

## WPLÝW MODYFIKACJI POWIERZCHNI NA WŁASNOŚCI FIZYKOCHEMICZNE TYTANU STOSOWANEGO NA IMPLANTY DO KONTAKTU Z KRWIĄ

ANITA KAJZER\*, ZBIGNIEW PASZENDA, MARCIN BASIAGA,  
WITOLD WALKE, WOJCIECH KAJZER

KATEDRA BIOMATERIAŁÓW I INŻYNIERII WYROBÓW MEDYCZNYCH,  
POLITECHNIKA ŚLĄSKA,

UL. GENERAŁA CHARLESA DE GAULLE'A 72, 44-800 ZABRZE

\* E-MAIL: ANITA.KAJZER@POLSL.PL

### Streszczenie

Celem prowadzonych badań było określenie wpływu procesu utleniania anodowego powierzchni na własności fizykochemiczne tytanu. Wyniki badań stanowią podstawę do doboru optymalnych warunków utleniania anodowego do zastosowań na implanty do kontaktu z krwią. W ramach badań dla próbek w stanie wyjściowym oraz poddanych procesowi utleniania przy potencjałach od 40 V do 100 V co 10 V przeprowadzono ocenę zwilżalności powierzchni, badania potencjodynamiczne oraz impedancyjne. Na podstawie analizy uzyskanych wyników stwierdzono, że niezależnie od zastosowanego potencjału anodyzacji proces ten spowodował korzystne zwiększenie się potencjału korozyjnego  $E_{kor}$  oraz zwiększenie oporu polaryzacyjnego  $R_p$  w odniesieniu do próbek w stanie wyjściowym. Natomiast optymalny wariant przygotowania powierzchni, która będzie kontaktowała się z płytkami krwi stanowi utlenianie anodowe przy potencjale 100 V. Spowodowało ono znaczny wzrost oporu przejścia jonów na granicy faz  $R_{ct}$  oraz wyeliminowanie elementu Warburga z układu zastępczego w stosunku do pozostałych analizowanych wariantów, co świadczy o bardzo dobrych własnościach ochronnych wytworzonej w ten sposób warstwy tlenkowej. Dla tak przygotowanej powierzchni stwierdzono najmniejszą zwilżalność oraz największą odporność korozyjną, co zapewnia zmniejszoną aktywację oraz adhezję płytek krwi do podłoża oraz biotolerancję w analizowanym środowisku. Wiadomo, że materiał o wysokim potencjale trombogennym powoduje adsorpcję materiału biologicznego na powierzchni oraz aktywację układu trombocytarnego, w wyniku czego wzrasta ryzyko powstawania między innymi powikłań zatorowo-zakrzepowych. Dlatego też przeprowadzone badania stanowią etap wstępny do analizy trombogenicności powierzchni metodą Impact-R.

**Słowa kluczowe:** tytan cpTi, utlenianie anodowe, zwilżalność, odporność korozyjna, obróbka powierzchniowa

[Inżynieria Biomateriałów 126 (2014) 23-30]

## INFLUENCE OF SURFACE MODIFICATION ON PHYSICO- CHEMICAL PROPERTIES OF TITANIUM USED FOR BLOOD- CONTACTING IMPLANTS

ANITA KAJZER\*, ZBIGNIEW PASZENDA, MARCIN BASIAGA,  
WITOLD WALKE, WOJCIECH KAJZER

DEPARTMENT OF BIOMATERIALS AND MEDICAL DEVICES  
ENGINEERING, SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,

UL. GENERAŁA CHARLESA DE GAULLE'A 72,

44-800 ZABRZE, POLAND

\* E-MAIL: ANITA.KAJZER@POLSL.PL

### Abstract

The aim of the research carried out was the determination of the influence of surface anodic oxidation process to physicochemical properties of titanium. Results form a basis for selecting optimum conditions of anodic oxidation for implants to be in direct contact with blood. The evaluation of surface wettability, potentiodynamical and impedance tests were conducted for samples at their initial condition and after they were subjected to the anodic oxidation process from 40 to 100 V every 10 V. The results revealed that regardless of the anodizing parameters applied the process has caused an advantageous decrease in corrosion potential  $E_{kor}$  and an decrease in polarisation resistance  $R_p$  in comparison to samples at their initial state. The optimum variant of surface that is meant to exist in direct contact with blood consists of anodic oxidation at 100 V. It has caused a substantial increase in ions transition residence  $R_{ct}$  increase at the interphase as well as elimination of the Warburg element from a substitute system compared to the remaining variants being analysed. This demonstrates the very good protective properties of an oxide layer obtained in this way. In the case of a surface treated in such a way, the lowest wettability and the highest corrosion residence have been found thus assuring a decreased activation and blood platelets adhesion to the substrate as well as higher biotolerance in the environment. It is known that materials having a high thrombogenic potential cause the adsorption of biological matter on the surface and the activation of thrombocytic system causing the increase of the risk of embolic and clot complications. That is why researches make an initial stage for the analysis of thrombogenic properties of surfaces according to the Impact-R method.

**Keywords:** titanium cpTi, anodic oxidation, wettability, corrosion resistance, surface treatment

[Engineering of Biomaterials 126 (2014) 23-30]

Od materiałów stosowanych na implanty do kontaktu z krwią, a w szczególności na elementy zastawek serca oczekuje się odpowiednich właściwości mechanicznych, chemicznych i biologicznych. Materiały, z których są one wytwarzane nie mogą powodować niszczenia elementów morfotycznych krwi, oddziaływać z otaczającymi tkankami czy wydzielać szkodliwych substancji do krwiobiegu. Nie powinny także sprzyjać adsorpcji składników krwi. Muszą minimalizować możliwość wykrzepiania krwi, wykazywać dużą odporność na zużycie mechaniczne i strukturalne oraz charakteryzować się hemokompatybilnością, na którą w znacznym stopniu wpływa sposób przygotowania powierzchni [1,2]. Dlatego też bardzo często wykorzystywanym do tego celu materiałem metalowym jest tytan, którego głównymi zaletami są dobra odporność na korozję oraz biotolerancja. Cechy te zawdzięcza on przede wszystkim samorzutnie tworzącej się zwartej i jednorodnej warstewce tlenkowej  $TiO_2$ , która charakteryzuje się niskim przewodnictwem elektrycznym, termodynamiczną stabilnością i słabą tendencją do przechodzenia w stan jonowy. Jej obecność zapewnia wysoką odporność na korozję, a jej grubość nie przekracza 10 nm, przez co jest bardziej podatna na odkształcenia. Poprzez zmianę właściwości implantu można ingerować w procesy zachodzące na granicy implant-środowisko. W celu ujednorodnienia warstewki tlenku tytanu i wzrostu odporności na działanie środowiska biologicznego, tytan poddawany jest zabiegom uszlachetniania, które składają się z jednego lub wielu zabiegów obróbki powierzchni. Do tych zabiegów należy m.in. utlenianie anodowe, które jest procesem wytwarzania warstw pasywnych, najczęściej tlenkowych na powierzchni metali i stopów w roztworach wodnych elektrolitów przy oddziaływaniu pola elektrycznego [3,4]. Zastosowanie podczas tego procesu różnych potencjałów napięciowych może wpływać na uzyskanie zmiennych własności fizykochemicznych powierzchni. Dlatego też celem przeprowadzonych badań był dobór optymalnych parametrów procesu utleniania anodowego w celu uzyskania warstwy powierzchniowej o zwiększonej odporności korozyjnej oraz małej zwilżalności powierzchni umożliwiającej jej zastosowanie na implanty do kontaktu z krwią.

## Materiały i metody

Materiał do badań stanowił czysty tytan cpTi Grade 4 pobrany z pręta o średnicy  $d = 14$  mm. Próbki poddano następującej modyfikacji powierzchni: szlifowaniu, polerowaniu elektrolitycznemu (oznaczone jako próbki w stanie wyjściowym) oraz utlenianiu anodowemu. Proces szlifowania mechanicznego realizowano z wykorzystaniem wodnych papierów ściernych ze ścierniwem karborundowym o granulacji 500. Następnie próbki poddano procesowi polepowania elektrolitycznego, który prowadzono w kąpeli na bazie kwasu chromowego przy gęstości prądu  $i = 10 \div 30$  A/cm<sup>2</sup>. W końcowym etapie przeprowadzono proces utleniania anodowego w elektrolicie na bazie: kwasów fosforowego i siarkowego przy potencjałach od 40 V do 100 V co 10 V. Próbki oznaczono odpowiednio: stan wyjściowy oraz  $Ti_{40V} \div Ti_{100V}$ . Do oceny własności fizykochemicznych autorzy zaproponowali badania: zwilżalności powierzchni, potencjodynamiczne oraz impedancyjne [5-10].

Przed przystąpieniem do badań odporności korozyjnej na wszystkich wytypowanych próbkach przeprowadzono ocenę zwilżalności powierzchni. Pomiar kąta zwilżania kroplą cieczy naniesioną na warstwę wierzchnią materiału został wykonany w temperaturze pokojowej na stanowisku badawczym składającym się z goniometru SURFTENS UNIVERSAL firmy OEG oraz komputera z oprogramowaniem SurfTens 4.5 do analizy zarejestrowanego obrazu kropli.

## Introduction

As far as materials intended for implants being in contact with blood are concerned, and elements of cardiac valves in particular, proper mechanical, chemical and biological properties are expected. The materials from which they are made should not cause deterioration of morphotic blood elements, react with surrounding tissue or release harmful substances to blood. They should not adsorb blood elements. On the contrary, they should minimize the possibility of blood clotting, display high resistance to mechanical and structural wear and be characterised by hemocompatibility that is influenced by their surface treatment to a high degree [1,2]. Therefore, titanium belongs to the most commonly used metallic materials, characterised by high corrosion resistance and biotolerance. Titanium owes this virtue to spontaneously occurring compact and homogenous oxide  $TiO_2$  coating that is characterised by low electric conductivity, thermodynamic stability and low tendency for the transition in ionic state. Its presence assures high corrosion resistance and its thickness does not exceed 10 nm, which means that it is more prone to deformations. By changes of implant properties it is possible to interfere in processes occurring at implant-environment interface. To make titanium oxide more homogenous and improve its residence to the biological environment titanium is subjected to refining treatment comprising one or several operations of surface treatment. Among other things, anodic oxidation is recognised as one of them. The process consists in creating passive oxide coatings on the surface of metals and alloys carried out in aqueous electrolyte solutions under the influence of electric field [3,4]. The application of different potential values might influence surface physiochemical properties. Hence, the aim of the research was selection of optimum parameters of the process of anodic oxidation to obtain a surface coating having an improved corrosion resistance and low wettability that guarantee implants are suitable for contact with blood.

## Materials and method

Pure cpTi Grade 4 titanium taken from a bar having a diameter  $d = 14$  mm was the initial material to be tested. The samples were subjected to the following modifications: grinding, electrolytic polishing (described as samples in their initial stage) and anodic oxidation. Mechanic polishing was done with the use of water abrasive papers with silicon carbide 500 as abrasive material. Next, samples were electrolytically polished in a bath of chromic acid using the current density  $i = 10 \div 30$  A/cm<sup>2</sup>. Anodic oxidation in the electrolyte based on phosphoric and sulphuric acids with voltage ranging from 40 V to 100 V every 10 V was the final stage. Samples were marked respectively as follows: initial state,  $Ti_{40V} \div Ti_{100V}$ . To evaluate physiochemical properties the authors proposed the following tests: surface wettability, potentiodynamic and impedance tests [5-10].

Before tests of corrosion resistance all samples were tested for their surface wettability. The measurement of an angle of wetting with a drop of liquid deposited on the material surface was conducted at room temperature on a testing post consisting of OEG's SURFTENS UNIVERSAL goniometer and a computer equipped with the SurfTens 4.6 software created for the analysis of a registered drop picture.

5 drops of distilled water, each having the volume of 1.5  $\mu$ l, were deposited on the surface of each sample. Each measurement operation lasted 60 s. Next, the measured values of wetting angles were presented as mean values and standard deviation.

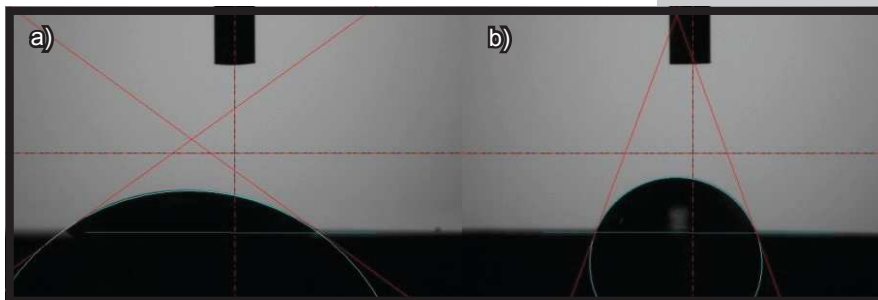
Na powierzchnię każdej z próbek naniesiono 5 kropli wody destylowanej, każda o pojemności 1,5  $\mu\text{l}$ . Czas trwania jednego pomiaru wynosił 60 s. Następnie oznaczone wartości kątów zwilżania zostały przedstawione jako wartości średnie z odchyleniem standardowym.

Kolejno przeprowadzono badanie odporności na korozję wżerową metodą potencjodynamiczną rejestrując krzywe polaryzacji zgodnie z zaleceniami normy [11]. Zestaw pomiarowy składał się z potencjostatu VoltaLab PGP201, elektrody odniesienia (nasycona elektroda kalomelowa SCE typu KP-113), elektrody pomocniczej (elektroda platynowa typu PtP-201), anody (badana próbka) oraz komputera PC wraz z oprogramowaniem VoltaMaster 4. Przed przystąpieniem do badań powierzchnie wszystkich próbek zostały oczyszczone w 96% alkoholu etylowym z wykorzystaniem płuczki ultradźwiękowej SONICA 1200M przez czas ok.  $t = 6$  min. Badania korozyjne rozpoczynano od wyznaczenia potencjału otwarcia  $E_{\text{OCP}}$  w warunkach bezprądowych. Krzywe polaryzacji rejestrowano od wartości potencjału początkowego  $E_{\text{start}} = E_{\text{OCP}} - 100$  mV. Zmiana potencjału następowała w kierunku anodowym z szybkością 0,167 mV/s. Po uzyskaniu gęstości prądu anodowego 1 mA/cm<sup>2</sup> zmieniano kierunek polaryzacji. Na podstawie uzyskanych krzywych wyznaczono potencjał korozyjny  $E_{\text{corr}}$  oraz korzystając z metody Sterna wartość oporu polaryzacyjnego  $R_p$ .

W celu uzyskania dodatkowych informacji o własnościach fizykochemicznych powierzchni analizowanych próbek przeprowadzono również badania z wykorzystaniem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Pomiar przeprowadzono z wykorzystaniem systemu pomiarowego Auto Lab PGSTAT 302N wyposażonego w moduł FRA2 (Frequency Response Analyser). Zastosowany układ pomiarowy umożliwił prowadzenie badań w zakresie częstotliwości  $10^4 \div 10^{-3}$  Hz. Amplituda napięcia sinusoidalnego sygnału pobudzającego wynosiła 10 mV. W badaniach wyznaczono impedancyjne widma układu i dopasowano uzyskane dane pomiarowe do układu zastępczego. Na tej podstawie wyznaczono wartości liczbowe oporności  $R$  i pojemności  $C$  analizowanych układów. Widma impedancyjne badanego układu przedstawiono w postaci diagramów Nyquista dla różnych wartości częstotliwości oraz w postaci diagramów Bode. Otrzymane spektra EIS interpretowano po dopasowaniu metodą najmniejszych kwadratów do zastępczego układu elektrycznego. Wszystkie badania elektrochemiczne zrealizowano w sztucznym osoczu o temperaturze  $T = 37 \pm 1^\circ\text{C}$  i  $\text{pH} = 7,0 \pm 0,2$  (TABELA 1). Następnie wszystkie uzyskane wartości porównano z wynikami próbek w stanie wyjściowym.

## Wyniki i dyskusja

Przykładowe zdjęcia kropli wody destylowanej podczas pomiaru przedstawiono na RYS. 1. Natomiast wyniki pomiarów kąta zwilżania dla wszystkich analizowanych powierzchni przedstawiono w TABELI 2.



RYS. 1. Przykładowy pomiar kąta zwilżania, próbka:

a) 1 (Ti\_40V),  
b) 7 (Ti\_100V).

FIG. 1. Representative measurement of wetting angle, sample:

a) 1 (Ti\_40V),  
b) 7 (Ti\_100V).

Next, tests of resistance to pitting corrosion using the potentiodynamic method consisting of registration of polarization curves in accordance with the standard recommendations were conducted [11]. The measurement set up consisted of VoltaLab's PGP201 potentiostat, reference electrode (SCE type KP-113 saturated calomel electrode) auxiliary electrode (platinum electrode type PtP-201), anode (tested sample) and of a PC equipped with VoltaMaster 4 software. Before the start of tests the surface of all samples was cleaned using 96 per cent ethanol with the application of the SONICA 1200M ultrasonic washer for  $t = 6$  min. Corrosion testing was started with the setting of opening potential  $E_{\text{OCP}}$  under no current condition. Polarisation curves were registered from the value of initial potential  $E_{\text{start}} = E_{\text{OCP}}$  to 100 mV. Change of potential ran in the direction of the anode with the speed of 0.167 mV/s. After the density of the anode current reached the level 1 mA/sq cm, the polarisation direction was changed. On the basis of the obtained curves, corrosion potential  $E_{\text{corr}}$  and polarisation resistance  $R_p$  value using Stern's method was determined.

In order to obtain additional information on physiochemical properties of surfaces of tested samples further research with the use of electrochemical impedance spectroscopy was conducted. Measurements were taken using AutoLab's PGSTAT 302N measurement system equipped additionally with the Frequency Response Analyser FRA2 module. The system allowed for tests being carried out in the frequency range of  $10^4 \div 10^{-3}$  Hz. The amplitude of signal sinusoidal actuating tension amounted to 10 mV. Impedance system spectra were determined and the obtained data were adjusted to the substitute set up. On this basis numerical values of resistance  $R$  and capacity  $C$  of the analysed systems were determined. Impedance spectra of the tested system were presented in the form of Nyquist diagrams for different frequency values and in the form of Bode's diagrams. The obtained EIS spectra were interpreted after they had been adjusted according to the method of the smallest squares to the substitute electric system. All electrochemical tests were carried out in artificial plasma having a temperature  $T = 37 \pm 1^\circ\text{C}$  and  $\text{pH} = 7.2 \pm 0.2$  (TABLE 1).

Then, all obtained values were compared with results concerning samples at their initial state.

TABELA 1. Skład chemiczny sztucznego osocza.  
TABLE 1. Artificial plasma chemical composition.

Związek chemiczny Chemical compound	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	KCl	MgSO <sub>4</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
Stężenie Concentration [g/dm <sup>3</sup> ]	6.800	0.200	0.400	0.100	2.200	0.126	0.026

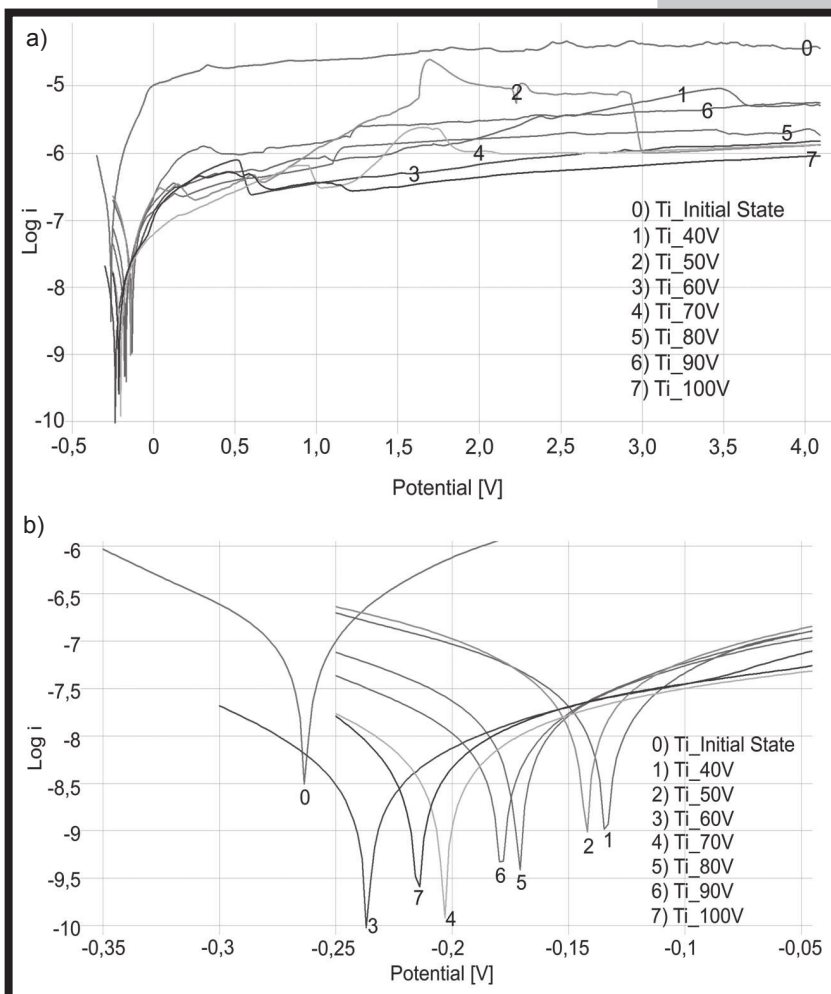
## Results and discussion

Sample photographs of a drop of distilled water during the measurement are presented in FIG. 1. Results of wetting angle measurement for each surfaces being analysed are presented in TABLE 2.



TABELA 2. Wyniki pomiarów kąta zwilżania.  
TABLE 2. Wetting angle measurement results.

Sposób przygotowania próbki Sample preparation	Średnia wartość kąta zwilżania Mean value of wetting angle, $\theta^\circ$	Odchylenie standardowe Standard deviation, $^\circ$
Ti_stan wyjściowy/ Ti_initial state	56.95	$\pm 0.63$
Ti_40V	38.66	$\pm 1.08$
Ti_50V	50.65	$\pm 0.91$
Ti_60V	49.09	$\pm 0.92$
Ti_70V	47.70	$\pm 0.68$
Ti_80V	79.27	$\pm 0.96$
Ti_90V	66.50	$\pm 0.65$
Ti_100V	81.23	$\pm 1.11$



RYS. 2. a) Krzywe polaryzacyjne tytanu w stanie wyjściowym oraz poddanego modyfikacji powierzchni, b) obszar potencjałów korozyjnych.  
FIG. 2. a) Polarisation curves regarding titanium at initial condition and after surface modification, b) area of corrosion potentials.

TABELA 3. Wyniki badań potencjodynamicznych – wartości średnie.  
TABLE 3. Results of potentiodynamic tests – mean values.

Sposób przygotowania próbki Sample preparation	Ti (Grade 4)					
	$E_{corr}$ mV	Odch. stand. St. deviation	$R_p$ $k\Omega \cdot cm^2$	Odch. stand. St. deviation	$i_{corr}$ $\mu A/cm^2$	Odch. stand. St. deviation
0 Ti_stan wyjściowy Ti_initial state	-259	$\pm 28.9$	155	$\pm 122.2$	0.160	$\pm 0.014$
1 Ti_40	-127	$\pm 26.8$	786	$\pm 49.5$	0.033	$\pm 0.008$
2 Ti_50	-151	$\pm 20.1$	1064	$\pm 333.4$	0.024	$\pm 0.004$
3 Ti_60	-246	$\pm 21.2$	1645	$\pm 643.5$	0.015	$\pm 0.002$
4 Ti_70	-208	$\pm 52.3$	1845	$\pm 275.7$	0.014	$\pm 0.003$
5 Ti_80	-172	$\pm 52.1$	1559	$\pm 133.5$	0.016	$\pm 0.005$
6 Ti_90	-174	$\pm 32.5$	2101	$\pm 1780$	0.012	$\pm 0.003$
7 Ti_100	-235	$\pm 61.2$	4020	$\pm 1088.9$	0,006	$\pm 0.001$

Na podstawie uzyskanych wartości kątów zwilżania można stwierdzić, że wszystkie analizowane powierzchnie są hydrofilowe. Największą zwilżalnością charakteryzuje się powierzchnia próbki poddanej utlenianiu anodowemu przy zastosowaniu napięcia 40 V, natomiast największe wartości kąta zwilżania, a tym samym zmniejszenie zwilżalności obserwuje się dla próbek poddanych procesowi utleniania anodowego przy napięciu 80 V oraz 100 V.

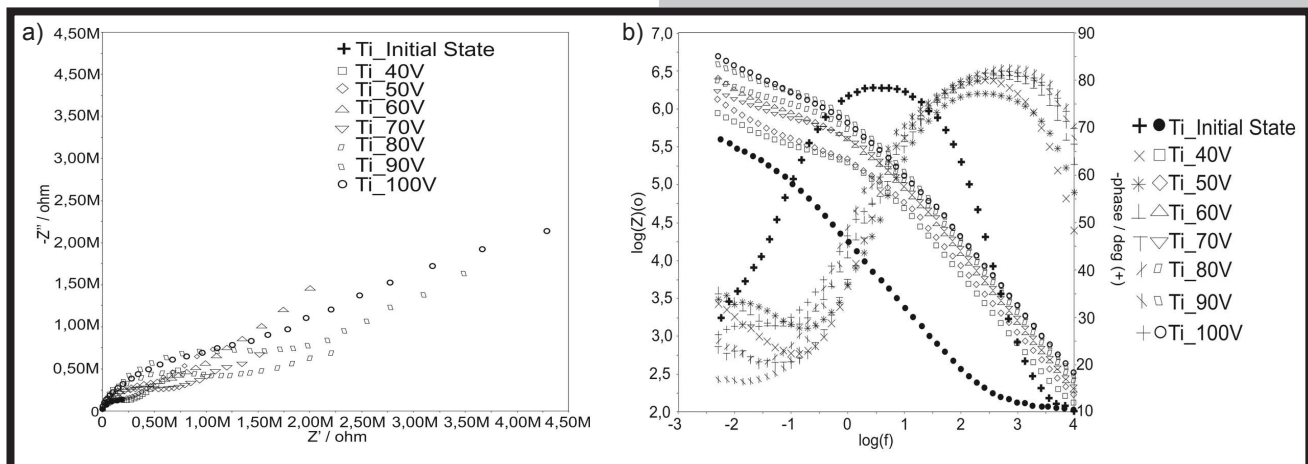
Wyniki badań odporności na korozję wżerową metodą potencjodynamiczną przedstawiono na RYS. 2 oraz w TABELI 3. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że potencjał korozyjny dla próbek w stanie wyjściowym (szlifowanie oraz polerowanie elektrolityczne) przyjmował średnią wartość  $E_{\text{corr}} = -259$  mV. Wyznaczone krzywe polaryzacji anodowej wskazywały na istnienie zakresu pasywnego do wartości potencjału  $E = +4000$  mV. W tym przypadku nie zaobserwowano gwałtownego przyrostu gęstości prądu anodowego w analizowanym zakresie pomiarowym, świadczącego o zainicjowaniu procesu korozji wżerowej. Dla próbek w stanie wyjściowym wyznaczona średnia wartość oporu polaryzacyjnego wynosiła  $R_p = 155$  k $\Omega$ ·cm<sup>2</sup>. W dalszej kolejności badaniu poddano próbki utleniane anodowo. Stwierdzono korzystne zwiększenie się wartości potencjału korozyjnego  $E_{\text{corr}}$  oraz zwiększenie oporu polaryzacyjnego  $R_p$  w odniesieniu do próbek w stanie wyjściowym. W tym przypadku zakres pasywny również występował w całym zakresie anodowym. Ponadto stwierdzono korzystne zmniejszenie gęstości prądów w zakresie anodowym dla próbek po modyfikacji powierzchni w stosunku do materiału wyjściowego co świadczy o zwiększeniu odporności korozyjnej badanego biomateriału po jego obróbce (TABELA 3). Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że najkorzystniejszym wariantem jest zastosowanie utleniania przy potencjale 100 V.

W ostatnim etapie pracy przeprowadzono badania z wykorzystaniem EIS. Wyniki elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej w postaci widm impedancyjnych uzyskane w celu zidentyfikowania charakteru wytworzonej warstwy tlenkowej na powierzchni biomateriału przedstawiono na RYS. 3. Natomiast uzyskane wielkości elektryczne wyznaczone na podstawie zarejestrowanych widm zestawiono w TABELI 4.

On the base of obtained values of wetting angles one may state that all tested surfaces are hydrophilic. The sample subjected to anodic oxidation at 40 V is characterised by the highest wettability. The highest values of wetting angle, and thus decrease in wettability, is noted for samples subjected to anodic oxidation by voltages at the level of 80 V and 100 V.

Results of research of pitting corrosion resistance according to the potentiodynamic method are presented in FIG. 2 and in TABLE 3. It has been stated that corrosion potential for samples in their initial condition (grinding and electrolytic polishing) amounted to a mean value  $E_{\text{corr}} = -259$  mV. Anodic polarisation curves determined in such a way indicate the existence of a passive range to the value of potential  $E = +4000$  mV. In this case no violent increase in anode current density was noticed in the analysed range, which might provide for initiating the pitting corrosion process. In the case of samples at their initial condition the mean value of polarisation resistance was determined and amounted to  $R_p = 155$  k $\Omega$ ·cm<sup>2</sup>. Next anodic oxidised samples were subjected to research. Positive increase in the value of corrosive potential  $E_{\text{corr}}$  and an increase in polarisation resistance  $R_p$  was observed in comparison to the samples in the initial state. In this case, the passive range was found in the entire anodic range. In addition, positive reduction of the current density was observed in the anodic range for the samples following surface modification is comparison to the initial material, which indicates increased corrosive resistance of the tested biomaterial after treatment (TABLE 3). On the basis of the above research it has been stated that the most advantageous variant is the application of oxidation by the potential of 100 V.

Research with the use of EIS was carried out at the last stage. Results of electrochemical impedance spectroscopy having the form of impedance spectra obtained to identify the character of the created oxide layer on the biomaterial surface are shown in FIG. 3. The obtained electric values determined on the basis of registered spectra are shown in TABLE 4.

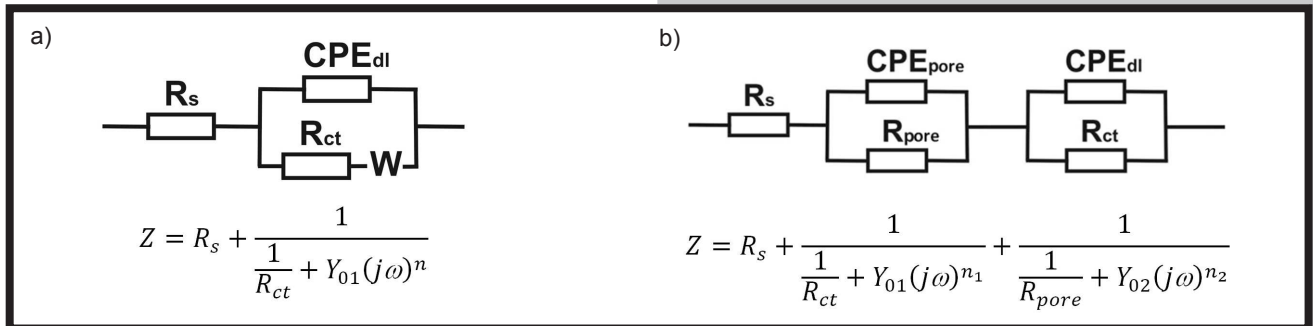


RYS. 3. Przykładowe widma impedancyjne dla próbek w stanie wyjściowym oraz poddanych modyfikacji powierzchni: a) wykres Nyquista, b) diagram Bode.

FIG. 3. Sample impedance spectra for samples at the initial condition and after they have been subjected to surface modification: a) Nyquist graph, b) Bode's diagram.

**TABELA 4.** Wyniki elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej dla próbek w stanie wyjściowym oraz po utlenianiu anodowym przy napięciu od 40 V do 100 V.  
**TABLE 4.** Results of electrochemical impedance spectroscopy for samples at the initial condition and after they have been subjected to anodic oxidation from 40 V to 100 V.

Materiał Material	$R_s, \Omega\text{cm}^2$	$R_{\text{pore}}, \text{k}\Omega\text{cm}^2$	CPE <sub>pore</sub>		$R_{\text{ct}}, \text{k}\Omega\text{cm}^2$	CPE <sub>dl</sub>		W, $\mu\Omega$	$E_{\text{OCP}}, \text{mV}$
			$Y_{02}, \text{Fs}^{n-1}/\text{cm}^2$	n		$Y_{01}, \text{Fs}^{n-1}/\text{cm}^2$	n		
Ti <sub>stan wyjściowy</sub> Ti <sub>initial state</sub>	17	30	0.1454E-4	0.89	203	0.3783E-2	0.33	-	-244
Ti <sub>40</sub>	16	-	-	-	223	0.4702E-6	0.90	8	-116
Ti <sub>50</sub>	17	-	-	-	209	0.4196E-6	0.88	5	-127
Ti <sub>60</sub>	15	-	-	-	469	0.2603E-6	0.90	3	-110
Ti <sub>70</sub>	17	-	-	-	524	0.2311E-6	0.89	5	-193
Ti <sub>80</sub>	17	-	-	-	956	0.2270E-6	0.88	4	-203
Ti <sub>90</sub>	17	-	-	-	1329	0.1734E-6	0.89	2	-170
Ti <sub>100</sub>	17	968	0.2083E-6	0.89	4260	0.1852E-5	0.81	-	-100



**RYS. 4.** Elektryczne schematy zastępcze wyznaczone dla cpTi: a) Ti<sub>40</sub>, Ti<sub>50</sub>, Ti<sub>60</sub>, Ti<sub>70</sub>, Ti<sub>80</sub>, Ti<sub>90</sub>, b) Ti<sub>stan wyjściowy</sub>, Ti<sub>100V</sub>.

**FIG. 4.** Electric substitute schemes for cpTi: a) Ti<sub>40</sub>, Ti<sub>50</sub>, Ti<sub>60</sub>, Ti<sub>70</sub>, Ti<sub>80</sub>, Ti<sub>90</sub>, b) Ti<sub>initial state</sub>, Ti<sub>100V</sub>.

Najlepsze dopasowanie modelowych widm do widm impedancyjnych wyznaczonych eksperymentalnie w sztucznym osoczu zapewnia: obwód zastępczy o jednej stałej czasowej składający się z czterech elementów elektrycznych reprezentujących opór elektrolitu i przejścia jonów, pojemność warstwy oraz zjawiska dyfuzyjne w warstwie (RYS. 4a), a także układ elektryczny, który wskazuje na udział warstwy podwójnej (RYS. 4b) [9,12-14]. Błąd dopasowania wynosił od 2 do 6%. Symbole opisujące poszczególne elementy elektrycznych obwodów zastępczych oznaczają odpowiednio:  $R_s$  – rezystancja elektrolitu, CPE<sub>dl</sub> – pojemność warstwy podwójnej,  $R_{ct}$  – opór przeniesienia ładunku na granicy faz, CPE<sub>pore</sub> – pojemność warstwy porowatej,  $R_{pore}$  – opór roztworu w strefie warstwy porowatej (obecność porów, efekt relaksacji lub dyfuzji wewnątrz tych porów), W – element Warburga. Diagramy Nyquista wyznaczone dla próbek z tytanu cpTi poddanemu polerowaniu elektrolitycznemu i utlenianiu anodowemu przy różnych wartościach potencjału przedstawiają fragmenty dużych niepełnych półokręgów, które są typową odpowiedzią impedancyjną dla cienkich warstw tlenkowych (RYS. 3a). Przedstawione na diagramach Bode (RYS. 3b), maksymalne wartości kątów przesunięcia fazowego w szerokim zakresie częstotliwości, niezależnie od rodzaju próbek, są zbliżone i wynoszą  $\theta \approx 85^\circ$ . Nachylenia  $\log|Z|$  w całym zakresie zmian częstotliwości są bliskie -1, co świadczy o pojemnościowym charakterze warstwy tlenkowej.

The best matching of model spectra to experimental impedance spectra in the artificial plasma was assured by a substitute circuit with a single time constant composed of four electric elements representing electrolyte resistance and ions transition, the layer capacity as well as diffusion phenomena inside layer (FIG. 4a), as well as another electric circuit that indicates the input of the double layer (FIG. 4b) [9,12-14]. The error in fitting procedure was from 2 to 6%. Symbols describing individual elements of electric substitute circuits are marked respectively:  $R_s$  – electrolyte resistance, CPE<sub>dl</sub> – capacity of the double layer,  $R_{ct}$  – resistance of the charge transition at phases border, CPE<sub>pore</sub> – capacity of porous layer,  $R_{pore}$  – resistance of solution in the porous layer sphere (presence of pores, relaxation or diffusion effect within the pores), W – Warburg's element. Nyquist diagrams set for cpTi titanium samples formerly subjected to electrolytic polishing and anodic oxidation by different values of the values of potential have the form of fragments of large, incomplete semicircles that have impedance response typical for thin oxide layers (FIG. 3a). Maximum values of phase displacement at a broad range of frequencies presented in Bode's diagrams (FIG. 3b) are similar regardless of the type of sample, and amount to  $\theta \approx 85^\circ$ . The slope  $\log|Z|$  at the whole scope of frequency change are close to -1 which indicates the capacity character of oxide layer.



Z kolei duże wartości impedancji  $|Z| > 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  w zakresie najmniejszych częstotliwości w przypadku próbek poddanych utlenianiu przy potencjale 90 V i 100 V wskazują na dobre właściwości dielektryczne i ochronne warstw anodowych powstałych na powierzchni próbek.

Wyznaczone wartości admittancji ( $Z^{-1}$ ) oraz współczynnika  $n$  dla próbek poddanych procesowi utleniania anodowego przy różnych wartościach napięcia wykazały poprawę własności ochronnych w stosunku do stanu wyjściowego bezpośrednio po polerowaniu elektrochemicznym. Ponadto utlenianie anodowe przy napięciu 100 V spowodowało znaczący wzrost wartości oporu przejścia jonów na granicy faz  $R_{ct}$  oraz wyeliminowanie zjawisk dyfuzyjnych powstałych w wyniku bezpośredniego oddziaływania sztucznego osocza.

## Wnioski

Poprawa hemokompatybilności implantów wykonanych z tytanu stanowi źródło zainteresowań wielu jednostek badawczych. Dotychczasowe obserwacje kliniczne wykazały, że struktura i grubość warstwy powierzchniowej mają decydujący wpływ na jakość finalną implantów. Istnieje wiele sposobów jej kształtowania. Skład chemiczny i struktura warstwy może być kształtowana przy użyciu metod elektrochemicznych, wśród których dominuje utlenianie anodowe. Aktualnie zagadnieniom utleniania anodowego poświęconych jest wiele prac, które swą uwagę skupiają między innymi na własnościach fizykochemicznych powierzchni implantów dostosowanych do układu kostnego [15,16]. Niewiele miejsca literatura poświęca zagadnieniom związanym z modyfikacją powierzchni tytanu do kontaktu z krwią. Stąd też autorzy pracy podjęli próbę oceny przydatności utleniania anodowego powierzchni tytanu grade 4 na implanty stosowane w układzie krwionośnym. W pierwszym etapie pracy powierzchnie próbek utlenianych anodowo w zakresie potencjałów 40 V - 100 V poddano ocenie zwilżalności. Analiza charakteru warstwy powierzchniowej biomateriału pod względem zwilżalności pozwala na ocenę, między innymi zachowania komórek. Większa zwilżalność, a więc mniejszy kąt zwilżania będzie sprzyjała adhezji komórek do powierzchni biomateriału, co jest ważne w przypadku implantów ortopedycznych, gdyż wpływa na proces integracji implantu z tkanką. Natomiast mniejsza zwilżalność – większa wartość kąta zwilżania, jest istotna w przypadku takich klinicznych zastosowań, jak np. elementy zastawek serca czy urządzenia służące do dializy, dla których pożądana jest mała adsorpcja białek, która ogranicza proces krzepnięcia krwi [17-19]. W badaniu wykazano, że maksymalna wartość potencjału utleniania (100 V) pozwala na uzyskanie kąta zwilżania wskazującego na małą zwilżalność powierzchni, co jest zjawiskiem korzystnym dla implantów do kontaktu z krwią [1,2]. Oprócz zjawiska zwilżalności powierzchni istotnym kryterium przydatności danego rodzaju modyfikacji powierzchni w przypadku implantów kardiologicznych jest odporność korozyjna. Dlatego też w kolejnym etapie pracy przeprowadzono badania elektrochemiczne. Niezależnie od wartości potencjału utleniania anodowego stwierdzono całkowitą odporność na korozję wżerową w zakresie do +4 V oraz korzystne zwiększenie wartości oporu polaryzacyjnego, a co za tym idzie obniżenie gęstości prądu korozyjnego. Wytworzona w ten sposób warstwa podwójna zidentyfikowana w badaniach EIS stanowiła barierę ochronną przed oddziaływaniem środowiska korozyjnego. Wysoka wartość oporu przejścia jonów uzyskana przy 100 V i brak elementu Warburga wpływa na dużą stabilność warstwy i brak reakcji w kontakcie ze sztucznym osoczem, co należy uznać za korzystne.

On the other hand, high values of impedance  $|Z| > 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  at the lowest frequency range in the case of samples that have been oxidized at the voltage of 90 V and 100 V indicate good dielectric and protective properties of anode layers occurring on samples surfaces.

Set admittance ( $Z^{-1}$ ) values and  $n$  coefficient for samples subjected to anodic oxidation by different values of voltages have demonstrated the improvement in protective properties compared to the initial state directly after electrochemical polishing. Furthermore, anodic oxidation by the voltage of 100 V caused a significant increase in the ions transition resistance value at interface  $R_{ct}$  and the elimination of diffusion phenomena occurring as a result of the direct influence of artificial plasma.

## Conclusions

Improvement of haemocompatibility of titanium implants is of much interest for many research entities. Previous clinical observations demonstrated that structure and thickness of the surface layer determine the final quality of implants. There are various ways to shape it. Chemical composition and structure of the layer may be modelled using electrochemical methods, of which anodic oxidation is a dominant one. Presently, many studies are devoted to the issue of anodic oxidation, focusing also on physicochemical characteristics of the surface of implants adjusted to the skeletal system [15,16]. Few studies are available in the literature regarding issues associated with modification of titanium surface in contact with blood. Therefore, the authors attempted to evaluate the usefulness of anodic oxidation of Grade 4 titanium surface for implants used in the blood system. In the first stage of the study, wettability of surfaces of the samples undergoing anodic oxidation in the range of 40 V - 100 V was assessed. The analyse of biomaterial surface layer regarding their wettability allows to evaluate possible reaction of cells. Higher wettability and thus lower wetting angle shall favour cell adhesion to biomaterial surface what is important in the case of orthopaedic implants as it influences the process of tissue – implant integration. On the other hand, lower wettability – higher value of wetting angle is vital in the case of such clinical applications as eg. elements of cardiac valves or devices used in dialysis in which case the lowest protein adsorption is desired as it reduces blood coagulation [17-19]. The test demonstrated that maximum value of the oxidation potential (100 V) allows to obtain a wettability angle indicating low surface wettability, which is a positive phenomenon for implants in contact with blood [1,2]. Apart from wettability, an important usefulness criterion for a given type of surface modification in the case of cardiovascular implants is corrosive resistance. Therefore, electrochemical testing was conducted in the next stage of the study. Regardless of the value of anodic oxidation potential, complete resistance to pitting corrosion was observed within the range of up to +4000 mV, as well as a positive increase in polarisation resistance and, consequently, a reduction in the corrosive current density. Thus created double layer identified in the EIS tests was a protective barrier against the effects of corrosive environment. High value of the ionic transfer resistance achieved with 100 V variant and absence of the Warburg element provide high stability of the layer, as well as lack of reactions in contact with artificial blood plasma, which should be considered as a positive effect.

Reasumując, na podstawie przeprowadzonych pomiarów zwilżalności powierzchni, badań potencjodynamicznych i impedancyjnych jednoznacznie wykazano, że zastosowanie procesu utleniania anodowego przy wartości potencjału 100 V po procesie polerowania elektrochemicznego dla tytanu cpTi Grade 4 stosowanego na implanty kardiologiczne jest uzasadnione i w pełni przydatne dla poprawy bezpieczeństwa użytkowania wszczepu.

W celu pełniejszego scharakteryzowania powierzchni czystego tytanu ctTi Grade 4 poddanego utlenianiu anodowemu przy wartości napięcia 100 V w kolejnych badaniach przeprowadzona zostanie analiza trombogenności powierzchni metodą Impact-R.

## Podziękowania

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji nr 2011/03/B/ST8/06499.

On the base of measurements of surface wettability, potentiodynamic and impedance tests it has been explicitly demonstrated that the application of anodic oxidation process at 100 V after the process of electrochemical polishing for pure cpTi Grade 4 titanium being used to make cardiological implants is wellgrounded and fully useful for improvement safe implant usage.

In order to better characterize the surface of pure ctTi Grade 4 titanium subjected to anodic oxidation by voltage of 100 V an analyse of thrombogenic properties of surfaces with the application of Impact-R method shall be carried out.

## Acknowledgments

The project was funded by the National Science Centre allocated on the basis of the decision No. 2011/03/B/ST8/06499.

## Piśmiennictwo

- [1] Nair K., Muraleedharan C.V., Bhuvaneshwar G.S.: Developments in mechanical heart valve prosthesis. *SADHANA – Academy Proceedings in Engineering Sciences* 28 (2003) 575-587.
- [2] Kostrzewa B., Rybak Z.: Rys historyczny, terażniejszość i przyszłość biomateriałów wykorzystywanych w sztucznych zastawkach serca. *Polim. Med.*, 43(3) (2013) 183-189.
- [3] Krasicka-Cydzik E.: Formowanie cienkich warstw anodowych na tytanie i jego implantowanych stopach w środowisku kwasu fosforowego. *Monografia, Zielona Góra*, 2003
- [4] Krasicka-Cydzik E., Głazowska J.: Elektrochemiczna metoda formowania bioaktywnych warstw na Ti i jego stopach, *Spondyloimplantologia zaawansowanego leczenia kręgosłupa systemem DERO, Zielona Góra* (2005) 115-121.
- [5] Krauze A., Kajzer W., Dzieliński J., Marciniak J.: Influence of mechanical damage on corrosion resistance of plates used in funnel chest treatment. *Journal of Medical Informatics & Technologies* 10 (2006) 133-141.
- [6] Kajzer W., Krauze A., Walke W., Marciniak J.: Corrosion behavior of AISI 316L steel in artificial body fluids. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 31(2) (2008) 247-253.
- [7] Kajzer A., Ordon J.: Surface Damage of Intramedullary Nails Used In Veterinary. *Engineering of Biomaterials* 96-98 (2010) 49-53.
- [8] Kajzer W., Kajzer A.: Badania potencjodynamiczne i impedancyjne implantów do leczenia zniekształceń przedniej ściany klatki piersiowej. *Przegląd Elektrotechniczny* 12 (2013) 275-279.
- [9] Kiel-Jamrozik M., Szewczenko J., Walke W., Marciniak J.: Zastosowanie EIS do oceny własności fizykochemicznych modyfikowanego powierzchniowo stopu Ti-6Al-4V ELI. *Przegląd Elektrotechniczny* 12b (2012) 232-235.
- [10] Basiaga M., Walke W., Paszczenka Z., Karasiński P.: Research on electrochemical properties SiO<sub>2</sub> layer, intended for contact with blood, deposited by sol-gel method. *European Cells and Materials* 26(6) (2013) 157.

## References

- [11] ASTM F2129 - Electrochemical Corrosion Testing of Surgical Implants (Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices).
- [12] Alves V.A., Reis R.Q., Santos I.C.B., Souza D.G., Goncalves T. de F., Pereira-da-Silva M.A., Rossi A., da Silva L.A.: In situ impedance spectroscopy study of the electrochemical corrosion of Ti and Ti-6Al-4V in simulated body fluid at 25°C and 37°C. *Corrosion Science* 51 (2009) 2473-2482.
- [13] Walke W., Przonczono J.: Zastosowanie EIS do oceny własności fizykochemicznych drutów stosowanych na przewodniki kardiologiczne. *Przegląd Elektrotechniczny* 12b (2012) 144-147.
- [14] Souza M.E.P., Ballester M., Freire C.M.A.: EIS characterisation of Ti anodic oxide porous films formed using modulated potential. *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 7775-7780.
- [15] Szewczenko J., Jaglarz J., Kurzyk J., Paszczenka Z.: Optical methods applied in thickness and topography testing of passive layers on implantable titanium alloys. *Optica Applicata* 43 (2013) 173-180.
- [16] Szewczenko J., Paszczenka Z., Marciniak J.: Influence of surface modification on corrosion resistance of Ti-6Al-7Nb alloy. *Engineering of Biomaterials* 106-108 (2011) 140-144.
- [17] Liber-Kneć A., Łagan S.: Zastosowanie pomiarów kąta zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej do charakterystyki powierzchni polimerów wykorzystywanych w medycynie. *Polim. Med.* 44 (2014) 29-37.
- [18] Kaczmarek H., Bajer K.: Metody badania biodegradacji materiałów polimerowych. *Polimery* 51(10) (2006) 716-721.
- [19] Kim M.S., Khang G., Lee H.B.: Gradient polymer surfaces for biomedical applications. *Progress Polym. Sci.* 33(1) (2008) 138-164.