

# WPLYW WARSTW $TiO_2$ OTRZYMANÝCH METODĄ ZOL-ŻEL W RÓŻNYCH TEMPERATURACH NA WŁAŚCIWOŚCI KOROZYJNE BIOMEDYCZNEGO STOPU REX 734

BARBARA BURNAT<sup>1\*</sup>, TADEUSZ BŁASZCZYK<sup>1</sup>, HENRYK SCHOLL<sup>1</sup>, LESZEK KLIMEK<sup>2</sup>

<sup>1</sup> UNIWERSYTET ŁÓDZKI, WYDZIAŁ CHEMII, KATEDRA CHEMII OGÓLNEJ I NIEORGANICZNEJ, 90-136 ŁÓDŹ, UL. NARUTOWICZA 68

<sup>2</sup> POLITECHNIKA ŁÓDZKA, WYDZIAŁ MECHANICZNY, INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ, ZAKŁAD BADAŃ MATERIAŁÓW, 90-924 ŁÓDŹ, UL. STEFANOWSKIEGO 1/15

\* E-MAIL: BURNAT@OP.PL

## Streszczenie

Zbadano wpływ warstw  $TiO_2$  uzyskanych metodą zol-żel i wygrzanych w temperaturach  $450^\circ C$  i  $800^\circ C$  na właściwości korozyjne biomedycznego stopu Fe-Cr-Ni Rex 734 (ISO 5832/9). Badania wykonano w odutlenionym roztworze Tyrode'a w temperaturze ciała ludzkiego  $37^\circ C$  (310 K). Stwierdzono polepszenie właściwości korozyjnych stopu przez warstwy wygrzane w temperaturze  $450^\circ C$  i pogorszenie przez warstwy wygrzane w temperaturze  $800^\circ C$ . Przyczyną pogorszenia właściwości korozyjnych przez warstwy wygrzane w  $800^\circ C$  mogą być tlenki i węgliki metali będących składnikami stopu, które powstają w tej temperaturze. Potwierdziły to pomiary korozyjne stopu Rex 734 bez warstw  $TiO_2$ , wygrzanego w takiej samej temperaturze.

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 63-67]

## Wprowadzenie

Biomateriały znajdują zastosowanie jako protezy i implanty w praktycznie każdej dziedzinie medycznej. Stop Rex 734 charakteryzuje się dobrymi właściwościami mechanicznymi jak też dobrą biogodnością i dlatego znajduje biomedyczne zastosowanie [1]. Stop ten ma skład zbliżony do składu popularnego stopu AISI 316L. Skład chemiczny stopu Rex 734 przedstawiony jest w TABELI 1 [2].

Pierwiastek Element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N	Nb	Fe
Rex 734 (ISO 5832/9)	max. 0.08	max. 0.75	2.00 ÷ 4.25	max. 0.025	max. 0.01	19.5 ÷ 22.0	9.0 ÷ 11.0	2.0 ÷ 3.0	max. 0.25	0.25 ÷ 0.50	0.25 ÷ 0.80	reszta rest

W związku z tendencją biomateriałów metalicznych do korodowania w środowisku fizjologicznym, konieczne jest modyfikowanie powierzchni tych materiałów w celu poprawienia ich właściwości korozyjnych i biokompatybilności.

W ostatnich latach, dużym zainteresowaniem cieszy się wytwarzanie bioceramicznych filmów (węglików, azotków i tlenków metali przejściowych) na biomedycznych powierzchniach metalowych. Do nanoszenia powłok ceramicznych stosowanych jest wiele metod takich jak chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD) [3], natryskiwanie cieplne [4],

# THE INFLUENCE OF $TiO_2$ SOL-GEL LAYERS OBTAINED IN DIFFERENT TEMPERATURES ON CORROSION PROPERTIES OF BIOMEDICAL REX 734 ALLOY

BARBARA BURNAT<sup>1\*</sup>, TADEUSZ BŁASZCZYK<sup>1</sup>, HENRYK SCHOLL<sup>1</sup>, LESZEK KLIMEK<sup>2</sup>

<sup>1</sup> UNIVERSITY OF LODZ, FACULTY OF CHEMISTRY, DEPARTMENT OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY, 68, NARUTOWICZA STR., 90-136 LODZ, POLAND

<sup>2</sup> TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ, FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING, DIVISION OF MATERIALS INVESTIGATION, 1/15, STEFANOWSKIEGO STR., 90-924 LODZ, POLAND

\* E-MAIL: BURNAT@OP.PL

## Abstract

The influence of  $TiO_2$  sol-gel layers heated at  $450^\circ C$  and  $800^\circ C$  on corrosion properties of biomedical alloy Fe-Cr-Ni Rex 734 (ISO 5832/9) was investigated. The investigations were carried out in deoxygenated Tyrode's solution at human body temperature  $37^\circ C$  (310 K). It was found that the layers heated at  $450^\circ C$  improve corrosion features of this alloy on the contrary to the layers heated at  $800^\circ C$ . The reason for these worse corrosion features of layers heated at  $800^\circ C$  can be carbides and oxides of alloy components which were formed at this temperature. It was confirmed by corrosion measurements of Rex 734 alloy without  $TiO_2$  layers which was heated at the same temperature.

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 63-67]

## Introduction

Biomaterials find an application as prostheses and implants in nearly any medical discipline. Rex 734 alloy has good mechanical properties and biocompatibility and thus it has great potential for biomedical applications [1]. This alloy has a composition similar to popular biomedical alloy AISI 316L. Chemical composition of Rex 734 alloy is presented in TABLE 1 [2].

TABELA 1. Skład stopu Rex 734 (%wag.)  
TABLE 1. Composition of Rex 734 alloy (%wt.)

However metallic biomaterials have the tendency to corrode in physiological environment therefore it is necessary to modify the surfaces of these materials to improve their corrosion resistance and biocompatibility.

In recent years, synthesizing bioceramic films (carbides, nitrides and oxides of transient metals) on biomedical metal surface has been attracting considerable attention. Many methods such as chemical vapor deposition (CVD) [3], thermal spraying [4], DC sputtering [5] and sol-gel [6,7] have been used to prepare ceramic coatings. The last one

napylenie jonowe [5] oraz zol-żel [6,7]. Ta ostatnia metoda jest dość nową szeroko stosowaną metodą do wytwarzania ochronnych powłok tlenkowych typu  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  czy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [8]. Powłoki tlenkowe wytwarzane metodą zol-żel charakteryzują się dobrą stabilnością chemiczną [6]. Technika zol-żel pozwala uzyskać warstwy w warunkach niskotemperaturowych z różnych prekursorów. Zaletą techniki zol-żel jest możliwość stosowania próbek o różnych kształtach oraz możliwość kontrolowania parametrów powierzchni takich jak skład, grubość i topografia [6].

Celem tej pracy jest określenie wpływu na właściwości korozyjne stopu Rex 734 warstw  $\text{TiO}_2$  otrzymanych metodą zanurzeniową zol-żel i wygrzanych w dwóch różnych temperaturach 450°C i 800°C. Dodatkowo zbadano właściwości korozyjne tego stopu bez warstw  $\text{TiO}_2$  wygrzanego w wyżej wymienionych temperaturach. Badania korozyjne prowadzono metodami elektrochemicznymi w roztworze Tyrode'a. Efekty zmian korozyjnych określono z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej z rentgenowską analizą składu pierwiastkowego.

## Materiały i metodyka badań

Próbki Rex 734 miały kształt walca o średnicy 28 mm i grubości ok. 3 mm. Powierzchnie próbek były szlifowane, polerowane mechanicznie i oczyszczane w myjce ultradźwiękowej [9]. Ostatnim etapem przygotowania próbek było krótkotrwałe trawienie ich powierzchni w mieszaninie 2%HF, 10%HNO<sub>3</sub> i 88%H<sub>2</sub>O [10]. Roztwór zolu sporządzony był na bazie prekursora izopropylanu tytanu (IV)  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$  (Sigma-Aldrich) z katalizatorem HCl wg preparatyki podanej w [11]. Warstwę żelu nakładano jednokrotnie metodą zanurzeniową z użyciem urządzenia DCMono 75 (NIMA Technology). Szybkość zanurzenia i wynurzania próbek wynosiła 20 mm/min, a czas stabilizacji po zanurzeniu wynosił 30 s. Wstępnie próbki wygrzewano w temperaturze 100°C, a następnie przez 2 godziny w 450°C lub 800°C. W analogiczny sposób wygrzewano próbki bez warstw  $\text{TiO}_2$ . Grubość warstw  $\text{TiO}_2$  została określona z użyciem mikroskopu sił atomowych Solver 47 (NT-MDT) i wynosiła ok. 250 nm. Przed pomiarami elektrochemicznymi próbki przemywano alkoholem etylowym i osuszano Ar. Badania elektrochemiczne wykonywano w szklanym naczyniu elektrolitycznym, w którym elektrodą roboczą  $E_w$  była próbka, elektrodą pomocniczą  $E_c$  folia Pt, a elektrodą odniesienia  $E_{ref}$  elektroda kalomelowa w nasyconym roztworze NaCl. Wszystkie potencjały w tej pracy podawane są do stosowanej elektrody kalomelowej ( $E_0=0,236\text{V}$  wzgl. NEW). Powierzchnia robocza próbki wynosiła ok. 3,14 cm<sup>2</sup>. Pomiary wykonywano w odtlenionym roztworze Tyrode'a (0,8g NaCl, 0,02g CaCl<sub>2</sub>, 0,02g KCl, 0,1g NaHCO<sub>3</sub>, 0,1g MgCl<sub>2</sub>, 0,005g NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> i 100cm<sup>3</sup> 3-krotnie destylowanej H<sub>2</sub>O) [12], w temperaturze 37°C±1°C (310K±1K). Dla każdej próbki wykonywano pomiary z użyciem potencjostatu / galwanostatu PGSTAT 30 (EcoChemie Autolab) według sekwencji [9]: pomiar swobodnego potencjału korozyjnego  $E_{cor}$  w otwartym obwodzie, pomiar oporu polaryzacyjnego  $R_p$  metodą Stern - Geary'ego, pomiar elektrochemicznej spektroskopowej charakterystyki impedancyjnej (EIS), pomiar charakterystyki Tafela i pomiar charakterystyki potencjodynamicznej w zakresie polaryzacji anodowej. Przedstawiane w pracy wyniki są uśrednionymi wartościami z pomiarów 3 próbek. Powierzchnię wszystkich badanych próbek analizowano stosując metalograficzny mikroskop optyczny oraz skaningowy mikroskop elektronowy Hitachi S 3000-N z mikroanalizatorem rentgenowskim Thermo Noran.

is a quite new wide used method for deposition of protective oxide films such as  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [8]. Sol-gel oxide layers have a good chemical stability [6]. Sol-gel technology is a low temperature method of film preparing from different chemical precursors. The advantages of using a sol-gel dip coating technique are that it is independent of the substrate shape, and can achieve a good control of surface properties such as composition, thickness and topography [6].

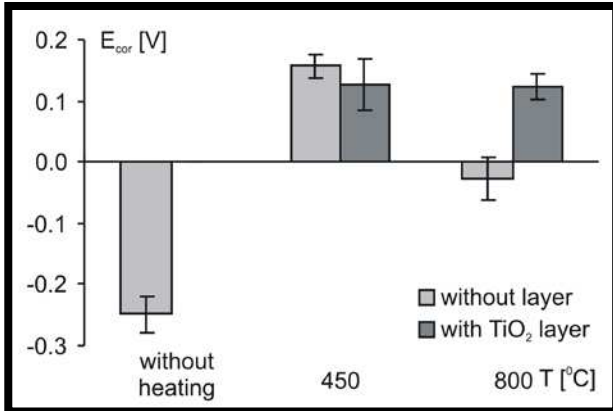
The aim of this work is determination of the influence of  $\text{TiO}_2$  layers obtained by means of dip-coating sol-gel method and heated in different temperatures 450°C and 800°C on corrosion properties of Rex 734 alloy. Additionally, there were measured corrosion properties of this alloy without  $\text{TiO}_2$  layers heated at temperatures mentioned above. Corrosion measurements were carried out by electrochemical methods in Tyrode's physiological solution. Corrosion effects were determined using electron scanning microscopy with X-Ray microprobe analysis.

## Materials and methodology

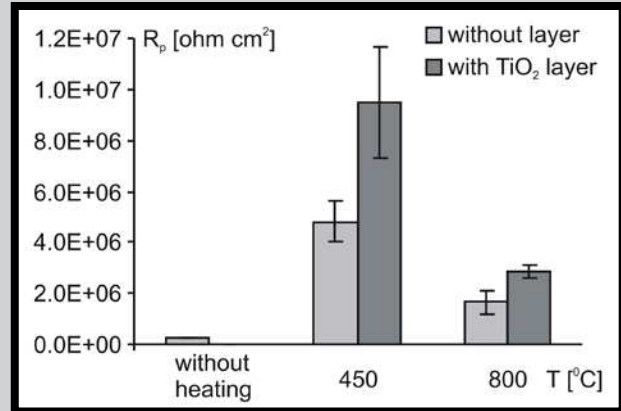
Rex 734 alloy samples were discs with a diameter of 28 mm and ca. 3 mm in height. Samples' surfaces were grinded, mechanically polished and cleaned in ultrasonically bath [9]. The last stage of surface preparation procedure was momentary etching of samples' surfaces in mixture of 2%HF, 10%HNO<sub>3</sub> and 88%H<sub>2</sub>O [10]. Titanium (IV) isopropoxide  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$  (Sigma-Aldrich) was used as  $\text{TiO}_2$  precursor and HCl as catalyst according to [11]. The  $\text{TiO}_2$  coating was carried out by once dipping the sample into the sol using DCMono 75 (NIMA Technology). The immersion and withdrawal speed was 20 mm/min, and time of holding the sample in sol was 30s. Coatings were dried preliminary at 100°C for 2h and then heated at 450°C or 800°C for 2h. The same heat treatment procedure was used for samples without  $\text{TiO}_2$  layers. The thickness of  $\text{TiO}_2$  layers was ca. 250 nm. This value was estimated by atomic force microscope Solver 47 (NT-MDT). Prior electrochemical measurements all samples were rinsed with ethanol and dried with Ar. Electrochemical investigations were carried out in a glass electrolytic cell containing working electrode  $E_w$  (sample), counter electrode  $E_c$  (Pt foil) and reference electrode (calomel electrode in saturated NaCl solution). All potentials in this paper are given versus used calomel electrode ( $E_0=0,236\text{V}$  vs. SHE). Working area of each sample was ca. 3,14 cm<sup>2</sup>. The measurements were carried out in deoxygenated Tyrode's physiological solution (0,8g NaCl, 0,02g CaCl<sub>2</sub>, 0,02g KCl, 0,1g NaHCO<sub>3</sub>, 0,1g MgCl<sub>2</sub>, 0,005g NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> and 100 cm<sup>3</sup> 3-times distilled H<sub>2</sub>O) [12], at controlled temperature of 37°C±1°C (310K±1K). Each sample was measured using potentiostat / galvanostat PGSTAT 30 (EcoChemie Autolab) according to sequence [9]: measurement of free corrosion potential  $E_{cor}$  in open circuit, polarization resistance  $R_p$  according to Stern - Geary's method, electrochemical impedance spectroscopic characteristic (EIS), Tafel characteristic and anodic potentiodynamic characteristic. Results presented in this paper are averaged values obtained from measurements of 3 samples. Surfaces of all investigated samples were analyzed using metallographic optical microscope and scanning electron microscope Hitachi S 3000-N with Thermo Noran X-Ray microprobe analyzer.

## Results and summary

Corrosion potential  $E_{cor}$  was gathered in open circuit for Rex 734 samples without  $\text{TiO}_2$  layers prepared typical [9], heated at 450°C and 800°C as well for samples the same alloy with  $\text{TiO}_2$  layers heated at 450°C and 800°C.



**RYS. 1.** Zależność  $E_{cor}$  od temperatury wygrzania dla stopu Rex 734 bez warstw i z warstwami  $TiO_2$ .  
**FIG. 1.** Dependence of  $E_{cor}$  vs. heating temperature for Rex 734 alloy without and with  $TiO_2$  layers.



**RYS. 2.** Zależność  $R_p$  od temperatury wygrzania dla stopu Rex 734 bez warstw i z warstwami  $TiO_2$ .  
**FIG. 2.** Dependence of  $R_p$  vs. heating temperature for Rex 734 alloy without and with  $TiO_2$  layers.

## Wyniki i podsumowanie

Potencjał korozyjny  $E_{cor}$  w otwartym obwodzie wyznaczony był dla próbek stopu Rex 734 bez warstw  $TiO_2$  przygotowywanych typowo [9], wygrzanych w temperaturach 450°C i 800°C oraz dla próbek tego stopu z naniesionymi warstwami  $TiO_2$  wygrzanych w temperaturach 450°C i 800°C. Uzyskane wyniki  $E_{cor}$  (uśrednione z pomiarów dla 3 próbek) dla poszczególnych sposobów przygotowania powierzchni przedstawione są na RYS. 1.

Warstwy  $TiO_2$  zmieniają istotnie potencjał korozyjny stopu - z ujemnego ok. -0,25V dla stopu bez wygrzania na dodatni ok. 0,12V, praktycznie taki sam dla warstw wygrzanych w temperaturach 450°C i 800°C. Jak widać potencjał korozyjny nie zależy od temperatury wygrzania warstw. Wygrzanie stopu Rex 734 bez warstw  $TiO_2$  daje różne wartości potencjału korozyjnego - po wygrzaniu w 450°C potencjał korozyjny wynosi ok. 0,16V, natomiast po wygrzaniu w 800°C potencjał ten przyjmuje ujemną wartość ok. -0,07V.

Opór polaryzacyjny  $R_p$  dla poszczególnych sposobów przygotowania powierzchni pokazany jest na RYS. 2. Opór  $R_p$  obliczany był z charakterystyk Stern - Geary'ego wykonywanych metodą potencjodynamiczną w zakresie  $\pm 20$ mV wokół potencjału  $E_{cor}$ . Jak widać, warstwy  $TiO_2$  wygrzane w 450°C zwiększają  $R_p$  ponad 35 razy w porównaniu do  $R_p$  stopu przygotowanego typowo, natomiast warstwy  $TiO_2$  wygrzane w 800°C zwiększają  $R_p$  jedynie ok. 10 razy. Podobne zwiększenie  $R_p$  występuje dla stopu bez warstw  $TiO_2$ : po wygrzaniu w 450°C - wzrost wartości  $R_p$  wynosi ok. 18 razy, a po wygrzaniu w 800°C ok. 6 razy. Ten wzrost  $R_p$  może być tłumaczony grubszą warstwą tlenkową powstającą w wysokich temperaturach na powierzchni stopu.

Gęstość prądu korozyjnego  $i_{cor}$ , pokazana na RYS. 3 dla poszczególnych sposobów przygotowania powierzchni stopu, wyznaczano także z charakterystyk Stern - Geary'ego. Zmiany gęstości prądu  $i_{cor}$  przebiegają odwrotnie niż oporu polaryzacyjnego  $R_p$ . Dla otrzymanych wartości  $i_{cor}$  obliczono wartości szybkości korozji CR w oparciu o normę ASTM G 102-89 (Reapproved 2004) [13]. Przy obliczaniu równowaznika wagowego EW stopu uwzględniono tylko te składniki stopu, których zawartość jest nie mniejsza od 1 % wag. Zmiany szybkości CR przebiegają analogicznie jak zmiany  $i_{cor}$ . Nie można było do obliczeń CR wykorzystać charakterystyk Tafela ze względu na ich znaczne zniekształcenie dla próbek wygrzanych zarówno bez warstw jak i z warstwami  $TiO_2$ . Podobny problem wystąpił dla próbek stopu Rex 734 przygotowywanych typowo [14].

In FIG. 1 are presented averaged values (of 3 samples) of  $E_{cor}$  obtained for different surface preparations.

$TiO_2$  layers change considerably a corrosion potential of alloy - from negative ca. -0,25V for alloy without heating to positive ca. 0,12V practically the same for layers after heating at 450°C and 800°C. It is visible that corrosion potential is independent on heating temperature of layers. The heating of alloy without  $TiO_2$  layers gives a different values of corrosion potential - after heating at 450°C  $E_{cor}$  equals ca. 0,16V whereas after heating at 800°C this potential reaches negative value ca. -0,07V.

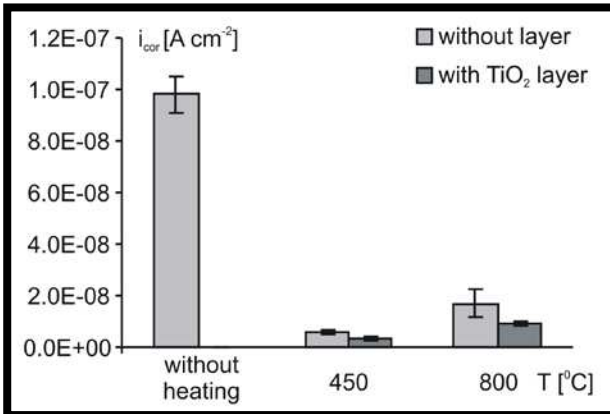
In FIG. 2 is showed a polarization resistance  $R_p$  for every samples' treatment. The polarization resistance was calculated from Stern-Geary's characteristics which were done using potentiodynamic method with polarization in the range of 20mV around  $E_{cor}$ . It is clearly visible that  $TiO_2$  layers obtained at 450°C enlarge  $R_p$  value above 35 times in comparison with  $R_p$  for typical prepared alloy, whereas layers obtained at 800°C enlarge  $R_p$  value only 10 times. Similar  $R_p$  behavior is observed for alloy without  $TiO_2$  layers: after heating at 450°C -  $R_p$  values increase ca. 18 times, while after heating at 800°C - ca. 6 times. Increasing  $R_p$  values may be explained by thicker oxide layer forming on alloy surface in higher temperatures.

Corrosion current density  $i_{cor}$  showed in FIG. 3 for every samples' treatment, was also determined from Stern-Geary's characteristics. Values of current density  $i_{cor}$  change in opposite direction than polarization resistance  $R_p$ . For obtained  $i_{cor}$  values there were also calculated values of corrosion rate CR according to ASTM standard G 102-89 (Reapproved 2004) [13]. Only elements above 1 mass percent in the alloy were included in the calculation of equivalent weight EW of the alloy. CR values change similarly to  $i_{cor}$  values. Tafel characteristics for samples both without and with  $TiO_2$  layers were distorted so it was impossible to use them for CR calculations. The same problem was reported in [14] for Rex 734 alloy samples prepared typical.

Results presented above indicate that  $TiO_2$  layers, independently of heating temperature, essentially improve corrosion properties. Similar conclusion may be drawn also for heated Rex 734 alloy without  $TiO_2$  layers.

These preliminary conclusions were verified by anodic potentiodynamic characteristics presented in FIG. 4. First and fundamental observation is very low corrosion resistance of samples both with and without  $TiO_2$  layers after heating at 800°C. In Tyrode's solution proceeds a local corrosion of the alloy - crevice and pitting corrosion.





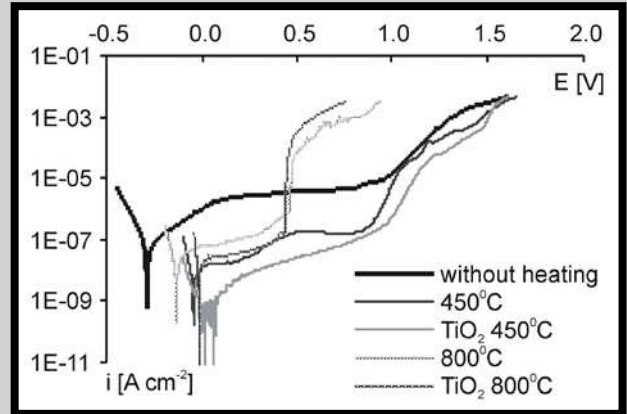
**RYS. 3. Zależność  $i_{cor}$  od temperatury wygrzania dla stopu Rex 734 bez warstw i z warstwami  $TiO_2$ .**  
**FIG. 3. Dependence of  $i_{cor}$  vs. heating temperature for Rex 734 alloy without and with  $TiO_2$  layers.**

Przedstawione wyżej rezultaty wskazywały na istotne poprawianie właściwości korozyjnych przez warstwy  $TiO_2$  niezależnie od temperatury ich wygrzania. Podobny wniosek można było wyciągnąć dla stopu Rex 734 wygrzanego bez warstw  $TiO_2$ . Te wstępne wnioski zweryfikowały charakterystyki potencjodynamiczne dla polaryzacji w dalekim zakresie anodowym pokazane na RYS. 4. Pierwsze i podstawowe spostrzeżenie to bardzo słaba odporność korozyjna stopu wygrzanego w temperaturze 800°C, zarówno bez jak i z warstwami  $TiO_2$ . W roztworze Tyrode'a zachodząca korozja jest korozją lokalną - szczelinową i wżerową. Potencjał przebicia  $E_b$  ma wartość mniejszą niż 0,5V dla stopu wygrzanego w temperaturze 800°C, bez warstw jak i z warstwami  $TiO_2$ . Dla stopu przygotowanego typowo oraz wygrzanego w temperaturze 450°C, zarówno bez jak i z warstwami  $TiO_2$ , potencjał przebicia  $E_b$  wynosi ok. 1,5V.

Odpowiedź na pytanie, co jest przyczyną takich różnic potencjału przebicia dały mikroskopowe pomiary struktury (SEM) połączone z analizą składu pierwiastkowego warstwy wierzchniej (SEM-EDX). Przykładowy obraz struktury warstwy wierzchniej w obszarze nieskorodowanym (poza kontaktem z roztworem) i w obszarze zawierającym wżer przedstawia RYS. 5. Analiza składu pierwiastkowego obszaru nieskorodowanego próbki pokazała istotnie większą zawartość Cr, O i C w porównaniu z zawartością tych pierwiastków dla obszaru skorodowanego. Potwierdza to wcześniejsze doniesienia [15] o tworzeniu się w wyższych temperaturach węglków i tlenków metali będącymi składnikami stopu. Zubożenie obszarów o chrom w bliskim sąsiedztwie węglków powoduje atak korozyjny i tym samym istotne zmniejszenie lokalnej odporności korozyjnej.

Podsumowując można stwierdzić, że warstwy  $TiO_2$  nanoszone metodą zol-żel i wygrzane w temperaturze 450°C istotnie polepszają opór polaryzacyjny i szybkość korozji, natomiast nie wpływają na potencjał korozji wżerowej. Warstwy  $TiO_2$  wygrzane w 800°C nie poprawiają właściwości korozyjnych stopu, w szczególności odporności na korozję lokalną, która jest słaba w wyniku wytrącania się węglków metali będących składnikami stopu.

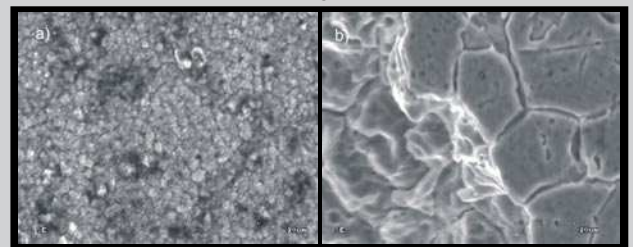
Warto też wnieść uwagę ogólną, że poprawna ocena wpływu modyfikacji powierzchni biomateriału na jego odporność korozyjną może być przeprowadzona po cyklu pomiarów zarówno w potencjałach bliskich potencjałowi korozyjnemu jak i w potencjałach ekstremalnych, istotnie odbiegających od potencjału korozyjnego. Ocena odporności korozyjnej jedynie na podstawie zmian potencjału korozyjnego lub wielkości mierzonych w pobliżu tego potencjału może prowadzić do fałszywych wniosków.



**RYS. 4. Charakterystyki potencjodynamiczne dla stopu Rex 734 bez warstw i z warstwami  $TiO_2$ .**  
**FIG. 4. Potentiodynamic characteristics for Rex 734 alloy without and with  $TiO_2$  layers.**

Breakdown potential  $E_b$  is lower than 0,5V for alloy both without and with  $TiO_2$  layers after heating at 800°C. In case of samples after typical preparation and after heating at 450°C, both with and without  $TiO_2$  layers,  $E_b$  potential is ca. 1,5 V.

The answer on the question, what is the reason for breakdown potential differences, has been given by scanning electron microscopy measurements of structure and X-Ray elements analysis of surface layer. In FIG. 5 is presented the exemplary structure of uncorroded surface (without contact with solution) and surface with corrosion pit. The elemental analysis of uncorroded surface showed essentially higher contents of Cr, O and C in comparison with contents of the same elements of corroded surface. This fact confirms early reports [15] about the forming of carbides and oxides of alloying components. Depletion of chromium in the nearest neighbourhood of carbides causes corrosion attack and therefore it is the reason for essential decreasing of local corrosion resistance.



**RYS. 5. Struktura powierzchni stopu Rex 734 pokrytego warstwą  $TiO_2$  wygrzaną w temperaturze 800°C a) obszar nieskorodowany, b) obszar po korozji w roztworze Tyrode'a.**  
**FIG. 5. Surface structure of Rex 734 alloy covered by  $TiO_2$  layer after heating at 800°C a) uncorroded surface, b) surface after corrosion in Tyrode's solution.**

Summarizing, it can be stated that  $TiO_2$  sol-gel layers heated at 450°C considerably improve polarization resistance and corrosion current, but do not influence potential of pitting corrosion.  $TiO_2$  layers heated at 800°C do not improve the corrosion properties of the alloy, in particular pitting corrosion resistance, which is very low because of precipitated carbides.

It is possible to contribute a general note that correct estimation of influence of biomaterial surface modification on its corrosion resistance can be drawn after measurement cycles both at potentials close to free corrosion potential and at extreme potentials far from free corrosion potential. Estimation of corrosion resistance only on the base of free corrosion potential or other values measured in the range near this potential can reach incorrect conclusions.

## Podziękowania

Praca wykonana została w ramach grantu 505/717 Uniwersytetu Łódzkiego. Autorzy wyrażają podziękowania J. Borowskiemu (MEDGAL, Białystok) za stop Rex 734 i dr I. Piwońskiemu i mgr A. Kisielewskiej (Katedra Technologii Chemicznej i Ochrony Środowiska UŁ) za pomiary grubości warstw.

## Acknowledgement

This work was supported by grant No. 505/717 of University of Lodz. The authors wish to express their thanks to J. Borowski (MEDGAL, Białystok) for Rex 734 alloy and to Dr. I. Piwoński and M. Sc. A. Kisielewska (Department of Chemical Technology and Environmental Protection, University of Lodz) for measurements of TiO<sub>2</sub> layers thickness.

## Piśmiennictwo

- [1] Thomann U. J., Uggowitzer P. J.; *Wear* 239 (2000) 48-58.
- [2] Reclaru L., Lerf R., Eschler P. Y., Blatter A., Meyer J. M.; *Bio-materials* 23 (2002) 3479-3485.
- [3] Boyd D. A., Greengard L., Brongersma M., El-Naggar M. Y., Goodwin D. G.; *Nano Letters* 11 (2006) 2592-2597.
- [4] Leeuwenburgh S., Wolke J., Schoonman J., Jansen J. A.; *Journal of Biomedical Materials Research A* 74 (2005) 275-284.
- [5] Zhou W., Zhong X., Wu X., Yuan L., Shu Q., Xia Y., Ostrikov K.; *Journal of Biomedical Materials Research A* 81 (2007) 453-464
- [6] Głuszek J.; "Tlenkowe powłoki ochronne otrzymywane metodą sol-gel", Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1998.
- [7] Chen X., Mao S.S.; *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 4 (2006) 906-925.
- [8] Miszczak S., Pietrzyk B., Gawroński Z.; *Inżynieria Materiałowa* 5 (2005) 682-684.

## References

- [9] Błaszczak T., Burnat B., Leniart A., Scholl H., Klimek L., Kaczorowski W.; *Inżynieria Biomateriałów* 58 - 60 (2006) 65-68.
- [10] Zhao H., Humbeeck J., Sohler J., Scheerder I.; *Journal of Materials Science: Materials In Medicine* 13 (2002) 911-916.
- [11] Piwoński I.; *Thin Solid Films* 515 (2007) 3499-3506.
- [12] Liu J-X., Yang D-Z., Shi F., Cai Y-J.; *Thin Solid Films* 429 (2003) 225-230.
- [13] ASTM G 102 - 89 (Reapproved 2004) Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.
- [14] Burnat B.; Doctor's Thesis, Uniwersytet Łódzki, Łódź 2008.
- [15] Hajduga M., Jędrzejczyk D.; *Ochrona przed korozją* 4 (2006) 116-118.

## WARSTWA PLATYNOWA DLA OCHRONY TAŚM STOPU NiTiCo WYKAZUJĄCEGO EFEKT PAMIĘCI KSZTAŁTU

T. GORYCZKA<sup>1\*</sup>, J. LELAŃKO<sup>1</sup>, D. VOKOUN<sup>2</sup>, P. OCHIN<sup>3</sup>

<sup>1</sup> UNIWERSYTET ŚLĄSKI, INSTYTUT NAUKI O MATERIAŁACH, UL. BANKOWA 12, 40-007 KATOWICE, POLSKA

<sup>2</sup> ACADEMY OF SCIENCES OF THE CZECH REPUBLIC, INSTITUTE OF PHYSICS,

NA SLOVANCE 2, PRAGUE 18221, CZECH REPUBLIC

<sup>3</sup> ICMPE CNRS- UNIVERSITE PARIS 12 (UMR 7182)

15 RUE GEORGES URBAIN 94400 VITRY SUR SEINE, FRANCE

\* E-MAIL: GORYCZKA@US.EDU.PL

[*Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 67-69*]

### Wstęp

Stopy Ni-Ti-Co wykazujące efekt pamięci kształtu, z dodatkiem kobaltu nie większym niż 3%at., są znane z praktycznych zastosowań w medycynie. Jako przykłady takich zastosowań należy wymienić: druty ortodontyczne, klamry do zespołów złamań czy stenty. Pomimo przytoczonych przykładów zastosowanie stopów Ni-Ti-Co na implanty długoterminowe wywołuje dyskusje na temat ich biokompatybilności czy odporności na korozję [1-2]. Obawy te są powodowane możliwością przedyfundowania jonów niklu i kobaltu do organizmu ludzkiego. Zaproponowano więc szereg sposobów utrudniających przedostawanie się tych jonów do organizmu. Jednym z ważniejszych i najczęściej stosowanych jest pokrycie powierzchni stopów odpowiednimi warstwami ochronnymi. W przypadku stopów NiTi warstwy ochronne tworzyły na powierzchni azotki, tlenki czy węgliki tytanu, które skutecznie ograniczyły kontakt szkodliwych

## PLATINUM LAYER FOR PROTECTION OF NiTiCo SHAPE MEMORY STRIP

T. GORYCZKA<sup>1\*</sup>, J. LELAŃKO<sup>1</sup>, D. VOKOUN<sup>2</sup>, P. OCHIN<sup>3</sup>

<sup>1</sup> UNIVERSITY OF SILESIA, INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE, BANKOWA 12, 40-007 KATOWICE, POLAND

<sup>2</sup> ACADEMY OF SCIENCES OF THE CZECH REPUBLIC, INSTITUTE OF PHYSICS,

NA SLOVANCE 2, PRAGUE 18221, CZECH REPUBLIC

<sup>3</sup> ICMPE CNRS-UNIVERSITE PARIS 12 (UMR 7182)

15 RUE GEORGES URBAIN 94400 VITRY SUR SEINE, FRANCE

\* E-MAIL: GORYCZKA@US.EDU.PL

[*Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 67-69*]

### Introduction

Application of Ni-Ti-Co shape memory alloys, with cobalt addition less than 3at.%, in medicine is commonly known. Several examples as an orthodontic wire, clamps for fracture joining, stents ect. reveal that NiTiCo alloy was successfully applied as a short term implant. However, there is still discussion about their biocompatibility and corrosion resistivity in long term implants [1-2]. It is due to the possibility of nickel and cobalt release from Ni-Ti-Co and their diffusion to human body. In order to overcome such inconvenience several methods of surface protection were proposed. The most important one is covering surface of alloy with layer using high biocompatibility material. For NiTi alloys it was reported that coating with titanium nitrides, oxides or carbides seems to be an attractive way to create a barrier against ion of nickel and sufficiently reduces corrosion [3]. Alternative to that can be layer made from noble metal such platinum or palladium.