

WPLÝW WARSTW TiO_2 OTRZYMYWANYCH METODĄ ZOL-ŻEL NA WŁAŚCIWOŚCI KOROZYJNE BIOMEDYCZNEGO STOPU M30NW W ROZTWORZE 0,9% NaCl

BARBARA BURNAT*, TADEUSZ BŁASZCZYK, ANDRZEJ LENIART, HENRYK SCHOLL

KATEDRA CHEMII NIEORGANICZNEJ I ANALITYCZNEJ,
WYDZIAŁ CHEMII, UNIWERSYTET ŁÓDZKI,
UL. TAMKA 12, 91-403 ŁÓDŹ

* E-MAIL: BURNAT@OP.PL

Streszczenie

Zbadano wpływ warstw ditlenku tytanu TiO_2 otrzymanych metodą zol-żel na właściwości korozyjne biomedycznego stopu M30NW. Próbkę z naniesionymi warstwami TiO_2 były wygrzewane w czterech temperaturach 200, 400, 600 i 800°C. Badania korozyjne z wykorzystaniem metod elektrochemicznych przeprowadzono w odtlenionym roztworze soli fizjologicznej (0,9% NaCl) w temperaturze 37°C. Badania te wykonywane były dla próbek świeżo przygotowanych oraz dla próbek poddanych 30-dniowej ekspozycji w roztworze soli fizjologicznej. Wyniki przeprowadzonych badań korozyjnych porównano z analogicznymi wynikami uzyskanymi dla próbek stopu bez modyfikacji powierzchni. Stwierdzono, że wpływ warstw na właściwości korozyjne biomedycznego stopu M30NW jest uzależniony od temperatury wygrzewania tych warstw. Uzyskane wyniki badań wskazują, że najlepszą odporność korozyjną wykazują próbki stopu modyfikowane warstwą TiO_2 w temperaturze 400°C, podczas gdy stosowanie wyższych temperatur (600 i 800°C) powoduje osłabienie odporności korozyjnej stopu.

[Inżynieria Biomateriałów, 106-108, (2011), 133-139]

Wprowadzenie

Stale biomedyczne od wielu lat są stosowane jako materiał na implanty. Rozwój techniczny prowadzi do uzyskiwania coraz to nowszych stali biomedycznych, charakteryzujących się coraz lepszymi właściwościami fizykochemicznymi i w konsekwencji lepszą biokompatybilnością i dłuższym „czasem życia”. W celu dodatkowego polepszenia właściwości stali biomedycznych (w tym: mechanicznych, korozyjnych, biotolerancji, itp.) ich powierzchnia poddawana jest modyfikacjom, np. poprzez nanoszenie różnego rodzaju pokryć, w tym pokryć ceramicznych. Jako powłoka ochronna na biomateriałach metalicznych zastosowanie znajduje ditlenek tytanu TiO_2 [1,2]. Wykazuje on dużą biogodność, odporność na korozję i na ścieranie. Jedną z wielu dostępnych i stosowanych metod modyfikacji powierzchni biomateriałów jest metoda zol-żel [3,4]. Umożliwia ona wytwarzanie różnorodnych ochronnych powłok tlenkowych, w tym TiO_2 , SiO_2 i Al_2O_3 [1,2,5-7], jak też powłok hydroksyapatytu [8]. 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 [3].

THE EFFECT OF TiO_2 SOL-GEL LAYERS ON CORROSION PROPERTIES OF M30NW BIOMEDICAL ALLOY IN 0.9% NaCl SOLUTION

BARBARA BURNAT*, TADEUSZ BŁASZCZYK, ANDRZEJ LENIART, HENRYK SCHOLL

DEPARTMENT OF INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY,
FACULTY OF CHEMISTRY, UNIVERSITY OF ŁÓDŹ,
TAMKA 12, 91-403 ŁÓDŹ, POLAND

* E-MAIL: BURNAT@OP.PL

Abstract

The effect of titanium dioxide TiO_2 layers obtained by sol-gel method on the corrosion properties of M30NW biomedical alloy was investigated. The samples of alloy with TiO_2 sol-gel layers were annealed at temperatures of 200, 400, 600 and 800°C. Corrosion measurements using electrochemical methods were carried out in deoxygenated physiological saline solution (0.9% NaCl) at temperature of 37°C. These investigations were performed for freshly prepared samples and samples subjected to 30-day exposure in saline solution. The results of corrosion research were compared with the corresponding results obtained for samples of the alloy without surface modification. It was found that the influence of TiO_2 sol-gel layers on the corrosion properties of M30NW biomedical alloy depends on the annealing temperature of these layers. Obtained results indicate that the best corrosion resistance is shown by the samples of alloy modified by TiO_2 layer at temperature of 400°C, while the use of higher annealing temperatures (600 and 800°C) causes decreasing of corrosion resistance of alloy.

[Engineering of Biomaterials, 106-108, (2011), 133-139]

Introduction

Biomedical steels for many years are used as material for implants. Technological development leads to getting constantly innovating biomedical steels characterized by better physicochemical properties and consequently, better biocompatibility and longer “lifetime”. In order to further improve the properties of biomedical steels (including mechanical and corrosive properties, biotolerance, etc.), their surface is subjected to modification, for example by applying different types of coatings, including ceramic ones. As a protective coating on metallic biomaterials there is applied titanium dioxide TiO_2 [1,2]. It exhibits high biocompatibility, resistance to corrosion and abrasion. One of the many available and used methods of biomaterials’ surface modification is the sol-gel method [3,4]. It allows to produce various protective oxide coatings including TiO_2 , SiO_2 and Al_2O_3 [1,2,5-7], as well as hydroxyapatite coatings [8]. Sol-gel technique allows to obtain a coating in low temperature conditions from different precursors. The advantage of sol-gel technique is the possibility of using samples of various shapes and the possibility of controlling the surface parameters such as composition, thickness and topography [3].

Celem tej pracy było określenie wpływu warstw TiO_2 uzyskanych metodą zol-żel na właściwości korozyjne stopu biomedycznego M30NW. Cel ten realizowano poprzez wykonanie badań korozyjnych metodami elektrochemicznymi w roztworze soli fizjologicznej (0,9% NaCl) dla próbek tego stopu z naniesioną warstwą TiO_2 i wygrzanych w temperaturach z zakresu 200-800°C. Wspomniane badania wykonywane były dla próbek świeżo przygotowanych oraz dla próbek poddanych 30-dniowej ekspozycji w roztworze soli fizjologicznej. Wyniki przeprowadzonych badań korozyjnych porównano z analogicznymi wynikami uzyskanymi dla próbek stopu bez modyfikacji powierzchni. Efekty zmian korozyjnych określono z wykorzystaniem mikroskopii optycznej.

Materiały i metodyka badań

Próbki badanego stopu M30NW (AUBERT & DUVAL, Francja) miały kształt walców o średnicy 22 mm i grubości ok. 3 mm. Stop ten spełnia wymogi normy ISO 5832-9 [9]. Jego skład (% wag.) według certyfikatu producenta jest następujący: Cr (20,62), Ni (9,53), Mn (4,13), Mo (2,12), N (0,40), Nb (0,31), C (0,032) i Fe (reszta).

Powierzchnie próbek stopu były szlifowane na papierze ściernym SiC, polerowane mechanicznie na zawieszinie Al_2O_3 i oczyszczane w myjce ultradźwiękowej. W ostatnim etapie procedury przygotowawczej powierzchnie próbek były czyszczone chemicznie w mieszaninie zawierającej 2% HF, 10% HNO_3 i 88% H_2O [10] i następnie poddawane pasywowaniu poprzez gotowanie w wodzie przez 10 min. Roztwór zolu sporządzony był na bazie izopropylanu tytanu (IV) $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ (Sigma-Aldrich) jako prekursora z dodatkiem HCl jako katalizatora wg preparatyki podanej w [11]. Warstwy TiO_2 nanoszono z wykorzystaniem techniki zanurzeniowej przy użyciu dip-coatera typu DCMono 75 (NIMA Technology). Próbki zanurzano w zolu na 30 s, po czym wynurzano je z szybkością $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Po naniesieniu pojedynczej warstwy, próbki suszono przez 2 godziny w temperaturze 100°C w piecu laboratoryjnym (NEOTERM KXP 3). Następnie wysuszone warstwy wygrzewano przez 1 godzinę w czterech temperaturach: 200, 400, 600 i 800°C. Szybkość wzrostu temperatury w piecu wynosiła $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Zastosowane warunki pozwoliły na uzyskanie warstw TiO_2 o grubości ok. 30 nm i o zróżnicowanej strukturze krystalicznej. Przed pomiarami elektrochemicznymi próbki przemywano alkoholem etylowym i osuszano Ar. Pomiary korozyjne przeprowadzono w odtlenionym roztworze soli fizjologicznej (0,9% NaCl) w temperaturze 37°C. Ocena właściwości korozyjnych stopu M30NW przeprowadzona została z zastosowaniem klasycznych metod elektrochemicznych (pomiar potencjału korozyjnego E_{cor} w otwartym obwodzie, metoda Stern - Geary'ego, metoda elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej i metoda charakterystyki potencjodynamicznej w szerokim zakresie polaryzacji) z użyciem potencjostatu - galvanostatu PGSTAT 30/1 (Autolab). Wspomniane badania wykonywane były dla próbek świeżo przygotowanych (dzień 0) oraz dla próbek poddanych 30-dniowej ekspozycji w roztworze soli fizjologicznej (dzień 30). Przedstawiane w pracy wyniki są uśrednionymi wartościami z pomiarów 4 próbek. Wszystkie wartości potencjałów odniesione są względem stosowanej elektrody kalomelowej w nasyconym roztworze NaCl ($E^\circ = 0,236 \text{ V}$ wzgl. NEW). Z kolei wszystkie wartości prądowe przeliczone zostały na jednostkę powierzchni (powierzchnia robocza próbek ok. $0,64 \text{ cm}^2$). Charakter zmian korozyjnych powstających na badanych próbkach został określony z zastosowaniem optycznego mikroskopu metalograficznego METAR (PZO).

The aim of this study was to determine the effect of TiO_2 sol-gel layers on corrosion properties of M30NW biomedical alloy. This objective was realized through the execution of corrosion investigations using electrochemical methods in physiological saline (0.9% NaCl) for alloy samples coated with a layer of TiO_2 and annealed within the temperature range of 200-800°C. These investigations were performed for freshly prepared samples and samples subjected to 30-day exposure in saline solution. The results of corrosion research were compared with the corresponding results obtained for samples of the alloy without surface modification. The effects of corrosion were determined using optical microscopy.

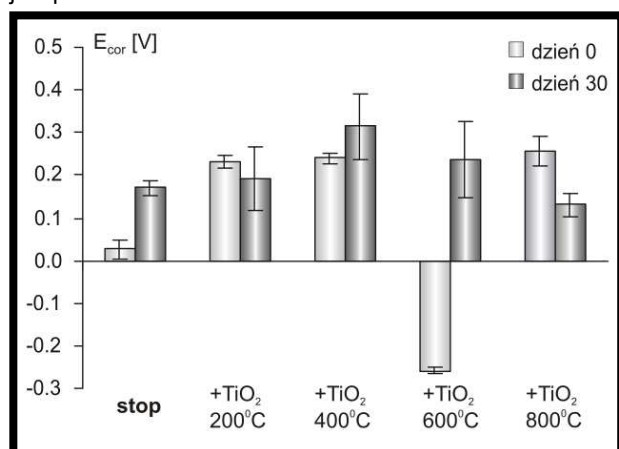
Materials and methodology

Samples of investigated M30NW alloy (AUBERT & DUVAL, France) had the shape of cylinders with a diameter of 22 mm and a thickness of about 3 mm. This alloy meets the requirements of ISO 5832-9 standard [9]. Its composition (% wt.) according to manufacturer's certificate is as follows: Cr (20.62), Ni (9.53), Mn (4.13), Mo (2.12), N (0.40), Nb (0.31), C (0.032) and Fe (rest).

The surfaces of the alloy samples were grinded on SiC abrasive paper, mechanical polished on Al_2O_3 slurry and cleaned in an ultrasonic bath. In the last stage of preparation procedure the samples surfaces were chemically cleaned in a mixture containing 2% HF, 10% HNO_3 and 88% H_2O [10] and then passivated by boiling in water for 10 minutes. Sol solution was prepared based on titanium (IV) isopropoxide $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ (Sigma-Aldrich) as a precursor with the addition of HCl as a catalyst according to [11]. TiO_2 layers were applied by dip-coating technique using a dip-coater DCMono 75 (NIMA Technology). The samples were immersed in the sol for 30 s, and then were withdrawn with a speed of $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. After applying a single layer, the samples were dried for 2 hours at 100°C in a laboratory furnace (NEOTERM KXP 3). Next the dried layers were annealed for 1 hour at four temperatures: 200, 400, 600 and 800°C. The furnace heating rate was $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Applied conditions allowed to obtain TiO_2 layers with a thickness of about 30 nm and different crystal structure. Before electrochemical measurements samples were rinsed with ethanol and dried with Ar. Corrosion measurements were carried out in deoxygenated physiological saline solution (0.9% NaCl) at temperature of 37°C. Evaluation of corrosion properties of M30NW alloy was carried out using classical electrochemical methods (measurement of corrosion potential in open circuit E_{cor} , the Stern - Geary's method, electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic characteristic in wide polarization range) with a potentiostat - galvanostat PGSTAT 30/1 (Autolab). The measurements were performed for freshly prepared samples (day 0) and for samples subjected to 30-day exposure to physiological saline (day 30). The results presented in this paper are averaged values obtained from measurements of 4 samples. All potentials are given versus used calomel electrode in saturated NaCl solution ($E^\circ = 0.236 \text{ V}$ vs. SHE). All current values are converted per surface area (working area of each sample was ca. 0.64 cm^2). The corrosion effects on investigated samples were determined using metallographic optical microscope METAR (PZO).

Wyniki

Pomiary korozyjne próbek stopu M30NW rozpoczęto od pomiaru potencjału korozyjnego E_{cor} . Wyznaczone średnie wartości potencjału korozyjnego świeżo przygotowanych próbek stopu M30NW (dzień 0) oraz próbek stopu po 30-dniowej ekspozycji w roztworze 0,9% NaCl (dzień 30) wraz z odchyleniami standardowymi dla wszystkich rodzajów próbek zestawiono na RYS. 1.



RYS. 1. Wartości potencjału korozyjnego próbek stopu M30NW z warstwami TiO₂ przed i po 30-dniowej ekspozycji w roztworze 0,9% NaCl.

FIG. 1. The values of corrosion potential of M30NW alloy samples with TiO₂ layers before and after the 30-day exposure in 0.9% NaCl solution.

Analizując dane przedstawione na RYS. 1 można stwierdzić, że naniesienie warstwy TiO₂ na stop M30NW powoduje zmianę wartości jego potencjału korozyjnego. W zależności od temperatury wygrzewania warstw TiO₂ wpływ ten jest różny. Wartości potencjału korozyjnego w dniu 0 próbek z warstwą TiO₂ wygrzaną w temperaturach 200, 400 i 800°C są wyższe o ok. 0,2 V w porównaniu do potencjału E_{cor} stopu bez modyfikacji powierzchni. Z kolei wygranie próbek z warstwą TiO₂ w temperaturze 600°C powoduje znaczne obniżenie ich wartości E_{cor} – o ok. 0,28 V w stosunku do próbek stopu bez warstw TiO₂.

Różne są również właściwości korozyjne tych próbek po ich 30-dniowej ekspozycji w roztworze pomiarowym. W przypadku próbek stopu M30NW bez warstw stwierdzono wzrost wartości potencjału korozyjnego E_{cor} o ok. 0,15 V w stosunku do próbek świeżo przygotowanych. Wzrost potencjału tych próbek jest najprawdopodobniej efektem tworzenia się warstewki pasywnej na powierzchni stopu w wyniku kontaktu z roztworem. Dla próbek z warstwami TiO₂ 30-dniowa ekspozycja w roztworze 0,9% NaCl w różny sposób wpływa na wartość potencjału korozyjnego. Wpływ ten jest zależny od temperatury wygrania tych warstw. Najbardziej widoczną zmianę obserwuje się dla próbek z naniesioną warstwą TiO₂ wygrzaną w temperaturze 600°C, dla której po 30-dniowym pobycie w roztworze korozyjnym wartość E_{cor} wzrosła o ok. 0,5 V. Wzrost potencjału korozyjnego obserwuje się również dla próbek z warstwą TiO₂ wygrzaną w 400°C. Natomiast w przypadku próbek z warstwą otrzymywaną w 200 i 800°C po 30 dniach obserwuje się spadek wartości potencjału korozyjnego.

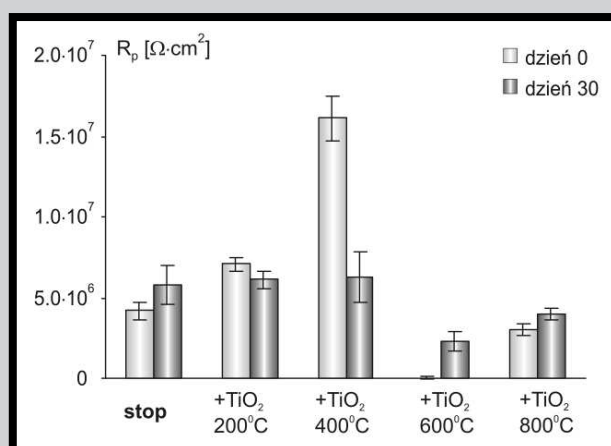
Z nachylenia zarejestrowanych charakterystyk Stern-Geary'ego wyznaczono wartości oporu polaryzacyjnego R_p dla wszystkich badanych typów próbek (RYS. 2). Następnie w oparciu o normę ASTM G102-89 obliczono wartości szybkości korozji CR (RYS. 3).

Results

Corrosion measurements of M30NW alloy samples began with measuring the corrosion potential E_{cor} . Determined average values of corrosion potential of freshly prepared alloy samples (day 0) and samples of the alloy after 30-day exposure in 0.9% NaCl solution (day 30) along with standard deviations for all samples are summarized in FIG. 1.

Analyzing the data shown in FIG. 1 it can be stated that deposition of TiO₂ layer onto M30NW alloy changes the values of its corrosion potential. Depending on the annealing temperature of TiO₂ layers this effect is different. At day 0 the values of corrosion potential of samples with TiO₂ layer annealed at temperatures of 200, 400 and 800°C are higher by about 0.2 V compared to E_{cor} potential of the alloy without surface modification. Whereas annealing the samples with TiO₂ layer at 600°C causes significant reduction in value of E_{cor} - by about 0.28 V compared to alloy samples without TiO₂ layers. Different corrosion properties have also the samples after their 30-day exposure in corrosion solution. In the case of M30NW alloy samples without the layers it was stated that corrosion potential E_{cor} increase by about 0.15 V in relation to freshly prepared samples. The increase of potential of these samples is most probably the result of the formation of passive film on the surface of the alloy in contact with the solution. For samples with TiO₂ layers the 30-day exposure in 0.9% NaCl solution in different ways affects the value of corrosion potential. This influence is dependent on the annealing temperature of these layers. The most visible change is observed for samples coated with TiO₂ layer annealed at 600°C, for which the 30-day exposure in corrosion solution the E_{cor} value increased by about 0.5 V. The increase of corrosion potential is also observed for samples with TiO₂ layer annealed at 400°C. Whereas for samples with a layer obtained at 200 and 800°C after 30 days a decrease in the corrosion potential is observed.

From the slope of the registered Stern - Geary's characteristics there were determined values of polarization resistance R_p for all types of investigated samples (FIG. 2). Then, the values of corrosion rate CR were calculated (FIG. 3) based on the standard ASTM G102-89.



RYS. 2. Wartości oporu polaryzacyjnego próbek stopu M30NW z warstwami TiO₂ przed i po 30-dniowej ekspozycji w roztworze 0,9% NaCl.

FIG. 2. The values of polarization resistance of M30NW alloy samples with TiO₂ layers before and after the 30-day exposure in 0.9% NaCl solution.

Świeżo przygotowane próbki stopu M30NW bez modyfikacji powierzchni charakteryzują się oporem polaryzacyjnym R_p rzędu $4 \cdot 10^6 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$ i szybkością korozji CR rzędu $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ mm} \cdot \text{rok}^{-1}$. Modyfikacja ich powierzchni warstwą TiO_2 wpływa na zmianę wartości tych parametrów korozyjnych. Z punktu widzenia wartości oporu polaryzacyjnego i szybkości korozji lepszymi właściwościami korozyjnymi charakteryzują się próbki stopu z warstwami uzyskanymi w niższych temperaturach tj., 200 i 400°C – próbki te mają wyższą wartość R_p i niższą wartość CR w porównaniu do próbek bez warstw. Z kolei modyfikacja powierzchni warstwami uzyskanymi w wyższych temperaturach tj. 600 i 800°C powoduje pogorszenie właściwości korozyjnych stopu M30NW w roztworze 0,9%

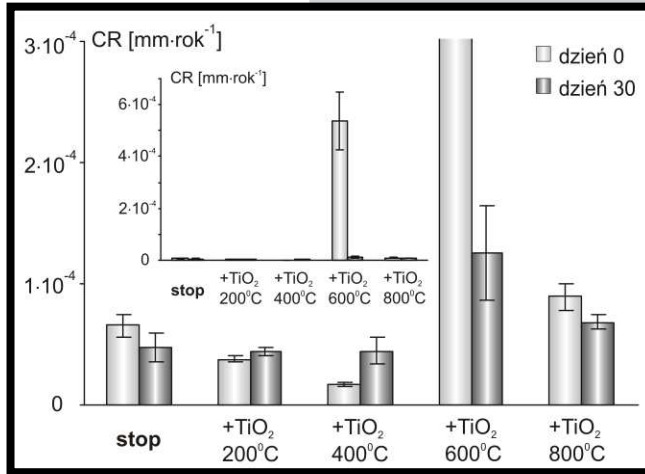
NaCl. Szczególnie negatywny wpływ warstw TiO_2 widoczny jest w przypadku zastosowania temperatury ich wygrzewania równej 600°C – próbki z taką warstwą charakteryzują się ok. 80-krotnie wyższą wartością R_p i 80-krotnie niższą CR w porównaniu do próbek bez warstw.

W wyniku 30-dniowej ekspozycji próbek stopu M30NW w roztworze 0,9% NaCl wartości oporu polaryzacji i szybkości korozji tych próbek uległy zmianie. Z punktu widzenia tych wielkości korozyjnych, spośród wszystkich badanych rodzajów próbek najgorszą odpornością korozyjną po 30-dniowej ekspozycji w roztworze 0,9% NaCl charakteryzują się próbki z warstwą TiO_2 wygrzaną w temperaturze 600°C, pomimo iż właściwości ochronne tych próbek znacznie wzrosły w wyniku kontaktowania się ich z roztworem. Najbardziej odporne korozyjnie są natomiast próbki stopu M30NW z warstwą TiO_2 wygrzewaną w temperaturze 400°C mimo, że ich właściwości korozyjne pogorszyły się w wyniku przebywania przez 30 dni w roztworze 0,9% NaCl. Praktycznie niezmienną odporność korozyjną wykazują próbki z warstwą TiO_2 wygrzaną w temperaturze 200°C.

Badanie właściwości korozyjnych stopu M30NW z warstwami TiO_2 w roztworze 0,9% NaCl oceniano także poprzez pomiary impedancyjne. Wyniki tych pomiarów przedstawiono w postaci diagramów Nyquista na RYS. 4.

Wyniki impedancyjne dla próbek świeżo przygotowanych (RYS. 4a) potwierdzają stwierdzone wcześniej odmienne właściwości korozyjne próbek z warstwą TiO_2 wygrzaną w temperaturze 600°C. Na powiększonym wycinku wykresu Nyquista widoczne jest dla tych próbek charakterystyczne półkole, świadczące o reakcji (procesie korozyjnym) zachodzącej na powierzchni próbki. Półkole tego nie obserwuje się po 30-dniowym kontakcie tych próbek z roztworem korozyjnym (RYS. 4b), a kształt charakterystyki impedancyjnej zbliżony jest do charakterystyk wszystkich pozostałych badanych rodzajów próbek. Charakterystyki impedancyjne próbek stopu M30NW bez warstw i z warstwami TiO_2 wygrzanymi w temperaturach 200, 400 i 800°C nie wykazują znaczących zmian przebiegu spowodowanych ekspozycją na działanie roztworu korozyjnego.

Kształt charakterystyk potencjodynamicznych rejestrowanych w szerokim zakresie polaryzacji anodowej dla wszystkich badanych rodzajów próbek jest typowy dla korozji lokalnej (RYS. 5).



RYS. 3. Wartości szybkości korozji próbek stopu M30NW z warstwami TiO_2 przed i po 30-dniowej ekspozycji w roztworze 0,9% NaCl.

FIG. 3. The values of corrosion rate of M30NW alloy samples with TiO_2 layers before and after the 30-day exposure in 0.9% NaCl solution.

Freshly prepared samples of M30NW alloy without surface modification are characterized by a polarization resistance R_p of about $4 \cdot 10^6 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$ and corrosion rate CR about $6.5 \cdot 10^{-5} \text{ mm} \cdot \text{year}^{-1}$. Modification of their surface by TiO_2 layer alters the values of these corrosion parameters. From the viewpoint of the values of polarization resistance and corrosion rate, better corrosion properties have the alloy samples with the layers obtained at lower temperatures, i.e. 200 and 400°C - these samples have a higher R_p value and a lower value of CR compared to samples without layers. While the surface modification by the layers obtained at higher temperatures, i.e. 600

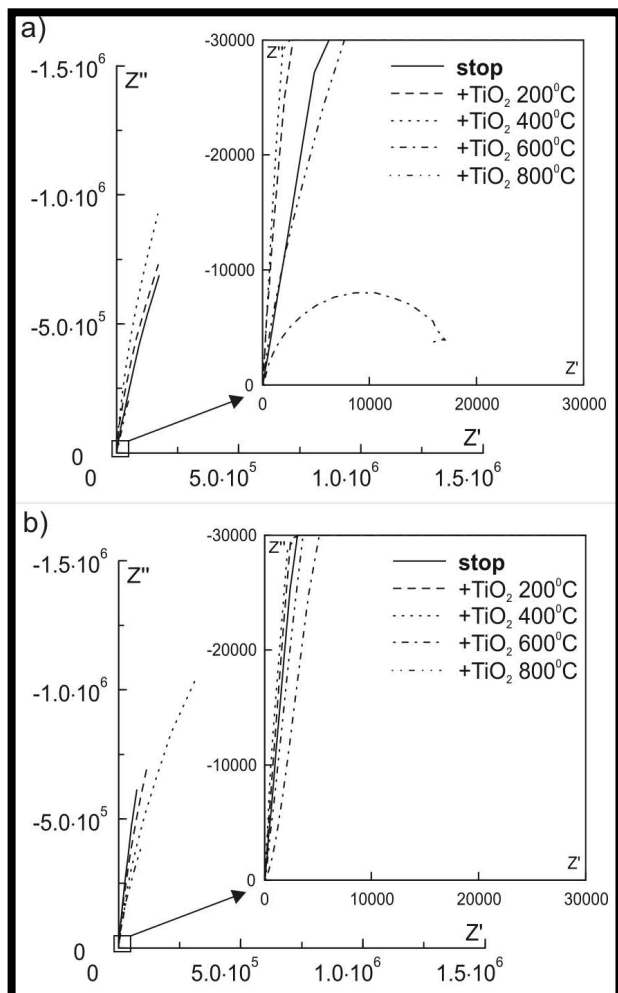
and 800°C causes the deterioration of corrosion properties of M30NW alloy in 0.9 % NaCl solution. Particularly negative effect of TiO_2 layers is visible in case of application the annealing temperature of 600°C - samples with this layer are characterized by approximately 80-times higher value of R_p and 80-times lower value of CR compared to samples without layers.

As a result of 30-day exposure of M30NW alloy samples in 0.9% NaCl solution, the values of polarization resistance and corrosion rate of the samples have changed. From the perspective of these corrosion parameters, among all investigated types of samples the worst corrosion resistance after the 30-day exposure in 0.9% NaCl solution has a sample with TiO_2 layer annealed at temperature of 600°C, although their protective properties significantly increased due to contacting the sample with a solution. Whereas the most corrosion resistant are the M30NW alloy samples with TiO_2 layer annealed at 400°C, although their corrosion properties have deteriorated as a result of 30-day exposure in 0.9% NaCl solution. The corrosion resistance of samples with TiO_2 layer annealed at 200°C remained practically unchanged.

Determination of corrosion properties of M30NW alloy with TiO_2 layers in 0.9% NaCl solution was also assessed by measuring the impedance. The results of these measurements are presented in the form of Nyquist's diagrams in FIG. 4.

Impedance results for freshly prepared samples (FIG. 4a) confirm the previously stated different corrosion properties of samples with TiO_2 layer annealed at temperature of 600°C. In the zoomed fragment of the Nyquist's diagram is shown for those samples characteristic semicircle, demonstrating the reaction (corrosion process) occurring on the sample surface. This semicircle is not observed after the 30-day contact of samples with a corrosive solution (FIG. 4b), and the shape of impedance characteristic is similar to the characteristics of all other types of investigated samples. Impedance characteristics of M30NW alloy samples without layers and TiO_2 layers annealed at temperatures of 200, 400 and 800°C show no significant changes in the shape caused by exposure to corrosive solution.

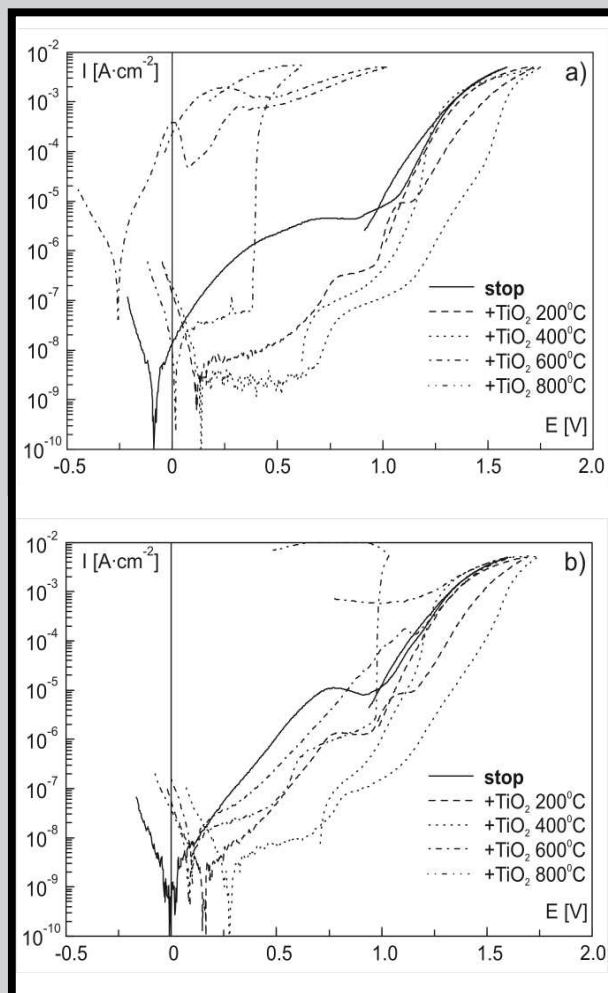
The shape of potentiodynamic characteristics in wide range of anodic polarization for all investigated types of samples is typical for localized corrosion (FIG. 5).



RYS. 4. Charakterystyki impedancyjne próbek stopu M30NW z warstwami TiO_2 przed (a) i po 30-dniowej ekspozycji (b) w roztworze 0,9% NaCl.
FIG. 4. Impedance characteristics of M30NW alloy samples with TiO_2 layers before (a) and after the 30-day exposure (b) in 0.9% NaCl solution.

Pomiary potencjodynamiczne potwierdzają wyniki uzyskane innymi metodami - najlepszą odporność korozyjną wykazują próbki stopu z warstwą 400°C , natomiast znaczące pogorszenie odporności korozyjnej stopu obserwowane jest dla próbek z warstwą 600°C . Jedynie w przypadku próbek stopu z warstwami TiO_2 uzyskanymi w wysokich temperaturach tj. 600 i 800°C 30-dniowa ekspozycja w roztworze NaCl w znaczący sposób wpłynęła na przebieg charakterystyk potencjodynamicznych. Dla pozostałych próbek zmiany te są nieznaczne.

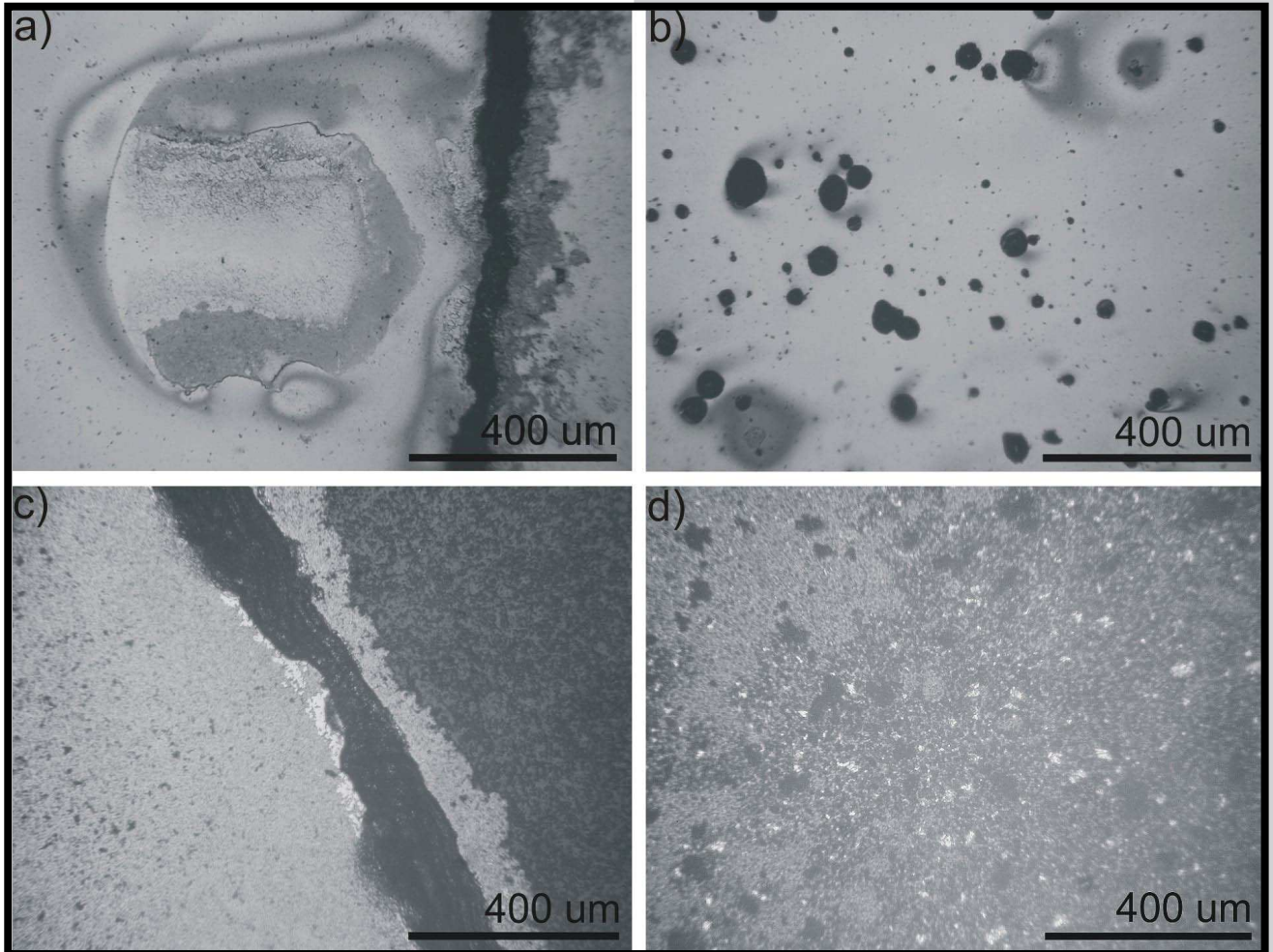
Analiza mikroskopowa zniszczeń korozyjnych powstałych w wyniku polaryzacji anodowej próbek potwierdziła charakter lokalny zachodzącej korozji. Obserwowane zniszczenia korozyjne zależały od warunków modyfikacji powierzchni próbek - w szczególności od temperatury wygrzania warstwy TiO_2 - natomiast nie zależały od czasu ekspozycji próbek w roztworze 0,9% NaCl. W przypadku stopu M30NW bez naniesionych warstw TiO_2 w wyniku polaryzacji anodowej na powierzchni powstawały zniszczenia w postaci szczeliny w miejscu styku próbki z uszczelką naczynia pomiarowego (RYS. 6a). Podobny charakter zniszczeń stwierdzono dla próbek z warstwą wygrzewaną w 200°C . W przypadku stopu M30NW z warstwą TiO_2 wygrzaną w temperaturze 400°C polaryzacja anodowa powodowała powstawanie dużej ilości punktowych wżerów korozyjnych o zróżnicowanej średnicy i głębokości (RYS. 6b).



RYS. 5. Charakterystyki potencjodynamiczne próbek stopu M30NW z warstwami TiO_2 przed (a) i po 30-dniowej ekspozycji (b) w roztworze 0,9% NaCl.
FIG. 5. Potentiodynamic characteristics of M30NW alloy samples with TiO_2 layers before (a) and after the 30-day exposure (b) in 0.9% NaCl solution.

Potentiodynamic measurements confirm the results obtained by other methods - the best corrosion resistance show the alloy samples with a layer annealed at 400°C , while a significant deterioration of corrosion resistance is observed for samples with a layer annealed at 600°C . Only in the case of alloy samples with TiO_2 layers obtained at high temperatures, i.e. 600 and 800°C , 30-day exposure in NaCl solution significantly influenced the shape of the potentiodynamic characteristics. For the other samples these changes are minor.

Microscopic analysis of corrosion damages resulting from anodic polarization of samples confirmed the local character of occurring corrosion processes. The observed corrosion damages depended on the conditions of surface modification of samples - in particular the annealing temperature, but do not depend on the exposure time of samples in 0.9% NaCl solution. In the case of M30NW alloy without TiO_2 layers there were formed on the surface damages in form of crevice near the gasket as a result of anodic polarization (FIG. 6a). Similar character of the damages was found for samples annealed at 200°C . Whereas in the case of M30NW alloy with TiO_2 layer annealed at 400°C anodic polarization caused forming of large amounts of corrosion pits of various diameters and depths (FIG. 6b).



RYS. 6. Zniszczenia korozyjne próbek stopu M30NW z warstwami TiO_2 powstałe w wyniku polaryzacji anodowej w roztworze 0,9% NaCl.

FIG. 6. Corrosion damages of M30NW alloy samples with TiO_2 layers resulting from anodic polarization of samples in 0.9% NaCl solution.

Nie stwierdzono śladów korozji szczelinowej przy uszczelce. Polaryzacja anodowa próbek stopu M30NW z warstwą TiO_2 wygrzaną w temperaturze 600°C powodowała praktycznie całkowite usunięcie warstwy ditlenku tytanu jak też powstanie regularnej szczeliny przy uszczelce naczynka (RYS. 6c). Inny charakter zniszczeń korozyjnych obserwowany był dla próbek z warstwą TiO_2 wygrzaną w 800°C (RYS. 6d) - w wyniku polaryzacji anodowej następowało „plackowate” złuszczenie się warstwy tlenku z nieznacznym punktowym odsłanianiem metalicznego podłoża.

Podsumowanie

Przedstawione wyniki badań wskazują, że zastosowana procedura nanoszenia warstw TiO_2 metodą zol-żel powoduje zmiany odporności korozyjnej stopu M30NW w roztworze 0,9% NaCl, które zależą przede wszystkim od temperatury wygrzewania tych warstw. Zmiany te powiązać można ze strukturą krystaliczną warstwy TiO_2 oraz oddziaływaniem między podłożem (stopem) a naniesioną warstwą. Zastosowanie niskich temperatur wygrzewania warstw (200 i 400°C) polepsza odporność korozyjną stopu - wytworzona warstwa TiO_2 stanowi barierę dla procesów korozyjnych. W przypadku zastosowania wyższych temperatur (600 i 800°C) stwierdzono pogorszenie właściwości korozyjnych stopu. Przyczyną tego mogą być interakcje nanoszonej warstwy i podłoża zachodzące w tym zakresie temperatur.

There were no signs of crevice corrosion near the gasket. Anodic polarization of M30NW alloy samples with TiO_2 layer annealed at 600°C caused practically complete removal of titanium dioxide layer as well as the creation of a crevice near the gasket (FIG. 6c). Different character of corrosion damages was observed for samples with TiO_2 layer annealed at 800°C (FIG. 6d) - anodic polarization caused the 'patchy' peeling of the oxide layer with a slight exposing of metallic substrate.

Summary

The presented results indicate that the procedure used for deposition of TiO_2 sol-gel layers alter the corrosion resistance of M30NW alloy in 0.9% NaCl solution, and this influence depends on the annealing temperature of these layers. These changes may be related with the crystal structure of formed TiO_2 layer and the interaction between the substrate (alloy) and the deposited layer. The use of lower annealing temperatures of sol-gel layers (200 and 400°C) improves the corrosion resistance of the alloy - formed TiO_2 layer is a barrier to corrosive processes. In the case of applying higher temperatures (600 and 800°C) there was stated a deterioration of corrosion properties of the alloy. The reason for this can be the interactions of deposited layer and substrate occurring in this temperature range.

Dane literaturowe i wyniki wcześniejszych badań wskazują na możliwość dyfuzji składników stopu (m.in. Ni i Fe) do warstwy ditlenku tytanu. Na tym etapie badań niemożliwe jest wyjaśnienie zachowania się stopu z warstwą TiO₂ wygrzaną w temperaturze 600°C, a szczególnie poprawianie się odporności korozyjnej po 30-dniowej ekspozycji w roztworze 0,9% NaCl. Wyjaśnienie tego zjawiska będzie możliwe po przeprowadzeniu analiz składu powierzchni z zastosowaniem metod fizycznych takich jak np. analiza fazowa i głębokościowa.

Podsumowując otrzymane wyniki badań korozyjnych można stwierdzić, że z aplikacyjnego punktu widzenia modyfikacja powierzchni stopu biomedycznego M30NW poprawiająca te właściwości, powinna być przeprowadzana w zakresie temperatur poniżej 600°C.

Podziękowania

Badania wykonane zostały w ramach grantu MNiSW Nr N N507 501339. Stop biomedyczny M30NW zakupiony został w firmie MEDGAL (Białystok, Polska).

Literature data and results of previous studies indicate the possibility of diffusion of alloying elements (e.g. Ni and Fe) to titanium dioxide layer. At this stage of our research it is impossible to explain the behavior of the alloy with TiO₂ layer heated at 600°C, and especially improving its corrosion resistance after 30-day exposure in 0.9% NaCl solution. The explanation of this phenomenon will be possible after analysis of surface composition using physical methods such as phase analysis and depth profile.

Summarize the results of corrosion measurements can be stated that from the application point of view the surface modification of M30NW biomedical alloy improving these properties should be carried out at temperatures below 600°C.

Acknowledgements

The investigations were supported by grant No. N N507 501339 of Ministry of Science and Higher Education. The M30NW biomedical alloy was bought from MEDGAL (Białystok, Poland).

Piśmiennictwo

- [1] Velten D., Biehl V., Aubertin F., Valeske B., Possart W., Breme J.; *Biomedical Materials* 59 (2002) 18-28.
- [2] Krzak-Roś J., Grygier D., Baszczuk A., Będziński R.; *Inżynieria Biomateriałów* 67-68 (2007) 35-37.
- [3] Głuszek J.; "Tlenkowe powłoki ochronne otrzymywane metodą sol-gel", Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1998.
- [4] Chen X., Mao S. S.; *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 4 (2006) 906-925.
- [5] Miszczak S., Pietrzyk B., Gawroński Z.; *Inżynieria Materiałowa* 5 (2005) 682-684.

References

- [6] Masalski J., Głuszek J., Zabrzęski J., Nitsch K., Głuszek P.; *Thin Solid Films* 349 (1999) 186-190.
- [7] Gallardo J., Durán A., de Damborenea J. J.; *Corrosion Science* 46 (2004) 795-806.
- [8] Liu D. M., Yang Q., Troczynski T.; *Biomaterials* 23 (2002) 691-698.
- [9] ISO Standard 5832-9:2007 Implants for surgery - Metallic materials - Part 9: Wrought high nitrogen stainless steel.
- [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.