

# ZASTOSOWANIE ELEKTROCHEMICZNEJ SPEKTROSKOPII IMPEDANCYJNEJ DO OCENY STOPU Ti-6Al-4V ELI STOSOWANEGO W ORTOPEDII

M. POCHRZAŚT\*, J. MARCINIAK, W. WALKE, M. KACZMAREK, J. SZEWCZENKO, S. LOSKA

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

\* E-MAIL: MAGDALENA.POCHRZAST@POLSL.PL

[*Inżynieria Biomateriałów, 106-108, (2011), 149-153*]

## Wprowadzenie

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS) jest metodą liniowego pomiaru elektrycznej odpowiedzi badanego stopu na pobudzenie elektromagnetycznym sygnałem w szerokim paśmie częstotliwości. EIS jest powszechnie stosowanym testem do prób korozyjnych i elektrochemicznych. Tego typu badania umożliwiają porównywanie zachowania się rzeczywistego obiektu z jego układem zastępczym będącym modelem odnoszącym się do fizycznie realizowanej impedancji [1-4].

Celem pracy było, na podstawie analizy uzyskanych wyników elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej, określenie przydatności przewodzenia poszczególnych wariantów obróbki powierzchniowej stopów Ti6-Al-4V ELI.

## Material i metody

W badaniach wykorzystano stop Ti-6Al-4V ELI, w postaci pręta o średnicy  $d = 14$  mm i wysokości  $h = 4$  mm. Skład chemiczny badanego stopu spełniał wymagania zawarte w normie ISO 5832-3:2007. Modyfikacja powierzchni próbek została przeprowadzona za pomocą zabiegów, którym przyporządkowano następujące oznaczenia: 1 - szlifowanie, 2 - obróbka wibracyjna, 4 - piaskowanie, 5 - polerowanie elektrolityczne, XV - anodyzację (X oznacza wartość potencjału, przy którym przeprowadzano proces). W celu uzyskania informacji o własnościach fizykochemicznych powierzchni 8 próbek ze stopu Ti-6Al-4V ELI przeprowadzone zostały badania z wykorzystaniem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Pomiary przeprowadzono z wykorzystaniem systemu pomiarowego AutoLab PGSTAT 302N wyposażonego w moduł FRA2 (Frequency Response Analyser). Zastosowany układ pomiarowy umożliwił prowadzenie badań w zakresie częstotliwości  $10^4$ - $10^{-3}$  Hz. W badaniach wyznaczono impedancyjne widma układu i dopasowano uzyskane dane pomiarowe do układu zastępczego. Widma impedancyjne badanego układu przedstawiono w postaci diagramów Nyquista dla różnych wartości częstotliwości oraz w postaci diagramów Bode. Otrzymane spektra EIS interpretowano po dopasowaniu metodą najmniejszych kwadratów do zastępczego układu elektrycznego. Dobór tej metody umożliwił scharakteryzowanie impedancji granicy faz: stop Ti-6Al-4V ELI – warstwa powierzchniowa – roztwór Ringera na drodze aproksymacji danych impedancyjnych za pomocą modelu elektrycznego obwodu zastępczego.

# ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY STUDY OF Ti-6Al-4V ELI ALLOY USED IN ORTHOPEADIC

M. POCHRZAŚT\*, J. MARCINIAK, W. WALKE, M. KACZMAREK, J. SZEWCZENKO, S. LOSKA

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

\* E-MAIL: MAGDALENA.POCHRZAST@POLSL.PL

[*Engineering of Biomaterials, 106-108, (2011), 149-153*]

## Introduction

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is a method of linear measurement of electric response of an analyzed system to the application of a periodic small amplitude electromagnetic signal in the wide range of frequencies. EIS is commonly applied in corrosion and electrochemical tests. This type of research provides comparison of a real object and its equivalent system which is the model relating to physically realized impedance [1-4].

The main aim of the work was evaluation of usefulness of individual variants of surface treatment of Ti-6Al-4V alloy on the basis of the results of electrochemical impedance spectroscopy.

## Material and methods

The Ti6Al4V ELI alloy, in the form of bar of  $d = 14$  mm diameter and  $h = 4$  mm height, was used in the research. Chemical composition of the alloy met the requirements of ISO 5832-3:2007 standard. The following surface treatment was applied: 1 – grinding, 2 – shot peening, 4 – sandblasting, 5 – electropolishing, XV – anodization (X represents the applied potential). In order to obtain information on physicochemical properties of 8 samples made of the Ti-6Al-4V ELI alloy electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was applied. Measurements were carried out with application of the measurement system AutoLab PGSTAT 302N equipped with FRA2 module (Frequency Response Analyser). The applied system allowed to carry out the measurements in the frequency range  $10^4$ - $10^{-3}$  Hz. Impedance spectra of the tested system have been presented as Nyquist diagrams for various values of frequency and as Bode diagrams. The obtained EIS spectra were interpreted, after application of the method of least squares, to equivalent electric circuit. Application of this method allowed to characterize the impedance of the Ti-6Al-4V ELI alloy – surface coating – Ringer solution interface.

Przeprowadzona analiza impedancyjna umożliwiła wyznaczenie widm impedancyjnych dla próbek o powierzchni polerowanej elektrochemicznie i anodyzowanej przy różnych wartościach napięcia – RYS. 1-4.

Następnie na podstawie uzyskanych wykresów dopasowano modele zastępcze, które są modelami fizycznymi opisującymi zjawiska występujące w danym obiekcie. Stwierdzono, że najlepsze dopasowanie eksperymentalnych widm impedancyjnych uzyskuje się, stosując elektryczny obwód zastępczy złożony:

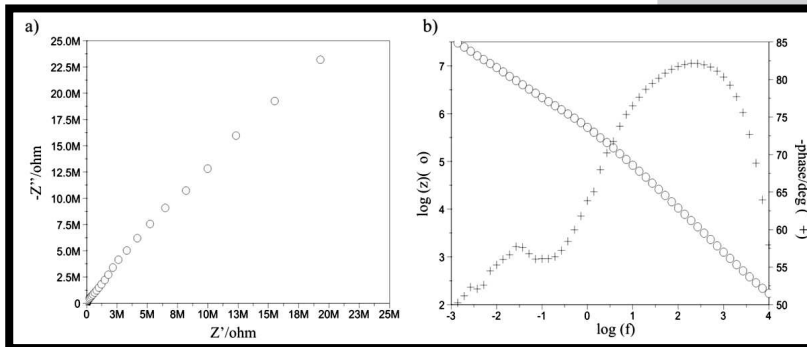
- dla próbek 1/2/4/5/57V, 1/2/4/5/77V, 1/2/4/5/87V, 1/2/4/5/97V z trzech kolejno następujących po sobie równoległych układów elementu stałofazowego połączonego z oporem w porach, oporem przejścia, oporem warstwy pasywnej i z oporem przy wysokich częstotliwościach, który może być przypisany omowemu oporowi elektrolitu - RYS. 5.

## Results

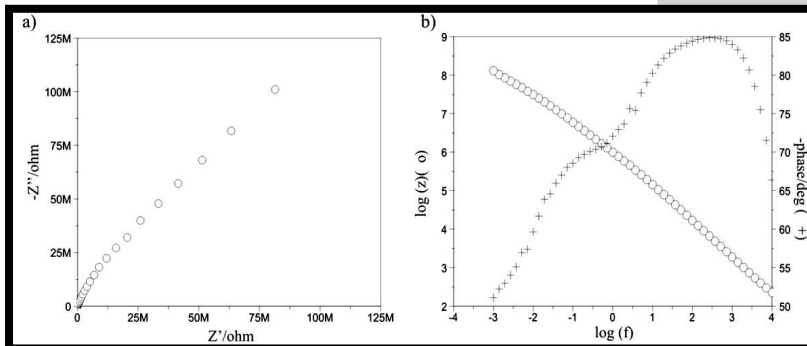
The applied impedance analysis allowed to calculate impedance spectra for the electropolished and anodized (by application of diverse voltage) samples – FIGs. 1-4.

On the basis of the obtained plots, equivalent electrical circuits, which are physical models describing phenomena in the given object, were adapted. It was observed that the best fit of experimental impedance spectra is obtained for equivalent electrical circuit consisting of:

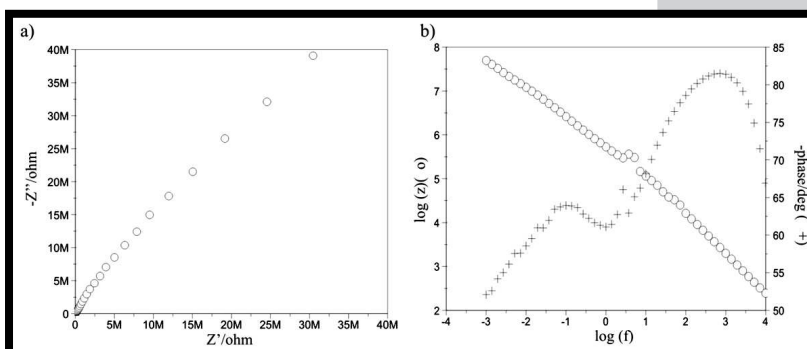
- for the samples 1/2/4/5/57V, 1/2/4/5/77V, 1/2/4/5/87V, 1/2/4/5/97V three successive, parallel capacitance systems connected with the following elements: resistance in pores, transition resistance, passive layer resistance and high frequency resistance (electrolyte resistance) – FIG. 5.



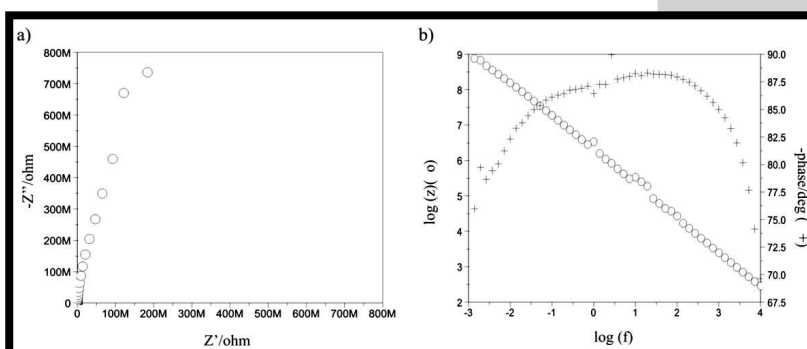
**RYS. 1. Widma impedancyjne wyznaczone dla próbek 1/2/4/5/57V:**  
a) diagram Nyquista,  
b) diagram Bode.  
**FIG. 1. Impedance spectra for 1/2/4/5/57V samples:**  
a) Nyquist plot,  
b) Bode plot.



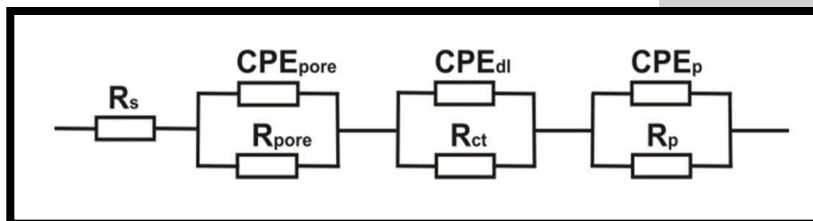
**RYS. 2. Widma impedancyjne wyznaczone dla próbek 1/2/4/5/77V:**  
a) diagram Nyquista,  
b) diagram Bode.  
**FIG. 2. Impedance spectra for 1/2/4/5/77V samples:**  
a) Nyquist plot,  
b) Bode plot.



**RYS. 3. Widma impedancyjne wyznaczone dla próbek 1/2/4/5/87V:**  
a) diagram Nyquista,  
b) diagram Bode.  
**FIG. 3. Impedance spectra for 1/2/4/5/87V samples:**  
a) Nyquist plot,  
b) Bode plot.



**RYS. 4. Widma impedancyjne wyznaczone dla próbek 1/2/4/5/97V:**  
a) diagram Nyquista,  
b) diagram Bode.  
**FIG. 4. Impedance spectra for 1/2/4/5/97V samples:**  
a) Nyquist plot,  
b) Bode plot.



RYS. 5. Elektryczny obwód zastępczy układu Ti-6Al-4V ELI -warstwa potrójna-roztwór Ringera.

FIG. 5. Electrical model of the equivalent circuit for the Ti-6Al-4V ELI alloy-triple layer-Ringer solution system.

Matematyczny model impedancji dla układu: stop Ti-6Al-4V ELI – warstwa potrójna – roztwór Ringera przedstawia równanie (1).

Mathematical impedance model of the Ti-6Al-4V ELI alloy-triple layer-Ringer' solution system is presented in equation (1).

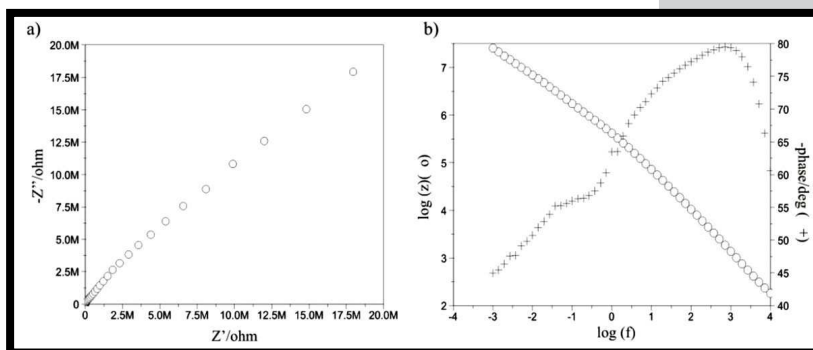
$$Z = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_{\text{pore}}} + Y_{\text{pore}}(j\omega)^{n_3}} + \frac{1}{\frac{1}{R_{\text{ct}}} + Y_{\text{dl}}(j\omega)^{n_2}} + \frac{1}{\frac{1}{R_p} + Y_p(j\omega)^{n_1}} \quad (1)$$

Na RYS. 5  $R_{\text{pore}}$  oznacza rezystancję elektrolitu w porach, a  $CPE_{\text{pore}}$  pojemność powierzchniowej strefy materiału o dużym stopniu rozwinięcia powierzchni (porowatej),  $R_{\text{ct}}$  oznacza opór przeniesienia ładunku na granicy faz (charakteryzuje szybkość procesu korozyjnego), a element  $CPE_{\text{dl}}$  odwzorowuje właściwości elektrochemicznej warstwy podwójnej na granicy stop Ti-6Al-4V ELI - roztwór elektrolitu, z kolei  $R_p$  i  $CPE_p$  – opór i pojemność warstwy pasywnej.

Widma impedancyjne zarejestrowane dla próbek ze stopu Ti-6Al-4V ELI o powierzchni anodyzowanej przy zróżnicowanych wartościach napięcia (bez procesu polerowania elektrochemicznego) przedstawiono na RYS. 6-9.

In FIG. 5  $R_{\text{pore}}$  means resistance of the electrolyte in pores and  $CPE_{\text{pore}}$  – capacitance of porous layer,  $R_{\text{ct}}$  is recognized as charge transition resistance (it determines corrosion rate) and  $CPE_{\text{dl}}$  represents electrochemical properties of the double layer occurred on the Ti-6Al-4V ELI alloy-Ringer' solution interface, and  $R_p$  and  $CPE_p$  – resistance and capacitance of passive layer.

Impedance spectra recorded for the samples made of Ti-6Al-4V ELI alloy after anodization realized with the use of diverse voltage (without electropolishing) were presented in FIGS. 6-9.

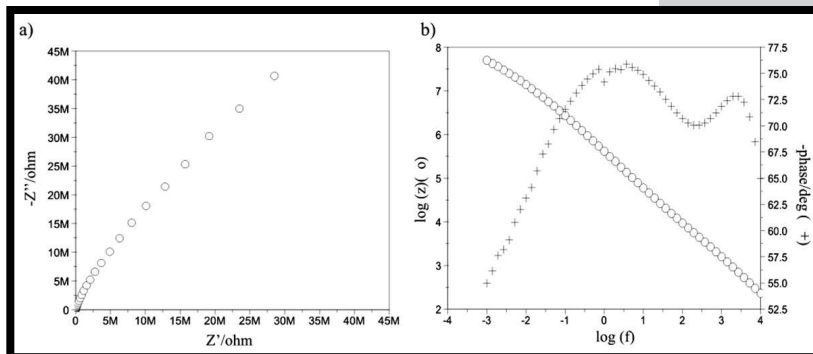


RYS. 6. Widma impedancyjne wyznaczone dla próbek 1/2/4/57V:

a) diagram Nyquista,  
b) diagram Bode.

FIG. 6. Impedance spectra for 1/2/4/57V samples:

a) Nyquist plot,  
b) Bode plot.

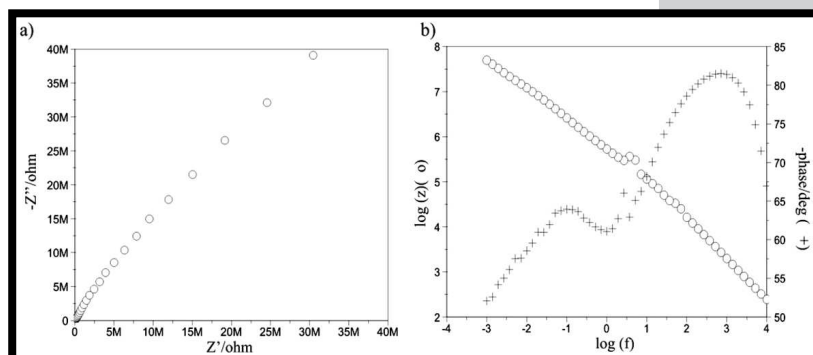


RYS. 7. Widma impedancyjne wyznaczone dla próbek 1/2/4/77V:

a) diagram Nyquista,  
b) diagram Bode.

FIG. 7. Impedance spectra for 1/2/4/77V samples:

a) Nyquist plot,  
b) Bode plot.

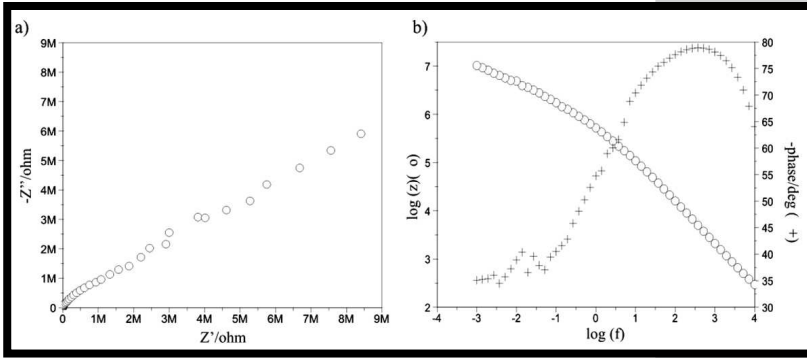


RYS. 8. Widma impedancyjne wyznaczone dla próbek 1/2/4/87V:

a) diagram Nyquista,  
b) diagram Bode.

FIG. 8. Impedance spectra for 1/2/4/87V samples:

a) Nyquist plot,  
b) Bode plot.



**RYS. 9.** Widma impedancyjne wyznaczone dla próbek 1/2/4/97V: a) diagram Nyquista, b) diagram Bode.  
**FIG. 9.** Impedance spectra for 1/2/4/97V samples: a) Nyquist plot, b) Bode plot.

Następnie na podstawie uzyskanych wykresów dopasowano modele zastępcze, które są modelami fizycznymi opisującymi zjawiska występujące w danym obiekcie. Stwierdzono, że najlepsze dopasowanie eksperymentalnych widm impedancyjnych uzyskuje się, stosując elektryczny obwód zastępczy złożony:

- dla próbek 1/2/4/57V z dwóch kolejno następujących po sobie równoległych układów elementu stałofazowego połączonego z oporem przejścia i oporem przy wysokich częstotliwościach, który może być przypisany omowemu oporowi elektrolitu.

Matematyczny model impedancji dla układu: stop Ti-6Al-4V ELI – warstwa podwójna – roztwór Ringera przedstawia równanie (2).

Na RYS. 10.  $R_{ct}$  oznacza opór przeniesienia ładunku, a  $CPE_{dl}$  pojemność warstwy podwójnej (porowatej), z kolei  $R_p$  i  $CPE_p$  – opór i pojemność warstwy pasywnej.

- w przypadku próbek 1/2/4/77V, 1/3/4/87V, 1/2/4/97V z dwóch kolejno następujących po sobie równoległych układów elementu stałofazowego połączonego z oporem przejścia i impedancją Warburga oraz z oporem przy wysokich częstotliwościach, który może być przypisany omowemu oporowi elektrolitu - RYS. 11.

Matematyczny model impedancji dla układu: stop Ti-6Al-4V ELI – warstwa podwójna (porowata) – roztwór Ringera przedstawia równanie (3).

$$Z = R_s + \frac{1}{R_{ct} + Y_{dl}(j\omega)^{n_2}} + \frac{1}{R_p + W + Y_p(j\omega)^{n_1}} \quad (3)$$

On the basis of the obtained plots, equivalent electrical circuits, which are physical models describing phenomena in the given object, were adapted. It was observed that the best fit of experimental impedance spectra is obtained for equivalent electrical circuit consisting of:

- for the samples 1/2/4/57V two successive, parallel capacitance systems connected with the following elements: transition resistance and high frequency resistance (electrolyte resistance) – FIG. 10.

Mathematical impedance model of the Ti-6Al-4V ELI alloy-double layer-Ringer' solution system is presented in equation (2).

$$Z = R_s + \frac{1}{R_{ct} + Y_{dl}(j\omega)^{n_2}} + \frac{1}{R_p + Y_p(j\omega)^{n_1}} \quad (2)$$

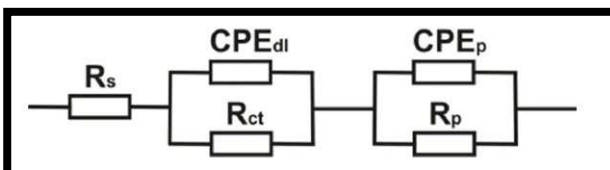
In FIG. 10  $R_{ct}$  means the resistance of charge transition and  $CPE_{dl}$  – capacitance of double layer (porous), whereas  $R_p$  and  $CPE_p$  – resistance and capacitance of passive layer.

- for the samples 1/2/4/77V, 1/3/4/87V, 1/2/4/97V two successive, parallel capacitance systems connected with the following elements: transition resistance and Warburg' impedance and high frequency resistance (electrolyte resistance) – FIG. 11.

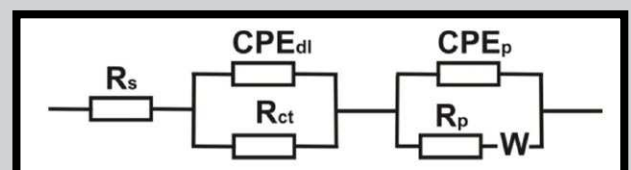
Mathematical impedance model of the Ti-6Al-4V ELI alloy-double layer (porous)-Ringer' solution system is presented in equation (3).

**TABELA 1. Wyniki analizy EIS.**  
**TABLE 1. Results of EIS analysis.**

Ti-6Al-4V	$R_s$ , $\Omega\text{cm}^2$	$R_{pore}$ , $\text{k}\Omega\text{cm}^2$	$CPE_{pore}$		$R_{ct}$ , $\text{k}\Omega\text{cm}^2$	$CPE_{dl}$		$R_p$ , $\text{k}\Omega\text{cm}^2$	$CPE_p$		W
			$Y_{03}$ , $\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-n}$	$n_3$		$Y_{02}$ , $\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-n}$	$n_2$		$Y_{01}$ , $\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-n}$	$n_1$	
1/2/4/57V	57	-	-	-	817	0.6278e-6	0.88	35000	0.1359e-5	0.81	-
1/2/4/77V	58	-	-	-	3	0.1551e-5	0.79	47	0.3908e-6	0.90	0.1814e-6
1/2/4/87V	57	-	-	-	108	0.3872e-6	0.98	3850	0.2502e-6	0.89	0.2380e-6
1/2/4/97V	54	-	-	-	273	0.3874e-6	0.88	2082	0.5822e-6	0.87	0.1270e-5
1/2/4/577V	59	561	0.4522e-6	0.92	63000	0.1897e-5	0.88	3950	0.1350e-5	0.89	-
1/2/4/577V	56	593	0.3180e-6	0.96	252900	0.4326e-6	0.92	19240	0.4326e-6	0.92	-
1/2/4/587V	57	231	0.2586e-6	0.95	123100	0.1304e-5	0.86	5630	0.9486e-6	0.86	-
1/2/4/597V	58	605	0.5879e-6	0.87	137800	0.9275e-6	0.82	4380	0.9697e-6	0.84	-



**RYS. 10.** Elektryczny obwód zastępczy układu Ti-6Al-4V ELI -warstwa podwójna-roztwór Ringera.  
**FIG. 10.** Electrical equivalent circuit for the Ti-6Al-4V ELI alloy-double layer-Ringer solution system.



**RYS. 11.** Elektryczny obwód zastępczy układu Ti-6Al-4V ELI -warstwa podwójna-roztwór Ringera.  
**FIG. 11.** Electrical equivalent circuit for the Ti-6Al-4V ELI alloy-double layer-Ringer solution system.



Przyjęta struktura obwodu elektrycznego sugeruje występowanie w badanym układzie strefy wierzchniej, która charakteryzuje się porowatością i dużym stopniem rozwinięcia powierzchni oraz sugeruje proces korozyjny przez dyfuzję reagentów. Na RYS. 11  $R_{ct}$  oznacza rezystancję elektrolitu w porach, a  $CPE_{dl}$  pojemność powierzchniowej strefy materiału o dużym stopniu rozwinięcia powierzchni (porowatej), z kolei  $R_p$  i  $CPE_p$  – opór i pojemność warstwy pasywnej. Trzeci element dołączony do struktury układu jest charakteryzowany przez impedancję Wartburga ( $W$ ) odwzorowującą wpływ reagentów na proces korozji.

## Podsumowanie

Przeprowadzona analiza impedancyjna wykazała, że w przypadku próbek anodyzowanych potencjałem o wartościach:  $E = +57V$ ,  $E = +77V$ ,  $E = +87V$  oraz  $E = +97V$  po procesie polerowania elektrochemicznego, występuje warstwa potrójna ze szczelną warstwą pasywną (tlenkową) znajdującą się bezpośrednio na powierzchni stopu, skutecznie zabezpieczając go przed oddziaływaniem środowiska korozyjnego. Z kolei na powierzchni próbek anodyzowanych potencjałem  $E = +57V$  bezpośrednio po piaskowaniu zaobserwowano występowanie pojedynczej warstwy porowatej o dużym rozwinięciu na powierzchni warstwy pasywnej. W przypadku próbek anodyzowanych potencjałem  $E = +77V$ ,  $E = +87V$  oraz  $E = +97V$  ujawniono w układzie zastępczym impedancję Wartburga ( $W$ ) sugerującą możliwość inicjacji procesów korozyjnych w wyniku dyfuzji reagentów, co jest zjawiskiem niekorzystnym. Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują, iż uzasadnione jest zastosowanie polerowania elektrochemicznego jako obróbki ostatecznej przed procesem anodyzacji dla poprawy odporności korozyjnej stopu Ti6-Al-4V ELI.

Proposed structure of the electric circuit suggests the presence of surface zone characterized by high porosity and also suggests corrosion process realized by diffusion of the reagents. In FIG. 11  $R_{ct}$  means the resistance of the electrolyte in pores and  $CPE_{dl}$  – capacitance of porous surface zone, whereas  $R_p$  and  $CPE_p$  – resistance and capacitance of passive layer. The third element of the structure is characterized by Wartburg' impedance ( $W$ ), reflecting influence of reagents on corrosion.

## Summary

The impedance analysis showed that for the samples anodized with the potential of  $E = +57V$ ,  $E = +77V$ ,  $E = +87V$  and  $E = +97V$  followed by electropolishing, the presence of a triple layer with a tight passive layer is observed. The passive layer successfully protects the alloy against influence of corrosion environment. For the samples anodized with the potential of  $E = +57V$  directly after the sandblasting, the presence of single porous layer was observed. For the samples anodized with the potential of  $E = +77V$ ,  $E = +87V$  and  $E = +97V$ , the Wartburg' impedance ( $W$ ) in the equivalent circuit was revealed. The presence of the Wartburg' impedance suggests possibility of corrosion initiation as the result of reagents diffusion, which is an unfavorable phenomenon. The obtained results indicate that application of electropolishing directly before anodization should be considered as the final surface treatment.

## Piśmiennictwo

- [1] Łosiewicz B., Budniok A: Use of electrochemical impedance spectroscopy technique to investigate the passivation of intermetallic Fe24Al alloy in sulphuric acid. *Corrosion of Protection* 11s, 2003, pp. 49-54.
- [2] A. K. Shukla, R. Balasubramaniam: Effect of surface treatment on electrochemical behavior of CP Ti, Ti-6Al-4V and Ti-13Nb-13Zr alloys in simulated human body fluid, *Corrosion Science* 48, 2006, pp. 1696-1720.

## References

- [3] Blanco G., Bautista A., Takenouti H.: EIS study of passivation of austenitic and duplex stainless steels reinforcements in simulated pore solutions. *Cement & Concrete Composites* 28 (2006) 212-219.
- [4] Trzaska M., Trzaska Z.: Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna w inżynierii materiałowej. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2010.