

ANALIZA MECHANICZNO-ELEKTROCHEMICZNA ANODOWEJ WARSTWY WIERZCHNIEJ NA STOPIE Ti6Al4V ELI

AGNIESZKA KIERZKOWSKA, ELŻBIETA KRASICKA-CYDZIK

UNIwersytet Zielonogórski,
UL. PODGÓRNA 50, 65-246 ZIELONA GÓRA

Słowa kluczowe: stop tytanu, warstwa tlenkowa, anodowanie, gięcie, elektrochemia

[*Inżynieria Biomateriałów, 67-68, (2007), 25-28*]

Wprowadzenie

Warstwy tlenkowe na tytanie i jego implantowych stopach odpowiadają za odporność korozyjną i biotolerancję hamując anodowe roztwarzanie materiału podłoża [1-3]. Według [4] są inhibitorem procesu uwalniania jonów, a następnie ich przemian w roztworach fizjologicznych w warunkach *in vitro*. Porowate warstwy tlenkowe na tytanie sprzyjają ponadto osteointegracji [5,6]. Różnorodność barw [7,8] uzyskiwanych podczas procesu anodowania usprawnia proces implantacji, a w przypadku narzędzi chirurgicznych informuje o poziomie ich zużycia [8]. Ochroniające działanie warstwy wierzchniej na stopie tytanu może być zaburzone w wyniku jej mechanicznego uszkodzenia i braku ciągłości [9]. Z jednej strony mówi się w literaturze o poważnych konsekwencjach uwalniania jonów metalowych do organizmu [9,10], z drugiej o szybkim czasie repasywacji uszkodzeń w kontakcie z tlenem, który na przykład dla stopu Ti6Al4V w 0,9% płynie fizjologicznym wynosi 8,2min [4]. Odształcanie stopu tytanu wynikające często z konieczności śródoperacyjnego modelowania i dopasowywania do cech anatomiczno-fizjologicznych pacjenta, jest przyczyną uszkodzeń warstwy, szczególnie w strefie występowania największych odształceń [11].

Materiały i metody

Badania elektrochemiczne były prowadzone na próbkach ze stopu tytanu Ti6Al4V (skład chemiczny: C: 0,08 wt.%, O: 0,2, H: 0,015, V: 3,95, Al: 6,20, pozostałe pierwiastki 0,3, Ti: reszta) o średnicy ϕ 6mm i długości 40mm, które pokrywano warstwą anodową w roztworze H_3PO_4 wg patentu PL 185176, a następnie odształcano z zachowaniem analogii do sposobu śródoperacyjnego kształtowania prętów. Stan warstwy wierzchniej charakteryzowano chropowatością powierzchni. Zmiany własności elektrochemicznych oceniano na podstawie pomiarów potencjałów korozyjnych E_{kor} , charakterystyk polaryzacyjnych oraz elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Trwałość warstwy anodowej badano w roztworze Ringera, natomiast bioaktywność *in vitro* oceniano podczas przechowywania w sztucznym płynie fizjologicznym (SBF) oraz w hodowli z ludzkimi osteoblastami. Obserwacje mikroskopowe (SEM), mikroanalizę pierwiastków (EDS) oraz analizę fazową (XRD) wykorzystano do oceny wpływu odształcenia na pokrywanie się powierzchni składnikami roztworu SBF.

MECHANICAL AND ELECTROCHEMICAL ANALYSIS OF ANODIC SURFACE LAYER ON TITANIUM ALLOY Ti6Al4V ELI

AGNIESZKA KIERZKOWSKA, ELŻBIETA KRASICKA-CYDZIK

UNIVERSITY OF ZIELONA GÓRA,
UL. PODGÓRNA 50, 65-246 ZIELONA GÓRA

Keywords: titanium alloy, anodic layer, anodizing, bending, electrochemistry

[*Engineering of Biomaterials, 67-68, (2007), 25-28*]

Introduction

Oxide layers on titanium and titanium alloys are responsible for corrosion resistance and biotolerance, inhibiting anodic dissolution of material [1-3]. According to [4] the oxide layers inhibit ions release and prevent their further reactions *in vitro* and *in vivo*. Moreover, this oxide favours osteointegration [5,6]. A variety of colours [7,8] obtained during the anodizing eases the implantation process and in case of using sharp tools indicates about their wear [8]. The protective effect of the surface layer on the titanium alloy may be disturbed as a result of its mechanical damage and breaking of continuity [9]. On the one hand it is said in literature that there are severe consequences of the ions release into organism [9, 10], on the other hand a short time of damage repassivation in contact with oxygen is described in literature, which for example for the Ti6Al4V alloy in 0.9% body fluid is 8.2min [4]. The deformation of titanium alloy resulting from the necessity of intrasurgical modelling and adjusting to anatomical and physiological characteristics of a patient, is an often cause of surface layer damages, particularly in the maximum deformation zone [11].

Materials and methods

The specimens of 6mm diameter were used in carried out studies. The samples were anodized in H_3PO_4 solution according to the Polish patent PL 185176. Bending was performed according to intra-surgical procedures applied during shaping of implant rods. The deformed surface layers were characterized by roughness parameters. The electrochemical properties were evaluated on the basis of the corrosion potential values E_{corr} , the polarization characteristics and the electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Protective properties of the anodic layer were tested in Ringer's solution, whereas bioactivity *in vitro* was estimated after immersing in simulated body fluid (SBF) and in contact with human osteoblasts. The microscopic observation (SEM), the microanalysis of elements (EDS) and the phase analysis (XRD) were used to evaluate an effect of the deformation on coating of the surface layer with SBF solution component deposits.

Results

As expected bending was connected with a local roughness increase [12] and ipso facto with an increase of an active corrosive surface. In certain conditions bending could also cause hydrogen adsorption [13]. The roughness of not deformed and bent at a 10° angle specimen was: $R_a < 0.17 \mu m$ and $R_z < 1.11 \mu m$, whereas for higher bending angles 20° ,

Gięcie wiązało się z lokalnym wzrostem chropowatości [12] a tym samym wzrostem czynnej powierzchni korodującej, a w określonych warunkach także adsorpcji wodoru [13]. Dla próbki nieodkształconej oraz zgiętej pod kątem 10° chropowatość wyniosła: $R_a < 0,17 \mu\text{m}$ i $R_z < 1,11 \mu\text{m}$, natomiast dla wyższych kątów gięcia 20° , 30° i $20^\circ \times 2$: $R_a > 0,22 \mu\text{m}$ i $R_z > 1,39 \mu\text{m}$.

A. Charakterystyka elektrochemiczna anodowej warstwy wierzchniej po zgięciu

W pierwszym dniu po zanurzeniu w elektrolicie (roztwór Ringera i SBF) zaobserwowano związek pomiędzy wielkością odkształcenia opisywanego kątem gięcia, a zakresem zmian parametrów elektrochemicznych w obszarze występowania maksymalnych naprężeń rozciągających. Gięcie wpłynęło pierwotnie na pogorszenie właściwości ochronnych warstw prowadząc do obniżenia potencjału korozyjnego, wzrostu gęstości prądu pasywnego z wystąpieniem pików wydzielania tlenu (przy ok. $1,8\text{V}$ NEK) oraz zmiany charakterystycznej dwu-poziomowej struktury (warstwa barierowa/warstwa porowata) na strukturę jednopoziomową (tylko warstwa porowata) z mikropęknięciami do podłoża materiału. Charakterystyczne piki prądowe dla próbek odkształconych pod kątem co najmniej 20° wskazują na wydzielanie tlenu bez transpasywnego rozpuszczania stopu tytanu. Brak takich pików na próbkach 0° i 10° z warstwą anodową sugeruje, że tlen wydziela się na pokrywających się naturalnym tlenkiem mikropęknięciach warstwy anodowej spowodowanych odkształceniem plastycznym. Zakres zmian pozwala na wyodrębnienie dwóch różnych rodzajów stanów warstwy po zgięciu (TABELA 1):

- * warstwa anodowa odkształca się i zachowuje ciągłość - dla próbek odkształconych pod kątem $< 20^\circ$ i dla próbki nie zgiętej 0° ;

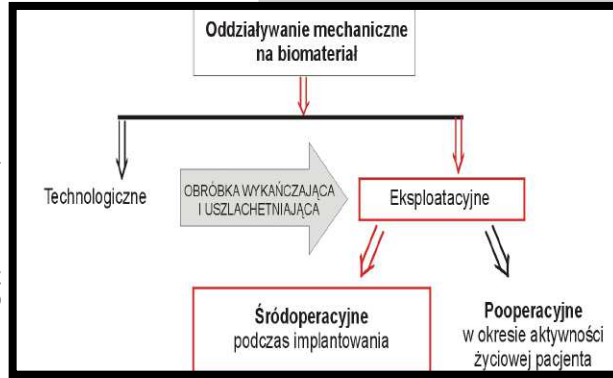
- * warstwa ulega przerwaniu, występują mikropęknięcia i dochodzi do odsłonięcia metalu - dla próbek odkształconych pod wyższymi kątami 20° , 30° oraz zgiętych dwukrotnie ($20^\circ \times 2$).

B. Charakterystyka anodowej warstwy wierzchniej w warunkach *in vitro*

W trakcie przechowywania w roztworze Ringera/SBF ujawnia się występowanie różnych zachowań próbek w zależności od kąta gięcia (TABELA 2). Dochodzi do wyrównywania E_{kor} , prądów korozyjnych oraz odzyskiwania dwu-poziomowej struktury warstwy. Wiąże się to ze spad-

$0^\circ, 10^\circ$	$20^\circ, 30^\circ$ i $20^\circ \times 2$
Zachowana ciągłość warstwy	Przerwanie ciągłości warstwy
Wysokie wartości potencjałów korozyjnych ($E_{\text{kor}} > 410 \text{ mV NEK}$)	Niskie wartości potencjałów korozyjnych ($E_{\text{kor}} < 350 \text{ mV NEK}$)
Niskie prądy zakresu pasywnego, brak pików prądowego przy 1800 mV NEK	Wysokie prądy w zakresie pasywnym, charakterystyczny pik prądowy przy 1800 mV NEK
Struktura dwupoziomowa (EIS)	Struktura jednopoziomowa (EIS)

Tabela 1. Charakterystyka elektrochemiczna anodowej warstwy wierzchniej na próbkach ze stopu tytanu Ti6Al4V ELI po zanurzeniu w elektrolicie.
Table 1. Electrochemical characteristics of the anodic surface layer on Ti6Al4V ELI after immersion in electrolyte.



RYS.1. Oddziaływanie mechaniczne na biomateriał.
FIG.1. Mechanical influence on a biomaterial.

30° and $20^\circ \times 2$ roughness amounted to $R_a > 0,22 \mu\text{m}$ and $R_z > 1,39 \mu\text{m}$.

A. The electrochemical characteristics of the anodic surface layer deformed by bending

On the first day after immersion in the electrolyte (Ringer's solution and SBF) the relation between the size of deformation characterized by bending angle and the range of changes of electrochemical parameters in the max tensile stress zone was

observed. There was a clear evidence that bending caused a deterioration of layers' protective properties and led to lowering of the corrosion potential, and a growth of passive current density. The characteristic oxygen evolution peak was seen on anodic polarization curve at about 1.8V NEK and transformation of the typical double-layer structure of the surface film into one-layer structure was observed due to the appearance of microcracks. Characteristic current peaks for samples deformed at least at a 20° angle showed the oxygen release without the transpassive dissolution of the titanium alloy. The lack of such peaks for the anodised samples bent at 0° and 10° suggests that oxygen evolved on microcracks of the anodic layer, covered with natural oxide, which had been caused by plastic strain. The observed changes allow to distinguish two different kinds of state of the layer deformed by bending (TABLE 1):

- * deformed anodic layers which maintain continuity – samples deformed at an angle $< 20^\circ$,
- * disrupted layers which show microcracks and exposed metal - samples deformed at higher angles 20° , 30° and bent twice ($20^\circ \times 2$).

B. The characteristics of the anodic surface layer in conditions *in vitro*

Samples immersed in Ringer's solution/SBF behaved differently according to the bending angle (TABLE 2). After 6 days in SBF solution all samples showed similar values of the corrosion potential E_{corr} and corrosion currents. Also the structure of surface layer was reconstructed. For 0° and 10° bent samples the E_{corr} drop and the increase of the anodic currents were observed during immersion, whereas the inverse tendency was seen for samples bent at an angle $> 20^\circ$ and $20^\circ \times 2$.

$0^\circ, 10^\circ$	$20^\circ, 30^\circ$ i $20^\circ \times 2$
Repasywacja uszkodzeń	
Wyrównywanie potencjałów korozyjnych E_{kor} ($\sim 380 \text{ mV NEK}$)	
Obniżenie prądów anodowych, brak pików prądowych przy 1800 mV NEK	
Ujednocnianie charakteru warstwy – struktura dwupoziomowa (EIS)	

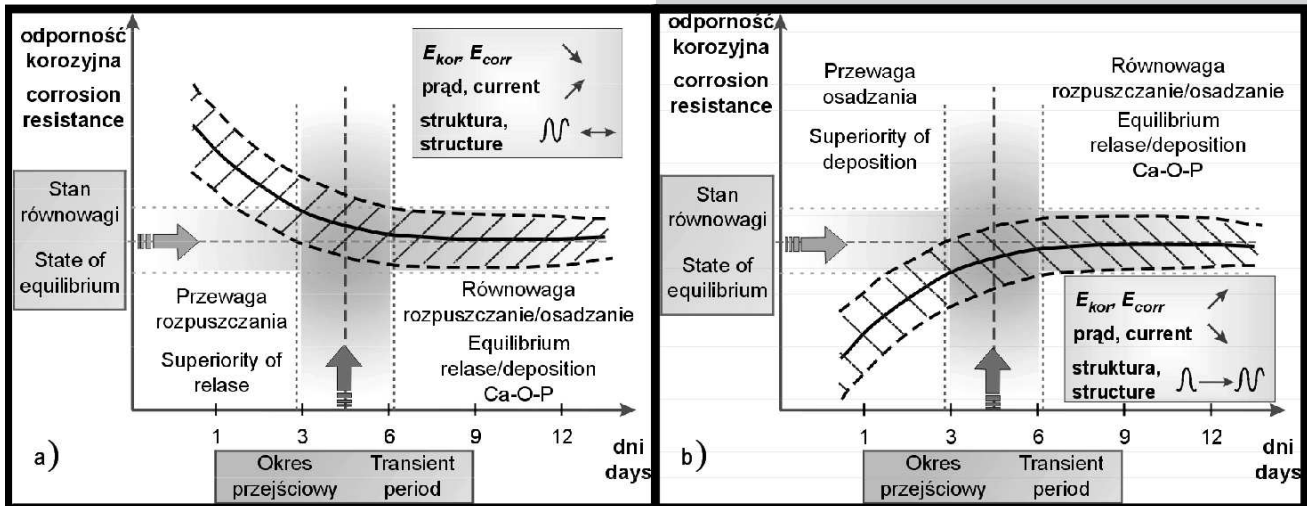
TABELA 2. Charakterystyka elektrochemiczna anodowej warstwy wierzchniej na próbkach ze stopu tytanu Ti6Al4V ELI podczas przechowywania w elektrolicie.

TABLE 2. Electrochemical characteristics of the anodic surface layer on Ti6Al4V ELI during immersion in electrolyte.

kiem E_{kor} i wzrostem prądów anodowych dla próbek 0° i 10° oraz reakcjami odwrotnymi dla próbek odkształconych pod kątem $>20^\circ$ i przeginanych ($20^\circ \times 2$).

Kierunki zmian badanych parametrów elektrochemicznych wskazują na dążenie warstw tlenkowych (ok. 6 dni) do osiągnięcia charakterystycznej dla środowiska „równowagi” (RYS.2), odpowiadającej próbce odkształconej pod kątem 20° , dla której zanotowano najmniejsze zmiany parametrów elektrochemicznych. Stan ten odpowiada warunkom panującym w środowisku tkankowym, na przykład wartościom potencjałów membranowych tkanek występujących w organizmach żywych, które wynoszą $0,2 \pm 0,45$ V [14]. Warstwa zgięta pod kątem 20° charakteryzowała się również najwyższą aktywnością ALP w medium inkubacyjnym z hodowli osteoblastów oraz osiedliło się na niej najwięcej komórek (RYS.3).

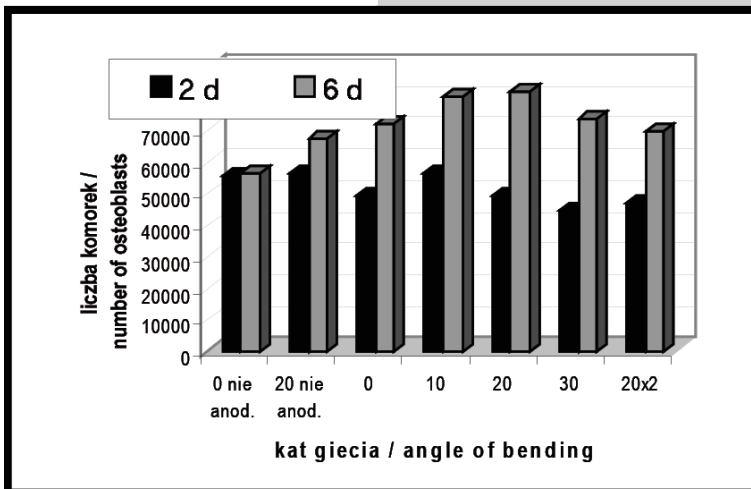
The direction of changes of tested electrochemical parameters demonstrated that oxide layers after ~6 days in SBF strive to achieve “equilibrium” (FIG.2), which was characteristic for investigated system: sample/solution. The “equilibrium” parameters include electrochemical properties obtained for sample bent at a 20° angle, for which the smallest changes of electrochemical parameters were recorded during deformation. This state corresponds to conditions encountered in tissue environment (values of membrane potentials of tissues in living organisms are 0.2 ± 0.45 V [14]). The surface layer on sample bent at a 20° angle was also characterized by the highest ALP activity in the incubation medium from osteoblasts culture, where most cells settled on easily (FIG.3).



RYS.2. Zachowanie in vitro anodowych warstw wierzchnich: a) dla próbek 0° i 10° , b) dla próbek 20° , 30° i $20^\circ \times 2$ (↑rośnie, ↓maleje, ↔ bez zmian, → zmienia się na ...)
 FIG.2. The behaviour in vitro of the anodic surface layers: a) for specimens 0° and 10° , b) for specimens 20° , 30° and $20^\circ \times 2$ (↑increase, ↓decrease, ↔ constant, → change ...)

Stymulujący skutek polaryzacji zdeformowanej powierzchni (bardziej ujemna niż na próbkach nieodkształconych) i topografii wyrażał się ilością i lokalizacją osadów składników SBF i formowaniem Ca-O-P [15,16]. Nowe pokrycie z drobnokrystalicznego hydroksyapatytu zmniejszyło szkodliwe skutki deformacji implantowego stopu tytanu, w wyniku blokowania porów/mikronierówności przez wydzielenia z roztworu SBF. Powierzchniowa warstwa osadu stała się dodatkową barierą przeciwdziałającą rozpuszczaniu metalu w środowisku tkankowym, a także wpłynęła na zwiększenie ilości osteoblastów, które stymulują osteointegrację na granicy implant-kość.

The stimulating effect of topography and deformed surface polarization (more negative than of the unbent samples) was represented by a quantity and localization of Ca-O-P deposits on the surface [15,16]. The new coating deposited on the deformed anodic surface layer form fine-crystalline hydroxyapatite (XRD) which reduced harmful effects of the deformation of the implant titanium alloy, as a result of blocking the pores of microcracks by deposits. This new deposited surface layer became an additional barrier counteracting the dissolution of metal in the tissue and effected on increased quantity of osteoblasts, which stimulate osteointegration at the implant-bone interface.



RYS.3. Liczba osteoblastów osiedlonych na powierzchni stopu Ti6Al4V po 2 i 6 dniach.
 FIG.3. Number of settled osteoblasts on the surface of Ti6Al4V alloy after 2 and 6 days.

Obserwowany podczas badań czas repasywacji uszkodzeń warstwy stopu Ti6Al4V ELI, wynoszący około 6 dni świadczy o dobrych własnościach „naprawczych” uszkodzonej mechanicznie warstwy tlenkowej podczas przechowywania w sztucznym płynie fizjologicznym SBF. Jeśli w ciągu tak krótkiego okresu nie dojdzie w organizmie do odczynu zapalnego tkanek, to warstwa wierzchnia osiągnie potencjały bliskie stanowi równowagowemu, co wiąże się z bezpieczeństwem pełnienia wyznaczonych mu funkcji.

Warto się zastanowić nad wprowadzeniem do procedury operacyjnej etapu związanego z postępowaniem śródoperacyjnym w czasie pomiędzy odkształceniem, a wprowadzeniem do tkanek ludzkich, który nie powinien być krótszy niż kilka minut. Sugeruje się, aby przed wprowadzeniem do organizmu, naruszony mechanicznie stop tytanu umieszczać np. w środowisku sztucznego płynu fizjologicznego SBF o dużej zawartości jonów o korzystnym działaniu na proces repasywacji uszkodzeń (tłenu). Proces ten można również wykorzystać do wprowadzania w anodową warstwę wierzchnią np. leków sterujących leczeniem, w tym osteointegracją.

Należy również pamiętać, że osteointegracja w leczeniu chirurgicznym z użyciem biomateriałów nie zawsze jest zjawiskiem pożądanym. Zatem dyskusja na temat pobudzania wzrostu kostnego wymaga ukierunkowanego podejścia na pełnione w organizmie funkcje przez implant oraz uwzględniającego planowany okres stosowania implantu.

Podziękowanie

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2006-2007 jako projekt badawczy (nr 0484/T02/2006/30).

Summary

The repassivation time of surface damages observed during bending of the anodised Ti6Al4V ELI alloy, which approximates to 6 days, provides evidence of good “repair” properties of the mechanically damaged oxide layer during immersion in simulated body fluid SBF. During that time in absence of inflammation processes in tissue, the deformed surface layer reaches potential close to the equilibrium state, and this is important with regard to safety of performing the assigned functions.

It is worth to discuss the introduction of an additional step into surgical procedure, between deformation and implantation, the step shorter than few minutes. It is suggested that mechanically deformed titanium alloy, before introducing into the organism, should be placed for example in the stimulated body fluid environment (SBF) with large content of ions favourably influencing the repassivation process. This process can also be used to introducing treatment-controlling and osteointegration stimulating medicines, into the anodic surface layer.

It is necessary to remember that osteointegration is not always desirable in the surgical treatment. Thus the discussion about stimulation of that process should also consider functions performed by an implant in the organism and a planned period of using an implant.

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] I.C. Lavos-Valereto, S. Wolyneć; Journal of Materials Science: Materials in Medicine 15 (2004) 55-59.
- [2] J.E.G. González, J.C. Mirza-Rosca; Journal Electroanalytical Chemistry 471 (1999) 109-115.
- [3] A. Cigada, M. Cabrini, P. Pedeferri; Journal of Materials Science: Materials in Medicine 3 (1992) 408-412.
- [4] T. Hanawa; Materials Science and Engineering C 24 (2004) 745-752.
- [5] I.C. Lavos-Valereto, B. König, C. Rossa, E. Marcantonio, A.C. Zavaglia; Journal of Materials Science: Materials in Medicine 12 (2001) 273-276.
- [6] B. Yang, M. Uchida, H-M. Kim, X. Zhang, T. Kokubo; Biomaterials 25 (2004) 1003-1010.
- [7] www.kobelco.co.jp/english/titan/fiks/details.pdf.
- 8. J.M. Beaupre, Patent US 2005/273126.

References

- [9] Marciniak J., Biomateriały. Wyd. Polit. Śl. Gliwice 2002 r.
- [10] D. M. Grant, W.J. Lo, K. H. Parker, T. L. Parker, Materials in Medicine 7 (1996), 576-584.
- [11] Ch. Leinenbach, D. Eifler, Biomaterials 27 (2006), 1200-1208.
- [12] A. Kierzkowska, E. Krasicka-Cydzik, M. Jenek, Eng. of Biomaterials, 47-53 (2005), 146-148.
- [13] A. Zieliński, Niszczenie wodorowe metali nieżelaznych i ich stopów. Gdańsk 1999.
- [14] J. Marciniak, W. Chrzanowski, J. Żak, Eng. of Biomaterials, 30-33 (2003), 56-58.
- [15] A. Kierzkowska, E. Krasicka-Cydzik, Eng. of Biomaterials, 58-60 (2006), 136-139.
- [16] E. Krasicka-Cydzik, A. Kierzkowska, I. Głazowska, Journal of Achievements in Materials and Manufac. Eng., 17 (2006), 89-92.