



Odporność korozyjna nowych, biozgodnych materiałów kompozytowych do zastosowań biomedycznych otrzymanych metodą iskrowego spiekania plazmowego

Corrosion resistance of new biocompatible composite materials for biomedical applications, obtained by spark plasma sintering

(1) Marcin Lijewski*, (2) Janusz Magda

Instytut Obróbki Plastycznej, ul. Jana Pawła II 14, 61-139 Poznań, Poland

Informacje o artykule

Data przyjęcia: 11.04.2016

Data recenzji: 1.06.2016

Data akceptacji: 30.06.2016

Wkład autorów

- (1) Wykonanie badań, autor koncepcji, założeń, opracowania wyników badań, metodyki badań i wniosków
- (2) Autor analizy wyników badań, wniosków i koncepcji

Streszczenie

Inżynieria biomateriałów oraz technologie związane z medycyną należą do jednej z najbardziej dynamicznie rozwijających się dziedzin naukowych w ostatnich latach. Tytan i jego stopy wraz ze stopami na osnowie żelaza, kobaltu oraz stopami z pamięcią kształtu tworzą grupę biomateriałów metalicznych. Tytan i jego stopy w porównaniu z innymi materiałami metalicznymi charakteryzuje się dobrą biozgodnością, niskim w porównaniu z innymi biomateriałami metalicznymi, ale porównując do metali w ogóle do np. aluminium ma niższy moduł Younga, wysoką wytrzymałością względną i niskim ciężarem właściwym. Istotnym elementem tego materiału jest odporność korozyjna, której analiza i badania są przedmiotem niniejszej pracy. W pracy przedstawiono analizę odporności korozyjnej nowych stopów tytanu otrzymanych metodą metalurgii proszków, konsolidowanych technologią SPS z różnymi parametrami procesu. Technologia SPS jest procesem konsolidacji materiałów z proszków w określonej temperaturze i pod określonym ciśnieniem (prasowanie), które powodują odkształcenie plastyczne skalane proszku. Tak przygotowane próbki porównano z materiałem komercyjnym – lity stop Ti6Al4V ELI w postaci pręta. Przedmiotem analizy były krzywe potencjodynamiczne wykonane na podstawie danych uzyskanych z urządzenia SP-150 marki Bio-Logic Science Instruments z przystawką niskoprądową w komorze pomiarowej o pojemności 1 litra. Porównano charakterystyki korozyjne nowych stopów tytanowych i litego stopu handlowego. Wyznaczono także porowatość, gęstość oraz twardość. Stwierdzono przesunięcie potencjału korozyjnego badanych spieków w stronę wyższych potencjałów względem stopu handlowego. Zaobserwowano korelację pomiędzy właściwościami korozyjnymi, a właściwościami mechanicznymi materiałów uzyskanych dla różnych parametrów spiekania.

Słowa kluczowe: korozyjność, biozgodność, Spark Plasma Sintering (SPS), kompozyt, tytan, biomedycyna, metalurgia proszków

Article info

Received: 11.04.2016

Reviewed: 1.06.2016

Accepted: 30.06.2016

Abstract

Biomaterials engineering and technologies related to medicine belong to one of the most dynamically developing scientific fields in recent years. Titanium and its alloys with iron-based cobalt alloys, as well as alloys with shape memory, form the group of metallic biomaterials. Titanium and its alloys compared with other metallic materials is characterized by good biocompatibility, a low Young's modulus in comparison with other metallic biomaterials as well as compared to metals in general for example aluminum, high strength and low relative specific gravity. An important element of this material is corrosion resistance, whose analysis and testing are the subject of this work. The paper presents an analysis of the corrosion resistance of new titanium alloys

* Autor do korespondencji. Tel.: +48 61 657 05 55; fax: +48 61 657 07 21; e-mail: marcin.lijewski@inop.poznan.pl

* Corresponding author. Tel.: +48 61 657 05 55; fax: +48 61 657 07 21; e-mail: marcin.lijewski@inop.poznan.pl

Authors' contribution

- (1) Testing, author of the concept, research results, methodology and conclusions
 (2) Author of the analysis of the results, conclusions and concept

obtained by powder metallurgy, consolidated using SPS technology with different process parameters. SPS technology is the process of consolidating material from powders at a predetermined temperature and under a certain pressure (compaction) that causes plastic deformation of the grains of the merged powders. The thus prepared samples were compared with a commercial material - Ti6Al4V ELI solid alloy in the form of a rod. The subject of analysis was potentiodynamic curves made on the basis of data obtained from the Bio-Logic Science Instruments SP-150 device with a low current attachment in a measuring chamber with a capacity of 1 liter. We compared the corrosion characteristics of the new titanium alloys and the commercial solid alloy. The porosity, density and hardness were also determined. A shift in the corrosion potential of the investigated sinters to higher potentials in relation to the commercial alloy was found. A correlation between the corrosive properties and the mechanical properties of the materials obtained employing the various sintering parameters was observed.

Keywords: *corrosivity, biocompatibility, Spark Plasma Sintering (SPS), composite, titan, biomedicine, powder metallurgy*

1. WPROWADZENIE

W trosce o dobro pacjentów, wymagających wszczepiania do organizmu implantów metalowych, prowadzi się wieloletnie badania, które pozwalają na określenie właściwości używanych stopów. Trwałość i niezawodność działania implantów podczas eksploatacji jest priorytetem stawianym tym wyrobom. Jednak w warunkach użytkowania w większym lub mniejszym stopniu występuje proces niszczenia materiału zależny w dużym stopniu od obciążenia mechanicznego oraz od działania agresywnego środowiska korozyjnego, jakim jest organizm ludzki [1].

Biokorozję uważa się, za jeden z głównych problemów trwałości implantów w ciele człowieka, a uwalniane jony metali mogą powodować niekorzystne efekty fizjologiczne, toksyczne, rakotwórcze oraz mogą powodować alergię na metale [2]. Korozja implantów związana jest głównie z przechodzeniem jonów metali do otaczających implant tkanek. W środowisku fizjologicznym wszystkie implanty metaliczne podlegają korozji, uwalniając jony metali. Dzieje się to na skutek powolnej migracji jonów przez warstwę ochronną lub w wyniku uszkodzenia tej warstwy [3, 4]

Tytan, niob, tantal oraz ich stopy są biomateriałami najbardziej odpornymi na korozję. Ze względu na bardzo dobre właściwości mechaniczne, zrównoważone połączenie ilości fazy α i fazy β w strukturze, bardzo dobrą odporność na korozję podczas długotrwałego kontaktu z ludz-

1. INTRODUCTION

Out of concern for the welfare of patients requiring metal implants in the body, extensive research has been conducted that allows one to determine the properties of the applied alloys. The durability and reliability of implants during their use is a priority posed on the goods. However, in their operating conditions, the process of destruction of the material to a greater or lesser extent occurs, which depends largely on the mechanical load as well as the action of the aggressive corrosive environment, which is in the human body [1].

Biorrosion is believed to be one of the main issues of implant durability in the human body, and released metal ions can cause adverse physiological, toxic, carcinogenic effects and can as well cause allergies to metals [2]. Implant corrosion is mainly associated with the transfer of metal ions to tissues surrounding the implant. In the physiological environment, all implants are subject to metal corrosion, releasing metal ions. This happens as a result of the slow migration of ions through the protective layer, or due to damage to the layer [3, 4].

Titanium, niobium, tantalum and their alloys are biomaterials the most resistant to corrosion. Due to their very good mechanical properties, a balanced mix of amounts of α phase and β phase in the structure, very good resistance to corrosion when exposed to human bone, soft

ką kością, tkankami miękkimi oraz krwią stop Ti6Al4V znalazł wiele zastosowań w obszarze medycyny [5]. Wysoka odporność tytanu i jego stopów na korozję wynika z faktu naturalnego tworzenia warstwy pasywnej amorficznego TiO_2 o grubości kilku nanometrów [6]. Fizykochemiczne i elektrochemiczne właściwości warstwy tlenku TiO_2 i jego długotrwała stabilność w środowiskach biologicznych odgrywa decydującą rolę w biogodności tytanowych implantów [7–10]. Dużym zagrożeniem korozyjnym tytanu jest kruchość wodorowa występująca w środowiskach silnie kwaśnych ($pH < 3$) i silnie alkalicznych ($pH > 12$) [9, 10]. Odporność korozyjna uzależniona jest również od przebiegu i efektywności obróbki powierzchniowej [10, 11–14].

Tytan w zastosowaniach medycznych wykazuje bardzo dobrą biotolerancję w środowisku tkanek i początkowo uważany był za pierwiastek obojętny biologicznie [15, 16]. Odporność ta wiąże się przede wszystkim z szybkim tworzeniem się na jego powierzchni cienkiej, pasywnej warstwy tlenków, mocno związanych z osnową metalu podstawowego, uniemożliwiającej bezpośredni kontakt metalu ze środowiskiem [8]. Tytan charakteryzuje się dużym powinowactwem chemicznym do węgla, azotu i tlenu, szczególnie gdy występują one w postaci atomowej, a z kolei azotki, tlenki, węglazotki i węgliki tytanu – dużą biogodnością [17].

Według [16, 17] szybka odbudowa uszkodzonej warstwy tlenkowej po zetknięciu z tlenem znajdującym się w roztworze powoduje, że tkanka wokół implantu styka się głównie z warstwą tlenkową, a nie z metalem. Jednak dłuższe obserwacje kliniczne wykazały niekorzystne oddziaływanie pewnych postaci uwolnionych jonów [18, 19].

Według [17] efekty dotychczasowych prac wskazują, że został już osiągnięty pułap optymalizacji właściwości mechanicznych oraz biogodności tytanu i jego stopów za pomocą doboru składu chemicznego i fazowego oraz metod obróbki plastycznej i cieplnej. Nowe wymagania stawiane biomateriałom tytanowym to przede wszystkim: wzrost ich odporności na korozję biologiczną, a więc wyeliminowanie szkodliwego dla organizmu zjawiska przechodzenia składników stopu tytanu do tkanek (np. w procesie anodowego utleniania), wzrost ich odporności

tissue and blood. The Ti6Al4V alloy has found many applications in the medical field [5]. The high resistance of titanium and its alloys to corrosion is thanks to the formation of a natural passive film of amorphous TiO_2 having a thickness of several nanometers [6]. The physicochemical and electrochemical properties of the TiO_2 oxide layer and its long-term stability in biological environments play a decisive role in the biocompatibility of titanium implants [7–10]. A high risk of titanium corrosion is hydrogen embrittlement occurring in strongly acidic ($pH < 3$) and strongly alkaline ($pH > 12$) environments [9, 10]. Corrosion resistance is also dependent on the course and efficiency of surface treatment [10, 11–14].

Titanium in medical applications exhibits very good biotolerance in the environment of tissues and initially was considered to be a biologically inert element [15, 16]. This resistance is primarily related to the rapid formation of the thin passive oxide layers on the surface, firmly connected with the base metal matrix, which prevents direct contact of the metal to the environment [8]. Titanium has a high chemical affinity for carbon, nitrogen and oxygen, particularly when they are in the atomic form and, on the other hand, with nitrides, oxides, carbonitrides, and titanium carbide – high biocompatibility [17].

According to [16, 17], rapid recovery of the damaged oxide layer upon contact with oxygen in the solution causes the tissue around the implant to come into contact mainly with the oxide layer, not the metal. However, longer clinical observations have shown the adverse effects of some forms of released ions [18, 19].

According to [17], the effects of previous work suggest that optimization of the mechanical properties and biocompatibility of titanium and its alloys using selection of the chemical and phase composition as well as methods of metal and heat forming has already reached a ceiling. The new requirements for biomaterials titanium are: to increase their resistance to biological corrosion, and thus eliminate the harmful phenomenon in the organism of the transfer of titanium alloy ingredients to tissue (e.g. in the process of anodic oxidation), increase their resistance

na zużycie przez tarcie oraz kontrolowana biozgodność i bioaktywność [17].

„Fascynacja” stopami tytanu jako materiałami perspektywicznymi dla chirurgii ortopedycznej i stomatologicznej, szczególnie stopem Ti6Al4V rozpoczęła się w latach 1996–1998 i z tego okresu pochodzi najwięcej publikacji dotyczących oceny własności mechanicznych, korozyjnych i biotolerancji [17–19]. Wśród różnych stopów tytanu, obecnie najpowszechniej stosowanym jest stop Ti6Al4V ELI o specjalnym przeznaczeniu na wyroby medyczne, z niską zawartością O, Fe, N i C (norma F136) [18]. Podstawowy pierwiastek stopowy – aluminium, zmniejsza ciężar właściwy stopu, umacnia fazę α , zarówno przy temperaturze pokojowej, jak i podwyższonej oraz poprawia jego obrabialność i obniża temperaturę przemiany martenzytycznej. Wanad natomiast wpływa na uzyskiwanie fazy α [5, 16, 20, 21].

Jednym z ograniczeń w szerokim stosowaniu stopów tytanu o strukturze α , charakteryzujących się bardzo dobrą odpornością na korozję, są ich gorsze cechy wytrzymałościowe. W przeciwieństwie do nich, najczęściej stosowane w medycynie stopy dwufazowe α i β , zależnie od składu chemicznego, stosunku ilościowego faz oraz poprzedzających obróbek cieplnej i mechanicznej, wykazują znacznie lepsze własności mechaniczne kosztem pogorszenia cech korozyjnych [7, 9, 11–16].

Metalurgia proszków jest jedną z technologii, która umożliwia wytworzenie kompozytów. W ostatnich dwudziestu latach pojawiło się kilka metod konsolidacji proszków, które w procesie spiekania wykorzystują zjawiska fizyczne towarzyszące przepływowi prądu elektrycznego o wysokim natężeniu [14, 21]. Jedną z takich metod jest iskrowe spiekanie plazmowe (ang. *Spark Plasma Sintering*, SPS). Metoda ta pozwala na projektowanie właściwości strukturalnych i mechanicznych, niezbędnych przy danym zastosowaniu. Technologia SPS jest procesem spiekania materiałów proszkowych przy określonej temperaturze z równoczesnym działaniem ciśnienia (prasowanie), które powoduje odkształcenia plastyczne ziaren konsolidowanego proszku.

to frictional wear and controlled biocompatibility and bioactivity [17].

The fascination with titanium alloys as prospective materials for orthopedic surgery and dental care, especially the Ti6Al4V alloy began in 1996-1998 and from this period come most of the publications on the assessment of the mechanical properties, corrosion and biocompatibility [17-19]. Among the various titanium alloys, the most commonly used alloy is Ti6Al4V ELI specially designated for medical devices, with low contents of O, Fe, N, and C (standard F136) [18]. The basic alloying element – aluminum reduces the specific gravity of the alloy, strengthens the α phase, both at room temperature and elevated temperatures, and improves the machinability as well as reduces the temperature of martensitic transformation, while vanadium has an influence on obtaining the α phase [5, 16, 20, 21].

One of the limitations in the broad application of titanium alloys of the α structure, characterized by very good corrosion resistance, they possess inferior strength characteristics. In contrast, the most commonly used in medicine, α and β two-phase alloys, depending on the chemical composition, phase ratio and prior mechanical and heat treatments, show significantly improved mechanical characteristics at the cost of corrosion [7, 9, 11-16].

Powder metallurgy is one of the technologies that enables the production of composites. In the last twenty years there have been several methods of powder consolidation, which in the sintering process use physical phenomena accompanying the flow of a high intensity electric current [14, 21]. One such method is spark plasma sintering (SPS). This method allows one to design the structural and mechanical properties necessary for a given application. SPS technology is a process of sintering the powder material at a predetermined temperature with a simultaneous action of pressure (compaction) that causes plastic deformation of the consolidated powder grains.

2. CEL PRACY

Celem badań jest opracowanie technologii wytwarzania nowych, biogodnych materiałów kompozytowych do zastosowań biomedycznych metodą iskrowego spiekania plazmowego (SPS). Celem szczegółowym prezentowanej pracy jest określenie wpływu warunków spiekania stopu tytanu Ti6Al4V metodą SPS na odporność korozyjną w porównaniu do komercyjnie dostępnego materiału Ti6Al4V ELI.

3. MATERIAŁY BADANE

Materiałem wyjściowym był proszek stopu Ti6Al4V o czystości 99,9%. Materiałem referencyjnym był lity stop Ti6Al4V ELI w postaci pręta o średnicy 45 mm. Skład chemiczny użytego materiału referencyjnego przedstawiono w tab. 1.

Tab. 1. Skład chemiczny materiału referencyjnego Ti6Al4V ELI [%]

Tab. 1. Chemical composition of reference material Ti6Al4V ELI [%]

Material Material name	Al	V	C	O	H	N	Fe	Ti	Inne Others
Ti6Al4V ELI	5,500–6,500	3,500–4,500	0,080	0,130	0,012	0,050	0,250	Reszta Rest	0,400

4. PROCES SPIEKANIA MATERIAŁÓW PROSZKOWYCH

Spiekanie materiałów proszkowych przeprowadzono za pomocą urządzenia *Spark Plasma Sintering* – HP D 25-3 (FCT Systeme GmbH). W tym celu wykorzystano narzędzia wykonane z grafitu (gatunek 2333 – Mersen). Komora zasypowa w zespole narzędzi grafitowych miała średnicę 40 mm. Komorę wypełniono proszkiem, a pomiędzy matrycą i stemplami umieszczono folię grafitową o grubości 0,8 mm (Papyex N998 – Mersen). Następnie narzędzia umieszczono w komorze do spiekania urządzenia HP D 25-3 i przeprowadzono proces spiekania. Proces spiekania realizowano w oparciu o oprogramowanie ECS 2000 (Stange Elektronik GmbH), które pozwala na wieloelementowe zmiany paramet-

2. AIM OF WORK

The aim of the research is to develop new manufacturing technologies and biocompatible composite materials for biomedical applications using spark plasma sintering (SPS). The specific objective of this study was to determine the effect of sintering titanium alloy Ti6Al4V using SPS on the corrosion resistance in comparison to a commercially available material – Ti6Al4V ELI.

3. RESEARCH MATERIALS

The starting material was Ti6Al4V alloy powder having a purity of 99.9%. The reference material was solid alloy Ti6Al4V ELI in the form of a rod with a diameter of 45 mm. The chemical composition of the reference material used is shown in Tab. 1.

4. SPARK PLASMA SINTERING PROCESS

Sintering of the powder materials was performed by means of a spark plasma sintering device – D HP 25-3 (FCT Systeme GmbH). For this purpose a tool made of graphite (grade 2333 – Mersen) was used. The loading cavity in the graphite tool set had a diameter of 40 mm. The chamber was filled with powder and a graphite film having a thickness of 0.8 mm (Papyex N998 – Mersen) was placed between the matrix and punches. The tool was then placed in the HP D 25-3 sintering device and the sintering process was conducted. The sintering process was carried out based on ECS 2000 software (Stange Elektronik GmbH), which allows for multi-parameter changes in material consolidation. The sintering

rów konsolidacji materiałów. Proces spiekania realizowano w próżni (5 Pa). Parametry spiekania proszku Ti6Al4V przedstawiono w tab. 2.

process was carried out in vacuum (5 Pa). The Ti6Al4V powder sintering parameters are presented in Table 2.

Tab. 2. Parametry spiekania proszku Ti6Al4V

Tab. 2. Ti6Al4V powder sintering parameters

Nazwa materiału <i>Material name</i>	Temperatura spiekania [°C] <i>Sintering temperature [°C]</i>	Ciśnienie prasowania [MPa] <i>Compaction pressure [MPa]</i>	Szybkość nagrzewania [°C/min] <i>Heating rate [°C/min]</i>	Czas spiekania [s] <i>Sintering time [s]</i>
Ti6Al4V	1000	25	200	300
			300	
			400	
		50	200	
			300	
			400	

Tak wykonane próbki zostały usunięte z narzędzi – matrycy (przy pomocy prasy hydraulicznej – ręcznej). Następnym krokiem było usunięcie folii grafitowej, które wykonane zostało procesem piaskowania korundem. Następnie z uzyskanej próbki – walec o wymiarach $\text{Ø}40 \times 10$ mm zostały wycięte próbki do badań korozyjnych.

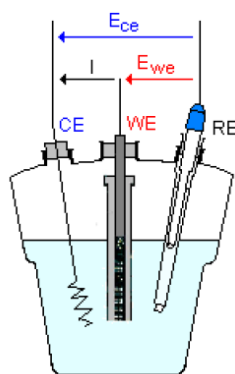
Thus produced samples were removed from the tools – the matrix (using a hydraulic press – manual). The next step was the removal of the graphite foil, which was performed by blasting with corundum. Then from the obtained sample – a cylinder measuring $\text{Ø}40 \times 10$ mm, samples were cut for corrosion testing.

5. METODYKA BADAŃ

Badania korozyjne przeprowadzono za pomocą potencjostatu SP-150 marki Bio-Logic Science Instruments z przystawką niskoprądową w komorze pomiarowej o pojemności 1 litra, sterowanego za pomocą oprogramowania EC-Lab V10.34 oraz trzech elektrod (rys. 1).

5. RESEARCH METHODOLOGY

Corrosion tests were performed using a potentiostat SP-150 by Bio-Logic Science Instruments with a low current attachment in the measuring chamber with a capacity of 1 liter, controlled by EC-Lab V10.34 software and three electrodes (Fig. 1).



Rys. 1. Komora pomiarowa z elektrodami

Fig. 1. Measuring chamber with electrodes

Elektrodę badaną (roboczą) stanowiła próbka biomateriału o powierzchni 0,0001 m². Jako elektrodę odniesienia (referencyjną) zastosowano nasyconą elektrodę kalomelową (SCE), natomiast elektrodę prądową stanowiła elektroda platynowa. Komorę pomiarową wypełniono roztworem Ringera o pH równym 6,5. Temperatura testu wynosiła 37±1°C. W badaniach zastosowano metodę polaryzacji liniowej (LP), próbki skanowano w zakresie potencjałów od -1,5 V do +2,5 V z prędkością skanowania (szybkość zmian potencjału) 0,7 mV/s. Wartości potencjałów i prądów korozji wyznaczono metodą Tafela. Próbki każdorazowo przed badaniem było odfuszczone w acetonie.

Masową szybkość korozji badanych spieków obliczono, korzystając z równania:

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (1)$$

V_{corr} – masowa szybkość korozji [g/m²*doba],
 Δm – różnica masy badanej próbki przed i po teście [g],
 S – pole powierzchni próbki [m²],
 t – czas trwania procesu korozyjnego [doba].

6. WYNIKI BADAŃ

Na rys. 2 przedstawiono wyniki pomiarów gęstości stopu Ti6Al4V spiekane go z ciśnieniem prasowania 25 i 50 MPa i szybkością nagrzewania 200, 300 i 400°C/min. Większą gęstość uzyskano dla spieku wytworzonego przy ciśnieniu prasowania 25 MPa dla wszystkich analizowanych szybkości spiekania. W przypadku zmiany temperatury z prędkością 300 °C/min wartość gęstości spieku przy ciśnieniu 50 MPa była znacznie mniejsza niż dla spieku z ciśnieniem prasowania 25 MPa. Jednakże wszystkie otrzymane wartości gęstości mieściły się w zakresie danych literaturowych dla badanego materiału. Największą wartość gęstości uzyskano przy prasowaniu pod ciśnieniem 25 MPa i szybkością nagrzewania 300°C/min.

The tested electrode (working) was a sample of a biomaterial area of 0.0001 m². As the reference electrode, a saturated calomel electrode (SCE) was used, and the current electrode was a platinum electrode. The measuring chamber was filled with Ringer solution with a pH of 6.5. The testing temperature was 37 ± 1°C. The studies used the method of linear polarization (LP), the samples were scanned in the range of potentials from -1.5 V to 2.5 V at a scan rate (the rate of change of potential) of 0.7 mV/s. The values of corrosion potentials and currents were determined by the Tafel method. Each sample before the test was degreased with acetone.

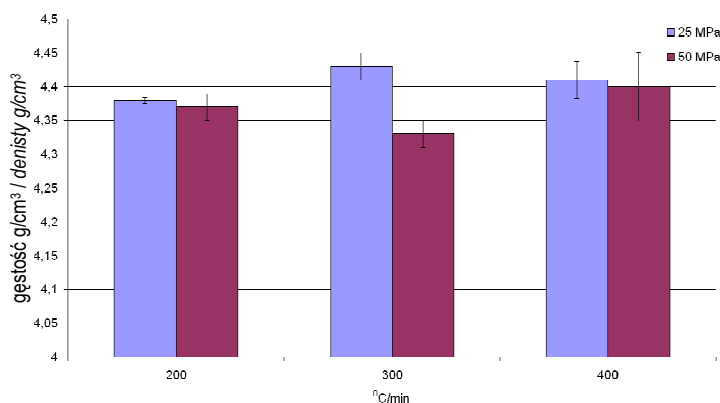
The mass corrosion rate of the tested sinters was calculated using the equation :

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (1)$$

V_{corr} – mass corrosion rate [g/m²*day],
 Δm – difference between sample mass before and after testing [g],
 S – sample surface area [m²]
 t – duration of corrosion process [day].

6. RESEARCH RESULTS

Fig. 2 shows the results of the density measurements of the sintered Ti6Al4V alloy with compaction pressures of 25 and 50 MPa and at heating rates of 200, 300 and 400°C/min. A greater density was obtained for the sinter produced using the compaction pressure of 25 MPa for all the analyzed sintering rates. In the case of changing the temperature to 300°C/min, the density of the sinter at the pressure of 50 MPa was much lower than that of the sinters at the compaction pressure of 25 MPa. However, all the obtained density values were within the literature data for the tested material. The highest density value was obtained by compacting at the pressure of 25 MPa and at the heating rate of 300°C/min.

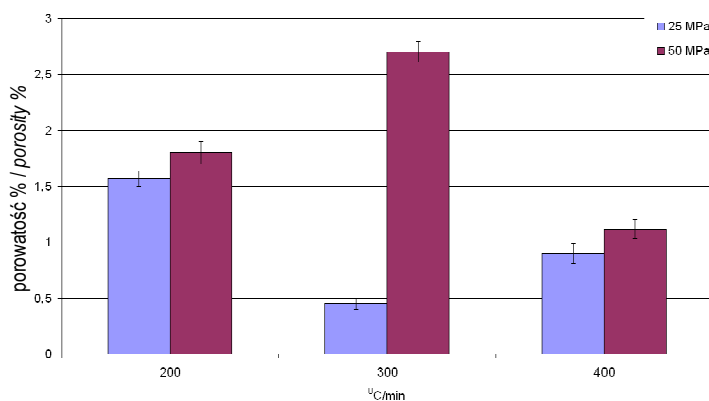


Rys. 2. Wartość gęstości spieków dla określonych ciśnień prasowania i różnych szybkości czasów nagrzewania

Fig. 2. Density value of sinters for specific compaction pressures and various heating rates

Kolejną grupą są wyniki obliczeń porowatości stopu Ti6Al4V (ciśnienie prasowania 25 i 50 MPa, prędkość nagrzewania temperatury 200, 300 i 400°C/min) – rys. 3. Uzyskane wyniki porowatości spieków nie przekraczają 3%. W takim przypadku uzyskany materiał może zostać użyty na implanty lite z uwagi na małą wartość porowatości. W przypadku porowatości, najmniejszą wartość (zblizoną do materiału litego) uzyskano dla ciśnienia prasowania 25 MPa. Najmniejszą porowatość (0,45%) uzyskano dla materiału spiekaneego przy ciśnieniu 25 MPa i szybkości nagrzewania 300°C/min.

A further group is the porosity calculation results of the Ti6Al4V alloy (compaction pressures of 25 and 50 MPa and heating rates of 200, 300 and 400°C/min) – Fig. 3. The obtained porosity results of the sinters does not exceed 3%. In this case, the resulting material can be used for solid implants because of the low porosity value. In the case of porosity, the minimum value (close to solid material) was obtained for the compaction pressure of 25 MPa. The lowest porosity (0.45%) was obtained by the material sintered at the pressure of 25 MPa and heating rate of 300°C/min.



Rys. 3. Wartość porowatości spieków dla określonych ciśnień prasowania i poszczególnych szybkości czasów nagrzewania

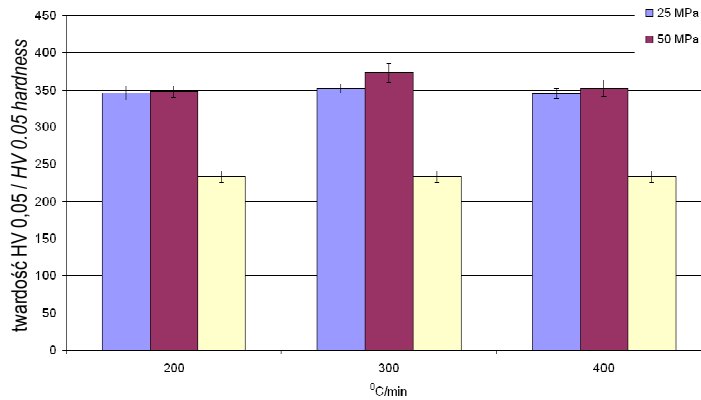
Fig. 3. Porosity value of sinters for specific compaction pressures and various heating rates

Na rys. 4 przedstawiono wyniki pomiaru twardości uzyskanych spieków. Porównano je do materiału referencyjnego (Ti6Al4V ELI). W przypadku próbek uzyskanych metodą SPS obserwuje się wzrost twardości o około 30% w porównaniu do materiału referencyjnego. Wartość twardości dla poszczególnych spieków była zbliżona.

Fig. 4 shows the results of hardness measurements of the obtained sinters. They were compared to the reference material (Ti6Al4V ELI). In the case of the samples obtained by SPS, an increase in hardness of 30% compared to the reference material was observed. The hardness value for individual sinters was similar. In the case

W przypadku biomateriałów twardość jest istotnym elementem w analizie właściwości korozyjnych. Materiały o mniejszej twardości są bardziej podatne na pękanie, tworzenie ubytków materiałowych, które w istotny sposób wpływają na właściwości korozyjne.

of biomaterials, hardness is an important element in the analysis of corrosive properties. Materials with a lower hardness are more prone to cracking as well as the formation of material defects, which significantly affect the corrosion properties.



Rys. 4. Zależność twardości spieków dla określonych ciśnień prasowania i poszczególnych prędkości czasów nagrzewania w odniesieniu do materiału referencyjnego

Fig. 4. Relationship of sinter hardness for specific compaction pressure and individual heating rates in relation to reference material

Wyniki badań korozyjnych spieków otrzymanych metodą SPS z różną szybkością nagrzewania i przy różnym ciśnieniu prasowania przedstawiono na rys. 5. W tab. 3 zestawiono wartości potencjałów korozyjnych i prądów korozji obliczonych metodą ekstrapolacji odcinków krzywych polaryzacji anodowej i katodowej. Otrzymane krzywe polaryzacji – krzywe zależności prądu w funkcji potencjału, pozwoliły określić zachowanie korozyjne ocenianych próbek w żądanym zakresie potencjałów. Dla porównania właściwości korozyjnych, krzywe dla otrzymanych spieków odniesiono do handlowego, litego stopu Ti6Al4V ELI.

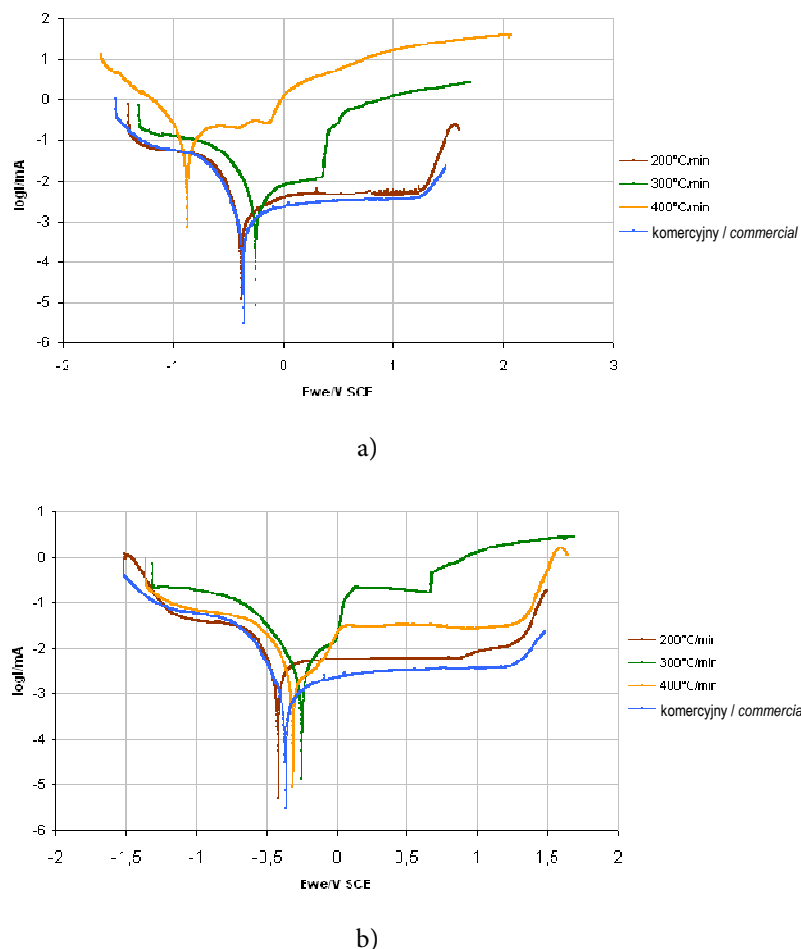
The results of the corrosion tests of the sinters obtained by SPS at different heating rates and with different compaction pressure are shown in Fig. 5. Tab. 3 shows the corrosion potential and corrosion currents calculated by the extrapolation of anode and cathode polarization curve sections. The resulting polarization curves – curves as a function of the current capacity, allowed the authors to determine the corrosion behavior of the evaluated samples in the desired potential range. For comparison of the corrosive properties, the curves for the obtained sinters were referred to the commercial solid alloy Ti6Al4V ELI.

Tab. 3. Charakterystyka korozyjna spieków otrzymanych metodą SPS oraz stopu handlowego Ti6Al4V

Tab. 3. Corrosion characteristics of sinters obtained by SPS and commercial Ti6Al4V alloy

Szybkość spiekania Ti6Al4V / Sintering speed Ti6Al4V	25 MPa		50 MPa	
	E_{corr} mV	I_{corr} μA	E_{corr} mV	I_{corr} μA
handlowy/lity.....commercial/solid	-357,8	0,67	-357,8	0,67
200°C/min	-354,4	1,02	-406,3	2,97
300°C/min	-224,9	2,21	-271,6	3,18
400°C/min	-406,9	44,37	-293,1	1,16

gdzie: E_{corr} – napięcie korozyjne I_{corr} – prąd korozji
 where: E_{corr} – corrosion potential I_{corr} – corrosion current



Rys. 5. Krzywe polaryzacji dla spieków Ti6Al4V wytwarzanych z różną szybkością nagrzewania i przy ciśnieniu prasowania: a) 25 MPa, b) 50 MPa

Fig. 5. Polarization curves for Ti6Al4V sinters manufactured with different heating speed and at compaction pressure: a) 25 MPa, b) 50 MPa

W zakresie anodowym występuje rozpuszczanie metalu i powstawanie warstwy tlenkowej. Z chwilą osiągnięcia równowagowego potencjału tworzenia tlenku (E_p) metal przechodzi w stan pasywacji. Spieki tytanowe otrzymane metodą SPS przy szybkości nagrzewania 200°C/min charakteryzują się najszerszym zakresem pasywacji (w zakresie potencjałów od 0,17 do 1,26 V oraz od 0,02 do 0,87 V odpowiednio dla spieków otrzymanych przy ciśnieniu 25 i 50 MPa) w obszarze polaryzacji anodowej i niskiej wartości prądu pasywacji, podobnie jak stop komercyjny Ti6Al4V. Dla materiałów tytanowych otrzymanych przy szybkości nagrzewania 300°C/min i 400°C/min również obserwuje się wyraźny zakres pasywacyjny, lecz przy wyższych wartościach prądu pasywacji.

In the anodic range, dissolution of the metal and formation of the oxide layer occur. Upon achieving the oxide formation potential equilibrium (E_p) the metal goes into passivation. The titanium sinters obtained by SPS at the heating rate of 200°C/min are characterized by the widest range of passivating (potentials in the range of 0.17 to 1.26 V and from 0.02 to 0.87 V respectively for the obtained sinters at pressures of 25 and 50 MPa) in the area of anodic polarization and low passivation current, similar as for the commercial alloy Ti6Al4V. For titanium materials obtained at heating rates of 300°C/min and 400°C/min, a marked passivation range but at higher passivation current values is also observed.

Widoczne przesunięcie potencjału korozyjnego w kierunku wartości dodatnich w stosunku do materiału komercyjnego dla próbek otrzymanych przy szybkości nagrzewania 300°C/min oraz próbek otrzymanych z szybkością nagrzewania 400°C/min przy ciśnieniu 50 MPa, świadczy o wzroście odporności materiału na korozję elektrochemiczną.

Najwyższą wartość potencjału korozyjnego wykazują spieki otrzymane przy szybkości nagrzewania 300°C/min. Ponadto obserwuje się wzrost prądu pasywacji z wartości 0,67 μA dla materiału referencyjnego do wartości 2,21 μA oraz 3,18 μA odpowiednio dla spieków 300°C/min (25 MPa) i 300 °C/min (50 MPa). Średnia wartość masowej szybkości korozji dla badanych spieków wynosi 0,05 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{doba}$ i jest porównywalna z wartością masowej szybkości korozji dla komercyjnego stopu tytanu.

7. WNIOSKI

1. Największą wartość gęstości uzyskano podczas prasowania pod ciśnieniem 25 MPa z szybkością nagrzewania 300°C/min. Wszystkie otrzymane wartości gęstości mieściły się w zakresie danych literaturowych dla badanego materiału.
2. Najmniejszą wartość porowatości (0,45%) (zblizoną do materiału litego) uzyskano dla materiału spiekanego pod ciśnieniem 25 MPa i szybkości nagrzewania 300°C/min.
3. W przypadku próbek uzyskanych metodą SPS obserwuje się wzrost twardości o około 30% w porównaniu do materiału referencyjnego. Wartość twardości dla poszczególnych spieków była zbliżona. W przypadku biomateriałów twardość jest istotnym elementem w analizie właściwości korozyjnych.
4. Analizując otrzymane wyniki badań, zaobserwowano wpływ szybkości nagrzewania na odporność korozyjną otrzymanych spieków.
5. Uzyskane wyniki wskazują na korzystne właściwości korozyjne spieków otrzymanych przy szybkości nagrzewania 300°C/min (niezależnie od zastosowanego ciśnienia prasowania). Świadczy o tym przesunięcie potencjałów korozji w kierunku wartości dodatnich w stosunku do stopu komercyjnego.

A visible shift in the corrosion potential in the direction of positive values relative to the commercial material for the samples obtained at the heating rate of 300°C/min and samples obtained at the heating rate of 400°C/min and pressure of 50 MPa, indicates an increase in resistance of the materials to electrochemical corrosion.

*The highest corrosion potential values are exhibited by the sinters obtained at the heating rate of 300°C/min. Furthermore, there is a passivation current increase from 0.67 μA for the reference material to the value of 2.21 μA and 3.18 μA respectively for the 300°C/min (25 MPa) and 300°C/min (50 MPa) sinters. The average value of the mass corrosion rate of the tested sinters is 0.05g/m²*day, and is comparable to that of the mass corrosion rate for the commercial titanium alloy.*

7. CONCLUSIONS

1. *The highest density value was obtained during compaction at the pressure of 25 MPa at the heating rate of 300°C/min. All the density values obtained were within the literature data for the test material.*
2. *The lowest porosity value (0.45%) (similar to a solid material) was obtained for the sintered material at the pressure of 25 MPa and heating rate of 300°C/min.*
3. *In the case of the samples obtained by SPS, an increase in hardness by about 30% compared to the reference material is observed. The hardness value for each sinter was similar. In the case of biomaterials, hardness is an important element in the analysis of corrosive properties.*
4. *When analyzing the research results, the effect of the heating rate on the corrosion resistance of the resulting sinters was observed.*
5. *The obtained results indicate the advantageous corrosion properties of the sinters obtained at the heating rate of 300°C/min (irrespective of the compaction pressure). The shift in corrosion potential towards positive values with respect to the commercial alloy is evidence of this.*

6. Nie zaobserwowano wpływu warunków spiekania na masową szybkość korozji.
7. Istnieje korelacja pomiędzy właściwościami materiałów badanych (gęstość, porowatość i twardość) a właściwościami korozyjnymi.
8. Prezentowane wyniki dotyczą wstępnych prac badawczych. Dalsze badania obejmować będą analizy zmian właściwości korozyjnych spieków wytwarzanych metodą SPS.

6. *There was no effect of the sintering conditions on the mass corrosion rate.*
7. *There is a correlation between the properties of the tested materials (density, porosity and hardness) and the corrosion properties.*
8. *The presented results concern preliminary research. Further research will include analysis of changes in the corrosive properties of sinters produced by SPS.*

PODZIĘKOWANIA

Praca stanowi część badań prowadzonych w ramach pracy statutowej: Wytwarzanie biogodnych materiałów kompozytowych do zastosowań medycznych metodą iskrowego spiekania plazmowego (SPS) (Praca nr BS 901 25) – finansowane przez jednostkę finansującą podstawową działalność statutową: Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

ACKNOWLEDGEMENTS

The work is part of research conducted within the statutory work: Preparation of biocompatible composite material for medical applications using spark plasma sintering (SPS) (Work No. 901 BS 25) – funded by the funding basic statutory activity: Ministry of Science and Higher Education.

LITERATURA

- [1] Trzaska, M., Z. Trzaska. 2010.. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna w inżynierii materiałowej. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej.
- [2] Valero Vidal C., Iguan Muonoz A. 2008. "Electrochemical characterization of biomedical alloys for surgical implants in simulated body fluids". *Corrosions Science* 50: 1954–1961.
- [3] Przybyszewska-Doros I., W. Okrój, B. Walkowiak. 2005. "Modyfikacje powierzchni implantów metalicznych". *Inżynieria Biomateriałów* 1-3: 54–62.
- [4] Uo M., F. Watari, A. Yokoyana. 2001. "Visualization and detectability of elements rarely contained in soft tissue by X-ray scanning anlitical microscopy and elektron probe micro analysis". *Biomaterials* 22 (13): 1787–1794.
- [5] Höhn S., S. Virtanen. 2015. "Biocorrosion of TiO₂ nanoparticle coating of Ti–6Al–4V in DMEMunder specific in vitro conditions". *Applied Surface Science* 329: 356–362.
- [6] Fazel M., H.R. Salimijazi, M.A. Golozar, M.R. Garsivaz. 2015. "A comparison of corrosion, tribocorrosion and electrochemicalimpedance properties of pure Ti and Ti6Al4V alloy treated bymicro-arc oxidation process". *Applied Surface Science* 324 (1): 751–756.

REFERENCES

- [1] Trzaska, M., Z. Trzaska. 2010.. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna w inżynierii materiałowej. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej.
- [2] Valero Vidal C., Iguan Muonoz A. 2008. "Electrochemical characterization of biomedical alloys for surgical implants in simulated body fluids". *Corrosions Science* 50: 1954–1961.
- [3] Przybyszewska-Doros I., W. Okrój, B. Walkowiak. 2005. "Modyfikacje powierzchni implantów metalicznych". *Inżynieria Biomateriałów* 1-3: 54–62.
- [4] Uo M., F. Watari, A. Yokoyana. 2001. "Visualization and detectability of elements rarely contained in soft tissue by X-ray scanning anlitical microscopy and elektron probe micro analysis". *Biomaterials* 22 (13): 1787–1794.
- [5] Höhn S., S. Virtanen. 2015. "Biocorrosion of TiO₂ nanoparticle coating of Ti–6Al–4V in DMEMunder specific in vitro conditions". *Applied Surface Science* 329: 356–362.
- [6] Fazel M., H.R. Salimijazi, M.A. Golozar, M.R. Garsivaz. 2015. "A comparison of corrosion, tribocorrosion and electrochemicalimpedance properties of pure Ti and Ti6Al4V alloy treated bymicro-arc oxidation process". *Applied Surface Science* 324 (1): 751–756.

- [7] Simkaa W., A. Sadkowski, M. Warczak, A. Iwaniak, G. Dercz, J. Michalska, A. Maciej. 2011. „Characterization of passive films formed on titanium during anodic oxidation”. *Electrochimica Acta* 56: 8962–8968.
- [8] Dobrzański L.A. 2002. *Podstawy nauki o materiałach i materiałoznawstwo*. Gliwice-Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
- [9] Krasicka-Cydzik E. 2003. *Formowanie cienkich warstw anodowych na tytanie i jego implantowych stopach w środowisku kwasu fosforowego*. Zielona Góra: Uniwersytet Zielonogórski.
- [10] Koike M., H. Fuji. 2001. “The corrosion resistance of pure titanium in organic acids”. *Biomaterials* 22: 2931.
- [11] Krasicka-Cydzik E. 1998. Effect of surface finishing on polarization-corrosion of Ti-6Al-4V alloy, 24–45. W mat. konf. 10th Int. Conf., Univ. of Zilina, Slovak Rep.
- [12] Krasicka-Cydzik E. 1998. Wpływ obróbki powierzchniowej na odporność korozyjną wybranych stopów tytanu. W mat. konf. VII Międzynarodowej Konf., Polit. Ziel., KBM PAN Poznań.
- [13] Sitting C., G. Hahner, A. Marti, M. Textor, N.D. Spencer, R. Hauert. 1999. “The implant material, Ti6Al7Nb: surface microstructure, composition and properties”. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 10: 191.
- [14] Ong J.L., L.C. Lucas, G.N. Raikar, J.C. Gregory. 1993. “Electrochemical corrosion analyses and characterization of surface-modified titanium”. *Appl. Surf. Sci.* 72: 7.
- [15] Marciniak J., Z. Paszenda. 2005. Biotolerancja biomateriałów metalicznych. *Spondyloimplantologia zaawansowanego leczenia kręgosłupa systemem DERO*, 133–142. Zielona Góra.
- [16] Geschwend N. 1977. “Allergologische Probleme in der Orthopädie”. *Orthop.* 6: 193–196.
- [17] Hoepfner D.W., Chandrasekaran. 1994. “Fretting orthopaedic implants – a review”. *Wear* 173: 189.
- [18] Healy K.E., P. Ducheyne. 1993. “Passive dissolution kinetics of titanium in vitro”. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 4: 117.
- [19] Wisbey E. 1991. “Effect of surface treatment on the dissolution of titanium-based implant materials”. *Biomaterials* 12: 470.
- [20] Wielowiejska-Giertuga A., M. Miler, J. Sulej-Chojnacka. 2016. „Badania tarciowo-zużyciowe skojarzeń materiałowych typu metal-polimer znajdujących zastosowanie w implantach ortopedycznych”. *Obróbka Plastyczna Metali XXVII* (1): 73–82.
- [21] Garbiec D., M. Gierzyńska-Dolna, B. Pachutko, D. Andrzejewski, Wpływ wybranych parametrów iskrowego spiekania plazmowego (SPS) na właściwości spieków z proszku stali 316L”. *Obróbka Plastyczna Metali XXV* (2): 139–146.
- [7] Simkaa W., A. Sadkowski, M. Warczak, A. Iwaniak, G. Dercz, J. Michalska, A. Maciej. 2011. „Characterization of passive films formed on titanium during anodic oxidation”. *Electrochimica Acta* 56: 8962–8968.
- [8] Dobrzański L.A. 2002. *Podstawy nauki o materiałach i materiałoznawstwo*. Gliwice-Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
- [9] Krasicka-Cydzik E. 2003. *Formowanie cienkich warstw anodowych na tytanie i jego implantowych stopach w środowisku kwasu fosforowego*. Zielona Góra: Uniwersytet Zielonogórski.
- [10] Koike M., H. Fuji. 2001. “The corrosion resistance of pure titanium in organic acids”. *Biomaterials* 22: 2931.
- [11] Krasicka-Cydzik E. 1998. Effect of surface finishing on polarization-corrosion of Ti-6Al-4V alloy, 24–45. W mat. konf. 10th Int. Conf., Univ. of Zilina, Slovak Rep.
- [12] Krasicka-Cydzik E. 1998. Wpływ obróbki powierzchniowej na odporność korozyjną wybranych stopów tytanu. W mat. konf. VII Międzynarodowej Konf., Polit. Ziel., KBM PAN Poznań.
- [13] Sitting C., G. Hahner, A. Marti, M. Textor, N.D. Spencer, R. Hauert. 1999. “The implant material, Ti6Al7Nb: surface microstructure, composition and properties”. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 10: 191.
- [14] Ong J.L., L.C. Lucas, G.N. Raikar, J.C. Gregory. 1993. “Electrochemical corrosion analyses and characterization of surface-modified titanium”. *Appl. Surf. Sci.* 72: 7.
- [15] Marciniak J., Z. Paszenda. 2005. Biotolerancja biomateriałów metalicznych. *Spondyloimplantologia zaawansowanego leczenia kręgosłupa systemem DERO*, 133–142. Zielona Góra.
- [16] Geschwend N. 1977. “Allergologische Probleme in der Orthopädie”. *Orthop.* 6: 193–196.
- [17] Hoepfner D.W., Chandrasekaran. 1994. “Fretting orthopaedic implants – a review”. *Wear* 173: 189.
- [18] Healy K.E., P. Ducheyne. 1993. “Passive dissolution kinetics of titanium in vitro”. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 4: 117.
- [19] Wisbey E. 1991. “Effect of surface treatment on the dissolution of titanium-based implant materials”. *Biomaterials* 12: 470.
- [20] Wielowiejska-Giertuga A., M. Miler, J. Sulej-Chojnacka. 2016. „Badania tarciowo-zużyciowe skojarzeń materiałowych typu metal-polimer znajdujących zastosowanie w implantach ortopedycznych”. *Obróbka Plastyczna Metali XXVII* (1): 73–82.
- [21] Garbiec D., M. Gierzyńska-Dolna, B. Pachutko, D. Andrzejewski, Wpływ wybranych parametrów iskrowego spiekania plazmowego (SPS) na właściwości spieków z proszku stali 316L”. *Obróbka Plastyczna Metali XXV* (2): 139–146.

