

WPLYW PIERWIASTKÓW STOPOWYCH NA ZACHOWANIE SIĘ WARSTWY ANODOWEJ NA IMPLANTOWYCH STOPACH TYTANU W ŚRODOWISKU KWASU FOSFOROWEGO

ELŻBIETA KRASICKA-CYDZIK, IZABELA GŁAZOWSKA

UNIwersytet Zielonogórski,
UL. PODGÓRNA 50, 65-246 ZIELONA GÓRA
E.KRASICKA@IBEM.UZ.ZGORA.PL

Streszczenie

Wpływ pierwiastków stopowych: Al, V i Nb na zachowanie się warstwy anodowej na implantowych stopach tytanu badano w środowisku 2M roztworu kwasu fosforowego. Próbkę polaryzowano potencjodynamicznie od -0,8V(NEK) do 3,0V(NEK) z szybkością 3mVs^{-1} , w czasie 1300s. Na podstawie krzywych polaryzacyjnych stwierdzono, że w trakcie anodowania następuje rozpuszczanie warstwy anodowej na stopie tytanu zawierającym wanad, natomiast na tytanie i stopie tytanu zawierającym niob warstwa anodowa była stabilna.

[Inżynieria Biomateriałów, 67-68, (2007), 29-31]

Wprowadzenie

Tytan wyróżnia się wśród biometali najlepszą biogodnością, dobrą bioaktywnością, niskim modulem sprężystości, wysoką odpornością na korozję, korzystnymi właściwościami mechanicznymi przy niskiej gęstości. Niekompletny orbital d w atomie tytanu umożliwia tworzenie stopów na bazie roztworów stałych z większością pierwiastków. Są trzy grupy pierwiastków stopowych [1,2]:

- 1) stabilizujące fazę α , to jest podwyższające temperaturę przemiany $\alpha+\beta$; do nich należą Al, O, N, C;
- 2) obniżające temperaturę przemiany $\alpha+\beta$ i stabilizujące fazę β do tego stopnia, że może ona być fazą stabilną w temperaturze otoczenia; są to V, Mo, Ta i Nb;
- 3) stabilizujące fazę β i powodujące – ze względu na ich malejącą rozpuszczalność z obniżeniem temperatury – wystąpienie przemiany eutektoidalnej; Mn, Fe, Cr, Ni, Cu, Si, Co.

W implantologii znalazły zastosowanie stopy Ti6Al4V ELI [3,4] i Ti6Al7Nb [5] o identycznej zawartości glinu (5,85±5,90% wag.), natomiast różniące się obecnością wanadu (3,8% wag. w stopie Ti6Al4V ELI) i niobu (6,9% wag. w stopie Ti6Al7Nb), o strukturze dwufazowej $\alpha+\beta$. Glin jest pierwiastkiem stabilizującym fazę α , podczas gdy wanad i niob stabilizują fazę β . Ponadto glin i tytan, należące do promotorów pasywności, stanowią główne składniki powierzchniowych warstw tlenkowych stopów, w odróżnieniu od wanadu i niobu, pierwiastków blokujących pasywność i wzbogacających warstwę tlenkową na granicy fazowej z metalem [6].

Skład chemiczny i fazowy tytanu oraz jego dwóch implantowych stopów Ti6Al4V ELI i Ti6Al7Nb umożliwiają dokonanie relatywnej oceny wpływu pierwiastków stopowych na przebieg anodowania stopów oraz właściwości warstw anodowych na podstawie rezultatów badań polaryzacyjnych.

THE INFLUENCE OF ALLOY ELEMENTS ON THE BEHAVIOUR OF THE ANODIC LAYER ON IMPLANT TITANIUM ALLOYS IN PHOSPHORIC ACID SOLUTIONS

ELŻBIETA KRASICKA-CYDZIK, IZABELA GŁAZOWSKA

UNIVERSITY OF ZIELONA GÓRA,
50, PODGÓRNA STREET, 65-246 ZIELONA GÓRA, POLAND
E.KRASICKA@IBEM.UZ.ZGORA.PL

Abstract

The influence of Al, V, Nb on behaviour of anodic layer on implant titanium alloys in 2M phosphoric acid has been investigated. Samples were linearly polarized from -0,8V(NEK) to 3,0V(NEK) at the rate of 3mVs^{-1} . On the basis of polarization curves, it was observed, that during anodising process a dissolution of anodic layer on the titanium alloy containing vanadium occurs, whereas anodic layer on titanium and titanium alloy containing niobium is stable and resistant to the influence of 2M phosphoric acid.

[Engineering of Biomaterials, 67-68, (2007), 29-31]

Introduction

Due to high biocompatibility and bioactivity, low module of elasticity, high resistance for corrosion, and favourable mechanical properties at low density, titanium is considered as one of the best "biometals". Incomplete orbital d in titanium atom enables to form solid solutions and alloys of titanium with nearly most of the elements. There are three groups of alloy elements:

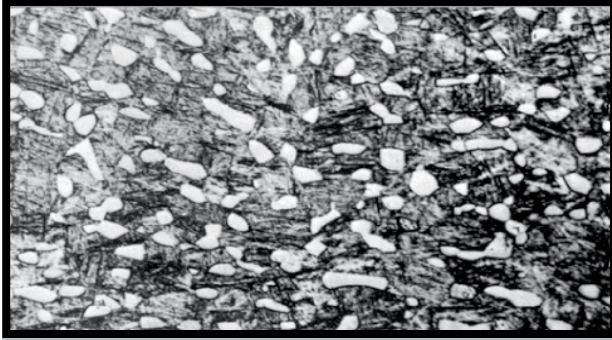
- 1) Al, O, N, C, which stabilize the phase α , i.e. rising temperature of $\alpha+\beta$ transformation;
- 2) V, Mo, Ta i Nb, which lower temperature of $\alpha+\beta$ transformation and stabilize phase β to such a level that it could be stable at room temperature;
- 3) Mn, Fe, Cr, Ni, Cu, Si, Co, which stabilize phase β and cause the eutectoid transformation due to their decreasing solubility with temperature.

Two titanium alloys Ti6Al4V ELI [3,4] and Ti6Al7Nb [5] with the identical content of Al (5,85±5,90%w.), but with different amounts of other alloying elements - 3,8%w of V in the alloy Ti6Al4V ELI and 6,9%w. of Nb in the alloy Ti6Al7Nb, both having two-phase $\alpha+\beta$ structure are applied as surgical implant materials. Aluminium is an element which stabilizes phase α , while V and Nb stabilize phase β . Moreover, Al and Ti that belong to the group of passivity promoters, are the main components of surface oxide layer. In this regard Al and Ti are different from V and Nb, the elements which block passivity and enrich oxide layer at the phase boundary with metal [6].

Chemical and phase composition of two implant alloys Ti6Al4V ELI and Ti6Al7Nb enables to perform a relative evaluation on the influence of alloy elements on anodising and properties of anodic layers on the basis of results of electrochemical and microscopic tests.

Materials and methodology

Samples of titanium and its two alloys Ti6Al4V ELI [3], Ti6Al7Nb [5] were tested. Samples were cut off from round rods (6 mm of diameter and 20mm of length), polished with carborundum papers 800, rinsed in distilled water, and finally



RYS.1. Typowa mikrostruktura $\alpha+\beta$ stopu Ti6Al4V ELI [4].
FIG.1. Typical microstructure $\alpha+\beta$ of Ti6Al4V ELI alloy [4].

Materiały i metodyka badań

Badano próbki tytanu α , oraz stopów o strukturze ($\alpha+\beta$) Ti6Al4V ELI [3], Ti6Al7Nb [5]. Próbki wycięte z wyżarzanych okrągłych prętów (6 mm średnicy i 20mm długości), szlifowano na papierach karborundowych 800, płukano w wodzie destylowanej, następnie polaryzowano potencjodynamicznie od -0,8V (NEK) do 3,0V (NEK) z szybkością 3mVs^{-1} , w $2\text{M H}_3\text{PO}_4$, w ciągu $\sim 1300\text{s}$. Badania wykonano w konwencjonalnym trójelektrodowym ogniwie, z nasyconą elektrodą kalomelową (NEK), jako odniesienia i blaszką platynową o powierzchni 10cm^2 , jako elektroda pomocnicza.

Wyniki badań i dyskusja

Przedstawione na RYS.2, krzywe polaryzacyjne tytanu i jego stopów w $2\text{M H}_3\text{PO}_4$ różnią się w gałęziach katodowej i anodowej. W początkowym fragmencie krzywej anodowej dla Ti zwraca uwagę charakterystyczna „niecka”, która może być wynikiem procesu związanego z adsorpcją anionów. Na krzywej polaryzacyjnej stopu Ti6Al4V ELI występują: przebiegię krzywej katodowej, a bezpośrednio powyżej E_{kor} „plateau anodowe”, które może być spowodowane wpływem inhibitora [7]. Dalej występują rosnące wartości gęstości prądu anodowego w zakresie pasywnym i brak pików związanego z wydzieleniem tlenu na TiO_2 . Przyczyną takiego zachowania stopu Ti6Al4V ELI w roztworze H_3PO_4 może być silne oddziaływanie kompleksujące jonów fosforanowych prowadzące do utworzenia AlPO_4 i VOPO_4 , z których ostatni wykazuje wysoką przewodność jonową [8] i właściwości katalityczne [9]. W przeciwieństwie do tlenków innych metali przejściowych, tlenki wanadu rozpuszczają się jako jony VO^{3+} , co w środowisku H_3PO_4 prowadzi do utworzenia VOPO_4 . W rozważanym obszarze potencjału $\sim -0,5\text{V}$ (NEK) Al ulega rozwarzaniu do jonów Al^{3+} , dając w środowisku kwasu fosforowego bardzo trudno rozpuszczalny AlPO_4 , $\text{p}K_{\text{il rozp}} = 20,01$ [1].

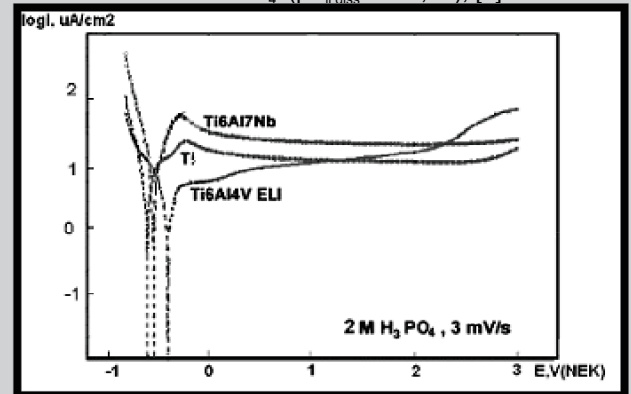
Krzywe polaryzacyjne na RYS.2 świadczą również o podobieństwie anodowego zachowania tytanu i stopu Ti6Al7Nb w roztworze H_3PO_4 , które widoczne jest także w analogii charakterystyk impedancyjnych i półprzewodnikowych obu materiałów [1]. Tytan, podobnie jak stop Ti6Al7Nb zachowuje stałe wartości gęstości prądu anodowego w zakresie pasywnym do potencjału $\sim 2,8\text{V}$ (NEK), świadczące o stabilności warstwy anodowej wytworzonej na obu materiałach.

Podobieństwo anodowego zachowania tytanu i stopu Ti6Al7Nb w roztworze H_3PO_4 wynika z natury chemicznej tytanu i niobu. Podobnie jak tytan, niob jest metalem o dużej odporności korozyjnej, którą zawdzięcza podatności pokrywania się warstwą tlenkową Nb_2O_5 . Podczas polaryzacji anodowej niob tworzy tlenki NbO i NbO_2 przy potencjale $-0,2\text{V}$ (NEK), które następnie utleniają się do Nb_2O_5 przy potencjale $+0,2\text{V}$ (NEK) [1].

polarized from -0,8V (NEK) to 3,0V (NEK) with the rate of 3mVs^{-1} in $2\text{M H}_3\text{PO}_4$ for 1300s. Tests were carried out in conventional three electrodes cell with saturated calomel electrode as a reference and platinum plate of surface of 10cm^2 as a counter electrode.

Results and discussion

Polarization curves and its alloys in $2\text{M H}_3\text{PO}_4$ presented in FIG.2 are different in the cathodic and anodic branches. In the initial part of anodic curve for Ti characteristic “basin”, probably a result of process related to adsorption of anions is seen. On the polarization curve for the Ti6Al4V ELI alloy the inflection of the cathodic curve and the “anodic plateau” above E_{cor} linked to the effect of inhibitor [7], are observed. Following this direction, there are increasing values of anodic current density in a passive range and a lack of a peak related to evolution of oxygen on TiO_2 at about 2V (NEK). Such a behaviour of Ti6Al4V ELI alloy in H_3PO_4 solution could be explained by a strong effect of phosphate ions leading to formation of AlPO_4 and VOPO_4 . The latter shows high ion conductivity [8] and catalytic properties [9]. Contrary to oxides of other transient metals, vanadium oxides dissolve as VO^{3+} ions which leads to formation of VOPO_4 in H_3PO_4 . In the considered potential region $\sim -0,5\text{V}$ (NEK) Al dissolves to Al^{3+} ions, forming in the H_3PO_4 difficult to dissolve AlPO_4 ($\text{p}K_{\text{il diss.}} = 20,01$), [1].



RYS.2. Krzywe polaryzacyjne tytanu i jego stopów Ti6Al4V ELI oraz Ti6Al7Nb, od -0,8V do 3,0V (NEK) w $2\text{M H}_3\text{PO}_4$, szybkość skaningu 3mVs^{-1} , 298K.
FIG.2. Polarization curves of Ti and its alloys Ti6Al4V ELI and Ti6Al7Nb, from -0,8V to 3,0V (NEK) in $2\text{M H}_3\text{PO}_4$, rate of scanning 3mVs^{-1} , 298K.

Polarization curves in FIG.2 prove similarity of titanium and Ti6Al7Nb alloy anodic behaviour in the H_3PO_4 solution. The same analogy is also observed in impedance and semiconductive profiles for both materials [1]. Similarly to Ti6Al7Nb alloy, titanium has stable values of density of anodic current in a passive range to potential $\sim 2,8\text{V}$ (NEK). The similarity of anodic behaviour of titanium and Ti6Al7Nb alloy in the H_3PO_4 solution results from chemical nature of titanium and niobium. Niobium like titanium is the metal with a high corrosion resistance due to easy covering by oxide layer Nb_2O_5 . During anodic polarization Nb forms two oxides: NbO and NbO_2 at the potential $-0,2\text{V}$ (NEK), which are later oxidized to Nb_2O_5 at the potential $+0,2\text{V}$ (NEK) [1].

Bode diagrams for anodic layers of Ti6Al4V ELI alloy [1] illustrate clearly one time constant, typical for a capacity of compact surface layer. As a result of dissolution of vanadium oxides in H_3PO_4 the amount of vanadium is lower in surface layer of alloy than in alloy. This is favourable for implant materials because of a toxic influence of vanadium on human body. Bode diagrams for anodic layers on titanium and Ti6Al7Nb alloy have two time constants, which confirm the

Dla warstw anodowych stopu Ti6Al4V, diagramy Bode'a mają jedną stałą czasową, typową dla pojemności zwartej warstwy powierzchniowej [1]. W efekcie rozpuszczania tlenków wanadu w roztworach H_3PO_4 zawartość tego pierwiastka w warstwie powierzchniowej stopu jest niższa od zawartości w stopie, co potwierdzono także w innych środowiskach. W przypadku materiałów implantowych jest to bardzo korzystne z uwagi na toksyczne oddziaływanie wanadu na organizm człowieka [1]. Diagramy Bode'a dla warstw anodowych tytanu i stopu Ti6Al7Nb posiadają dwie stałe czasowe, świadczące o istnieniu na powierzchni anodowanych materiałów rodzaju dwu-warstwy, złożonej ze zwartych tlenków na granicy z metalem i zaadsorbowanych fosforanów na powierzchni warstwy anodowej kontaktującej się z elektrolitem [1, 11].

Przedstawiony na RYS.3 wykres E–pH dla układu Al–P–H₂O opracowany według [10], potwierdza możliwość istnienia trwałego termodynamicznie fosforanu glinu $AlPO_4$ w warunkach anodowania.

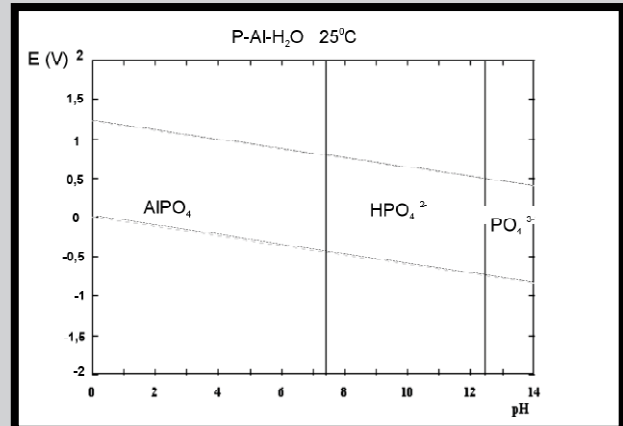
Odpowiedź tkanek na kontakt z powierzchnią Ti6Al4V ELI w badaniach *in vitro* [12] potwierdza jego większą podatność na korozję w porównaniu ze stopem Ti6Al7Nb. Dodatek niobu do tytanu i zastąpienie wanadu niobem w stopach tytanu podwyższa odporność stopu na rozpuszczanie w kwasach i polepsza pasywność tytanu. Związane to jest z wprowadzeniem niobu pierwiastkowego oraz wzbogaceniem warstwy tlenkowej tytanu w tlenek Nb_2O_5 w wyniku preferencyjnego rozpuszczania tytanu. Według [13] korzystny wpływ dodatków niobu polega na tworzeniu silnych połączeń kowalencyjnych na bazie niesparowanych elektronów orbitalu d przez sąsiadujące w układzie okresowym pierwiastki Ti, Nb i Zr. Pokrywająca fazę β wzbogacona w niob warstwa tlenkowa stopu Ti6Al7Nb jest bardziej stabilna w porównaniu z bogatą w glin warstwą tlenkową ponad fazą α . Wyższą odporność korozyjną warstwy tlenkowej stopu Ti6Al7Nb przypisuje się obniżeniu stężenia defektów. Formowany anodowo tlenek TiO_2 jest półprzewodnikiem typu n, co oznacza, że dysponuje wakansami tlenowymi i nadmiarem jonów tytanu Ti^{3+} . Dodatek do tytanu metalu o wyższej wartościowości, takiego jak niob, powoduje korzystny efekt polegający na pochłanianiu wakansów anionowych i zmniejszeniu ilości defektów warstwy anodowej [1].

Wnioski

Dwa badane stopy tytanu wykazują różnice zarówno w przebiegu anodowania, jak i we właściwościach otrzymanych warstw anodowych. Różnice te wynikają nie tylko z natury chemicznej analizowanych pierwiastków stopowych: V i Nb, ale także z ich wzajemnego oddziaływania z czynnikiem utleniającym jakim jest 2M H_3PO_4 .

two sub-layer structure of surface layer on anodised materials, consisting of compact oxides at the boundary with metal and adsorbed phosphates at the boundary contacting with electrolyte [1, 11].

Graph E–pH for Al–P–H₂O system presented in FIG.3 prepared according to [10], confirms the possibility of thermodynamically stable $AlPO_4$ to exist in the conditions of anodising.



RYS.3. Wykres E–pH dla układu dla Al-P-H₂O, opracowany według oprogramowania HSC [10]. FIG.3. E–pH diagram for Al-P-H₂O system, prepared according to [10].

A stronger response of tissue in a contact with the surface Ti6Al4V "in vitro" [12] also confirms its higher susceptibility to corrosion in comparison with Ti6Al7Nb alloy. Replacement of V by Nb in titanium implant alloys increases alloy resistance for dissolution in acids and improves passivity of Ti. It is due to introduction of Nb element and enrichment of oxide layer of Ti in Nb_2O_5 oxide in result of preferential dissolution of Ti. The influence of Nb additions is favourable because it forms stronger covalent bonds of orbital d electrons with elements Ti, Nb and Zr - neighbouring in periodic table [13]. High corrosion resistance of oxide layer of Ti6Al7Nb alloy is attributed to lower defect concentration in TiO_2 layer. Anodic TiO_2 oxide is n type semiconductor with oxide vacancies and an excess of titanium Ti^{3+} ions. Addition of niobium to titanium, causes favourable effect of anion vacancies absorption and decreasing the number of defects [1].

Conclusions

Two investigated titanium alloys with the same amount of Al, differ significantly in the course of anodising and the properties of the obtained anodic layers. The differences result not only from the chemical nature of alloying elements V i Nb, but also from the mutual reactions between them and the oxidizing agent: 2M H_3PO_4 .

Piśmiennictwo

- [1] E. Krasicka-Cydzik, Formowanie cienkich warstw anodowych na tytanie i jego implantowych stopach w środowisku kwasu fosforowego. Monografia. UZ, Zielona Góra 2003
- [2] X.Liu, P.K.Chu, Ch.Ding. Materials Science and Engineering R.47 (2004) 49–121
- [3] ISO 5832-3. Implants for surgery: Wrought titanium-6 aluminium-4 vanadium alloy. ASTM F-136 – Specification for Titanium 6Al-4V ELI for Surgical Implant Applications.
- [4] TIMET Ltd, UK, <http://www.timet.com>
- [5] ISO 5832-11. Implants for surgery: Wrought titanium 6-aluminium 7-niobium alloy. ASTM F-1295 – Specification for Titanium 6Al-7Nb for Surgical Implant Applications.

References

- [6] P. Marcus. Surface science approach of corrosion phenomena. Electr Acta, 43, 1-2 (1998) 109
- [7] H. Bala, Korozja materiałów, Teoria i Praktyka, Czestochowa 2002.
- [8] I. Metikosz, A. Kwokal, J. Piljac, Biomaterials, 24, 21 (2003) 3765.
- [9] I. Privman, T. Hepel, J Electroanal Chem. 382 (1995) 137–44.
- [10] A.Roine, HSC Chemistry Software, Version 2.03, Outkumpu Research Oy, Pori, Finland 1994
- [11] E. Krasicka-Cydzik, Corrosion Science 46 (2004) 2487-2502.
- [12] A. Kierzkowska, E. Krasicka-Cydzik, this journal, in press.
- [13] M.I.Suleiman, R.C. Newman, Corrosion Science 36, 9 (1994), 1657.