

dr hab. inż. Elżbieta KRASICKA-CYDZIK, prof. UZ
Uniwersytet Zielonogórski, Zielona Góra
E-mail: e.krasicka@ibem.uz.zgora.pl

Warstwy anodowe na stopach tytanu do różnorodnych zastosowań

Anodic layers on titanium alloys for diversified applications

Streszczenie

Stan aktualnej wiedzy na temat anodowania nie uwzględnia w pełni synergicznego oddziaływania pola elektrycznego, elektrolitu i struktury fazowej materiału na formowanie właściwości warstw anodowych. Jest to szczególnie istotne w przypadku anodowania stopów tytanu w roztworach kwasu fosforowego. Specyficzne właściwości tego elektrolitu umożliwiają wytwarzanie warstw anodowych o wielorakim zastosowaniu. W artykule zwrócono uwagę na skład i stężenie elektrolitu, parametry polaryzacji oraz przygotowanie powierzchni stopu, które wpływają na formowanie warstw anodowych o zróżnicowanej grubości, zwartych lub porowatych, mikro lub nanostrukturalnych, pokrytych subwarstwą żelo-podobną o cechach ochronnych i/lub bioaktywnych, wzbogaconych wybranymi pierwiastkami lub jonami (fluor, wapń, fosforany). Na podstawie wyników analizy impedancyjnej, mikroskopii skaningowej i badań rentgenowskich przedstawiono również wpływ struktury fazowej oraz pierwiastków stopowych na właściwości warstwy żelo-podobnej ($P_2O_5 \times 4 H_2O$), grubszej i bioaktywnej, o lepszych cechach ochronnych. Opracowano technologie formowania cienkich i grubych warstw ochronnych o zastosowaniach przemysłowych, warstw odpornych na zginanie i/lub ścieranie oraz warstw o zastosowaniach medycznych, w tym zwłaszcza warstw bioaktywnych i wykazujących samoorganizację warstw nanorurek z ditlenku tytanu. Te ostatnie bogate w fosforany, formowane w roztworach kwasu fosforowego o wyższym stężeniu z dodatkiem jonów fluorkowych, są obecnie udoskonalane pod kątem zastosowań medycznych w implantologii kostnej oraz jako platformy biosensorów elektrochemicznych.

Abstract

In the state of-art on metals and alloys anodizing the synergetic interaction between the electric field, electrolyte and phase structure and their influence on the formation of anodic layer has not been yet fully considered. The problem is more important with regard to titanium alloys anodized in phosphoric acid solutions. The specific properties of this electrolyte induce the formation of different surface layers: thin or thick, compact or porous, micro- and nanostructural, having protective or gel-like coating and enriched with selected elements and species (fluorine, calcium and phosphates). In this work several anodizing factors, including the polarization parameters and the composition and concentration of electrolyte will be considered to explain the growth of oxide layers on titanium alloys for different applications. Two different technologies of anodizing have been elaborated to form thin and thick barrier anodic layers for industrial application: corrosion protective and resistant to mechanical deformation, and for biomedical applications: the bioactive and the self-organized TiO_2 nanotube (NT) layers. The latter rich in phosphates produced by using phosphoric acid of higher concentration with fluoride ions led are being now developed with regard of further applications as bioactive bone implants and the electrochemical biosensor platforms.

Słowa kluczowe: stopy tytanu, anodowanie, warstwy ochronne, warstwy bioaktywne

Keywords: titanium alloys, anodizing, protective layers, bioactive layers

1. WPROWADZENIE

Cenną cechą technologii anodowania tytanu i jego stopów jest możliwość ich kształtowania właściwości pod kątem wielu zastosowań. Elektrochemiczne utlenianie w elektrolitach nieorga-

1. INTRODUCTION

Properties of the oxide layers on titanium and its implant alloys can be tailored to desired applications by anodizing parameters. Electrochemical oxidation in various electrolytes and different pola-

nicznych i organicznych przy zachowaniu odpowiednich parametrów polaryzacji pozwala na kształtowanie morfologii, struktury i składu chemicznego warstw tlenkowych pokrywających elementy tytanowe wykorzystywane w elektronice, fotowoltaice i medycynie. Elektrolity fosforanowe odgrywają szczególną rolę w procesie anodowania stopów tytanu. Poza formowaniem zwartej warstwy ochronnej umożliwiają także wytwarzanie warstw porowatych i nanostrukturalnych wzbogaconych w fosforany, które wspomagają ich bioaktywność.

W pracy przedstawiono krótki przegląd metod formowania warstw anodowych: zwartych i porowatych, pokrytych dodatkową sub-warstwą żelopodobną lub nanostrukturalną, na tytanie jego stopach Ti6Al4V i Ti6Al7Nb w roztworach kwasu fosforowego. Na podstawie analiz morfologii i składu chemicznego (SEM+EDS, XPS), jak również badań elektrochemicznych wskazano wpływ składu elektrolitu na działanie ochronne warstw z ditlenku tytanu, przedstawiono wzbogacenie w fosforany i rolę fluorków w kształtowaniu ich bioaktywności. Badania układów Ti/TiO₂ potwierdziły możliwość ich zastosowania jako platform elektrochemicznych biosensorów.

2. WARSTWY OCHRONNE I BIOAKTYWNE

Technologia anodowania budzi duże zainteresowanie w przemyśle w związku z licznymi zastosowaniami elementów tytanowych pokrytych warstwą anodową [1–11]. Grube warstwy anodowe zapewniają odporność na korozję lokalną [12] i eliminują skutki naruszenia warstwy powierzchniowej podczas odkształceń plastycznych implantów [13, 14]. W celu ustalenia wpływu zginania na stan warstwy anodowej prętów z implantowego stopu Ti6Al4V ELI scharakteryzowano ich zachowanie w roztworze Ringera, badając 2 strefy naprężeń: rozciągających i ściskających, aktywowanych podczas ich kształtowania w trakcie procedury przedoperacyjnej. Analiza ta wykazała, że mimo spowodowanego gięciem spadku wartości potencjałów korozyjnych E_{cor} , zanurzenie w roztworze SBF (Simulated Body Fluid) wywołuje „zaleczenie” powstałych mikropęknięć warstwy anodowej w ciągu 10 dni.

ization regimes may shape the morphology, structure and chemical composition of oxide layers to enhance the use of titanium materials in electronics, photovoltaic and medicine. Phosphate electrolytes play specific role in the anodizing process. Besides forming compact barrier layer they enable also to form porous and nanostructural oxide layers enriched with phosphates, which enhance their bioactivity.

In this work the short review on the formation of anodic layers: thick or thin, compact or porous, gel-like and nanostructural on titanium and its alloys Ti6Al4V and Ti6Al7Nb in phosphoric acid solutions of different concentrations is described. Basing on morphological and chemical composition analysis (SEM+EDS, XPS) as well as on the electrochemical examination, the effect of electrolyte composition on the protective character, enrichment with phosphates and fluorides which shape their bioactivity, is presented. Studies to use Ti/ TiO₂ systems as the platforms of the electrochemical biosensors proved their feasibility to be used as electrochemical biosensor platforms.

2. PROTECTIVE AND BIOACTIVE LAYERS

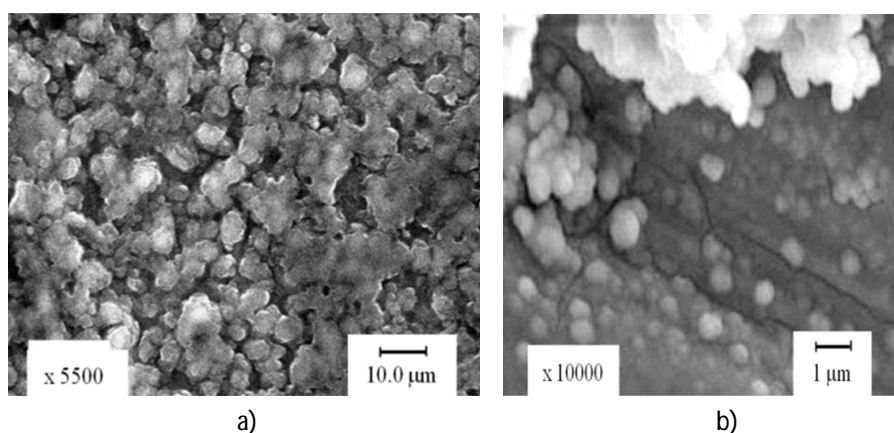
Anodic films on titanium and its alloys are of great interest due to the industrial applications [1–11]. Thick anodic layers on titanium provide improved resistance to local corrosion [12] and eliminate the deleterious effect of plastic deformation on the surface of surgical implants [13, 14]. To investigate the influence of bending on the anodized implant rods made of the Ti6Al4V ELI alloy the characteristics of their electrochemical behaviour in Ringer's solution was performed in 2 stress zones: the tensile and the compressive one, which had been activated during shaping in the pre-operative procedures. The analysis revealed that although the potential corrosion value E_{cor} of the anodic layer decreased due to bending, the immersion of deformed samples into the SBF (Simulated Body Fluid) solution leads to the „repair” of the surface oxide layer during next 10 days.

Anodowanie w roztworach kwasu fosforowego umożliwia wbudowanie do warstwy pożądanych składników, np. jonów fosforanowych [15, 16], które mogą z kolei stymulować powstanie biokompatybilnego hydroksyapatytu na anodowej powierzchni stopu Ti6Al4V [17–19]. Dzięki temu materiały tytanowe stają się bioaktywne i kompatybilne względem tkanek [20–22]. Anodowanie w roztworach kwasu fosforowego wykazuje przewagę względem innych elektrolitów dzięki silnej adsorpcji fosforanów na warstwie ditlenku tytanu [23, 24]. W roztworach H_3PO_4 o stężeniach 0,5–4 M występują głównie niezdysocjowane cząsteczki kwasu i jony $H_2PO_4^-$ [25, 26], wykazujące wysokie powinowactwo i zdolności kompleksujące wobec większości kationów metali, co umożliwia wprowadzenie do warstwy dodatkowych składników metalicznych.

Cienkie warstwy (30–120 nm) na tytanie i jego stopach (Ti6Al4V ELI i Ti6Al7Nb) (rys. 1a) można formować po obróbce mechanicznej i chemicznej [12, 15–20] w 0,5 M H_3PO_4 w temperaturze otoczenia dwiema metodami: galwanostatyczną przy gęstości prądu 0,1–0,5 $A\ m^{-2}$ i potencjostatyczną przy napięciu do 60 V [16]. Otrzymuje się w ten sposób warstwy porowate o złocistym zabarwieniu [11, 17–19]. Dzięki obecności fosforanów warstwy te są bioaktywne i pokrywają się wydzieleniami hydroksyapatytu już po 9 dniach przechowywania w roztworze SBF (rys. 1b). Dwuwarstwową strukturę warstw anodowych po wydzieleniu hydroksyapatytu uwidoczniają testy impedancyjne [16, 23].

Anodizing in phosphoric acid solutions can result in the incorporation of desired species, for instance phosphate ions, into the oxide layer [15, 16]. Phosphate ions can in turn stimulate the formation of the bio-compatible hydroxyapatite upon anodic layer on the Ti6Al4V alloy [17–19]. Such surface layers became bioactive and compatible with tissue [20–22]. Anodizing in phosphate solutions exhibit advantages over other electrolytes due to strong adsorption of phosphates on titania surface [23, 24]. Moreover, in phosphoric acid of lower concentrations (0.5–4 M), mainly non-dissociated acid molecules and $H_2PO_4^-$ ions exist [25, 26], which show strong affinity or complexing power towards most metal cations, which enables to introduce into the layer additional metallic components.

Thin anodic layers (30–120 nm) on pure Ti and Ti6Al4V ELI and Ti6Al7Nb alloys (ASTM F136-84) (Fig. 1a) can be formed after mechanical and chemical pre-treatments [12, 15–20] at room temperature in 0.5 M H_3PO_4 by both the galvanostatic at 0.1–0.5 $A\ m^{-2}$ and the potentiostatic method at 60V [16]. Layers obtained in this way at 60V are goldish and porous [11, 17–19]. Due to the presence of phosphates these anodic films are highly bioactive and covered with hydroxyapatite deposits just after 9 days in the SBF solution (Fig. 1b). The bilayer structure of compact oxide covered with Hap particles can be demonstrated also by the results of impedance tests [16, 23].

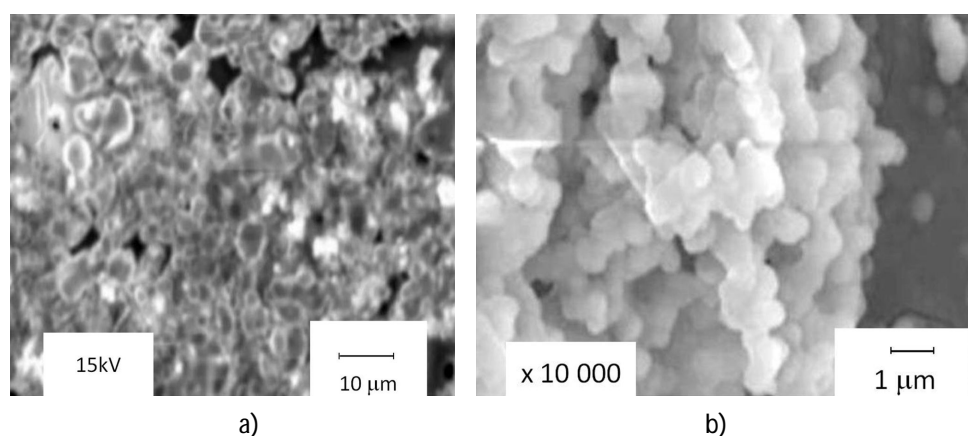


Rys. 1. Struktury warstwy anodowej na tytanie (a) formowanej przy gęstości prądu 0,5 $A\ m^{-2}$ w roztworze 0,5M H_3PO_4 [22], (b) z wydzieleniami hydroksyapatytu po 9 dniach w roztworze SBF [21, 25]

Fig. 1. Structures of anodic layers on titanium (a) formed at current density 0.5 $A\ m^{-2}$ in 0.5 M H_3PO_4 solution [22] (b) with Hap particles deposited after 9 days in SBF solution [21, 25]

Badanie wpływu stężenia kwasu fosforowego (0,5–4 M) na anodowanie tytanu i jego stopów ujawniło [11, 27], że w warunkach galvanostacyjnych przy małych gęstościach prądu (0,1–0,6 A m^{-2}) wartość szybkości anodowania dE/dt osiąga minimum przy stężeniu $\sim 2 \text{ M H}_3\text{PO}_4$, co powoduje pokrycie warstwy tlenkowej subwarstwą żelopodobną o składzie $\text{H}_3\text{PO}_4 \times 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ (rys. 2) [24, 25]. Podczas procesu formowania warstw anodowych w 2 M H_3PO_4 ujawnił się wpływ jonów fosforanowych inhibitujący rozpuszczanie warstwy tlenkowej [25]. Dla tych warstw zaobserwowano także najwyższe wartości potencjału korozji E_{cor} .

The investigation of the effect of phosphoric acid concentration (0.5–4 M) on the anodising of titanium and its alloys revealed [11, 27] that under galvanostatic conditions at low current densities (0.1–0.6 A m^{-2}) the slope of dE/dt showed the minimum at the concentration $\sim 2 \text{ M H}_3\text{PO}_4$, which resulted in coating of an oxide film by a gel-like sub-layer of $\text{H}_3\text{PO}_4 \times 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (Fig. 2) [24, 25]. During that process an inhibiting effect of phosphate ions on a dissolution of oxide layer was observed during anodizing [25]. For layers formed in 2 M H_3PO_4 the highest corrosion potential values E_{cor} were observed.



Rys. 2. Struktury warstw (a) żelo-podobnej formowanej w roztworze 2 M H_3PO_4 przy gęstości prądu 0,5 A m^{-2} [29], (b) z wydzieleniami hydroksyapatytu po 9 dniach przechowywania w roztworze SBF [21, 27]

Fig. 2. Structures of layers (a) gel-like layer formed in 2 M H_3PO_4 at 0.5 A m^{-2} [29], (b) with Hap particles after 9 days in SBF solution [21, 27]

3. NANOSTRUKTURALNE WARSTWY TLENKOWE FORMOWANE W ROZTWORACH FOSFORANÓW

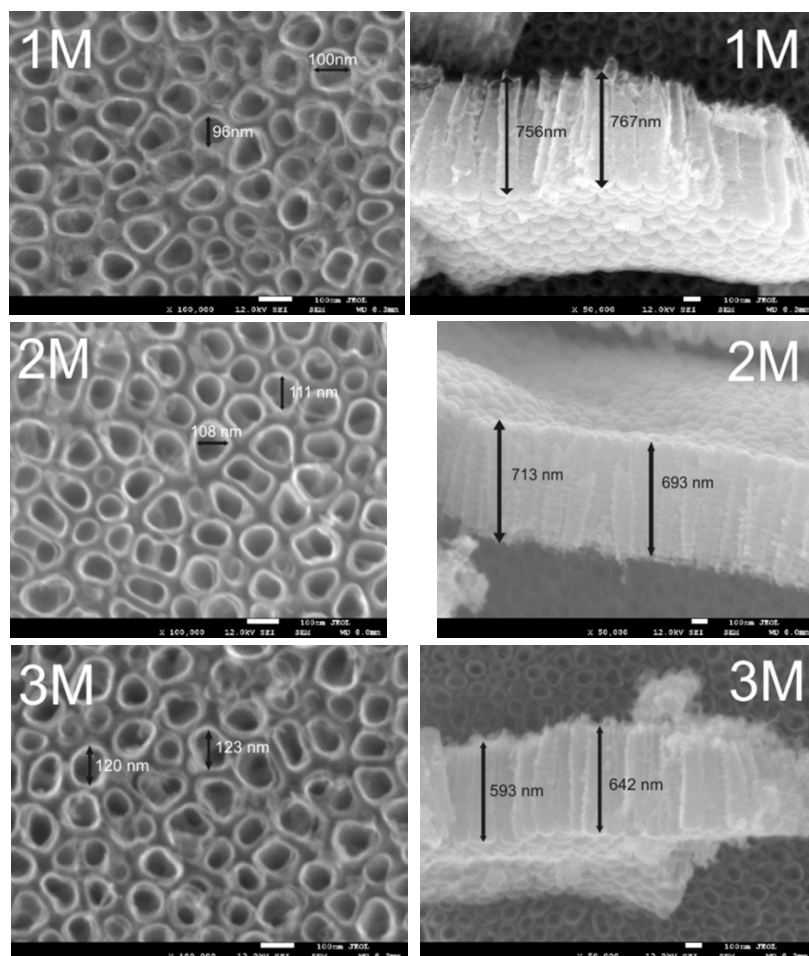
W ostatnich 15 latach coraz częściej stosowaną technologią modyfikacji warstw powierzchniowych materiałów tytanowych staje się formowanie warstw nanostrukturalnych [28–33]. Mogą one stanowić znakomite podłoże do osteointegracji w implantach kostnych. Badania nad formowaniem na tytanie i jego stopach nanorurek z ditlenku tytanu zmierzają do kontrolowania struktury, morfologii i składu chemicznego [34–37]. Dzięki ich zdolności do adsorbowania enzymów, protein lub komórek, prace aplikacyjne ukierunkowane są na wykorzystanie tych właściwości w procesach stymulacji wzrostu tkanki kostnej w warstwie wierzchnią im-

3. NANOSTRUKTURAL OXIDE LAYER FORMED IN PHOSPHATE SOLUTIONS

In the last 15 years the formation of titania nanotubes [28–33] is becoming a technology used to modify the properties of surface layer of titanium materials. Titania nanotube film can be a perfect layer for osteointegration on surgical implants. Due to their capability to adsorb enzymes, proteins or biological cells, studies on formation of titania nanostructures on titanium and its alloys are focused on controlling their composition, size and arrangement of nanotubes [34–37]. For application purposes the studies aim at bone ingrowth and use of nanostructural titania nanotubes as platforms for biosensing [38, 39]. Formation of titania nanotubes by anodizing can be carried out

plantów oraz zastosowanie takich warstw jako platform w biosensorach elektrochemicznych [38, 39]. Nanorurki z ditlenku tytanu formowane są metodą anodowania w elektrolitach nieorganicznych i organicznych z dodatkiem lub bez dodatku HF [40–42]. Wysiłki zmierzające do ustalenia optymalnego stosunku szybkości polaryzacji do stężenia fluorków wskazały roztwór 1M H_3PO_4 +0.3% wag. HF jako najbardziej przydatny do uzyskania warstwy nanorurek o jednorodnej strukturze [43]. Morfologia nanorurek z ditlenku tytanu formowanych w roztworach 1-3 M H_3PO_4 +0.4% wag. HF (rys.3) ukazuje różnice średnic nanorurek i grubości warstw zależnie od stężenia kwasu fosforowego. W elektrolitach tych uzyskiwano odpowiednio nanorurki o średnicach 90–120 nm i grubości warstw w zakresie od 760 ± 35 nm do 590 ± 35 nm.

in non-organic or organic electrolytes, with or without fluorides additives [40–42]. Efforts to establish the optimal scan rate/fluoride concentration ratio for formation of structurally uniform nanotubes [43] revealed that 1M H_3PO_4 +0.3% wt. HF is the most proper electrolyte. Morphology of titania nanotubes formed on titanium in 1-3 M H_3PO_4 with 0.4% wt. HF (Fig. 3) reveals the differences in diameter and the layer thickness with the concentration of phosphoric acid. Formation of a highly organized nano-sized pores of diameter within 90–120 nm with layer thickness ranging from 760 ± 35 nm to 590 ± 35 nm, respectively, was observed in applied electrolytes.

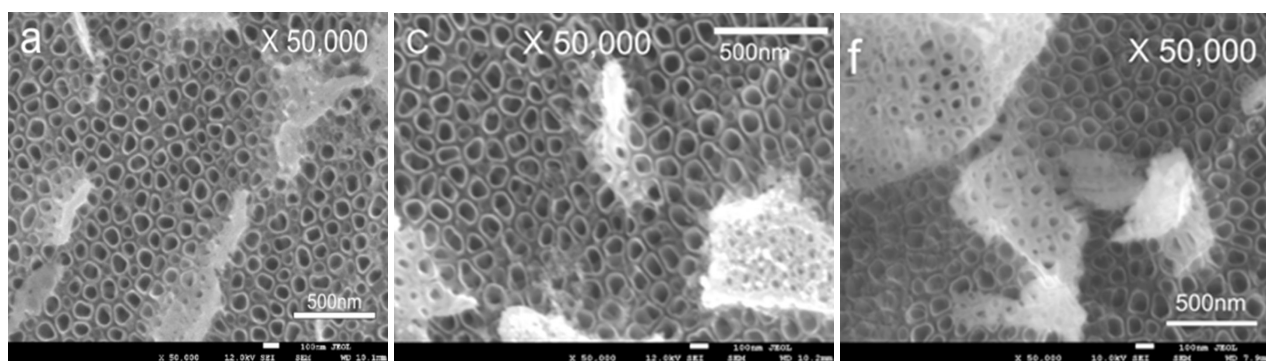


Rys. 3. Struktury nanorurek z ditlenku tytanu formowanych anodowo w 1–3 M roztworach H_3PO_4 z dodatkiem 0.4% wag. HF, napięcie 20V, czas 2h [35]

Fig. 3. Structures of titania nanotubes formed by anodizing in 1–3 M H_3PO_4 solutions with the addition of 0.4% wt. HF at 20V for 2 h [35]

Na podstawie wyników analizy XPS zaobserwowano konkurencję jonów fosforanowych i fluorkowych w procesie anodowego formowania nanorurek na materiałach tytanowych. Analiza ta ujawniła, że najwyższej koncentracji fluorków towarzyszy najniższa koncentracja fosforanów. Z kolei najwyższa zawartość fosforanów, odpowiedzialna za bioaktywność nanorurek, występuje podczas ich formowania w 2M H_3PO_4 +0.4% wag. HF [37]. Interesujące, że odpowiednie wartości potencjału korozyjnego E_{cor} dla nanorurek formowanych w 1M, 2M i 3M H_3PO_4 z dodatkiem 0.4% wt. HF (rys. 3), rejestrowane w temp. 25°C w roztworze SBF wynoszą odpowiednio -0,140 V, -0,170V i -0,195V (NEK) [35], co decydować może o ich powinowactwie względem składników środowiska biologicznego (rys. 4).

Judging on the results of XPS analysis, the competition between fluorides and phosphates is observed during anodizing of titanium materials in phosphoric acid solutions. The XPS analysis revealed the highest amount of fluorides in nanotubes formed in 1M H_3PO_4 +0.3% wt. HF, but in this case the lowest amount of adsorbed phosphates was noticed. In turn the higher concentration of the latter observed in nanotubes formed in 2M H_3PO_4 +0.4% wt. HF [37] is responsible for their higher bioactivity. Interesting is that values of E_{cor} for nanotubes formed in 1M, 2M and 3M H_3PO_4 , each containing 0.4% wt. HF (Fig. 3), measured at 25°C in SBF solution 1 h after anodizing are -0.140 V, -0.170V and -0.195V (SCE), respectively [35], which gives the possibility to control their affinity towards components of biological media (Fig. 4).



Rys. 4. Struktury nanorurek formowanych na stopie Ti6Al7Nb metodą anodowania w 1M roztworze H_3PO_4 zawierającym (a) 0.2% wag HF, (b) 0.3% wag. HF, (f) 0.4% wag. HF [44]

Fig.4. Structures of nanotubes formed on the Ti6Al7Nb alloy by anodizing in 1M H_3PO_4 containing (a) 0.2%HF, (b) 0.3% HF, (f) 0.4% wt. HF [44]

Badania nad formowaniem nanorurek na stopach Ti-6Al-4V i Ti-6Al-7Nb [44] dotyczyły przede wszystkim ustalenia krytycznego stosunku szybkości polaryzacji i stężenia fluorków koniecznego do zapoczątkowania inicjacji powstawania nanorurek w obu fazach stopów. Podczas anodowania, roztwarzanie tlenku niobu (faza β) rośnie wraz z ze wzrostem stężenia fluorku [45]. Z tego powodu strukturalne i metalurgiczne aspekty [46] formowania nanorurek na stopach tytanu to czynniki decydujące o ich zastosowaniach biomedycznych w technikach immobilizowania receptorów biologicznych wymagających powierzchni o jednorodnej strukturze.

Studies on development of nanotubes growth on the Ti-6Al-4V and Ti-6Al-7Nb alloys [44] were focused on establishing the critical scan rate/concentration ratio for the initiation of "nanopitting" in compact oxide layer, which would be decisive for the formation of uniform nanotubes on both phases of the alloy. At anodizing, the dissolution of niobium oxide (β -phase) increased with increasing fluoride concentration [45]. Thus the structural and metallurgical aspects [46] of the formation of self-organized anodic oxide nanotube layers on alloys are crucial for their biomedical application in the advanced techniques, for instance at the immobilization of biological receptors, which require morphologically uniform surfaces.

4. WARSTWY DITLENKU TYTANU FORMOWANE W ROZTWORACH FOSFORANÓW JAKO PLATFORMY BIOSENSORÓW

Korzystną cechą bogatych w fosforany, zwartych i nanostrukturalnych warstw anodowych na materiałach tytanowych, jest ich zdolność do adsorbowania substancji biologicznych. W celu sprawdzenia możliwości zastosowania warstw anodowych do wykrywania H_2O_2 przygotowano 2 elektrody: pierwszą stanowiła warstwa elektropolimeryzowanej polianiliny (PANI) pokrywająca warstwę zwartego ditlenku tytanu Ti/TiO_2 [38], drugą była warstwa nanorurek pokrywających tytan, zastosowana jako platforma biosensora elektrochemicznego 3. generacji [39]. W obu przypadkach na powierzchni elektrod immobilizowano enzym peroksydazę chrzanową (HRP). Obie elektrody wykazały czułość względem obecności H_2O_2 w roztworze SBF, jednak w przypadku platformy z nanorurek jedynie obecności tioniny jako mediatora [39]. Dalsze prace nad wykrywaniem biomarkerów CA15.3, fosfatazy alkalicznej, cytokin IL-6, IL-8 na nanostrukturalnych warstwach ditlenku [39] w biosensorach elektrochemicznych są w toku.

5. WNIOSKI

Warstwy powierzchniowe materiałów tytanowych modyfikowane są metodą anodowania w roztworach kwasu fosforowego w celu podwyższenia odporności na korozję i polepszenia właściwości użytkowych.

1. W porównaniu do warstw formowanych w innych elektrolitach warstwy te charakteryzują się wyższą bioaktywnością, którą zawdzięczają obecności fosforanów.
2. Anodowanie w 2 M roztworach kwasu fosforowego powoduje wytworzenie dodatkowej warstwy żelo-podobnej wykazującej zdolność do aktywowania anodowanego tytanu wydzieleniami fosforanu wapnia.
3. Elektrochemiczne utlenianie w roztworach kwasu fosforowego z dodatkiem 0,2-0,4% wag. HF umożliwia wytworzenie warstwy nanorurek na tytanie i jego implantowych stopach. Nanorurki formo-

4. TITANIA LAYERS FORMED IN PHOSPHATE SOLUTIONS FOR BIOSENSING

The advantageous property of phosphate rich, compact and nanotubular anodic oxide layers on titanium material is its ability to attach components of biological media. To check the possibility to apply such anodic surfaces for H_2O_2 detection, two electrodes were used: the first electrode prepared by covering the surface of the $Ti/compact$ anodic titania with conducting polymer (PANI) made by electropolymerization [38], the second electrode prepared by thermal modification of titania nanotubes on titanium and used as the platform of the 3rd generation biosensor [39]. In these two cases the HRP (horseradish peroxidase) enzyme was immobilized on the sensing surface. Both electrodes showed the sensitivity towards H_2O_2 , however the second electrode only in the presence of thionine as the mediator [39]. Further works on detecting biomarkers: CA15.3, alkaline phosphatase, cytokins IL-6, IL-8 on nanostructural platforms of electrochemical biosensors are in progress.

5. CONCLUSIONS

Titanium surfaces can be modified by electrochemical oxidation in the phosphoric acid solutions for better corrosion resistance and improved technological properties.

1. *Due to the presence of phosphates they are highly bioactive in comparison to oxides formed in other electrolytes.*
2. *Anodizing in 2M solutions of the phosphoric acid generates a gel-like film on compact oxide layer of titania which exhibits the effectiveness to activate titanium surface for biomimetic coating of calcium phosphate.*
3. *Electrochemical oxidation in the phosphoric acid solutions with the addition of 0.2-0.4% wt. HF allows to form nanotubes on titanium and its implant alloys. The obtained titania nanotubes formed in more concentrated phosphoric acid solu-*

- wane w roztworach 2-3 M kwasu fosforowego wykazują znacznie podwyższoną bioaktywność *in vitro*. Ich morfologia, właściwości elektrochemiczne i skład chemiczny pozostają w korelacji z parametrami polaryzacji oraz stężeniem fosforanów i fluorków w elektrolicie.
4. Obecność fosforanów i fluorków w warstwach anodowych polepsza ich zdolność do wydzielania hydroksyapatytu i adsorpcji protein, co może być wykorzystane w implantach kostnych i biosensorach.
- tions (2-3M) show the significantly higher bioactivity in vitro. Their morphology, electrochemical properties and chemical composition are in close relation with the anodic polarization parameters and with the concentration of phosphates and fluorides.*
4. *The presence of phosphates and fluorides enhances of their advantageous properties for improved hydroxyapatite adhesion and for biosensing.*

LITERATURA / REFERENCES

- [1] Trasatti S., Lodi G.: *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*. ed. S. Trasatti, Chapt. B, Elsevier Amsterdam 1981.
- [2] Luckey H., Kubli F.: *Titanium Alloys in Surgical Implants*. ASTM 796 (1981).
- [3] Marciniak J.: *Biomateriały*. (In Polish), Technical University of Upper Silesia Press 2002.
- [4] Chrzanowski W., Szewczenko J., Tyrlik-Held J., Marciniak J., Zak J.: *Influence of the anodic oxidation on the physicochemical properties of the Ti6Al4V ELI alloy*. *J Mater Processing and Technology*, No. 162–163 (2005), s. 163–168.
- [5] Hanawa T., Mamoru O.: *Calcium phosphate naturally formed on titanium in electrolyte solution*. *Biomaterials*, No. 12 (1991), s. 767–774.
- [6] de Assis S.L., Wolyneć S., Costa I.: *Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques*. *Electrochimica Acta*, No. 51 (2006), s. 1815–1819.
- [7] Krasicka-Cydzik E., Kowalski K., Głazowska I.: *Bioactive surface layers formed electrochemically on titanium materials in phosphoric acid solution*. 3rd Central Eur Conf. Krakow, 2006, abstract, ed. K. Szaciłowski.
- [8] Sul Y.T.: *The significance of the surface properties of oxidized titanium to the bone response: special emphasis on potential biochemical bonding of oxidized titanium implant*. *Biomaterials* No. 24 (2003), s. 3893–3907.
- [9] Bylica J., Sieniawski J.: *Titanium and its alloy*. PWN, Warszawa 1985.
- [10] Corbridge D.E.C.: *Phosphorus. the 5th Edit. Elsevier*. Amsterdam – Lausanne – New York-Oxford – Shannon – Tokyo 1995.
- [11] Krasicka-Cydzik E.: *Formation of thin anodic layers on titanium and its implant alloys*. University of Zielona Góra Press, Zielona Góra 2003.
- [12] E. Krasicka-Cydzik: *Sposób wytwarzania powłoki anodowej na wyrobach z tytanu i jego stopów*, Patent RP nr 185176, Politechnika Zielonogórska, LfC sp. z o.o. 2003.
- [13] Kierzkowska A., Malinowski M., Krasicka-Cydzik E.: *Effect of bending on anodized Ti6Al4V alloy – surface layers characteristics*. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* vol. 18 no. 1–2 (2006), s. 139–142.
- [14] Kierzkowska A., Krasicka-Cydzik E.: *Behaviour of Ti6Al4V implant alloy in vitro after plastic deformation by bending*. *Surface and Interface Analysis* vol. 40 no. 3–4 (2008), s. 507–512.
- [15] Krasicka-Cydzik E.: *Formation and properties of anodic film on titanium in phosphoric acid solutions*. *Inżynieria Materiałowa (Mater. Eng)* No. 9 (2002), s. 9–12.
- [16] Krasicka-Cydzik E., Głazowska I., Michalski M.: *Bioactivity of implant titanium alloys after anodizing in H₃PO₄*. *Inżynieria Biomateriałów (Biomater. Eng)* No. 7 (2004), s. 38–42.
- [17] Głazowska I., Krasicka-Cydzik E.: *Impedance characteristics of anodized titanium in vitro*. *Inżynieria Biomateriałów (Biomater. Eng)* No. 47–53 (2005), s. 127–130.
- [18] Krasicka-Cydzik E., Głazowska I., Michalski M.: *Microscopic examination of anodic layers on implant titanium alloys after immersion in SBF solution*. *Inżynieria Biomateriałów (Biomater. Eng)* No. 47–53 (2005), s. 131–133.
- [19] Krasicka-Cydzik E., Kowalski K., Głazowska I.: *Electrochemical formation of bioactive surface layer on titanium*. *J Achiev Mater Manufact Engineering* Vol. 18 No. 1–2 (2006), s. 147–150.
- [20] Krasicka-Cydzik E.: *Electrochemical aspects of tailoring anodic layer properties on titanium alloys*. *Ochrona przed korozją (Corrosion Protection)* Vol. XLII (1999), s. 48–52.
- [21] Krasicka-Cydzik E.: *Influence of phosphoric acid on the rate of titanium alloys anodizing*. *Arch. BMiAut. Poznań* nr 20 (2000), s. 155–158.

- [22] Krasicka-Cydzik E.: *Method of phosphate layer formation on titanium and its alloys*, Polish Patent, PL 203453, Univ. Zielona Gora 2009.
- [23] Krasicka-Cydzik E.: *Impedance properties of anodic films formed in H_3PO_4 on selected titanium alloys*. *Inżynieria Materiałowa (Mater. Eng)* vol. 7 nr 2 (2000), s. 5–11.
- [24] Krasicka-Cydzik E., Głazowska I.: *Influence of alloying elements on behavior of anodic layer in phosphoric acid solution*. *Inżynieria Biomateriałów (Biomater. Eng)* No. 67-68 (2007), s. 29–31.
- [25] Krasicka-Cydzik E., Głazowska I., Michalski M.: *Hydroxyapatite coatings on titanium and its alloys anodised in H_3PO_4* . EUROMAT 2005, European Congress on Advanced Materials and Processes. Prague, Czech Rep. 2005.
- [26] Unal I.: *Phosphate Adsorption On Titanium Oxide Studied By Some Electron Spectroscopy*, Diploma, Universite de Geneva, September 1999.
- [27] Pourbaix M.: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. National Association of Engineers, Houston 1974.
- [28] Grimes C. A., Mor G.K.: *TiO₂ Nanotube Arrays*. Springer 2009.
- [29] Bavykin D.V., Walsh F.C.: *Titanate and Titania Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications*. RSC 2010.
- [30] Ghicov A., Tsuchiya H., Macak J.M., Schmuki P.: *Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes*. *Electrochem. Comm.* No. 7 (2005), s. 505–509.
- [31] Tsuchiya H., Macak J.M., Taveira L., Balaur E., Ghicov A., Sirotna K., Schmuki P.: *Self-organized TiO₂ nanotubes prepared in ammonium fluoride containing acetic acid electrolytes*. *Electrochem. Comm.* No. 7 (2005), s. 576–580.
- [32] Tsuchiya H., Macak J. M., Taveira L., Schmuki P.: *Fabrication and characterization of smooth high aspect ratio zirconia nanotubes*. *Chem. Phys. Letters* No. 410 (2005), s. 188–191.
- [33] Zhao J., Wang X., Chen R., Li L.: *Synthesis of thin films of barium titanate and barium strontium titanate nanotubes on titanium substrates*. *Materials Letters* No. 59 (2005), s. 2329–2332.
- [34] Krasicka-Cydzik E., Głazowska I., Kaczmarek A., Białas-Heltowski K.: *Influence of fluoride ions concentration on growth of anodic self-aligned layer of TiO₂ nanotubes*. *Inżynieria Biomateriałów (Biomater. Eng)* No. 77-80 (2008), s. 46–49.
- [35] Krasicka-Cydzik E., Kowalski K., Kaczmarek A.: *Anodic and nanostructural layers on titanium and its alloys for medical applications*. *Inżynieria Materiałowa (Mater. Eng)* No. (2009), s. 132–136.
- [36] Krasicka-Cydzik E., Głazowska I., Kaczmarek A., Klekiel T., Kowalski K.: *Nanostructural oxide layer formed by anodizing on titanium and its implant alloy with niobium*. *Inżynieria Biomateriałów (Biomater. Eng)* No. 89-91 (2009), s. 105–108.
- [37] Kaczmarek A., Klekiel T., Krasicka-Cydzik E.: *Fluoride concentration effect on the anodic growth of self aligned oxide nanotube array on Ti₆Al₇Nb alloy*. *Surface and Interface Analysis* Vol. 42 No. 6–7 (2010), s. 510–514.
- [38] Machnik M., Głazowska I., Krasicka-Cydzik E.: *Investigation for Ti/TiO₂ electrode used as a platform for H₂O₂ biosensing*. *Inżynieria Materiałowa (Mater. Eng)* No. 5 (2009), s. 363–365.
- [39] Łoin J., Kaczmarek A., Krasicka-Cydzik E.: *Attempt to elaborate platform of the IIIrd generation biosensor for H₂O₂ on the surface of Ti covered with titania nanotubes*. *Inżynieria Biomateriałów (Biomater. Eng)* Vol. 16 No. 2 (2010), s. 54–56.
- [40] Qiu J., Yu W., Gao X., Li X.: *Fabrication and characterization of TiO₂ nanotube arrays having nanopores in their walls by double-template-assisted sol-gel*. *Nanotechnology* No. 18 (2007), s. 295604–295609.
- [41] Zwilling V., Aucouturier M., Darque-Ceretti E.: *Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach*. *Electrochim. Acta* No. 45 (1999), s. 921–929.
- [42] Yang B., Uchida M., Kim H.M., Zhang X., Kokubo T.: *Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment*. *Biomaterials* No. 25 (2004), s. 1003–1010.
- [43] Macak J.M., Sirotna K., Schmuki P.: *Self-organized porous titanium oxide prepared in Na₂SO₄/NaF electrolytes*. *Electrochim. Acta* No. 50 (2005), s. 629–635.
- [44] Krasicka-Cydzik E., Kowalski K., Kaczmarek A., Głazowska I., Białas Heltowski K.: *Competition between phosphates and fluorides at anodic formation of titania nanotubes on titanium*. *Surface and Interface Analysis* No. 42 (2010), s. 471–474.
- [45] Freitas M.B, Bulhoes L.: *Breakdown and Crystallization Processes in Niobium Oxide-Films in Oxalic-Acid Solution*. *J. Appl. Electrochem* No. 27 (1997), s. 612–615.
- [46] Heusler K.E., Schultze M.: *Electron-transfer Reactions at Semiconducting Anodic Niobium Oxide Films*. *Electrochimica Acta* No. 20 (1975), s. 237–244.

