

# ODPORNOŚĆ NA KOROZJĘ NANOKRYSTALICZNEGO TYTANU DO ZASTOSOWAŃ BIOMEDYCZNYCH

EWA URA-BIŃCZYK, HALINA GARBACZ\*,  
MAŁGORZATA LEWANDOWSKA

POLITECHNIKA WARSZAWSKA,  
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,  
UL. WOŁOSKA 141, 02-507 WARSZAWA  
\* E-MAIL: HAGA@INMAT.PW.EDU.PL

## Streszczenie

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu rozdrobnienia ziarna na odporność na korozję w sztucznym płynie ustrojowym (SBF) komercyjnego tytanu Grade 2. Badaniom podano tytan w stanie wyjściowym o strukturze mikrometrycznej ( $\mu$ -Ti) i po procesie hydroekstruzji o strukturze nanometrycznej (n-Ti) stosując polaryzację potencjodynamiczną, elektrochemiczną spektroskopię impedancjiową (EIS) oraz analizując zmiany potencjału korozyjnego w czasie. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że n-Ti ma wyższy potencjał korozyjny niż jego grubokrystaliczny odpowiednik. Przebiegi obu krzywych polaryzacyjnych są podobne, a istotne różnice występują powyżej 1200 mV SCE. Badania impedancyjne wskazują, że warstwa pasywna wytworzona na n-Ti jest mniej zwartej i bardziej porowata.

**Słowa kluczowe:** odporność na korozję, nanokrystaliczny tytan, hydroekstruzja, sztuczny płyn ustrojowy (SBF)

[Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 40-44]

## Wprowadzenie

Tytan uważa się za najlepszy materiał metaliczny do zastosowań in vivo ze względu na jego biozgodność oraz bardzo dobrą odporność na korozję. Z powodu słabej odporności na zużycie i niewystarczających właściwości mechanicznych, czysty tytan stosuje się głównie na implanty dentystyczne, natomiast w implantologii ortopedycznej wykorzystuje się stopy tytanu. Materiałem najszerzej stosowanym w implantologii jest dwufazowy stop Ti6Al4V. Niestety udowodniono, że wanad przechodząc do otaczających tkanek tworzy tlenki toksyczne dla ludzkiego organizmu [1]. Wyniki badań wskazują również na związek choroby Alzheimera z obecnością w organizmie aluminium [2].

Nanokrystaliczny tytan (n-Ti) wytwarzany w procesie hydroekstruzji, stwarza duże nadzieje na nowy materiał na implanty, bowiem jego właściwości mechaniczne są porównywalne z właściwościami stopu Ti6Al4V. Wzrost właściwości wytrzymałościowych n-Ti wynika ze zmniejszenia wielkości ziarna do rozmiarów nanometrycznych [3], bowiem większy udział granic ziaren powoduje umacnianie materiału zgodnie z równaniem Hall'a-Petch'a. Nanokrystaliczne materiały można otrzymać między innymi metodami dużego odkształcenia plastycznego z użyciem takich technik jak przeciskanie przez kanał kątowy (ECAP) lub wyciskanie hydrostatycznego (HE).

# CORROSION RESISTANCE OF NANOCRYSTALLINE TITANIUM FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

EWA URA-BIŃCZYK, HALINA GARBACZ\*,  
MAŁGORZATA LEWANDOWSKA

WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,  
FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING,  
141 WOŁOSKA STREET, 02-507 WARSAW

\* E-MAIL: HAGA@INMAT.PW.EDU.PL

## Abstract

*Nanocrystalline titanium (n-Ti) produced by hydro-extrusion process was evaluated in terms of corrosion resistance in simulated body fluid (SBF) using variation of corrosion potential, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results obtained revealed higher corrosion potential of n-Ti and similar polarization behavior to that of  $\mu$ -Ti. The EIS results indicate that the passive film formed on n-Ti is less compact and more porous.*

**Keywords:** corrosion resistance, nanocrystalline, hydrostatic extrusion, simulated body fluid

[Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 40-44]

## Introduction

Titanium is considered as an ideal metal for in vivo applications because of its good biocompatibility and superior corrosion resistance. Low hardness, wear and fatigue resistance of pure titanium limit its application to dental implantology while titanium alloys, characterized by high mechanical strength, are widely used as orthopedic implants. Although titanium alloys exhibit excellent corrosion properties, the corrosion or wear processes after long-term implantation may cause the release of ions of alloying elements which in turn can induce aseptic loosening. Ti6Al4V is the most frequently used titanium alloy for medical implants. Unfortunately, it has been revealed that the vanadium forms oxides which are toxic to the human body [1]. In addition, there have been also concerns about Al which may cause Alzheimer disease [2].

In such a situation, the best solution would be to obtain pure titanium with much higher mechanical strength (comparable to those of Ti alloys). This may be achieved via grain refinement down to nanometre scale [3] due to the fact that grain boundaries act as effective strengthening elements as predicted by the well known Hall-Petch relationship. Nanocrystalline structure can be obtained by a number of ways including severe plastic deformation using such method as equal channel angular pressing (ECAP) or hydrostatic extrusion (HE).

To date, most of the investigations on n-Ti produced by HE have been focused on its mechanical properties such as strength, hardness and ductility [4,5]. The corrosion behavior of n-Ti has received only limited attention. The refinement of grain size implies a significant increase in the surface area of the grain boundaries in the unit volume of the alloy. A high share of intercrystalline region can lead to enhanced reactivity of nanometal and the passive films can form faster. However, the structure of such a passive film can also contain high concentration of defects [6].

Większość badań n-Ti po procesie HE dotyczy jego właściwości mechanicznych [4,5]. Jednak równie istotna jest odporność na korozję. Zmniejszenie wielkości ziarna powoduje znaczny wzrost udziału obszarów międzykryształicznych. Prowadzić może to do większej reaktywności nanometali, a wartwa pasywna może tworzyć się szybciej. Jednak warstwy pasywne silnie zależą od podłoża, więc duża koncentracja defektów w materiale spowoduje również silne zdefektowania warstwy pasywnej [6]. Wcześniej badania korozyjne w roztworach HCl i  $H_2SO_4$  wykazały lepszą odporność korozyjną drobnokryształicznego tytanu wytwarzanego metodą ECAP w porównaniu do jego grubokryształicznego odpowiednika [7]. Z kolei nanokryształiczny tytan otrzymany w wyniku hydroekstruzji charakteryzował się wyższym potencjałem korozyjnym i niższą gęstością prądu pasywacji w roztworach 0,9%NaCl oraz 0,9%NaCl+0,1%NaF [8].

Niniejsza praca dotyczy wpływu wielkości ziarna na odporność na korozję technicznie czystego tytanu grade 2 w sztucznym płynie ustrojowym (SBF). Zmniejszenie wielkości ziarna może mieć istotny wpływ na zachowanie elektrochemiczne, a tym samym na powstawanie warstwy apatytu w czasie zanurzenia w roztworze SBF, która pozwala określić in vivo bioaktywność badanego materiału [9]. W tym celu, porównano odporność na korozję n-Ti z odpornością jego polikryształicznego odpowiednika ( $\mu$ -Ti).

## Materiały i metodyka badań

Badaniom poddano komercyjny tytan Grade 2 w stanie wyjściowym oraz po HE. Tytan w stanie wyjściowym ( $\mu$ -Ti) charakteryzował się gruboziarnistą mikrostrukturą, a średnia wielkość ziarna wynosiła 21  $\mu m$ . Szczegóły procesu HE są opisane w innym opracowaniu [10]. Średnia wielkość ziarna po HE wynosiła 90 nm.

Próbki w formie pręta zainkludowano w żywicy nieprzewodzącej, ograniczając powierzchnię poddaną działaniu elektrolitu do powierzchni przekroju poprzecznego. Powierzchnia ta wynosiła odpowiednio 0.28  $cm^2$  dla n-Ti oraz 0.54  $cm^2$  dla  $\mu$ -Ti. Powierzchnię do badań przygotowano szlifując próbki na papierze ściernym SiC o chropowatości od #600 do #4000. Kolejnym etapem było odłuszczenie powierzchni w etanolu w płuczce ultradźwiękowej.

Elektrolitem był roztwór SBF o składzie podanym w TABELI 1. Badania elektrochemiczne przeprowadzono za pomocą potencjostatu/galwanostatu AutoLab PGSTAT32N. Wszystkie pomiary przeprowadzono w trójelektrodowym układzie, gdzie badany materiał był elektrodą pracującą, drut platynowy przeciwelektrodą, a elektroda kalomelowa (NEK) elektrodą referencyjną. Zmiany potencjału otwartego w czasie rejestrowano przez 139 godzin. Pomiary potencjodynamiczne rozpoczęto po 136 godzinach zanurzenia od wartości potencjału 150 mV poniżej potencjału otwartego do 3000 mV. Badania impedancjacyjne prowadzono przy potencjale korozyjnym w zakresie częstotliwości od 100 kHz do 5 mHz. Wszystkie badania elektrochemiczne prowadzono w naturalnie napowietrzonym roztworze w temperaturze 37°C.

## Wyniki i dyskusja

Na RYS. 1 przedstawiono zmiany potencjału korozyjnego ( $E_{corr}$ ) dla n-Ti i  $\mu$ -Ti w czasie 139 h ekspozycji w roztworze SBF. Dla  $\mu$ -Ti początkowy potencjał wynosił -503 mV, następnie stopniowo wzrastał i po 46 h osiągnął stałą wartość wynoszącą około -179 mV. W przypadku n-Ti, potencjał korozyjny początkowo wynosił -534 mVSCE, a następnie systematycznie wzrastał, osiągając po 139 h wartość -85 mVSCE. W obu przypadkach przesunięcie potencjału

Reagent	Composition (g/l)
NaCl	7.996 g
NaHCO <sub>3</sub>	0.350 g
KCl	0.224 g
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0.228 g
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.305 g
1N HCl	40 ml
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.368 g
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.071 g
Tris-(CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub>	6.057 g

**TABELA 1. Skład chemiczny roztworu SBF.**  
**TABLE 1. Chemical composition of SBF solution.**

A. Balyanov et al. have shown that the ultrafine-grained Ti produced by ECAP has better corrosion resistance than coarsed-grained Ti in HCl and  $H_2SO_4$  solutions [7]. The investigations in 0.9% NaCl and 0.9% NaCl+0.1% NaF solutions revealed that n-Ti after HE process shows lower current density in the passive domain and more noble corrosion potential compared to  $\mu$ -Ti [8].

In this paper, the corrosion resistance of commercially pure titanium Grade 2 was studied in SBF. The effect of grain refinement on electrochemical characteristic of Ti is of high importance as it can influence the formation of apatite layer in SBF [9].

## Materials and methods

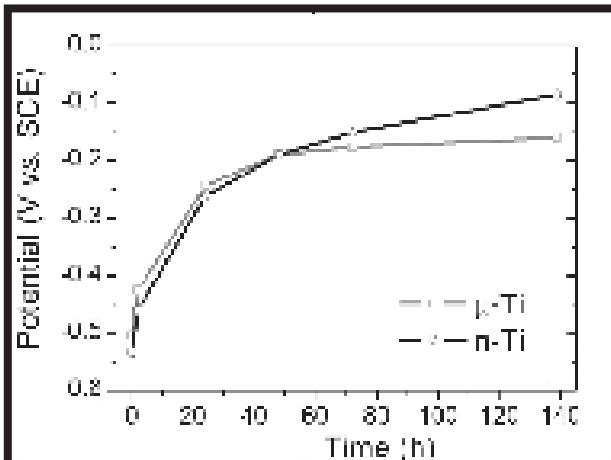
Commercially pure titanium of grade 2 was investigated in as-receive state and after HE process. Titanium in as-received state ( $\mu$ -Ti) had coarse-grained microstructure with the average grain size of 21  $\mu m$ . The details of hydroextrusion process are described elsewhere [10]. The average grain size after HE process was about 90 nm.

The electrodes were prepared by epoxy cold resin mounting of samples, leaving areas for exposure to the electrolyte of 0.5  $cm^2$  for the n-Ti and 0.8  $cm^2$  for the  $\mu$ -Ti. Prior to each experiment, the surfaces of tested samples were prepared by sequential grinding with silicon carbide paper up to #4000 finishing, followed by ultrasonical degreasing in ethanol.

The testing medium was SBF solution which composition is given in TABLE 1. The electrochemical measurements were performed using an Autolab PGSTAT32N potentiostat/galvanostat. A three-electrode cell arrangement was used with a saturated calomel electrode (SCE) as a reference electrode, a platinum wire as the auxiliary electrode and the samples as working electrode. The corrosion potential variation with time was measured for 139 hours. Potentiodynamic polarization scans were carried out after 136 hours of immersion with a scan rate of 1mV/s in the range from -150 mV below the corrosion potential up to 3000 mV (SCE). The EIS measurements were carried out at the corrosion potential after 139 hours of immersion, in the frequency range from 100 kHz to 5 mHz. All the experiments were performed in naturally aerated conditions at 37°C.

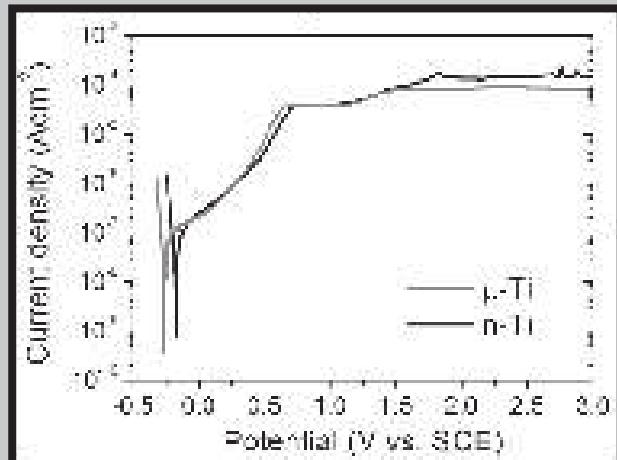
## Results and discussions

The variation of corrosion potentials ( $E_{corr}$ ) as a function of immersion time for  $\mu$ -Ti and n-Ti in SBF solution at 37°C for a period of 139 h is shown in FIG. 1. The initial  $E_{corr}$  for  $\mu$ -Ti is approximately -503 mVSCE and then it increases to more noble potentials reaching after 48 h a steady value at -170 mVSCE. For n-Ti, initial  $E_{corr}$  is approximately -534 mVSCE. Then the corrosion potential increases during 139 h and does not reach a steady value. After 139 h immersion  $E_{corr}$  for n-Ti is equal to -85 mVSCE. For both samples, an increase of corrosion potential towards more



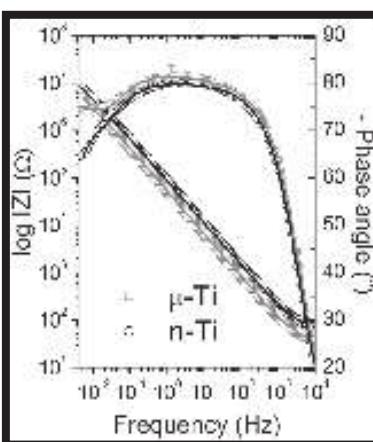
RYS. 1. Zmiany potencjału korozyjnego dla  $\mu$ -Ti i n-Ti w roztworze SBF w temperaturze 37°C.

FIG. 1. Variation of the corrosion potential of  $\mu$ -Ti and n-Ti in SBF at 37°C.



RYS. 2. Krzywe polaryzacji potencjodynamicznej dla  $\mu$ -Ti i n-Ti w roztworze SBF w temperaturze 37°C.

FIG. 2. Potentiodynamic polarization curves of  $\mu$ -T and n-Ti in SBF at 37°C.

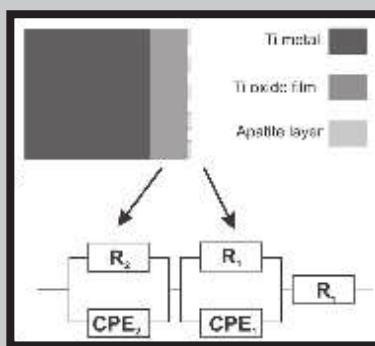


RYS. 3. Wykresy Bodego dla  $\mu$ -Ti oraz n-Ti po 139 h zanurzeniu w roztworze SBF w temperaturze 37°C (□ oraz ○ eksperyment, — dopasowanie wyników)

FIG. 3. Bode plots of  $\mu$ -Ti and n-Ti after 139 h immersion in SBF at 37°C (□ and ○ experimental results, — fit results)

korozyjnego w stronę wyższych wartości może być związane z narastaniem warstwy pasywnej i poprawą odporności na korozję. Choć początkowo potencjał korozyjny dla n-Ti jest niższy to z czasem osiąga większą wartość niż  $\mu$ -Ti. Różnice potencjałów materiału przed i po procesie hydro-ekstruzji są niewielkie, co oznacza, że utworzona warstwa pasywna na obu materiałach jest podobna. Jednak wyższe wartości potencjału korozyjnego dla n-Ti mogą oznaczać, że warstwa utworzona na nanokrystalicznej próbce ma lepsze właściwości ochronne.

RYS. 2 przedstawia krzywe polaryzacji anodowej po 139 h ekspozycji w roztworze SBF w temperaturze 37°C. Potencjał korozyjny obliczony na podstawie tych krzywych wynosi odpowiednio -262 i -173 mV<sub>SCE</sub> dla  $\mu$ -Ti oraz n-Ti. Wartości te są niższe niż te otrzymane w trakcie badania potencjału otwartego, ze względu na to, że polaryzację rozpoczęto przy potencjale katodowym w stosunku do potencjału korozyjnego i część warstwy pasywnej została usunięta. Stwierdzono, że oba materiały ulegają pasywacji. W miarę wzrostu potencjału od potencjału korozyjnego w stronę pozytywnych wartości następuje wzrost prądu. Przy potencjale około 710 mV<sub>SCE</sub> prąd osiąga stałą wartość równą około 37  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>. Przy potencjale około 1200 mV<sub>SCE</sub> następuje kolejny wzrost prądu związany z utlenianiem TiO i Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do TiO<sub>2</sub> lub z narastaniem TiO<sub>2</sub>. Wzrost ten jest wyższy dla n-Ti, co może oznaczać intensywniejsze utlenianie do TiO<sub>2</sub> lub narastanie warstwy TiO<sub>2</sub>.



RYS. 4. Obwód zastępczy dla  $\mu$ -Ti i n-Ti po 139 h zanurzeniu w roztworze SBF w temperaturze 37°C.

FIG. 4. Equivalent circuit fitted for  $\mu$ -T and n-Ti after 139 h at 37°C.

positive values can be related to the thickening of the oxide film improving its corrosion protection abilities. Initially, the corrosion potential of n-Ti is slightly lower but with time it becomes more noble than that obtained for  $\mu$ -Ti. The differences are rather small which indicate that the oxide films on both samples are essentially of the same nature. However, a higher increase of  $E_{corr}$  for n-Ti might indicate that a more protective passive film was formed.

FIG. 2 shows potentiodynamic polarization curves of  $\mu$ -Ti and n-Ti in SBF solution at 37°C after being immersed for 139 h. The corrosion potentials determined from the curves are -262 and -173 mV<sub>SCE</sub> for  $\mu$ -Ti and n-Ti, respectively. These values are lower than those obtained from corrosion potential measurements as polarization scans were started at cathodic potential relatively to the corrosion potential which caused a partial removal of the passive films. Both materials show similar polarization behavior. The current slowly increases up to a potential of 710 mV<sub>SCE</sub> reaching approximately 37  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>. At potentials higher than 1200 mV<sub>SCE</sub>, an increase in current density is observed for both samples and it can be related to the oxidation of TiO and Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to TiO<sub>2</sub> or the growth of TiO<sub>2</sub>. This increase is more pronounced for n-Ti which might indicate enhanced oxidation of TiO and Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or growth of TiO<sub>2</sub>.

TABELA 2. Wartości otrzymane w wyniku dopasowania obwodu zastępczego (RYS. 4) do pomiarów impedancyjnych dla  $\mu$ -Ti i n-Ti po 139 h zanurzeniu w roztworze SBF.

TABLE 2. Values of fitting parameters obtained by fitting (FIG. 4) model to the EIS for  $\mu$ -Ti and n-Ti after 139 h immersion in SBF solution.

Sample	$R_s$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$Q_1$ ( $\mu$ Fcm <sup>-2</sup> )	$n_1$	$R_1$ (M $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$Q_2$ ( $\mu$ Fcm <sup>-2</sup> )	$n_2$	$R_2$ (k $\Omega$ cm <sup>2</sup> )
$\mu$ -Ti	31.9	7.27	0.840	0.91	6.76	0.989	31.5
n-Ti	42	5.52	0.827	1.19	3.74	0.954	25.2

Widma impedancyjne otrzymane po 136 h zanurzeniu w roztworze SBF przedstawiono w postaci wykresów Bode'go (RYS. 3). Wysokie wartości impedancji IZI (5.1 MΩ dla  $\mu$ -Ti i 7.4 MΩ dla n-Ti) oraz kąt fazowy, który w zakresie średnich częstotliwości osiąga wartości powyżej -80° wskazują na odpowiedź pojemnościową, co świadczy o tym, że oba materiały znajdują się w stanie pasywnym. Pojedynczy zakres częstotliwości, w jakich kąt fazowy osiąga wartość około -80°, może świadczyć o występowaniu jednej stałej czasowej, ale może być również wynikiem nakładania się dwóch stałych czasowych. Na podstawie doniesień literaturowych [11,12] wiadomo, że w roztworze SBF utworzona warstwa pasywna na tytanie składa się z warstwy wewnętrznej barierowej (tlenek tytanu) oraz zewnętrznej porowatej (apatytu). Z tego względu do analizy otrzymanych widm użyto układu zastępczego przedstawionego na RYS.4. Wyniki analizy zestawiono w TABELI 2, gdzie  $R_s$  jest rezystancją elektrolitu,  $R_1$  rezystancją warstwy zewnętrznej porowatej,  $R_2$  rezystancją warstwy barierowej tlenkowej.  $Q$  i  $n$  są odpowiednio modułem i wykładnikiem stałego elementu fazowego i obrazują pojemność odpowiedniej warstwy ( $CPE_1$  i  $CPE_2$ ). Wartości  $n$  bliskie 1 wskazują na zachowanie bliskie idealnego kondensatora, a także mogą dostarczać informacji o budowie (chropowatość, porowatość) warstwy pasywnej.

Zarówno dla nanokrystalicznego materiału jak i grubokrystalicznego Ti, rezystancja warstwy barierowej ( $R_2$ ) jest wyższa niż warstwy zewnętrznej ( $R_1$ ). Dla  $\mu$ -Ti, wyższe wartości rezystancji ( $R_2$ ) sugerują, że warstwa barierowa tlenkowa ma wyższą odporność na korozję w porównaniu do warstwy utworzonej na n-Ti. Wyższa wartości rezystancji  $R_1$  dla n-Ti oznacza lepsze właściwości ochronne porowatej warstwy zewnętrznej. Może to oznaczać szybsze tworzenie się ciągłej warstwy apatytu na powierzchni n-Ti. W obu przypadkach, niższe wartości  $Q$  i  $n$  dla n-Ti oznaczają, że zarówno warstwa barierowa wewnętrzna jak i warstwa porowata zewnętrzna są cieńsze i bardziej zdefektowane w porównaniu do warstw utworzonych na  $\mu$ -Ti.

## Wnioski

Na podstawie otrzymanych wyników można wyciągnąć następujące wnioski:

- Po 139 h ekspozycji w roztworze SBF, n-Ti charakteryzuje się wyższym potencjałem korozyjnym, co sugeruje wyższą odporność na korozję
- Podobny przebieg krzywych potencjodynamicznych do potencjału 1200 mV<sub>SCE</sub> oznacza, że zmniejszenie wielkości ziarna nie wpływa istotnie na charakterystykę elektrochemiczną badanych materiałów. Powyżej tego potencjału, materiał n-Ti wykazywał wyższe wartości prądu.
- Analiza widm impedancyjnych ujawniła, że utworzona warstwa pasywna składa się z dwóch warstw: wewnętrznej tlenkowej i zewnętrznej porowatej (apatytu). Analiza ta pozwala także stwierdzić, że na materiale nanokrystalicznym warstwa ta jest mniej zwartej, bardziej zdefektowanej i cieńsza.

## Podziękowania

Praca została zrealizowana w ramach projektu NANOMET (POIG.01.03.01-00-015/08) współfinansowanego ze środków Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka.

The EIS characteristics for  $\mu$ -Ti and n-Ti after 139 h immersion in SBF solution are displayed as Bode plots in FIG.3. The high impedance values (5.1 MΩ for  $\mu$ -Ti and 7.4 MΩ for n-Ti) and phase angle of -80° at intermediate frequencies indicate a near capacitive response of these materials, which is explained by the presence of a protective passive oxide film on the surface. The large phase angle peaks can suggest single time constant or can be also the result of interaction of at least two time constants. According to the literature, the oxide film formed during prolonged immersion in SBF solution exhibits a two-layer structure composed of a dense inner layer (titanium oxides) and a porous outer layer (apatite) [11,12]. The equivalent circuit based on this model (FIG.4) was used to fit the obtained data. TABLE 2 lists the results of the analysis where  $R_s$  corresponds to the resistance of the solution,  $R_1$  to the resistance of the porous layer,  $R_2$  to the resistance of the barrier layer.  $Q$  and  $n$  are the magnitude and the exponent of the constant phase element used for representing the capacitive behavior of the barrier film ( $CPE_1$ ) and porous layer ( $CPE_2$ ). The  $n$  value of nearly one suggests that the behavior of a layer approach that of an ideal capacitor. Additionally, it can provide some information on the nature of the passive film.

In both cases, the resistance values of the barrier layers ( $R_2$ ) are significantly larger than the values associated with the porous layers ( $R_1$ ). For  $\mu$ -Ti, a higher resistance ( $R_2$ ) suggests more corrosion resistant barrier layer than that on n-Ti. In the case of the outer layer, a higher resistance ( $R_1$ ) indicates more protective layer on n-Ti. It suggests that the formation of apatite layer on the surface of n-Ti is faster. In both cases, lower values of  $Q$  and  $n$  for n-Ti indicate thinner and more defected layers.

## Conclusions

The electrochemical techniques used in this investigation led to the following conclusions:

- The n-Ti is characterized by more noble corrosion potential values after 139 h immersion which suggests more protective properties of the passive oxide layer.
- The similar shape of potentiodynamic polarization curves for n-Ti and  $\mu$ -Ti up to a potential of 1200 mV<sub>SCE</sub> indicates that the grain refinement does not significantly affect their electrochemical behavior. Above this potential, n-Ti exhibited higher current density.
- The EIS results indicate that the films formed on the investigated samples have a bi-layered structure consisting of an inner barrier layer and outer porous layer. The fitted data suggest that the formed film on n-Ti is less compact, more porous and thinner.

Although the differences in the electrochemical behavior between n-Ti and  $\mu$ -Ti are rather small, they have to be taken into account during performing the biocompatibility test in SBF solution as they can influence the growth and morphology of the apatite layer formed in the initial stage of immersion.

## Acknowledgements

This work was carried out within NANOMET project financed under the European Funds for Regional Development (Contract No. POIG.01.03.01-00-015/08).

## Piśmiennictwo

- [1] Khan M.A., Williams R.L., Williams D.F: In-vitro corrosion and wear of titanium alloys in the biological environment, *Biomaterials* 17 (1996) 2117-2126.
- [2] Okazaki Y., Ito Y., Kyo K., Tateishi T.: Corrosion resistance and corrosion fatigue strength of new titanium alloys for medical implants without V and Al, *Materials Science and Engineering A213* (1996) 138-147.
- [3] Lewandowska M., Kurzydłowski K.J.: Recent development in grain refinement by hydrostatic extrusion, *Journal of Materials Science* 43 (2008) 7299-7306.
- [4] Garbacz H., Kurzydłowski K.J.: Properties of nanotitanium for potential medical applications, *Macromolecular Symposia* 253 (2007) 128-133.
- [5] Garbacz H., Lewandowska M., Pachla W., Kurzydłowski K.J.: Structural and mechanical properties of nanocrystalline titanium and 316LVM steel processed by hydrostatic extrusion, *Journal of Microscopy* 223 (2006) 272-274.
- [6] Królikowski A.: Czy metale nanokrystaliczne są bardziej odporne na korozję?, *Ochrona przed korozją* 4 (2007) 140-147.

## References

- [7] Balyanov A., Kutnyakova J., Amirkhanova N.A., Stolyarov V.V., Valiev R.Z., Liao X.Z., Zhao Y.H., Jiang Y.B., Xu H.F., Lowe T.C., Zhu Y.T.: Corrosion resistance of ultra fine grained Ti, *Scripta Materialia* 51 (2004) 225-229.
- [8] Garbacz H.: Effect of nanostructure on the Ti Grade2 properties, *Inżynieria Materiałowa* 3 (2010) 777-780.
- [9] Kokubo T., Takadama H.: How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?, *Biomaterials* 27 (2004) 2907-2915.
- [10] Pachla W., Kulczyk M., Suś-Ryszkowska M., Mazur A., Kurzydłowski K.J.: Nanocrystalline titanium produced by hydrostatic extrusion, *Journal of Materials Processing Technology* 205 (2008) 173-182.
- [11] Souto M.R., Laz M.M., Reis R.L.: Degradation characteristics of hydroxyapatite coatings on orthopaedic TiAlV in simulated physiological media investigated by electrochemical impedance spectroscopy, *Biomaterials* 24 (2003) 4213-4221.
- [12] Venugopalan R., Wiemer J.J., George M.A., Lucas L.C.: The effect of nitrogen diffusion hardening on the surface chemistry and scratch resistance of Ti-6Al-4V alloy, *Biomaterials* 21 (2000) 1669-1677.

## ANALIZA NAPRĘŻEŃ I PRZEMIESZCZEŃ UKŁADU STABILIZUJĄCEGO KRĘGOSŁUPA

M.KIEL\*, J.MARCINIAK, M.BASIAGA, J.SZEWCZENKO

POLITECHNIKA ŚLĄSKA,  
INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,  
ZAKŁAD INŻYNIERII MATERIAŁÓW BIOMEDYCZNYCH  
UL. KONARSKIEGO 18A, 44-100 GLIWICE, POLSKA  
\* E-MAIL: MARTA.KIEL@POLSL.PL

*[Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 44-48]*

### Wprowadzenie

Główny narząd ruchu jaki stanowi kręgosłup poddawany jest ciągłym obciążeniom statycznym oraz dynamicznym. Dlatego prawidłowe rozłożenie tych obciążzeń pozwala na właściwe ukształtowanie układu kostno – stawowego, jak i jego funkcjonowanie. Największe siły działające na kręgi oraz krążki międzykręgowe występują w lędźwiowym odcinku kręgosłupa, na którego wysokość znajduje się środek ciężkości ciała ludzkiego [1,2].

Do leczenia zmian zwyrodnieniowych oraz urazów kręgosłupa po wypadkach komunikacyjnych, czy uprawiania sportów ekstremalnych stosowane są stabilizatory kręgosłupowe. Implanty te z biomateriałów metalowych umożliwiają unieruchomienie chorego odcinka kręgosłupa oraz uzyskanie stabilnego zrostu. Transpedikularna stabilizacja kręgosłupa umożliwia leczenie piersiowego, piersiowo-lędźwiowego oraz lędźwiowego odcinka kręgosłupa z dostępu operacyjnego tylnego. Cechy geometryczne i rozmiary tego rodzaju implantów są dostosowane do leczenia różnych schorzeń i dla różnych grup wiekowych pacjentów [1,3].

## STRESS AND DISPLACEMENT ANALYSIS OF SPINE STABILIZER

M.KIEL\*, J.MARCINIAK, M.BASIAGA, J.SZEWCZENKO

SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,  
INSTITUTE OF ENGINEERING OF MATERIALS AND BIOMATERIALS,  
DEPARTMENT OF BIOMEDICAL MATERIALS,  
18A KONARSKIEGO STREET, 44-100 GLIWICE, POLAND

\* E-MAIL: MARTA.KIEL@POLSL.PL

*[Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 44-48]*

### Introduction

The main movement organ – spine is submitted to static and dynamic loads. Correct distribution of load ensures the proper formation of anatomical characteristic in osteo – muscular system and the correct functioning of spine. The maximum loading forces influencing the vertebrae and intervertebral discs are in the lumbar part of spine, where is human's centre of gravity [1,2].

Pathological changes and injuries of spine after communication accident or extreme sports are realized with the use of spine stabilizers. Metallic implants immobilize the sick part of spine and let achieve the stable union. The transpedicular stabilization system of spine enables treatment of thoracic, thoracic – lumbar and lumbar segment of spine by posterior surgical approach. Geometric features of stabilizers' elements match individual anthropometric features of patients [1,3].

Osteoporosis is a disease which is characterized by low bone mass and perturbation of osseous tissue's microarchitecture. The mentioned increase factors bone brittleness and in consequence fracture risk. Density of bone changes with age. Bone mineral density (BMD) reaches the largest value for age up to 35 years. After 40 years BMD decreases. It's caused by decrease of osteoblasts and collagen what is consequence of bone demineralization [4].