

chanicznych w porównaniu z materiałem niemodyfikowanym. Dalsze badania powinny być przeprowadzone w celu optymalizacji właściwości tribologicznych tego kompozytu.

Metalurgia proszków oferuje interesujące rozwiązania technologiczne w zakresie otrzymywania nowych materiałów implantacyjnych. Kontrolowana porowatość oraz możliwość konstruowania praktycznie dowolnych tworzyw kompozytowych, stanowią podstawowe atuty tej techniki wytwarzania, ważne również w kontekście wymogów biofunkcjonalności, stawianych implantom dokostnym.

Podziękowania

Praca finansowana w ramach projektu KBN nr PBZ-082/T08/2002. Autorzy pragną wyrazić wdzięczność studentowi Wydziału Mechanicznego Politechniki Białostockiej, panu Bogdanowi Dąbrowskiemu za udział w realizacji badań.

Piśmiennictwo

- [1] Balcerowiak W., Otwinowski J., Pawelec A.: Analiza przyczyn przedwczesnego zużycia polietylenowych panewek endoprotezy stawu biodrowego. *Inżynieria Biomateriałów*, 9, (2000), s.14-17.
- [2] Gierzyńska-Dolna M.: Problemy tribologiczne w endoprotezoplastyce, *Inżynieria biomateriałów*, 1, (1997).
- [3] Gierzyńska-Dolna M., Krzesiński G., Lacki P., Adamus J.: Aspekty materiałowe i tribologiczne doboru materiałów na endoprotezy stawu biodrowego, *Materiały I Sympozjum IOiP, Białystok 1997*, s. 81-87.

WPLÝW EFEKTU GIĘCIA NA ZACHOWANIE STOPU TYTANU Ti6Al4V W BADANIACH IN VITRO

ELŻBIETA KRASICKA-CYDZIK, AGNIESZKA KIERZKOWSKA

UNIwersytet ZIELONOGÓRSKI,
UL. PODGÓRNA 50, 65-246 ZIELONA GÓRA
[Inżynieria Biomateriałów, 38-43, (2004), 53-56]

Wstęp

Mechaniczne odkształcenie materiału wywołuje zmiany w elektrochemicznym zachowaniu warstw powierzchniowych na implantach metalowych, powodując zmiany podatności tych materiałów na korozję lokalną. Naprężenia ściskające zmniejszają podatność [1, 2], podczas gdy naprężenia rozciągające [3] zwiększają podatność odpornej na korozję stali austenitycznej do pęknięcia naprężeniowego i korozji wżerowej. Skład chemiczny warstw pasywnych zależy od rodzaju (ściskanie lub rozciąganie) i poziomu naprężenia [4]. Okazuje się również, że niski poziom naprężenia może doprowadzić, w pewnych elektrochemicznych warunkach, do wzrostu zdolności pasywowanej warstwy do ochrony podłoża przed korozją. Szereg czynników, obejmujących strukturę, rozkład dyslokacji i właściwości warstwy pasywnej może posłużyć do wyjaśnienia zmian zachodzących we właściwościach elektrochemicznych warstw. Wiedza o mechanizmach i zachowaniu anodowanych ma-

the optimal tribological parameters.

Powder metallurgy offers interesting technological solutions in the range of new implant materials acquiring. The controlled porosity and the possibility of constructing practically any new composite materials determine the basic advantages of this manufacturing technique, also important in the context of biofunctionality demands put to bone implants.

Acknowledgements

The work was supported by the State Committee of Scientific Research No PBZ-082/T08/2002. Authors wish to express appreciation to Bogdan Dąbrowski, a student of the Białystok Technical University for his participation in researches.

References

- [4] Grądzka-Dahlke M., Dąbrowski J.R.: Ocena wpływu dodatków modyfikujących na właściwości tribologiczne kompozytu na bazie żelaza, *Inżynieria Biomateriałów*, nr 30-33 (2003), s. 41-43.
- [5] Dąbrowski J.R., Oksiuta Z.: Porowaty materiał implantacyjny z proszku stopu typu Vitalium, *Inżynieria Materiałowa*, 4, (2000) s. 174-179.
- [6] Smithells C.J.: *Metals Reference Book*, BUTTERWORTHS, London & Boston 1976.

THE EFFECT OF BENDING ON THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF Ti6Al4V ALLOY IN VITRO

ELŻBIETA KRASICKA-CYDZIK, AGNIESZKA KIERZKOWSKA
UNIVERSITY OF ZIELONA GÓRA,

UL. PODGÓRNA 50, 65-246 ZIELONA GÓRA
[Engineering of Biomaterials, 38-43, (2004), 53-56]

Introduction

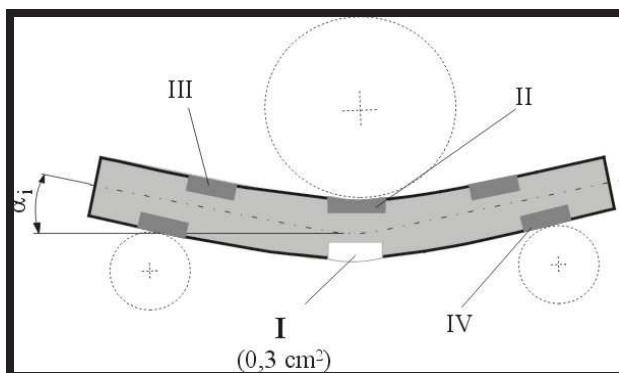
Mechanical deformation induces changes in the electrochemical behaviour of surface layer on implant metals, which may change the local corrosion susceptibility of these materials. Compressive stresses improve [1, 2], whereas tensile stresses worsen [3] the stress corrosion cracking and pitting resistance of austenitic SS. The composition of passive films formed depends on the nature (compression or tension) and level of stresses [4]. Several assumptions, including structure, distribution of dislocations and properties of the passive film, may be proposed to explain changes in the electrochemical properties of surface layer. Knowledge of these mechanisms is of a great importance in order to define electromechanical parameters leading to the best performance of bio-metals in vivo. Only a few workers [5, 6] have attempted to analyze the effects of a mechanical deformation on the behaviour of anodic passive films on titanium alloys in Ringer's solution. In the present paper, the influence of bending, which is applied in

teriałów w badaniach in vitro jest istotna do zdefiniowania elektrochemicznych parametrów, prowadzących do uzyskania najbezpieczniejszych bio-wyrobów.

Niewielu autorów [5, 6] analizowało skutki mechanicznej deformacji na zachowanie anodowych warstw pasywnych stopów tytanu w roztworze Ringera. W pracy przedstawiono badania wpływu trwałych odkształceń plastycznych, które bardzo często mają miejsce w chirurgicznych procedurach operacyjnych, na zachowanie i własności warstw stopu Ti6Al4V w roztworze Ringera.

Badania

Gięcie oraz badania elektrochemiczne były prowadzone na stopie tytanu Ti6Al4V (skład chemiczny: C: 0,08 wt.%, O: 0,2, H: 0,015, V: 3,95, Al: 6,20, pozostałe pierwiastki



RYS. 1. Strefy zmian powierzchniowych wynikających z gięcia pręta: I - max. rozciągania (wyeksponowana do badań), II - max. ściskania i zgniotu, III - ściskania, IV - rozciągania i zgniotu. FIG. 1. Zones of surface changes due to bending: I-max tensile (exposed to electrolyte), II-max compressive and cold working, III-compressive, IV-tensile and cold working stresses.

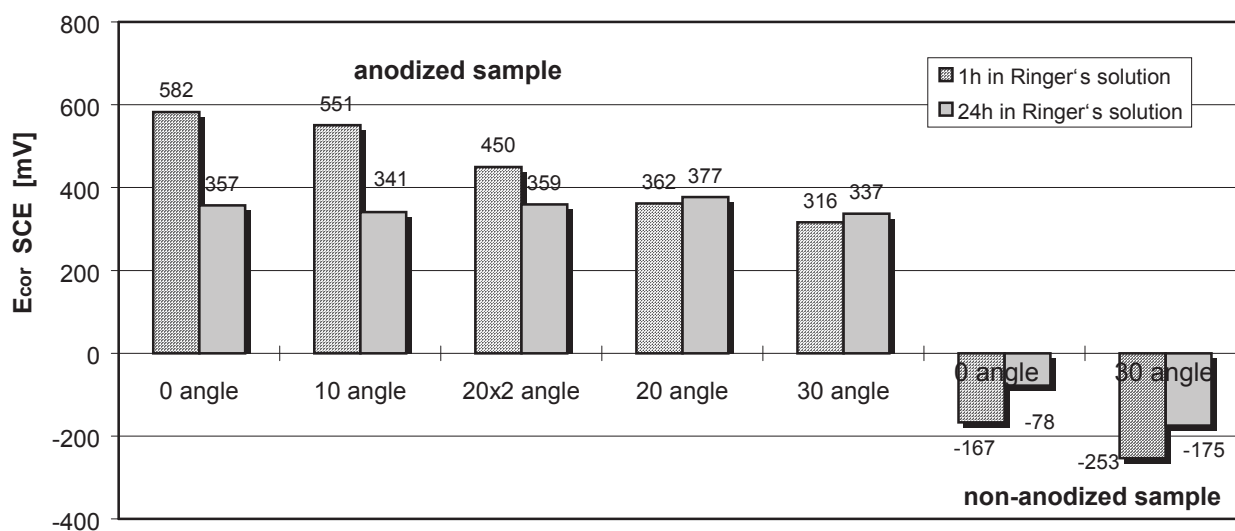
many surgical procedures, on the behaviour and properties of anodic layers on Ti6Al4V alloy in Ringer's solution is investigated.

Experimental

Bending and electrochemical experiments were performed on the Ti6Al4V alloy (chemical composition: C: 0,08 wt.%, O: 0,2, H: 0,015, V: 3,95, Al: 6,20, other elements 0,3, Ti: balance) specimens of 6 mm diameter, 40 mm long with a circular cross-section. Samples were mechanically polished by using emery papers and anodized according to [8]. The anodic film on chemically pretreated samples was formed by applying 60 V dc for 900 s vs. titanium cathode in 0.5 M H_3PO_4 solution. Bending was performed (with angles of 10°, 20°, 30° and twice 20°) according to PN-EN -ISO 7438-2002 in analogy to surgical procedures. Specimens were coated with a lacquer and only the upper area (I) of an area 0.3 cm² was exposed to Ringer's solution (FIG. 1). An ATLAS 9831 electrochemical interface was used to perform potentiodynamic and impedance measurements of samples immersed in Ringer's solution pH7,2. The counter-electrode was a platinum plate and the reference electrode was a saturated calomel electrode (SCE). Electrochemical impedance measurements (EIS) were performed after 1 h, 24 h and 37 days h at 105,0,18 Hz, whereas the potentiodynamic scan of 3 mVs⁻¹ was applied in the anodic direction up to 5.5 V (SCE). Roughness measurements (PN-EN ISO 4287) and SEM observations were carried out with profilograph ME 10 Zeiss Jena and scanning microscope JSM 5600 with ESD facilities, respectively. All the experiments were performed at least twice, in order to verify the reproducibility of the results.

Results

The increase of bending angle influences the roughness parameters, for instance Rz increases from 1.12 mm for angle 0° to 1.28 mm for angle 10° and 1.55 mm for 20°. The



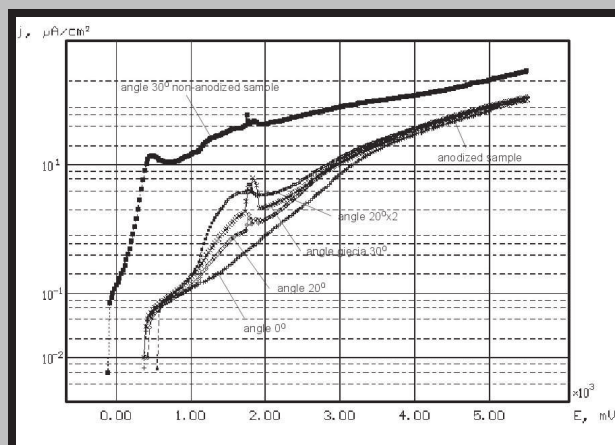
RYS. 2. Potencjał korozyjny Ekor próbek stopu Ti6Al4V po 1 godzinnym i 24 godzinnym przebywaniu w roztworze Ringera. FIG. 2. Corrosion potential Ecorr values for the samples of Ti6Al4V alloy after 1h and 24 h of immersion in Ringer's solution.

0,3, Ti: reszta) o przekroju kołowym o 6 mm i długości 40 mm. Próbki polerowano mechanicznie, a następnie anodowano według [7]. Warstwę anodową formowano w 0,5 M roztworze H_3PO_4 przy napięciu 60 V, w czasie 900 s. Gięcie (o kąty 10° , 20° , 30° i $2 \times 20^\circ$) wykonano wg PN-EN ISO 7438-2002 z zachowaniem analogii do sposobu kształtowania prętów podczas operacji chirurgicznych. Próbki pokrywano lakierem w celu wyeksponowania do roztworu Ringera tylko strefy I o powierzchni $0,3 \text{ cm}^2$ (RYS.1). Badania potencjodynamiczne i impedancyjne na próbkach zanurzonych w roztworze Ringera (pH7,2) przeprowadzono z wykorzystaniem zestawu ATLAS 9831 z platynową elektrodą pomocniczą i nasyconą elektrodą kalomelową (NEK) jako elektrodą odniesienia. Elektrochemiczne pomiary impedancyjne (EIS) były wykonane po 1h, 24 h i 37 dniach, przy częstotliwości w zakresie od 105 Hz do 0,18 Hz. Polaryzację prowadzono w kierunku anodowym do potencjału 5,5 V (NEK), przy szybkości skaningu 3 mVs^{-1} . Pomiary chropowatości wg PN-EN ISO 4287 oraz analizę mikroskopową (SEM i EDS) wykonano przy użyciu odpowiednio: profilografometru ME10 firmy Carl Zeiss Jena oraz mikroskopu skaningowego JSM 5600 z przystawką do mikroanalizy. Wszystkie eksperymenty przeprowadzono dwukrotnie, w celu sprawdzenia powtarzalności wyników.

Wyniki

Zwiększanie kąta gięcia wpływa na podwyższanie parametrów chropowatości, na przykład $Rz=1,12 \mu\text{m}$ dla kąta 0° , $Rz=1,28 \mu\text{m}$ dla kąta 10° i $1,55 \mu\text{m}$ dla kąta 20° .

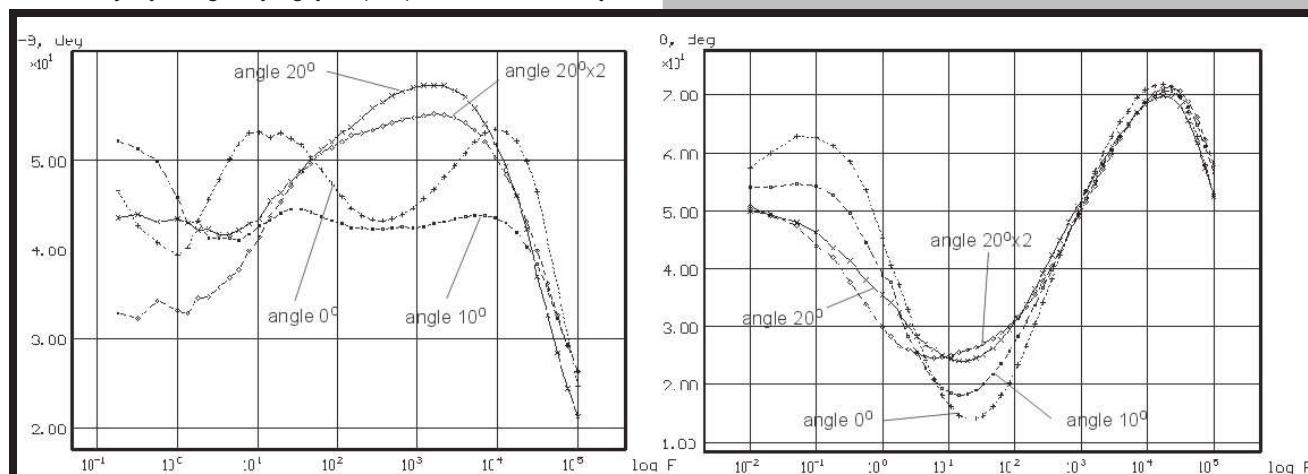
Pomiary potencjałów korozyjnych E_{kor} (RYS.2), badania potencjodynamiczne (RYS.3) i impedancyjne (Rys.4) były wykonane na próbkach anodowanych i nie anodowanych, giętych i nie zginanych, zginanych jednokrotnie i dwukrotnie przeginanych. Wyznaczenie wartości potencjałów korozji E_{kor} i krzywych polaryzacyjnych dla próbek anodowanych i nie anodowanych miało na celu określenie zachowania próbek w zakresie pasywności. Próbka nie anodowana (RYS. 2) charakteryzowała się niskim E_{kor} @ -100 mV (NEK) oraz występowaniem pików zakresu przejściowego ($\sim 400 \text{ mV}$ NEK), związanego z jej utlenianiem. Wartości E_{kor} po 1h od zanurzenia w roztworze Ringera dla próbek anodowanych uzależnione były od kąta gięcia, podczas gdy po 24h wartości E_{kor} wyrównywały się i mieściły w zakresie od 340 mV dla największego kąta gięcia (30°) do 370 mV dla kąta



RYS. 3. Anodowe krzywe polaryzacyjne dla próbek anodowanych i nie anodowanych, w stanie nieodkształconym oraz po odkształceniu przez gięcie.

FIG. 3. Anodic polarization curves for anodized and non-anodized Ti6Al4V samples, non-deformed and deformed by bending.

OCP immersion (FIG.2), potentiodynamic (FIG. 3) and EIS measurements (FIG.4) were performed on specimens anodized and non-anodized, non deformed and deformed by bending. The corrosion potential values E_{cor} and potentiodynamic curve were determined on the anodized specimens at a scanning rate of $0,3 \text{ mVs}^{-1}$ in order to determine the potential range corresponding to the passivity and to test their behaviour in this range. Non-anodized sample (Fig. 2) characterised by low E_{cor} @ -100 mV SCE and the active-passive transition peak at $\sim 400 \text{ mV}$ SCE, which indicates the sample oxidation. 1 hour after immersion in Ringer's solution the anodized specimens adopt corrosion potential values E_{cor} , dependent on bending angle, whereas after 24 hours they reach E_{cor} ranging from $+340 \text{ mV}$ for the highest angle (30°) to 370 mV (SCE) for the angle 20° and twice bent specimens. The lower values of corrosion potential as the bending angle increases, prove the breaking of anodic layer, and the presence of microcracks of the alloy. During immersion in Ringer's solution the samples reach the same level of corrosion potential values, which



RYS. 4. Diagramy Bode'a $-Z'' = f(\log F)$ dla anodowanych próbek stopu Ti6Al4V, nieodkształconych i odkształconych plastycznie: a) po jednym dniu, b) po 37 dniach w roztworze Ringera.

FIG. 4. Bode diagrams $-Z'' = f(\log F)$ for anodized samples of Ti6Al4V alloy deformed and non-deformed by bending: a) after 1 and b) 37 days of immersion in Ringer's solution.

20° i podwójnie giętej próbki. Niższe wartości potencjału korozyjnego próbek w miarę zwiększania kąta gięcia, świadczą o naruszeniu spójności anodowej warstwy wierzchniej, odkryciu podłoża, ale także o wystąpieniu mikropęknięć. W trakcie przechowywania próbek w roztworze Ringera dochodzi do wyrównywania E_{kor} , co wskazuje na proces pokrywania powierzchni próbek warstwą substancji jednorodnych chemicznie. Wyższe wartości E_{kor} wskazywane przez próbki gięte po zanurzeniu mogą sugerować korzystne oddziaływanie zniekształconej warstwy wierzchniej na proces pokrywania powierzchni próbki składnikami roztworu Ringera. Jak pokazano na rys. 3, wszystkie próbki wykazują stan pasywny w całym zakresie zastosowanego potencjału - od 400 mV do 5,5 V NEK. Przy większych odkształceniach krzywe polaryzacyjne charakteryzują się wyższymi gęstościami prądów pasywnych oraz występowaniem pików świadczących o wydzielaniu tlenu (przy 1,8 V NEK) [8]. Analiza diagramów Bode'a (RYS. 4) wskazuje na zmiany zachodzące w warstwie w skutek odkształceń związanych z gięciem. Dla mniejszych kątów gięcia 10° otrzymano wykresy Bode'a z dwiema stałymi czasowymi (dwupoziomowa struktura warstwy) (RYS.4a), natomiast dla wyższych kątów (20° i 2 × 20°) krzywe z jedną stałą czasową. Jednakże po 37 dniach przechowywania w roztworze Ringera, wszystkie próbki wykazują tę samą charakterystykę (RYS.4b).

Wnioski

Rezultaty badań dowodzą, że odkształcenie przez zginanie prowadzi do podwyższenia chropowatości i gęstości prądu pasywnego, obniżenia potencjału korozyjnego oraz zmiany charakterystycznej dwu-poziomowej struktury warstwy na powierzchni anodowanego stopu Ti6Al4V. Zmiany towarzyszące odkształceniom przy kącie zginania 10° świadczą o występowaniu mikropęknięć i przerwaniu ciągłości warstwy anodowej, co pierwotnie powoduje pogorszenie właściwości ochronnych warstw. W trakcie przechowywania w roztworze Ringera anodowane próbki stopu Ti6Al4V odzyskują dwu-poziomą strukturę i wykazują dużą oporność warstw powierzchniowych w wyniku wydzielania hydroksyapatytu, co potwierdzono w obserwacjach SEM i analizie EDS. Wstępne wyniki badań wskazują, że plastyczne odkształcenia wywołane gięciem wywierają korzystny wpływ na proces wydzielania hydroksyapatytu na anodowanych w roztworze H_3PO_4 próbkach stopu Ti6Al4V.

suggest the covering of the samples surface with the homogeneous chemical layer. The higher values of corrosion potential observed after immersion in Ringer's solution may suggest the advantageous effect of the deformation on the process of deposition of electrolyte components on the surface of the material. As shown in FIG. 3, in Ringer's solution the passive region lies from about +400 mV NEK in the whole applied potential range. At higher deformations the polarization curves are characterized by higher passive densities currents and peaks linked to oxygen evolution at 1.8 V SCE [8].

As can be seen in FIG.4a curves of Bode diagram change due to mechanical deformation. Two time constant curves obtained for bending angles 10° change into curves with one time constant for bigger angles, 20° and 2 × 20°. However, after 37 days in Ringer solution all samples show the same impedance characteristics (FIG. 4b).

Conclusions

The results indicate, that mechanical deformation (bending) leads to the increase of roughness parameters and passive current density, the decrease of corrosion potential and to a change of the characteristic two layered structure of anodic film on Ti6Al4V alloy. The phenomena accompanying the deformation at the bending angle 10° confirm the presence of microcracks and the breaking of anodic layer, which initially worsen the protective properties of surface layer. However, in Ringer's solution the surface layers of Ti6Al4V alloy samples regain the two-layer structure and show the high corrosion resistance as result of hydroxyapatite deposition, confirmed by SEM and EDS investigations. Preliminary experiments indicate that mechanical deformation enhances the deposition of hydroxyapatite on the Ti6Al4V alloy anodised in H_3PO_4 solutions and the investigations on the mechanism of this process are in progress.

Piśmiennictwo

- [1] Y. Sano, N. Mukai, K. Okasaki, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 121 (1997) 432.
- [2] P. Peyre, X. Scherpereel, L. Berthe, Mater. Sci. Eng. A 280 (2000) 294.
- [3] V. Vignal et al., Corrosion Science 44 (2002) 1477-1496 1481.
- [4] F. Navai, O. Debbouz, J. Mater. Sci. 34 (1999) 1073.

References

- [5] J. Marciniak, W. Chrzanowski, J. Żak, Inżynieria Biomateriałów, 30-33 (2003) 55-58.
- [6] J.R. Goldberg, J.L. Gilbert, Biomaterials, 25 (2004) 851-864.
- [7] E. Krasicka-Cydzik, Patent PL 185176, 2003, Uniw. Zielonogórski, LfC z o.o. Zielona Góra.
- [8] F. Di Quatro, S. Piazza, C. Sunseri, Electrochem. Acta, 35 (1990) 99.