

## OCENA ZAGROŻENIA ABSORPCJĄ WODORU W WARSTWIE ANODOWEJ STOPU Ti6Al4V W WYNIKU DEFORMACJI PRZEZ GIĘCIE

ELŻBIETA KRASICKA-CYDZIK, AGNIESZKA KIERZKOWSKA

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

**Słowa kluczowe:** stop tytanu, warstwa anodowa, gięcie, wodór  
[Inżynieria Biomateriałów, 58-60,(2006),140-143]

### Wstęp

Tytan wykazuje wysoką skłonność do absorpcji wodoru i tworzenia fazy wodorowej. Zauważono koncentracje wodoru, które mogą pojawić się w implantach podczas ich produkcji i użytkowania (w czasie operacji kucia, procesu sterylizacji, kontaktu z płynami stawowymi). Doniesienia literaturowe wskazują na związek pomiędzy stanem naprężeń, a zmianami właściwości korozyjnych wywołanymi absorpcją wodoru w warstwie pokrywającej zdeformowany biomateriał. W pracach [1,2] podkreślono wpływ stanu i wartości naprężeń na szybkość wzrostu pęknięcia w stopie Ti6Al4V. Powstawanie pęknięć wiązane jest z absorpcją w warstwie wierzchniej wodoru powodującego na początku odkształcenia zmiękczenie stopu głównie poprzez ruchliwość dyslokacji, a następnie kruchość wodorową. Wyniki badań ciał stałych w skali nanoskopowej z wykorzystaniem zjawisk elektrochemicznych opisane w [3] dowiodły, że atomy wodoru ułatwiają jednorodną dyslokację. Korzystny wpływ naprężeń ściskających i negatywne skutki powierzchniowych naprężeń rozciągających z większą liczbą wakansów na stali 316 opisano w pracy [4]. Na niebezpieczeństwo występowania max. naprężeń rozciągających w stalach o wysokiej wytrzymałości zwracają uwagę autorzy w [5], gdzie materiał wykazuje szczególną zdolność do gromadzenia wodoru i powstawania pęknięć. Wg [5,6] naprężenia wpływają na obniżenie wewnątrz szczeliny pH i zwiększenie lokalnego ciśnienia wodoru prowadząc do rozerwania metalu. Wodór może absorbować na powierzchni metalu podczas procesów elektrochemicznych [5,7].

Wystąpienie wodoru warunkowane jest trzema stanami, które zwykle muszą wystąpić jednocześnie: 1) pH musi być mniejsze od 3 lub większe od 12; 2) przyłożone potencjały muszą mieć wartości niższe od  $-0,70V$  i 3) powierzchnia metalu musi być uszkodzona [7]. W zakresie pH 3-12, warstwa tlenku na tytanie jest trwała i stanowi barierę dla penetracji wodoru. Sytuacja pogarsza się, gdy prądy w zakresie katodowym generują powstawanie wodoru bezpośrednio na powierzchni tytanu.

Najistotniejszą kwestią jest stan powierzchniowy materiału wynikający z deformacji warstwy wierzchniej, co jest przedmiotem rozważań przedstawionych w pracy. Wg [7-9] czyste naprężenia ściskające i uszkodzenia tlenków mogą wpływać na wzrost ilości wodoru przy niskich potencjałach. Mechaniczne rozerwanie warstwy ułatwia dostęp wodoru do znajdującego się pod spodem tytanu bez względu na poziom pH. W [8] wykazano związek pomiędzy generowaniem w warstwie anodowej na stopie tytanu naprężeń a absorpcją/desorpcją wodoru. W wyniku katodowego odchylenia potencjału (w zakresie od  $-0,2$  do  $-0,75 V$ ), w warstwie zaobserwowano wzrost naprężeń ściskających w wyniku zmiany

## ESTIMATION OF THE RISK OF HYDROGEN ABSORPTION IN ANODIC LAYER ON Ti6Al4V ELI DUE TO DEFORMATION BY BENDING

ELŻBIETA KRASICKA-CYDZIK, AGNIESZKA KIERZKOWSKA

UNIVERSITY OF ZIELONA GORA,  
UL. PODGORNIA 50, 65-246 ZIELONA GORA

**Keywords:** titanium alloy, anodic layer, bending, hydrogen

[Engineering of Biomaterials, 58-60,(2006),140-143]

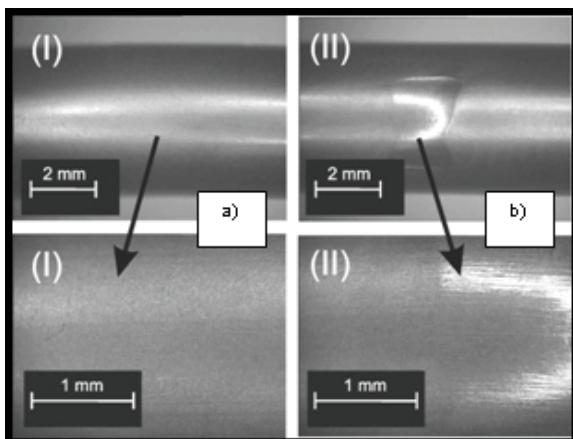
### Introduction

Titanium has been shown to be highly susceptible to hydrogen absorption and hydride phase formation in the presence of even minor quantities of hydrogen. There are many potential sources for hydrogen to be introduced into the implant during its manufacture and service (residual hydrogen in the ingot, hydrogen due to the forging operations, sterilization procedures, fluid in the joint cavity). Moreover, literature data show the relationship between the state of stresses and the change of protective properties of anodic layer due to the absorption of hydrogen in the deformed surface layer covering the biomaterial. The effect of stress on the rate of cracking due to hydrogen absorption in surface layer of the Ti6Al4V ELI alloy, which leads at the beginning to alloy softening and then to hydrogen embrittlement, has been described by Zielinski i.e [1,2]. According to Barnoush i.e [3] hydrogen atoms stimulate dislocations. Vignal [4] indicated advantageous effect of compressive stresses and negative influence of surface tensile stresses with higher number of vacancies, caused by hydrogen, on properties of 316 SS. The risk of stress corrosion cracking is very high in zones of max tensile stresses in high strength steels [5], which are very susceptible to hydrogen uptake. Stresses in material decrease values of pH inside cracks and increase local hydrogen pressure, which break the metal [5,6]. Hydrogen may absorb on the surface due to electrochemical processes [5,7]. Three conditions must usually exist simultaneously for hydriding to occur: 1) the pH of the solution is less than 3 or greater than 12; 2) impressed potentials are more negative than  $-0.70V$ , or 3) the metal surface must be damaged [7]. Within the range pH 3 to 12, the oxide film on titanium is stable and presents a barrier to penetration by hydrogen. A more serious situation exists when cathodically or galvanically induced currents generate nascent hydrogen directly on the surface of titanium. Impressed currents involving cathodic potentials more negative than  $-0.7V$  in near neutral media can result in hydrogen pickup in long-term exposures. The most relevant to the conditions of material considered in this work is deformation of surface layer. There is some evidence that severe tensile stresses and breakdown of the oxide may promote hydriding at low potentials [7-9]. Mechanical disruption of the film facilitates access of available hydrogen to the underlying titanium metal at any pH level. Kim i.e [8] indicated evident relationship between generation of stresses in anodic layer on titanium and absorption/desorption of hydrogen. The shift of potential toward cathodic direction within  $-0.2$  to  $-0.75 V$ , generates compressive stresses in anodic film due to hydrogen absorption, followed by the compositional change of anodic oxide film from  $TiO_2$  to  $TiO_{2-x}(OH)_x$  and the corresponding volume

składu z  $\text{TiO}_2$  do  $\text{TiO}_{2-x}(\text{OH})_x$  wywołanej reakcją wchłaniania wodoru. I odwrotnie, przy zmianie naprężenia następowała zmiana wartości potencjału, odnoszona do odwrotnej przemiany:  $\text{TiO}_{2-x}(\text{OH})_x = \text{TiO}_2 + x\text{H}_{\text{aq}}^+ + x\text{e}^-$ . Udowodniono, że największe naprężenia w czasie absorpcji/desorpcji wodoru znajdują się w anodowej warstwie tlenku. Wyniki badań przedstawione przez Xie i in. [9] wykazały bardzo korzystny wpływ wody i plazmowej obróbki wodorowej na poprawę bioaktywności powierzchni w wyniku implantacji wodoru w pobliżu uszkodzeń. Po inkubacji w SBF zaobserwowano wytrącenia zarówno kości, jak i hydroksyapatytu. Celem pracy jest analiza możliwych zagrożeń związanych z absorpcją wodoru w wyniku aktywacji mechanicznej implantowego stopu Ti6Al4V wywołanej gięciem - w strefach występowania maksymalnych naprężeń rozciągających (I) oraz ściskających (II) - po zanurzeniu w sztucznym płynie fizjologicznym (SBF) [10].

## Materiały i metody

Próbki wykonane z implantowego stopu Ti6Al4V (o długości 40 mm i średnicy 6 mm) anodowano w kwasie fosforowym wg [11]. Następnie odkształcano plastycznie (o kąty  $10^\circ$ ,  $20^\circ$  i  $30^\circ$ ) z zachowaniem analogii do śródoperacyjnej procedury kształtowania elementów prętowych. Do pomiarów eksponowano  $0,3 \text{ cm}^2$  powierzchni próbek w strefie działania maksymalnych naprężeń rozciągających (I) oraz dla kąta gięcia  $20^\circ$  dodatkowo badaniom poddano strefę o działaniu maksymalnych naprężeń ściskających (II). Stan naprężeń w odkształconym pod różnymi kątami przecię oceniano w oparciu o metodę elementów skończonych MES, natomiast jakość stereometryczną warstwy wierzchniej analizowano w oparciu o pomiary chropowatości (2D i 3D) i obserwacje mikroskopowe z wykorzystaniem odpowiednio profilografometru PGM-1C i kamery AVT-HORN. Pomiary oraz testy elektrochemiczne w układzie trójelektrodowym, z nasyconą elektrodą kalomelową (NEK) i platynową elektrodą pomocniczą ( $E_{\text{kor}}$ , wykresy Bode w zakresie częstotliwości  $10^5 \text{ Hz} \pm 0,18 \text{ Hz}$ ) przeprowadzone niezwłocznie po zanurzeniu w roztworze SBF wg [10] ( $\text{pH}=7,4$ ,  $25^\circ\text{C}$ ), posłużyły do oceny stopnia elektrochemiczno-mechanicznych zmian powierzchniowych w badanym stopie.



**RYS.1.** Wygląd powierzchni po zgięciu (kąąt  $20^\circ$ ): a) strefa rozciągana (I) i b) strefa ściskana (II) [12]

**FIG.1.** Surface appearance after bending (angle  $20^\circ$ ): a) tensile stress zone (I) and b) compressive stress zone (II) [12]

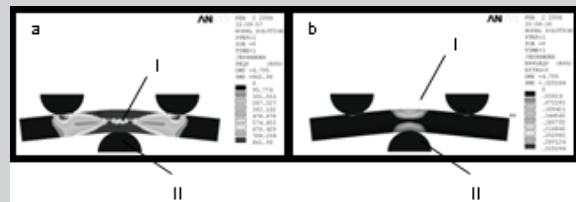
expansion. Change of the layer strain causes the change of potential and generates the reverse reaction  $\text{TiO}_{2-x}(\text{OH})_x = \text{TiO}_2 + x\text{H}_{\text{aq}}^+ + x\text{e}^-$ . The authors evidenced that most of stresses generated during the hydrogen absorption/desorption reside in the anodic oxide film. Very recent work by Xie *et al.* [9] revealed very advantageous effect of water and hydrogen plasma treatment of titanium, which introduces near-surface damages that trap hydrogen implanted in the subsequent step to improve the surface bioactivity. After incubation in SBF bone-like hydroxyapatite was found to precipitate on samples and human osteoblast cells exhibited good adhesion and growth. The aim of the work is to evaluate the consequences of possible hydrogen absorption in the max tensile stress zones of mechanically activated by bending samples of the anodized Ti6Al4V ELI alloy after immersion in simulated body fluid (SBF) [10].

## Materials and method

Anodic oxide films on were formed the Ti6Al4V ELI alloy rods (40 mm long, diam. 6 mm) used as the working electrodes at 60 V according to [11] in  $0,5 \text{ M H}_3\text{PO}_4$  solution at room temperature. Plastic deformation (bending at  $10^\circ$ ,  $20^\circ$  and  $30^\circ$  angles) of anodized Ti6Al4V ELI alloy was performed according to the typical pre-operative procedure of spinal rods. An area of approximately  $0,3 \text{ cm}^2$  of two zones: the max tensile (I) and the max compressive stress (II) of the alloy surface was left uncovered for tests. The stress and deformation of the Ti6Al4V ELI alloy rod after the plastic bending was characterized by FEM analysis. The stereometry of surface layer was evaluated by roughness 2D and 3D measurements and microscopy observations with profilograph PGM-1C and camera (AVT-HORN), respectively. The above results together with the electrochemical measurements ( $E_{\text{cor}}$ , impedance analysis), carried out after immersion in SBF fluid ( $\text{pH}=7,4$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) were used to evaluate in vitro the electrochemical-mechanical characteristics of surface layer and the possible hydrogen uptake by bent samples after implantation.

## Results

Due to bending the changes of surface properties were observed (FIGs. 1 and 2), characterized by the increased parameters of microhardness, the concentration of stresses [12] and microcracks. After immersing in SBF the decrease of corrosion potential was noticed (FIG.3) and corresponding changes of impedance characteristics observed (Fig.4). Not-anodized and not-deformed specimens acquire the lowest corrosion potentials  $E_{\text{cor}} \approx -270 \text{ mV}$  (SCE) in SBF. In case of anodized and bent samples corrosion potentials



**RYS.2.** Stan naprężeń i odkształceń w przecię ze stopu Ti6Al4V (gięcie pod kątem  $20^\circ$ ), wg Von Misesa: a) naprężenia zredukowane, b) odkształcenia plastyczne [12].

**FIG.2.** Stress and strain distribution in rod made of Ti6Al4V (bending angle  $20^\circ$ ), Von Mises: a) reduced stress, b) plastic deformation [12].

Gięcie wywołało zmiany powierzchniowe na próbkach (RYS.1 i 2), charakteryzowane zwiększającymi się w miarę wzrostu kąta wartościami parametrów chropowatości, występowaniem mikropęknięć oraz koncentracją naprężeń [12].

Po zanurzeniu próbek w SBF zanotowano niekorzystne spadki potencjałów korozyjnych  $E_{kor}$  (RYS.3) oraz zmiany charakterystyk impedancyjnych związane ze stopniem odkształcenia plastycznego (RYS.4). Próbki nie anodowane i nie odkształcone przyjmowały najniższe wartości  $E_{kor} \approx -270\text{mV}$  (NEK). Naruszenie warstwy wierzchniej w wyniku gięcia przejawiało się spadkiem potencjałów korozyjnych: od 570mV (NEK) dla anodowanej próbki bez gięcia do 419÷280mV w miejscach występowania naprężeń rozciągających. Przy czym obszary rozciągane (I) miały niższe wartości  $E_{kor}$  w porównaniu do stref ściskanych (II).

Na diagramach Bode – RYS.4 miejsce struktury dwupoziomowej (szczelna warstwa anodowa) obserwowanej dla powierzchni nie odkształcanej, zajęła jednopoziomowa warstwa porowata (jak dla próbki bez warstwy anodowej), charakteryzowana również za pomocą wielkości elektrycznych o gorszych wartościach, świadczących o przerwaniu warstwy tlenkowej i wystąpieniu mikropęknięć w rejonie odkształcenia. Charakterystyczne jest również obniżenie na krzywych kąta  $\theta$  związane ze wzrostem gięcia przy najwyższych częstotliwościach badanego zakresu.

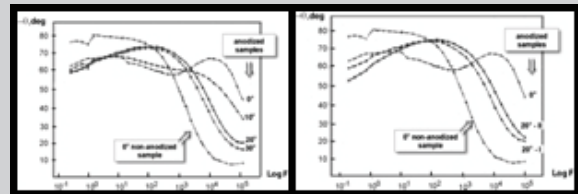
## Podsumowanie i wnioski

Rezultaty badań dowodzą o zróżnicowaniu własności powierzchni na implantowym stopie tytanu Ti6Al4V, który został poddany gięciu, w zależności od rodzaju panującego naprężenia (ściskające/rozciągające). Wyniki wskazują, że najmniejbezpiecznym obszarem powierzchni pod względem możliwości generowania wodoru w wyniku naruszenia stanu warstwy anodowej, jest strefa występowania maksymalnych naprężeń rozciągających. W rejonie tym zanotowano największą koncentrację naprężeń oraz największy lokalny wzrost chropowatości ze zmianą charakterystyki i wystąpieniem mikropęknięć, a tym samym zwiększeniem powierzchni czynnej pod względem elektrochemicznym. Jednak zakres zmian potencjałów korozyjnych, które w wyniku gięcia obniżyły się maksymalnie do wartości od +280 mV dla próbek giętych pod największym kątem wykluczają ryzyko wystąpienia w warstwie anodowej koncentracji zaabsorbowanego wodoru z powodu obniżenia  $E_{kor}$ .

Gięcie elementów prętowych do maksymalnych wartości kątów wynikających z narzędzia chirurgicznego (30°) nie niesie za sobą niebezpieczeństwa wystąpienia niszczenia wodorowego implantowych stopów tytanu z ochronną warstwą. Przeciwnie, pojawiające się w warstwie anodowej w wyniku absorpcji wodoru naprężenia ściskające eliminują negatywne skutki zginania i polepszają bioaktywność [14].

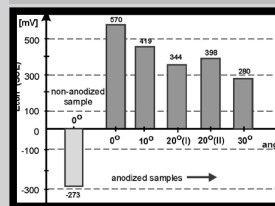
## Podziękowanie

Praca naukowa finansowana przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego latami 2006-2007 jako projekt badawczy (nr 0484/T02/2006/30)



RYS.4. Diagramy Bode'a  $-\theta = f(\log F)$  dla próbek ze stopu Ti6Al4V po zanurzeniu w SBF, nie odkształconych i odkształconych przez gięcie: a) w strefie (I), b) w strefie (I) i (II) dla kąta gięcia 20°

FIG.4. Bode diagrams  $-\theta = f(\log F)$  for samples of Ti6Al4V alloy in SBF, non-deformed and deformed by bending: a) for (I) zone and b) for (I) and (II) zones (angle 20°)



RYS.3. Potencjał korozyjny  $E_{kor}$  dla próbek ze stopu Ti6Al4V po zanurzeniu w SBF.

FIG.3.  $E_{cor}$  values for samples of Ti6Al4V alloy after immersion in SBF.

fall down from 570mV (SCE) specimen to the potentials ranging from 419 to 280mV (SCE) for the tensile zones on bent specimens. The tensile zones of the specimens show the lower values of  $E_{cor}$  in comparison to the corresponding values in the compressive zones.

It can be seen from the Bode's diagrammes (FIG.4) that two-layer structure of barrier film of not bent specimen is replaced by one-layer porous film on bent specimens, characterised also by worse parameters of impedance analysis. The characteristic feature of that layer are also much lower values of  $\theta$  angles at the highest frequencies.

## Conclusion

Results of the work confirm that areas of different mechanical and electrochemical properties, which are dependent on the kind of stresses (tensile/compressive), are formed on the surface of the Ti6Al4V ELI alloy. The most deleterious effect of bending was observed in the zone (I) of the largest tensile stresses and deformations, which were also the lowest microhardness and corrosion potential regions of the specimens. However, the corrosion potential values never fall below +280 mV, which excludes the possibility to generate cathodically or galvanically induced. Thus, pre-bending of the anodized Ti6Al4V ELI alloy specimens up to 30° (max bending angle of the surgical tool) do not bring the risk of hydrogen absorption. On contrary, the compressive stress generated by the increase of volume due to absorption of hydrogen in the anodic layer eliminates negative features of bending and improves bioactivity [14].

## Acknowledgements

The authors thank the Polish Ministry of Science and Higher Education for the financial support of this work (0484/T02/2006/30).



## Piśmiennictwo

- [1]. A. Zieliński: Niszczenie wodorowe metali nieżelaznych i ich stopów. Gdańsk 1999.
- [2]. N.R. Moody, W.W. Garberich, Mat.Trans.13A (1982) 1055-1061.
- [3]. A. Barnoush, H. Vehoff, Scripta Materialia 55 (2006) 195-198.
- [4]. V. Vignal, C. Valot, R. Oltra, M.Verneau, L. Coudreuse, Corrosion Science 44 (2002), 1477-1496.
- [5]. J.Błaszkiwicz, M. Kamiński, Podstawy korozji materiałów. W-wa 1997.
- [6]. H. Bala, Korozja materiałów-teoria i praktyka. Inżynieria materiałowa nr 5, Częstochowa 2002 r.
- [7]. <http://www.timet.com/cor-p22.htm>

## References

- [8]. J-Do Kim, Su-II Pyun, M. Seo, Electrochimica Acta, Vol. 48 (2003) 1123-1130.
- [9]. Y. Xie, X Liu, A.Huang, C. Ding, PK Chu, Biomaterials, 26 (31) 2005, 6129-35
- [10]. T. Kokubo, H. Takadama, Biomaterials 27 (2006), 2907-2915.
- [11]. E. Krasicka-Cydzik, PL Patent No. 324134, Pol. Ziel., 2002.
- [12]. A. Kierzkowska, M. Malinowski, E. Krasicka-Cydzik; J. Achievements in Mat.and Manuf. Eng., Vol. 17 (2006) 89-92.
- [13]. A. Kierzkowska, E. Krasicka-Cydzik, M. Jenek; Engineering of Biomaterials, 47-53 (2005) 146-148.
- [14]. A. Kierzkowska, E. Krasicka-Cydzik, this journal, submitted.

## ODPORNOŚĆ RADIACYJNA AROMATYCZNYCH POLIURETANÓW PRZEZNACZONYCH DO ZASTOSOWAŃ MEDYCZNYCH

EWA KORNACKA\*, JANUSZ KOZAKIEWICZ\*\*,  
GRAŻYNA PRZYBYTNIK\*

\*INSTYTUT CHEMII I TECHNIKI JĄDROWEJ,  
UL. DORODNA 16, 03-195 WARSZAWA, POLAND

\*\*INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ,  
UL. RYDYGIERA 8, 01-793 WARSZAW, POLAND  
E-MAIL: PRZYBYT@ICHTJ.WAW.PL

### Streszczenie

Metodą spektroskopii EPR zbadano wpływ promieniowania gamma na poli(siloksanouretan) zbudowany z giętnych segmentów oligodimetylosiloksanowych i sztywnych aromatycznych segmentów uretanowych. Stwierdzono, że wszystkie rodniki indukowane promieniowaniem jonizującym ulegają w obecności tlenu konwersji do rodników nadtlenkowych, będących prekursorami wielu grup funkcyjnych zawierających tlen. Proces przebiega w zakresie temperatur odpowiadających przejściu szklistemu domen siloksanowych t.j. powyżej 150 K. Utlenianie zapobiega sieciowaniu zachodzącemu pomiędzy rodnikami z centrum zlokalizowanym na atomach węgla, natomiast inicjuje tworzenie nowych grup polarnych i mostków tlenowych pomiędzy łańcuchami. Zatem obróbka radiacyjna znacząco modyfikuje charakter poliuretanu, nawet wtedy jeśli jeden z jego segmentów (aromatyczne pierścienie segmentów uretanowych) wykazują wyjątkowo dużą odporność na promieniowanie jonizujące.

[Inżynieria Biomateriałów, 58-60,(2006),143-145]

### Wstęp

Poliuretany o budowie segmentowej są w ostatnim okresie celem intensywnych badań ze względu na ich rosnące z każdym rokiem zastosowanie w medycynie [np.1,2]. Elastomery te charakteryzuje wysoka biokompatybilność i dobre właściwości mechaniczne. Jednym z interesujących przykładów takich materiałów są poliuretany zawierające giętkie segmenty siloksanowe, które wpływają na poprawę

## RADIATION RESISTANCE OF AROMATIC POLYURETHANES FOR MEDICAL APPLICATIONS

EWA KORNACKA\*, JANUSZ KOZAKIEWICZ\*\*,  
GRAŻYNA PRZYBYTNIK\*

\*INSTITUTE OF NUCLEAR CHEMISTRY AND TECHNOLOGY,  
UL. DORODNA 16, 03-195 WARSZAWA, POLAND

\*\*INDUSTRIAL CHEMISTRY RESEARCH INSTITUTE,  
UL. RYDYGIERA 8, 01-793 WARSZAW, POLAND  
E-MAIL: PRZYBYT@ICHTJ.WAW.PL

### Abstract

The influence of gamma-rays on poly(siloxane-urethane) constructed from the soft phase of polydimethylsiloxane chains and hard aromatic urethane segments, was studied by EPR method under cryogenic conditions. It was found that all radicals induced by irradiation convert to peroxy radical, precursor of many groups containing oxygen. The process starts in the range of temperature corresponding to glass transition of the siloxane domains, i.e. above 150 K. Oxidation inhibits cross-linking between carbon-centred radicals and initiates both formation of additional polar groups and oxygen bridges between chains. Thus radiation treatment considerably modifies character of polyurethane even if one of its segment, i.e. aromatic rings of urethane, is extremely resistant towards irradiation.

[Engineering of Biomaterials, 58-60,(2006),143-145]

### Introduction

Recently segmented polyurethanes have been studied extensively due to their fast growth in biomedical applications [e.g.1,2]. These elastomers are characterized by biocompatibility and excellent mechanical properties. One of the interesting example of such materials are polyurethanes containing siloxane soft segments that provide hydrolytic stability, elasticity and chemical inertness. However, last studies revealed that aliphatic poly(siloxaneurethanes) are relatively susceptible to ionising radiation [3]. As before using many medical devices, implants and scaffolds applied in tissue engineering are radiation sterilized with a dose of about 25 kGy thus the free radical processes initiated by irradiation have to be analysed and elucidated before ap-