

MODYFIKACJA WAPNIEM I FOSFOREM WARSTEWKI TLENKOWEJ NA STOPIE Ti6Al7Nb

WOJCIECH SIMKA¹, GINTER NAWRAT¹, ALEKSANDER IWANIAK²

¹ POLITECHNIKA ŚLĄSKA
KATEDRA CHEMII I TECHNOLOGII NIEORGANICZNEJ,
UL. B. KRZYWOSTEGO 6, 44-100 GLIWICE, POLSKA

² POLITECHNIKA ŚLĄSKA,
KATEDRA NAUKI O MATERIAŁACH
UL. KRASIŃSKIEGO 8, 40-019 KATOWICE, POLSKA

Streszczenie

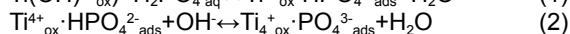
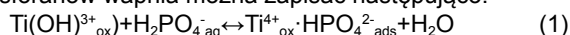
Przeprowadzono badania mające na celu określenie możliwości wbudowania wapnia i fosforu w warstwę tlenkową na stopie implantacyjnym Ti6Al7Nb w trakcie procesu pasywacji anodowej oraz określenie odporności na korozję tak zmodyfikowanego stopu w fizjologicznym roztworze Tyrode'a. Stwierdzono, że przy napięciu pasywacji wynoszącym $U=100V$, w warstwę pasywną wbudowuje się jedynie fosfor. Zastosowanie wyższego napięcia ($U=150V$) powoduje utlenianie jarzeniowe powierzchni, prowadzące do otrzymania struktury porowatej o zwiększonej zawartości wapnia i fosforu. Proces pasywacji anodowej połączony z implantacją wapnia i fosforu w warstwę tlenkową powoduje zwiększenie odporności na korozję stopu Ti6Al7Nb w roztworze fizjologicznym Tyrode'a.

Słowa kluczowe: Ti6Al7Nb alloy, spark anodization, Ca and P implantation

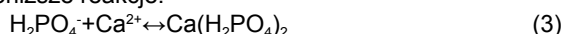
[Inżynieria Biomateriałów, 81-84, (2008), 16-20]

Wstęp

Tytan i jego stopy są stosowane jako implanty dentystryczne i ortopedyczne ze względu na ich doskonałe właściwości korozyjne oraz biokompatybilność. Bezpośredni zrost tytanu z kością nie jest jednak możliwy ze względu na brak odpowiedniej aktywności chemicznej powierzchni implantu. W związku z tym konieczne jest stosowanie odpowiedniej modyfikacji powierzchniowej takiego implantu w celu zwiększenia jego bioaktywności [1-4]. Implantacja jonów wapnia i fosforu w warstwę pasywną podwyższa bioaktywność tytanu oraz zwiększa jego odporność korozyjną. Badania in vivo wykazały korzystny wpływ implantacji jonów wapnia na tworzenie się tkanki kostnej. Ilość tworzącej się tkanki była znacznie większa na powierzchni implantowanej jonami wapnia niż na powierzchni nieimplantowanej. Badania tytanu, które były prowadzone w środowisku symulującym płyn ustrojowy wykazały, że na jego powierzchni tworzy się samorzutnie warstwa fosforanów wapnia, o grubości kilku nanometrów. W pierwszym etapie tworzenia się fosforanu wapnia na powierzchni tytanu zachodzi adsorpcja jonów fosforanowych z roztworu, a następnie zaadsorbowane jony fosforanowe wiążą jony wapnia. Pierwszy etap tworzenia się fosforanów wapnia można zapisać następująco:



W drugim etapie tworzenia fosforanów mogą zachodzić poniższe reakcje:



MODIFICATION OF OXIDE LAYER BY CALCIUM AND PHOSPHORUS ON Ti6Al7Nb ALLOY

WOJCIECH SIMKA¹, GINTER NAWRAT¹, ALEKSANDER IWANIAK²

¹ SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY AND TECHNOLOGY,
6, B. KRZYWOSTEGO STR., 44-100 GLIWICE, POLAND

² SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE,
8, KRASIŃSKIEGO STR., 40-019 KATOWICE, POLAND

Abstract

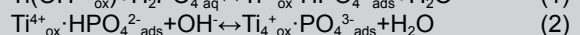
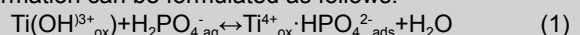
The research was undertaken in order to determine the possibility of calcium and phosphorous incorporation into the oxide layer on Ti6Al7Nb implant alloy during anodic passivation process and determine the corrosion resistance of such a modified alloy in the physiological Tyrode's solution. It was stated that at the passivation voltage of $U=100V$, only phosphorous builds itself into the passive layer. Application of higher voltage ($U=150V$) causes surface glowing oxidation leading to porous structure of increased calcium and phosphorous content. The anodic passivation process combined with calcium and phosphorous implantation into oxide layer leads to improvement of corrosion resistance of Ti6Al7Nb alloy in the physiological Tyrode's solution.

Keywords: Ti6Al7Nb alloy, spark anodization, Ca and P implantation

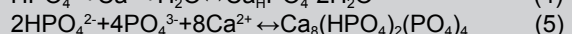
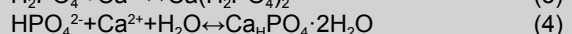
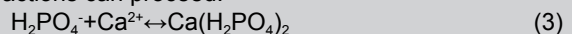
[Engineering of Biomaterials, 81-84, (2008), 16-20]

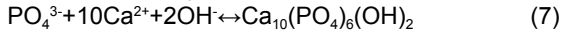
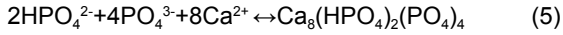
Introduction

Titanium and its alloys are applied as dental and orthopedic implants because of their excellent corrosive properties and biological compatibility. However, direct integration of titanium with bone is not possible due to a lack of proper chemical activity of the implant surface. Therefore, it is necessary to apply proper surface modification of the said implant to improve its bioactivity [1-4]. Calcium and phosphorous ion implantation into the passive layer increases bioactivity of titanium and improves its corrosion resistance. In vivo examinations have revealed the advantageous influence of calcium ions implantation onto osseous tissue formation. Quantity of formed tissue was considerably greater on the calcium ions implanted surface than on the non-implanted one. Examination of titanium, which was carried out at the body fluid simulating environment, revealed that a layer of calcium phosphates with a several nanometer in thickness forms spontaneously on its surface. At the first stage of calcium phosphate formation on the titanium surface, the adsorption of phosphate ions from solution takes place, and then the adsorbed phosphate ions bind the calcium ions. The first stage of calcium phosphate formation can be formulated as follows:



At the second stage of phosphates formation the following reactions can proceed:





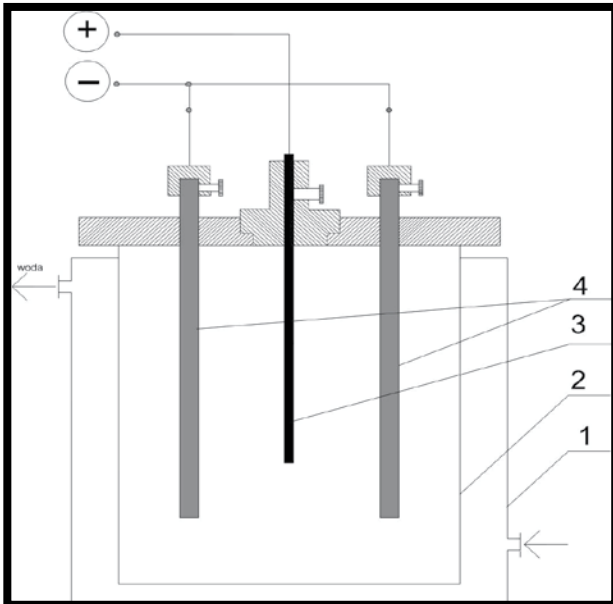
Wapń i fosfor mogą być wbudowywane w warstwę tlenkową na tytanie między innymi w trakcie procesu pasywacji anodowej w odpowiednim elektrolicie. Tak zmodyfikowana warstwa po obróbce alkalicznej i hydrotermicznej może przekształcić się w bioaktywny hydroksyapatyt [5-9].

Celem niniejszej pracy było określenie możliwości implantacji wapnia i fosforu w warstwę tlenkową na stopie Ti6Al7Nb oraz określenie odporności korozyjnej tak zmodyfikowanej warstwy w fizjologicznym roztworze Tyrode'a.

Material do badań i metodyka

Badaniom poddano stop tytanu Ti6Al7Nb w postaci pręta o średnicy 5 mm i długości 4 cm. Skład chemiczny stopu podano w TABELI 1.

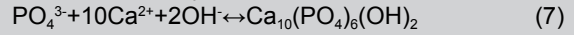
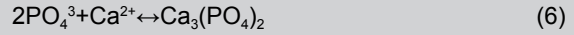
Przed procesem pasywacji próbki szlifowano papierem ściernym o uziarnieniu 320 i 600, a następnie trawiono. Trawienie próbek prowadzono w naczyniu wykonanym z polipropylenu w kąpeli zawierającej NH_4F i H_2SO_4 w czasie 10 minut. Część próbek przed procesem pasywacji anodowej poddano procesowi polerowania elektrolitycznego w kąpeli zawierającej kwas siarkowy (VI), glikol etylenowy i fluorek amonu. Proces pasywacji anodowej prowadzono w elektrolizerze przedstawionym na RYSUNKU 1. Proces ten prowadzono w roztworze kwasu fosforowego (V) (50% obj.) z dodatkiem $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($20\text{g}/\text{dm}^3$).



RYS. 1. Schemat elektrolizera do procesu pasywacji anodowej: (1 - płaszcz wodny połączony z termostatem, 2 - elektrolizer, 3 - anoda (pasywowana próbka), 4 - katody).

FIG. 1. Scheme of the electrolyser for anodic passivation process; (1 - water jacket connected with thermostat, 2 - electrolyser, 3 - anode (passivated sample), 4 - cathodes).

Parametry procesu pasywacji przedstawiono w TABELI 2. Wybrane próbki po procesach szlifowania, trawienia, polerowania i pasywacji anodowej poddano ocenie jakości i analizie chemicznej powierzchni oraz badaniom odporności na korozję metodą potencjodynamiczną w roztworze Tyrode'a. Badania strukturalne oraz skład chemiczny warstwy wierzchniej wykonano za pomocą mikroskopu skaningowego Hitachi S-3400N wyposażonego w systemem



Calcium and phosphorous can be implanted into the oxide layer on titanium, among other things, during the process of anodic passivation in proper electrolyte. The layer modified in such a way may convert into bioactive HAp after alkaline and hydrothermal treatment [5-9].

The aim of this research was to determine the possibilities of calcium and phosphorous incorporation into the oxide layer on Ti6Al7Nb alloy and determination of corrosion resistance of so modified alloy in the physiological Tyrode's solution.

Material to tests and methodology

Ti6Al7Nb titanium alloy in the form of the rod of 5 mm in diameter and 4 cm in length was subject to tests. Chemical composition of the alloy is specified in TABLE 1.

TABELA 1. Skład chemiczny stopu Ti6Al7Nb użytego do badań.

TABLE 1. Technological composition of Ti6Al7Nb alloy used in the study.

| Pierwiastek Chemical element | Al | Nb | Ta | Fe | C | N | H | O | Ti |
|------------------------------------|------|----|------|------|------|------|-------|------|----------------------|
| Stężenie masowe Wright [%] | 5,99 | 7 | 0,35 | 0,08 | 0,04 | 0,01 | 0,002 | 0,11 | reszta completely |

Before the passivation process the samples were ground with abrasive paper of 320 and 600 grain size distribution, and pickled thereafter. Samples pickling was carried out in a vessel made from polypropylene and bath containing NH_4F and H_2SO_4 for 10 minutes. A part of samples before anodic passivation was subject to electrolytic polishing in the bath containing sulphuric (VI) acid and ethylene glycol and ammonium fluoride. The anodic passivation process was carried out in the electrolyser shown in the FIGURE 1. The process was performed in the solution of phosphoric (V) acid (50% vol.) with addition of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($20\text{g}/\text{dm}^3$).

The parameters of the passivation process are shown in TABLE 2. The selected samples after grinding, pickling, polishing and anodic passivation processes were subject to quality assessment and chemical analysis of surface as well as corrosion resistance tests by potentiodynamic method in

TABELA 2. Parametry procesu pasywacji elektrochemicznej.

TABLE 2. Parameters of electrochemical passivation process.

| Nr Próbki No. of sample | Rodzaj próbki Kind of sample | Czas obróbki Time of processing [min] | Napięcie Voltage [V] |
|----------------------------------|---|---|----------------------------|
| 1 | Trawiona etching | 5 | 100 |
| 2 | Trawiona etching | 1 | 150 |
| 3 | trawiona i polerowana etching, polishing | 5 | 100 |
| 4 | trawiona i polerowana etching, polishing | 1 | 150 |

mikroanalizy rentgenowskiej (EDS) firmy Thermo Noran stosując napięcie wzbudzenia katody w zakresie $U=15\text{--}25\text{kV}$. Natomiast badania chropowatości powierzchni przeprowadzono przy pomocy profilometru Mitutoyo SJ 301. W celu określenia odporności korozyjnej przeprowadzono badania potencjodynamiczne, rejestrując krzywe polaryzacji anodowej dla każdej próbki. Badania przeprowadzono w roztworze Tyrode'a o składzie: $\text{NaCl}-8\text{g/dm}^3$, $\text{CaCl}_2-0,2\text{g/dm}^3$, $\text{KCl}-0,2\text{ g/dm}^3$, $\text{MgCl}_2-0,05\text{ g/dm}^3$, $\text{NaHCO}_3-1\text{g/dm}^3$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4-0,05\text{ g/dm}^3$. Na podstawie tych badań określono potencjał stacjonarny E [mV], zależność $i=f(E)$ w celu wyznaczenia wartości gęstości prądu korozyjnego I_{kor} [A/cm^2], oporu polaryzacji R_p [Ω/cm^2] oraz liniowej szybkości korozji V_p [mm/rok], która charakteryzuje zużycie korozyjne materiału. Badania te zostały wykonane za pomocą systemu pomiarowego AutoLab składającego się z potencjostatu PGSTAT30 współpracującego z oprogramowaniem komputerowym GPES. Jako elektrodę odniesienia zastosowano nasyconą elektrodę kalomelową, natomiast elektrodę pomocniczą stanowiła elektroda platynowa (Pt).

Wyniki badań i ich omówienie

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że powierzchnia próbek po procesie trawienia została wygładzona. Średni współczynnik chropowatości (R_a) uległ obniżeniu z wartości $0,44\text{ }\mu\text{m}$ do $0,13\text{ }\mu\text{m}$ (TAB. 4). Polerowanie elektrolityczne wytrawionych próbek praktycznie nie wpływa na jakość uzyskanej powierzchni. Na podstawie mikroanalizy chemicznej stwierdzono, że po procesie trawienia zawartość glinu na powierzchni stopu uległa obniżeniu o ok. 1%. W trakcie procesu polerowania elektrolitycznego została usunięta warstewka uboższa w glin, w związku z czym skład chemiczny powierzchni stał się zbliżony do składu stopu poddanego tylko szlifowaniu.

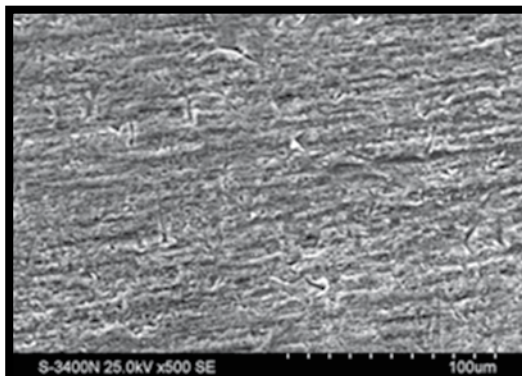
Na podstawie analizy wyników uzyskanych w trakcie pasywacji w kąpeli zawierającej $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ stwierdzono, że powierzchnia próbek uległa rozwinięciu (RYS. 2, 4, TAB. 4). Próbki trawione, pasywane przy napięciu $U=100\text{V}$, charakteryzowały się średnim współczynnikiem chropowatości (R_a) wyższym o ok. $0,5\text{ }\mu\text{m}$ od próbek polerowanych (TAB. 4). Powierzchnia próbek pasywana przy napięciu $U=100\text{V}$ uległa wzbogaceniu jedynie w fosfor, pomimo zawartości w kąpeli jonów wapnia (RYS. 3). W zależności od rodzaju przygotowania powierzchni próbek zawartość fosforu wynosiła od ok. 0,7 do ok. 1%. Zawartość niobu w warstewce pasywnej była zbliżona i wynosiła ok. 9%. Zawartość glinu była natomiast niższa w przypadku próbek trawionych o ok. 2 i w stosunku do próbek polerowanych.

the Tyrode's solution. Examination of surface condition was carried out with using scanning microscope Hitachi S-3400N with an X-ray microanalysis system (EDS) Thermo Noran at voltage cathode $15\text{--}25\text{kV}$, while the surface roughness tests were carried out with using SJ 301 Mitutoyo profile measurement gauge. In order to determine the corrosion resistance the potentiodynamic tests were performed with recording of anodic polarization curves for each sample. The tests were performed in the Tyrode's solution with the following contents: $\text{NaCl}-8\text{g/dm}^3$, $\text{CaCl}_2-0,2\text{g/dm}^3$, $\text{KCl}-0,2\text{g/dm}^3$, $\text{MgCl}_2-0,05\text{g/dm}^3$, $\text{NaHCO}_3-1\text{g/dm}^3$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4-0,05\text{g/dm}^3$. Basing on those tests it was determined the stationary potential E [mV], $i=f(E)$ relation to determine the corrosion current density value I_{kor} [A/cm^2], polarization resistance R_p [Ω/cm^2] and linear speed of corrosion V_p [mm/year] that characterizes the corrosive consumption of material. Those tests were made by means of the AutoLab measuring system, composed of PGSTAT30 potentiostat co-operating with GPES computer software. A saturated calomel electrode was applied as the reference electrode and platinum electrode (Pt) as the auxiliary electrode.

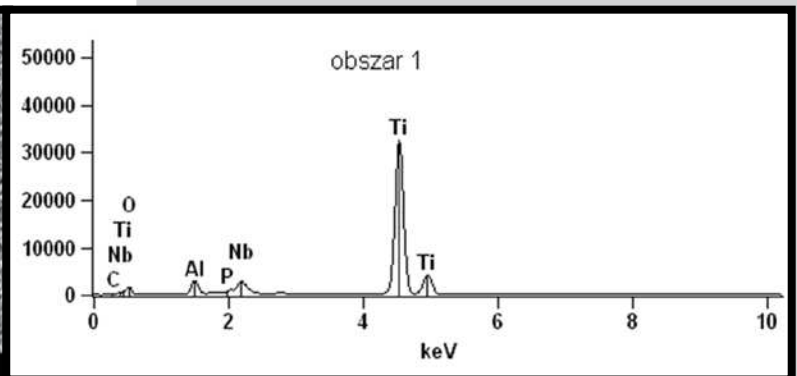
Results and discussion

On the basis of the obtained results it was stated that the sample surface after pickling was smoothed. The average roughness coefficient diminished from $0,44\text{ }\mu\text{m}$ to $0,13\text{ }\mu\text{m}$ (TAB. 4). Electrolytic polishing of pickled samples does not affect the quality of obtained surface really. On the basis of chemical microanalysis it was stated that the aluminum content on the alloy surface after pickling drops by ca. 1%. During the electrolytic polishing process the layer impoverished with aluminum was removed, thereby the chemical composition of surface became similar to the composition of the alloy subjected to grinding only.

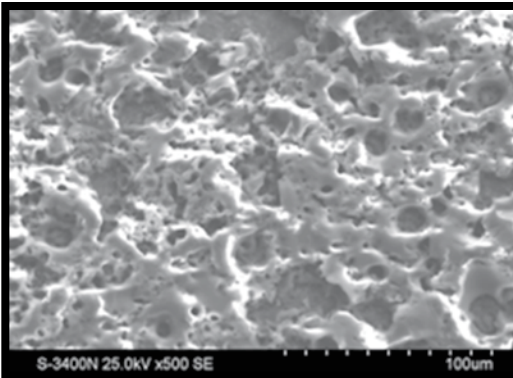
On the grounds of the analysis results obtained during passivation in the bath containing $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ it was stated that the sample surface subjected to development (FIG. 2, 4, TAB. 4). The pickled samples, passivated at $U=100\text{V}$ were characterized by the average roughness coefficient greater by ca. $0,5\text{ }\mu\text{m}$ than the polished samples (TAB. 4). The passivated surface of samples at $U=100\text{V}$ enriched with phosphorous only, despite of calcium ions content in the bath (FIG. 3). Depending on the type of sample surface preparation the phosphorous content amounted from ca. 0,7 to ca. 1%. The content of niobium in the passive layer was similar and amounted to ca. 9%. However, the aluminum content was lower in case of pickled samples by ca. 2 and in relation to polished samples, as well.



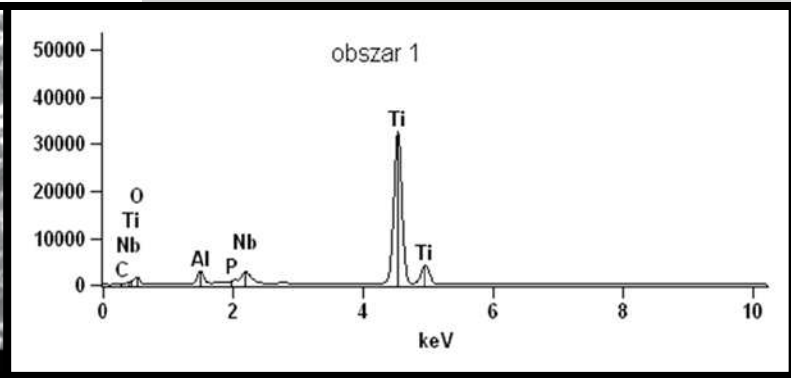
RYS. 2. Obraz powierzchni próbki nr 1 po pasywacji przy napięciu $U=100\text{V}$ (SEM, 1000x).
FIG. 2. Surface of sample no. 1 after passivation at $U=100\text{V}$ (SEM; 1000x).



RYS. 3. Widmo promieniowania rentgenowskiego uzyskanego z powierzchni próbki nr 1 (przy napięciu pasywacji $U=100\text{V}$).
FIG. 3. X-ray spectrum from the surface of sample no. 1 (passivation parameters: $U=100\text{V}$).



RYS. 4. Obraz powierzchni próbki nr 2 po pasywacji przy napięciu $U=150V$ (SEM; 500x).
FIG. 4. Surface of sample no. 2 after passivation at $U=150V$ (SEM; 500x).



RYS. 5. Widmo promieniowania rentgenowskiego uzyskanego z powierzchni próbki nr 2 (przy napięciu pasywacji $U=150V$).
FIG. 5. X-ray spectrum from the surface of sample no. 2 (passivation parameters: $U=150V$).

TABELA 3. Udziały wagowe pierwiastków na powierzchni próbek po modyfikacji.
TABLE 3. Mass fractions of elements on surface of samples after modification.

| Nr próbki No. of sample | Zawartość wagowa pierwiastka Weight of chemical element [%] | | | | |
|----------------------------|--|------|-------|------|-------|
| | Al | Nb | Ti | Ca | P |
| 1 | 4,94 | 8,74 | 85,58 | - | 0,73 |
| 2 | 2,72 | 7,68 | 51,40 | 4,66 | 33,55 |
| 3 | 6,65 | 9,03 | 83,26 | - | 1,07 |
| 4 | 4,65 | 7,55 | 84,46 | 0,15 | 3,20 |

Pasywacja przy napięciu $U=150V$ prowadziła do istotnego rozwinięcia powierzchni na skutek przebijania tworzącej się warstewki tlenkowej (RYS. 4). Powierzchnia próbek trawionych charakteryzowała się dużo większymi porami niż próbek polerowanych. Średni współczynnik chropowatości wynosił odpowiednio 0,99 i 0,60 μm . W trakcie tego procesu nastąpiło wbudowanie wapnia i fosforu w warstewkę tlenkową (RYS. 4). W przypadku próbek trawionych średnia zawartość wapnia i fosforu wynosiła odpowiednio ok. 4,5 i 33%, natomiast w przypadku próbek polerowanych 0,15 i 3,20%.

Na podstawie badań elektrochemicznych odporności na korozję w roztworze fizjologicznym Tyrode'a stwierdzono, że trawienie próbek poprawia ich odporność na korozję. Potencjał korozyjny uległ zwiększeniu z ok. -1,2V do -1,1V, szybkość korozji uległa natomiast obniżeniu z ok. $1,6 \cdot 10^{-1}$ mm/rok do ok. $1,3 \cdot 10^{-2}$ mm/rok. Dalszy wzrost odporności na korozję w fizjologicznym roztworze Tyrode'a nastąpił po zastosowaniu procesu polerowania elektrolitycznego. Potencjał korozyjny uległ zwiększeniu do ok. -0,8V, opór polaryzacyjny do wartości $2,5 \cdot 10^4 \Omega/cm^2$, szybkość korozji uległa natomiast obniżeniu do ok. $1,3 \cdot 10^{-2}$ mm/rok. Zwiększenie odporności korozyjnej stopu Ti6Al4V po trawieniu i następnie polerowaniu elektrochemicznym związane jest z wygładzeniem i ujednorodnieniem powierzchni próbek.

Próbki poddane procesowi pasywacji anodowej charakteryzowały się większą odpornością na korozję niż próbki szlifowane (TAB. 5 i 6). Potencjał korozyjny uległ zwiększeniu z ok. -1,20V (próbka szlifowana) do -1,0 (próbki pasywowane), szybkość korozji próbek pasywowanych ($1,1 \cdot 10^{-2} \pm 4,2 \cdot 10^{-2}$ mm/rok) uległa natomiast obniżeniu w stosunku do wartości uzyskanej dla próbki szlifowanej ($1,6 \cdot 10^{-1}$ mm/rok). Analizując uzyskane wyniki odporności korozyjnej stwierdzono, że odporność korozyjna próbek pasywowanych przy napięciu $U=150V$ była niższa niż odporność korozyjna próbek pasywowanych przy napięciu $U=100V$. Fakt ten związany jest z tym, że powierzchnia próbek modyfikowanych przy wyższym

TABELA 4. Wpływ parametrów obróbki powierzchniowej na średni współczynnik chropowatości powierzchni próbek.
TABLE 4. Influence of surface treatment parameters on the average roughness coefficient of sample surface.

| Rodzaj próbki / numer próbki Kind of sample / No. of sample | Parametr R_a Parameter R_a [μm] |
|---|---|
| szlifowana / griding | 0,44 |
| szlifowana, trawiona / griding, etching | 0,13 |
| szlifowana, trawiona, polerowana griding, etching, polishing | 0,13 |
| 1 | 0,24 |
| 2 | 0,99 |
| 3 | 0,75 |
| 4 | 0,60 |

Passivation at $U=150V$ lead to significant surface development in result of punching the formed oxide layer (FIG. 4). The surface of pickled samples was characterized by considerably greater pores than in case of polished samples. The average roughness coefficient amounted 0,99 and 0,60 μm respectively. During that process calcium and phosphorous building into oxide layer took place (FIG. 4). In case of pickled samples the average contents of calcium and phosphorous amounted to 4,5 and 33% respectively, however in case of polished samples those values were equal to 0,15 and 3,20% respectively.

On the basis of electrochemical corrosion resistance examinations in the physiological Tyrode's solution it was stated that samples pickling improves their resistance to corrosion. The corrosion potential has grown from ca. -1,2V to -1,1V, however the corrosion rate has diminished from ca. $1,6 \cdot 10^{-1}$ mm/year to ca. $1,3 \cdot 10^{-2}$ mm/year (TAB. 6). Further growth of corrosion resistance in the physiological Tyrode's solution took place after application of electrolytic polishing treatment. The corrosion potential has increased up to ca. -0,8V, polarization resistance to the value of $2,5 \cdot 10^4 \Omega/cm^2$, however the corrosion rate diminished to ca. $1,3 \cdot 10^{-2}$ mm/year. The growth of corrosion resistance of Ti6Al4V alloy after pickling with the next electrochemical polishing is connected with smoothing and homogenization of sample surface.

The samples subjected to anodic passivation were characterized by greater corrosion resistance than the ground samples (TAB. 5 and 6.). The corrosion potential increased from ca. 1,20V (ground sample) to -1,0 (passivated samples), corrosion rate of passivated samples ($1,1 \cdot 10^{-2} \pm 4,2 \cdot 10^{-2}$ mm/year) diminished in relation to the value obtained for the ground sample ($1,6 \cdot 10^{-1}$ mm/year). At the analysis of the results of corrosion resistance it was stated that the

TABELA 5. Wyniki badań odporności korozyjnej próbek w roztworze Tyrode'a nie poddanych pasywacji.
TABLE 5. Results of corrosion resistance tests in the Tyrode's solution samples not subjected to passivation.

| Rodzaj próbki Kind of sample | Parametr Parameter | | | |
|--|-----------------------|--------------------------------|----------------------------|-----------------------|
| | E [V] | I_{cor} [A/cm ²] | R_p [Ω/cm ²] | V_p [mm/rok] |
| szlifowana grinding | -1,231 | $1,844 \cdot 10^{-5}$ | $1,907 \cdot 10^4$ | $1,658 \cdot 10^{-1}$ |
| szlifowana, trawiona grinding, etching | -1,114 | $9,361 \cdot 10^{-6}$ | $1,711 \cdot 10^4$ | $8,418 \cdot 10^{-2}$ |
| szlifowana, trawiona, polerowana grinding, etching, polishing | -0,793 | $1,438 \cdot 10^{-6}$ | $2,458 \cdot 10^4$ | $1,293 \cdot 10^{-2}$ |

napięciu jest bardzo porowata, a zatem jest niejednorodna pod względem elektrochemicznym. Taka niejednorodność powierzchni może być przyczyną powstawania mikroogniw korozyjnych.

Podsumowanie

Przeprowadzono badania mające na celu określenie możliwości wbudowania wapnia i fosforu w warstewkę tlenkową na stopie implantacyjnym Ti6Al7Nb w trakcie procesu pasywacji anodowej oraz określenie odporności na korozję tak zmodyfikowanego stopu w fizjologicznym roztworze Tyrode'a.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że parametry procesu pasywacji anodowej mają istotny wpływ na morfologię i skład chemiczny uzyskanych warstewek pasywnych. Stwierdzono, że przy napięciu $U=100V$, w warstewkę pasywną wbudowuje się jedynie fosfor. Zastosowanie wyższego napięcia ($U=150V$) powoduje utlenianie jądrowe powierzchni, prowadzące do otrzymania struktury porowatej. W trakcie pasywacji przy tym napięciu następuje istotne wzbogacenie warstewki pasywnej w wapń i fosfor. Zawartość tych pierwiastków w warstewce tlenkowej oraz jej morfologia w dużej mierze zależą od składu chemicznego zastosowanej kąpeli.

Stwierdzono, że proces pasywacji anodowej połączony z implantacją wapnia i fosforu w warstewkę tlenkową powoduje zwiększenie odporności na korozję stopu Ti6Al7Nb w roztworze fizjologicznym Tyrode'a. Odporność korozyjna próbek pasywowanych przy napięciu $U=150V$ jest niższa niż próbek pasywowanych przy napięciu $U=100V$, co jest związane z morfologią uzyskanej warstewki pasywnej.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007-2009 jako projekt badawczy rozwojowy Nr R15 013 03.

Piśmiennictwo

- [1] Y.J. Park, K.H. Shin, H.J. Song, Appl Surf Sci, 253 (2007) 6013.
- [2] D. Krupa, J. Baszkiewicz, J.A. Kozubowski, J. Mizera, A. Barcz, J.W. Sobczak, A. Biliński, B. Rajchel, Anal. Bioanal. Chem. 381 (2005) 617.
- [3] E. Czarnowska, D. Krupa, T. Wierzchoń, Inżynieria powierzchni w wytwarzaniu biomateriałów tytanowych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2004.
- [4] J. Łaskawiec, R. Michalik R., Zagadnienia teoretyczne i aplikacyjne w implantach, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2002.

TABELA 6. Wyniki badań odporności korozyjnej próbek w roztworze Tyrode'a poddanych pasywacji.
TABELA 6. Results of corrosion resistance tests in the Tyrode's solution samples subjected to passivation.

| Nr próbki No. of sample | Parametr Parameter | | | |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|----------------------------|-----------------------|
| | E [V] | I_{cor} [A/cm ²] | R_p [Ω/cm ²] | V_p [mm/rok] |
| 1 | -0,974 | $4,693 \cdot 10^{-6}$ | $8,832 \cdot 10^4$ | $1,793 \cdot 10^{-2}$ |
| 2 | -0,916 | $1,994 \cdot 10^{-6}$ | $1,14 \cdot 10^5$ | $4,22 \cdot 10^{-2}$ |
| 3 | -1,007 | $2,44 \cdot 10^{-6}$ | $7,42 \cdot 10^4$ | $2,194 \cdot 10^{-2}$ |
| 4 | -0,848 | $1,119 \cdot 10^{-6}$ | $1,734 \cdot 10^5$ | $1,006 \cdot 10^{-2}$ |

corrosion resistance of the samples passivated at $U=150V$ was lower than the corrosion resistance of the samples passivated at $U=100V$. (TAB. 6). It is connected with the fact that the surface of the samples modified at higher voltage is very porous and thereby electrochemically heterogeneous. Such a heterogeneity of surface can lead to corrosion cells formation.

Summary

The research was undertaken in order to determine the possibility of calcium and phosphorous incorporation into the oxide layer on Ti6Al7Nb implant alloy during anodic passivation process and determine the corrosion resistance of such a modified alloy in the physiological Tyrode's solution.

On the basis of obtained results it was stated that the parameters of anodic passivation process considerably affect morphology and chemical composition of the obtained passive layers. It was stated at $U=100V$ only phosphorous comes into the passive layer. Application of a higher voltage ($U=150V$) causes glancing oxidation of surface leading to porous structure. During passivation at such a voltage an important enrichment of the passive layer with calcium and phosphorous takes place. Contents of those elements in the oxide layer as well as its morphology are conditional on the chemical composition of the applied bath to the great extent.

It was stated that the anodic passivation process combined with calcium and phosphorous implantation into the oxide layer lead to the growth of corrosion resistance of Ti6Al7Nb alloy in the physiological Tyrode's solution. The corrosion resistance of the samples passivated at $U=150V$ is lower than that for the samples passivated at the voltage of $U=100V$ that is connected with morphology of the obtained passive layer.

Acknowledgements

This work was supported by Polish Ministry Science and Higher Education (grant No R15 013 03 in years 2007-2009).

References

- [5] X. Zhu, K.H. Kim, Y. Jeong, Biomaterials, 22 (2001) 2199.
- [6] H. Ishizawa, M. Ogino, J Biomed Mater Res, 29 (1995) 65.
- [7] Zhu X., Kim K.H., Jeong Y., (2001) Biomaterials 22: 2199.
- [8] Oh H.J., Lee J.H., Kim Y.J., Suh S.J., Lee J.H., Chi Ch.S., (2008) Mater Chem Phys 109.
- [9] Park J.H., Lee Y.K., Kim K.M., Kim K.N., (2005) Surf Coat Technol 195: 252.