodą [178, 179]. W takim urządzeniu temperatura katody zależy od temperatury anody (ogrzewanej z zewnętrznego źródła ciepła) i gęstości mocy wyładowania. Nie ma dużego gradientu temperatury między katodą a anodą⁵.

⁴ Chodzi tu o naprężenia mogące powodować pękanie powłoki.

⁵ Duży gradient stanowi problem w urządzeniach z chłodzoną anodą. Na chłodzonej anodzie najczęściej zachodzi kondensacja niższych chlorków i następuje zubożenie atmosfery gazowej w substraty niezbędne do reakcji chemicznej.



Rys. 4.3. Schemat stanowiska do procesów PACVD z gorącą anodą:

1 – piec, 2 – komora pieca, 3 – elementy grzejne, 4 – obrabiane podłoże, 5 – zasilacz wysokiego napięcia, 6 – układ dozowania substratów gazowych, 7 – przepust prądowy, 8 – układ próżniowy [90]

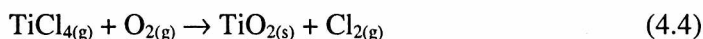
Fig. 4.3. Diagram of set for PACVD processes with a hot anode:

1 – resistance furnace, 2 – working chamber, 3 – heating elements, 4 – treated substrates, 5 – high-voltage power supply, 6 – dispenser of gaseous substrates, 7 – current pass, 8 – vacuum system [90]

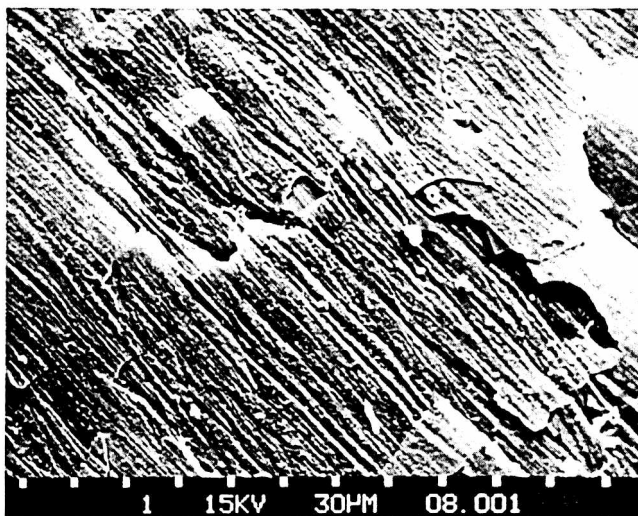
Rysunek 4.3 przedstawia schemat stanowiska PACVD z gorącą anodą użytego do badań. Komora reakcyjna była wykonana ze stali nierdzewnej. Elektryczna aktywacja środowiska gazowego odbywała się wskutek wyładowania jarzeniowego uzyskiwanego za pomocą prądu stałego. Próbkki w postaci dysków – bezpośrednio przed właściwym osadzaniem – poddawano przez 10 min oczyszczaniu w plazmie argonowej, aby usunąć z ich powierzchni ewentualne zanieczyszczenia organiczne. W wyniku licznych eksperymentów ustalono następujące parametry efektywnego otrzymywania warstw dwutlenku tytanu na stali chirurgicznej:

- temperatura reakcji, 300 °C,
- ciśnienie robocze w komorze reakcyjnej, 10^2 Pa,
- szybkość przepływu tlenu, $3,7 \cdot 10^{-3}$ mol min^{-1} ,
- szybkość przepływu prekursora (TiCl_4), $2,6 \cdot 10^{-4}$ – $6,6 \cdot 10^{-4}$ mol min^{-1} ,
- szybkość przepływu argonu podczas oczyszczania i osadzania, $3,7 \cdot 10^{-3}$ mol min^{-1} ,
- czas osadzania, 30 min,
- napięcie wyładowania, 800 V,
- prąd wyładowania, 0,6 A.

Heterogeniczna reakcja tetrachlorku tytanu z tlenem:



zachodziła na powierzchni stali. Powłoka koloru złotego składała się z dwu warstw.

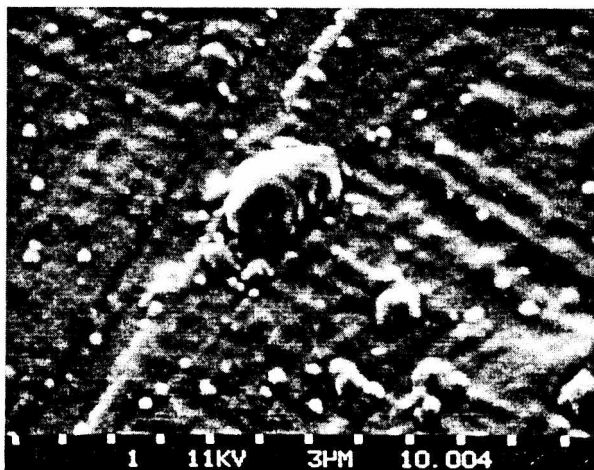


Rys. 4.4. Mikrostruktura warstwy TiO_2 na stali 316L [90]

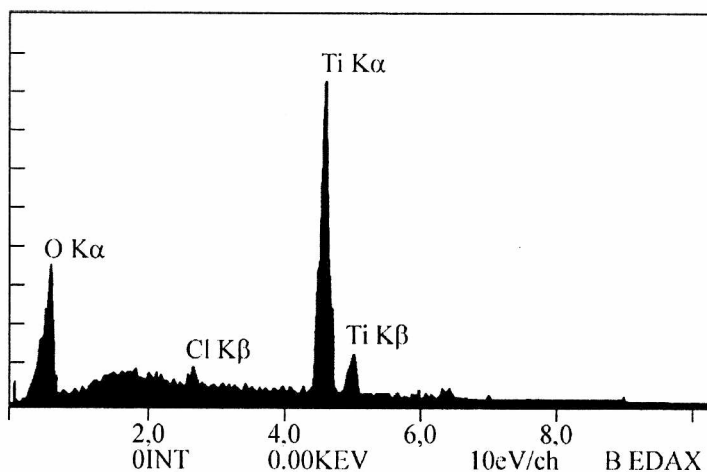
Fig. 4.4. Microstructure of TiO_2 film on steel of type 316L [90]

Pierwsza warstwa o grubości ok. $1\ \mu\text{m}$ silnie przywierała do podłoża, druga warstwa – tworząca się bezpośrednio na pierwszej – była grubsza, popękana i wykazywała słabą adhezję. Tę dwuwarstwową strukturę powłoki można wytłumaczyć prawdopodobnie tym, że dwutlenek tytanu silnie przylegający do podłoża i wykazujący niskie przewodnictwo elektryczne, powodował blokowanie elektryczne i zahamowanie procesu osadzania⁶. Pęknięcia wyraźnie widoczne na rys. 4.4 mogą być spowodowane różną rozszerzalnością cieplną warstwy i podłoża. Współczynnik rozszerzalności cieplnej dwutlenku tytanu wynosi $8\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$ [114], a stali chirurgicznej ponad dwa razy więcej $16\text{--}18\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$. Na rys. 4.5 widać, że warstwa dwutlenku tytanu odwzorowuje nierówności podłoża. Za pomocą metody mikroanalizy rentgenowskiej ustalono, że w skład warstwy wchodzi głównie atomy tlenu i tytanu (rys. 4.6). Pik odpowiadający energii $2,6\ \text{keV}$ jest związany z obecnością chloru. Inne, mniej wyraźne maksima, pochodzą od atomów żelaza, chromu i niklu ze stali. Struktura warstwy ostrożnie usuniętej z podłoża jest charakterystyczna dla polikryształu, a obliczone z pomiarów promieni pierścieni dyfrakcyjnych odległości międzypłaszczyznowe odpowiadają *anatazowi* krystalizującemu w układzie tetragonalnym.

⁶ Przypuszczalnie zastosowanie wysokoczęstotliwościowego wyładowania jarzeniowego, umożliwiającego polaryzowanie części nieprzewodzących elektrycznie, byłoby bardziej racjonalnym sposobem otrzymywania warstw dwutlenku tytanu na stali [183].



Rys. 4.5. Mikrostruktura warstwy TiO_2 na stali 316L [90]
 Fig. 4.5. Microstructure of TiO_2 film on steel of type 316L [90]

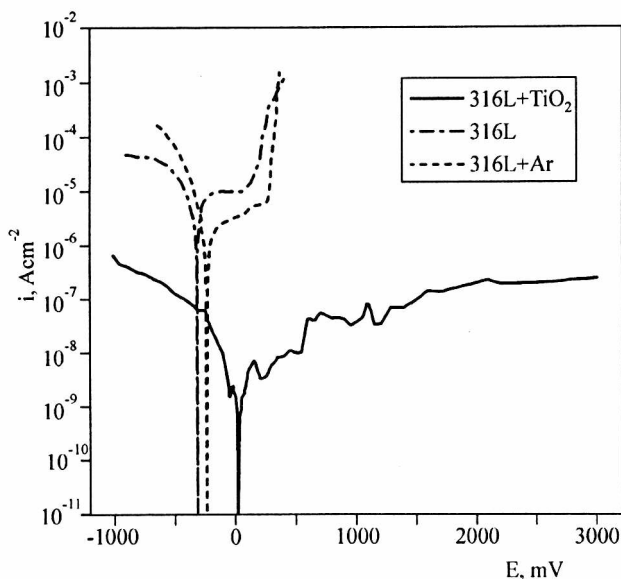


Rys.4.6. Widmo promieniowania rentgenowskiego warstwy TiO_2 na podłożu ze stali 316L [90]
 Fig. 4.6. X-ray spectrum of TiO_2 film on the 316L stainless steel substrate [90]

Do badań elektrochemicznych, które obejmowały pomiary polaryzacyjne i impedancyjne oraz pomiary prądów galwanicznych, użyto trzech rodzajów próbek:

- 1) Próbki z warstwą TiO_2 otrzymaną za pomocą metody PACVD, oznaczone jako 316L+ TiO_2 .
- 2) Próbki poddane trawieniu argonowemu w warunkach wyładowania jarzeniowego, oznaczone jako 316L+Ar.
- 3) Próbki stali szlifowane, oznaczone jako 316L.

Powierzchnia próbek eksponowana w roztworze wynosiła $0,35 \text{ cm}^2$. Z próbek 316L+TiO₂, przed umieszczeniem ich w naczyniu elektrochemicznym, usuwano za pomocą miękkiej szczotki warstwę luźno związanego dwutlenku tytanu. Szybkość polaryzacji wynosiła $dE/dt = 1 \text{ mVs}^{-1}$, pomiar rozpoczynano od potencjałów katodowych a kończono na potencjałach anodowych.

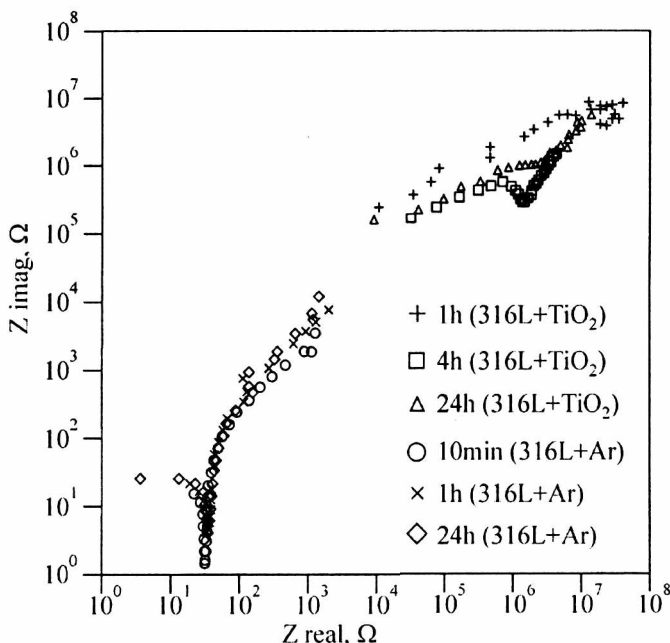


Rys. 4.7. Katodowe i anodowe krzywe polaryzacyjne próbek 316L, 316L+Ar i 316L+TiO₂ w roztworze Ringera [90]

Fig. 4.7. Cathodic and anodic polarization curves for specimens of types 316L, 316+Ar and 316L+TiO₂ in Ringer's solution [90]

Rysunek 4.7 przedstawia katodowe i anodowe krzywe polaryzacyjne trzech rodzajów próbek w roztworze Ringera w temperaturze 37 °C. Potencjał korozyjny próbek 316L+Ar jest nieznacznie wyższy od próbek 316L. Można przypuszczać, że w wyniku trawienia w plazmie argonowej, a potem kontaktu z tlenową atmosferą na próbce powstaje warstewka tlenkowa. Efektem trawienia jest również zmniejszenie gęstości prądów anodowych. Większe gęstości prądu katodowego próbek 316L+Ar niż próbek 316L mogą być związane z rozwinięciem powierzchni podczas trawienia jonowego. Odporność na korozję wżerową – wyrażoną jako wartość potencjału, przy której następuje gwałtowny wzrost prądu na anodowej krzywej polaryzacji – jest w rzeczywistości taka sama zarówno dla podłoża stali 316L, jak i podłoża 316L+Ar poddanego trawieniu jonowemu. Krzywa polaryzacyjna próbki 316L+TiO₂ wyraźnie różni się od krzywych obu pozostałych rodzajów próbek. Stal 316L z powłoką TiO₂ nie ulega korozji wżerowej (nawet do potencjału + 3 V); szybkość procesów anodowych (a więc w przybliżeniu szybkość korozji) w zakresie potencjałów zbliżonych do potencjałów korozyjnych jest

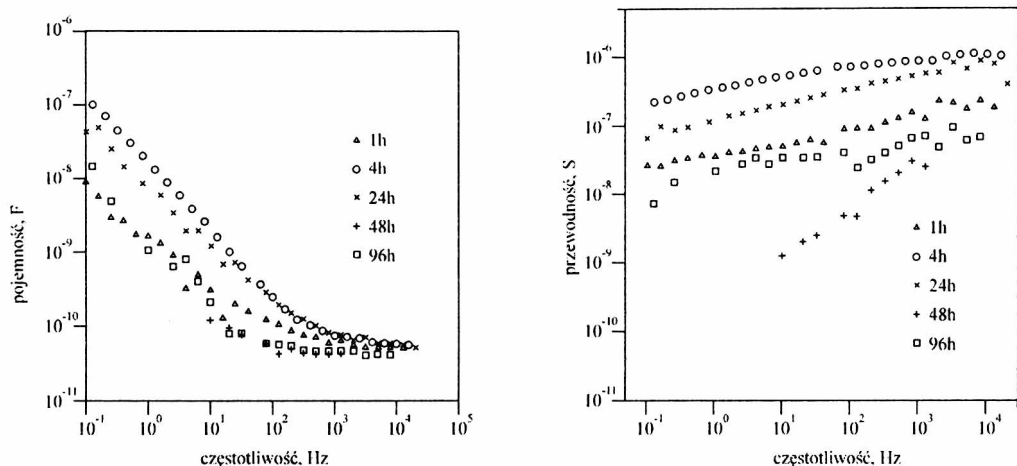
od 100 do 1000 razy mniejsza niż szybkość procesów anodowych na stalowym podłożu. Takie radykalne zmniejszenie szybkości procesów anodowych i katodowych jest spowodowane obecnością warstwy silnie hamującej transport jonów.



Rys. 4.8. Impedancja próbek 316L+Ar i 316L+TiO₂ w układzie podwójnie logarytmicznym po różnych okresach ekspozycji w roztworze Ringera [90]

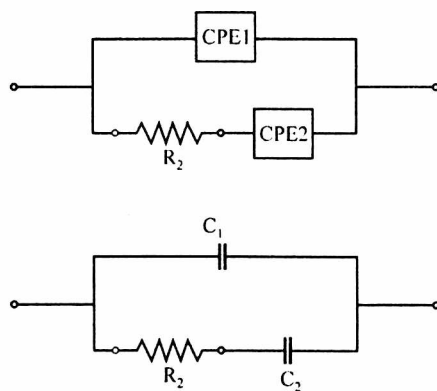
Fig. 4.8. Impedance of the specimens 316L+Ar and 316L+TiO₂ in a double-logarithmic coordinate system after different time of specimens exposure in Ringer's solution [90]

Szeroki zakres składowych impedancji próbek 316L+Ar i 316L+TiO₂ uniemożliwił przedstawienie wyników na jednym wykresie na płaszczyźnie zespolonej (Nyquist). Dlatego przedstawiono je w układzie podwójnie logarytmicznym (rys. 4.8). Na rysunku tym widać, że warstwa dwutlenku tytanu na stali 316L powoduje bardzo znaczny wzrost impedancji (w przybliżeniu 5 rzędów wielkości). Odzwierciedleniem tego są częstotliwościowe charakterystyki: pojemnościowa i przewodnościowa (rys. 4.9). W początkowym okresie ekspozycji próbek 316L+TiO₂ w roztworze Ringera przewodnictwo warstewki powierzchniowej rośnie. Jest to prawdopodobnie powodowane wnikaniem elektrolitu w pęknięcia i szczeliny warstwy tlenkowej i powstawaniem jonowych ścieżek przewodnictwa. Po 4 godzinach przewodnictwo maleje i powierzchniowa warstwa ulega uszczelnieniu. Właściwości układu spasywowane podłoże-warstwa TiO₂ zależą od czasu jego ekspozycji w roztworze Ringera.



Rys. 4.9. Częstotliwościowe charakterystyki pojemności i przewodności próbek 316L+TiO₂ w roztworze Ringera w równoległym układzie zastępczym [90]

Fig. 4.9. Frequency characteristics of capacitance and conductance of specimens of type 316L+TiO₂ in Ringer's solution in a parallel equivalent circuit [90]



Rys. 4.10. Elektryczny model zastępczy stali 316L z powłoką TiO₂ [90]

Fig. 4.10. Electrical equivalent circuit of the specimen 316L with TiO₂ surface [90]

Do analizy wyników badań impedancyjnych użyto kilku elektrycznych modeli zastępczych, w tym również „klasycznego” modelu Michajłowskiego [180], stosowanego przez innych badaczy [25, 155]. Analiza nie dała zadowalających rezultatów. W zaproponowanym obwodzie zastępczym, uznanym za najwłaściwszy, a będącym fizycznym modelem dwuwarstwowej powłoki, użyto dwu elementów stałofazowych (CPE1 i CPE2) i rezystora R_2 (rys. 4.10).

Admitancję elementu stałofazowego opisuje wzór $Y(\omega) = Q(j\omega)^n$, w którym Q i n ($0 < n < 1$) są stałymi. Dla $n = 0$ element CPE jest opornikiem o oporze $1/Q$, dla

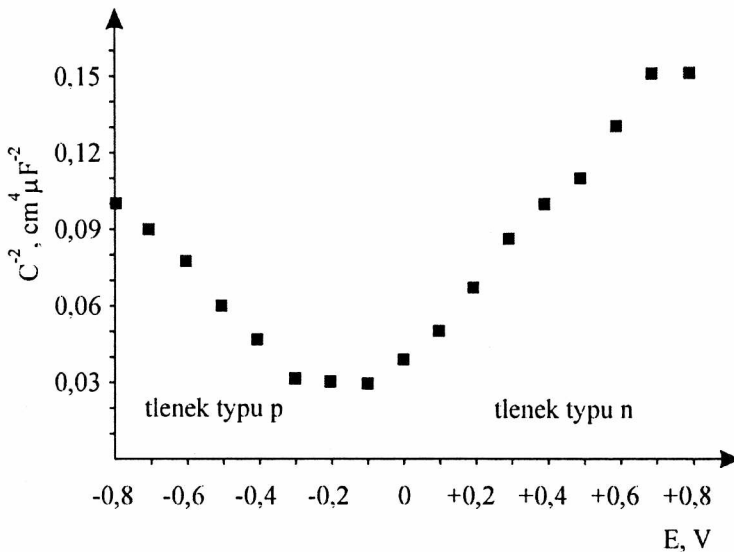
$n = 1$ jest idealnym kondensatorem debajowskim o pojemności Q , a dla $n = 0,5$ impedancją Warburga. Impedancję CPE mogą powodować: porowatość, zjawiska dyfuzyjne, rozkłady oporności samej elektrody i rozkłady oporności ziaren, lokalne ścieżki przewodzenia itp. [30, 152].

Tabela 4.1. Parametry elektrycznego obwodu zastępczego w funkcji czasu ekspozycji użyte do opisu wyników pomiarów [90]

Table 4.1. Electrical equivalent circuit parameters as a function of exposure time used to describe the experimental data [90]

t, h	Q_1, Fs^{-1}	n_1	R, Ω	Q_2, Fs^{-1}	n_2
1	$4,73 \cdot 10^{-9}$	0,40	$3,16 \cdot 10^7$	$1,06 \cdot 10^{-7}$	0,52
4	$9,1 \cdot 10^{-11}$	0,81	$9,60 \cdot 10^5$	$3,13 \cdot 10^{-7}$	0,29
48	$1,2 \cdot 10^{-10}$	1	$2,22 \cdot 10^7$	$2,36 \cdot 10^{-8}$	0,49
120	$2 \cdot 10^{-10}$	1	$1,38 \cdot 10^8$	$4,0 \cdot 10^{-9}$	1

W tabeli 4.1 przedstawiono parametry elementów elektrycznego układu zastępczego dla różnych czasów ekspozycji próbki stali z powłoką TiO_2 . Dla 120 godzin współczynnik n elementów stałofazowych jest równy jedności. Oznacza to, że elementy są kondensatorami, a dwuwarstwowa powłoka zachowuje się tak, jakby stanowiła barierę, nie zezwalającą na ruch ładunków elektrycznych.



Rys. 4.11. Wykres Motta-Schottky'ego przedstawiający podwójną naturę półprzewodnikową najbardziej zewnętrznych warstw tlenku [124]

Fig. 4.11. Mott-Schottky plot showing the double semiconductive nature of the outermost oxide layers [124]

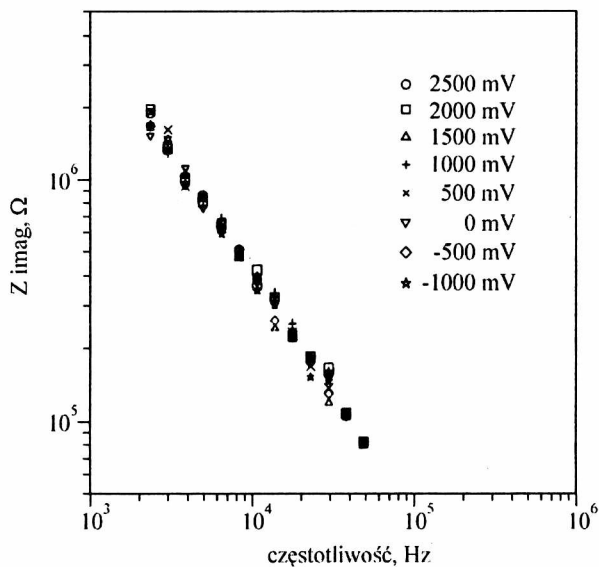
Wykonując pomiary impedancji przy różnych potencjałach można określić właściwości półprzewodnikowe/dielektryczne. W zależności od potencjału polaryzacji najbardziej zewnętrzne warstwy pokrywające metal mogą wykazywać typ przewodnictwa n bądź p (rys. 4.11). Jeżeli pojemność zmienia się z przyłożonym potencjałem, to można ponadto określić objętościowe stężenie nośników ładunku i potencjału pasm płaskich, opierając się na równaniu Motta–Schottky’ego:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon \cdot \varepsilon_o \cdot e \cdot N} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right), \quad (4.5)$$

gdzie: C jest pojemnością warstwy ładunku przestrzennego, e – ładunkiem elektronu, N – stężeniem objętościowym nośników ładunku, ε , ε_o są przenikalnościami elektrycznymi tlenku i próżni, E oznacza narzucony potencjał, E_{fb} – potencjał pasm płaskich, k – stałą Boltzmanna i T – temperaturę.

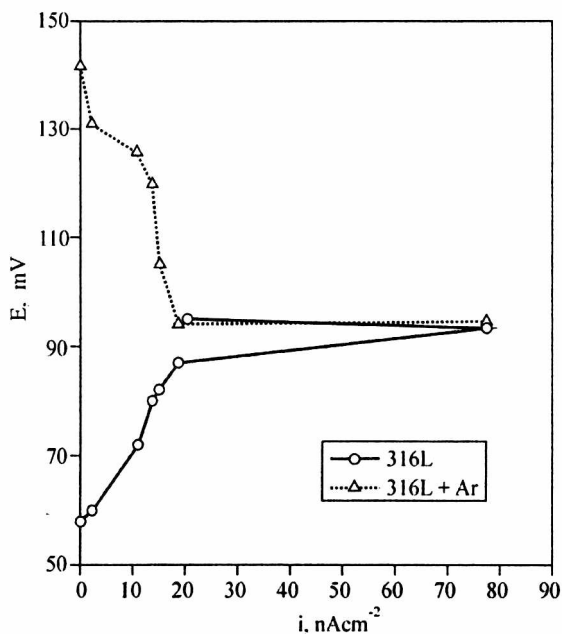
Ekstrapolując zależność między odwrotnością kwadratu pojemności i potencjałem elektrody do $1/C^2 \rightarrow 0$, otrzymujemy wartość potencjału, który różni się od potencjału pasm płaskich o wartość kT/e (ok. 26 mV w temperaturze 298 K). Przy potencjale $E = E_{fb}$ nie istnieje żaden dodatkowy ładunek w najbardziej zewnętrznej warstwie tlenku, nie ma pola elektrycznego i obszaru ładunku przestrzennego, a poziomy energetyczne w tych warunkach nie są zakrzywione [170].

Podjęto próbę wyznaczenia potencjału pasm płaskich i stężenia objętościowego nośników ładunku. Określenie wielkości występujących we wzorze Motta–Schottky’ego okazało się jednak niemożliwe, gdyż w zakresie potencjałów od -1000 mV do 2500 mV nie obserwuje się w szerokim zakresie częstotliwości wpływu potencjału na pojemność (składową urojoną) próbek stali pokrytej dwutlenkiem tytanu (rys. 4.12). Wyniki te potwierdzają dielektryczny charakter powłoki dwutlenku tytanu. Nogami i Ogawa [190] zaobserwowali wpływ napięcia polaryzacji na pojemność próbek polikrystalicznego TiO_2 o grubości około 50 nm. Pyun i wsp. [207] badali polikrystaliczny TiO_2 grubości około 1 μm i ustalili wpływ potencjału na nachylenie i kształt wykresów Bodego. Wydaje się, że potencjał nie ma wpływu na pojemność próbek nie z powodu grubości warstwy TiO_2 , ale metody otrzymywania powłoki [52] i właściwości barierowych powłoki [134]. Czysty stechiometryczny dwutlenek tytanu jest dobrym izolatorem ($10^{13} \Omega\text{cm}$ w temperaturze 20°C i $10^7 \Omega\text{cm}$ w temperaturze 250°C) [141]. Poddany wyżarzaniu w atmosferze tlenu pod obniżonym ciśnieniem może zmniejszyć swoją oporność o 13 rzędów wielkości, do $1 \Omega\text{cm}$. (Dla porównania, właściwy opór elektryczny srebra wynosi $1,62 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}$). Półprzewodnikowe właściwości wykazują jedynie niestechiometryczne tlenki tytanu typu TiO_{2-x} . Z przytoczonych danych wynika, że otrzymana na stali chirurgicznej warstwa dwutlenku tytanu zbudowana z *anatazu* krystalizującego w układzie tetragonalnym ma skład zbliżony do składu stechiometrycznego.



Rys. 4.12. Wpływ częstotliwości na składową pojemnościową próbki 316L+TiO₂ po 120 godzinnej ekspozycji w roztworze Ringera dla różnych potencjałów polaryzacji [90]

Fig. 4.12. Frequency versus capacitance component of the specimen of type 316L+TiO₂ being exposed for 120 h in Ringer's solution at different polarization potentials [90]



Rys. 4.13. Zależność $E - i$ dla pary galwanicznej utworzonej przez 316L+Ar i 316L [90]

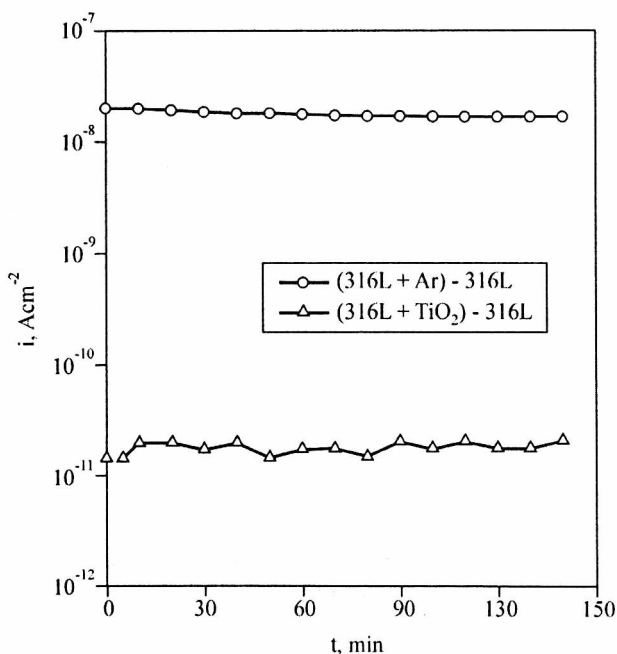
Fig. 4.13. E versus i for galvanic couple between 316L+Ar and 316L [90]

Podjęto próbę określenia relacji $E - i$ dla dwu par galwanicznych:

1. Para galwaniczna utworzona przez próbkę 316L + TiO₂ i próbkę stali 316L ze świeżo odnowioną powierzchnią.

2. Para galwaniczna utworzona przez próbkę 316L-Ar i próbkę stali 316L ze świeżo odnowioną powierzchnią.

Te pary galwaniczne miały symulować zachowanie stali z powłoką w warunkach powstania defektów powłoki na skutek zadrapania bądź zarysowania. Udało się określić jedynie związek dla pary galwanicznej 316L+Ar i 316L (rys. 4.13). W przypadku drugiej pary galwanicznej połączenie próbek 316L+TiO₂ i 316L za pomocą rezystorów o malejącej oporności [80, 92] powodowało duże oscylacje potencjału elektrodowego próbki 316L+TiO₂ i nie można było określić potencjału elektrody z powodu dielektrycznych właściwości próbki. Potencjał drugiej elektrody (316L) i prąd płynący w obwodzie nie wykazywały dużych oscylacji.



Rys. 4.14. Zmiany w czasie prądów zwarcia par galwanicznych: 316L+TiO₂-316L, krzywa dolna; 316L+Ar-316L, krzywa górna [90]

Fig. 4.14. Changes of short-circuit currents with time for galvanic couples: 316L+TiO₂-316L, lower curve; 316L+Ar-316L, upper curve [90]

Rysunek 4.14 przedstawia zmiany w czasie prądów zwarcia obu par galwanicznych. Prądy te są znacznie mniejsze niż prądy pasywacji odczytane z krzywych polaryzacyjnych (rys. 4.7). Tak więc te pary galwaniczne można traktować jako bezpiecz-

ne w odniesieniu do korozji. Gdy nastąpi uszkodzenie warstwy, nie należy oczekiwać wzmożonej korozji podłoża. W przypadku pary galwanicznej 316L+TiO₂-316L obserwuje się ekstremalnie małe prądy zwarcia. Wynoszą one około 20 pA cm⁻², co odpowiada szybkości korozji około 10⁻⁷ mm/rok.

4.3. Porównanie warstw dwutlenku tytanu na stali chirurgicznej otrzymanych za pomocą metody PACVD z zastosowaniem prekursora nieorganicznego i organicznego

W procesach CVD jako prekursory są używane zarówno związki nieorganiczne (wodorki, halogenki), jak i związki organiczne, określane w języku potocznym stosowanym w technikach CVD jako prekursory metaloorganiczne. Technika wykorzystująca związki metaloorganiczne nosi skrótową nazwę MOCVD. Termin *związek metaloorganiczny* jest traktowany w tej dziedzinie dość swobodnie, gdyż obejmuje on również związki zawierające grupę węglowodorową i takie pierwiastki, jak fosfor, arsen, selen, tellur, które nie są metalami [203].

Lotne alkoholany uważa się za szczególnie atrakcyjne prekursory warstw tlenkowych. Można otrzymywać alkoholany metali o bardzo dużej czystości. Nie są to związki agresywne korozyjnie; można je bardzo długo przechowywać (pod warunkiem, że nie kontaktują się z parą wodną) i łatwo usuwać z aparatu niereaktywne produkty rozpadu alkoholów. W cząsteczce alkoholu tytanu na jeden atom tytanu przypadają cztery atomy tlenu, co wystarcza, aby powstał dwutlenek tytanu. Jednak główną korzyścią czerpaną ze stosowania związków metaloorganicznych, zamiast np. halogenuków, jest obniżenie temperatury osadzania.

Aparatura do otrzymywania warstw metodą MOCVD w zasadzie nie różni się od tej, którą stosuje się w przypadku prekursorów nieorganicznych. Nieco bardziej skomplikowany jest układ doprowadzający pary prekursora. Warstwy dwutlenku tytanu otrzymane za pomocą prekursora organicznego są wolne od chloru. W licznych teoriach korozji wżerowej ważną rolę przypisuje się jonom chlorkowym [246]. Precyzyjny mechanizm niszczącego działania jonów chlorkowych nie jest do końca poznany. Często przyjmuje się, że jony chlorkowe penetrują warstwę pasywną, osiągają powierzchnię metalu i powodują zarodkowanie wżeru. Zawartość chloru⁷ w warstwach wyraźnie zależy od warunków procesu CVD. Może wynosić od około 1 do 21,5% wag. [233]. Rola chloru zawartego w warstwach otrzymanych za pomocą metod CVD nie jest jednoznaczna. Chlor obecny w sieci krystalicznej wpływa na wzrost stałej sieci TiN, zmniejszenie mikrotwardości i przylegania powłoki do podłoża [233]. Na granicach ziaren może powodować „wykwity” korozyjne. Związany z tytanem w formie TiCl₂ wywołuje

⁷ W warstwach chlor jest zwykle chemicznie związany [178].

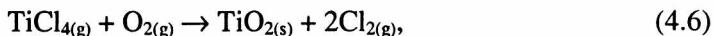
szybką degradację warstwy [178]. Hirschfeld i wsp. [116] oraz Pfohl i wsp. [202] nie ujawnili żadnych różnic w odporności korozyjnej powłok otrzymanych z zastosowaniem prekursorów zawierających chlor i nie zawierających go. Nawet powłoki z ekstremalnie dużą zawartością chloru wykazywały znakomitą odporność na korozję. Według autorów [116, 202] o odporności na korozję decyduje mikrostruktura powłoki. Należy zwrócić uwagę, że w cytowanych pracach ujemny wpływ chloru został zaobserwowany w przypadku warstw otrzymanych na stali szybko tnącej, a nie stwierdzono go dla stali nierdzewnej. Z badań wynika, że podłoże decydująco wpływa na odporność układu podłoże/powłoka na korozję. Potwierdza to praca [215], w której przedstawiono wyniki elektrochemicznych badań nad odpornością na korozję stali węglowej i stali nierdzewnej pokrytych azotkiem tytanu. Radykalne podwyższenie odporności na korozję jedynie stali nierdzewnej pokrytej azotkiem tytanu przypisano pewnym synergicznym oddziaływaniom TiN z podłożem, które wywołują pasywację stali nierdzewnej w miejscach defektów powłoki.

Aby otrzymać powłokę dwutlenku tytanu na stali chirurgicznej z prekursora organicznego, tzn. tetraizopropoksytytanu TIPT, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, użyto nieznacznie zmodyfikowanej aparatury, którą wykorzystano do otrzymania dwutlenku tytanu z prekursora nieorganicznego (tetrachlorku tytanu, TiCl_4). Ze względu na niższą prężność par prekursora organicznego (TIPT) (temperatura wrzenia 59°C pod ciśnieniem 1 hPa [69]) konieczne było ogrzewanie rezerwuaru z ciekłym prekursorem i termostatowanie (75°C) przewodów doprowadzających pary prekursora do reaktora.

Opierając się na licznych eksperymentach, podczas których zmieniano takie parametry procesu osadzania jak: temperatura, ilość prekursora wprowadzanego do komory reakcyjnej, parametry wyładowania jarzeniowego i czas osadzania, określono warunki efektywnego otrzymywania powłoki dwutlenku tytanu z TIPT. Są to:

- temperatura reakcji, 200°C ,
- ciśnienie robocze, 1 hPa,
- szybkość przepływu TIPT, $1,2 \cdot 10^{-4} - 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$,
- szybkość przepływu argonu podczas oczyszczania, $3,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol min}^{-1}$,
- szybkość przepływu argonu podczas osadzania, $22,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol min}^{-1}$,
- czas osadzania, 60 min,
- napięcie wyładowania, 800 V,
- prąd wyładowania, 0,6 A.

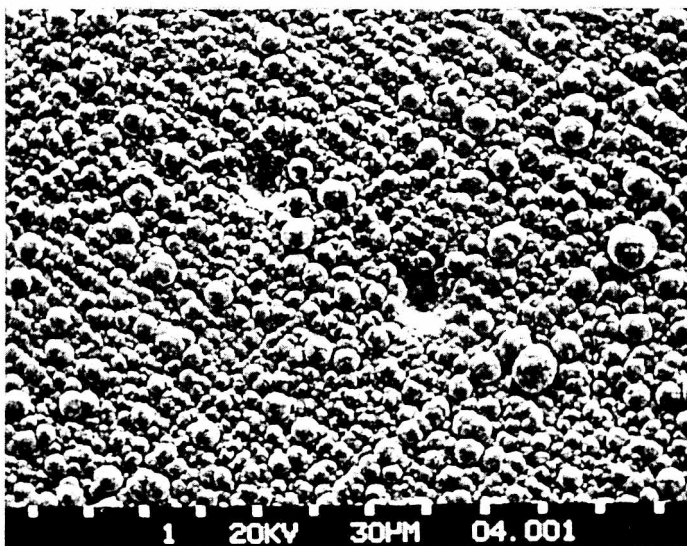
W obu procesach otrzymywania dwutlenku tytanu (z prekursora nieorganicznego chlorkowego – „chl” i prekursora organicznego – „org”) nośnikiem był gaz inertny – argon. Jeśli w procesie jako gaz reakcyjny stosuje się prekursor „chl”, to do reaktora musi być doprowadzony tlen. Temperatura procesu osadzania z użyciem prekursora „org” była niższa i wynosiła 200°C (z użyciem prekursora „chl”, 300°C). Sumaryczne reakcje otrzymywania dwutlenku tytanu z prekursorów „chl” i „org” przedstawiają poniższe równania:



W reakcji z prekursorem „org” produktem reakcji jest woda nieobecna w reaktorze na początku procesu. Może ona zakłócać proces osadzania dwutlenku tytanu (łatwość hydrolizy TIPT), a także powodować reakcję w fazie gazowej i pojawienie się proszku TiO_2 na dnie reaktora. Obecność proszku TiO_2 stwierdzono na dnie i ściankach reaktora po zakończeniu procesu z użyciem zarówno prekursora „org”, jak i prekursora „chl”. W reaktorach z gorącą anodą, którą jest ścianka, temperatury podłoża i ścianki są zbliżone i osadzanie zachodzi również na ściankach. Typową niedogodnością metody jest znaczne zużycie substratów reakcji i w konsekwencji wzrost kosztów wytwarzania powłok. Ponadto reaktor wymaga okresowego czyszczenia. Inną przyczyną gromadzenia się proszku TiO_2 mogła być zbyt mała szybkość przepływu reagentów. Przy dużej objętości reaktora, a więc i małej liniowej szybkości gazów i grubej warstwie granicznej, proces osadzania jest kontrolowany przez transport masy. Gruba warstwa graniczna utrudnia dostęp reagentów do podłoża i utrudnia oddyfundowanie gazowych produktów reakcji. W obszarze ograniczeń dyfuzyjnych może o wiele łatwiej dojść do reakcji homogenicznej w fazie gazowej z wytrąceniem osadu niż w przypadku, gdy proces osadzania jest zdeterminowany przez szybkość powierzchniowej reakcji heterogenicznej zachodzącej na podłożu.

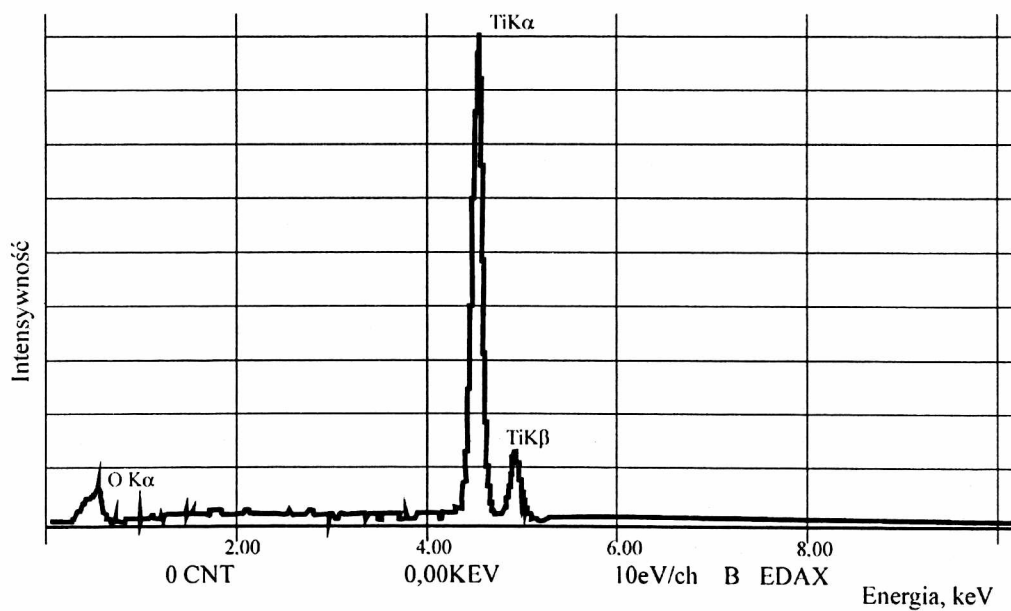
Powłoki pochodzenia organicznego (w skrócie: powłoki „org”), tzn. otrzymane w procesie MOCVD, w którym jako prekursora użyto $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, miały kolor szary, a ich grubość $10\text{ }\mu\text{m}$ była około 10 razy większa niż grubość powłok pochodzenia nieorganicznego (w skrócie: powłoki „chl”) otrzymanych z użyciem TiCl_4 . Powłoki pochodzenia organicznego dobrze przylegały do podłoża.

Na rys. 4.15, na którym przedstawiono topografię powłoki „org”, widać wyraźnie konglomeraty dwutlenku tytanu w postaci guzów. Za pomocą mikroanalizy rentgenowskiej wykonano analizę punktową powłoki i uzyskano widmo charakterystyczne promieniowania rentgenowskiego (rys. 4.16). Na widmie są widoczne wyłącznie piki pochodzące od atomów tytanu i tlenu. Analiza mikroobjętości materiału z innego punktu powłoki wykazała, że w skład powłoki wchodzi również niewielkie ilości atomów węgla (rys. 4.17). Pozostałe piki odpowiadają atomom żelaza (energia $0,7\text{ keV}$), niklu (energia $0,9\text{ keV}$) i krzemu. Żelazo, nikiel i krzem są składnikami podłoża, węgiel zaś jest pozostałością reakcyjną pochodzącą z prekursora organicznego. O możliwości zanieczyszczenia węglem warstw, do których otrzymywania użyto prekursorów organicznych, informowali Franck i wsp. [69] oraz Lee i wsp. [142].



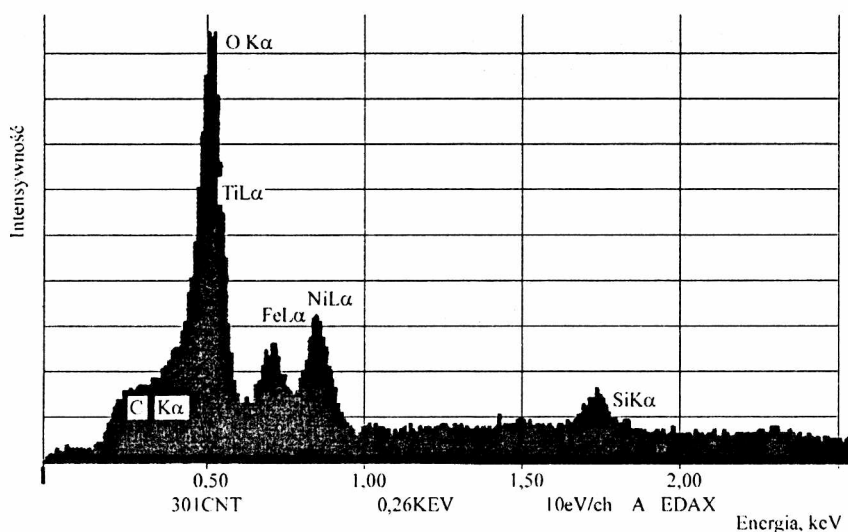
Rys. 4.15. Topografia powłoki TiO_2 pochodzenia organicznego (powłoka „org”) utworzonej za pomocą metody PACVD na stali 316L [72]

Fig. 4.15. Topography of organic TiO_2 layer (“org” layer) obtained by PACVD on 316L stainless steel [72]

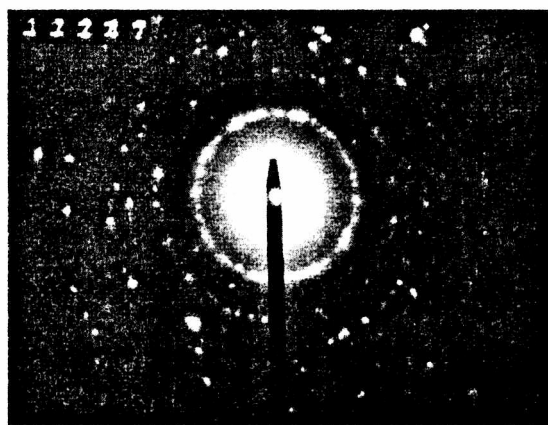


Rys. 4.16. Widmo promieniowania rentgenowskiego powłoki „org” TiO_2 na stali 316L [72]

Fig. 4.16. X-ray spectrum of TiO_2 “org” layer on 316L stainless steel [72]



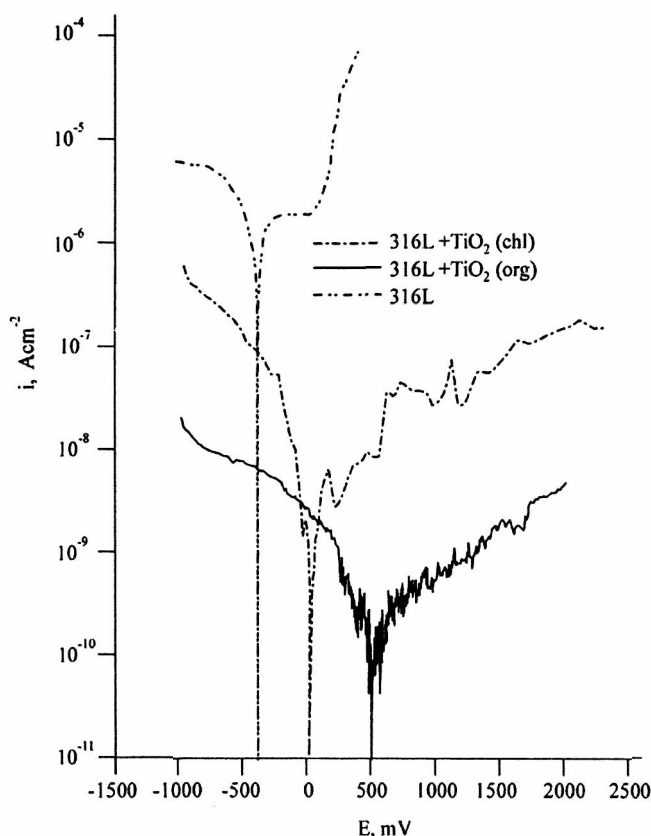
Rys. 4.17. Widmo promieniowania rentgenowskiego powłoki „org” TiO_2 na stali 316L
 Fig. 4.17. X-ray spectrum of TiO_2 “org” layer on 316L stainless steel



Rys. 4.18. Typowy obraz dyfrakcyjny powłoki „org” TiO_2 na stali 316L [72]
 Fig. 4.18. The typical diffraction pattern of TiO_2 “org” layer on 316L stainless steel [72]

Powłoka „org” ostrożnie zdrapana ze stali i obserwowana za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego miała polikrystaliczną strukturę, co dodatkowo potwierdziły obrazy dyfrakcyjne (rys. 4.18). Odległości międzypłaszczyznowe określone na podstawie promieni dyfrakcyjnych świadczą o tym, że badane powłoki „org” są zbudowane z dwutlenku tytanu, zwanego *anatazem*, krystalizującego w układzie tetragonalnym. Takiej struktury dwutlenku tytanu można było oczekiwać. Wiadomo, że struktura warstw zależy od temperatury podłoża. W temperaturze poniżej 200°C

warstwy są zwykle amorficzne, a w temperaturze powyżej 700 °C mają strukturę *rutylu* [269, 270]. W pośrednich temperaturach tworzy się *anataz*.

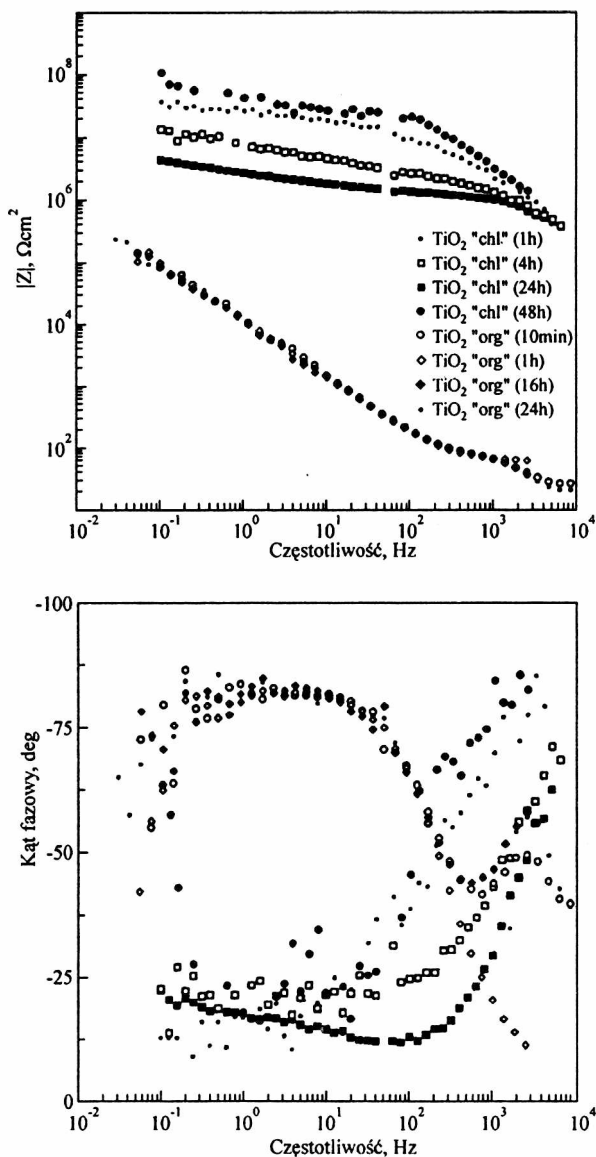


Rys. 4.19. Porównanie potencjodynamicznych krzywych polaryzacyjnych obydwu rodzajów powłok TiO_2 w roztworze Ringera [72, 90]

Fig. 4.19. Comparison of potentiodynamic polarization curves of both kinds of TiO_2 layers in Ringer's solution [72, 90]

Na rysunku 4.19 przedstawiono potencjodynamiczne krzywe polaryzacyjne stali niepokrytej i stali pokrytej powłokami TiO_2 : powłoką „chl” i powłoką „org”. Potencjały korozyjne stali pokrytych są wyższe niż stali niepokrytej, w przypadku stali z powłoką „org” potencjał ten jest blisko 0,75 V wyższy niż stali niepokrytej. Szybkość procesów elektrodowych, wyrażona za pomocą gęstości prądowych, na stali pokrytej powłoką „chl” jest o 2 rzędy mniejsza niż stali bez powłoki. Szybkość procesu anodowego przy potencjałach zbliżonych do potencjałów korozyjnych (a więc w pewnym przybliżeniu szybkość korozji) jest od 2 do 3 rzędów mniejsza dla powłok „chl” i blisko 4 rzędy mniejsza dla powłok „org” niż dla stali bez powłoki.

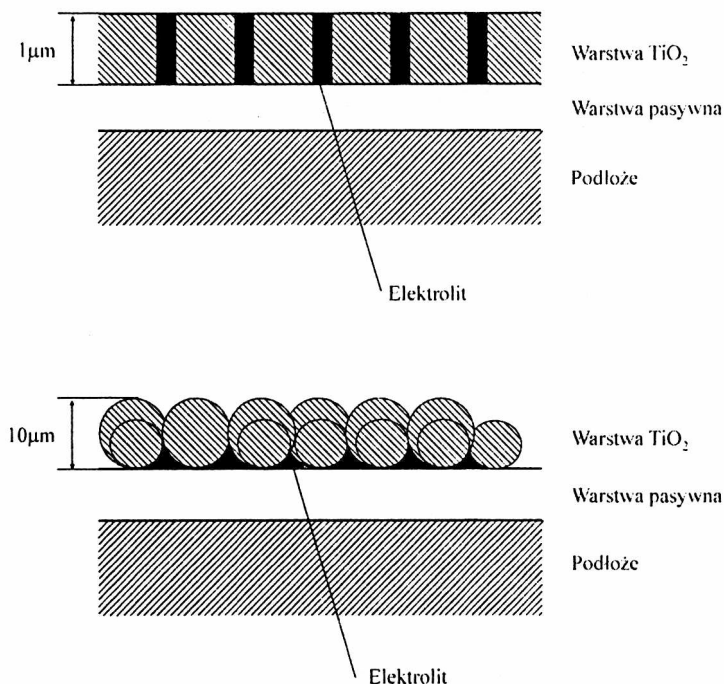
Stal chirurgiczna 316L nie jest odporna na korozję wżerową w środowisku jonów chlorkowych. Jej potencjał zarodkowania wżerów wynosi ok. 0,3 V [188]. Tymczasem stal z ochronnymi powłokami dwutlenku tytanu nie ulega korozji wżerowej nawet przy potencjale 2,0 V.



Rys. 4.20. Widma impedancyjne stali 316L z powłokami TiO_2 „chl” i „org” w roztworze Ringera [158]

Fig. 4.20. Impedance spectra for TiO_2 “chl” and TiO_2 “org” layers on 316L stainless steel [158]

Widma impedancyjne stali chirurgicznej z osadzonymi powłokami „chl” i „org” w układzie Bodego podczas ekspozycji w roztworze Ringera przedstawia rys. 4.20 [158]. Do analizy widm wykorzystano program Boukampa [33]. Na podstawie analizy widm spektroskopowych i obserwacji mikroskopowych zaproponowano modele powierzchni badanych warstw (rys. 4.21) i elektryczne modele zastępcze badanych struktur (rys. 4.10 i rys. 4.22).



Rys. 4.21. Modele powłok TiO₂: powłoka „chl” – góra rysunku, powłoka „org” – dół rysunku [158]

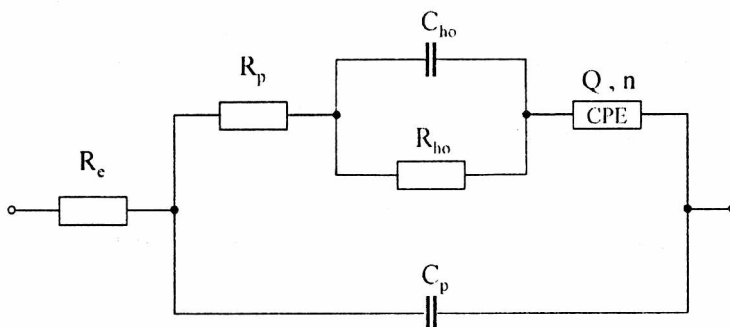
Fig. 4.21. Models of TiO₂ layers: “chl” layer – upper drawing, “org” layer – lower drawing [158]

Pan i wsp. [197] badali zachowanie tytanu w sztucznej ślinie. Zaproponowali elektryczny model warstwy pasywnej dwutlenku tytanu złożonej z dwu warstwek: wewnętrznej mającej charakter barierowy i porowatej warstewki zewnętrznej. Model zastępczy powłoki TiO₂ „org” jest zmodyfikowanym modelem warstwy pasywnej dwutlenku tytanu opisanym przez autorów pracy [197]. W modelu zastępczym powłoki TiO₂ „org” [158] element stałofazowy CPE zastąpił pojemność modelującą wewnętrzną warstwę barierową. Wyznaczone parametry modelu powłoki „org” dla czasów ekspozycji od 10 minut do 24 godzin są następujące:

$$\begin{aligned} R_e: & 14,6-12,26 \, \Omega\text{cm}^2, \\ R_p: & 76,01-84,5 \, \Omega\text{cm}^2, \\ C_p: & 1,67 \cdot 10^{-6}-1,83 \cdot 10^{-6} \, \text{Fcm}^{-2}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 R_{ho}: & \quad 8,41 \cdot 10^4 - 1,48 \cdot 10^5 \, \Omega \text{cm}^2, \\
 C_{ho}: & \quad 2,64 \cdot 10^{-5} - 2,54 \cdot 10^{-5} \, \text{Fcm}^{-2}, \\
 Q: & \quad 2,23 \cdot 10^{-5} - 2,73 \cdot 10^{-5} \, \text{Fcm}^{-2} \text{s}^{n-1}; \quad n: 0,87 - 0,86.
 \end{aligned}$$

Parametr R_{ho} stali z powłoką „org” w roztworze Ringera dość wyraźnie rośnie. Może to oznaczać powstawanie hydratów i osadów w porach. W przypadku innych parametrów zmiany nie są duże. Powłoka nie ulega destrukcji. Spektroskopowe widmo impedancyjne stali z powłoką „org” ma kształt typowy dla metalu pokrytego powłoką wykazującą dobre właściwości ochronne. Widma impedancyjne mają charakter pojemnościowy i nie zmieniają się w całym okresie ekspozycji (nachylenie zbliżone do -1). Impedancja niskoczęstotliwościowa, którą można uznać za kryterium odporności korozyjnej [154], jest większa niż $10^5 \, \Omega \text{cm}^2$, co świadczy o dobrych właściwościach ochronnych powłoki [2].



Rys. 4.22. Elektryczny model zastępczy stali 316L z powłoką TiO_2 „org” w roztworze Ringera: R_e – rezystancja roztworu; C_p , R_p – pojemność i rezystancja warstwy (lub rezystancja elektrolitu w porach); C_{ho} , R_{ho} – pojemność i rezystancja hydratów i osadów w porach; CPE – element stałofazowy [158]

Fig. 4.22. Equivalent electrical circuit of stainless steel 316L coated with TiO_2 “org” layer and immersed in Ringer’s solution: R_e – resistance of electrolyte, C_p , R_p – capacitance and resistance of coating (or pore resistance), C_{ho} , R_{ho} – capacitance and resistance of hydrates and precipitates in pinholes, CPE – constant phase element [158]

Spektroskopowe widma impedancyjne stali z powłoką „chl” mają charakter typu warburgowskiego w zakresie częstotliwości poniżej 100 Hz. Przyczyną powstawania impedancji Warburga jest dyfuzja nośników związana z gradientem koncentracji (gradientem potencjału chemicznego). Na wykresie Nyquista ten rodzaj impedancji charakteryzuje „ogon dyfuzyjny” nachylony względem osi rzeczywistej pod kątem 45 deg (nachylenie równe $-1/2$ na wykresie Bodego). Na nachylenie może również mieć wpływ rozkład rezystancji porów. Dla stali z powłoką „chl” nachylenie w zakresie niskich częstotliwości wynosi około $-1/4$, kąt fazowy około -25 deg, a to oznacza półnieskończoną dyfuzję. Półnieskończona dyfuzja w porach charakteryzuje się kątem fazowym równym $-22,5$ deg, a modelem elektrycznym porowatej powłoki, przez któ-

rą odbywa się transport, jest linia długa [152, 155]. Powłoka „chl”, mimo że jest porowata, spełnia bardzo dobrze rolę powłoki ochronnej. Moduł impedancji niskoczęstotliwościowej przekracza $10^7 \Omega \text{cm}^2$.

Chociaż struktury powłok „chl” i „org” są podobne (w obu przypadkach *anataz*), ich widma impedancyjne różnią się zasadniczo. Czyli nie struktura, ale inne właściwości, takie jak: przewodnictwo powłoki, przyleganie powłoki do podłoża, porowatość powłoki itp., odgrywają kluczową rolę w poprawieniu odporności korozyjnej.

Ekstrapolacja modułów impedancji powłok „chl” i „org” do częstotliwości 10^{-3} – 10^{-4} Hz daje zbliżone wartości granicznych, inaczej stałoprądowych, modułów impedancji. Dzięki tym zbliżonym stałoprądowym modułom impedancji szybkości korozji stali pokrytej powłokami „chl” i „org” wyznaczone na podstawie krzywych polaryzacyjnych są podobne (rys. 4.19). Obliczeń szybkości korozji dokonano za pomocą programu „pol-1286”, opartego na metodzie regresji nieliniowej według algorytmu Marquardta. Zastosowano równanie wiążące prąd polaryzacji z potencjałem zależnością słuszną dla procesu kontrolowanego aktywacyjnie. Taki sposób obliczenia szybkości korozji stali z powłoką można uznać za kontrowersyjny, ale dla celów porównawczych jest on dopuszczalny⁸. Wyznaczone szybkości korozji są tego samego rzędu i wynoszą: $9,5 \cdot 10^{-4} \mu\text{A cm}^2$ dla stali pokrytej powłoką „chl” i $3,8 \cdot 10^{-4} \mu\text{A/cm}^2$ dla stali pokrytej powłoką „org”. W warunkach pewnego oddalenia od potencjałów korozyjnych – czy w kierunku katodowym, czy też anodowym – rejestrowane gęstości prądów dla stali z powłoką „org” są o ponad 2 rzędy wielkości mniejsze niż dla stali z powłoką „chl”. Te różnice prawdopodobnie wynikają z charakteru powłok. Powłoka dwutlenku tytanu „pochodzenia organicznego” ma charakter barierowy. Powłoka dwutlenku tytanu „pochodzenia nieorganicznego” (powłoka „chl”) jest porowata z drogami przewodzenia jonowego, jej dobre właściwości ochronne wynikają z silnego przylegania warstwy do podłoża.

⁸ Biswas i Sanders [27] wyznaczyli szybkość korozji stali nierdzewnej typu 304 z powłoką dwutlenku ceru, używając programu CorrWare, w którym wykorzystano dane polaryzacyjne do obliczeń nachyleń Tafela.

5. Modyfikacja powierzchni za pomocą metody zol–żel

Termin „zol–żel” jest używany do opisu szerokiej gamy procesów, w wyniku których powstaje faza stała wskutek żelowania koloidalnej zawiesiny (zolu) zawierającej cząstki o średnicy 1–100 nm. Obecnie metodę tę wykorzystuje się, aby otrzymać proszki, elementy monolityczne, włókna, powłoki antyrefleksyjne, powłoki dielektryczne i ferroelektryczne w urządzeniach elektronicznych, elektrochromowe warstwy na oknach i powłoki ochronne na metalach takich jak stale [238].

Uhlmann i Teowee [256] rozesłali do blisko 50 ośrodków na świecie zajmujących się metodą zol–żel ankiety z zapytaniem dotyczącym perspektyw jej wykorzystania. Respondentom zaproponowano, aby dokonując oceny, przyjęli dziesięciopunktową skalę, według której zero oznacza brak perspektyw, a dziesięć – najbardziej obiecujące perspektywy wykorzystania metody. Otrzymane wyniki w różnych obszarach w najbliższej dekadzie prezentuje poniższe zestawienie:

- ceramika monolityczna 4,4,
- proszki 7,2,
- powłoki 8,0 (u 20% respondentów po 10),
- ormosile, ormocery 8,0,
- nanokompozyty i nanocząstki 7,4.

Główną korzyścią metody zol–żel, w porównaniu z innymi metodami wytwarzania powłok ceramicznych, jest możliwość uzyskiwania powłok o zmiennym składzie chemicznym i mikrostrukturze. Pożądaný skład chemiczny wieloskładnikowej powłoki tlenkowej można otrzymać przez zmieszanie prekursorów w ściśle określonych proporcjach. Mikrostruktura powłok może się zmieniać od porowatej do gęstej (upakowanej), może być również tworzona struktura gradientowa. W porównaniu z technikami otrzymywania warstw z fazy gazowej, wymagającymi stosowania drogich reaktorów próżniowych, tutaj koszt procesu jest względnie niski.

5.1. Etapy procesu otrzymywania powłok za pomocą metody zol-żel

W wyczerpującej książce Brinkera i Scherera [36] oraz w monografii Głuszka [104] położono nacisk na teoretyczne fizykochemiczne aspekty kolejnych etapów (hydroliza, kondensacja, żelowanie, starzenie żelu, nanoszenie, suszenie, wypalanie) preparatyki materiałów ceramicznych za pomocą metody zol-żel. Mniej uwagi poświęcono zagadnieniom technologicznym. W przedstawionym w tej monografii krótkim opisie metody zol-żel podjęto próbę odpowiedzi na pytanie, co czynić, aby powłoki miały dobre właściwości ochronne i nie wykazywały defektów ani spękań.

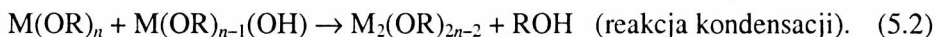
W metodzie zol-żel jako materiały wyjściowe stosuje się prekursory, którymi najczęściej są alkoholany. Alkoholany zawierają wiązania M–O–C. W alkoholanych metali o niższej elektroujemności (np. sól) występują silniej spolaryzowane wiązania M–O. Spolaryzowanie wiązań jest mniejsze w oligomerach (dimerach, trimerach ...). Tworzenie oligomerów jest niepożądane, gdyż zwiększa ono lepkość i skraca okres przydatności roztworu do użycia. W skrajnym przypadku oligomeryzacja może doprowadzić do powstania ciała stałego [68]. Tendencja do oligomeryzacji jest silniejsza wtedy, kiedy stopień utlenienia metalu w alkoholanie jest niższy niż liczba koordynacji. Alkoholany pierwiastków o wyższej elektroujemności (np. Si) to monomery, które są bardziej lotne. Ze zwiększaniem długości łańcucha alkilowego maleje skłonność do oligomeryzacji.

Alkoholany reagują z wodą i tworzą się wiązania M–OH:



Hydroliza zachodzi szybciej w środowisku kwaśnym. Ponieważ hydroliza wiąże się zasadniczo z atakiem nukleofilowym, więc jej szybkość rośnie, gdy elektroujemność metalu maleje [147]. Dlatego szybkość hydrolizy alkoholanych tytanu jest większa niż alkoholanych krzemu. (Elektroujemność tytanu i krzemu wynosi odpowiednio 1,5 i 1,8). Szybkość hydrolizy maleje ze zwiększaniem długości łańcucha alkilowego. Temperatura i rozpuszczalnik również mają wpływ na szybkość hydrolizy [221].

Z chwilą pojawienia się zhydrolizowanych grup w alkoholanie rozpoczyna się kondensacja, reakcja przebiegająca równocześnie z hydrolizą:



Kondensacja doprowadza do wzrostu makromolekuły (tzw. klastera), gdyż tworzą się wiązania M–O–M i powstaje makromolekularna sieć tlenkowa. Względne szybkości reakcji hydrolizy i kondensacji mają wpływ na ostateczny wynik tych dwu reakcji (tabela 5.1). Od rodzaju prekursora i rozpuszczalnika wyraźnie zależą takie parametry, jak: czas żelowania, lepkość, morfologia cząstek, a dalej struktura, jednorodność, porowatość i grubość powłoki. Zmienną, która w niezwykle istotny sposób determinuje

strukturę powłoki, jest stosunek hydrolityczny, $R_h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{M}^{n+}]$, gdzie M^{n+} jest kationem metalu w alkoholanie. Gdy wartości R_h są duże, wtedy zwykle żelowanie trwa krócej, a więc stabilność roztworu jej mniejsza. Aby otrzymać powłoki o powtarzalnych właściwościach, należy wykorzystać roztwór, którego lepkość w czasie zasadniczo nie zmienia się, a to oznacza, że nanoszenie ciekłej powłoki powinno odbywać w czasie dużo krótszym niż czas żelowania.

Tabela 5.1. Wpływ względnych szybkości reakcji hydrolizy alkoholatów i kondensacji na produkt końcowy tych reakcji [221]

Table 5.1. The effect of relative rates of alcoholate hydrolysis and condensation on final reaction products [221]

Szybkość hydrolizy	Szybkość kondensacji	Produkt końcowy	Przykład ¹
mała	mała	koloid /zol	$\text{Ti}(\text{Oam}^f)_4/\text{AmOH}$
duża	mała	polimerowy żel	$\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4/\text{AcOH}$ $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{HNO}_3$
duża	duża	żel koloidalny lub galaretowaty osad	$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{PrOH}$
mała	duża	kontrolowane wytrącenie	$\text{Ti}(\text{OEt})_4/\text{EtOH}$

Aby otrzymać finalny produkt, tj. powłokę o pożądanых właściwościach, stosuje się chemiczne dodatki: rozpuszczalniki, kwaśne lub zasadowe katalizatory [204], dodatki chelatujące [247] lub chemiczne dodatki wpływające na proces suszenia [51]. Ich rola jest bardzo istotna, ale działanie nie jest do końca poznane. Wiadomo, że mogą one wchodzić w reakcję z alkoholami, tworząc nowe prekursory [221], i w konsekwencji modyfikować procesy hydrolizy i kondensacji.

Nanoszenie powłoki w metodzie zol-żel polega na zanurzaniu podłoża w roztworze powłokowym i wynurzaniu go z tego roztworu ze stałą prędkością. (Inne metody nanoszenia to: wirowa, natryskowa i natrysk ultradźwiękowo rozpylonego aerozolu).

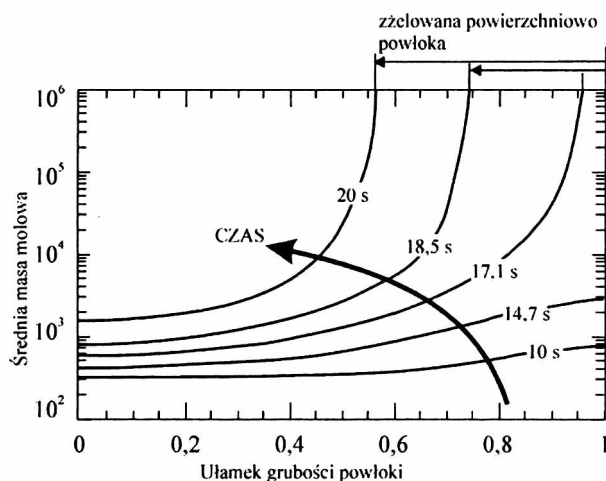
Ze wzoru wiążącego grubość warstewki (h) z szybkością wyciągania próbki z roztworu (U_0), lepkością (η) i gęstością roztworu (ρ):

$$h = C_1(\eta U_0 / \rho g)^{1/2}, \quad (5.3)$$

gdzie C_1 jest wartością stałą, wynika, że grubość zwiększa się wraz ze wzrostem szybkości wynurzania. Grubość powłok uzyskiwanych metodą zanurzeniową mieści się zwykle w zakresie 0,05–0,5 μm . Wielokrotne osadzanie i suszenie na powietrzu (lub w podwyższonej temperaturze) daje grubsze warstwy. Podczas wynurzania zaczyna się odparowanie rozpuszczalnika i innych substancji lotnych. Powoduje to zmianę szybkości reakcji zachodzących w powłoce i zmianę składu powłoki. Zestala-

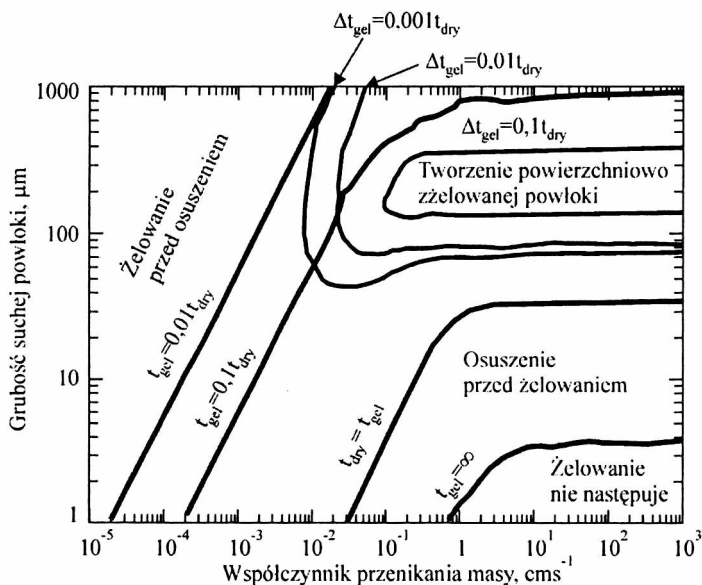
¹ W tej kolumnie Et, Prⁱ, Buⁿ, Am^f i Ac są odpowiednio grupami: etylową, izopropylową, *n*-butylową, *tert*-amylową i acetylową.

nie powłoki następuje w wyniku reakcji doprowadzających do żelowania i zwiększania ciężaru cząsteczkowego makromolekuł.



Rys. 5.1. Zmiana średniej masy molowej makromolekuł w czasie żelowania suszonej powłoki powstałej z roztworu zawierającego $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ [68]

Fig. 5.1. Changes in average molar mass of macromolecules during gelation of a drying sol-gel film from a $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ -based solution [68]



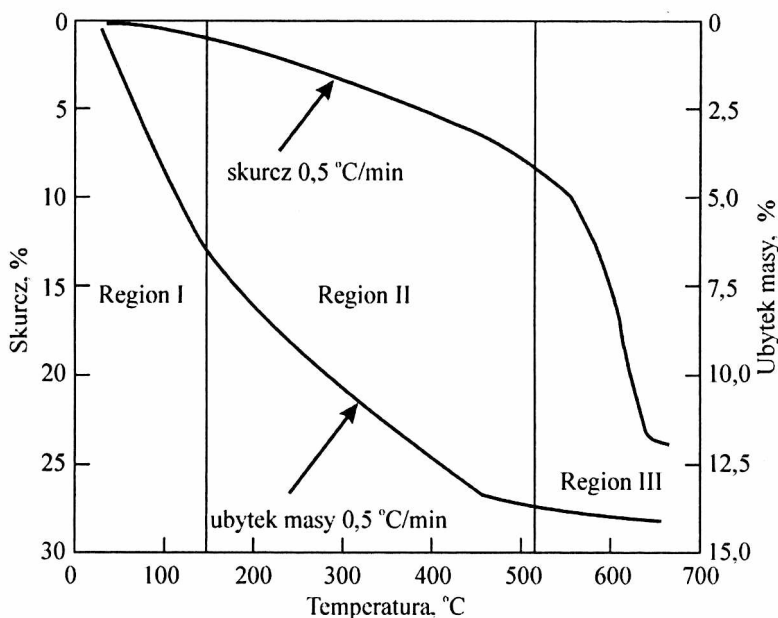
Rys. 5.2. Mapa reżimów suszenia opracowana dla powłok otrzymanych za pomocą metody żół-żół z roztworu zawierającego $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ [68]

Fig. 5.2. Drying regime map calculated for sol-gel coatings from a $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ -based solution [68]

Cairncross [45] opracował model służący do badania konkurencyjnych względem siebie procesów, które zachodzą w warstwie podczas procesu fizycznego (suszenie) i procesu chemicznego (reakcja). Rysunek 5.1 przedstawia wpływ czasu suszenia powłoki na średnią masę molową makromolekuł w funkcji grubości. We wczesnej fazie suszenia średnia masa molowa makromolekuł jest stała w całym przekroju powłoki. Z upływem czasu średnia masa molowa rośnie, zwłaszcza w zewnętrznej części powłoki, w której reakcje przebiegają najszybciej na skutek zwiększającego się w czasie suszenia stężenia prekursora. Efektem końcowym suszenia jest zwiększanie średniej masy molowej makromolekuł do nieskończoności i utworzenie żelowanej powierzchniowo powłoki (żelowanej „skóry”). Mapa reżimów suszenia (rys. 5.2) przedstawia wpływ szybkości suszenia (współczynnika przenikania masy) i grubości suszonej powłoki na zjawisko żelowania w powłoce. Jeśli szybkość suszenia jest mała lub grubość powłoki jest duża (górna lewa część diagramu), to reakcja prowadząca do żelowania zachodzi szybciej niż odparowanie i powłoka ulega żelowaniu przed wysuszeniem. Kiedy natomiast reakcja prowadząca do żelowania przebiega powoli lub gdy powłoka jest cienka (dolna prawa część diagramu), wtedy powłoka zostaje wysuszona, zanim wytworzy się żel. W takich warunkach żel może nawet w ogóle nie powstać, jeżeli wcześniej odparuje woda. Na strukturę powłoki mają wpływ: jej grubość, szybkość suszenia, czas suszenia (t_{dry}) i czas żelowania (t_{gel}). Powłoka będzie najprawdopodobniej porowata, jeżeli ulegnie żelowaniu przed osuszeniem i uwolnieniem rozpuszczalnika zaokludowanego w żelującej strukturze. Jeżeli natomiast szybciej nastąpi wysuszenie niż żelowanie, powłoka będzie zwarta. W pewnych warunkach zewnętrzna górna część powłoki wcześniej ulega zestaleniu niż część dolna i wtedy tworzy się powierzchniowo żelowana powłoka. Końcowa powłoka może wówczas mieć strukturę gradientową.

Brinker [34] badał wpływ struktury prekursora na mikrostrukturę powłoki i ustalił, że w roztworach prekursorów przygotowanych z dużą ilością wody i z dodatkami zasadowymi (co skutkuje dużą szybkością kondensacji) tworzą się rozgałęzione struktury klasterowe. Struktury te dają warstwy porowate, w których wielkość porów jest proporcjonalna do wielkości molekuly prekursora. Słabo rozgałęzione oligomery liniowe powstają z roztworów prekursorów przygotowanych z małą ilością wody i dodatkami kwasowymi. W takich roztworach szybkość kondensacji jest mała i z tych roztworów powstają bardziej upakowane struktury.

Celem obróbki cieplnej, kolejnego etapu otrzymywania powłoki, jest usunięcie pozostałości organicznych z suchej powłoki i wywołanie zmian fizycznych i chemicznych dających gęstą powłokę. Podczas obróbki cieplnej w zakresie od temperatury pokojowej do około 300 °C zachodzą najważniejsze zmiany grubości i składu amorficznej powłoki. Grubość powłoki maleje nawet o 80%, a ubytek masy sięga 20% i więcej. Rysunek 5.3 przedstawia zmiany ubytku masy i skurcz żelu monolitycznego [62] (monolityczny oznacza tu: nie stanowiący warstwy).



Rys. 5.3. Rozwój struktury i ubytek masy w żelu borokrzemianowym [68]

Fig. 5.3. Structural evolution and weight loss in borosilicate gel [68]

W obszarze I (25–150 °C) następuje wyraźna utrata masy przy niezauważalnym skurczu. Zmiany te wynikają z desorpcji wody i strukturalnej relaksacji² (usuwanie tzw. wolnej objętości). W obszarze II (150–525 °C) pojawia się znaczny ubytek masy i znaczny skurcz. Za skurcz odpowiada ciągle jeszcze przebiegająca reakcja kondensacji i relaksacja strukturalna, a za ubytek masy – piroliza pozostałości organicznych. W obszarze III (525–700 °C) występuje skurcz bez ubytku masy i gęstopłynne spiekanie³. W obszarze III może zachodzić krystalizacja.

Z badań procesu zagęszczania cienkich powłok dwutlenku cyrkonu [224] i dwutlenku tytanu [132, 133] wypływa wniosek, że ze wzrostem szybkości ogrzewania rośnie gęstość powłoki. Im większa szybkość ogrzewania, w tym wyższej temperaturze rozpoczyna się krystalizacja.

Masa powłoki zmniejsza się wskutek usuwania z niej chemicznie i fizycznie związanej wody oraz wskutek kondensacji i pirolizy pozostałości organicznych. Ubytek masy suszonego żelu jest mniejszy, gdy większa jest początkowa zawartość wody w preparowanym zolu (większe R_h). W takiej sytuacji kondensacja zachodzi prawie do

² Relaksacja strukturalna jest to proces, podczas którego struktura zestalającej się cieczy zbliża się do konfiguracji równowagowej [36].

³ W materiałach amorficznych transport atomów odbywa się na zasadzie przepływu płynu lepkiego, a proces nosi nazwę gęstopłynnego (lepkiego) spiekania. W materiałach krystalicznych transport atomów odbywa się przez dyfuzję [36].

końca już na początku i podczas ogrzewania tworzą się niewielkie ilości ubocznych produktów kondensacji, które zawierają grupy z trudem ulegające hydrolizie. Usuwanie tych połączeń, szczególnie z grubszych powłok, towarzyszy powstawanie pęknięć, szczelin lub innych defektów. Przetrzykiwanie próbek w pośrednich (umiarkowanych) temperaturach, a dopiero potem grzanie w wyższej końcowej temperaturze, może być sposobem na usuwanie połączeń organicznych. Wadą metody jest zahamowanie zagęszczania w temperaturach pośrednich [224].

Obecny poziom wiedzy nie pozwala „projektować” określonej mikrostruktury powłoki otrzymanej metodą zol–żel. Otrzymanie pożądanej powłoki wymaga eksperymentalnego zbadania, jak wpływają liczne zmienne (skład chemiczny roztworu wyjściowego i warstwy tlenkowej, warunki otrzymywania powłoki, jej grubość, rodzaj podłoża, warunki obróbki cieplnej itd.) na jej mikrostrukturę.

Ogromne zmiany strukturalne, jakim podlegają powłoki podczas kolejnych etapów procesu, doprowadzają do powstania naprężeń. Naprężenia zmniejszają się lub znikają, gdy powłoka pęka. To, czy pęknięcia powstaną, czy też nie, zależy od: wielkości naprężeń, grubości powłoki, właściwości materiałów i być może obecności zamkniętych porów lub innych wad powłoki. Istnieją teoretyczne i eksperymentalne prace dotyczące naprężeń i pękania powłok (niekoniecznie otrzymanych za pomocą metody zol–żel). Prace obejmują zagadnienia: pękania i dekohezji [66], ubytku rozpuszczalnika i powstawania naprężeń podczas suszenia powłoki [56] oraz wpływu warunków otrzymywania powłoki na jej krytyczną grubość [76].

Korzystny wpływ na ograniczenie niepożądanego pękania powłok otrzymanych za pomocą zol–żel mają:

- małe wartości R_h (im mniejsza wartość R_h , tym większa krytyczna grubość powłoki i tym wyższa dopuszczalna temperatura obróbki cieplnej),
- dodatki chelatujące pozwalające uzyskać grubsze warstwy,
- dodatki wpływające na suszenie w połączeniu z szybką obróbką cieplną,
- roztwory wyjściowe i warunki osadzania/suszenia tak dobrane, że minimalizują ilość uwięzionego (pułapkowanego) rozpuszczalnika podczas zestalania powłoki.

5.2. Powłoki otrzymane za pomocą metody zol–żel na stalach nierdzewnych

Otrzymywanie powłok za pomocą metody zol–żel na metalach jest zagadnieniem nowym i niedostatecznie przebadanym [113]. Badania nad podwyższeniem odporności na korozję w środowiskach wodnych podłoży ze stali nierdzewnych za pomocą tej metody realizowano tylko w kilku ośrodkach na świecie. Prace dotyczące tego tematu [12–18, 27, 28, 59, 61, 62, 187, 234, 254] w większości zostały opublikowane

w ostatniej dekadzie minionego wieku. Badano następujące powłoki nieorganiczne zawierające pojedyncze tlenki: SiO_2 [15, 59, 61, 234], ZrO_2 [12, 16, 17], Al_2O_3 [28], CeO_2 [27] i podwójne lub mieszane tlenki: $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ [13, 14, 18], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ [14], $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2$ [62], $\text{CeO}_2\text{--TiO}_2$ [187, 254]. Właściwości ochronne warstw oceniano głównie na podstawie elektrochemicznych pomiarów polaryzacyjnych [13, 15, 17, 27, 28, 187, 234, 254], w pracach [28, 59, 62] użyto techniki impedancyjnej. Wykazano, że naniesione powłoki działają jak bariery i chronią stale nierdzewne przed działaniem kwasów i roztworów chlorkowych. Tylko w jednej pracy [59] poświęconej powłokom SiO_2 nie uzyskano wyraźnej poprawy odporności na korozję stali nierdzewnej w roztworach 2M HCl i 2M NaCl. Stwierdzono ponadto, że stal pokryta dwiema warstwami SiO_2 ($0,4\text{ }\mu\text{m}$) jest mniej odporna niż stal pokryta jedną warstwą ($0,2\text{ }\mu\text{m}$). Wyrażono przypuszczenie, że przez mikropory i mikropeknięcia dochodzi do kontaktu powierzchni metalu z agresywnym środowiskiem i mogą się pojawiać duże gęstości prądu w tych strefach i w związku z tym wzmożona korozja. Według tych autorów gęstość pęknięć powstałych na skutek obróbki termicznej w powłoce dwuwarstwowej jest większa niż w powłoce jednowarstwowej.

5.3. Ograniczenia dotyczące otrzymywania powłok na metalach za pomocą metody zol–żel i sposoby ich przewycięzania

Powłoki otrzymane za pomocą metody zol–żel są porowate i nie zapewniają pełnej ochrony metalowego podłoża przed dostępem wody i tlenu. Obróbka termiczna może zmniejszać porowatość, zagęszczenie powłoki jest jednak tylko częściowe, pozostaje ona nadal porowata. Potwierdzają to liczne elektrochemiczne testy odporności na korozję układów metal/powłoka.

W bardzo agresywnych środowiskach korozyjnych pożądane zwykle są grube powłoki ochronne. Jednakże nieorganiczne powłoki o grubości większej niż $0,3\text{--}1\text{ }\mu\text{m}$ otrzymane za pomocą metody zol–żel pękają [113]. Pękanie zależy od rodzaju i składu powłoki podczas suszenia lub obróbki cieplnej. Szczególnie szkodliwe są pęknięcia w agresywnych środowiskach wodnych⁴. Pęknięcia mogą powstawać na skutek przemian zachodzących w samym podłożu (np. wydzielanie węgla chromu) lub niedopasowania współczynników rozszerzalności cieplnej podłoża i powłoki. Co najmniej dyskusyjnym sposobem zapobiegania pękaniu powłok zaproponowanym przez De Sanctisa i wsp. [61] jest poddanie podłoża obróbce cieplnej (przed naniesieniem powłoki) wywołującej wytrącenie węglików chromu na granicach ziaren. (Najpierw uczulenie na korozję międzykrystaliczną, a potem nanoszenie powłoki.) Aby zmniejszyć naprężenia w powłoce wynikłe z różnych współczynników rozszerzalności ciepl-

⁴ Pęknięcia nie mają większego wpływu na szybkość wysokotemperaturowego utleniania [113].

nej, można zastosować jako materiał powłokowy dwutlenek cyrkonu (ZrO_2), który odznacza się dużą wartością współczynnika rozszerzalności i skutecznie chroni przed korozją, szczególnie w wysokich temperaturach⁵. Mniejszą podatność na pękanie wykazują powłoki otrzymane z żeli poddanych działaniu ultradźwięków i z żeli starzonych [36]. Kluczem do otrzymania nieporowatych powłok bez spękań jest według Leva i wsp. [145] optymalizacja wysokotemperaturowej obróbki zagęszczającej, której towarzyszą procesy dyfuzyjne. Procesy dyfuzyjne doprowadzają do powstania mieszanych tlenków uszczelniających pory, zaniku ostrej granicy faz podłoże/powłoka i utworzenia kompozytowej międzywarstwy o właściwościach pośrednich między metalem i powłoką tlenkową.

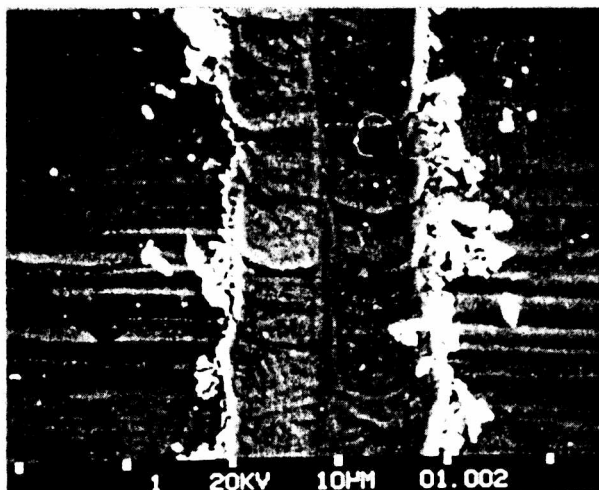
Grubsze powłoki bez spękań można otrzymać przez wielokrotne nanoszenie (powłoki wielowarstwowe) lub przez zastosowanie materiałów wypełniających, które zmniejszają skurcz żelu [113]. Nieodłączną negatywną cechą powłok otrzymanych za pomocą metody zol-żel jest ich kruchość i brak elastyczności, co sprawia, że nie mogą być z nich wykonywane krawędzie i brzegi oraz wyroby o skomplikowanych kształtach. W przypadku plastycznej deformacji łatwo pękają i ulegają odspajaniu (delaminacji). Uderzenie twardego przedmiotu pozostawia w powłoce uszkodzenia miejscowe, a zakrzywienie powłoki – rozległe uszkodzenia [113]. Tych wad, tzn. kruchości i braku elastyczności, nie mają powłoki wytworzone z organicznie modyfikowanej ceramiki [222]: ormosile (*organically modified silicate*), ormocery (*organically modified ceramics*) lub ceramery (*ceramic-polymer*), o których mówi się również jako o kompozytach nieorganiczno-organicznych. Grubość tych warstw (bez spękań) jest większa niż nieorganicznych powłok otrzymanych metodą zol-żel. Wadą organicznie modyfikowanej ceramiki jest jej niska odporność termiczna (powyżej 200–300 °C) i właściwości mechaniczne (odporność na ścieranie, twardość), które są wprawdzie lepsze niż polimerów, ale nie tak dobre jak materiałów nieorganicznych.

Większość badań opisanych w pracach [13, 15, 17, 27, 28, 59, 62, 187, 234, 254] wykonano z wykorzystaniem płaskich próbek pokrytych za pomocą metody zanurzeniowej lub wirowej. Metody te nie zawsze pozwalają dobrze pokryć wyroby o skomplikowanych kształtach, szczególnie wtedy, gdy jest wymagana ściśle ustalona grubość powłoki. Interesującą alternatywą dla tych dwu metod może być natrysk (*wet-spraying*) i, całkowicie różny od tradycyjnej metody zol-żel, termiczny natrysk (*thermal spraying*), w którym wykorzystuje się proszki otrzymane z żelu, wstrzykując je do strumienia gorącego gazu palnika acetylenowo-tlenowego. Do nakładania powłok metodą zol-żel można wykorzystać elektroforezę [113, 223]. Powłoki elektroforetyczne są bardziej zwarte (gęstsze), ponieważ w trakcie elektroforezy cząstki kierują się głównie do miejsc, w których nastąpiło uszkodzenie warstwy, gdzie pole elektryczne jest większe.

⁵ Powłoka nie ma charakteru barierowego, gdyż w wysokich temperaturach dwutlenek cyrkonu jest stałym elektrolitem [267].

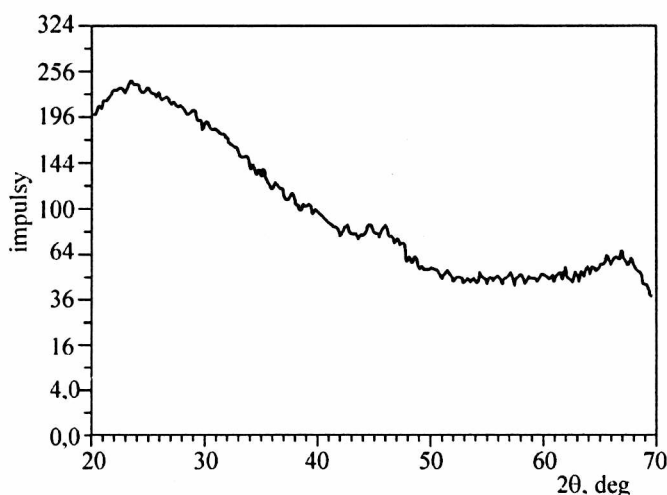
5.4. Powłoka Al_2O_3 otrzymana za pomocą metody zol-żel jako warstwa chroniąca stal chirurgiczną przed korozją w roztworze Ringera

Tlenek glinu należy do nadzwyczaj stabilnych i biernych materiałów ceramicznych, wykazuje dużą biogodność (biokompatybilność) i odporność na ścieranie [112]. Jest on wykorzystywany w postaci nieporowatego monolitu (spieku ceramicznego) do wyrobu elementu (główki) nowoczesnych endoprotez [46, 156]. W starszych endoprotezach główki były metalowe. Trzpienie endoprotez podlegające znacznym naprężeniom wykonuje się nadal z metali (stal 316L, stopy Co-Cr-Mo, stopy tytanu), gdyż tlenek glinu nie tylko jest mało odporny na kruche pękanie i zmęczenie, ale także wrażliwy na działanie karbu. W ten sposób metalowy trzpień i ceramiczna główka tworzą dwuczęściowy element. Uzupełniające się właściwości materiałów metalicznych i ceramicznych stanowią podstawę konstruowania implantów krótkotrwałych (czas przebywania w organizmie do dwóch lat). Poszukiwanie materiałów kompozytowych złożonych ze stopu i bioaktywnej porowatej ceramiki ułatwiającej resorpcję i wrastanie tkanek i będącej łącznikiem między kością a implantowanym stopem jest nowych obiecującym kierunkiem badań [156]. Z nadzieją, że powłoka tlenku glinu ograniczy korozję stali chirurgicznej 316L w roztworze fizjologicznym, podjęto badania [166], nad sposobem otrzymywania powłoki tlenku glinu za pomocą metody zol-żel i oceniono jakość powłok za pomocą metod elektrochemicznych stało- i zmiennoprądowych. Zol tlenku glinu przygotowywano, dodając porcjami rozdrobniony izopropanolan glinu (*aluminium isopropoxide*) w ilości 500 g do wrzącego, energicznie mieszanego roztworu o składzie $2,25 \text{ dm}^3$ wody destylowanej i 5 cm^3 stężonego kwasu azotowego ($d = 1,41$). Reakcja hydrolizy zachodziła według równania: $2[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al} + (3 + n)\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 6(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$. Mieszaninę odparowywano do objętości 1 dm^3 i, ciągle mieszając (na gorąco), dodawano porcjami około $15\text{--}20 \text{ cm}^3$ stężonego kwasu azotowego, aż do wyklarowania się roztworu. Dodatek kwasu miał zmniejszyć aglomerację cząstek i zwiększyć trwałość układu koloidalnego przez obniżenie pH roztworu, a tym samym podwyższyć wartość potencjału elektrokinetycznego zeta (ζ). (W punkcie izoelektrycznym cząstki fazy rozproszonej są całkowicie rozładowane ($\zeta = 0$) i zachodzi szybka koagulacja.) Roztwór w czasie stygnięcia do temperatury pokojowej krzepł, tworząc bezbarwny żel o stężeniu uwodnionego wodorotlenku glinowego, tj. około 15% w przeliczeniu na bezwodny Al_2O_3 .



Rys. 5.4. Mikrografia powierzchni powłoki Al_2O_3 po zadrapaniu [166]

Fig. 5.4. Surface micrograph of Al_2O_3 coating after scratching [166]

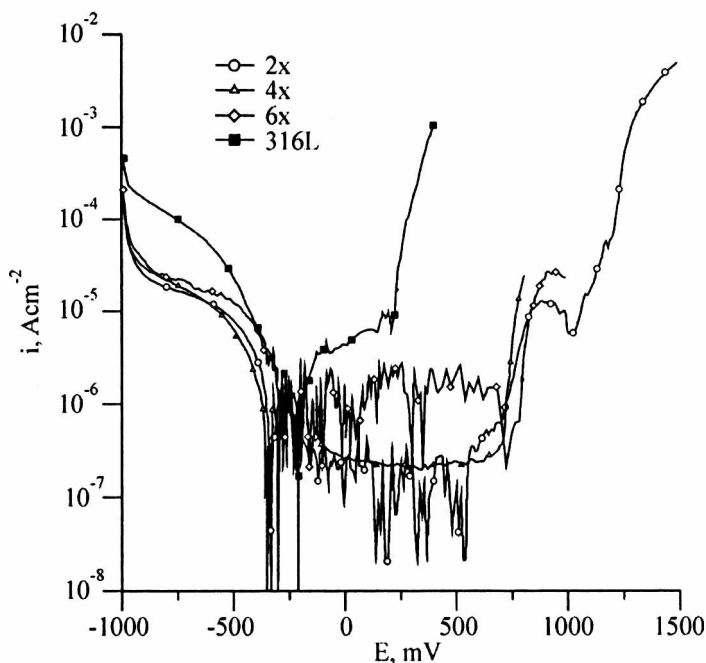


Rys. 5.5. Obraz dyfrakcyjny powłoki Al_2O_3 usuniętej z powierzchni stali 316L [166]

Fig. 5.5. Diffraction pattern of Al_2O_3 coating removed from the 316L steel surface [166]

Aby otrzymać roztwór do nakładania powłoki o zawartości 10% Al_2O_3 , pierwotny żel mieszano z wodą i silnie miksowano. Lepkość zolu oksyglinowego dochodziła do 8 cP. Powłoki otrzymywano metoda zanurzeniową. Szybkość wynurzania wynosiła 0,7–1,0 mm/s. Naniesioną warstwę suszono w strumieniu powietrza. Na wysuszoną warstwę наносzono kolejną warstwę przez zanurzenie jej w zolu. Końcową operacją

było wygrzewanie powłoki w temperaturze 500 °C w ciągu 30 minut. Szczegółowe opisy badania grubości powłok (kulotester-IMP), dyfrakcji rentgenowskiej (Philips), badań stałoprądowych (SI 1286 Schlumberger, Atlas 9181) zostały podane w pracy [166]. Rysunek 5.4 przedstawia obraz rysy wykonanej na powłoce uzyskany za pomocą mikroskopu skaningowego. Powłoka dobrze odwzorowuje podłoże. Widać nierówności podłoża stalowego po szlifowaniu papierem ściernym. Powłoka dobrze przylega do podłoża, jest ciągła, bez widocznych spękań. Jej grubość określona za pomocą grubościomierza wynosiła 2–3 μm . Dyfraktogram powłoki Al_2O_3 ostrożnie zdjętej ze stali (rys. 5.5) nie wykazuje pików. Naniesiona powłoka była amorficzna.

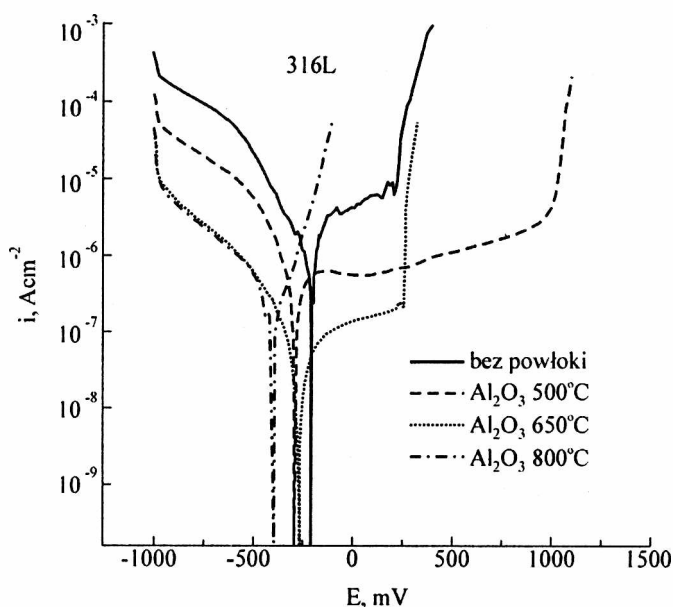


Rys. 5.6. Katodowe i anodowe krzywe polaryzacyjne stali 316L niepokrytej i pokrytej warstwą Al_2O_3 w roztworze Ringera [166]

Fig. 5.6. Cathodic and anodic polarization curves for 316L stainless steel uncoated and coated with Al_2O_3 in Ringer's solution [166]

Krzywe polaryzacyjne stali bez powłoki i z powłokami dwu-, cztero- i sześciowarstwowymi umieszczonej w roztworze Ringera (rys. 5.6) świadczą o tym, że powłoki sprzyjają podwyższeniu odporności na korozję. Obserwuje się wyraźne zmniejszenie gęstości prądowych w obszarze katodowym i w obszarze anodowym. Ustalono, że gęstości prądów w obszarze katodowym zależą od temperatury wypalania w zakresie od 500 do 800 °C i są mniejsze dla wyższych temperatur wypalania (rys. 5.7). W wyższych tempe-

raturach $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁶ (mniej odporna na działanie czynników agresywnych [64]) łatwiej przechodzi w odmianę $\alpha\text{-Al}$ (korund, bardziej odporny na działanie czynników agresywnych [64]). Katodowe gałęzie krzywych polaryzacyjnych przedstawiają reakcję redukcji tlenu, a przy bardzo ujemnych potencjałach (w pobliżu -1000 mV) również reakcję redukcji wody z wydzielaniem wodoru. Można więc wyrazić pogląd, że podwyższenie temperatury wypalania powłoki zmniejsza szybkość redukcji tlenu rozpuszczonego w roztworze. Proces redukcji tlenu zachodzi zarówno w miejscach spękań, jak i na powierzchni powłoki. Gdyby proces przebiegał jedynie w miejscach uszkodzeń, gdzie pojawia się granica faz podłoże/roztwór, wówczas ze wzrostem temperatury wypalania powłoki należałoby oczekiwać większych gęstości prądów katodowych, spowodowanych większą liczbą spękań powłoki. Podwyższenie temperatury wypalania zwiększa ilość spękań powłoki, co znajduje odzwierciedlenie w kształcie krzywych anodowych. Gwałtowny wzrost prądu wdczny na krzywych anodowych jest spowodowany rozpuszczaniem podłoża w miejscach lokalnych uszkodzeń powłoki. Na anodowej gałęzi krzywej próbki z powłoką Al_2O_3 wypalaną w 800°C nie pojawia się w ogóle obszar pasywny. Z tego powodu badania skoncentrowano na powłokach wielowarstwowych wypalanych w jednej wybranej temperaturze, tj. 500°C .



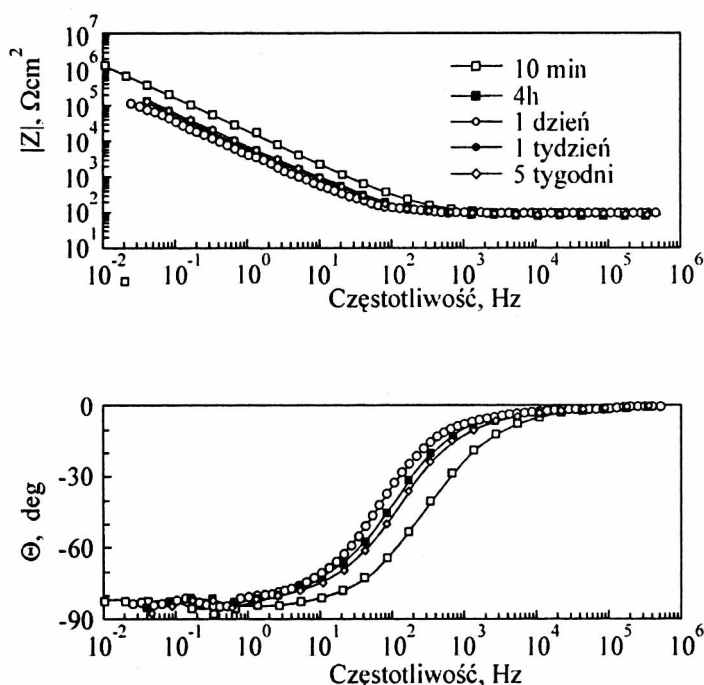
Rys. 5.7. Wpływ temperatury wypalania powłoki Al_2O_3 na kształt krzywych polaryzacji w roztworze Ringera

Fig. 5.7. The effect of heating temperature of Al_2O_3 coating on the shape of polarization curves in Ringer's solution

⁶ Pod nazwą $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kryją się jego niskotemperaturowe odmiany o różnym stopniu uporządkowania atomów glinu w sieci atomów tlenu [265].

Krzywe polaryzacyjne na rys. 5.6 świadczą o tym, że dwuwarstwowa powłoka Al_2O_3 na stali tak samo skutecznie hamuje procesy katodowe jak powłoki cztero- i sześciowarstwowe. Różnice w kształcie krzywych polaryzacyjnych mieszczą się w granicach błędów pomiarowych. Trzeba dodać, że powtarzalność krzywych katodowych była większa niż anodowych. Podobny pogląd wyrażają Makaida i wsp. [153]. Duże oscylacje i mała powtarzalność prądów anodowych są dość typowe dla stali z powłoką Al_2O_3 otrzymaną za pomocą metody zol-żel. Mogą one wynikać z niejednorodności powłoki (patrz dalej: impedancja przy niskich częstotliwościach).

Diagramy Bodego próbek z powłokami dwuwarstwowymi, czterowarstwowymi i sześciowarstwowymi (rys. 5.8, dla przejrzystości przedstawiono wyniki dotyczące tylko powłoki czterowarstwowej) świadczą o dobrej jakości powłok. Można je modelować za pomocą szeregowego połączenia RC odpowiadającego elektrodzie blokującej, na której nie przebiega reakcja elektrodowa.

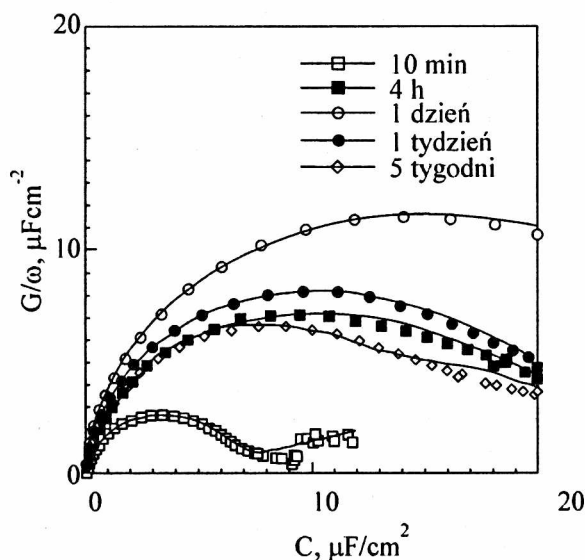


Rys. 5.8. Diagram Bodego czterowarstwowej powłoki Al_2O_3 dla różnych czasów ekspozycji w roztworze Ringera [166]

Fig. 5.8. Bode diagram for four-layer Al_2O_3 coating at different exposure time in Ringer's solution [166]

Nachylenie linii i duży kąt fazowy w obszarze niskich częstotliwości ujawniają pojemnościowe zachowanie, z którym związany jest zaniedbywalnie mały transport jonów poprzez powłokę. Widać, że z upływem czasu ekspozycji w roztworze wodnym

powłoka nie ulega destrukcji. Na rysunku 5.8 przedstawiono dane z ograniczonego zakresu częstotliwości. Wyniki z zakresu niskich częstotliwości usunięto, bo wykazywały duży rozrzut, który wynikał z niejednorodności powłoki (różny rozkład rezystancji). W zakresie niskich częstotliwości następuje detekcja wolnych procesów, takich jak korozja. Procesy korozyjne w miejscach defektów powłok i również pod powłokami są ze swej natury dynamiczne i nieregularne (*erratic*) [70]. Szumy dwóch próbek, z których jedną stanowi materiał jednorodny, a drugą materiał losowo niejednorodny i które mają tę samą przewodność efektywną, mogą różnić się nawet o kilka rzędów wielkości [236]. Na rys. 5.9 zostały zaprezentowane te same dane eksperymentalne co na rys. 5.8. Okazuje się, że sposób prezentacji w układzie pojemnościowym Cole'a–Cole'a (C – pojemność rzeczywista, G/ω – pojemność urojona, G – konduktancja, ω – pulsacja) nie upoważnia do wyciągnięcia wniosku, że powłoka ma charakter bariery. Pojawia się więc problem, który sposób prezentacji: Bodego czy Nyquista lub może Cole'a–Cole'a jest najodpowiedniejszy. Każdy z tych sposobów ma swoje zalety [90, 151].

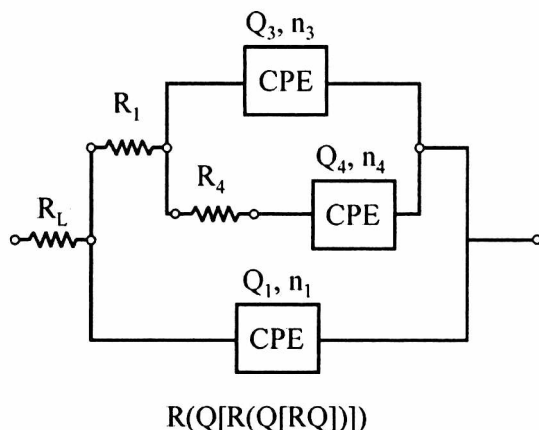


Rys. 5.9. Wykresy Cole'a–Cole'a czterowarstwowej powłoki Al_2O_3 dla różnych czasów ekspozycji w roztworze Ringera [166]

Fig. 5.9. Cole'a–Cole'a plots for four-layer Al_2O_3 coating at different exposure time in Ringer's solution [166]

W układzie Bodego widmo spektroskopowe w pierwszych chwilach ekspozycji daje odpowiedź „zero” (gdy powłoka jest niestabilna w okresie ekspozycji) bądź „jednen” (gdy powłoka jest stabilna w czasie ekspozycji w roztworze). Wyniki przedsta-

wione w układzie na rys. 5.9 pozwalają jednoznacznie ustalić wpływ różnych zmiennych (parametry otrzymywania powłok, czynniki konstrukcyjno-technologiczne, czas ekspozycji) na procesy polaryzacyjne i straty. Krzywe na rys. 5.9 mają kształt spłaszczonych półokręgów z powodu dyspersji częstotliwościowej, co sugeruje, że elektryczny obwód zastępczy powinien zawierać co najmniej dwie stałe czasowe. Do analizy został wybrany dobrze znany elektryczny obwód zastępczy (rys. 5.10) zmodyfikowany w ten sposób, że zamiast pojemności zastosowano trzy elementy stałofazowe (CPE). Coraz częściej w elektrycznych obwodach zastępczych zamiast pojemności, mającej jasny sens fizyczny, wprowadza się element stałofazowy, który nie ma jasnego sensu fizycznego [2].



Rys. 5.10. Elektryczny układ zastępczy dla stali 316L z powłoką Al_2O_3 [166]
 Fig. 5.10. Electrical equivalent circuit for Al_2O_3 -coated 316L stainless steel [166]

Autor niniejszej pracy jest zwolennikiem stosowania elementów stałofazowych i przychylił się do opinii, że element stałofazowy jest modelem, który najlepiej opisuje obiekty występujące realnie, a idealna pojemność elektryczna jest tylko koncepcją teoretyczną [129]. Nie może więc być parametrem procesu degradacji powłoki, gdyż przyjmuje niezmienną wartość po upływie pewnego czasu ekspozycji w środowisku korozyjnym, podczas gdy proces niszczenia powłoki nadal postępuje [262]. Element stałofazowy dostarcza więcej informacji o nieidealnych dielektrycznych właściwościach powłok [259], a wykładnik potęgowy n elementu stałofazowego może być parametrem służącym do monitorowania niszczenia powłoki [181]. Należy jednak podkreślić, że zastąpienie pojemności elementami stałofazowymi z jednej strony pozwala wprawdzie uzyskać lepszą zgodność modelu z wynikami pomiarowymi, ale z drugiej wiąże się z wprowadzeniem większej liczby parametrów. Dla trzech elementów stałofazowych mamy sześć parametrów, ponieważ na każdy element przypada para wartości (Q, n) . W takiej sytuacji wartości parametrów obwodu zastępczego mogą być obciążone znacznymi błędami.

Impedancja całkowita Z_{total} elektrycznego obwodu zastępczego przedstawionego na rys. 5.10 wynosi:

$$Z_{\text{total}} = R_L + 1/(Y_1 + \{[(R_4 + Y_4^{-1})^{-1} + Y_3]^{-1} + R_1\}^{-1}), \quad (5.4)$$

gdzie:

R_L – oporność elektrolitu,

R_1 – oporność elektrolitu w porach,

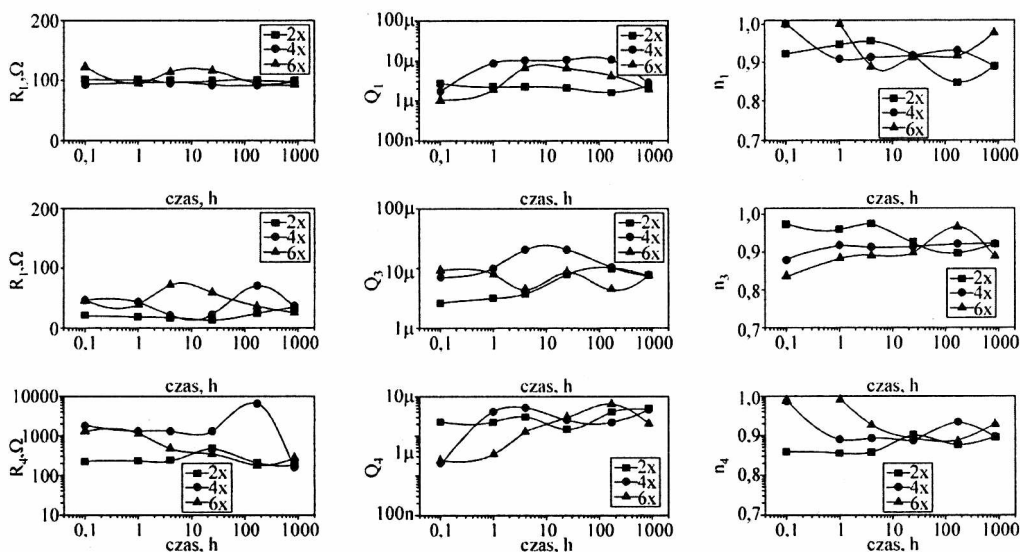
$\text{CPE}(Q_1, n_1)$ – element stałofazowy przedstawiający powłokę,

$\text{CPE}(Q_3, n_3)$ – element stałofazowy przedstawiający elektryczną warstwę podwójną na metalu,

$\text{CPE}(Q_4, n_4)$ – element stałofazowy przedstawiający przenoszenie masy i ładunku podczas korozji metalu pod powłoką,

Y_i – admitancja i -tego elementu stałofazowego.

Szeregowe połączenie R_4 z $\text{CPE}(Q_4, n_4)$ przedstawia opór przeniesienia ładunku.



Rys. 5.11. Związek między czasem ekspozycji próbek pokrytych warstwami Al_2O_3 i składowymi obwodu zastępczego [166]

Fig. 5.11. Relation between exposure time of samples coated with Al_2O_3 layers and individual constituents of the equivalent circuit [166]

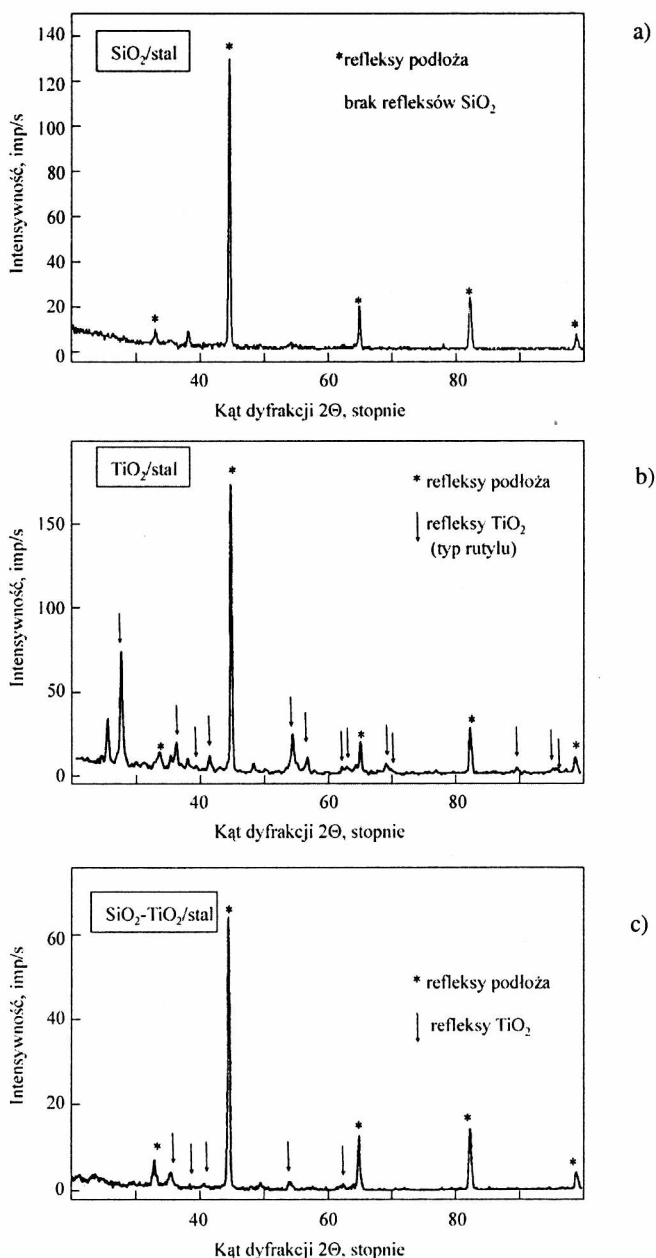
Wpływ czasu ekspozycji stali nierdzewnej pokrytej powłokami dwu-, cztero- i sześciowarstwowymi na wartość poszczególnych elementów elektrycznego obwodu zastępczego pokazano na rys. 5.11 [166]. Na tym rysunku nie uwzględniono wartości parametrów odnoszących się do stali szlifowanej (niepokrytej), gdyż widmu impedancyjnemu stali bez powłoki odpowiada prostszy elektryczny obwód zastępczy zawie-

rający mniej elementów. Charakter porowatej powłoki Al_2O_3 o grubości 2–3 μm na powierzchni stali różni się od charakteru zwartej warstwy pasywnej o grubości kilka rzędów wielkości mniejszej tworzącej się na gołej stali. Eksperymenty impedancyjne, podobnie jak krzywe polaryzacyjne (rys. 5.6), dowodzą niezbicie, że modyfikacja powierzchni stali za pomocą tlenku glinu jest korzystna. Moduły impedancji stali z powłoką zmierzone w szerokim zakresie częstotliwości były większe niż moduł impedancji stali bez powłoki.

Zmiany w czasie poszczególnych parametrów nie są monotoniczne. Nie da się uszeregować (ranking) powłok pod względem właściwości ochronnych. Znaczny rozrzut wyników może wynikać z dużej liczby dopasowywanych parametrów i grubości powłok. Wiadomo, że cienkie powłoki charakteryzuje znaczny rozrzut parametrów rezystancyjnych, podczas gdy często problemem jest dokładny pomiar pojemności warstw grubych. Brak wyraźnych zmian wartości wszystkich parametrów, a w szczególności zmniejszenia parametru n w elementach stałofazowych po 1000-godzinnej ekspozycji w roztworze Ringera, dowodzi, że powłoki dwutlenku glinu dwu-, cztero- i sześciowarstwowe na stali nierdzewnej 316L są stabilne [166].

5.5. Elektrochemiczna ocena właściwości ochronnych powłok SiO_2 , TiO_2 i $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ na stali 316L w 5% roztworze kwasu siarkowego

Powłoki dwutlenku krzemu i dwutlenku tytanu są stosowane w różnych środowiskach agresywnych. Zapewniają skuteczną ochronę stali stopowych i superstopów w powietrzu o temperaturze do 1100 °C [120]. W środowisku wodnym wykazują dobrą odporność na korozję w szerokim zakresie pH. Oba tlenki naniesione na stale nierdzewne były przedmiotem badań w środowisku kwasu siarkowego [13, 15, 18, 234] oraz kwasu solnego [59]. Elektrochemiczne właściwości powłok jednoskładnikowych SiO_2 , TiO_2 i dwuskładnikowych $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ na stali 316L badano [167], wykorzystując między innymi metodę spektroskopii impedancyjnej. Jako prekursorów dwutlenku krzemu i dwutlenku tytanu użyto $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ i $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$. Przygotowanie zolu SiO_2 polegało na wkraplaniu w temperaturze pokojowej mieszaniny 11 g bezwodnego alkoholu etylowego i 8,6 g wody do mieszanego roztworu zawierającego 25 g tetraetoksytilanu i 11 g bezwodnego alkoholu etylowego. Aby otrzymać zol TiO_2 , do roztworu o składzie 6 cm^3 tetraizopropoksytytanu i 45 cm^3 bezwodnego alkoholu etylowego wkraplano, mieszając, w temperaturze pokojowej roztwór przygotowany ze zmieszania 6 cm^3 30% wodnego roztworu kwasu octowego i 45 cm^3 bezwodnego alkoholu etylowego.



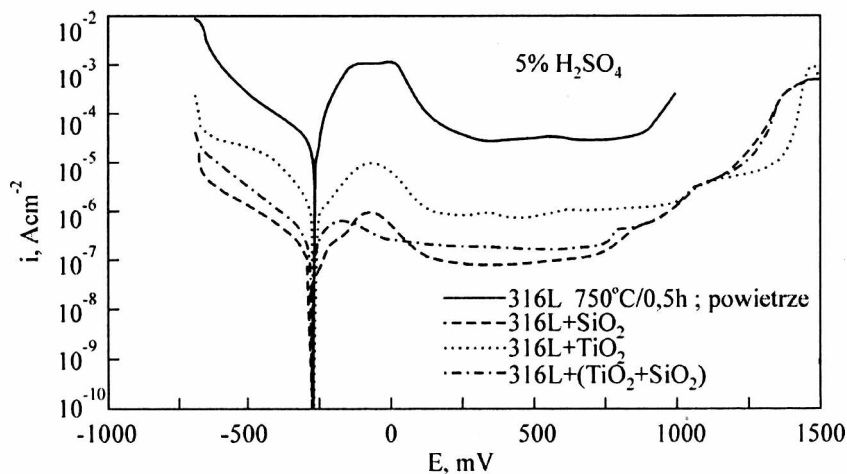
Rys. 5.12. Obrazy dyfrakcyjne powłok SiO₂, TiO₂ i SiO₂-TiO₂
 Fig. 5.12. Diffraction patterns of the SiO₂, TiO₂ and SiO₂-TiO₂ films

Zol dwuskładnikowy (SiO₂-TiO₂) otrzymywano z zoli jednoskładnikowych SiO₂ i TiO₂ użytych w takich proporcjach, aby w skład powłoki wchodziło 70% SiO₂ i 30%

TiO₂. Powłoki otrzymywano metodą zanurzeniową, podłoże było wynurzane z roztworu ze stałą szybkością 0,1 mm/min. Próbkę z nałożoną powłoką suszono najpierw w strumieniu zimnego, a potem gorącego powietrza. Końcową operacją było wypalanie. Każdą próbkę pokrywano pięciokrotnie powłoką, i po każdorazowym jej nałożeniu wypalano w temperaturze 450 °C (pierwsze cztery warstwy) i 750 °C (ostatnia piąta warstwa) w czasie 5 minut. Grubość nałożonych powłok mieściła się w granicach 0,6–0,8 μm. Powłoki dobrze przylegały do podłoża. Powłoka SiO₂ była amorficzna (rys. 5.12a), a w powłokach TiO₂ i (SiO₂–TiO₂) występowała faza krystaliczna TiO₂ typu rutylu (rys. 5.12b, rys. 5.12c). Refleksy, które nie były ani refleksami podłoża, ani TiO₂, mogły pochodzić od fazy tlenkowej Ti₃O₅. Rysunek 5.13 przedstawia potencjodynamiczne krzywe polaryzacyjne stali 316L bez powłoki wygrzewanej w temperaturze 750 °C w powietrzu i stali z powłokami SiO₂, TiO₂ i (SiO₂–TiO₂) w 5% roztworze kwasu siarkowego w temperaturze pokojowej [167]. Powłoki wywierają wpływ zarówno na kształt krzywych katodowych, jak i anodowych. Nachylenia katodowych krzywych polaryzacyjnych są zbliżone, co oznacza, że mechanizm reakcji wydzielania wodoru i redukcji rozpuszczonego w roztworze tlenu nie zmienia się, jest taki sam na stali wyżarzanej jak na stalach z powłokami tlenkowymi. Duże wartości współczynnika $b_k > 250$ mV są rezultatem utrudnionej dyfuzji tlenu do podłoża i warstwy pasywnej na stali w miejscach spękań. W obecności warstw pasywnych wartość b_k w przybliżeniu podwaja się [267]. Katodowe punkty eksperymentalne stali z powłokami są przesunięte bardzo wyraźnie w stronę małych gęstości prądowych. Oznacza to, że powłoki działają jako fizyczne bariery zmniejszające aktywną powierzchnię, na której przebiega reakcja. Za takim wnioskiem przemawiają wyznaczone z krzywych polaryzacyjnych potencjały korozyjne⁷ stali bez powłoki i stali z powłokami. Te potencjały są prawie identyczne. Na wartość potencjału korozyjnego dominujący wpływ wywiera więc podłoże, a jest on niezależny od rodzaju powłoki ceramicznej. Analogiczny efekt zaobserwowali Arata i wsp. [3] badający powłoki Al₂O₃ i TiO₂ naniezione metodą plazmowego natrysku na stal nierdzewną oraz Atik i wsp. [13] badający zachowanie stali nierdzewnej pokrytej powłoką TiO₂–SiO₂ otrzymaną metodą żol–żel. Procesy katodowe i anodowe zachodzą na powierzchni stali, a nie zachodzą na powierzchni powłok, dlatego wielkość prądu jest miarą odkrytej, dostępnej dla elektrolitu powierzchni podłoża. Potencjał jest wielkością intensywną (nie zależy od powierzchni), natomiast prąd jest wielkością ekstensywną (zależy od powierzchni). Można przyjąć, że stosunek gęstości prądu stali z powłoką do gęstości prądu stali bez powłoki dla jednego wybranego potencjału wyraża przepuszczalność powłoki⁸. Ponieważ powtarzalność krzywych katodowych jest większa niż anodowych [110, 153], zatem przepuszczalność powłok lepiej oceniać, opierając się na potencjałach z obszaru katodowego.

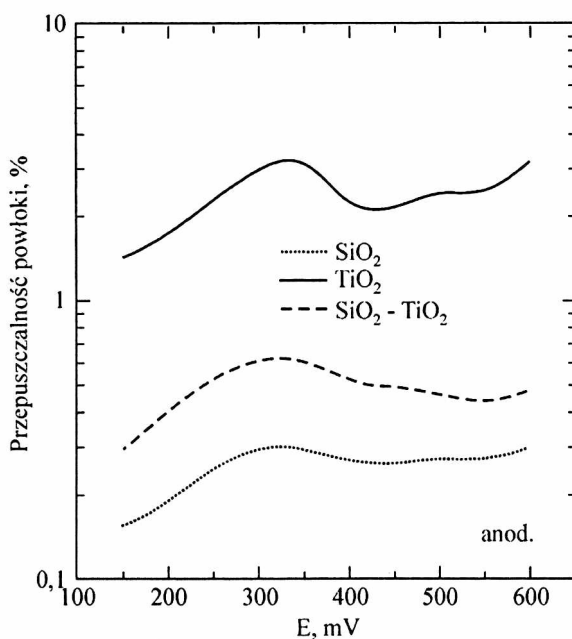
⁷ Ze względu na przyjętą metodę otrzymywania krzywych polaryzacyjnych bardziej precyzyjnym określeniem jest „potencjał przejścia katodowo-anodowego”.

⁸ Patrz rozdział 3.2.1.



Rys. 5.13. Potencjodynamiczne krzywe polaryzacyjne stali niepokrytej wygrzewanej w 750 °C przez 0,5 godziny i stali z powłokami SiO_2 , TiO_2 i $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ [167]

Fig. 5.13. Potentiodynamic polarization curves for uncoated steel heated for 0.5 hour at 750 °C and steel coated with SiO_2 , TiO_2 and $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ [167]



Rys. 5.14. Przepuszczalność powłok SiO_2 , TiO_2 i $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

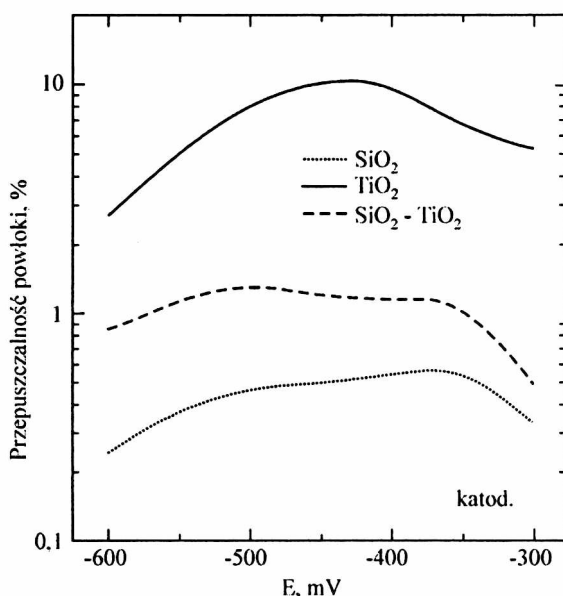
wyliczona z anodowych gałęzi krzywych polaryzacyjnych

Fig. 5.14. Connected porosity of SiO_2 , TiO_2 and $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ coatings calculated from anodic branches of polarization curves

Na rysunkach 5.14 i 5.15 przedstawiono wpływ potencjałów z obszaru anodowego (rys. 5.14) i katodowego (rys. 5.15) na przepuszczalność powłok. Przepuszczalność została zdefiniowana jako stosunek gęstości prądów próbek z powłokami (i) do gęstości prądu podłoża bez powłoki wygrzewanego w temperaturze 750 °C (i'):

$$P = (i/i') \cdot 100\%. \quad (5.5)$$

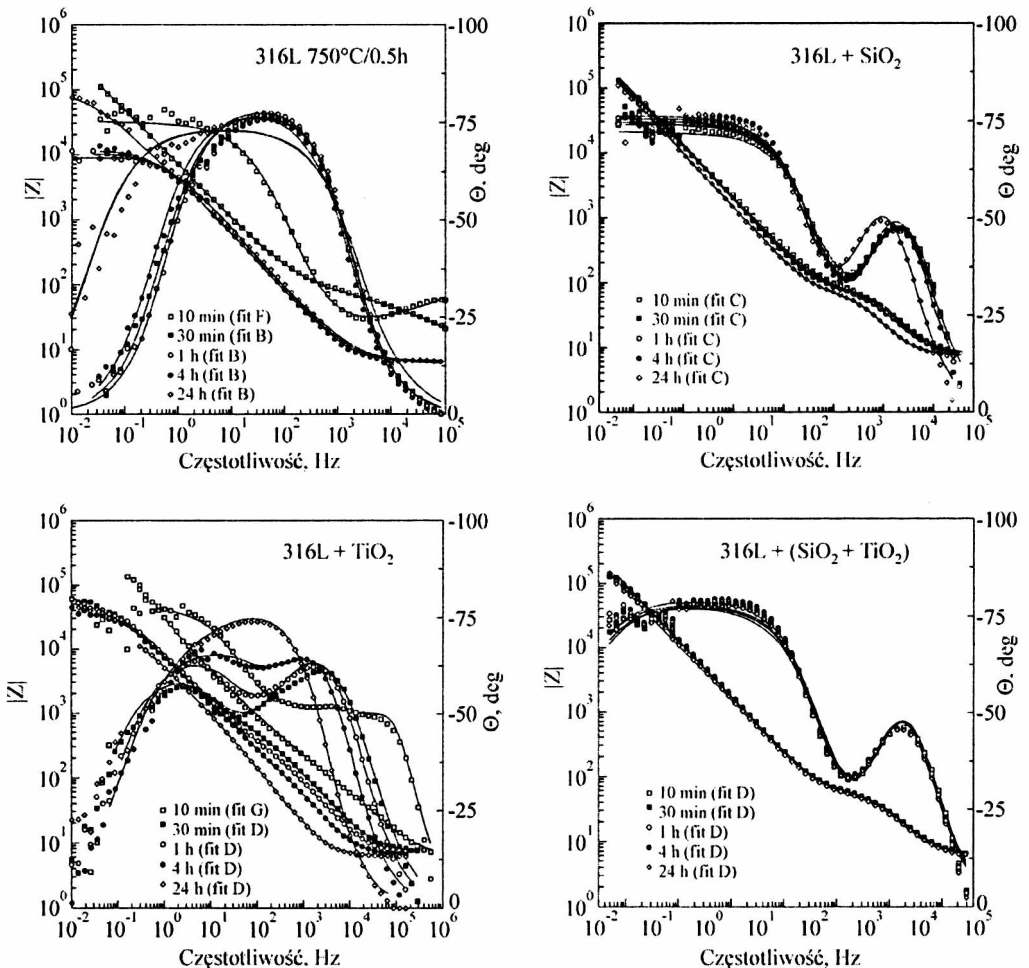
Przepuszczalności powłok wyznaczonych z krzywych katodowych i anodowych nie są w pełni zgodne, co może wynikać z tego, że o odporności korozyjnej decyduje nie tylko przepuszczalność, ale również natura granicy faz powłoka–podłoże [201].



Rys. 5.15. Przepuszczalność powłok SiO_2 , TiO_2 i $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ wyliczona z katodowych gałęzi krzywych polaryzacyjnych
Fig. 5.15. Connected porosity of SiO_2 , TiO_2 and $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ coatings calculated from cathodic branches of polarization curves

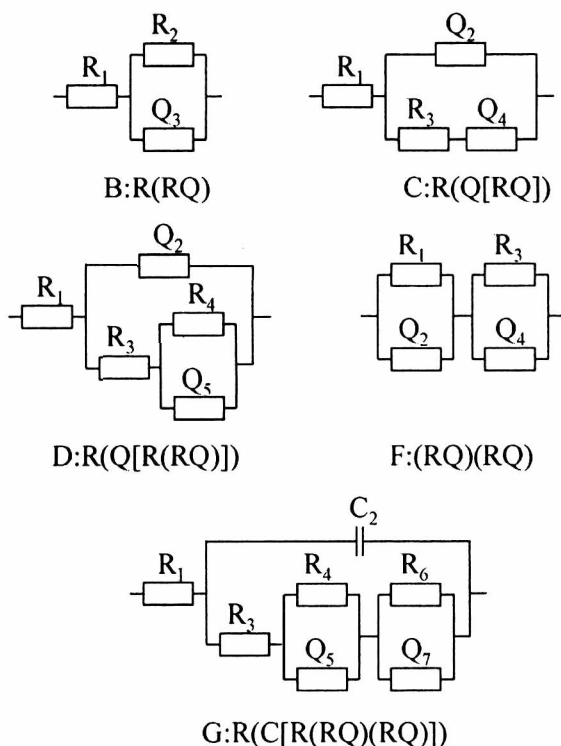
Rysunek 5.16 przedstawia spektroskopowe widma impedancyjne w układzie Bodego stali wyżarzanej w temperaturze 750 °C i stali pokrytej powłokami SiO_2 , TiO_2 i $(\text{SiO}_2\text{-TiO}_2)$ dla różnych czasów ekspozycji w 5% roztworze kwasu siarkowego [167]. Widma stali bez powłoki i stali z powłoką jednoskładnikową (TiO_2) wykazują dużą zmienność w czasie. Można więc mówić o pewnej zgodności wyników badań polaryzacyjnych (rys. 5.13) z wynikami badań impedancyjnych. Warstwa zgorzeliiny powstała w wyniku wygrzewania stali w temperaturze 750 °C i powłoka TiO_2 nie

chronią skutecznie podłoża (duże gęstości prądów anodowych i katodowych na rys. 5.13) i są także niestabilne (duża zmienność widm) podczas ekspozycji w kwasie siarkowym. Do widm uzyskanych po krótkim (10 min) czasie ekspozycji nie można było dopasować elektrycznych modeli zastępczych odpowiadających dłuższym okresom ekspozycji: modelu B dla stali wygrzewanej i modelu D dla stali z powłoką TiO_2 . Elektryczne obwody zastępcze odpowiadające widmom impedancyjnym stali bez powłoki i stali z powłokami eksponowanej w 5% roztworze kwasu siarkowego przedstawia rys. 5.17.



Rys. 5.16. Spektroskopowe widma impedancyjne stali wygrzewanej bez powłoki i stali pokrytej powłokami tlenkowymi [167]

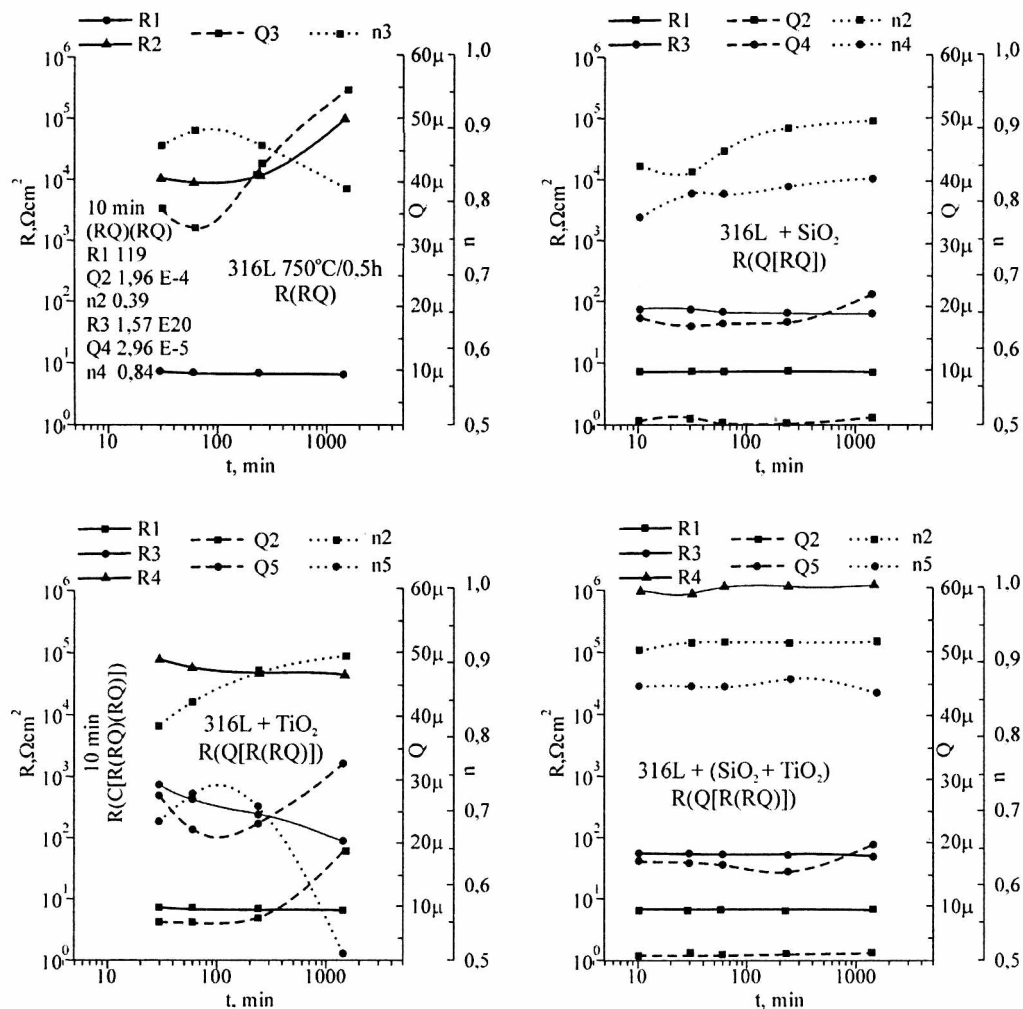
Fig. 5.16. Bode impedance plots for heated uncoated steel and oxide-coated steel [167]



Rys. 5.17. Elektryczne obwody zastępcze odpowiadające widmom impedancyjnym stali niepokrytej i stali pokrytej [167]

Fig. 5.17. Electrical equivalent circuits corresponding to impedance spectra of uncoated and coated steel [167]

Duże zróżnicowanie widm stali wyżarzanej i pokrytej powłoką najprawdopodobniej niestechiometrycznego tlenku tytanu świadczy o skomplikowanej naturze procesów zachodzących w warstwach, na granicy faz i na samym podłożu podczas ekspozycji w kwasie siarkowym. Procesy, które mogą rzutować na kształt widm, to: absorpcja wody, pęcznienie powłoki, osłabienie adhezji i kohezji, tworzenie produktów korozji, reakcje podpowłokowe, dyfuzja itp. Amorficzna powłoka SiO_2 jest stabilna w roztworze kwasu siarkowego, a najbardziej stabilna wydaje się powłoka dwuskładnikowa ($\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$). W zakresie niskich częstotliwości widma odpowiadające tym powłokom mają charakter pojemnościowy. Krzywa modułu impedancji nie staje się równoległa do osi częstotliwości, a kąt fazowy jest duży. O dużej stabilności powłoki jednoskładnikowej SiO_2 i dwuskładnikowej ($\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$) świadczą niewielkie zmiany parametrów elementów modeli w funkcji czasu ekspozycji w roztworze korozyjnym (rys. 5.18). Parametr Q elementu stałofazowego na osiach pionowych na rys. 5.18 jest wyrażony w $[\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{n-1}]$.



Rys. 5.18. Wpływ czasu ekspozycji na wartość elementów obwodów zastępczych [159]

Fig. 5.18. Exposition time versus values of the elements of the equivalent circuits [159]

Przedstawione wyniki badań i wnioski są zgodne z rezultatami badań Atika i wsp. [13], którzy oceniali odporność na korozję powłok (SiO₂–TiO₂) na stali nierdzewnej w 15% roztworze kwasu siarkowego za pomocą krzywych potencjodynamicznych. Powłoki skutecznie chroniły podłoże przed korozją w kwasie siarkowym.

Nie wiadomo, czy brak korzystnego wpływu powłoki SiO₂ uzyskanej metodą zol–gel na stali nierdzewnej odnotowany przez De Damborenea i wsp. [59], wykonujących badania polaryzacyjne i impedancyjne w roztworach chlorkowych, wynika ze specyficznego oddziaływania roztworów (NaCl, HCl), czy też ze sposobu otrzymywania powłoki SiO₂.

5.6. Korozyjne zachowanie stali 316L z powłoką TiO_2 w 10% roztworze kwasu siarkowego

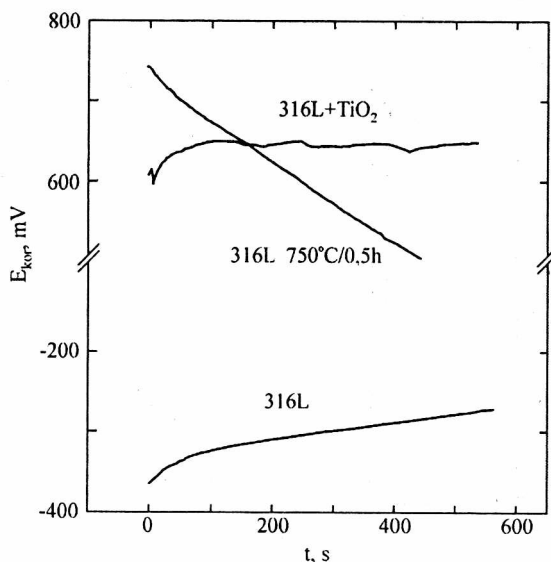
Najprostszym elektrochemicznym testem na korozję jest pomiar potencjału elektrodowego metalu (lub metalu z naniesioną powłoką) w funkcji czasu zanurzenia. Rysunek 5.19 przedstawia zmiany potencjałów korozyjnych stali 316L ze świeżo odnowioną (szlifowaną) powierzchnią, stali wygrzewanej przez pół godziny w temperaturze $750\text{ }^\circ\text{C}$ i stali z powłoką TiO_2 [171]. Potencjał korozyjny szlifowanej stali bez powłoki jest o prawie 1 V niższy niż potencjał stali wyżarzanej i stali z powłoką TiO_2 . Charakterystyczna jest zmiana potencjału korozyjnego stali świeżo szlifowanej. Stały wzrost potencjału świadczy o polepszaniu się właściwości ochronnych tlenku powstającego na stali pasywującej się w 10% roztworze H_2SO_4 . Tlenki utworzone na stali wyżarzanej w temperaturze $750\text{ }^\circ\text{C}$ nie mają właściwości ochronnych. Potencjał korozyjny wyżarzanej stali spada natychmiast po umieszczeniu jej w roztworze. Nie ma nawet okresu inkubacji. Wysoki i nie zmieniający się potencjał korozyjny stali z powłoką TiO_2 świadczyć może o stabilności warstwy i jej dobrych właściwościach ochronnych.

Z krzywych potencjodynamicznych przedstawionych na rys. 5.20 wynika, że proces katodowej redukcji H^+ i O_2 wolniej zachodzi na stali wyżarzanej niż na stali świeżo szlifowanej. Podczas wyżarzania stali w powietrzu na jej powierzchni tworzy się spinel chromowy o ogólnym wzorze $\text{FeFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, w którym x przyjmuje wartości zbliżone do 2 [225]⁹. Spinel chromowo-żelazowy na powierzchni stali prawdopodobnie wpływa na zmniejszenie szybkości procesów redukcji katodowej. Raczej za mało prawdopodobną należy uznać redukcję spinelu bądź tlenku chromu w warunkach polaryzacji katodowej.

Proces katodowy jest najsilniej hamowany na stali pokrytej dwutlenkiem tytanu, co nie powinno dziwić. Wiadomo bowiem, że stechiometryczny dwutlenek tytanu (w formie rutylu stwierdzony na powierzchni stali) ma właściwości dielektryczne albo przynajmniej zbliżone do dielektrycznych i dlatego uniemożliwia redukcję tlenu rozpuszczonego w roztworze i rozładowanie jonów wodorowych. Wyznaczone z krzywych polaryzacyjnych potencjały przejścia katodowo-anodowego stali wyżarzanej i stali z powłoką dwutlenku tytanu są prawie identyczne. Potwierdza to jeszcze raz dominujący wpływ podłoża (w tym wypadku stali z powstałą podczas wyżarzania warstwą tlenków) na potencjał przejścia katodowo-anodowego. Przejście wyżarzanej stali w stan pasywny wymaga przekroczenia krytycznej gęstości prądu pasywacji, która jest około 20 razy większa od wymaganej krytycznej gęstości prądu pasywacji koniecznej, aby stal ze świeżo odnowioną powierzchnią i stal z powłoką TiO_2 przeszły w stan pasywny. Szerokości obszarów pasywnych wszystkich badanych materiałów są zbliżone, a wzrastający prąd przy potencjale ok. 1 V w przypadku próbki stali z po-

⁹ Na stalach z wyższą zawartością chromu, np. 25%, tworzy się głównie Cr_2O_3 o lepszych niż spinel chromowo-żelazowy właściwościach ochronnych [225].

włoką TiO_2 może świadczyć o tym, że powłoka TiO_2 nie jest całkowicie zwarta i szczelna i przypuszczalnie przy tym potencjale w miejscach defektów wydziela się tlen.

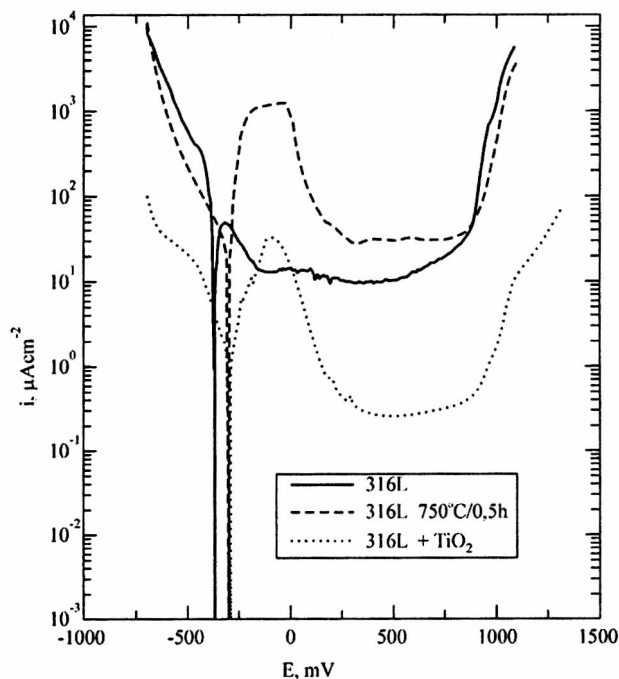


Rys. 5.19. Potencjał korozyjny w funkcji czasu zanurzenia stali w 10% roztworze H_2SO_4 [171]

Fig. 5.19. Corrosion potential versus time of steel immersion in 10% H_2SO_4 solution [171]

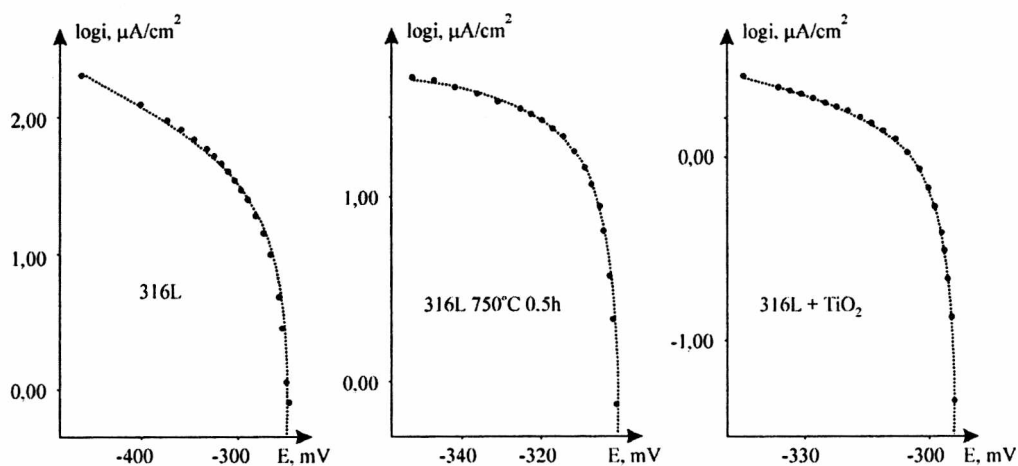
Z przedstawionych krzywych wynika, że choć powłoka TiO_2 nie jest w pełni szczelna, może podwyższać odporność na korozję stali chirurgicznej w 10% roztworze kwasu siarkowego. Gęstości prądów pasywacji stali z powłoką TiO_2 są około 100 razy mniejsze niż stali wyżarzanej i około 50 razy mniejsze niż stali ze świeżo odnowioną powierzchnią.

W tabeli 5.2 podano gęstości prądów korozyjnych wyznaczone z katodowych fragmentów krzywych polaryzacyjnych bliskich potencjałom przejścia katodowo-anodowego. Prądy korozji obliczono metodą regresji nieliniowej według algorytmu Marquardta, wykorzystując model elektrody z polaryzacją aktywacyjną. Na rys. 5.21 dane eksperymentalne przedstawiono jako punkty, a krzywe dopasowania jako linie. Należy podkreślić, że zamieszczone w tabeli 5.2 wielkości prądów korozyjnych są szacunkowe, gdyż przyjęty model kontroli aktywacyjnej anodowego rozpuszczania metalu niekoniecznie musi być słuszny, a oprócz tego nachylenia krzywych polaryzacyjnych zależą od warunków pomiarów (szybkości zmian potencjału, potencjału początkowego polaryzacji). Już dawno ustalono [261], że w warunkach ujemnych potencjałów katodowych cienka (1–6 μm) izolująca warstwa może stać się warstwą przewodzącą prąd i może pojawić się tendencja do jej uszkodzenia. Mimo tych zastrzeżeń krzywe polaryzacyjne wykorzystuje się, aby ustalić korozyjne parametry elektrochemiczne metali pokrytych powłokami [13, 27, 28, 185].



Rys. 5.20. Potencjodynamiczne krzywe polaryzacyjne stali 316L niepokrytej, wygrzanej i z powłoką [172]

Fig. 5.20. Potentiodynamic polarization curves for uncoated, heated and coated 316L stainless steel [172]



Rys. 5.21. Punkty pomiarowe i katodowe krzywe dopasowania wykorzystane do wyznaczenia szybkości korozji [171]

Fig. 5.21. Experimental data (points) and cathodic fitting curves used for determination of corrosion rates [171]

Tabela 5.2. Szybkość korozji stali nierdzewnej 316L bez powłoki, wyżarzanej i z powłoką TiO_2 [172]

Table 5.2. Corrosion rates of 316L stainless steel (ss) without coating, heat treated and coated with TiO_2 [172]

Materiał	$I_{\text{kor}} [\mu\text{A cm}^{-2}]$
316L	39,6
316L 750 °C/0,5 h	34,8
316L + TiO_2	1,2

Dla metalu pokrytego inertną powłoką i ekspozowanego w środowisku kwaśnym Matthes [173] podał następującą empiryczną zależność:

$$P = \frac{R_{pm}}{R_p} \cdot 10^{\frac{|\Delta E_{\text{kor}}|}{b_a}}, \quad (5.6)$$

gdzie:

- P – przepuszczalność powłoki,
- R_{pm} – opór polaryzacyjny podłoża,
- R_p – opór polaryzacyjny podłoża z naniesioną powłoką,
- ΔE_{kor} – różnica potencjałów korozyjnych podłoża i podłoża z naniesioną powłoką,
- b_a – współczynnik Tafela dla krzywej anodowej podłoża.

Potencjały korozyjne stali wyżarzanej i stali pokrytej dwutlenkiem tytanu są niemal identyczne, można więc przyjąć, że ΔE_{kor} wynosi w przybliżeniu zero i w konsekwencji wzór się upraszcza: $P = R_{pm}/R_p$. Ponieważ opory polaryzacyjne są odwrotnie proporcjonalne do szybkości korozji, można więc napisać:

$$P = i/i', \quad (5.7)$$

gdzie:

- i – gęstość prądu korozyjnego stali z powłoką,
- i' – gęstość prądu korozyjnego stali wyżarzanej.

Wyrażona w ten sposób wartość przepuszczalności traktowanej jako część powierzchni całkowitej próbki niepokrytej szczelną warstwą tlenku tytanu wynosi: $P = (1 - \Theta) = 1,2/34,8 = 0,034$ (Θ – ułamek powierzchni pokrytej szczelną powłoką TiO_2). Oznacza to, że niewiele ponad 3% całkowitej powierzchni powinny stanowić spękania, nieszczelności powłoki, przez które kwas siarkowy może docierać do podłoża. Z mikrofotografii powierzchni stali z powłoką TiO_2 (rys. 5.22) wynika, że oszacowana powierzchnia spękań nie przekracza 10% powierzchni całkowitej.

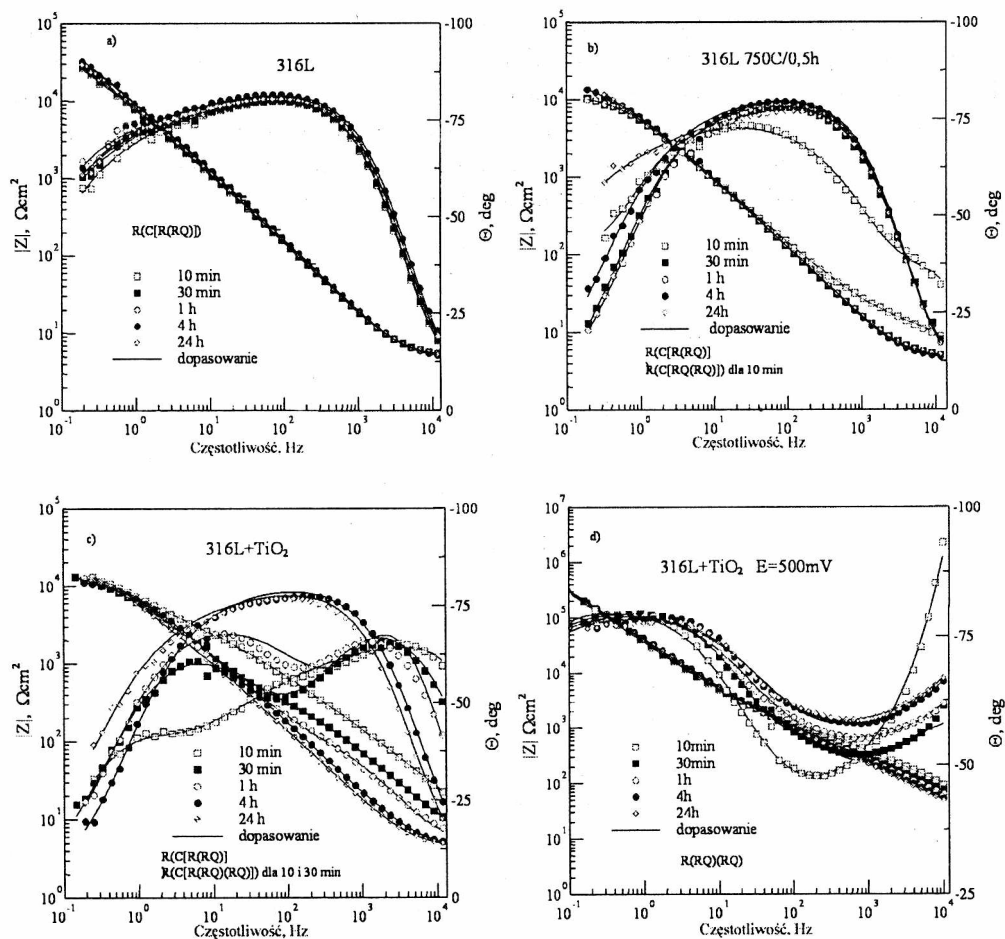


Rys. 5.22. Mikrografia powierzchni powłoki TiO_2 (powiększenie 800×)
 Fig. 5.22. Surface micrograph of TiO_2 coating (enlargement 800×)

W układzie Bodego spektroskopowe widma impedancyjne stali bez powłoki ze świeżo przygotowaną powierzchnią (rys. 5.23a), stali wyżarzanej (rys. 5.23b) i stali z powłoką TiO_2 (rys. 5.23c) świadczą o dość nieoczekiwanym zachowaniu badanych materiałów w okresie ekspozycji w 10% roztworze kwasu siarkowego. Największe wartości modułu impedancji w zakresie niskiej częstotliwości (w tym zakresie reakcja układu jest wynikiem procesów powolnych, którymi są procesy korozyjne) stwierdza się dla stali bez powłoki. Jedynie w przypadku stali bez powłoki obserwuje się zachowanie pojemnościowe (nachylenie bliskie -1) przy niskich częstotliwościach (właściwości barierowe powłoki pasywnej), podczas gdy w dwu pozostałych przypadkach zaznacza się przejście do zachowania rezystancyjnego (brak właściwości barierowych, przewodzenie powłoki). Małe kąty fazowe ($20\text{--}40^\circ$) w zakresie niskich częstotliwości sugerują proces transportu przez porowatą powłokę¹⁰.

Duże różnice w kształcie widm w zakresie wysokich częstotliwości stali wyżarzanej i stali z powłoką TiO_2 świadczą o istotnych zmianach parametrów dielektrycznych, szczególnie dla krótkich okresów ekspozycji w kwasie. Dla czasu ekspozycji 10 minut próbki stali wyżarzanej rejestruje się widmo odpowiadające modelowi B (rys. 5.24). Dla czasu ekspozycji 10 minut i 30 minut próbki z powłoką TiO_2 rejestruje się widmo odpowiadające modelowi C (rys. 5.24). Jeden wspólny elektryczny schemat

¹⁰ Odpowiednim modelem procesu transportu zachodzącego w porowatej elektrodzie jest linia długa [60]. Model linii długiej nie jest wykorzystywany przez korozjonistów i elektrochemików [152].



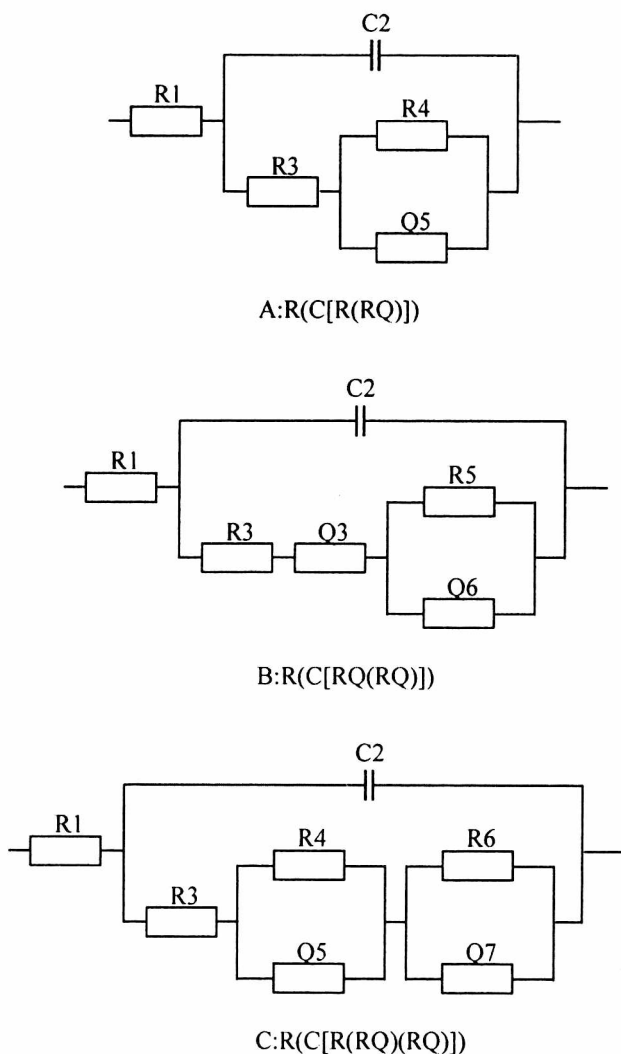
Rys. 5.23. Diagramy Bodego stali bez powłoki (a), stali wygrzanej (b), stali z powłoką TiO_2 (c) i stali z powłoką TiO_2 polaryzowanej przy 500 mV (d) [172]

Fig. 5.23. The Bode impedance plots for uncoated steel (a), heated steel (b), TiO_2 -coated steel (c), and TiO_2 -coated steel polarized at 500 mV (d) [172]

zastępczy $R(C[R(RQ)])$ o jasno zdefiniowanych elementach opisuje zachowanie stali bez powłoki w pełnym zakresie czasu ekspozycji, zachowanie stali wygrzanej dla czasu dłuższego niż 10 minut i stali z powłoką TiO_2 dla czasu ekspozycji dłuższego niż 30 minut. W schematach B i C (rys. 5.24) nie zdefiniowano poszczególnych elementów, ich określenie mogłoby być niejednoznaczne.

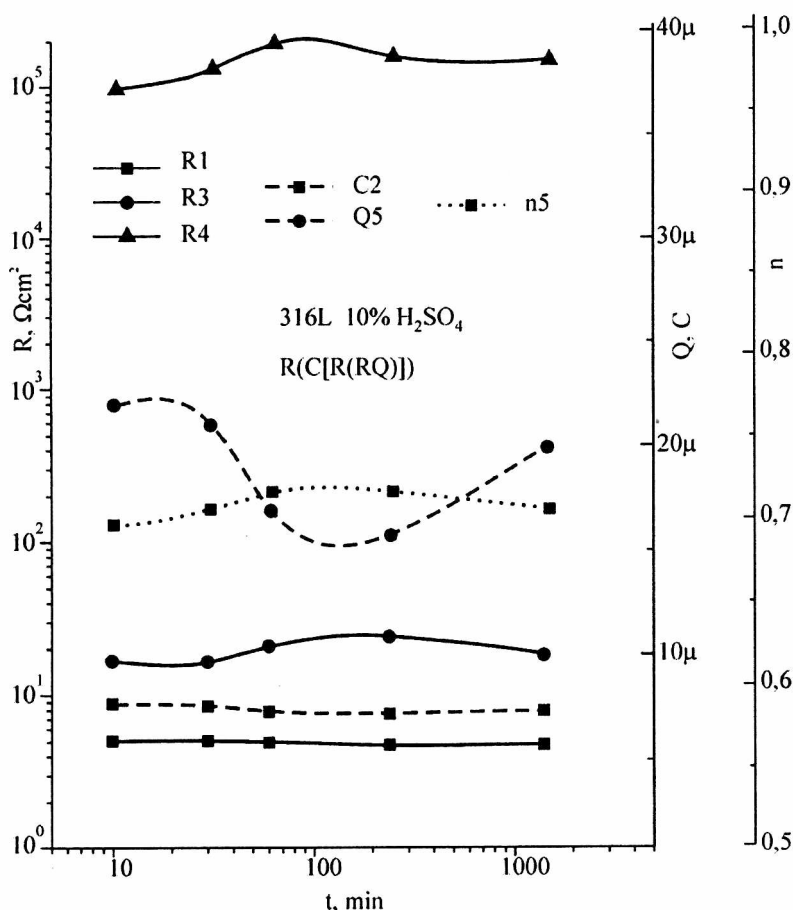
Z porównania wyników badań stałoprądowych (badania polaryzacyjne) i zmiennoprądowych (badania impedancyjne) zachowania stali 316L z powłoką TiO_2 wyłania się niespójny obraz. Z badań stałoprądowych wynika bardzo korzystny wpływ powłoki na zwiększenie odporności korozyjnej. Opory polaryzacyjne wyznaczone z prost-

liniowych odcinków krzywych polaryzacyjnych w pobliżu potencjału przejścia katodowo-anodowego przedstawiono w tabeli 5.3. Badania zmiennoprądowe tego wpływu nie potwierdzają. Wystarczy tylko porównać najważniejsze w odniesieniu do korozji wartości R_4 (opory przeniesienia ładunku) stali bez powłoki i stali z powłoką (rys. 5.25 i 5.27). Opór przeniesienia ładunku w procesie korozji stali bez powłoki jest kilkakrotnie większy od oporu przeniesienia ładunku stali z powłoką TiO_2 .



Rys. 5.24. Elektryczne modele zastępcze stali bez powłoki, stali wygrzanej, stali z powłoką TiO_2 i stali z powłoką TiO_2 polaryzowanej przy potencjale 500 mV [171]

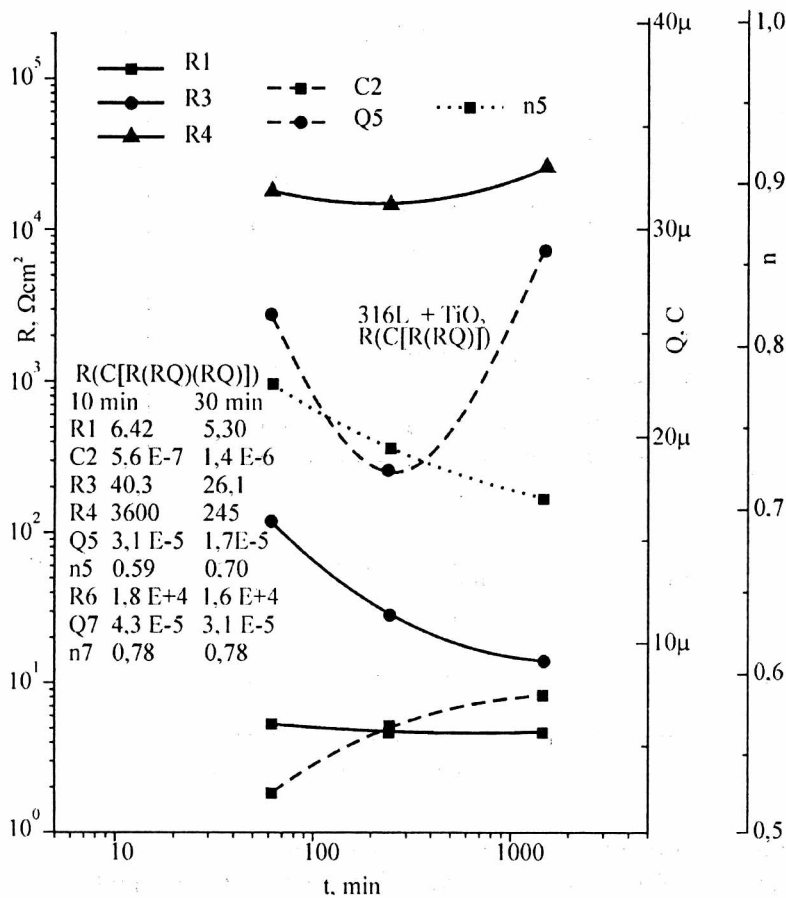
Fig. 5.24. Electrical equivalent models for uncoated steel, heated steel, TiO_2 -coated steel, and TiO_2 -coated steel polarized at 500 mV [171]



Rys. 5.25. Wpływ czasu ekspozycji stali bez powłoki na wartości elementów obwodu zastępczego
 Fig. 5.25. Values of the elements of the equivalent circuit versus exposition time of uncoated steel

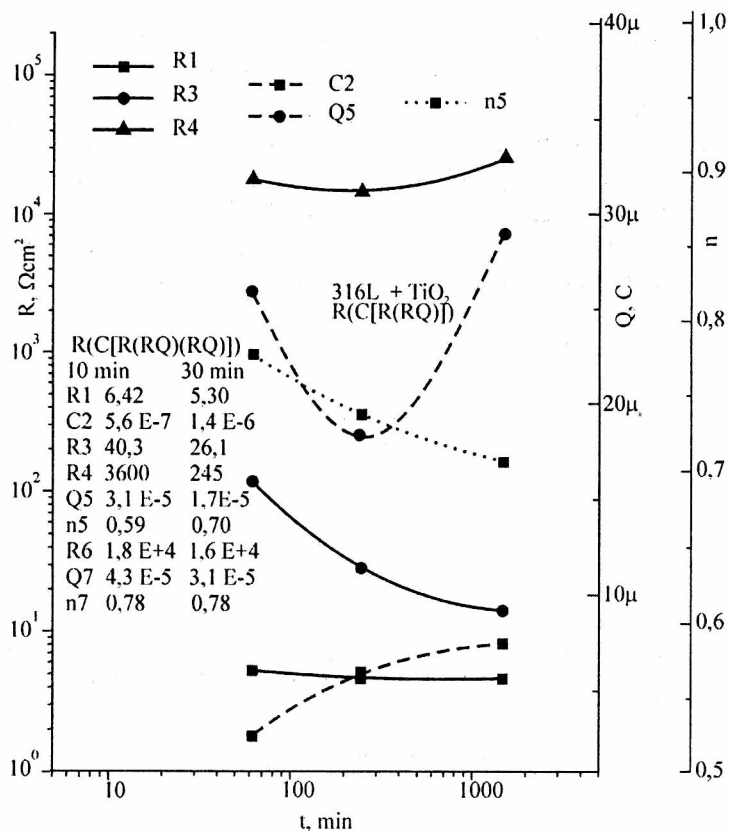
Wyjaśnienie tej rozbieżności może być następujące: w warunkach wymuszonej z zewnętrznego źródła prądu polaryzacji anodowej prawdopodobnie następuje uszczelnianie, zaleczanie „słabych miejsc”, którymi są szczeliny i mikropęknięcia. Powodem niezgodności może być również to, że szybkość korozji wyznaczono jedynie z katodowych krzywych polaryzacyjnych. Krzywe te odzwierciedlają procesy katodowe zachodzące na niewielkim ułamku całkowitej powierzchni i dlatego określone szybkości korozji są małe. Przyjmuje się tu oczywiście założenie, że w miejscach pęknięć i uszkodzeń nie następuje intensyfikacja procesu katodowego.

Gdy brak zewnętrznej polaryzacji bądź bardzo niewielka polaryzacja oscyluje wokół potencjału korozyjnego, co ma miejsce np. podczas badań zmiennoprądowych, wówczas wnikający przez nieszczelności roztwór korozyjny dochodzi do podłoża i wywołuje atak korozyjny, którego mechanizm może być zbliżony do mechanizmu korozji szczelinowej lub podosadowej. Dla tych typów korozji charakterystyczne jest to, że korozja metalu zachodzi wprawdzie na niewielkiej powierzchni, ale z dużą szybkością.



Rys. 5.26. Wpływ czasu ekspozycji stali wyżarzonej na wartości elementów obwodu zastępczego
Fig. 5.26. Exposition time of heated steel versus the values of the elements of equivalent circuit

Inne prawdopodobne przyczyny rozbieżności wyników badań elektrochemicznych stało- i zmiennoprądowych podano w pracy [172].



Rys. 5.27. Wpływ czasu ekspozycji stali z powłoką TiO₂ na wartości elementów obwodu zastępczego

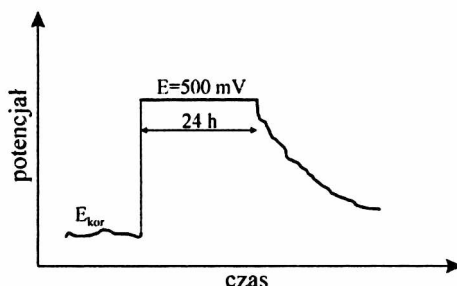
Fig. 5.27. Exposition time of TiO₂-coated steel versus the values of the elements of equivalent circuit

Tabela 5.3. Opory polaryzacyjne, R_p , i opory przeniesienia ładunku, R_{ct} , stali 316L ze świeżo odnowioną powierzchnią i ze zmodyfikowaną powierzchnią [172]

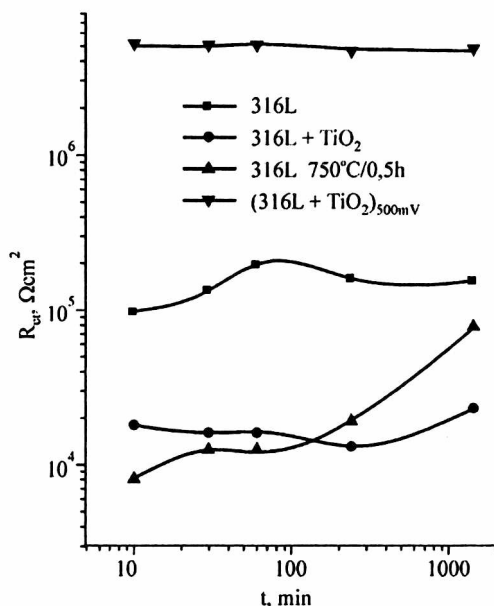
Table 5.3. Polarization resistances, R_p , and charge transfer resistances, R_{ct} , for 316L stainless steel with freshly renewed surface and modified surface [172]

Material	Z krzywych polaryzacyjnych R_p , kΩcm ²	Z pomiarów EIS R_{ct} , kΩcm ²
316L	0,41	97,5
316L 750 °C/0,5h	0,44	8,2
316+TiO ₂	8,42	17,8
(316L+TiO ₂) _{500 mV}	—	5110

Aby się przekonać o korzystnym wpływie polaryzacji z zewnętrznego źródła prądu na odporność stali z powłoką TiO_2 , wykonano eksperyment, który polegał na jednoczesnym polaryzowaniu próbki i badaniach impedancyjnych. Rysunek 5.28 przedstawia zmiany potencjału próbki w czasie. Po wstępnym przetrzymywaniu próbki w warunkach bezprądowych (E_{kor}) spolaryzowano ją skokowo do potencjału $+500 \text{ mV}$ (potencjał z obszaru pasywnego – rys. 5.20). Podczas 24-godzinnej polaryzacji mierzono w określonych odstępach czasowych impedancję. Ostatniego pomiaru impedancyjnego dokonano po upływie 24 godzin od momentu zaprzestania polaryzacji z zewnętrznego źródła prądu.



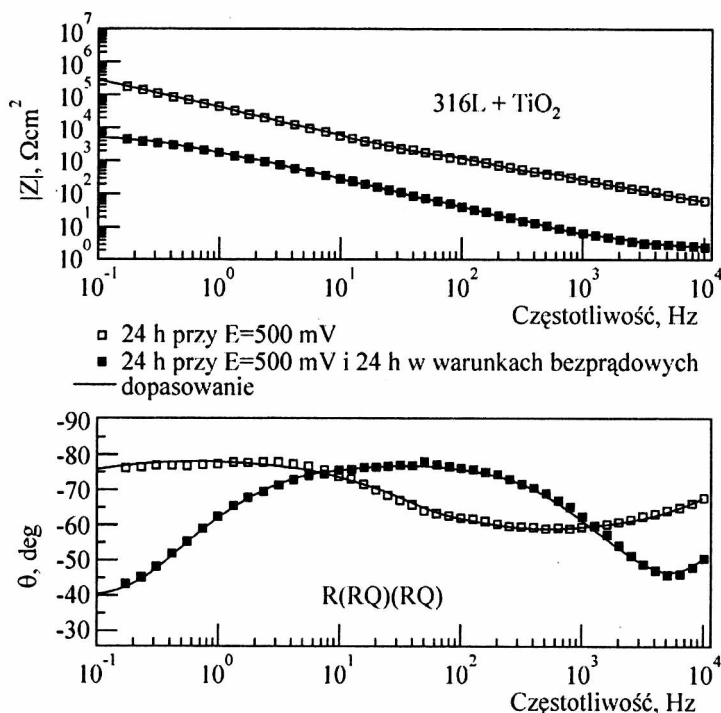
Rys. 5.28. Potencjał próbki stali z powłoką TiO_2 w czasie cyklu pomiarowego
Fig. 5.28. Potential of TiO_2 -coated steel sample versus experimental time



Rys. 5.29. Opór przeniesienia ładunku stali z powłoką TiO_2 w funkcji czasu zanurzenia w 10% roztworze H_2SO_4
Fig. 5.29. Resistance of charge transfer of TiO_2 -coated steel versus its time of immersion in 10% H_2SO_4

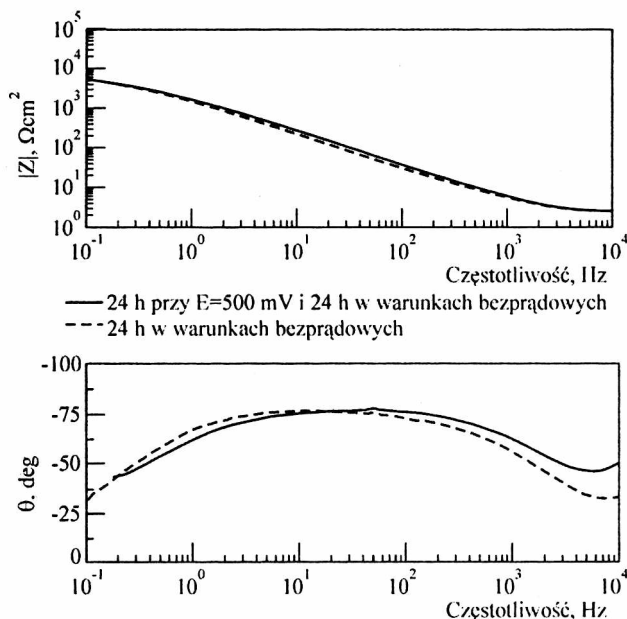
Widma otrzymane w czasie polaryzacji przedstawiono na rys. 5.23d. Przepływ prądu anodowego powoduje modyfikację układu powłoka/podłoże. Szybkość tej modyfikacji maleje z upływem czasu. Po 4 godzinach proces jest zakończony, gdyż funkcyjne zależności kąta fazowego od częstotliwości dla 4 godzin i 24 godzin pokrywają się. Opór przeniesienia ładunku (R_{ct}) stali z powłoką TiO_2 poddanej polaryzacji przy potencjale +500 mV jest kilkadziesiąt razy większy niż stali bez powłoki (rys. 5.29) i nie zmienia się w czasie.

Zestawione na rys. 5.30 spektroskopowe widma impedancyjne dowodzą, że zaobserwowane w czasie polaryzacji modyfikacje (prawdopodobnie uszczelnienie porów i/lub pogrubienie warstw pasywnych w miejscach „odsłoniętych”) nie są trwałe. Krzywa przedstawiająca zmiany modułu impedancji w funkcji częstotliwości stali z powłoką TiO_2 , która była najpierw polaryzowana przez 24 godziny, a potem pozostawiona przez 24 godziny w warunkach bezprądowych, leży wyraźnie poniżej krzywej odpowiadającej polaryzowanej stali z powłoką. Okres 24 godzin wystarcza, aby



Rys. 5.30. Diagramy Bodego stali z powłoką TiO_2 po 24-godzinny przetrzymywaniu przy potencjale 500 mV (jasne kwadraty) i po 24-godzinny przetrzymywaniu przy potencjale 500 mV, a następnie po 24 godzinach przebywania w warunkach bezprądowych (czarne kwadraty)

Fig. 5.30. The Bode impedance plot for TiO_2 -coated steel after 24 h treatment at 500 mV potential (bright squares) and after 24 h treatment at 500 mV potential and subsequently after being kept for 24 h at circuit potential (black squares)



Rys. 5.31. Diagramy Bodego stali z powłoką TiO_2 po 24-godzinym przetrzymywaniu przy potencjale 500 mV, a następnie po 24 godzinach w warunkach bezprądowych oraz przetrzymywanej 24 godziny w warunkach bezprądowych

Fig. 5.31. The Bode impedance plot for TiO_2 -coated steel after 24 h treatment at 500 mV potential and subsequently 24 h at open circuit potential, and 24 h at open circuit potential

zanikły korzystne zmiany wywołane przez polaryzację z zewnętrznego źródła prądu i nastąpił powrót do stanu wyjściowego. Widma polaryzowanej stali z powłoką, a następnie pozostawionej przez 24 godziny w warunkach bezprądowych (linia ciągła) i stali z powłoką jedynie przetrzymywanej 24 godziny w roztworze bez polaryzacji zewnętrznej (linia przerywana) są prawie identyczne (rys. 5.31). O nietrwałości stanu spowodowanego przez polaryzację zewnętrzną świadczy również obniżający się potencjał korozyjny stali z powłoką TiO_2 po wstrzymaniu polaryzacji (rys. 5.28). Przedstawione wyniki badań stało- i zmiennoprądowych nakazują dużą ostrożność w ocenie właściwości ochronnych powłok. Złożoność układu, w którym występują granice faz roztwór/powłoka, roztwór/podłoże w miejscach spękań, powłoka/podłoże z wnikałym roztworem, i związane z tym i granicami faz procesy mogą prowadzić do dyskusyjnej interpretacji wyników.

6. Wnioski

Przedstawione w tej monografii badania można zestawić w trzech grupach zagadnień. Pierwsza z nich obejmuje podwyższanie odporności na korozję stali przez pasywację w wybranych roztworach.

- Ekspozycja w chromianach i wolframianach ferrytycznej stali nierdzewnej 00H18M2Nb o wysokiej czystości i zawierającej molibden powoduje rozpuszczanie molibdenu obecnego w warstwie pasywnej utworzonej na powietrzu. Ekspozycja stali w molibdenianach ani nie zwiększa, ani nie zmniejsza zawartości molibdenu w warstwie pasywnej. Można przyjąć, że mechanizm działania jonów MoO_4^{2-} efektywnie hamujących korozję wżerową polega na ich powierzchniowej adsorpcji, a nie na wbudowywaniu się jonów molibdenu w warstwę pasywną.

- Korozję wżerową najefektywniej hamuje warstwa utworzona w chromianach w środowisku kwaśnym ($\text{pH} = 3,5$).

- Wodny roztwór chlorku sodowego, mimo że należy do agresywnych roztworów korozyjnych, sprzyja pasywacji stali.

- Modyfikacje stali w roztworze zawierającym jony Fe^{3+} są korzystniejsza niż modyfikacje w roztworach zawierających jony Cr^{3+} bądź Ni^{2+} . Dodatni wpływ jonów Fe^{3+} na modyfikację warstwy pasywnej na stali wynika z wysokiego potencjału standardowego układu $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Modyfikacja w roztworze zawierającym jony Fe^{3+} pozwala niekiedy uzyskać całkowicie odporne (potencjał zarodkowania wyższy od potencjału wydzielania tlenu) na przebicie warstwy ochronne.

Druża grupa obejmuje modyfikacje powierzchni za pomocą implantacji jonowej i powłok osadzanych z fazy gazowej (fizyczne i chemiczne osadzanie w próżni).

- Zaimplantowanie boru do stali chromowej, a argonu, glinu i azotu (dawki 10^{16} cm^{-2} , energia 100 keV) do stali ferrytycznej 00H18M2Nb podwyższa odporność tych stali na korozję. Efekt ten nie jest spowodowany przez ich specyficzne oddziaływanie, ale przez amorfizację powierzchni stali zachodzącą podczas procesu implantacji i przez jonowo stymulowaną adsorpcję węglowodorów gazów resztkowych na powierzchni stali. Dawki jonów dziesięciokrotnie niższe, 10^{15} cm^{-2} , nie wpływają na zachowanie korozyjne stali.

- Zaproponowano nową elektrochemiczną metodę badania przepuszczalności warstw azotku tytanu i tytanu na stali chirurgicznej (w języku angielskim *through-coating porosity* bądź *connected porosity*) otrzymanych za pomocą platerowania jonowego.

- Zaobserwowano, że azotek tytanu charakteryzuje się ciekawą właściwością. Jeżeli tworzy parę galwaniczną z mniej szlachetnym metalem, to bardzo łatwo ulega silnej polaryzacji katodowej i przyjmuje potencjał zbliżony do potencjału drugiego metalu. Ta cecha sprawia, że korozja galwaniczna metalu połączanego z azotkiem tytanu jest znacznie mniejsza niż oczekiwana.

- Zaproponowano elektrochemiczną metodę detekcji szczelin powstających w warunkach naprężeń skręcających.

Trzecia grupa zawiera modyfikacje powierzchni stali za pomocą powłok otrzymanych metodą zol-żel.

- Porównano powłoki dwutlenku tytanu otrzymane za pomocą metody PACVD z prekursorów: $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ i TiCl_4 . Zaproponowano elektryczne modele zastępcze struktur. Powłoka pochodzenia organicznego ma charakter barierowy, dobre właściwości ochronne powłoki pochodzenia nieorganicznego (porowata ze ścieżkami przewodzenia) wynikają z dobrego przylegania warstwy do podłoża. Stal pokryta powłokami dwutlenku tytanu pochodzenia organicznego i nieorganicznego nie ulega korozji wżerowej nawet przy potencjale 2,0 V, podczas gdy potencjał zarodkowania wżerów stali bez powłoki wynosi ok. 0,3 V.

- Dwu-, cztero- i sześciowarstwowe powłoki Al_2O_3 na stali chirurgicznej otrzymane za pomocą metody zol-żel dobrze przylegają do podłoża i skutecznie hamują procesy elektrochemiczne, ograniczając dostęp elektrolitu do stali. Podczas 1000 godzinnej ekspozycji w roztworze Ringera powłoki nie ulegają destrukcji.

- Amorficzna powłoka SiO_2 i dwuskładnikowa powłoka $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ skuteczniej chronią stalowe podłoże w 5% roztworze kwasu siarkowego niż zawierająca fazę krystaliczną powłoka TiO_2 . Powłoki SiO_2 i dwuskładnikowe $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ są stabilne w 5% roztworze kwasu siarkowego. W warunkach wymuszonej z zewnętrznego źródła prądu polaryzacji anodowej powłoki mogą być uszczelnione dzięki zaleczeniu „słabych miejsc”, którymi są szczeliny i mikropęknięcia. Uszczelnienie to jednak nie jest trwałe.

Piśmiennictwo cytowane

- [1] Ali A., Grant W.A., Grundy P.J., *Amorphous Ni-P alloys prepared by ion implantation*, Radiation Effects, 1977, 34, 251.
- [2] Amirudin A., Thierry D., *Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals*, Progress in Organic Coatings, 1995, 26, 1.
- [3] Arata Y., Ohmori A., Chang-Jiu Li, *Electrical method to evaluate the connected porosity in ceramic coatings*, Thin Solid Films, 1988, 156, 315.
- [4] Aromaa J., Ronkainen H., Mahiout A., Hannula S.-P., *Identification of factors affecting the aqueous corrosion properties of (Ti, Al)N-coated steel*, Surface and Coatings Technology, 1991, 49, 353.
- [5] Ashworth V., Carter G., Grant W.A., Jones P.D., Procter R.P.M., Sayegh N.N., Street A.D., [in:] *Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials*, Plenum, New York, 1973.
- [6] Ashworth V., Grant W.A., Procter R.P.M., *Application of ion beams to corrosion science*, Corrosion Science, 1976, 16, 661.
- [7] Ashworth V., Grant W.A., Procter R.P.M., *Novel corrosion resistant alloy by ion implantation*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1978, 2, 176.
- [8] Ashworth V., Grant W.A., Procter R.P.M., Wellington T.C., *Effect of ion implantation on the corrosion behaviour of pure iron. 1. Argon ion implantation*, Corrosion Science, 1976, 16, 393.
- [9] ASTM Standard B583, [in:] American Society for Testing Materials, *Annual Book of Standards*, Philadelphia, PA, 1973, p. 383.
- [10] ASTM Standard B605, [in:] American Society for Testing Materials, *Annual Book of Standards*, Philadelphia, PA, 1975, p. 448.
- [11] ASTM Standard B689, [in:] American Society for Testing Materials, *Annual Book of Standards*, Philadelphia, PA, 1984, p. 562.
- [12] Atik M., Aegerter M.A., *Corrosion resistant sol-gel ZrO₂ coatings on stainless steel*, Journal of Non-Crystalline Solids, 1992, 147, 813.
- [13] Atik M., De Lima Neto P., Aegerter M.A., Avaca L.A., *Sol-gel TiO₂-SiO₂ films as protective coatings against corrosion of 316L stainless steel in H₂SO₄ solutions*, Journal of Applied Electrochemistry, 1995, 25, 142.
- [14] Atik M., De Lima Neto P., Avaca L.A., Aegerter M.A., *Sol-gel thin films for corrosion protection*, Ceramic International, 1995, 6, 403.
- [15] Atik M., De Lima Neto P., Avaca L.A., Aegerter M.A., Zarzycki J., *Protection of 316L stainless steel against corrosion by SiO₂ coatings*, Journal of Materials Science Letters, 1994, 15, 1081.
- [16] Atik M., Messaddeq S.H., Luna F.P., Aegerter M.A., *Zirconia sol-gel coatings deposited on 304 and 316L stainless steel for chemical protection in acid media*, Journal of Materials Science Letters, 1996, 23, 2051.
- [17] Atik M., R'kha C., De Lima Neto P., Avaca L.A., Aegerter M.A., Zarzycki J., *Protection of 316L stainless steel by zirconia sol-gel coatings in 15% H₂SO₄ solutions*, Journal of Materials Science Letters, 1995, 3, 178.

- [18] Atik M., Zarzycki J., *Protective TiO₂-SiO₂ coatings on stainless steel sheets prepared by dip-coating*, Journal of Materials Science Letters, 1994, 17, 1301.
- [19] Bala H., *Chemia materiałów*, Wydawnictwo Wydziału Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2001.
- [20] Bapna M.S., Lautenschlager E.P., Moser J.B., *The influences of electrical potential and surface finish on the fatigue life of surgical implant materials*, Journal of Biomedical Materials Research, 1975, 9, 611.
- [21] Baron J., Freeman G.B., Głuszek J., Kubicki J., Masalski J., *Vlijanje ionov CrO₄²⁻, MoO₄²⁻ i WO₄²⁻ na sastav pasivnih plenok na ferritnoj nerzavejuscej stali*, Zashchita Metallov, 1987, 1, 82.
- [22] Baron J., Głuszek J., Kubicki J., Masalski J., *Modificirovanie poverkhnostnykh zascitnykh plenok na nerzaveiuskikh staliach*, Cetvertaja Mezhdunarodnaja Naucnotechniceskaja Konferencija po Probleme SEV, Warna, Bułgaria, 1985, 171.
- [23] Barycka I., Głuszek J., Kowalski Z., Martan J., Masalski J., Zdanowski J., *Ocena szczelności i odporności na korozję twardych warstw*, Elektronika, 1994, 2, 11.
- [24] Battiston G.A., Gerbasi R., Porchia M., Marigo A., *Influence of substrate on structural properties of TiO₂ thin films obtained via MOCVD*, Thin Solid Films, 1994, 239, 186.
- [25] Beaunier L., Epelboin I., Lestrade J.C., Takenouti H., *Electrochemical and scanning electron microscopic study of iron coated by paint*, Surface Technology, 1976, 4, 237.
- [26] Berghaus B., German Patent, DRP, 1932, 668639.
- [27] Biswas R.G., Sanders R.D., *The effects of a CeO₂ coating on the corrosion parameters of type 304 stainless steel*, Journal of Materials Engineering and Performance, 1998, 6, 727.
- [28] Biswas R.G., Woodhead J.L., Bhattacharaya A.K., *Corrosion studies of inorganic sol-gel alumina coatings on 316 stainless steel*, Journal of Materials Science Letters, 1997, 16, 1628.
- [29] Black J., *Does corrosion matter?* The Journal of Bone and Joint Surgery [Br], 1988, 70-B, 517.
- [30] Bogusz W., Krok F., *Elektrolity stałe*, WNT, Warszawa, 1995.
- [31] Bohni H., Uhlig H.H., *Environmental factors affecting the critical pitting potential*, Journal of the Electrochemical Society, 1969, 116, 906.
- [32] Bombara G., Cavallini M., Dearnaley G., Goode P.D., Fratesi R., *The effect of ion implantation on the resistance of 316L stainless steel to crevice corrosion*, Surface Technology, 1983, 1, 21.
- [33] Boukamp B.A., *Equivalent circuit version 4.51*, the Netherlands, University of Twente, 1993.
- [34] Brinker C.J., Hurd A.J., Word K.J., *Fundamentals of sol-gel thin film formation*, [in:] *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, L.L. Hench, R.O. Ulrich, eds., John Wiley and Sons, New York, 1988, 223.
- [35] Brinker C.J., Scherer G.W., Roth E.P., *Sol-gel-glass. II: Physical and structural evolution during constant heating rate experiments*, Journal of Non-Crystalline Solids, 1985, 72, 345.
- [36] Brinker C.J., Scherer G.W., *Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, San Diego, 1990.
- [37] Buchanan R.A., Rigneg E.D. Jr., Williams J.M., *Ion implantation of surgical Ti-6Al-4V for improved resistance to wear-accelerated corrosion*, Journal of Biomedical Materials Research, 1987, 21, 355.
- [38] Burakowski T., *Materiały Konf. Naukowo-Technicznej nt. Techniki wytwarzania warstw powierzchniowych metali*, Rzeszów, 1988, 5.
- [39] Burakowski T., *Pojęcie „powierzchni” w inżynierii powierzchni*, Mat. II Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej, Kule, 1993, 7.
- [40] Burakowski T., Wierzchoń T., *Inżynieria powierzchni metali*, WNT, Warszawa, 1995.
- [41] Buriakov A.F., Komarov F.F., Kumakhov M.A., Temkin M.M., *Tablicy parametrov prostranstviennogo raspriedielienija ionnoimplantirovannykh primiesiej*, BGU, Mińsk, 1980.
- [42] Cahoon J.R., Bandy R., *Auger electron spectroscopic studies on oxide films of some austenitic stainless steels*, Corrosion, 1982, 38, 299.

- [43] Cahoon J.R., Bandyopadya R., Tennesse L., *The concept of protection potential applied to the corrosion of metallic orthopaedic implants*, Journal of Biomedical Materials Research, 1975, 3, 259.
- [44] Cahoon J.R., Holte R.N., *Corrosion fatigue of surgical stainless steel in synthetic physiological solution*, Journal of Biomedical Materials Research, 1981, 15, 137.
- [45] Cairncross R.A., Francis L.F., Scriven L.E., *Competing drying and reaction mechanisms in the formation of sol-to-gel films*, Fibres and Spheres, Drying Technology Journal, 1992, 10, 893.
- [46] Callister W.D., *Materials Science and Engineering*, J. Eiley and Sons, Inc., New York, 1994.
- [47] Cartledge G.H., Recent studies of the action of inorganic inhibitors. Corrosion, 1962, 18, 316.
- [48] Celis J.P., Drees D., Huq M.Z., Wu P.Q., De Bonte M., *Hybrid processes – a versatile technique to match process requirements and coating needs*, Surface and Coatings Technology, 1999, 113, 165.
- [49] Celis J.P., Drees D., Maesen E., Roos J.R., *Quantitative determination of through-coating porosity of thin ceramic physically vapour-deposited coating*, Thin Solid Films, 1993, 224, 58.
- [50] Chabica M.E., Williamson D.L., Wei R., Wilbur P.J., *Microstructure and corrosion of nitrogen implanted AISI 304 stainless steel*, Surface and Coatings Technology, 1992, 51, 24.
- [51] Chang D., Choh Y., Hsieh W., Lin P., Tseng T., *The role of drying control chemical additives on the preparation of sol-gel derived PLZT thin films*, Journal of Material Science, 1993, 28, 6691.
- [52] Chazalviel J.N., *Surface methoxylation as the key factor for the good performance on N-Si methanol photoelectrochemical cells*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 1987, 233, 37.
- [53] Chyou S.D., Shih H.C., Chen T.T., *On the corrosion characterization of titanium nitride in sulfuric acid solution*, Corrosion Science, 1993, 35, 337.
- [54] Clayton C.R., *Modification of metallic corrosion by ion implantation*, Nuclear Instruments and Methods, 1981, 182/183, 865.
- [55] Clayton C.R., Wang Y.F., Hubler G.K., [in:] *Passivity of Metals and Semiconductors*, ed. Froment, Elsevier, Amsterdam, 1983, 305.
- [56] Croll S.G., *Internal strain in solvent-cast coatings*, Journal of Coatings Technology, 1979, 51, 64.
- [57] Da Cunha Belo M., Rondot B., Pons F., le Hericy J., Langeron J.P., *Study by Auger spectrometry and cathodic reduction of passive films formed on ferritic stainless steels*, Journal of the Electrochemical Society, 1977, 124, 131.
- [58] Darowicki K., Krakowiak S., *Prawdopodobieństwo korozji wżerowej*, Mat. V Ogólnopolskiej Konferencji Korozja '96, Gdańsk, 1996, 1, 101.
- [59] De Damborenea J., Pellegrini N., De Sanctis O., Duran A., *Electrochemical behaviour of SiO₂ sol-gel coatings on stainless steel*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1995, 4, 239.
- [60] De Levie R., *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, ed. P. Delahay, C.W. Tobias, Interscience, New York, 6, 1967.
- [61] De Sanctis O., Gomez L., Pellegrini N., Parodic C., Marajofsky A., Duran A., *Protective glass coatings on metallic substrates*, Journal of Non-Crystalline Solids, 1990, 121, 338.
- [62] Di Maggio R., Ferdizzi L., Rossi S., Scardi P., *Dry and wet corrosion behaviour of AISI 304 stainless steel coated by sol-gel ZrO₂-CeO₂ films*, Thin Solid Films, 1996, 286, 127.
- [63] Dobbs H.S., *Fracture of titanium orthopaedic implants*, Journal of Materials Sciences, 1982, 17, 2398.
- [64] *Encyklopedia Techniki. Chemia*, WNT, Warszawa, 1993.
- [65] Erdemir A., Carter W.B., Hochman R.F., Meletis E.I., *Study of the corrosion behaviour of TiN films*, Materials Science and Engineering, 1984, 69, 89.
- [66] Evans A.G., Drory M.D., Hu M.S., *The cracking and decohesion of thin films*, Journal of Materials Research, 1988, 3, 1043.
- [67] Fontana M.G., Greene N.D., *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill Book Company, 1978.
- [68] Francis L.F., *Sol-gel methods for oxide coatings*, Materials and Manufacturing Processes, 1997, 6, 963.

- [69] Frenck H.J., Kulisch W., Kuhr M., Kassing R., *Deposition of TiO₂ thin films by plasma-enhanced decomposition of tetraizopropyltitanate*, Thin Solid Films, 1991, 2, 327.
- [70] Funke W., *Critical assessment of electrical impedance spectroscopy for the evaluation of corrosion protective properties of organic coatings*, [in:] *Surface Engineering*. Vol. 1. *Fundamentals of Coatings*, P.K. Data and J.S. Gray (eds), 1993, p. 180.
- [71] Furman P., Głuszek J., Masalski J., *Struktura i własności elektrochemiczne warstwy TiO₂ otrzymanej metodą MOCVD*, Mat. III Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej, Częstochowa-Kule, 1996, 229.
- [72] Furman P., Głuszek J., Masalski J., *Titanium dioxide film obtained using the MOCVD method on 316L steel*, Journal of Materials Science Letters, 1997, 16, 471.
- [73] Furman P., Głuszek J., Masalski J., *Warstwa TiO₂ otrzymana metodą plazmowego osadzania w próżni z użyciem tetraizopropylotytanu*, Mat. XIII Krajowej Konferencji Naukowo-Technicznej z cyklu *Nauka i praktyka w walce z korozją*, Kokotek k/Lublińca, 1995, 164.
- [74] Gabrielli C., Huet F., Kedam M., Oltra R., *Review of the probabilistic aspects of localized corrosion*, Corrosion, 1990, 4, 266.
- [75] Gabrielli C., *Identification of electrochemical processes by frequency response analysis*, Solartron, Tech. Rep. 004, 1984.
- [76] Garino T.J., *The cracking of sol-gel films during drying*, Material Research Society Symposium Proceedings, 1990, 180, 497.
- [77] Gjerdet N.R., *Galvanic cells including cobalt-chromium alloys*, Acta Odontologica Scandinavica, 1980, 38, 273.
- [78] Głuszek J., Jędrkowiak J., Kubicki J., Martan J., Masalski J., Bogomolov D.E., Gordeckij A.G., *Vlijanie innoj implantacji na elektrochimiceskie charakteristiki nerzavejusej stali*, Zashchita Metallov, 1991, 2, 269.
- [79] Głuszek J., Jędrkowiak J., Kubicki J., Masalski J., *Badanie wpływu implantacji jonów Al na korozyjne właściwości stali 00H18M2Nb*, Mat. II Krajowej Konf. Korozyjnej Korozja'87, Kraków, 1986.
- [80] Głuszek J., Jędrkowiak J., Markowski J., Masalski J., *Galvanic couples of 316L steel with Ti and ion plated Ti and TiN coating in Ringer's solution*, Biomaterials, 1990, 5, 330.
- [81] Głuszek J., Jędrkowiak J., Markowski J., Masalski J., *Improvement of corrosion resistance of stainless steel type 316L by means of coating with Ti films using the ion plating method*, Corrosion Week, Budapest, Hungary, Lec. 2, 1988, 451.
- [82] Głuszek J., Jędrkowiak J., Martan J., Masalski J., *Wpływ implantacji jonów boru na odporność korozyjną ferrytycznej stali nierdzewnej OH13*, Ochrona przed Korozją, 1987, 12, 277.
- [83] Głuszek J., Jędrkowiak J., Masalski J., Popytak W., *Ti and TiN coatings on 316L surgical steel*, [in:] *Surface Engineering Practice Processes*, Fundamentals and Application in Corrosion and Wear, eds. K.N. Strafford, P.K. Datta, J.S. Gray, New York, Ellis Horwood, 1990, 233.
- [84] Głuszek J., Jędrkowiak J., Masalski J., Prajzner A., Rączka K., *Podwyższenie odporności korozyjnej stali chirurgicznej za pomocą platerowania jonowego*, Ochrona przed Korozją, 1988, 12, 300.
- [85] Głuszek J., Jędrkowiak J., Masalski J., Prajzner A., Szpil J., *Zachowanie stali 00H17N14M2 z pokryciem kompozytowym tytan-azotek tytanu w warunkach naprężeń ścinających w roztworze Ringera*, Mat. III Konferencji Korozyjnej Korozja 90, Wrocław, 1990, T. 2, 287.
- [86] Głuszek J., Jędrkowiak J., Masalski J., Rączka K., *Porównawcze badania elektrochemiczne wkretów kostnych krajowych (Baildon) i importowanych (Osteo) w fabrycznym stanie wykończenia powierzchni*, Mat. III Konferencji Korozyjnej Korozja 90, Wrocław, 1990, T. 2, 281.
- [87] Głuszek J., Jędrkowiak J., Masalski J., *Trwałość warstw pasywnych na stali OH13 w roztworze NaCl*, Ochrona przed Korozją, 1987, 8, 185.
- [88] Głuszek J., Jędrkowiak J., Masalski J., *Wpływ wstępnej obróbki stali ferrytycznej za pomocą inhibitora anodowego na jej odporność korozyjną w środowisku chlorkowym*, Prace Naukowe ITNiM PWr., 1987, Nr 33, Konferencje 17, 173.

- [89] Głuszek J., Jędrkowiak J., Masalski J., Zdanowski J., *Effect of stresses on behaviour of a titanium and titanium nitride ion plated 316L stainless steel in Ringer's solution*, Proc. 11th International Corrosion Congress, Florence, Italy, 1990, 5, 91.
- [90] Głuszek J., Masalski J., Furman P., Nitsch K., *Structural and electrochemical examination of PACVD TiO₂ films in Ringer's solution*, Biomaterials, 1997, 18, 789.
- [91] Głuszek J., Masalski J., Furman P., *Warstwa dwutlenku tytanu jako zabezpieczenie stali nierdzewnej przed korozją*, Mat. V Ogólnopolskiej Konferencji Korozja 96, Gdańsk, 1996, T. 3, 789.
- [92] Głuszek J., Masalski J., *Galvanic coupling of 316L steel with titanium, niobium and tantalum in Ringer's solution*, British Corrosion Journal, 1992, 2, 135.
- [93] Głuszek J., Masalski J., Markowski J., *Korozyjne zachowanie zmęczeniowe stali 00H17N14M2 z pokryciem tytan-azotek tytanu w roztworze Ringera*, Mat. III Konferencji Korozyjnej Korozja 90, Wrocław, 1990, T. 2, 273.
- [94] Głuszek J., Masalski J., Orlicki R., *Impedancyjne i zmęczeniowe badania korozyjne nowych krajowych i zagranicznych stali i stopów stomatologicznych w roztworze sztucznej śliny*, Ochrona przed Korozją, 1992, 10, 223.
- [95] Głuszek J., Masalski J., Orlicki R., *Zachowanie korozyjne nowych krajowych i zagranicznych stali i stopów stomatologicznych w roztworze sztucznej śliny*, Ochrona przed Korozją, 1991, 9, 202.
- [96] Głuszek J., Masalski J., Popytak W., Zdanowski J., *Korozyjne zachowanie się kompozytu TiN/Ti na stali typu 316L w roztworze Ringera w warunkach tarcia*, Mat. III Konferencji Korozyjnej Korozja 90, Wrocław, 1990, T. 2, 267.
- [97] Głuszek J., Masalski J., Prajzner A., Markowski J., Dudziński W., *Struktura i właściwości powłok jednowarstwowych TiO₂ i ZrN oraz dwuwarstwowych TiO₂-ZrN na stali 2H13*, Inżynieria Materiałowa, 1999, 5, 325.
- [98] Głuszek J., Masalski J., Sikora D., *Korozyjne zachowanie stali 316L w warunkach infekcji i normalnego gojenia ranym*, Mat. IV Krajowej Konferencji Korozyjnej, Warszawa, 1993, 121.
- [99] Głuszek J., Masalski J., *The influence of variation in pH of Ringer's solution on corrosion behaviour surgical steel*, The 10th European Corrosion Congress, Barcelona, ed. J.M. Costa, A.D. Mercer, Vol. 2, London, 1993, 1289.
- [100] Głuszek J., *Metody nanoszenia powłok CVD i PVD. Stan i perspektywy ich zastosowań w ochronie przed korozją*, Ochrona przed Korozją, 1990, 5, 97.
- [101] Głuszek J., Nitsch K., *The correlation between the properties of the passive film on 304L steel and its susceptibility to SCC in chloride media*, Corrosion Science, 1982, 22, 1067.
- [102] Głuszek J., Oleszkiewicz W., Zdanowski J., *Platerowanie jonowe jako metoda ochrony materiałów przed korozją*, Ochrona przed Korozją, 1988, 7, 180.
- [103] Głuszek J., *Rola warstwy w korozji naprężeniowej stali nierdzewnych 18-10 w gorących roztworach chlorkowych* (praca habilitacyjna), Politechnika Wrocławska, 1981.
- [104] Głuszek J., *Tlenkowe powłoki ochronne otrzymywane metodą sol-gel*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1998.
- [105] Głuszek J., Zabrzęski J., Masalski J., Dudziński W., Kozłowski J., *Improvement of adhesion of the Al₂O₃ layers to the 316L surgery steel substrate*, Proc. of the Eleventh International Conference on Surface Modification Technologies, Eds. Sudarshan, Paris, France, 1997, 167.
- [106] Głuszek J., Zabrzęski J., Masalski J., Głuszek P., *Polepszenie odporności na korozję wżerową stali nierdzewnej za pomocą powłoki SiO₂ otrzymanej metodą zol-żel*, Mat. Ogólnopolskiego Sympozjum Naukowo-Technicznego, Poraj, 1996, 85.
- [107] Głuszek J., Zabrzęski J., Masalski J., Nitsch K., *Własności elektrochemiczne powłok ceramicznych na bazie Al₂O₃ otrzymywanych z fazy ciekłej*, Problemy Eksploatacji, 1996, 4, 65.

- [108] Głuszek J., Zabrzęski J., Masalski J., *Polepszenie odporności korozyjnej stali nierdzewnej 00H17N14M2 za pomocą powłoki TiO_2 otrzymanej metodą sol-gel*, Mat. II Kongresu Technologii Chemicznej, Wrocław, 1997, T. 3, 1344.
- [109] Głuszek J., Zabrzęski J., Masalski J., Sikorska-Sobiegraj E., *Polepszenie żaroodporności stali stopowych za pomocą Al_2O_3* , Mat. XXVI Krajowej Konferencji Naukowo-Technicznej z cyklu *Nauka i praktyka w walce z korozją*, Ustroń, 1997, 159.
- [110] Głuszek J., Zabrzęski J., Masalski J., *Wpływ powłoki ZrO_2 na stali na jej zachowanie elektrochemiczne w roztworze H_2SO_4* , Mat. II Kongresu Technologii Chemicznej, Wrocław, 1997, T. 3, 1340.
- [111] Griffin C.D., Buchanan R.A., Lemons J.E., *In vitro electrochemical corrosion study of coupled surgical implant materials*, Journal of Biomedical Materials Research, 1983, 17, 489.
- [112] Griss P., Heimke G., *Biocompatibility of high density alumina in orthopedic surgery*, [in:] *Biocompatibility of Clinical Implant Materials*, Vol. 1, ed. D.W. Williams, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 181.
- [113] Guglielmi M., *Sol-gel coating on metals*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1997, 8, 443.
- [114] Hayashi S., Hirai T., *Chemical vapour deposition of rutile films*, Journal of Crystal Growth, 1976, 36, 157.
- [115] Hench L.L., West K., *The sol-gel process*, Chemical Reviews, 1990, 1, 33.
- [116] Hirschfeld M.K., Pfohl C., Rie K.-T., Schultze J.W., *Corrosion properties of titanium based hard coating on steel*, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 1998, 9, 484.
- [117] Hirvonen J.K., *Ion Implantation*, Academic Press, New York, 1980.
- [118] Hoar T.P., *Corrosion-resistant materials*, Journal of the Electrochemical Society, 1970, 17C, 117.
- [119] Hocking M.G., *Production of Corrosion and Wear Resistant Coatings*, Surface Engineering. Vol. II: *Engineering Application*, ed. P.K. Datta and J.S. Gray, Royal Society of Chemistry, 1993.
- [120] Hocking M.G., Vasantasree V.V., Sidky P.S., *Metallic and Ceramic Coatings-Production, High Temperature Properties and Application*, Longman (UK) and J. Wiley (USA), 1989.
- [121] Holstein W.L., *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 1992, 24, 111.
- [122] Hughes A.N., Jordan B.A., Orman S., *The corrosion fatigue properties of surgical implant materials*, Engineering in Medicine, 1978, 7, 135.
- [123] Ilichev L.L., Kushnarenko W.M., Pismeniuk S.P., Ukhanov W.S., *Zashchitnye svoistva pokrytii iz nitrida titana w serovodorodsoderzha shchikh sriedakh*, Zashchita Metallov, 1983, 5, 811.
- [124] Ingo G.M., Giorgi L., Zaccetti N., Azzetti N., *Electrochemical and XPS studies on lacquer-low tinplated steel adhesion*, Corrosion Science, 1992, 33, 361.
- [125] Intarasiri S., Yu L.D., Chudoba T., Reuther H., Rammelt U., Richter E., *Hardness, tribological behaviour and corrosion performance at the very near surface of nitrogen ion-implanted X5CrNi18.10 steel*, Surface and Coatings Technology, 1998, 3, 305.
- [126] Jędrkowiak J., Martan J., Masalski J., Bogomolov D., *Influence of Ar, Al and N ion implantation on the surface properties of 00H18M2Nb steel*, Physica Status Solidi (A), 1989, 112, 357–360.
- [127] Johnson W.S., Gibbson I.F., *Projected Range Statistics in Semiconductors*, Wiley, New York, 1975.
- [128] Jones R.L., Wing S.S., Syrett B.C., *Stress corrosion cracking and corrosion fatigue of some surgical implant materials in a physiological saline environment*, Corrosion, 1978, 34, 226.
- [129] Jonscher A.K., *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectric Press, London, 1983.
- [130] Kaesche H., *Die Korrosion der Metalle*, Springer-Verlag, Berlin, 1979.
- [131] Karimi A., *Cavitation erosion of austenitic stainless steel and effect of boron and nitrogen ion implantation*, Acta Metallurgica, 1989, 4, 1079.
- [132] Keddie J.L., Braun P.V., Giannelis E.P., *Interrelationship between densification, crystallization and chemical evolution in sol-gel titania thin films*, Journal of American Ceramic Society, 1994, 77, 1592.

- [133] Keddie J.L., Giannelis E.P., *Effect of heating rate on the sintering of titanium dioxide thin films: Competition between densification and crystallization*, Journal of American Ceramic Society, 1991, 74, 2669.
- [134] Kelly J.J., Notten P.H.L., *Surface charging effect during photoanodic dissolution of n-GaAs electrodes*, Journal of the Electrochemical Society, 1983, 130, 2452.
- [135] Kim H.J., Carter W.B., Hochman R.F., Meletis E.I., *Corrosion behaviour of surface films on boron-implanted high purity iron and stainless steels*, Materials Science and Engineering, 1985, 2, 297.
- [136] Kluge A., Langguth K., Ochsner R., Kobs K., Ryssel H., *Examination of wear, hardness and friction of nitrogen-, boron-, carbon-, silver-, lead- and tin-implanted steels with different chromium contents*, Materials Science and Engineering A – Structural Materials Properties, 1989, A115, 261.
- [137] Kobayashi M., Doi Y., *TiN and TiC coating on cemented carbides by ion plating*, Thin Solid Films, 1978, 54, 67.
- [138] Kolotykin Ja.M., Kniazheva V.M., *Proc. 4th International Symposium on Passivity*, Electrochemical Society, Inc., Princeton, New Jersey, 1978, 678.
- [139] Korhonen A.S., *Corrosion of thin hard PVD coating*, Vacuum, 1994, 45, 1031.
- [140] Kula P., *Inżynieria warstwy wierzchniej*, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź, 2000.
- [141] Kurtz S.R., Gordon R.G., *Chemical vapour deposition of doped TiO₂ thin films*, Thin Solid Films, 1987, 147, 167.
- [142] Lee W.G., Woo S.I., Kim J.Ch., Choi S.H., Oh K.H., *Preparation and properties of amorphous TiO₂ thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition*, Thin Solid Films, 1994, 237, 105.
- [143] Lemons J.E., Niemann K.M.W., Weiss A.B., *Biocompatibility studies on surgical grade titanium, cobalt and iron base alloys*, Journal of Biomedical Materials Research, 1976, 10, 549.
- [144] Leoni M., Scardi P., Rossi S., Fedrizzi L., Massiani Y., *(Ti,Cr)N and Ti/TiN PVD coatings on 304 stainless steel substrates: texture and residual stress*, Thin Solid Films, 1999, 2, 263.
- [145] Lev O., Bharathi Wu.S., Glezer V., Modestov A., Gun J., Rabinovich L., Sampath S., *Sol-gel materials in electrochemistry*, Chem. Mater., 1997, 9, 2354.
- [146] Lindhard J., Scharff M., Schiott H.E., *Range concepts and heavy ion ranges*, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., 1963, 14, 33.
- [147] Livage J., Henry M., Sanchez C., *Sol-gel chemistry of transition metal oxides*, Progress in Solid State Chemistry, 1988, 18, 259.
- [148] Lizandier M.F., Lanza E., Sebaoun A., Giroud A., Guiraldenq P., *Characterization of porosity of ceramic coating assigned to application in seawater with the evolution of their electrochemical behaviour under friction*, Wear, 1992, 153, 387.
- [149] Lucas L.C., Buchanan R.A., Lemons J.E., *Investigations on the galvanic corrosion of multialloy total hip prostheses*, Journal of Biomedical Materials Research, 1981, 15, 731.
- [150] Lumsden J.B., Szklarska-Śmiałowska Z., Staehle R.W., *Properties of films formed on iron exposed to inhibitive solutions*, Corrosion, 1978, 34, 169.
- [151] Macdonald D.D., *Some advantages and pitfalls of electrochemical impedance spectroscopy*, Corrosion, 1990, 3, 229.
- [152] Macdonald J.R., *Impedance Spectroscopy*, John Wiley and Sons, New York, 1987.
- [153] Makaida M., Osato A., Watanabe A., Imai Y., Kameyama T., *Densification of Ta₂O₅ film prepared by KrF excimer paser CVD*, Thin Solid Films, 1993, 232, 180.
- [154] Mansfeld F., *Analysis and interpretation of EIS data for metals and alloys*, Technical Report 26, Schlumberger, Farnborough UK, 1993.
- [155] Mansfeld F., Kendig M.W., Tsai S., *Evaluation of corrosion behavior of coated metals with ac impedance measurements*, Corrosion, 1982, 38, 478.
- [156] Marciniak J., *Biomateriały w chirurgii kostnej*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1992.

- [157] Masalski J., *Elektrochemiczne zachowanie wybranych biomateriałów w sztucznej ślinie*, Protetyka Stomatologiczna, 2000, 2, 110.
- [158] Masalski J., Głuszek J., Furman P., Nitsch K., *Application of EIS for investigation of TiO₂ coatings obtained by the CVD method*, Proc. of the Polish-Japanese Symposium, Zakopane, 1997, 325.
- [159] Masalski J., Głuszek J., Furman P., Prajzner A., *Podwyższenie odporności korozyjnej stali za pomocą tlenku tytanu naniesionego metodą PACVD*, Mat. XXI Krajowej Konferencji z cyklu Nauka i praktyka w walce z korozją, Kule k/Wąsosz, 1994, 96.
- [160] Masalski J., Głuszek J., Furman P., Prajzner A., *Struktura i zachowanie elektrochemiczne warstw TiO₂ na stali chromowo-niklowo-molibdenowej otrzymanych metodą PACVD*, Elektronika, 1995, 6, 19.
- [161] Masalski J., Głuszek J., Furman P., *Titanium dioxide film obtained using the PACVD method on 316L steel*, Journal of Materials Science Letters, 1995, 8, 587.
- [162] Masalski J., Głuszek J., Kubicki J., Jędrkowiak J., *Badanie odporności na korozję wżerową stali modyfikowanych w roztworach zawierających kationy metali*, Prace Naukowe ITNiNM PWr., 1985, Nr 27, Konferencje 12, 43.
- [163] Masalski J., Głuszek J., Polewiak K., *Badania in vitro korozji galwanicznej biomateriałów w roztworze Ringera*, Mat. Krajowej Konf. Nauk.-Tech. z cyklu Nauka i praktyka w walce z korozją, Kule/Częstochowa, Kontraktor, 1998, 49.
- [164] Masalski J., Głuszek J., Polewiak K., *Korozja galwaniczna biomateriałów w roztworze sztucznej śliny*, Prace Naukowe ITNiNM PWr., 1998, Nr 46, Konferencje 27, 176.
- [165] Masalski J., Głuszek J., *Spektroskopia impedancyjna jako narzędzie badania pasywacji stopów medycznych*, Ochrona przed Korozją, 1999, 42, 218.
- [166] Masalski J., Głuszek J., Zabrzęski J., Nitsch K., Głuszek P., *Improvement in corrosion resistance of the 316L stainless steel by means of Al₂O₃ coatings deposited by the sol-gel method*, Thin Solid Films, 1999, 1-2, 186.
- [167] Masalski J., Głuszek J., Zabrzęski J., *Ocena właściwości ochronnych powłok tlenkowych otrzymanych metodą sol-gel za pomocą spektroskopii impedancyjnej*, Ochrona przed Korozją, 1999, 42, 382.
- [168] Masalski J., Głuszek J., Zabrzęski J., *Warstwy Al₂O₃ otrzymane metodą zol-żel na stali 316L*, Mat. V Ogólnopolskiej Konferencji Korozja 96, Gdańsk, 1996, T. 3, 795.
- [169] Masalski J., *Implantacja jonowa jako metoda podwyższania odporności korozyjnej żelaza w środowisku wodnym*, Ochrona przed Korozją, 1993, 8, 181.
- [170] Masalski J., *Ku głębszemu poznaniu procesów korozyjnych – według N. Sato*, Prace Naukowe ITNiNM PWr., 1994, Nr 41, Konferencje 23, 118 p.
- [171] Masalski J., *Ochrona stali przed korozją elektrochemiczną za pomocą warstw TiO₂*, Raport IT-NiNM Politechniki Wrocławskiej, 1998, 34.
- [172] Masalski J., *Przyczyny rozbieżności wyników badań elektrochemicznych stało- i zmiennoprądowych uzyskiwanych dla stali 316L pokrytej powłoką TiO₂*, Ochrona przed korozją, 2002, 11A, 41.
- [173] Matthes B., Broszeit E., Aromaa J., Ronkainen H., Hannula S.-P., Leyland A., Matthews A., *Corrosion performance of some titanium-based hard coatings*, Surface and Coating Technology, 1991, 49, 489.
- [174] Matthews A., Leyland A., Dorn B., Stevenson P.R., Bin-Sudin M., Rebholz C., Voevodin A., Schneider J., *Plasma-based surface engineering processes for wear and corrosion protection*, Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surface and Films, 1995, 13, 1202.
- [175] Mattox D.M., *Deposition Technologies for Films and Coatings*, ed. Bynshaw R.F., Noyes, 1982, Chapter 6.
- [176] Mezger P.R., Creugers N.H.J., *Titanium nitride coatings in clinical dentistry*, Journal of Dentistry, 1992, 20, 342.

- [177] Michalski A.J., *Fizykochemiczne podstawy otrzymywania powłok z fazy gazowej*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2000.
- [178] Michalski J., *Tworzenie się warstw powierzchniowych azotku i węgla tytanu w procesach krystalizacji z fazy gazowej w atmosferach chlorkowych*, IMP, Warszawa, 2001.
- [179] Michalski J., Wierzchoń T., Karpiński T., *Urządzenie do wytwarzania dyfuzyjnych warstw powierzchniowych*, patent PRL nr 147 600, C23C.
- [180] Mikhailovskii Yu.N., Leonov V.V., Tomashov N.D., *Korrozia Metallov i Splavov*, British Lending Library Translation, 1965, 202.
- [181] Miszczyk A., Darowicki K., *Use of impedance spectroscopy to evaluate the durability of protective coatings after thermal shock*, Corrosion Science, 1998, 4–5, 663.
- [182] Molarius J.M., Korhonen A.S., Harju E., Lappalainen R., *Comparison of cutting performance of ion-plated NbN, ZrN, TiN and (Ti, Al)N coatings*, Surface and Coatings Technology, 1987, 33, 117.
- [183] Morosanu C.E., *Thin Films by Chemical Vapour Deposition*, Elsevier, Amsterdam–Oxford–New York–Tokyo, 1990.
- [184] Mueller H.S., Greener E.H., *Polarization studies of surgical materials in Ringer's solution*, Journal of Biomedical Materials Research, 1970, 4, 29.
- [185] Murray J.N., *Electrochemical test methods for evaluating organic coatings on metals: an update. Part III: Multiple test parameter measurements*, Progress in Organic Coatings, 1997, 31, 375.
- [186] Nadir A.A., *Ion Plating Technology: Developments and Application*, Chichester. John Wiley and Sons, 1987.
- [187] Nazeri A., Trzaskoma-Paulette P.P., Bauer D., *Synthesis and properties of cerium and titanium oxide thin coatings for corrosion protection of 304 stainless steel*, Journal of Sol–Gel Science and Technology, 1997, 3, 317.
- [188] Nielsen K., *Corrosion of metallic implants*, British Corrosion Journal, 1987, 4, 272.
- [189] Nitsch K., *Zastosowanie spektroskopii impedancyjnej w badaniach materiałów elektronicznych*, (praca habilitacyjna) Politechnika Wrocławska, 1999.
- [190] Nogami G., Ogawa Y., *Electrochemical properties of polycrystalline TiO₂ electrodes prepared by anodic oxidation*, Journal of the Electrochemical Society, 1988, 12, 3008.
- [191] Noli F., Misaelides P., Spathis P., Pilakouta M., Baumann H., *Nuclear Instruments and Methods*, [in:] *Physical Research Section B*, 1992, B68, 1–4, 398.
- [192] Nowicki B., *Struktura geometryczna. Chropowatość i falistość powierzchni*, WNT, Warszawa, 1991.
- [193] Ogawa H., Omata H., Itoh I., Okada H., *Auger electron spectroscopic and electrochemical analysis of the effect of alloying elements on the passivation behaviour of stainless steels*, Corrosion, 1978, 34, 52.
- [194] Ohring M., *Materials Science of Thin Films*, Academic Press, San Diego, 2002.
- [195] Okamoto G., *Passive film of 18-8 stainless steel structure and its function*, Corrosion Science, 1973, 13, 471.
- [196] Ostling M., Nygren S., Petersson C.S., Norstrom H., Buchta R., Blom H.-O., Berg S., *Comparative study of the diffusion barrier properties of TiN and ZrN*, Thin Solid Films, 1986, 145, 81.
- [197] Pan J., Thierry D., Leygraf C., *Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application*, Electrochimica Acta, 1996, 7–8, 1143.
- [198] Park M.J., Leyland A., Matthews A., *Corrosion performance of layered coatings produced by physical vapour deposition*, Surface and Coatings Technology, 1990, 43, 481.
- [199] Parsons R., *Handbook of Electrochemical Constants*, Butterworths, London, 1959.
- [200] Patzand W., Flaming A., *The dependence of the porosity of ion-plated films on the process parameters*, Thin Solid Films, 1978, 51, 297.
- [201] Penttinen I.M., Korhonen A.S., Harju E., Turkia M.A., Forsen O., Ristolainen E.O., *Comparison of the corrosion resistance of TiN and (Ti, Al)N coatings*, Surface and Coatings Technology, 1992, 2, 161.

- [202] Pfohl C., Rie K.-T., Hirschfeld M.K., Schultze J.W., *Evaluation of the corrosion behaviour of wear-resistant PACVD coatings*, Surface and Coatings Technology, 1999, 1–3, 114.
- [203] Pierson H.O., *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD), Principles, Technology and Applications*, Noyes Publications, Westwood, New Jersey, 1992.
- [204] Pope E.J.A., Mackenzie J.D., *Sol-gel processing of silica. II. The role of the catalyst*, Journal of Non-Crystalline Solids, 1986, 1–2, 185.
- [205] Praca zbiorowa, *Poradnik galwanotechnika*, WNT, Warszawa, 1985.
- [206] Praca zbiorowa, *Procesy technologiczne w elektronice półprzewodnikowej*, WNT, Warszawa, 1980.
- [207] Pyun S., Yang T., Yoon Y., *Impedance analysis of plasma-enhanced chemical-vapour-deposited TiO₂ films in 0.1 M NaOH solution near the flat-band potential*, Journal of Alloys and Compounds, 1994, 205, 53.
- [208] Rao G.R., Lee E.H., Chin B.A., Mansur L.K., *Effects of simultaneous boron and nitrogen implantation on microhardness and fatigue properties of Fe-13Cr-15Ni alloys*, Metallurgical and Materials Transactions A – Physical Metallurgy and Materials Science, 1994, 1, 193.
- [209] Ratzel-Scheibe H.J., *Passivity of Metals and Semiconductors*, ed. M. Fromet, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1983, p. 731.
- [210] Raud S., Garem H., Naudon A., Villain J.P., Moine P., *Wear resistance improvement and structural modifications of B⁺-implanted austenitic stainless steel*, Materials Science and Engineering A – Structural Materials Properties, 1989, A115, 245.
- [211] Rees W.S., Jr (ed.), *CVD of Nonmetals*, Weinheim, New York, 1996.
- [212] Revie R.W., Greene N.D., *Comparision of the in vivo and in vitro corrosion of 18-8 stainless steel and titanium*, Journal of Biomedical Materials Research, 1969, 3, 464.
- [213] Rosiński W., *Implantacja jonów*, PWN, Warszawa, 1975.
- [214] Rossi S., Fedrizzi L., Leoni M., Scardi P., Massiani Y., *(Ti,Cr)N and Ti/TiN PVD coatings on 304 stainless steel substrates: wear-corrosion behaviour*, Thin Solid Films, 1999, 1–2, 161.
- [215] Rota A., Elsener B., Bohni H., *Electrochemical behaviour of TiN and TiC CVD coatings on steels*, Surface Engineering Practice. Processes, Fundamentals an Applications in Corrosion and Wear, eds. K.N. Strafford, P.K. Datta, J.S. Gray, New York, Ellis Horwood, 1990, 587.
- [216] Rozenfeld I.L., *Ingibitory korozji*, Izd. Chimija, Moskwa, 1971.
- [217] Rudenja S., Pan J., Odnewal Wallinder I., Leygraf C., Kulu P., *Passivation and anodic oxidation of duplex TiN coating on stainless steel*, Journal of the Electrochemical Society, 1999, 146, 4082.
- [218] Ryssel H., Ruge I., *Ionenimplantation*, B.G. Teubner, Stuttgart, 1978.
- [219] Sakashito M., Sato N., *Ion selectivity of precipitate films affecting passivation and corrosion of metals*, Corrosion, 1979, 35, 351.
- [220] Sakka S., Kamiya K., Makita K., Yamamoto Y., *Formation of sheet and coating films from alkoxide solution*, Journal of Non-Crystalline Solids, 1984, 63, 223.
- [221] Sanchez C., Livage J., Henry M., Babonneau F., *Chemical modification of alkoxide precursors*, Journal of Non-Crystalline Solids, 1988, 100, 65.
- [222] Schmidt H., *Multifunctional inorganic-organic composite sol-gel coatings for glass surfaces*, Journal of Non-Crystalline Solids, 1994, 178, 302.
- [223] Schmidt H., Wolter H., *Organically modified ceramics and their applications*, Journal of Non-Crystalline Solids, 1990, 121, 428.
- [224] Schwartz R.W., Voigt J.A., Buchheit C.D., Boyle T.J., *Densification and crystallization of zirconia thin films prepared by sol-gel processing*, Ceramic Transactions, 1994, 43, 145.
- [225] Sedriks A.J., *Corrosion of Stainless Steels*, John Wiley and Sons, New York, 1996.
- [226] Shalaby L.A., *Galvanic coupling of Ti with Cu and Al alloys in chloride media*, Corrosion Science, 1971, 11, 768.

- [227] Sharkeev Y.P., Gritsenko B.P., Fortuna S.V., Perry A.J., *Modification of metallic materials and hard coating using metal ion implantation*, Vacuum, 1999, 52, 247.
- [228] Shieu F.S., Cheng L.H., Shiao M.H., Lin S.H., *Effects of Ti interlayer on the microstructure of ion-plated TiN coating on AISI 304 stainless steel*, Thin Solid Films, 1997, 1–2, 138.
- [229] Shieu F.S., Cheng L.H., Sung Y.C., Huang J.H., Yu G.P., *Microstructure and coating properties of ion-plated TiN on type 304 stainless steel*, Thin Solid Films, 1998, 1–2, 125.
- [230] Shieu F.S., Sung Y.C., Cheng L.H., Huang J.H., Yu G.P., *Control of the corrosion resistance of TiN-coated AISI 304 stainless steel*, Corrosion Science, 1997, 5, 893.
- [231] Shreir L.L., *Corrosion*, Newnes-Butterworths, London, 1977.
- [232] Shrivastava S., Jain A., Singh C., *Sliding behaviour of boron ion-implanted 304 stainless steel*, Acta Metallurgica et Materialia, 1995, 1, 59.
- [233] Si Bum Kim, Si Kyung Choi, Soung Soon Chun, Kwang Ho Kim, *The effects of chlorine content on the properties of titanium carbonitride thin film deposited by plasma assisted chemical vapor deposition*, Journal of Vacuum Science and Technology A, 1991, 9, 2174.
- [234] Simoes M., Assis O.B.G., Avaca L.A., *Some properties of protective sol-gel glass coatings on sintered stainless steels*, Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 273, 159.
- [235] Smith P.P., Buchanan R.A., Roth J.R., Kamath S.G., *Enhanced pitting corrosion resistance of 304L stainless steel by plasma ion implantation*, Journal of Vacuum Science and Technology B, 1994, 2, 940.
- [236] Snarskij A., Dziedzic A., Licznarski B.W., *Zjawiska kinetyczne w ośrodkach niejednorodnych – od Maxwella do perkolacji*, Materiały Seminaryjne Komisji Inżynierii Materiałowej Oddziału PAN we Wrocławiu i Instytutu Technologii Elektronowej Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1994.
- [237] Sokołowska A., *Niekonwencjonalne środki syntezy materiałów*, PWN, Warszawa, 1991.
- [238] *Sol-gel processing of advanced materials*, ed. L. Klein, E. Pope, S. Sakka, J. Woolfrey, The American Ceramic Society (Ceramic Transactions, Volume 81), 1998.
- [239] Song S., Song W., Fang Z., *The improvement of passivity by ion implantation*, Corrosion Science, 1990, 31, 395.
- [240] Strafford K.N., *Comparison of the high temperature nitridation and oxidation behaviour of metals*, Corrosion Science, 1979, 19, 49.
- [241] *Struktura materii. Przewodnik encyklopedyczny*, PWN, Warszawa, 1980.
- [242] Sundararajan T., Kamachi M.U., Nair K.G.M., Subbiyan M., *Effect of nitrogen ion implantation of the corrosion resistance of titanium modified type 316L stainless steel in comparison with argon and oxygen ion implantation*, Trans. Tech. Publications. Materials Science Forum, 1999, 318–320, 553.
- [243] Sundararajan T., Kamachi M.U.K., Nair K.G.M., Rajeswari S., Sobbaiyan M., *Effect of nitrogen ion implantation on the localized corrosion behaviour of titanium modified type 316L stainless steel in simulated body fluid*, Journal of Materials Engineering and Performance, 1999, 2, 252.
- [244] Syrett B.C., Wing S.S., *Pitting resistance of new and conventional orthopaedic implant materials – Effect of metallurgical condition*, Corrosion, 1978, 34, 138.
- [245] Szalkowska E., Gluszek J., Masalski J., *Struktura i właściwości ochronne powłoki ZrO₂ otrzymanej metodą sol-żel*, Inżynieria Powierzchni, 2000, 1, 36.
- [246] Szklarska-Śmiałowska Z., *Pitting Corrosion of Metals*, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, 1986.
- [247] Takahashi Y., Matsuoka Y., *Dip-coating of TiO₂ films using a sol derived from Ti(O-*i*-Pr)₄-diethanolamine-H₂O-*i* PrOH system*, Journal of Materials Science, 1998, 23, 2259.
- [248] Teer D.G., Abu Zeid O.A., *Al-Zn coatings for the corrosion protection of steel*, Thin Solid Films, 1980, 72, 291.
- [249] Tomashov N.D., *Teoria korozji i ochrony metali*, PWN, Warszawa, 1962.

- [250] Tomashov N.D., Chernova G.P., Chigirinskaya L.A., Gorodetskii A.E., Zalautidinov R.Kh., Bogomolov D.B., *Formation of corrosion-resistant layers on stainless steel during ion implantation*, Proc. Corrosion Week, Budapest, 1988, 2, 819.
- [251] Tomashov N.D., Chernova G.P., *Tieoria korrozii i korozionnostoikie konstrukcionnyie splavy*, Metallurgia, Moskwa, 1986.
- [252] Tomashov N.D., *Titan i korozionnostoikie splavy na jego osnowie*, Metallurgia, Moskwa, 1985.
- [253] Trillat J.J., *Le bombardement ionique. Theories et applications*, CNRS, Paris, 1962.
- [254] Trzaskoma-Paulette P.P., Nazeri A., *Effects of sol-gel coatings on the localized corrosion behavior of 304 stainless steel*, Journal of the Electrochemical Society, 1997, 4, 1307.
- [255] *Uhlig's Corrosion Handbook*, ed. R.W. Revie, 2nd ed., J. Wiley and Sons, New York, 2000.
- [256] Uhlmann D.R., Teowee G., *Sol-gel science and technology: Current state and future prospects*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1998, 13, 153.
- [257] Uruchurtu J.C., Dawson J. L., *Noise analysis of pure aluminium under different pitting conditions*, Corrosion, 1987, 1, 19.
- [258] Van Stappen M., Stals L.M., Kerkhofs M., Quaeysaegens C., *State of the art for the industrial use of ceramic PVD coatings*, Surface and Coatings Technology, 1995, 74-75, 629.
- [259] Van Westing E.P.M., Ferrari G.M., De Witt J.H.W., *The determination of coating performance with impedance measurements. I. Coatings polymer properties*, Corrosion Science, 1993, 9, 1511.
- [260] Veprek S., *Plasma-induced and plasma-assisted chemical vapour deposition*, Thin Solid Films, 1985, 130, 135.
- [261] Walter G.W., *A critical review of d.c. electrochemical tests for painted metals*, Corrosion Science, 1986, 1, 39.
- [262] Walter G.W., *Application of impedance methods to study the effects of water uptake and chloride concentration on the degradation of paint films. I. Attached films*, Corrosion Science, 1991, 10, 1059.
- [263] Walters R.P., Wheeler N.S., Sartwell B.D., *The effects of surface modification on the stress corrosion cracking behavior of 316 stainless steel*, Corrosion, 1982, 8, 437.
- [264] Waterhouse R.B., Dutta M.K., *The fretting fatigue of titanium and some titanium alloys in a corrosive environment*, Wear, 1973, 25, 171.
- [265] Wells A.F., *Strukturalna chemia nieorganiczna*, WNT, Warszawa, 1993.
- [266] Weng D., Wang M., *Modification of corrosion resistance by single and multielement implantation into 304 stainless steel*, Elsevier, Materials Chemistry and Physics, 1998, 1-3, 338.
- [267] West J.M., *Basic Corrosion and Oxidation*, Ellis Horwood Publishers, Chichester, 1986.
- [268] Wiiala U.K., Penttinen I.M., Korhonen A.S., Aromaa J., Ristolainen E., *Improved corrosion resistance of physical vapour deposition coated TiN and ZrN*, Surface and Coatings Technology, 1990, 41, 191.
- [269] Williams L.M., Hess D.W., *Photoelectrochemical properties of plasma-deposited TiO₂ thin films*, Thin Solid Films, 1984, 1, 13.
- [270] Williams L.M., Hess D.W., *Structural properties of titanium dioxide films deposited in an RF glow discharge*, Journal of Vacuum Science and Technology A – Vacuum Surfaces and Films, 1983, 4, 1810.
- [271] Wisbey A., Gregson P.J., Tuke M., *Application of PVD TiN coating to Co-Cr-Mo based surgical implants*, Biomaterials, 1987, 8, 477.
- [272] Wojciechowska E., Orlicki R., Głuszek J., Masalski J., *Zastosowanie metody sol-gel w wykonawstwie laboratoryjnym protez zębowych licowanych napalaną porcelaną*, Mat. III Konferencji Biomateriały i Mechanika w Stomatologii, Ustroń, 1998, 254.
- [273] Yasumaru N., Tsuchida K., *Mechanical properties of type 304 austenitic stainless steel coated with titanium nitride after ion-nitriding*, Materials Transactions, JIM, 1993, 34, 696.
- [274] Ziegler J.F., *Ion Implantation, Science and Technology*, Academic Press, Orlando, 1984.

Improvement of corrosion resistance of some chosen steels by surface modification

Summary

Among the construction materials stainless steels distinguish for combine acceptable corrosion resistance with good mechanical properties. However, stainless steels exhibit pitting and crevice corrosion in some environments, e.g. in physiological solutions. Additions of nickel, chromium and molybdenum improve corrosion resistance of stainless steels. Such ennoblement, which can be denominated as voluminal or metallurgical modification, is expensive and decreases accessible resources of these valuable elements. New ways of improvement in corrosion resistance consist in surface modification of Cr-Ni-Mo stainless steels. Physicochemical base of thin film deposition by different methods has been given. Advantages and faults of methods have been presented. Surface modification of stainless steels by passivation in solutions containing chosen cations and anions, by PVD (physical vapour deposition) coatings using ion implantation and ion plating, by CVD (chemical vapour deposition) and sol-gel coatings have been presented. Electrochemical properties of coating/substrate systems have been investigated by ac and dc measurements in chosen aggressive solutions.

Spis rzeczy

1. Wprowadzenie	6
2. Modyfikacja powierzchni metalicznej poprzez zanurzenie w roztworze	9
2.1. Wpływ jonów typu Me_4^{2-} ($Me = Cr, Mo, W$) na skład warstewek pasywnych na ferry- tycznej stali nierdzewnej	9
2.2. Trwałość zmodyfikowanych warstw pasywnych na stali chromowej w roztworze chlorku sodowego	14
2.3. Odporność na korozję wżerową stali poddanych modyfikacji w roztworach zawierają- cych kationy Fe^{3+} , Cr^{3+} i Ni^{2+}	19
3. Modyfikacja powierzchni za pomocą fizycznego osadzania z fazy gazowej	24
3.1. Implantacja jonowa	24
3.1.1. Wpływ implantacji jonów boru do stali chromowej na jej odporność korozyjną ...	28
3.1.2. Wpływ implantacji jonów glinu, azotu i argonu do stali 00H18M2Nb na jej wła- ściwości powierzchniowe	33
3.2. Platerowanie jonowe	38
3.2.1. Metody badania i sposoby zmniejszania porowatości warstw ceramicznych	39
3.2.2. Zwiększenie odporności na korozję stali chirurgicznej za pomocą platerowania jonowego	41
3.2.3. Galwaniczne połączenie stali chirurgicznej z tytanem oraz z powłokami tytanu i azotku tytanu w roztworze fizjologicznym	47
3.2.4. Korozyjne zachowanie stali chirurgicznej z powłoką kompozytową Ti/TiN w wa- runkach dynamicznych i statycznych naprężeń skręcających	54
4. Modyfikacja powierzchni za pomocą chemicznego osadzania z fazy gazowej	62
4.1. Plazma w procesie osadzania powłok z fazy gazowej	63
4.2. Powłoka dwutlenku tytanu na stali chirurgicznej otrzymana za pomocą metody PACVD z zastosowaniem prekursora nieorganicznego	66
4.3. Porównanie warstw dwutlenku tytanu na stali chirurgicznej otrzymanych za pomocą metody PACVD z zastosowaniem prekursora nieorganicznego i organicznego	77
5. Modyfikacja powierzchni za pomocą metody zol-żel	87
5.1. Etapy procesu otrzymywania powłok za pomocą metody zol-żel	88
5.2. Powłoki otrzymane za pomocą metody zol-żel na stalach nierdzewnych	93
5.3. Ograniczenia dotyczące otrzymywania powłok na metalach za pomocą metody zol-żel i sposoby ich przewyżczania	94
5.4. Powłoka Al_2O_3 otrzymana za pomocą metody zol-żel jako warstwa chroniąca stal chi- rurgiczną przed korozją w roztworze Ringera	96
5.5. Elektrochemiczna ocena właściwości ochronnych powłok SiO_2 , TiO_2 i SiO_2-TiO_2 na stali 316L w 5% roztworze kwasu siarkowego	104
5.6. Korozyjne zachowanie stali 316L z powłoką TiO_2 w 10% roztworze kwasu siarkowego	112
6. Wnioski	125
Piśmiennictwo cytowane	127
Improvement of corrosion resistance of some chosen steels by surface modification. Summary	139

Contents

1. Introduction	6
2. Surface modification of metal by its immersion in solution	9
2.1. The effect of MeO_4^{2-} ions (where: Me = Cr, Mo, W) on the composition of passive films on ferritic stainless steel	9
2.2. Durability of modified passive films on chromium steel in sodium chloride solution	14
2.3. Pitting corrosion resistance of steel modified in the solutions of Fe^{3+} , Cr^{3+} and Ni^{2+} cations	19
3. Surface modification by physical vapour deposition coatings	24
3.1. Ion implantation	24
3.1.1. Effect of boron ion implantation on corrosion resistance of chromium steel	28
3.1.2. Effect of aluminum, nitrogen and argon ion implantation on surface properties of 00H18M2Nb steel	33
3.2. Ion plating	38
3.2.1. Methods for investigating and decreasing a ceramic coating porosity	39
3.2.2. Improvement in corrosion resistance of surgical stainless steel by ion plating	41
3.2.3. Galvanic coupling of surgical stainless steel with titanium and titanium and titanium nitride coatings	47
3.2.4. Corrosion behaviour of composite Ti/TiN-coated surgical stainless steel under dynamic and static bending strain conditions	54
4. Surface modification by chemical vapour deposition	62
4.1. Plasma in vapour-coating deposition process	63
4.2. Titanium dioxide deposited onto surgical stainless steel by PACVD using inorganic precursor	66
4.3. Comparison between titanium dioxide coatings obtained on surgical stainless steel by PACVD with inorganic and organic precursors	77
5. Surface modification by sol-gel method	87
5.1. Stages of coating deposition process by sol-gel	88
5.2. Sol-gel coatings on stainless steel	93
5.3. Deposition of sol-gel coatings on metals – limitations and ways of their overcoming	94
5.4. Sol-gel Al_2O_3 coating as a protective layer for surgical stainless steel in Ringer's solution	96
5.5. Electrochemical evaluation of protective properties of SiO_2 -, TiO_2 - and SiO_2 - TiO_2 -coated 316L stainless steel in 5% sulphuric acid solution	104
5.6. Corrosion behaviour of TiO_2 -coated 316L stainless steel in 10% sulphuric acid solution ...	112
6. Conclusions	125
Bibliography	127
Improvement of corrosion resistance of some chosen steels by surface modification. Summary	139

PRACE NAUKOWE INSTYTUTU TECHNOLOGII NIEORGANICZNEJ
I NAWOZÓW MINERALNYCH
(wydane w latach 1990–2003)

- Nr 37, Konferencje nr 20, *Prace rozwojowe dla przemysłu kwasu fosforowego, soli fosforowych i nawozów mineralnych*, Wrocław 1990
- Nr 38, Monografie nr 13, M. Szustakowski, *Aspekty utleniania metanolu do formaldehydu na katalizatorze srebrnym*, Wrocław 1991
- Nr 39, Konferencje nr 21, *Postęp i bezpieczeństwo techniczne w technologii saletry amonowej i kwasu azotowego*, Wrocław 1994
- Nr 40, Konferencje nr 22, *Chemia dla rolnictwa. Nauka, przemysł, ekologia*, Wrocław 1994
- Nr 41, Konferencje nr 23, *Eksploatacja i ochrona przed korozją wodnych instalacji komunalnych i przemysłowych*, Wrocław 1994
- Nr 42, Konferencje nr 24, *Postępy technologii chemicznej nieorganicznej*, Wrocław 1995
- Nr 43, Konferencje nr 25, *Postęp i bezpieczeństwo techniczne w technologii nawozów azotowych*, Wrocław 1995
- Nr 44, Monografie nr 14, J. Jarmakowicz, *Wielowarstwowe katalizatory utleniania amoniaku ze stopami palladu w drugiej warstwie*, Wrocław 1996
- Nr 45, Konferencje nr 26, *Chemia dla rolnictwa. Nauka, przemysł, ekologia, marketing*, Wrocław 1996
- Nr 46, Konferencje nr 27, *Współczesne metody badań i ochrony materiałów przed korozją*, Wrocław 1998
- Nr 47, Monografie nr 15, Bogdan Szczygieł, *Studium nad otrzymywaniem i właściwościami elektrolitycznych warstw niklu z węglikiem krzemu*, Wrocław 1999
- Nr 48, Konferencje nr 28, *Postępy technologii chemicznej. Bezpieczeństwo procesowe*, Wrocław 1999
- Nr 49, Monografie nr 16, J. Hoffmann, *Nowe kierunki wykorzystania fosforanu mocznika w technologii związków fosforowych*, Wrocław 2001
- Nr 50, Monografie nr 17, P. Falewicz, *Kompleksowa ochrona układów wodnych inhibitorami opartymi na związkach fosforowych*, Wrocław 2002



BIBLIOTEKA GŁÓWNA

315102L/1

Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej
są do nabycia w następujących księgarniach:
„Politechnika”

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
budynek A-1 PWr., tel. (0-71) 320 25 34;
„Tech”

plac Grunwaldzki 13, 50-377 Wrocław
budynek D-1 PWr., tel. (0-71) 320 32 52

Prowadzimy sprzedaż wysyłkową

ISSN 0084-2907