

MODYFIKACJA STRUKTURY WARSTWY POWIERZCHNIOWEJ STOPU Ti6Al4V ELI

J. MARCINIAK, W. CHRZANOWSKI, J. ŻAK

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

Wstęp

Materiałami o perspektywnym znaczeniu w implantologii są stopy na podstawie tytanu. Obecnie stosowane są już stopy cechujące się bardzo dobrą biotoleracją i małym modulem Young'a, który zgodnie z lansowanymi poglądami powinien być dla materiałów implantacyjnych zbliżony do modułu kości. Pomimo bardzo dobrych właściwości stopy nowej generacji nie są stosowane na szeroką skalę ze względu na bardzo wysoki ich koszt.

Tytan i jego stopy są biomateriałami o bardzo dobrej odporności korozyjnej i charakteryzują się szerokim zakresem pasywnym [1]. Wartości potencjałów przebicia tych stopów są większe, aniżeli wartości potencjałów membranowych tkanek w organizmach żywych (0,2+0,45 V)[2]. Należy więc założyć, że utrata pasywności w układach elektrochemicznych płynów i tkanek jest raczej niemożliwa. Jednakże, warstwa pasywna może ulec mechanicznemu lub chemicznemu uszkodzeniu. Dochodzi wówczas do odsłonięcia powierzchni metalowej i inicjowania procesów korozyjnych. Na tym tle celowym wydaje się być wytwarzanie warstw zabezpieczających biomateriał o dobrej i trwałej odporności korozyjnej w okresie użytkowania. Osiągnięcie tych celów wymaga zmiany składu chemicznego i fazowego biomateriału oraz jakości warstwy powierzchniowej. Aktualnie prowadzone badania koncentrują się na modyfikacji warstw powierzchniowych w celu zwiększenia odporności korozyjnej implantów z tych stopów. Należy podkreślić, iż implanty poddawane są trwałym odkształceniom plastycznym. Z tego powodu wytworzona warstwa powinna charakteryzować się również podatnością do odkształceń. Celem pracy było opracowanie warunków wytwarzania warstw pasywnych na powierzchni stopu Ti6Al4V ELI i ocena ich odporności korozyjnej oraz podatności do odkształceń plastycznych.

Materiał i metody

Materiał do badań stanowiły próbki wykonane ze stopu Ti6Al4V ELI. Próbki poddano następującym obróbkom powierzchniowym: szlifowaniu, polerowaniu elektrochemicznemu, utlenianiu anodowemu (pasywacji elektrochemicznej).

Odporność korozyjną wytworzonych warstw 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. Podatność do odkształceń plastycznych wytworzonych warstw pasywnych oceniono na podstawie badań potencjodynamicznych próbek zginanych o kąty przegięcia: 10° , 45° oraz 90° .

Topografię powierzchni próbek w stanie nieodkształconym oceniono w mikroskopie sił atomowych (AFM).

SURFACE STRUCTURE MODIFICATION OF Ti6Al4V ELI ALLOY

J. MARCINIAK, W. CHRZANOWSKI, J. ŻAK

SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, BIOMEDICAL ENGINEERING
CENTRE, UL. AKADEMICKA 2A, 44-100 GLIWICE

Introduction

Titanium alloys are perspective materials in the implantology. Nowadays alloys characterized by good biotolerancy and low Young's module are used. The module according to promote theory should be close to a bone's module. In spite of the good properties a new generation alloys are not used in the wide range due to their costs.

A titanium and its alloys are corrosion resistive biomaterials which are characterized by a wide passive range [1,2,3]. The breakdown potentials are higher than membrane potentials of tissue in a living body (0,2-0,45V)[4]. It should be assumed that the loss of passivity in the electrochemical fluids and tissue system is rather impossible. However, a passive layer can be mechanically or chemically damaged. Metallic surface is then uncovered and corrosion processes are initiated. A fabrication of coating that protects the biomaterial from the corrosion in the working life seems to be purposeful. To achieve that aim changes of the chemical and phase composition of biomaterials and surface layer are necessary. Currently the scientific research is focused on surface layer modification techniques in order to increase the corrosion resistance of implants. It should be said that implants undergo a plastic deformation. For this reason prepared layers should be characterized by the plastic deformation ability. The aim of the work was to work out creation conditions of producing passive layers on Ti6Al4V ELI alloy surface and the evaluation on of the corrosion resistance and flexibility properties.

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 corrosion resistance of the passive layers was evaluated by potentiodynamic method in the Tyrode's solution ($36,6 \pm 1^\circ\text{C}$ and $\text{pH}=6,9,7,5$). Non-deformed and deformed in transverse bend test (10° , 45° and 90°) passive layers were evaluated.

Topography of the non-deformed specimen's surface was evaluated with the use of an AFM method.

Results

Results of the pitting corrosion tests are compiled in the TABLE 1. Ti6Al4V ELI alloy with grinded surface had the corrosion potential in the range of $E_{\text{cor}}=+50++59$ mV, the breakdown potential was in the range of $E_B=+1540++1980$ mV. Electrochemical polishing caused the increase of the corrosion potential to $E_{\text{cor}}=+112++125$ mV and breakdown potential to $E_B=+2240++2410$ mV. For the polished and

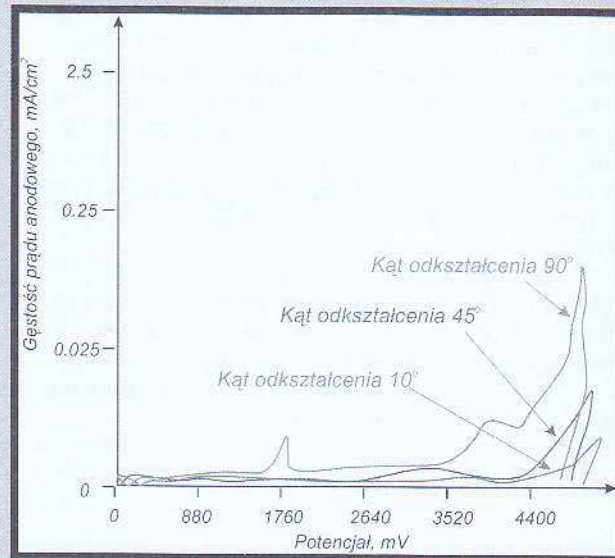
Rodzaj obróbki Specimens	Kąt odkształcenia Angle (°)	Potencjał korozyjny Corrosion potential E_{kor} [mV]	Potencjał transpasywacji E_{p} Breakdown potential, E_{B} [mV]
Szlifowanie Girding	0	50÷59	1540÷1980
Polerowane Polished electrochemically	0	112÷125	2240÷2410
Polerowanie elektrolityczne i pasywowane Polished electrochemically and passivated	0	342÷402	-
Polerowanie elektrolityczne i pasywacja Polished electrochemically and passivated	10°	211÷273	4710÷4920
	45°	70÷78	4300÷4910
	90°	25÷35	3750÷4280

TABELA 1. Wyniki badań potencjodynamicznych.
TABLE 1. Results of potentiodynamic investigation.

Wyniki

Wyniki badań odporności na korozję wżerową zestawiono w TABELI 1. 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 do wartości z przedziału $E_{kor}=+112\div+125$ mV i potencjału przebicia do $E_p=+2240\div+2410$ mV. Dla próbek polerowanych z wytworzoną warstwą pasywną w warunkach opracowywania w pracy uzyskano potencjały korozyjne z zakresu $E_{kor}=+342\div+402$ mV. W całym badanym zakresie (do 5 V) nie obserwowano wzrostu gęstości prądu anodowego, co świadczy o dobrych właściwościach ochronnych wytworzonej warstwy.

W dalszej kolejności oceniano podatność wytworzonej warstwy do odkształceń plastycznych w próbie zginania w zakresie kąta $0\div90^\circ$. Dla kąta 10° obserwowano zmniejszenie się potencjału korozyjnego w stosunku do próbek

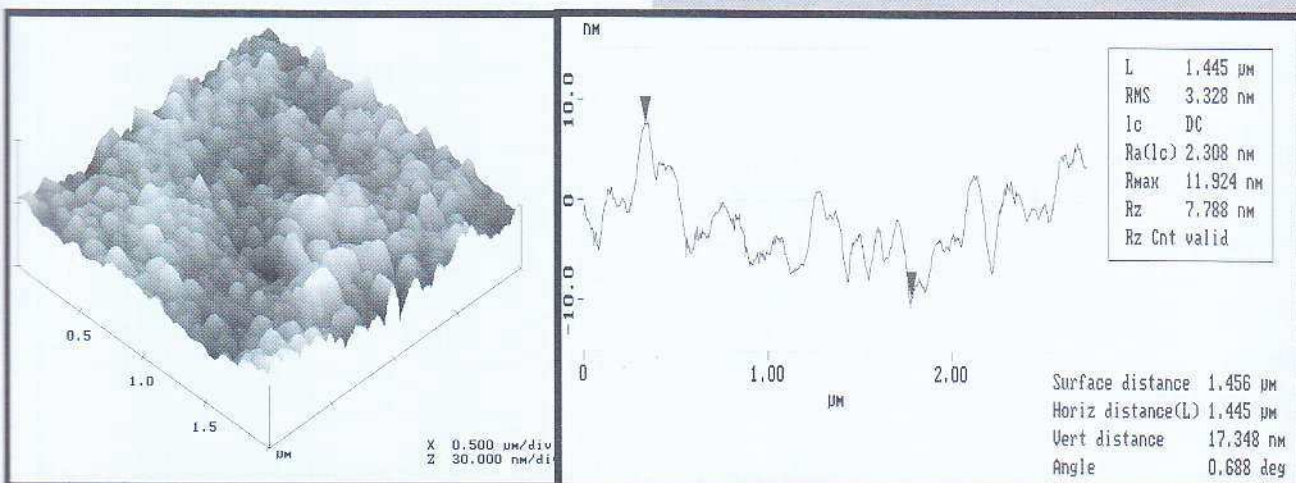


RYS. 1. Krzywe polaryzacji anodowej dla próbek ze stopu Ti6Al4V: szlifowanych, polerowanych i pasywowanych w dwóch wariantach.
FIG. 1. Potentiodynamic curves for Ti6Al4V ELI specimens with passive film, deformed in different deformation angle.

passivated electrochemically specimens the corrosion potential increased to $E_{kor}=+342\div+402$ mV. The increase of anodic current density in the investigation range up to +5V was not observed for the passivated specimens.

Passivated samples were then deformed in transverse bend test ($0\div90^\circ$). The decrease of the corrosion potential to $E_{kor}=+211\div+273$ mV was observed for the specimens deformed about 10° . The breakdown potential was in the range of $E_B=+4710\div+4920$ mV. The increase of the deformation angle to 45° caused further decrease of the corrosion and breakdown potentials to the value of $E_{kor}=+70\div+78$ mV and $E_B=+4300\div+4918$ mV. For the deformation angle 90° assigned potentials were: $E_{kor}=+25\div+35$, $E_B=+3750\div+4280$ mV - TABLE 1, FIG. 1.

Investigation of topography with the use of the AFM method did not reveal any damages of the passive layer. Roughness of the layer did not exceed $R_a=27$ nm.



RYS. 2. Topografia warstwy pasywnej na stopie Ti6Al4V ELI.
FIG. 2. Topography of the passive film on Ti6Al4V ELI alloy.

nieodkształconych do wartości $E_{kor} = +211 \pm 273$ mV, potencjał przebicia mieścił się w zakresie $E_p = +4710 \pm 4920$ mV. Zwiększenie kąta odkształcenia spowodowało dalszy spadek potencjału korozyjnego do wartości $E_{kor} = +70 \pm 78$ mV i potencjału przebicia do wartości $E_p = +4300 \pm 4918$ mV. Dla kąta odkształcenia 90° wyznaczony potencjał korozyjny mieścił się w przedziale $E_{kor} = +25, +35$ natomiast potencjał przebicia w zakresie $E_p = +3750, +4280$ mV - TABELA 1, RYS.1.

Topografię powierzchni próbek z warstwami pasywnymi oceniono w badaniach z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych (AFM). Przeprowadzone obserwacje wykazały ciągłość warstwy wytworzonej w warunkach opracowanych w pracy - RYS.2. Dodatkowo określono jej chropowatość, która nie przekraczała $R_a = 27$ nm.

Podsumowanie

W pracy opracowano warunki elektrochemicznego polerowania i pasywacji stopu Ti6Al4V ELI. Przeprowadzone badania wykazały, iż warstwa pasywna jest ciągła i zapewnia dobrą odpornością na korozję wżerową badanego stopu. W odniesieniu do stanu szlifowanego charakteryzującego się potencjałem korozyjnym z przedziału $E_{kor} = +50 \pm 59$ mV i potencjałem potencjału przebicia $E_p = +1540 \pm 1980$ mV (TABELA 1) dla próbek polerowanych i pasywowanych obserwuje się znaczny wzrost potencjału korozyjnego do wartości $E_{kor} = +342 \pm 402$ mV natomiast w całym badanym zakresie do 5V nie obserwowano wzrostu gęstości prądu anodowego, co świadczy o dobrych własnościach ochronnych wytworzonych warstw - TABELA 1.

Z uwagi na zastosowanie tego stopu na implanty, które poddawane są odkształcaniu podczas implantowania oraz w trakcie użytkowania istotna też jest podatność do odkształceń plastycznych warstw uszlachetniających powierzchnię biomateriału. Dodatkowo przeprowadzone badania odporności korozyjnej próbek zgiętych wykazały podatność do odkształceń warstwy pasywnej. Próbki odkształcone nawet o kąt 90° charakteryzowały się wyższym potencjałem przebicia ($E_p = +3750 \pm 4280$ mV - TABELA 1, RYS.1) od próbek polerowanych ($E_p = +2240 \pm 2410$ mV - TABELA 1).

Summary

In the work electrochemical polishing and passivation technology for Ti6Al4V ELI alloy was elaborated. The test revealed that the passive film is uniform (FIG. 2) and ensure the pitting corrosion of the analyzed alloy. In refer to the girding surface of specimens that has corrosion potential $E_{cor} = +50 \pm 59$ mV and breakdown potential of $EB = +1540 \pm 1980$ mV (TABLE 1), for polished of and passivated specimens the increase of the corrosion potential up to $E_{cor} = +342 \pm 402$ mV was observed. In the measuring range to 5V the increase of anodic current density was not observed - TABLE 1.

The alloy is often used as biomaterial, that is deformed during the implantation and the working life so, flexibility of the surface layer is essential. Additionally the corrosion resistance tests carried out on deformed specimens proved flexible properties of the layer. The specimens deformed even up to 90° had the higher breakdown potential $EB = +3750 \pm 4280$ mV - TABLE 1, FIG.1) then polished ones ($EB = +2240 \pm 2410$ mV - TABLE 1).

Pismienictwo

References

- [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).
- [3] J. Marciniak: Biomaterials. (Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Poland, Gliwice 2002).
- [4] J. Wirz, F. Schmidli, S. Steinmann, R. Wall: Aufbrennlegierungen im Spaltkorrosionstest. (Swieitz. Monatsschr. Zahnmedizin 97, 1987).
- [5] ASTM-F136 -84 (1984, USA).