

- [6] Cieślak T., Pgorzelska-Stronczak B., Szczurek Z., Koszowski R., Sabat D., Zajęcki W. Ocena gojenia ran kostnych żuchwy wypełnionych krakowską bioceramiką hydroksyapatytową (Ha-Biocer) u świnek morskich. *Czas. Stomat.* 1997, L, 7, 483-487.
- [7] Szczyrek P. Badanie gęstości, porowatości i nasiąkliwości materiałów ceramicznych. *Protet. Stomatol.* 2006, LVI, 5, 390-392.
- [8] Fujita Y., Yamamuro T., Nakamura T., Kitsugi T., Kotani S., Ohtsuki C., Kokubo T. Mechanism and strength of bonding between two bioactive ceramics in vivo. *J. Biomed. Mater. Res.* 1992, 26(10), 1311-1324.
- [9] Lu H.H., Tang A., Oh S.C., Spalazzi J.P., Dionisio K. Compositional effects on the formation of a calcium phosphate layer and the response of osteoblast-like cells on polymer-bioactive glass composites. *Biomaterials* 2005, 26(32), 6323-6334.
- [10] Jaegermann Z., Turzańska K., Michałowski S., Jabłoński M. Wstępne badania kalcytowej ceramiki porowatej metodą mikrotomografii komputerowej. *Inż. Biomater.* 2007, 65-66, 45-47.
- [11] Michałowski S., Jaegermann Z., Karaś J. Wpływ składu chemicznego i parametrów spieknięcia na właściwości tworzyw kalcytowych. *Inż. Biomater.* 2005, 47-53, 28-29.
- [12] Janda-Wasiluk L. Celowe replantacje zębów z zastosowaniem preparatu węglanu wapnia w postaci Biocoralu w materiał doświadczalnym. *Stomatol. Współ.* 1997, 4(3), 176-183.
- [13] Janda-Wasiluk L. Kliniczne zastosowanie preparatu węglanu wapnia w postaci Biocoralu w przypadkach celowej replantacji i autotransplantacji zębów. *Stomatol. Współ.* 1997, 4(5), 355-362.

- [14] Arkuszewski P., Kozakiewicz M., Dudek D. Radiologiczna ocena zastosowania materiału Dexon Mesh w leczeniu ubytków kości na drodze sterowanej regeneracji tkanek u szczurów. *Czas. Stomatol.* 2006, 12, 846-858.
- [15] Dominiak M., Łysiak K. Ocena skuteczności wybranej metody regeneracji kości z zastosowaniem materiału wszczepialnego w leczeniu poekstrakcyjnym ubytków kości wyrostka zębodołowego – badania wstępne. *Dent. Med. Probl.* 2006, 43(3), 368-378.
- [16] Fujita Y., Yamamuro T., Nakamura T., Kotani S., Ohtsuki C., Kokubo T. The bonding behavior of calcite to bone. *J. Biomed. Mater. Res.* 1991, 25(8), 991-1003.
- [17] Liu D., Tian H., Jia X., Zhang L. Effects of calcium carbonate polymorph on the structure and properties of soy protein-based nanocomposites. *Macromol. Biosci.* 2008, 8(5), 401-409.
- [18] Constantz B.R., Barr B.M., Ison I.C., Fulmer M.T., Baker J., McKinney L., Goodman S.B., Gunasekaran S., Delaney D.C., Ross J., Poser R.D. Histological, chemical, and crystallographic analysis of four calcium phosphate cements in different rabbit osseous sites. *J. Biomed. Mater. Res.* 1998, 43(4), 451-461.
- [19] Michałowski S., Jaegermann Z., Karaś J. Właściwości tworzyw kalcytowych przeznaczonych na nośniki żywych komórek. *Inż. Biomater.* 2004, 38-43, 94-96.

WPŁYW TEMPERATURY WYGRZEWANIA WARSTW TiO_2 OTRZYMANÝCH METODĄ ZOL-ŻEL NA WŁAŚCIWOŚCI KOROZYJNE BIOMEDYCZNEGO STOPU PANACEA P558

BARBARA BURNAT* TADEUSZ BŁASZCZYK HENRYK SCHOLL

UNIWERSYTET ŁÓDZKI, WYDZIAŁ CHEMII,
KATEDRA CHEMII OGÓLNEJ I NIEORGANICZNEJ,
NARUTOWICZA 68, 90-136 ŁÓDŹ, POLSKA
*MAILTO: BURNAT@OP.PL

Streszczenie

Zbadano wpływ temperatury wygrzewania warstw TiO_2 uzyskanych metodą zol-żel na właściwości korozyjne bezniklowego stopu biomedycznego Panacea P558. Próbkę stopu z naniesioną warstwą TiO_2 jak też próbki bez tych warstw były poddane wygrzewaniu w temperaturach $450^\circ C$ i $800^\circ C$. Badania korozyjne wykonano w odtlenionym roztworze Tyrode'a w temperaturze ciała ludzkiego $37^\circ C$ (310 K). Stwierdzono polepszenie właściwości korozyjnych stopu przez warstwy wygrzane w temperaturze $450^\circ C$. Stwierdzono również, że wygrzanie tego stopu w temperaturze $800^\circ C$ powoduje dużą niestabilność jego właściwości korozyjnych - po pewnym czasie ekspozycji w roztworze korozyjnym próbki bez warstw jak i z warstwami TiO_2 skokowo zmieniają swoje właściwości i charakteryzują się gorszymi parametrami korozyjnymi niż wyjściowy stop. Przyczyną pogorszenia właściwości korozyjnych stopu Panacea P558 w temperaturze

THE INFLUENCE OF HEATING TEMPERATURE OF TiO_2 SOL-GEL LAYERS ON CORROSION PROPERTIES OF PANACEA P558 BIOMEDICAL ALLOY

BARBARA BURNAT* TADEUSZ BŁASZCZYK HENRYK SCHOLL

UNIVERSITY OF LODZ, FACULTY OF CHEMISTRY,
DEPARTMENT OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY,
68 NARUTOWICZA STR., 90-136 LODZ, POLAND
*MAILTO: BURNAT@OP.PL

Abstract

The influence of heating temperature of TiO_2 sol-gel layers on corrosion properties of nickel-free Panacea P558 biomedical alloy was investigated. The samples of alloy both with TiO_2 sol-gel layers and without these layers were heated at temperature of $450^\circ C$ and $800^\circ C$. The investigations were carried out in deoxygenated Tyrode's solution at human body temperature of $37^\circ C$ (310 K). It was found that the layers heated at $450^\circ C$ improve corrosion features of this alloy. It was also stated that heat treatment of this alloy at $800^\circ C$ results in high instability of its corrosion features - after some exposition time in corrosion solution samples both without and with TiO_2 layers rapidly change their properties and these samples have worse corrosion parameters than initial alloy (without any surface modification). The reason for these worse corrosion features of Panacea P558 alloy heated at $800^\circ C$ may be: (1) changes of its microstructure (segregation of

800°C mogą być (1) zmiany w strukturze wewnętrznej tego stopu (segregacja składników stopu) jak też (2) powstające w tej temperaturze węgliki metali będących składnikami stopu.

[Inżynieria Biomateriałów, 89-91, (2009), 61-65]

Wprowadzenie

Biomateriały metaliczne znajdują zastosowanie jako protezy i implanty w praktycznie każdej dziedzinie medycyny. Stop Panacea P558 charakteryzuje się bardzo niską zawartością niklu i jako stop bezniklowy dedykowany jest pacjentom mającym alergię na Ni. Skład chemiczny stopu Panacea P558 przedstawiony jest w TABELI 1 [1].

Stop Panacea P558 cechuje się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi, dobrą biogodnością jak też dobrymi właściwościami korozyjnymi [2]. Badania elektrochemiczne i korozyjne tego stopu w różnych roztworach opisane zostały przez U.I. Thomanna i P.J. Uggowitzera [1], G. Rondelli'ego i wsp. [3], B. Burnat i wsp. [4].

W związku z tendencją wszystkich biomateriałów metalicznych do korodowania w środowisku fizjologicznym, konieczne jest modyfikowanie powierzchni tych materiałów w celu polepszenia ich właściwości korozyjnych i biokompatybilności.

W ostatnich latach, dużym zainteresowaniem cieszy się wytwarzanie warstw ceramicznych na biomedycznych powierzchniach metalowych. Powłoki ceramiczne uzyskiwane mogą być różnymi metodami takimi jak chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD) [5], natryskiwanie cieplne [6], napylenie jonowe [7] oraz zol-żel [8,9]. Ta ostatnia metoda jest dość nową szeroko stosowaną metodą do wytwarzania ochronnych powłok tlenkowych typu TiO_2 , SiO_2 czy Al_2O_3 [10]. Powłoki tlenkowe wytwarzane metodą zol-żel charakteryzują się dobrą stabilnością chemiczną [8]. Technika zol-żel pozwala uzyskać warstwy w warunkach niskotemperaturowych z różnych prekursorów. Zaletą techniki zol-żel jest możliwość stosowania próbek o różnych kształtach oraz możliwość kontrolowania parametrów powierzchni takich jak skład, grubość i topografia [8].

Celem tej pracy jest określenie wpływu temperatury wygrzewania warstw TiO_2 uzyskanych metodą zol-żel na właściwości korozyjne bezniklowego stopu biomedycznego Panacea P558. Cel ten realizowano poprzez wykonanie badań korozyjnych metodami elektrochemicznymi w roztworze Tyrode'a dla próbek tego stopu z naniesioną warstwą TiO_2 jak też próbek bez tych warstw poddanych wygrzewaniu w temperaturach 450°C i 800°C. Efekty zmian korozyjnych określono z wykorzystaniem mikroskopii optycznej. Podobne badania były wcześniej przez nas wykonane dla stopu Rex 734 [11].

Materiały i metodyka badań

Próbki stopu Panacea P558 miały kształt walca o średnicy 30mm i grubości ok. 3mm. Powierzchnie próbek były szlifowane na papierze ściernym SiC, polerowane mechanicznie na zawieszinie Al_2O_3 i oczyszczane w myjce ultradźwiękowej. W ostatnim etapie procedury przygotowawczej powierzchnie próbek były czyszczone chemicznie w mieszaninie 2% HF, 10% HNO_3 i 88% H_2O [12]. Roztwór zolu sporządzony był na bazie prekursora izopropylanu tytanu (IV) $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ (Sigma-Aldrich) z katalizatorem HCl wg preparatyki podanej

alloy components) and (2) alloying elements carbides formed at this temperature.

[Engineering of Biomaterials, 89-91, (2009), 61-65]

Introduction

Metallic biomaterials find an application as prostheses and implants in nearly any medical discipline. Panacea P558 is characterized by low nickel content and as nickel-free alloy it is dedicated for patients with Ni allergy. Chemical composition of Panacea P558 alloy is presented in TABLE 1 [1].

Panacea P558 alloy has very good mechanical properties, good biocompatibility and good corrosion resistance [2]. Electrochemical and corrosion investigations of this alloy in different solutions were reported by U.I. Thomann and P.J. Uggowitz [1], G. Rondelli et al. [3] and also B. Burnat et al. [4].

Pierwiastek Element Panacea P558	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N	Nb	Fe
	0.2	0.43	10.18	0.01	0.01	17.35	0.08	3.09	0.04	0.48	0.05	reszta rest

TABELA 1. Skład stopu Panacea P558 (%wag.).

TABLE 1. Composition of Panacea P558 alloy (%wt.).

All metallic biomaterials have the tendency to corrode in physiological environment therefore it is necessary to modify the surfaces of these materials to improve their corrosion resistance and biocompatibility.

In recent years, synthesizing ceramic films on biomedical metal surface has been attracting considerable attention. Many methods such as chemical vapor deposition (CVD) [5], thermal spraying [6], DC sputtering [7] and sol-gel [8,9] have been used to prepare ceramic coatings. The last one is a quite new wide used method for deposition of protective oxide films such as TiO_2 , SiO_2 and Al_2O_3 [10]. Sol-gel oxide layers have a good chemical stability [8]. Sol-gel technology is a low temperature method of film preparing from different chemical precursors. The advantages of using a sol-gel dip-coating technique are that this technique is independent of the substrate shape, and can achieve a good control of surface properties such as composition, thickness and topography [8].

The aim of this work is determination of the influence of heating temperature of TiO_2 sol-gel layers on corrosion properties of nickel-free Panacea P558 biomedical alloy. For that purpose corrosion investigations of samples with TiO_2 layers and without these layers heated at temperature of 450°C and 800°C in Tyrode's physiological solution by electrochemical methods were carried out. Corrosion effects were determined using optical microscopy. Analogous investigations we have done earlier for Rex 734 alloy [11].

Materials and methodology

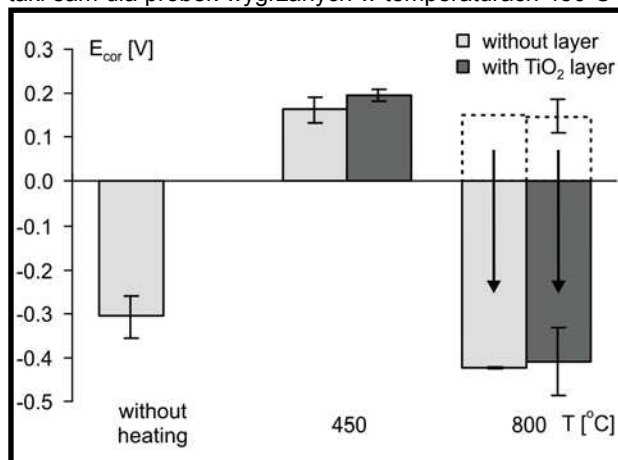
Panacea P558 alloy samples were discs with a diameter of 30 mm and ca. 3mm in height. Samples' surfaces were grinded on SiC abrasive paper, mechanically polished with Al_2O_3 suspension and cleaned in ultrasonically bath. The last stage of surface preparation procedure was etching of samples' surfaces in mixture of 2% HF, 10% HNO_3 and 88% H_2O [12]. Titanium (IV) isopropoxide $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ (Sigma-Aldrich) was used as TiO_2 precursor and HCl as catalyst according to [13]. Alloy samples were covered by one layer of gel using dip-coater DCMono 75 (NIMA Technology). The immersion and withdrawal speed was 20mm/min, and time of holding the sample in sol was 30s. Coatings were dried preliminary at 100°C and then heated at 450°C or

w [13]. Próbki stopu pokrywano jedną warstwą żeluz metodą zanurzeniową z użyciem dip - coatera DCMono 75 (NIMA Technology). Szybkość zanurzania i wynurzania próbek wynosiła 20mm/min, a czas stabilizacji po zanurzeniu wynosił 30s. Wstępnie naniesione warstwy wygrzewano w temperaturze 100°C, a następnie przez 2 godziny w 450°C lub 800°C. W analogiczny sposób wygrzewano próbki bez warstw TiO₂. Przed pomiarami elektrochemicznymi próbki przemywano alkoholem etylowym i osuszano Ar. Badania elektrochemiczne wykonywano w szklanym naczyniu elektrolitycznym, w którym próbka stanowiła elektrodę roboczą, folia Pt - elektrodę pomocniczą, a elektroda kalomelowa w nasyconym roztworze NaCl - elektrodę odniesienia. Wszystkie potencjały w tej pracy podawane są do stosowanej elektrody kalomelowej ($E^0=0,236V$ wzgl. NEW). Powierzchnia robocza próbki wynosiła ok. 0,64cm². Pomiary wykonywano w odtlenionym roztworze Tyrode'a (0,8g NaCl, 0,02g CaCl₂, 0,02g KCl, 0,1g NaHCO₃, 0,1g MgCl₂, 0,005g NaH₂PO₄ i 100cm³ 3-krotnie destylowanej H₂O) [14], w temperaturze 37°C±1°C (310K±1K). Dla każdej próbki wykonywano pomiary z użyciem potencjostatu / galwanostatu PGSTAT 30 (EcoChemie Autolab) według sekwencji: pomiar swobodnego potencjału korozyjnego E_{cor} w otwartym obwodzie, pomiar oporu polaryzacyjnego R_p metodą Stern - Geary'ego, pomiar elektrochemicznej spektroskopowej charakterystyki impedancyjnej (EIS) i pomiar charakterystyki potencjodynamicznej w zakresie polaryzacji anodowej. Przedstawiane w pracy wyniki są uśrednionymi wartościami z pomiarów 3 próbek. Powierzchnię wszystkich badanych próbek analizowano stosując metalograficzny mikroskop optyczny (PZO METAR).

Wyniki i podsumowanie

Pomiary swobodnego potencjału korozyjnego w otwartym obwodzie E_{cor} wykonywano dla próbek stopu Panacea P558 po typowym przygotowaniu (bez wygrzania), dla próbek poddanych obróbce cieplnej w temperaturach 450°C i 800°C oraz dla próbek z naniesionymi warstwami TiO₂ wygrzany również w temperaturach 450°C i 800°C. Uzyskane średnie wartości E_{cor} wraz z odchyleniem standardowym dla poszczególnych sposobów przygotowania powierzchni stopu przedstawione są na RYS.1.

Obróbka cieplna próbek stopu Panacea P558 powoduje istotną zmianę potencjału korozyjnego - z ujemnego ok. -0,30V dla stopu bez wygrzania na dodatni, praktycznie taki sam dla próbek wygrzanych w temperaturach 450°C i



RYS.1. Wpływ warstw TiO₂ i temperatury wygrzewania na potencjał E_{cor} stopu Panacea P558.

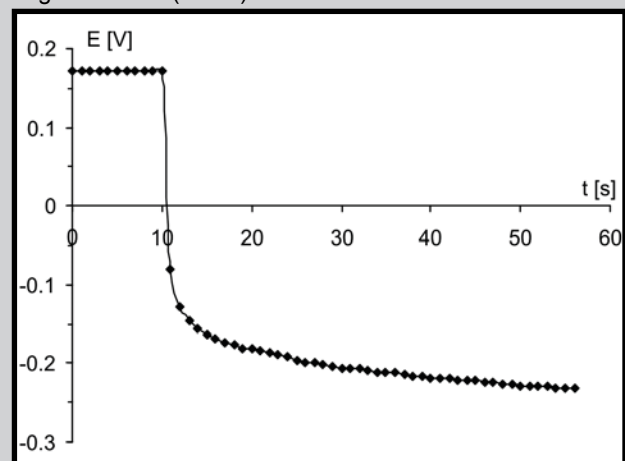
FIG.1. The influence of TiO₂ layers and heating temperature on potential E_{cor} of Panacea P558 alloy.

800°C for 2 hours. The same heat treatment procedure was used for samples without TiO₂ layers. Prior electrochemical measurements all samples were rinsed with ethanol and dried with Ar. Electrochemical investigations were carried out in a glass electrolytic cell containing sample as working electrode, Pt foil as counter electrode and calomel electrode in saturated NaCl solution as reference electrode. All potentials in this paper are given versus used calomel electrode ($E^0=0.236V$ vs. SHE). Working area of each sample was ca. 0.64cm². The measurements were carried out in deoxygenated Tyrode's physiological solution (0.8g NaCl, 0.02g CaCl₂, 0.02g KCl, 0.1g NaHCO₃, 0.1g MgCl₂, 0.005g NaH₂PO₄ and 100cm³ 3-times distilled H₂O) [14], at controlled temperature of 37°C±1°C (310K±1 K). Each sample was measured using potentiostat / galvanostat PGSTAT 30 (EcoChemie Autolab) in a following sequence: measurement of free corrosion potential E_{cor} in open circuit, polarization resistance R_p according to Stern - Geary's method, electrochemical impedance spectroscopic characteristic (EIS) and potentiodynamic characteristic in wide range of anodic polarization. In this paper averaged values obtained from measurements of 3 samples are presented. Surfaces of all investigated samples were analyzed using metallographic optical microscope (PZO METAR).

Results and summary

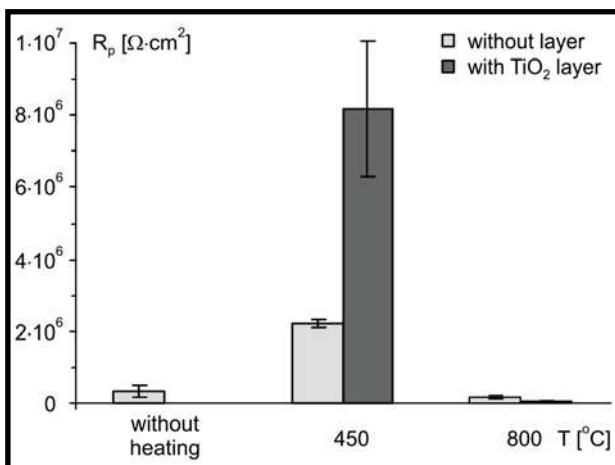
Corrosion potential E_{cor} was gathered in open circuit for Panacea P558 samples prepared typical (without heat treatment), for samples heated at 450°C and 800°C as well as for samples with TiO₂ layers heated at 450°C and 800°C. Averaged values of E_{cor} with standard deviation obtained for different surface preparations are presented in FIG.1.

Heat treatment of Panacea P558 samples change considerably a corrosion potential of alloy - from negative ca. -0.30V for alloy without heating to positive ca. 0.15-0.16V practically the same for samples after heating at 450°C and 800°C. Also TiO₂ layers deposition gives higher values of corrosion potential. The most advantageous influence on E_{cor} values is observed for samples with layers heated at 450°C. In case of samples both with TiO₂ layers and without these layers heated at 800°C high instability of their potential was stated - after a few seconds or tens minutes of exposition in Tyrode's solution this potential rapidly changed into negative value (FIG.2) and then after some time it reached



RYS.2. Skokowa zmiana potencjału w otwartym obwodzie dla przykładowej próbki stopu Panacea P558 z warstwą TiO₂ wygrzaną w temperaturze 800°C.

FIG.2. Rapid change of potential in open circuit for exemplary sample of Panacea P558 alloy with TiO₂ layer heated at temperature of 800°C.



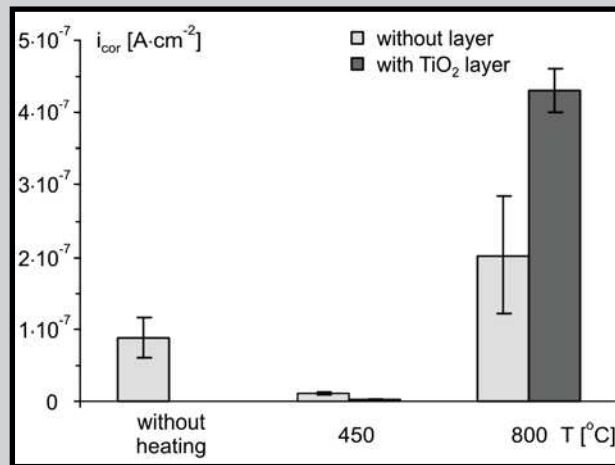
RYS.3. Wpływ warstw TiO₂ i temperatury wygrzewania na opór R_p stopu Panacea P558.

FIG.3. The influence of TiO₂ layers and heating temperature on resistance R_p of Panacea P558 alloy.

800°C i równy ok. 0,15-0,16V. Także naniesienie warstw TiO₂ powoduje podwyższenie wartości potencjału korozyjnego, przy czym wpływ ten jest najkorzystniejszy dla warstw wygrzanych w temperaturze 450°C. W przypadku próbek stopu z warstwą TiO₂ jak też próbek bez tych warstw wygrzanych w temperaturze 800°C stwierdzono dużą niestabilność ich potencjału - po czasie od kilkunastu sekund do kilkadziesiąt minut kontaktowania się próbki z roztworem Tyrode'a potencjał próbek skokowo zmieniał się na ujemny (RYS.2) i po pewnym czasie osiągał stabilną wartość równą ok. -0,41V. Dlatego też na RYS.1 dla próbek stopu bez warstw i z warstwami TiO₂ po obróbce cieplnej w temperaturze 800°C przedstawiono wartości E_{cor} dla obu tych stanów. Takie zachowanie się potencjału korozyjnego jednoznacznie świadczy o pogorszeniu się właściwości korozyjnych stopu Panacea P558 po obróbce cieplnej w temperaturze 800°C. Dla próbek stopu Rex 734 opisanych w [11] takich efektów nie obserwowano.

Opór polaryzacyjny R_p dla poszczególnych sposobów przygotowania powierzchni pokazany jest na RYS.3. Opór R_p obliczony został z charakterystyk Stern - Geary'ego wykonywanych metodą potencjodynamiczną w zakresie ±20 mV wokół ustalonego potencjału E_{cor} . Jak widać, najwyższą wartość oporu R_p przyjmują próbki stopu z warstwą TiO₂ wygrzaną w 450°C - mają one ok. 25 razy wyższą wartość R_p w porównaniu do R_p próbek stopu przygotowanych typowo. Również pozytywny wpływ na wartość oporu R_p , choć w mniejszym stopniu, wywołuje samo wygrzanie stopu w temperaturze 450°C. Ten wzrost R_p może być tłumaczony grubszą warstwą tlenkową powstającą na powierzchni stopu w wyniku jego obróbki cieplnej. Wartości R_p dla temperatury wygrzania 800°C wyznaczone zostały dla stanu stabilnego, tzn. dla ujemnej wartości E_{cor} . Jak widać z uzyskanych wyników w tej temperaturze następuje znaczne pogorszenie się właściwości korozyjnych stopu - próbki bez warstw jak też z warstwami TiO₂ przyjmują odpowiednio ok. 2 i ok. 6 razy niższe wartości R_p w porównaniu do wartości wyznaczonej dla próbek przygotowanych typowo.

Z uzyskanych charakterystyk Stern - Geary'ego wyznaczono również gęstość prądu korozyjnego i_{cor} , który odzwierciedla intensywność zachodzących procesów korozyjnych i tym samym szybkość korozji. Na RYS.4 przedstawiono wartości gęstości prądu korozyjnego stopu Panacea wyznaczone dla poszczególnych sposobów przygotowania powierzchni tego stopu. Uzyskane zależności potwierdzają wcześniej opisane wyniki pomiaru E_{cor} i R_p . Najniższą wartość i_{cor} , a tym samym najmniejszą szybkość korozji, przyjmują próbki z warstwą TiO₂ uzyskaną w tempe-



RYS.4. Wpływ warstw TiO₂ i temperatury wygrzewania na gęstość prądu i_{cor} stopu Panacea P558.

FIG.4. The influence of TiO₂ layers and heating temperature on current density i_{cor} of Panacea P558 alloy.

stable value ca. -0.41V. Therefore in FIG. E_{cor} values for both these states of samples heated at 800°C are presented. Such behavior of corrosion potential unequivocally testifies that corrosion features of Panacea P558 alloy after treatment at 800°C are deteriorated. For Rex 734 samples reported in [11] such effects have not been observed.

In FIG.3 is showed a polarization resistance R_p for every samples' treatment. The polarization resistance was calculated from Stern-Geary's characteristics which were done using potentiodynamic method with polarization in the range of 20mV around E_{cor} . As it can be seen the highest value of R_p have samples of alloy with TiO₂ layer obtained at 450°C - they have ca. 25 times higher value of R_p in comparison with R_p for typical prepared alloy. Similar positive influence on R_p behavior, although to a lesser extent, is observed for samples only heated at 450°C. Increasing R_p values may be explained by thicker oxide layer formed on alloy surface during heat treatment. R_p values of samples heated at 800°C were determined for stable state (in this case - for negative value of E_{cor}). Obtained results show that at this temperature considerable deterioration of corrosion features of alloy is occurring - samples both without and with TiO₂ layers have respectively ca. 2 and ca. 6 times lower R_p values as compared with R_p for typical prepared alloy.

From Stern - Geary's characteristics corrosion current density i_{cor} was also determined which reflect an intensity of occurring corrosion processes and corrosion rate as well. Corrosion current density i_{cor} for every sample's treatment is showed in FIG.4. Obtained dependences confirm early described results of E_{cor} and R_p . The lowest i_{cor} value and corrosion rate as well have samples with TiO₂ layer obtained at 450°C. On the contrary the highest i_{cor} value and corrosion rate as well have samples with TiO₂ layer heated at 800°C. Such values of corrosion current density testify that surfaces of both types of samples have very high electrochemical activity.

A lot of information of corrosion properties may be given from potentiodynamic characteristics in wide range of anodic polarization. On the basis of their shape, character and potential position the type of corrosion occurring on material / solution boundary phase, values of characteristic potentials may be characterized as well as verification of conclusions drawn from another electrochemical measurements may be done. Potentiodynamic characteristics in Tyrode's solution for all kinds of Panacea P558 surface preparation are presented in FIG.5. Samples without any surface modification have very wide passive potential

raturze 450°C. Z kolei najwyższą wartością i_{cor} , a tym samym największą szybkością korozji, charakteryzują się próbki z warstwą TiO_2 wygrzaną w temperaturze 800°C. Tak wysoka wartość i_{cor} świadczy o dużej elektrochemicznej aktywności powierzchni próbki.

Szereg informacji o właściwościach korozyjnych materiału dostarczają także charakterystyki potencjodynamiczne w szerokim zakresie polaryzacji anodowej. Na podstawie kształtu, charakteru i położenia tych charakterystyk można określić typ zachodzącej korozji w układzie materiał / roztwór korozyjny, wartości potencjałów charakteryzujących ten typ korozji, a także zweryfikować wnioski wyciągnięte na podstawie innych pomiarów elektrochemicznych. Charakterystyki potencjodynamiczne dla poszczególnych sposobów przygotowania powierzchni stopu Panacea P558 zarejestrowane w roztworze Tyrode'a przedstawione są na RYS.5. Próbkę stopu Panacea niepoddanej żadnej modyfikacji powierzchni charakteryzuje się szerokim obszarem pasywnym, a uszkodzenia korozyjne powstające po przekroczeniu potencjału przebicia ulegają natychmiastowemu spasywowaniu. Próbkę bez warstw jak i z warstwami TiO_2 poddanej obróbce cieplnej w temperaturze 450°C cechuje niższa gęstość prądu w obszarze pasywnym, jak też wyższa wartość potencjału przebicia w porównaniu do próbek stopu przygotowanych typowo. Charakterystyki potencjodynamiczne dla próbek stopu wygrzanego w temperaturze 800°C, zarówno bez jak i z warstwami TiO_2 , jednoznacznie potwierdzają pogorszenie się właściwości korozyjnych tego stopu po obróbce cieplnej w tej temperaturze. Charakterystyki te pozbawione są obszaru pasywnego i wskazują na to, że gwałtowny proces korozyjny zachodzi już przy niewielkim nadpotencjale względem E_{cor} .

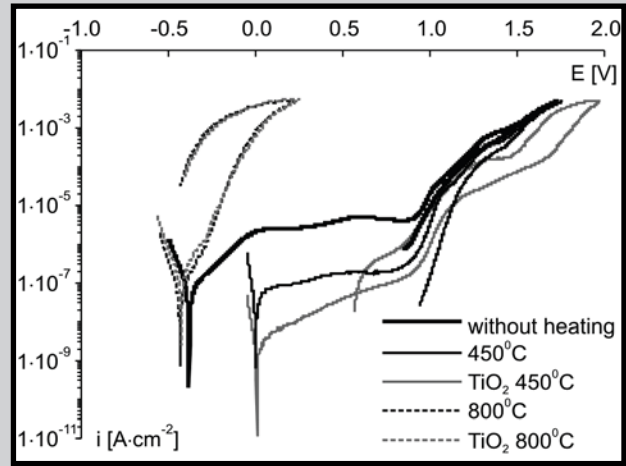
Podsumowując można stwierdzić, że warstwy TiO_2 nanoszone metodą zol-żel i wygrzane w temperaturze 450°C istotnie polepszają właściwości korozyjne stopu Panacea P558. Wygrzanie tego stopu w temperaturze 800°C powoduje dużą niestabilność jego właściwości korozyjnych w roztworze Tyrode'a - próbki bez warstw jak i z warstwami TiO_2 skokowo zmieniają swoje właściwości i finalnie charakteryzują się gorszymi właściwościami korozyjnymi niż wyjściowy stop. Przyczyną pogorszenia właściwości korozyjnych stopu Panacea P558 w temperaturze 800°C mogą być zmiany w strukturze wewnętrznej tego stopu (segregacja składników stopu) jak też powstające w tej temperaturze węgliki metali będących składnikami stopu.

Podziękowania

Praca wykonana została w ramach grantu 506/813 Uniwersytetu Łódzkiego. Autorzy wyrażają podziękowania Prof. P. J. Uggowitzerowi i Böhler Edelstahl GmbH za stop PANACEA P558.

Piśmiennictwo

- [1] Thomann U. J., Uggowitzer P. J.; *Wear* 239 (2000) 48-58
- [2] Wohlfromm H., Uggowitzer P. J.; *Metal Powder Report* 53 (1998) 48-52
- [3] Rondelli G., Toricelli P., Fini M., Giardino R.; *Biomaterials* 26 (2005) 739-744
- [4] Burnat B., Błaszczuk T., Leniart A., Scholl H., Klimek L.; *Engineering of Biomaterials* 63-64 (2007) 28-31
- [5] Boyd D. A., Greengard L., Brongersma M., El-Naggar M. Y., Goodwin D. G.; *Nano Letters* 11 (2006) 2592-2597
- [6] Leeuwenburgh S., Wolke J., Schoonman J., Jansen J. A.; *Journal of Biomedical Materials Research A* 74 (2005) 275-284
- [7] Zhou W., Zhong X., Wu X., Yuan L., Shu Q., Xia Y., Ostrikov K.; *Journal of Biomedical Materials Research A* 81 (2007) 453-464



RYS.5. Charakterystyki potencjodynamiczne dla stopu Panacea P558 bez warstw i z warstwami TiO_2 .

FIG.5. Potentiodynamic characteristics for Panacea P558 alloy without and with TiO_2 layers.

range, and corrosion damages formed above breakdown potential become immediately passivated. Samples both with TiO_2 layers and without these layers heated at 450°C have lower values of current density in passive region as well as higher breakdown potential values as compared with typical prepared samples. Potentiodynamic characteristics for samples both with and without TiO_2 layers after heating at 800°C unequivocally confirm deterioration of corrosion features of alloy after heat treatment at this temperature. These characteristics have no passive region and their shapes indicate that at low overpotential value vs. E_{cor} rapid corrosion process is occurring.

Summarizing, it can be stated that TiO_2 sol-gel layers heated at 450°C considerably improve corrosion features of Panacea P558 alloy. Heat treatment of this alloy at 800°C results in high instability of its corrosion features in Tyrode's solution - samples both without and with TiO_2 layers rapidly change their properties and finally they have worse corrosion parameters than initial alloy (without any surface modification). The reason for these worse corrosion features of Panacea P558 alloy heated at 800°C may be changes of its microstructure (segregation of alloy components) as well as alloying elements carbides formed at this temperature.

Acknowledgement

This work was supported by grant No. 506/813 of University of Lodz. The authors wish to express their thanks to Prof. P. J. Uggowitzer and Böhler Edelstahl GmbH for PANACEA P558 alloy.

References

- [8] Głuszek J.; "Tlenkowe powłoki ochronne otrzymane metodą sol-gel", Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1998
- [9] Chen X., Mao S. S.; *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 4 (2006) 906-925
- [10] Miszczak S., Pietrzyk B., Gawroński Z.; *Inżynieria Materiałowa* 5 (2005) 682-684
- [11] Burnat B., Błaszczuk T., Scholl H., Klimek L.; *Engineering of Biomaterials* 77-80 (2008) 63-67
- [12] Zhao H., Humbeeck J., Sohler J., Scheerder I.; *Journal of Materials Science: Materials In Medicine* 13 (2002) 911-916
- [13] Piwoński I.; *Thin Solid Films* 515 (2007) 3499-3506
- [14] Liu J-X., Yang D-Z., Shi F., Cai Y-J.; *Thin Solid Films* 429 (2003) 225-230