

BIOKOMPATYBILNOŚĆ MODYFIKOWANEGO POWIERZCHNIOWO STOPU Ti6Al4V ELI BADANEGO W SBF

S. LOSKA^{1*}, J. SZEWCZENKO¹, J. TYRLIK-HELD¹, Z. PASZENDA¹,
M. POCHRZĄST¹, K. NOWIŃSKA²

¹ INSTYTUT MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH,
POLITECHNIKA ŚLĄSKA,
UL. KONARSKIEGO 18A, 44-100 GLIWICE

² INSTYTUT GEOLOGII STOSOWANEJ, POLITECHNIKA ŚLĄSKA,
UL. AKADEMICKA 2, 44-100 GLIWICE

* E-MAIL: SONIA.LOSKA@POLSL.PL

[*Inżynieria Biomateriałów, 106-108, (2011), 154-158*]

Wprowadzenie

Stopy tytanu charakteryzują się dobrą biokompatybilnością i odpornością korozyjną w środowisku tkankowym, jednak skład chemiczny stopu Ti6Al4V ELI budzi zastrzeżenia, głównie ze względu na udział aluminium i wanadu. Głównym produktem degradacji biologicznej V jest V_2O_5 , charakteryzujący się dużą rozpuszczalnością w organizmie, a ze względu na dużą cytotoksyczność może powodować w organizmie zaburzenia neurogenne. Aluminium wpływa natomiast na rozmiękanie kości, uszkadza komórki nerwowe oraz niekorzystnie wpływa na aktywność i funkcje enzymów i neuroprzekazników, co w konsekwencji może wywoływać schorzenia mózgu i naczyń krwionośnych [1,2].

Decydujący wpływ na jakość finalną implantów ze stopów tytanowych, w tym szczególnie na biokompatybilność, ma struktura i grubość warstwy powierzchniowej. W celu ograniczenia przenikania jonów pierwiastków stopowych do organizmu opracowano liczne metody modyfikacji powierzchni stopów tytanu, wśród których dominują metody mechaniczne, chemiczne, elektrochemiczne i termiczne. W rezultacie na powierzchni stopów tytanu oprócz tlenków tytanu występują inne tlenki skorelowane ze składem chemicznym podłoża. Jedną z finalnych metod modyfikacji powierzchni implantów jest anodyzacja, w wyniku której wytwarza się na powierzchni implantu warstwę tlenkową o grubości od kilkunastu do kilkuset nm. Grubość, struktura oraz skład chemiczny warstwy tlenkowej wytworzonej w procesie anodyzacji uzależniona jest od rodzaju elektrolitu, metody wytwarzania, czasu utleniania, parametrów elektrycznych procesu (napięcie, gęstość prądu) [3,4].

Warstwa powstała na powierzchni implantu w wyniku anodyzacji powierzchni, powinna charakteryzować się stabilnością termodynamiczną, zwartością, jednorodnością, niskim współczynnikiem cieplnym oraz zdolnością do repasywacji po uszkodzeniu w obecności płynów fizjologicznych. Warstwa pasywna charakteryzująca się takimi właściwościami ogranicza przenikanie jonów pierwiastków stopowych do organizmu. Właściwości fizykochemiczne powierzchni implantów dodatkowo mogą być uzależnione od zastosowanej w końcowym procesie wytwarzania implantów metody sterylizacji [5,6].

Celem pracy była próba optymalizacji warunków wstępnej obróbki mechanicznej stopu poprzedzającej proces anodyzacji przeprowadzany w kontrolowanych warunkach prądowych, z uwzględnieniem procesu sterylizacji parowej oraz długotrwałej ekspozycji w roztworze Ringera, dla uzyskania poprawy biotolerancji stopu Ti6Al4V ELI.

BIOCOMPATIBILITY OF SURFACE MODIFIED Ti6Al4V ELI ALLOY TESTED IN SBF

S. LOSKA^{1*}, J. SZEWCZENKO¹, J. TYRLIK-HELD¹, Z. PASZENDA¹,
M. POCHRZĄST¹, K. NOWIŃSKA²

¹ INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS,
SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
UL. KONARSKIEGO 18A, 44-100 GLIWICE, POLAND

² INSTITUTE OF APPLIED GEOLOGY,
SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
UL. AKADEMICKA 2, 44-100 GLIWICE, POLAND

* E-MAIL: SONIA.LOSKA@POLSL.PL

[*Engineering of Biomaterials, 106-108, (2011), 154-158*]

Introduction

Titanium alloys have good biocompatibility and corrosion resistance in tissue environments, however chemical composition of Ti6Al4V ELI alloy raises questions, mainly due to Al and V participation. The main product of biological degradation of V is V_2O_5 , characterized by high solubility in the body, and because of its high cytotoxicity in the body can cause neurogenic disorders. Aluminium has an effect on the softening of the bones, nerve cell damage and impair the activity and function of enzymes and neurotransmitters, which in turn can cause diseases of the brain and blood vessels [1,2].

Decisive impact on the final quality of implants made of titanium alloys, especially on biocompatibility, has the structure and thickness of the surface layer. In order to reduce the penetration of ions of alloying elements into the body have been developed numerous methods of surface modification of titanium alloys, among which the following are predominant: mechanical, chemical, electrochemical and thermal. As a result, on the surface of titanium alloys, beside titanium oxides, other oxides which are correlated to the chemical composition of the substrate are appeared. One of the final methods of surface modification of implants is anodization process, which produce on the implant surface the oxide layer with a thickness from several to several hundred nm. Thickness, structure and chemical composition of the oxide layer produced in the anodization process depends on the type of electrolyte, method of manufacturing, time of oxidation, the electrical parameters (voltage, current density) [3,4].

Layer, formed on the surface of the implant by anodization process, should be characterized by thermodynamic stability, compactness, uniformity, low thermal coefficient and the ability to repassivation after injury in the presence of physiological fluids. The passive layer characterized by such properties limits the release of ions of alloying elements into the body. Physical and chemical properties of implant surfaces can be additionally dependent on the method of sterilization used as a final process in the production of implants [5,6].

The aim of study was attempt to optimize the conditions for pre-machining alloy prior to anodizing process carried out under controlled current conditions, including the process of steam sterilization and long-term exposure in Ringer's solution, in order to improve biocompatibility of Ti6Al4V ELI alloy.

Materiał i metodyka badań

W badaniach wykorzystano stop Ti6Al4V ELI, w postaci pręta o średnicy 6, 8 i 14 mm. Skład chemiczny badanego stopu spełniał wymagania zawarte w normach ISO 5832-3 i ASTM F-136. Z prętów o średnicy 8 i 14 mm pobrano próbki do badań odporności na korozję odpowiednio szczelinową i wżerową. W badaniach wykorzystano próbki, których modyfikacja powierzchni została przeprowadzona za pomocą zabiegów, którym przyporządkowano następujące oznaczenia: 1 – szlifowanie, 2 – obróbka wibracyjna, 3 – polerowanie mechaniczne, 5 – polerowanie elektrolityczne, XV – anodyzację (X oznacza wartość potencjału, przy którym przeprowadzono proces). Ponadto część próbek poddano zabiegowi sterylizacji parowej (S).

Szlifowanie mechaniczne prowadzono kolejno na papierach ściernych o gradacji 120÷600. Obróbkę wibracyjną przeprowadzono z udziałem kształtek ceramicznych oraz środka zwilżającego. Polerowanie mechaniczne przeprowadzono na polerce ręcznej z wykorzystaniem szczotek szalowych i pasty polerskiej. Polerowanie elektrolityczne prowadzono w kąpieli na bazie kwasu chromowego (E-395 Firmy POLIGRAT GmbH), przy gęstości prądu 10÷30 A/cm². Proces anodyzacji prowadzono przy użyciu elektrolitu na bazie kwasów fosforowego i siarkowego (TitanColor Firmy POLIGRAT GmbH) przy potencjałach 57 V, 77 V, 87 V oraz 97 V. W wyniku anodyzacji przeprowadzonej po polerowaniu elektrolitycznym, w zależności od zastosowanego napięcia, uzyskano próbki o różnym zabarwieniu. Sterylizację parową przeprowadzono w autoklawie Basic Plus firmy Mocom, w temperaturze 134°C przy ciśnieniu 2,1 bar przez 12 minut.

Badania chropowatości powierzchni przeprowadzono z wykorzystaniem metody liniowego mechanicznego pomiaru stykowego przy użyciu profilografometru SURTRONIC 3+ firmy Taylor/Hobson. Parametr chropowatości Ra wyznaczano z dokładnością 0,02 μm.

Badania odporności na korozję wżerową zostały przeprowadzone metodą potencjodynamiczną zgodnie z normą PN-EN ISO 10993-13. Natomiast badania odporności na korozję szczelinową przeprowadzono zgodnie z normą ASTM F 746. Do obu badań wykorzystano potencjostat VoltaLab@PGP201 firmy Radiometer. Jako elektrodę odniesienia zastosowano nasyconą elektrodę kalomelową (NEK) typu KP-113, elektrodę pomocniczą stanowił drut platynowy.

Badania odporności na korozję wżerową i szczelinową rozpoczynano od potencjału $E_{pocz} = E_{OCP} - 100$ mV. Zmiana potencjału następowała w kierunku anodowym z szybkością 3 mV/s do osiągnięcia zakresu pomiarowego +4000 mV lub uzyskania gęstości prądu anodowego 1 mA/cm² po czym zmieniano kierunek polaryzacji. Badania przeprowadzono w roztworze Ringera, firmy B. Braun Melsungen AG w temperaturze 37±1°C. Na podstawie zarejestrowanych krzywych polaryzacji anodowej wyznaczono charakterystyczne wielkości opisujące odporność na korozję wżerową, tj.: potencjał korozyjny E_{kor} , potencjał transpasywacji E_{tr} , potencjał przebiccia E_b , potencjał repasywacji E_{cp} , opór polaryzacyjny R_p . Opór polaryzacyjny wyznaczono metodą Sterna. Ze względu na konieczność zachowania linowej zależności pomiędzy gęstością prądu a potencjałem próbki analizowano zakres ±10 mV w stosunku do potencjału korozyjnego.

Badania odporności na korozję szczelinową przeprowadzono rejestrując przez 15 minut dla próbek spolaryzowanych potencjałem +800 mV krzywą gęstości prądu w funkcji czasu.

Material and methods

The Ti6Al4V ELI alloy, in the form of bars of 6, 8 and 14 mm diameter, was used in the research. The chemical composition of the alloy met the requirements of ISO 5832-3 and ASTM F-136 standards. The bars of 8 and 14 mm diameter were used for the samples for crevice and pitting corrosion tests, respectively. The following surface treatment was applied: 1 – grinding, 2 – vibration machining, 3 – mechanical polishing, 5 – electropolishing, XV – anodization (X represents the applied potential). In addition, some samples were steam sterilized (S).

Sand papers 120÷600 were applied for the grinding. Vibration machining with ceramic molders and a wetting agent was used. The mechanical polishing was carried out with the use of sisal brushes and polishing paste. The electropolishing was carried out in the bath based on chromic acid (E-395 POLIGRAT GmbH) with current density 10÷30 A/cm². The anodization was carried out in the electrolyte based on phosphoric and sulphuric acids (Titan Color POLIGRAT GmbH) by applying the following potentials 57, 77, 87 and 97 V. In the result of anodization conducted after electropolishing process, depending on the applied voltage, different colours of the samples have been obtained. The steam sterilization was carried out for the following parameters: temperature – 134°C, pressure – 2,1 bar, time – 12 minutes, in the Basic Plus autoclave (Mocom).

The study of surface roughness was carried out using a linear method of measurement of the mechanical pin with 3+ profilografometer SURTRONIC's Taylor / Hobson. Parameter Ra was determined with an accuracy of 0.02 μm.

Pitting corrosion tests were carried out by means of potentiodynamic method in accordance with the PN-EN ISO 10993-13 standard. The study of resistance to crevice corrosion was carried out in accordance with ASTM F 746 standard. For both tests VoltaLab@PGP201 potentiostat (Radiometer) was applied. As the reference electrode, saturated calomel electrode (SCE) was applied and the auxiliary electrode was a platinum wire.

The pitting and crevice corrosion resistance tests started with the potential $E_{pocz} = E_{OCP} - 100$ mV. The change of potential was followed at a rate of 3 mV/s in anodic direction until the range of +4000 mV or anodic current density of 1 mA/cm² was achieved. Then the scanning direction was reversed. The tests were carried out in Ringer's (B. Braun Melsungen AG) at the temperature of 37±1°C. On the basis of anodic polarization curves the characteristic parameters describing the resistance to pitting corrosion, i.e. corrosion potential E_{kor} , transpassivation potential E_{tr} , breakdown potential E_b , repassivation potential E_{cp} and polarization resistance R_p , have been determined. Polarization resistance was determined by Stern method. Because of the need to preserve the linear relationship between current density and sample potential, the range of ±10 mV relative to corrosion potential was analyzed.

Research of crevice corrosion resistance was carried out by recording the current density as a function of time by at least 15 minutes for samples polarized with potential of +800 mV.

Próbki wykonane z pręta o średnicy 6 mm i długości 48 mm po zabiegach modyfikacji powierzchni i po procesie sterylizacji wykorzystano do badań mających na celu oznaczenie ilości jonów Ti, Al, V oraz Cr, które przeniknęły do roztworu. Próbki zanurzono na okres 28 dni w 100 ml płynu fizjologicznego Ringera o temperaturze $37\pm 1^\circ\text{C}$. Stężenia jonów metalicznych w roztworze zmierzono za pomocą spektrometru JY 2000, firmy Yobin – Yvon, wykorzystującego metodę emisyjnej spektrometrii atomowej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-AES). Przy sporządzaniu wzorcowej wykorzystano rozcieńczone materiały wzorcowe firmy Merck. Próbki po 28 dniach przebywania w roztworze Ringera poddano ponownie badaniom odporności na korozję wżerową metodą potencjodynamiczną.

Wyniki badań

Parametr chropowości Ra próbek po różnych zabiegach modyfikacji powierzchni wynosił 0,22 μm .

Wyniki badań odporności na korozję wżerową dla próbek niesterylizowanych (NS), sterylizowanych (S) oraz sterylizowanych i zanurzonych na 28 dni w roztworze Ringera (28D) przedstawiono w TABELI 1.

Wyniki analizy składu chemicznego roztworu Ringera po 28 dniach przetrzymywania w nim próbek ze stopu Ti6Al4V ELI poddanych różnym zabiegom modyfikacji powierzchni oraz wartości odchylenia standardowego (SD) dla poszczególnych pomiarów przedstawiono w TABELI 2.

Przeprowadzone badania odporności na korozję szczelinową wykazały, iż w całym czasie badania nie stwierdzono wzrostu gęstości prądu przy polaryzacji powierzchni próbek potencjałem $E = +800\text{mV}$.

The samples made of the rod of 6 mm diameter and length equal to 48 mm were applied in the tests carried out in order to evaluate concentration of Ti, Al, V and Cr ions released to the solution. Samples were submerged in 100 ml of the Ringer's physiological solution at the temperature of $37\pm 1^\circ\text{C}$ for 28 days. The ions concentration was measured by means of JY 2000 spectrometer (Yobin – Yvon), with the use of inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). Pattern curve was worked out on the basis of diluted model materials by Merck. For the samples after 28 days exposure, pitting corrosion tests by means of potentiodynamic method were also carried out.

Results

The roughness parameter Ra of samples of Ti6Al4V ELI alloy after different methods of surface modification was equal to 0.22 μm .

The results of pitting corrosion resistance for no sterilized specimens (NS), sterilized (S) and sterilized and then immersed for 28 days in Ringer's solution (28D) are shown in TABLE 1.

Results of ions release, from samples after different surface modifications, into the Ringer's solution after 28 days exposure, as well as the values of standard deviation (SD) for individual measurements are presented in the TABLE 2.

The study of resistance to crevice corrosion showed that, after polarization of the samples with potential of $E = +800\text{mV}$, no increase in current density has been stated over all the time of test.

TABELA 1. Wyniki badań odporności na korozję wżerową stopu Ti6Al4V ELI dla próbek niesterylizowanych (NS), po sterylizacji (S) oraz po 28 dniach przebywania w roztworze Ringera (28D).

TABLE 1. Results of pitting corrosion resistance of Ti6Al4V ELI alloy for no sterilized (NS) samples, sterilized (S) and immersed by 28 days in Ringer's solution (28D).

Oznaczenie próbek / Sample number	E_{kor} , mV			E_{tr} , mV			E_b , mV			E_{cp} , mV			R_p , $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$		
	NS	S	28D	NS	S	28D	NS	S	28D	NS	S	28D	NS	S	28D
1/2/3	-20	85	-170	1500	1520	-	-	-	-	-	-	-	490	405	380
1/2/3/57V	65	133	410	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2677	2069	340
1/2/3/77V	-20	127	465	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3050	5645	465
1/2/3/87V	115	126	385	-	-	-	-	-	4000	-	-	1830	3867	3230	525
1/2/3/97V	49	186	336	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2200	4690	760
1/2/3/5	-276	-65	75	-	-	-	-	-	2490	-	-	1690	283	307	585
1/2/3/5/57V	104	133	225	-	-	-	2309	2398	3055	1856	2008	1730	6477	5238	2190
1/2/3/5/77V	85	24	235	-	-	-	2378	2233	2750	1905	1907	1805	11710	10906	1930
1/2/3/5/87V	-62	-76	225	-	-	-	2397	2360	2850	1904	1881	1770	12015	11523	1755
1/2/3/5/97V	49	38	165	-	-	-	2365	2190	2840	1886	1860	1675	13057	8830	1990

TABELA 2. Wyniki badań stężenia jonów metalicznych w roztworze Ringera.

TABLE 2. Results of ions release into the Ringer's solution.

Oznaczenie próbek / Sample number	Ti		Al		V		Cr	
	ppm	SD	ppm	SD	ppm	SD	ppm	SD
1/2/3	1.59	0.09	0.333	0.01	0.048	0.003	-	-
1/2/3/57V	3.92	0.028	1.52	0.01	1.45	0.02	-	-
1/2/3/77V	3.87	0.038	1.49	0.011	1.33	0.15	-	-
1/2/3/87V	3.43	0.023	1.10	0.005	1.25	0.13	-	-
1/2/3/97V	3.84	0.055	1.53	0.003	1.20	0.01	-	-
1/2/3/5	2.99	0.054	1.23	0.009	0.98	0.076	0.334	0.035
1/2/3/5/57V	2.88	0.012	1.01	0.004	0.85	0.05	0.283	0.008
1/2/3/5/77V	2.54	0.01	0.989	0.008	0.62	0.07	0.25	0.025
1/2/3/5/87V	2.47	0.076	0.988	0.006	0.62	0.01	0.223	0.009
1/2/3/5/97V	2.17	0.068	0.894	0.003	0.59	0.01	0.199	0.019

Omówienie wyników badań

W przebiegu krzywych polaryzacji anodowej zaobserwowano, iż w przypadku próbek z grupy (1/2/3/XV) proces anodyzacji spowodował wzrost potencjału korozyjnego E_{kor} do zakresu $+49 \div +115$ mV (TABELA 1), wyjątek stanowiły próbki z grupy (1/2/3/77V). Natomiast dla próbek z grupy (1/2/3/5/XV) proces anodyzacji we wszystkich przypadkach spowodował znaczny wzrost potencjału korozyjnego. Proces sterylizacji próbek z grupy (1/2/3/XV) wpłynął korzystnie na dalszy znaczny wzrost wartości potencjału korozyjnego E_{kor} do wartości $+85 \div +186$ mV. W przypadku próbek sterylizowanych po procesie anodyzacji, poprzedzonym polerowaniem elektrolitycznym (1/2/3/5/XV) nie zaobserwowano jednoznacznego wpływu sterylizacji na wartość potencjału korozyjnego E_{kor} . Natomiast przetrzymywanie próbek w roztworze Ringera przez 28 dni spowodowało, w większości przypadków, wyraźnie zaznaczony wzrost potencjału korozyjnego, z wyjątkiem próbek z grupy 1/2/3.

W przypadku próbek z grupy (1/2/3) zarówno przed jak i po procesie sterylizacji zarejestrowano na krzywej polaryzacji anodowej potencjał transpasywacji w zakresie $E_{tr} = +1500 \div +1520$ mV, co wskazuje na zmianę własności fizykochemicznych warstwy pasywnej. Natomiast po 28 dniach przebywania w roztworze Ringera próbki charakteryzowały się perfekcyjną pasywacją w całym zakresie pomiarowym. Dla próbek (1/2/3/5) niesterylizowanych i sterylizowanych obserwowano perfekcyjną pasywację, natomiast po 28 dniach ekspozycji w roztworze Ringera zaobserwowano na krzywej polaryzacji anodowej występowanie pętli histerezy. Podobne zmiany odporności korozyjnej stwierdzono dla próbek z grupy (1/2/3/87V). Dla pozostałych grup próbek anodyzowanych (1/2/3/XV) występowanie perfekcyjnej pasywacji stwierdzono w całym zakresie pomiarowym. Krzywe polaryzacji anodowej dla próbek anodyzowanych po polerowaniu elektrolitycznym (1/2/3/5/XV) charakteryzowały się występowaniem pętli histerezy. Wyznaczone wartości potencjału przebicia E_b dla próbek zarówno przed jak i po procesie sterylizacji utrzymywały się na zbliżonym poziomie w zakresie $+2190 \div +2398$ mV. Przetrzymywanie próbek w roztworze Ringera przez okres 28 dni spowodowało natomiast dalszy wzrost wartości potencjału przebicia – TABELA 1. Potencjał repasywacji E_{cp} dla tych próbek utrzymywał się na zbliżonym poziomie.

Proces anodyzacji próbek z grup (1/2/3/XV) i (1/2/3/5/XV) spowodował wyraźny wzrost wartości oporu polaryzacyjnego R_p – TABELA 1. Dotyczyło to zarówno próbek niesterylizowanych jak i sterylizowanych. Większe wartości oporu polaryzacyjnego R_p obserwowano dla próbek anodyzowanych po polerowaniu elektrolitycznym (1/2/3/5/XV). Badania próbek po 28-dniowej ekspozycji w roztworze Ringera wykazały natomiast, iż wartości oporu polaryzacyjnego R_p uległy znacznemu zmniejszeniu.

Najmniejsze stężenie jonów Ti, Al, V w roztworze Ringera, w którym przebywały próbki ze stopu Ti6Al4V ELI po różnych zabiegach modyfikacji powierzchni, zaobserwowano dla próbek po polerowaniu mechanicznym (1/2/3) – TABELA 2. Dla próbek anodyzowanych z grupy (1/2/3/XV) stwierdzono wzrost stężenia wymienionych jonów metalicznych. Stężenie to w niewielkim zakresie ulegało zmniejszeniu wraz ze wzrostem potencjału anodyzacji. W efekcie zastosowania procesu polerowania elektrolitycznego (1/2/3/5) nastąpiło zwiększenie stężenia jonów Ti, Al, V przenikających do roztworu Ringera. Ponadto w grupie tej zaobserwowano występowanie jonów Cr w przypadku wszystkich badanych próbek. Proces anodyzacji próbek z grupy (1/2/3/5/XV) skutkowało zmniejszeniem stężenia jonów w roztworze. Wraz ze wzrostem potencjału utleniania anodowego obserwowano zmniejszenie stężenia jonów metalicznych, które przeniknęły do roztworu Ringera.

Discussion

On the anodic polarization curves has been observed, that in samples from group (1/2/3/XV) the anodizing process has increased the corrosion potential E_{kor} to the range of $+49 \div +115$ mV (TABLE 1), with the exception of samples from group (1/2/3/77V). However, for samples from group (1/2/3/5/XV) anodizing process in all cases caused a significant increase in the corrosion potential. The sterilization process of samples from group (1/2/3/XV) positively influenced further increase in the corrosion potential to values $E_{kor} = +85 \div +186$ mV. For samples sterilized after the anodizing process, preceded by electrolytic polishing (1/2/3/5/XV), there was no clear effect of sterilization on the corrosion potential value E_{kor} . While keeping the samples in Ringer's solution for 28 days, in most cases, a pronounced increase of corrosion potential was observed, with the exception of samples from group (1/2/3).

For samples of the (1/2/3) group both before and after the sterilization process, the transpassivation potential in range of $E_{tr} = +1500 \div +1520$ mV was recorded on the anodic polarization curves. It indicates the changes in the physicochemical properties of the passive layer. However, after 28 days of keeping in Ringer's solution the samples were characterized by a perfect passivation in whole measuring range. For no sterilized and sterilized samples of (1/2/3/5) group the perfect passivation was also observed, while after 28 days of exposure in Ringer's solution the hysteresis loop on the anodic polarization curve was appeared. Similar changes were found for the corrosion resistance of samples from group (1/2/3/87V). For other groups of anodized samples (1/2/3/XV) the existence of perfect passivation was found in the whole measurement range. Anodic polarization curves, for samples anodized after an electrolytic polishing (1/2/3/5/XV), were characterized by the presence of hysteresis loop. The values of breakdown potential R_p for the samples, both before and after the sterilization process, remained at a similar level of $+2190 \div +2398$ mV. Keeping the samples in Ringer's solution for 28 days resulted in a further increase in the values of the breakdown potential – TABLE 1. Repassivation potential E_{cp} for these samples remained at a similar level.

Anodizing process of samples from groups (1/2/3/XV) and (1/2/3/5/XV) has caused a marked increase in the value of polarization resistance R_p – TABLE 1. This concerned both no sterilized samples and sterilized. Higher values of polarization resistance R_p was observed for samples anodized after an electrolytic polishing (1/2/3/5/XV). Samples after 28-day exposure in Ringer's solution showed, however, that the values of polarization resistance R_p were significantly reduced.

The minimum Ti, Al and V ions concentrations in Ringer's solution, in which the sample were kept after different surface modification treatments, were observed for the samples after mechanical polishing (1/2/3) – TABLE 2. For anodized samples from (1/2/3/XV) group the increased concentrations of these metallic ions were stated. This concentration range was subject to a small decrease with increasing anodizing potential. As a result of the application of electropolishing process (1/2/3/5) there was an increase of concentrations of Ti, Al and V ions, penetrating to the Ringer's solution. In addition, in this group the presence of Cr ions was observed for all tested samples. Anodizing process of samples from the group (1/2/3/5/XV) resulted in a decrease of ions concentration in the solution. With the growth of the potential of anodic oxidation, the reduce of concentration of metal ions that have penetrated into Ringer's solution, was observed.

Przeprowadzone badania odporności na korozję szczelinową wykazały w przypadku wszystkich badanych próbek brak wzrostu gęstości prądu przy polaryzacji ich powierzchni potencjałem $E = +800\text{mV}$.

Podsumowanie

Proces anodyzacji nie powodował zmiany chropowatości powierzchni próbek, niezależnie od poprzedzających go zastosowanych metod modyfikacji, jak również niezależnie od wartości napięcia, dla której przeprowadzano anodyzację.

Badania odporności na korozję szczelinową wykazały, iż niezależnie od sposobu modyfikacji powierzchni stop Ti-6Al-4V ELI posiada całkowitą odporność na ten rodzaj korozji.

Przeprowadzone badania potencjodynamiczne wykazały, iż wstępne zabiegi modyfikacji powierzchni (poprzedzające proces anodyzacji) wpływają na odporność korozyjną stopu Ti6Al4V ELI, zarówno dla próbek niesterylizowanych, sterylizowanych, jak i przetrzymywanych przez 28 dni w roztworze Ringera. W szczególności proces sterylizacji powoduje zwiększenie wartości potencjału korozyjnego E_{kor} dla próbek anodyzowanych po uprzednim polerowaniu mechanicznym (1/2/3/XV). Długotrwała ekspozycja na roztwór Ringera spowodowała znaczący wzrost wartości potencjału korozyjnego E_{kor} dla wszystkich próbek poddanych procesowi anodyzacji (1/2/3/XV, 1/2/3/5/XV).

Proces anodyzacji poprzedzony polerowaniem mechanicznym (1/2/3/XV) powodował występowanie dla badanych próbek perfekcyjnej pasywacji w całym zakresie pomiarowym. Natomiast proces polerowania elektrolitycznego (1/2/3/5/XV) poprzedzający anodyzację powodował występowanie pętli histerezy na krzywych polaryzacji anodowej oraz zjawiska repasywacji. Pomimo występowania perfekcyjnej pasywacji w grupie próbek anodyzowanych po polerowaniu mechanicznym (1/2/3/XV) stężenia jonów Ti, Al, oraz V występujące po 28 dniach przebywania w roztworze Ringera były wyższe w porównaniu z grupą próbek anodyzowanych po polerowaniu elektrolitycznym (1/2/3/5/XV).

Niestety niekorzystnym zjawiskiem obserwowanym w grupie próbek poddanych polerowaniu elektrolitycznemu poprzedzającym proces utleniania anodowego (1/2/3/5/XV) było występowanie w roztworze Ringera jonów Cr charakteryzujących się wysoką toksycznością.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę jako projekt badawczy Nr N N507 513338.

The study of crevice corrosion showed the lack of increase in current density after the polarization of surface with potential $E = +800\text{mV}$ for all tested samples.

Summary

Anodizing process did not cause changes in surface roughness of the samples, regardless of the preceding methods of surface modification, and regardless of the voltage for which the anodization was carried out.

The study on the crevice corrosion showed that independently of how surface modification was applied, Ti-6Al-4V ELI alloy is resisted to this type of corrosion.

The potentiodynamic study showed, that the pretreatment surface modification (prior to anodizing process) affect the corrosion resistance of Ti6Al4V ELI alloy for no sterilized samples, sterilized as well for kept by 28 days in Ringer's solution. In particular, the beneficial effects of sterilization process on the increase of corrosion potential E_{kor} for the samples anodized after mechanical polishing (1/2/3/XV) was observed. Long-term exposure to Ringer's solution caused a significant increase in the corrosion potential E_{kor} for all samples subjected to the process of anodizing (1/2/3/XV, 1/2/3/5/XV).

The anodizing process preceded by mechanical polishing (1/2/3/XV) caused the occurrence of perfect passivation in whole measurement range for all tested samples. While electrolytic polishing process (1/2/3/5/XV) prior to anodizing caused the occurrence of hysteresis loop on the anodic polarization curves and the phenomenon of repassivation. In spite of perfect passivation, that was observed in group of samples anodized after mechanical polishing (1/2/3/XV), the concentrations of Ti, Al, and V ions in Ringer's solution after 28 days were higher in comparison with the group of samples that were anodized after electrolytic polishing (1/2/3/5/XV).

Unfortunately, the adverse phenomenon observed in group of samples subjected to electrolytic polishing before anodizing process (1/2/3/5/XV) was the appearance in Ringer's solution Cr ions which are characterized by high toxicity.

Acknowledgements

The work is financially supported by the research project Nr N N507 513338.

Piśmiennictwo

- [1] J. Marciniak: Inżynieria biomateriałów. Zagadnienia wybrane, Wydawnictwo Pracowni Komputerowej Jacka Skalmierskiego, Gliwice 2009.
- [2] M.A. Khan, R.L. Williams, D.F. Williams, The corrosion behaviour of Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solution, *Biomaterials* 20 (1999) 631-637.
- [3] T. Wierzchoń, E. Czarnowska, D. Krupa: Inżynieria powierzchni w wytwarzaniu biomateriałów tytanowych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2004.

References

- [4] LiuX., ChuP.K., DingC.: Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications, *Materials Science and Engineering R* 47 (2004) 49-121.
- [5] Z. Paszenda, W. Walke, S. Jadacka: Elektrochemiczne badania odporności korozyjnej stopu Ti-6Al-7Nb w warunkach symulujących środowisko układu kostnego, *Ochrona przed korozją*, 53, 12, (2010) 670-674.
- [6] J. Pouilleau, D. Devilliers, F. Garrido, S. Durand-Vidal, E. Mahé, Structure and composition of passive titanium oxide films, *Materials Science and Engineering B*, 47, 3 (1997) 235-243.