

# CHARAKTERYSTYKA WARSTW PASYWNYCH WYTWORZONYCH NA IMPLANTACYJNYM STOPIE TYTANU

JAN MARCINIAK, WOJCIECH CHRZANOWSKI, GINTER NAWRAT

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, CENTRUM INŻYNIERII BIOMEDYCZNEJ,  
44-100 GLIWICE, UL. AKADEMICKA 2A

[*Inżynieria Biomateriałów, 38-43, (2004), 221-223*]

## Wstęp

Stop Ti6Al4V już w latach 80-tych traktowany był jako tworzywo modelowe wykorzystywane w alloplastyce stawowej [1-3]. Analizy biomechaniczne wykazują, że optymalne własności mechaniczne implantu są związane ze strukturą chemiczną i fazową biomateriału metalicznego. Obecnie prowadzone są próby modyfikacji modelowego stopu Ti6Al4V. Zastrzeżenia w odniesieniu do stopu Ti6Al4V dotyczą składu chemicznego, a głównie udziału aluminium i wanadu. Obserwacje kliniczne dotyczące biotolerancji endoprotez z tego stopu wykazały, że wanad wywołuje reakcje cytologiczne i w konsekwencji zaburzenia neurogenne, a aluminium z kolei wpływa na rozmiękczenie kości, uszkadza komórki nerwowe, może wywoływać schorzenia mózgu i naczyń krwionośnych [2, 3]. Na tle omawianych trudności podejmowane są próby modyfikowania składu chemicznego i fazowego stopów na osnowie tytanu. Rozwiązanie takie jest jednak z reguły bardzo kosztowne. Alternatywą jest wytworzenie powłok ochronnych zapobiegających rozwojowi procesów korozyjnych, które mogą także polepszać własności trybologiczne. Do najczęściej stosowanych metod modyfikacji powierzchni stopów tytanu należy zaliczyć: pasywację, wytwarzanie powłok węglowych (między innymi o strukturze DLC - Diamond Like Coating, fullereny, nanorurki, etc), SiC, TiC, wielowarstwowe (Ti - węgiel, SiC - węgiel), HAP - Hydroksyapatyt. Powłoki powinny być elastyczne aby w trakcie pracy implantu oraz ewentualnego modelowania nie ulegały pękaniu. Na tym tle w Zakładzie Inżynierii Biomedycznej podjęto próbę wytworzenia warstw pasywnych na stopie Ti6Al4V ELI zapewniających dobrą odporność na korozję oraz podatność do odkształceń plastycznych.

## Metodyka

Materiał do badań stanowiły próbki wykonane ze stopu Ti6Al4V ELI [4]. Próbki poddano następującym obróbkom powierzchniowym: szlifowaniu, polerowaniu elektrochemicznemu, utlenianiu anodowemu (pasywacji elektrochemicznej). Polerowanie oraz pasywację elektrochemiczną przeprowadzono w nowo opracowanych kąpielach. Odporność korozyjną oceniono metodą potencjodynamiczną w roztworze fizjologicznym Tyrode'a o temperaturze  $36,6 \pm 1^\circ\text{C}$  i pH z przedziału 6,9-7,5. Uzupełniająco przeprowadzono badania odporności na korozję szczelinową wg zaleceń normy ASTM [5]. Badania struktury elektronowej i składu chemicznego warstwy powierzchniowej przeprowadzono metodą spektroskopii fotoelektronów wzbudzonych promienio-

# CHARACTERISATION OF PASSIVE LAYERS ON THE TITANIUM ALLOY USED FOR MEDICINE

JAN MARCINIAK, WOJCIECH CHRZANOWSKI, GINTER NAWRAT

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, CENTRUM INŻYNIERII BIOMEDYCZNEJ,  
44-100 GLIWICE, UL. AKADEMICKA 2A

[*Engineering of Biomaterials, 38-43, (2004), 221-223*]

## Introduction

Titanium alloy Ti6Al4V has been used as a main material to produce implants since '80 [1-3]. Biomechanical analyses show that optimal mechanical properties are correlated with chemical and phase structure of metallic biomaterial. Nowadays a lot of studies is dedicated to modification of the Ti6Al4V alloy. Main problem connected with Ti6Al4V concerns a containing of aluminium and vanadium. The clinical observations concerning biotolerance of endoprosthesis made from this alloy showed that vanadium causes a cytologic reaction and as a consequence neurological problems. An aluminium generates osteomalacia, damage nerve cells and can cause brain and blood diseases. Because of this, trials of chemical and phase composition modification are led by many institutions. This solution seems to be expensive. Creation of the protective layers can be an alternative solution. The layers prevent from corrosion and improve tribological properties. Passivation, carbon coatings, DLC, SiC, TiC, multilayers (Ti-carbon, SiC-carbon), HAP are main methods employed for medical and technical purposes. The layers should be flexible not to break after or during implantation. In Biomedical Engineering Centre an attempt was made to generate the passive layers on the Ti6Al4V ELI alloys that ensure good corrosion resistance and flexibility.

## Materials and methods

Ti6Al4V ELI was used in the research. Chemical composition and mechanical properties met the ASTM standard [5]. Surface preparation involved: grinding, electrochemical polishing, anodic oxidation. The polishing and oxidation carried out in the new chemical bath. The corrosion resistance of the layers was evaluated by potentiodynamic method in the Tyrode's solution ( $36,6 \pm 1^\circ\text{C}$  and  $\text{pH}=6,9-7,5$ ). Additionally crevice corrosion tests of the specimens were carried out according to ASTM standard [4]. In the X-ray Photoelectron Spectroscopy the electron and chemical structures were evaluated.

## Results

Ti6Al4V ELI alloy with grinded surface had the corrosion potential in the range of  $E_{\text{cor}} = +50 \div +59$  mV, the breakdown potential was in the range of  $E_B = +1540 \div +1980$  mV. Electrochemical polishing caused 75 mV increase of the corrosion potential  $E_{\text{cor}}$  and 500 mV increase of breakdown potential  $E_B$ . For the polished and passivated electrochemically specimens the corrosion potential increased to  $E_{\text{cor}} = +342 \div +402$  mV. The increase of anodic current den-

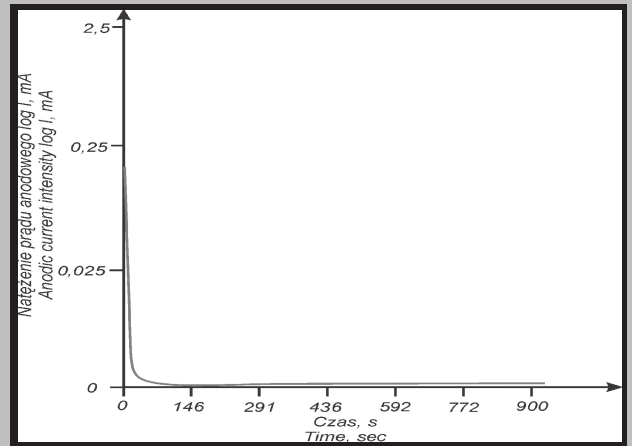
## Wyniki badań

W wyniku przeprowadzonych badań odporności na korozję wżerową stwierdzono, że wartości potencjału korozyjnego stopu Ti6Al4V ELI o powierzchni szlifowanej mieściły się w przedziale  $E_{kor} = +50 \div +59$  mV, natomiast potencjały przebicia w przedziale  $E_p = +1540 \div +1980$  mV. Zastosowanie polerowania spowodowało wzrost potencjału korozyjnego o około 75 mV i potencjału przebicia o około 500 mV. Wytworzenie warstwy pasywnej wg opracowanej w pracy technologii spowodowało dalszy wzrost potencjału korozyjnego do wartości z zakresu  $E_{kor} = +342 \div +402$  mV. Dla próbek z wytworzoną warstwą pasywną nie obserwowano znacznego wzrostu gęstości prądu anodowego w całym badanym zakresie (do 5 V), co świadczy o dobrych właściwościach ochronnych wytworzonej warstwy.

Wykonane badania odporności stopu tytanu na korozję szczelinową wykazały, że próbki

z tego stopu zarówno szlifowane, jak i polerowane i pasywowane, są odporne na korozję szczelinową - RYS.1.

Wykonane pomiary widm przeglądowych metodą XPS dla



**RYS. 1.** Przebieg zmian prądu anodowego w funkcji czasu dla próbek o powierzchni polerowanej i pasywowanej ze stopu Ti6Al4V ELI przy wartości potencjału 800 mV.

**FIG. 1.** The graph of the anodic current in time for polished and oxidized Ti6Al4V ELI specimens for potential 800 mV.

Pierwiastek chemiczny Element	O	Ti	Al	V	F	N	C	Cr	S	Na	Ca	K
Stężenie atomowe Atomic concentration [%]	41,29	9,29	2,08	0,33	1,68	2,03	37,17	2,15	0,48	1,30	0,56	1,01
Związek chemiczny Chemical compounds	TiO <sub>2</sub> + zanieczyszczenia contamination	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ca <sub>2</sub> F	-	zanieczyszczenia contamination	Cl <sup>3+</sup>	siarczany sulfates	-	Ca <sub>2</sub> F	-

**TABELA 1.** Skład chemiczny warstw pasywnych wytworzonych na stopie tytanu wyznaczony na podstawie badań XPS.

**TABLE 1.** Chemical composition of oxide layers produced on the titanium alloy on the base of the XPS examinations.

próbek o powierzchniach polerowanych i pasywowanych ujawniły występowanie następujących pierwiastków: Al, C, Ca, F, Cr, Fe, N, Na, O, P, S, Si, Ti oraz V - rys. 2. Wykonanie widm szczegółowych pozwoliło na identyfikację związków chemicznych z udziałem poszczególnych pierwiastków oraz ich ilościowych udziałów w warstwie - TABELA 1. Tytan występował głównie w postaci tlenku TiO<sub>2</sub>. Dla wszystkich próbek, w odniesieniu do rdzenia, obserwowano obniżenie stężenia wanadu i aluminium w warstwie pasywnej będących w formie tlenków (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Na powierzchni zaobserwowano pewne ilości chromu oraz fluoru, które są pozostałościami z procesów elektrochemicznych. Trójwartościowy chrom związany był w postaci tlenku, natomiast fluor występował jako fluorek.

## Omówienie wyników

Na podstawie przeprowadzonych w pracy badań stwierdzono pełną zależność pomiędzy wynikami poszczególnych analiz. Wytworzenie warstwy pasywnej wpływało na poprawę odporności korozyjnej, jak również na zmniejszenie aktywności chemicznej. Największą odpornością korozyjną charakteryzowały się próbki ze stopu tytanu, które w składzie chemicznym warstwy pasywnej zawierały głównie tlenek tytanu TiO<sub>2</sub>. W warstwach tych obserwowano ponadto

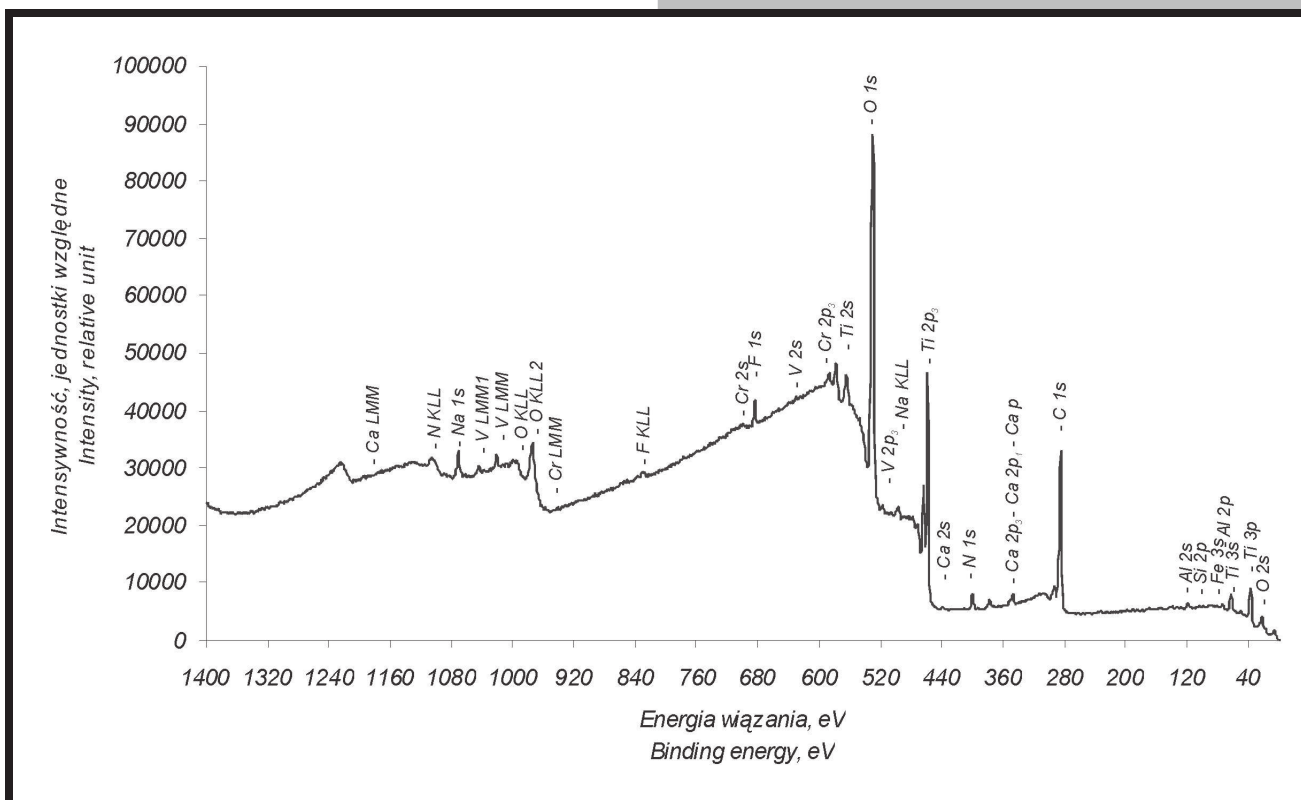
city in the investigation range up to +5V was not observed for the passivated specimens. Crevice corrosion tests showed that Ti6Al4V ELI specimens (both grinded and polished+oxidated) are resistant for this type of corrosion - FIG. 1.

The survey spectrums obtain from the XPS tests of polished and oxidated specimens revealed the following elements: Al, C, Ca, F, Cr, Fe, N, Na, O, P, S, Si, Ti oraz V - FIG. 2. The chemical compounds and their concentration was indentified by the use of the XPS high resolution spectrums - TABLE 1.

Titanium was predominately in oxide form TiO<sub>2</sub>. The lower concentration of the vanadium and aluminium (both in oxide form Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) in the passive layer compering to the bulk material was observed. Minute amount of chromium and fluorine was observed on the surface. Chromium occurred as a trioxide and fluorine as a fluoride.

## Discussion

On the basis of the tests on the titanium alloy specimens it was stated that polishing and oxidation procesess caused increase of corrosion resistance. The main component of the passive layer of the specimens that has the highest corrosion resistance was titanium dioxide TiO<sub>2</sub>. In the layer



**RYS. 2. Widmo przeglądowe wykonane na próbce ze stopu Ti6Al4V ELI o powierzchni polerowanej i pasywowanej.**

**FIG. 2. The survey spectrum of the polished and oxidized Ti6Al4V ELI specimen.**

obniżenie stężenia aluminium oraz wanadu, co należy uznać za bardzo korzystne dla biotolerancji stopu w środowisku tkankowym. Aluminium oraz wanad występowały w formie utlenionej.

prepared in the condition worked out in the study lower concentration of aluminium and vanadium was observed which is beneficial for the implants. The aluminium and vanadium occurred in oxide form.

## Piśmiennictwo

- [1] J. P. Simpson: Electrochemical behavior of titanium and titanium alloys with respect to their use as surgical implant materials. In: Christel P., Meunier A., Lee A. J. C.: Biomedical and Biomechanical Performance of Biomaterials. Elsevier, Amsterdam 1986, p. 63-68.
- [2] U. Zwicker :Titan and Titanlegierungen. (Springer, Berlin Heidelberg New York 1974, ISBN 3-540-05233).

## References

- [3] J. Marciniak: Biomaterials. (Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Poland, Gliwice 2002).
- [4] ASTM-F136 -84 (1984, USA).
- [5] Norma: ASTM F-746-81.