

RYS. 3. Zmiany wartości pojemności CPE oporności R_s , R_t oraz współczynnika α w obwodzie zastępczym dla warstw na tytanie rejestrowane podczas 8 dni zanurzenia w SBF.
FIG. 3. The changes of the value of the capacity CPE and the resistances R_s , R_t as well as factor α in the equivalent circuit for the model of anodic layer on titanium recorded during their immersion in SBF solution for 8 days.

Wnioski

Próbki tytanu, anodowane w roztworach H_3PO_4 o stężeniach 0,5M i 2M wykazują zróżnicowanie zarówno charakteryzujących je wielkości pojemności elektrycznej i oporności, jak też zachowania podczas zanurzenia w roztworze SBF. Formowanie warstw anodowych na tytanie w 2 M roztworze H_3PO_4 pozwala na uzyskanie cienkiej warstwy tlenkowej bogatej w fosforany, wykazującej wysoką bioaktywność, czyli zdolność do szybkiego pokrywania się warstwą hydroksyapatytu w roztworach SBF.

MIKROSKOPOWE BADANIA ANODOWYCH WARSTW NA IMPLANTACH TYTANOWYCH STOPÓW ZANURZONYCH W ROZTWORZE SBF

ELŻBIETA KRASICKA-CYDZIK, IZABELA GŁAZOWSKA,
 MARIUSZ MICHALSKI

UNIWERSYTET ZIELONOGÓRSKI, WYDZIAŁ MECHANICZNY
 UL. PODGÓRNA 50, 65-246 ZIELONA GÓRA, POLSKA,

Streszczenie

Mikroskopową ocenę warstw Ca-O-P osadzonych na próbkach anodowanego tytanu i jego implantowych stopów (Ti6Al4V ELI i Ti6Al7Nb), w sztucznym płynie fizjologicznym badano przy użyciu mikroskopu elektronowego SEM+EDS. Próbki były zanurzone w SBF przez 8 dni, w temperaturze 298K. Przed zanurzeniem próbki mechanicznie szlifowano i anodowano w 0,5M i 2M roztworze kwasu fosforowego.

deposition of the additional surface layer on anodized materials also the factor α , characterizing the deviation of the element CPE from the ideal capacitor, changes. The decrease of this coefficient indicates the increase of the inhomogeneity and the roughness of the layers [8], while they are being immersed in the SBF solution.

Conclusions

Samples of titanium, anodized in H_3PO_4 solutions show different values of the electrical capacity and resistances according to the electrolyte concentration. They differ also in electrochemical behaviour after immersion in the SBF solution. The formation of anodic layers on titanium in 2 M the solution H_3PO_4 leads to formation of thin oxide enriched with phosphate layer. Such bioactive layer is being quickly covered by the layer of hydroxyapatite in SBF solutions.

Piśmiennictwo

- [1] J.L. Delplancke and R. Winand, *Eleetrochimica Acta*, 33, 11 (1988) 1551-1559.
- [2] C. Sittig, G. Hahner, A. Marti, M. Textor and N. D. Spencer. *J. Mater. Sci.: Mat. in Medicine*, 10 (1999) 191-198.
- [3] C.V. D'Alkaine, L. M. de Souza and F.C. Nart, *Corros. Sci.*, 34, 1(1993)109-49.
- [4] Li Panjian. *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (5) 1307-12 (1994).
- [5] E.Krasicka-Cydzik. *Formowanie cienkich warstw anodowych na tytanie i jego implantowych stopach w środowisku kwasu fosforowego*. Monografia. UZ, Zielona Góra 2003
- [6] ISO 5832-2. *Implants for surgery-Metallic materials*. Part 2. Unalloyed titanium.
- [7] K. Azumi, N. Yasui, M. Seo, *Corrosion Sci.*, 42 (2000) 885-896.
- [8] H. Ma et al./*Corrosion Science* 45 (2003) 867-882

References

MICROSCOPIC STUDIES OF ANODIC LAYERS ON TITANIUM IMPLANT ALLOYS IMMERSSED IN SBF SOLUTION

ELŻBIETA KRASICKA-CYDZIK, IZABELA GŁAZOWSKA,
 MARIUSZ MICHALSKI

UNIVERSITY OF ZIELONA GÓRA,
 DEPARTMENT OF MECHANICAL ENGINEERING
 UL. PODGÓRNA 50, 65-246 ZIELONA GÓRA, POLAND,

Abstract

Microscopic examination of Ca-O-P coatings deposited on anodized titanium and its implant alloys samples (Ti6Al4V ELI and Ti6Al7Nb) from simulated body fluid was investigated by using scanning electron microscopy SEM+EDS. Samples were immersed in SBF for 8 days at 298 K. Prior to immersion samples were mechanically polished and anodised in 0.5M and 2M phosphoric acid solutions. SEM and EDS in-

Badania SEM i EDS ujawniły obecność rozproszonych wydzielań Ca-O-P pokrywających powierzchnię anodowej warstwy na tytanie. Tytan i oba stopy anodowane w 2M kwasie fosforowym były pokryte jednolitą warstwą wydzielań połączonych z porowatą warstwą na powierzchni.

[Inżynieria Biomateriałów, 47-53,(2005),130-133]

Wprowadzenie

Zarodkowanie i wzrost fosforanów wapnia na tytanie i jego stopach bada się z powodu ich zastosowania w ortopedii [1-3]. Tytan w sposób naturalny pokryty cienką, naturalną warstwą tlenku [4], może być elektrochemicznie utleniany, aby otrzymać grubszą anodową warstwę amorficznego dwutlenku tytanu. Jednak, kiedy jest anodowany w roztworach kwasu fosforowego, wykazuje silną adsorpcję anionów fosforanowych na powierzchni [5]. Wykazano, że jony fosforanowe na tlenkach tytanu tworzyły korzystne chemiczne połączenie z wapniem podnosząc bioaktywność [6]. A zatem, anodowanie w roztworach kwasu fosforowego może prowadzić do połączenia biologicznie ważnego rodzaju [7, 8] jak i do odporności na korozję i biogodności z tkanką, które indukują wrastanie kości [2, 9], są bardzo pożądane dla medycznych implantów. Zostało stwierdzone również, że zarodkowanie i wzrost warstwy Ca-O-P mogą być wywoływane przez szorstkość podłoża [1] i morfologię anodowej warstwy [6]. Celem obecnych badań jest zbadanie wpływu stężenia elektrolitu oraz podłoża na wzrost warstwy Ca-O-P, podczas zanurzenia w SBF przez pierwsze 8 dni.

Materiały i metodyka

Badano próbki tytanu α , oraz stopów o strukturze $(\alpha+\beta)$ (Ti6Al4V, Ti6Al7Nb) [10]. Próbki wycięte z wyżarzanych okrągłych prętów (6 mm średnicy i 20 mm długości), szlifowano na papierach karborundowych 800, płukano w wodzie destylowanej, następnie anodowano galwanostatycznie w 0,5M i 2M H_3PO_4 , przy gęstości prądu $0,5 \text{ Am}^{-2}$ w

investigations revealed the presence of scattered Ca-O-P deposits covering the surface anodic layer on titanium. Titanium and both alloys anodised in 2M phosphoric acid solution were covered by uniform layers of merged deposits with a porous sub-layer on a surface.

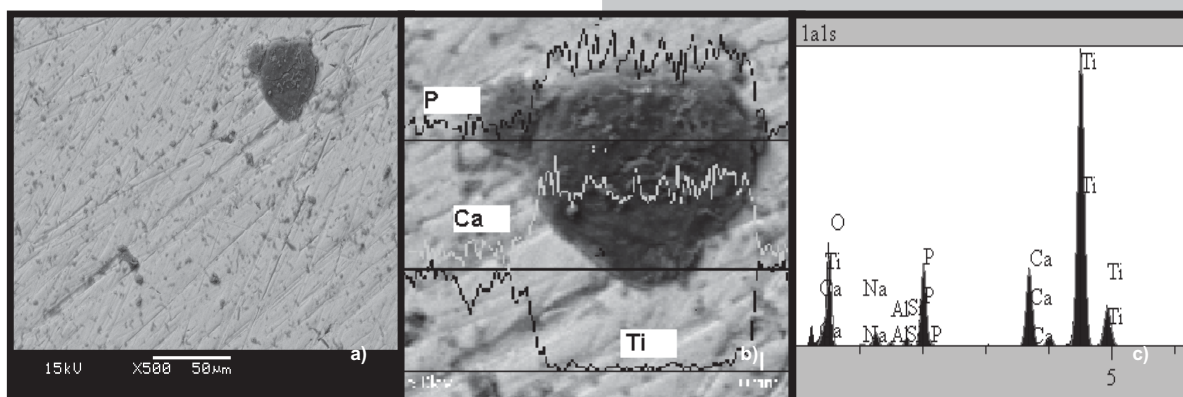
[Engineering of Biomaterials, 47-53,(2005),130-133]

Introduction

The nucleation and growth of calcium phosphates on titanium and its alloys have been investigated because of their relevance in orthopaedic applications [1-3]. Titanium naturally covered by a thin, native oxide layer [4], may be electrochemically oxidised to obtain thicker anodic layer of amorphous titanium dioxide layer. However, when anodised in phosphoric acid solutions, it exhibits strong adsorption of phosphate anions into the surface [5]. It has been shown that phosphate ions on titanium oxides favoured the chemical bonding with calcium enhancing the bioactivity [6]. Thus, the anodising in phosphoric acid solutions can lead to incorporation of biologically important species [7, 8] and such, corrosion resistant and compatible to tissue surface layers, which and induce the in-growth of bone [2, 9], are highly desirable for medical implants. It has been found however that nucleation and growth of Ca-P-O films can be affected by the substrate roughness [1] and the anodic layer morphology [6]. The aim of the present study was to investigate the effect of anodic electrolyte concentration and the substrate on growth of Ca-P-O coating during first 8 days of immersion in SBF.

Materials and experimental procedure

The (α) titanium and $(\alpha+\beta)$ Ti alloys (Ti6Al4V, Ti6Al7Nb) samples were investigated [10]. The specimens cut off from annealed round rods (6 mm of diameter and 20 mm long), were abraded with silica papers 800, rinsed with redistilled water, then anodised galvanostatically in 0.5M and 2M H_3PO_4 at the current density of $0,5 \text{ Am}^{-2}$ for 1000s. The experi-



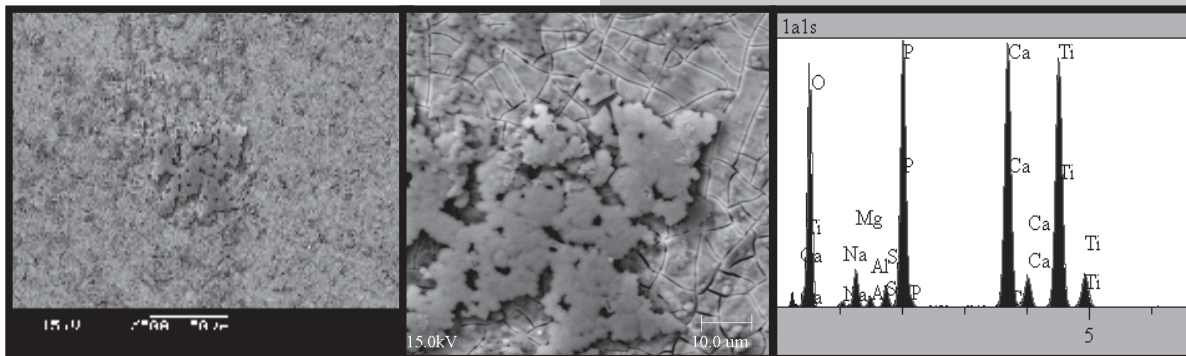
RYS. 1. Warstwy powierzchniowe próbek tytanu anodowanego w 0.5M H_3PO_4 po zanurzeniu w roztworze SBF w ciągu 8 dni, w 298 K: a) SEM 500x, b) SEM 2000x-liniowa analiza stężenia P, Ca i Ti c) EDS-analiza na powierzchni obserwowanej próbki na RYS. 1b.

FIG. 1. Micrographs of surface layers on anodised samples of Ti in 0.5M H_3PO_4 after immersion for 8 days in SBF solution at 298 K: a) SEM 500x, b) SEM 2000x, linear distribution of P, O and Ti concentrations c) EDS analysis on the whole observed surface of sample in FIG. 1b.

mental work was carried out in a conventional three-electrode cell, with the saturated electrode calomel (SCE), as a reference and a platinum foil of area 10 cm^2 as a counter electrode. SEM observations of surface layers on samples immersed 8 days in SBF solution were carried out with JSM 5600 instrument (15 kV) equipped with EDS analyser.

Results and discussion

SEM observations and EDS microanalysis (FIG.1-4) indicate the presence of deposits dispersed on the surface of anodised titanium and its implant alloys. However, deposits



ciągu 1000s. Badania wykonano w konwencjonalnym trój-elektrodowym ogniwie, z nasyconą elektrodą kalomelową (SCE), jako odniesienia i blaszką platynową o powierzchni 10cm^2 , jako elektrodą pomocniczą. Obserwacje SEM warstw powierzchniowych próbek po 8 dniach w roztworze SBF były wykonywane przy użyciu mikroskopu skaningowego typu JSM 5600, o napięciu przyspieszającym 15 kV, wyposażonego w analizator EDS.

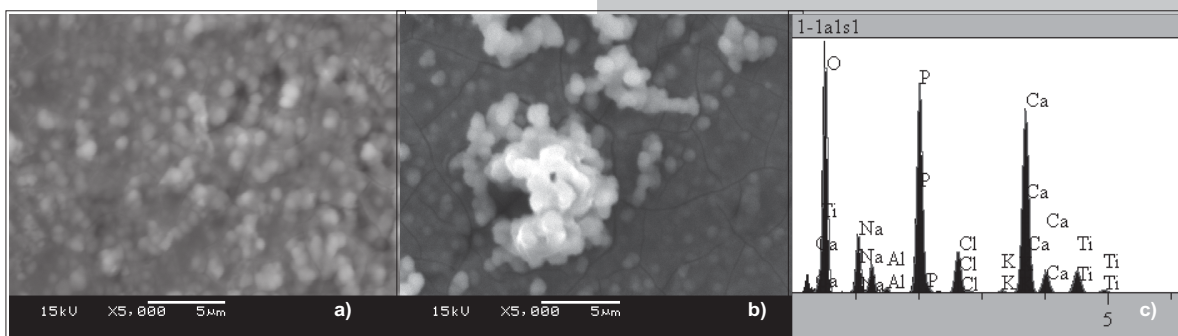
Wyniki i dyskusja

Obserwacje SEM i mikroanaliza EDS (RYS.1-4) wskazują na obecność wydzieliń Ca-O-P rozproszonych na powierzchni anodowanego tytanu i jego implantowych stopów. Jednak, wydzielenia są niejednorodnie rozproszone na powierzchni. Tytan i jego dwa stopy anodowane w $0.5\text{M H}_3\text{PO}_4$ są pokryte bardzo cienką warstwą tlenku, która zawiera niewielkie i bardziej rozproszone wydzielenia Ca-O-P (RYS.1a,3a,4a) o różnej średnicy od 200 do 800 nm, sugerując heterogeniczne zarodkowanie Ca-O-P na pokrywającym powierzchnię TiO_2 . Bardziej ciągłe warstwy wydzieliń pokrywających całą powierzchnię są widoczne w przypadku tych samych materiałów, anodowanych w $2\text{M H}_3\text{PO}_4$ (RYS.2,3b,4b). Tytan i stop Ti6Al7Nb wykazują dwuwarstwową strukturę: wewnętrzna warstwa tlenku jest pokryta warstwą mniej równomiernie rozmieszczonych, różnych rozmiarów wydzieliń Ca-O-P. Przeciwnie, stop Ti6Al4V jest pokryty bardziej jednolitą i gęstą warstwą wydzieliń (rys.3b) oraz dużo niższej koncentracji tlenku tytanu na powierzchni. Przy wyższym powiększeniu jest widoczne, że cienka powłoka na tytanie jest ukształtowana z bardziej gładkiej warstwy wydzieliń i rozbitej warstwy tlenków tytanu z fos-

RYS. 2. Warstwy powierzchniowe próbek tytanu anodowanego w $2\text{M H}_3\text{PO}_4$ po zanurzeniu w roztworze SBF w ciągu 8 dni, w 298 K: a) SEM 500x, b) SEM 2000x, liniowa analiza stężenia P, Ca i Ti c) EDS-analiza na powierzchni obserwowanej próbki na RYS. 2b.

FIG. 2. Micrographs of surface layers on anodised samples of Ti in $2\text{M H}_3\text{PO}_4$ after immersion for 8 days in SBF solution at 298 K: a) SEM 500x b) SEM 2000x c) EDS analysis on the whole observed surface of sample in FIG. 2b.

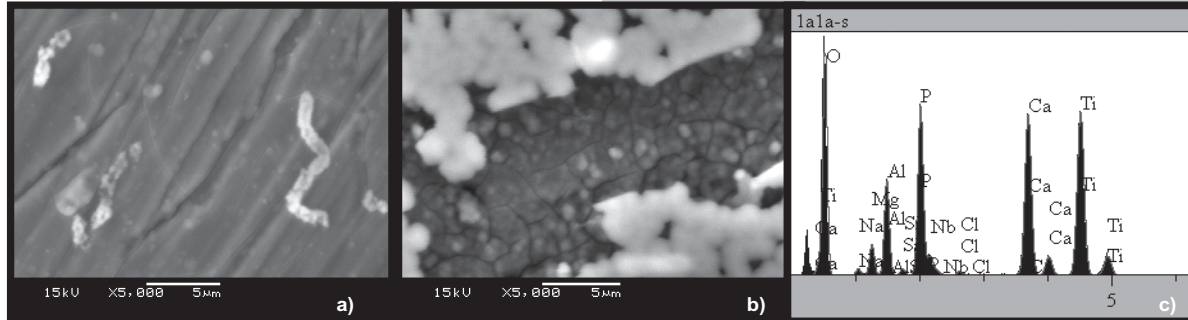
are non-uniformly dispersed on a surface. Titanium and its two alloys anodised in $0.5\text{M H}_3\text{PO}_4$ are covered with very thin oxide layer, which includes not numerous and more scattered Ca-O-P deposits (FIG. 1a,3a,4a) of diameter varied from 200 to 800 nm, suggesting the heterogeneous nucleation of Ca-O-P on TiO_2 covered surface. More continuous films of deposits covering the whole surface is seen in case of the same materials anodised in $2\text{M H}_3\text{PO}_4$ (FIG. 2,3b,4b). Titanium and the Ti6Al7Nb alloy exhibit two-layered structure: the inner oxide layer is covered by an outer layer of more or less uniformly distributed various size Ca-P-O deposits. On contrary the Ti6Al4V alloy is coated by a more uniform and dense layer of deposits (FIG.3b) and much lower concentration of titanium oxide on a surface. At higher magnification it is seen that the film on titanium is formed of more flatter layer of deposits and broken layer of titanium oxides with titanium phosphates, whereas film on both alloys comprise small globules of Ca-O-P. The ratio of Ca/P ranging from 1.26 to 1.42 corresponds to non-stoichiometric hydroxyapatite.



RYS. 3. Warstwy powierzchniowe próbek anodowanego Ti6Al4V x5000 (SEM 5000x) po zanurzeniu w roztworze SBF w ciągu 8 dni, w 298 K: a) w $0,5\text{M H}_3\text{PO}_4$, b) w $2\text{M H}_3\text{PO}_4$, c) EDS-analiza na powierzchni obserwowanej próbki na RYS.3b. **FIG. 3.** Micrographs of surface layers on anodised samples of Ti6Al4V (SEM 5000x): a) in $0,5\text{M H}_3\text{PO}_4$, b) in $2\text{M H}_3\text{PO}_4$, c) EDS- analysis on the whole observed surface of sample in FIG. 3b.

Conclusions

Specimens of titanium and its implant alloys, anodised in $2\text{M H}_3\text{PO}_4$ solution show different structure in comparison with layers formed in $0.5\text{M H}_3\text{PO}_4$ solutions. Anodizing in $2\text{M H}_3\text{PO}_4$ seems to have catalytic effect on the deposition of Ca-O-P deposits over the oxide layer covering the



foranami tytanu, podczas gdy cienka powłoka na obu stopach zawiera małe kuliste wydzielienia Ca-O-P. Stosunek Ca/P wynoszący od 1.26 do 1.42, odpowiada niestechiometrycznemu składowi hydroksyapatytu.

Wnioski

Próbki tytanu i jego implantowych stopów, anodowanych w 2 M roztworze H_3PO_4 wykazują różną strukturę w porównaniu z warstwą uformowaną się w 0.5M roztworze H_3PO_4 . Anodowanie w 2 M H_3PO_4 wywołuje prawdopodobnie katalityczny skutek osadzania wydzieleni Ca-O-P ponad warstwą tlenku pokrywającą podłoże. Metoda może być użyta do pokrywania implantowych stopów z dodatkową porowatą warstwą bioaktywnych wydzieleni Ca-O-P, warstwą pożądaną dla materiałów implantowych.

RYS. 4. Warstwy powierzchniowe próbek anodowanego Ti6Al7Nb (SEM 5000x): po zanurzeniu w roztworze SBF, w ciągu 8 dni, w 298 K: a) w 0,5M H_3PO_4 , b) w 2M H_3PO_4 , c) EDS-analiza na powierzchni obserwowanej próbki na RYS. 4b.

FIG. 4. Micrographs of surface layers on anodised samples of Ti6Al7Nb (SEM 5000 x): a) in 0,5M H_3PO_4 , b) in 2M H_3PO_4 , c) EDS- analysis on the whole observed surface of sample in FIG. 4b.

substrate. The method may be used to cover implant alloys with additional porous layer of bioactive Ca-O-P deposits, the layer desirable for implant materials.

Piśmiennictwo

- [1] J. Lausma, B. Kasemo, H. Mattson, *Applied Surf. Sci.* 44 (1990) 133.
- [2] T. Hanawa, M. Ota, *Biomaterials*, 12 (1991) 767
- [3] W. Yan, T. Nakamura, M. Kobayashi, H.M. Kim, F. Miyahi, T. Kokubo, *J. Biomed. Mater. Res* 37 (1997) 267.
- [4] J.L. Ong, D.C. Chan, *Crit. Rev. Biomed. Eng.* 28 (2000) 667
- [5] K.E. Healy, P. Ducheyne, *Biomaterials*, 13 (1992) 553-561.

References

- [6] A. Oyne, K. Onuma A. Ito, T. Kokubo, *Bioceramics*, 12 (1999) 157.
- [7] E. Krasicka-Cydzik, I. Glazowska, M. Michalski, *Inżynieria Biomateriałów*, 38-42 (2004) 57.
- [8] Li Panjian, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (5) 1307-12 (1994).
- [9] K. Hayashi, K. Uenoyama, N. Matsuguchi, Y. Sugioka, *J. Biomed. Mater. Res*, Vol. 25 (1991) 515.
- [10] ISO 5832-2. Implants for surgery-Unalloyed titanium. ISO 5832-3. Implants for surgery: Wrought titanium-6 aluminium- 4 vanadium alloy. ISO 5832-11. Implants for surgery: Wrought titanium 6-aluminium 7-niobium alloy

STRUKTURA I ODPORNOŚĆ KOROZYJNA AZOTOWANEJ POWIERZCHNI STOPU NiTi DLA ZASTOSOWAŃ MEDYCZNYCH

J.LEŁĄTKO*, P. PAĆZKOWSKI*, T. GORYCZKA*, T. WIERZCHOŃ**, Z. PASZENDA***, H. MORAWIEC*

*UNIWERSYTET ŚLĄSKI, INSTYTUT NAUKI O MATERIAŁACH, 40-007 KATOWICE, BANKOWA 12, POLSKA

JLELATKO@US.EDU.PL

**POLITECHNIKA WARSZAWSKA,

WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ, 02-507 WARSZAWA, WOŁOWSKA 141, POLSKA

***POLITECHNIKA ŚLĄSKA, CENTRUM INŻYNIERII BIOMEDYCZNEJ, 44-100 GLIWICE, AKADEMICKA 2A, POLSKA

[*Inżynieria Biomateriałów*, 47-53,(2005),133-135]

Wprowadzenie

Z powodu licznych zastosowań w przemyśle i w medycynie, stopy NiTi stanowią najważniejszą grupę stopów wy-

SURFACE STRUCTURE AND CORROSION RESISTIVITY OF THE NITRIDED NiTi ALLOYS FOR MEDICAL APPLICATIONS

J.LEŁĄTKO*, P. PAĆZKOWSKI*, T. GORYCZKA*, T. WIERZCHOŃ**, Z. PASZENDA***, H. MORAWIEC*

*UNIVERSITY OF SILESIA, INSTITUTE OF MATERIAL SCIENCE, 40-007 KATOWICE, BANKOWA 12, POLAND,

JLELATKO@US.EDU.PL

**WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING,

02-507 WARSAW, WOŁOWSKA 141, POLAND

***SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, BIOMEDICAL ENGINEERING CENTER, 44-100 GLIWICE, AKADEMICKA 2A, POLAND

[*Engineering of Biomaterials*, 47-53,(2005),133-135]

Introduction

Among the shape memory alloys (SMA), NiTi alloys are most important because of their applications in industry and