

ELEKTROCHEMICZNE BADANIA KOROZJI BIOMATERIAŁÓW

BARBARA PLASKOTA, TADEUSZ BŁASZCZYK, ANDRZEJ LENIART
HENRYK SCHOLL

KATEDRA CHEMII OGÓLNEJ I NIEORGANICZNEJ,
WYDZIAŁ FIZYKI I CHEMII, UNIWERSYTET ŁÓDZKI
UL. NARUTOWICZA 68, 90-136 ŁÓDŹ, POLSKA

Streszczenie

W ostatnich latach, tematyka biomateriałów i materiałów implantowych cieszy się ogromnym zainteresowaniem wielu naukowców. Biomateriały to substancje, które z dużym powodzeniem są stosowane do odbudowywania ubytków organizmu ludzkiego [1]. Problem biotolerancji tych materiałów często sprowadza się do ich odporności korozyjnej w środowisku płynów i tkanek ustroju ludzkiego [2]. Odporność ta uwarunkowana jest przede wszystkim elektrochemiczną naturą korozji - szczególnie w przypadku implantów z metali, stopów, ceramiki i kompozytów. Badania właściwości korozyjnych wymienionych materiałów można prowadzić przez zastosowanie różnorodnych elektrochemicznych technik pomiarowych [3, 4]. W pracy przedstawiono podstawy szeregu elektrochemicznych metod badawczych stosowanych w korozji biomateriałów. Niektóre z tych metod zostały zilustrowane wynikami uzyskanymi w roztworach wodnych dla tytanu i tytanu z warstwą nanokryształicznego diamentu (NCD) [5].

Słowa kluczowe: metody elektrochemiczne; korozja biomateriałów; parametry korozyjne; tytan; nanokryształiczny diament (NCD)

Wstęp

Metody elektrochemiczne, które zostaną przedstawione w dalszej części artykułu, są szeroko stosowane do badań korozyjnych [3, 4]. Specyfika badań elektrochemicznych w zastosowaniu do biomateriałów związana jest w szczególności z typem materiału, środowiskiem pomiarowym i wpływem dodatkowych efektów [1].

Ludzkie płyny i tkanki ustrojowe są ekstremalnie wyjątkowymi środowiskami dla biomateriałów, które z definicji wchodzą we wzajemny kontakt. W tych środowiskach biomateriały narażone są na trzy główne grupy czynników korozyjnych: obecność różnych jonów [3, 6], zwłaszcza Cl⁻, różnice potencjałów powodujące powstawanie lokalnych ognisk korozyjnych oraz dodatkowe efekty (tarciove, zmęczenie, zużycie materiału), które powodują wzrost szybkości korozji [3].

Elektrochemiczne badania korozji mogą być prowadzone przy użyciu pomiarów krótkoczasowych i długoczasowych [7]. Oba te typy badań wykorzystują klasyczne metody elektrochemiczne (potencjostatyczne, galwanostatyczne, kulostatyczne) oraz nowe metody, takie jak elektrochemiczna skaningowa mikroskopia tunelowa czy elektrochemiczna mikroskopia sił atomowych. Jako roztwory do badań korozyjnych stosowane są roztwory proste [3,8] (NaCl, KCl, HCl, H₂SO₄, itp.) oraz roztwory modelujące środowisko fizjologiczne (Tyrode'a, Hank'a, Ringer'a, itp.).

ELECTROCHEMICAL INVESTIGATIONS OF BIOMATERIALS' CORROSION

BARBARA PLASKOTA, TADEUSZ BŁASZCZYK, ANDRZEJ LENIART
HENRYK SCHOLL

DEPARTMENT OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY,
FACULTY OF PHYSICS AND CHEMISTRY, UNIVERSITY OF LODZ,
NARUTOWICZA STR. 68, 90-136 LODZ, POLAND

Abstract

During the recent years implantable biomaterials have drawn great interest of numerous researchers throughout the world. Biomaterials have been used with success as repair materials helping to restore deficient human nature [1]. Biotolerance of these materials is often joined with corrosion resistance in human fluids and tissues [2]. Processes of corrosion resistance with respect to metals, alloys, ceramics and composite materials have electrochemical nature. Investigating the nature of corrosion processes may be accomplished by means of different electrochemical methods [3, 4]. This study presents basics of many electrochemical methods used to explore corrosion of biomaterials. Some of these methods are illustrated by examples of results obtained during investigating of Titanium and Titanium with Nanocrystalline Diamond (NCD) [5] in aqueous media.

Keywords: electrochemical methods; biomaterials corrosion; corrosion parameters; titanium; Nanocrystalline Diamond (NCD)

Introduction

Electrochemical methods, presented hereunder, are commonly used for wide-ranging corrosion investigations [3, 4]. Peculiarity of electrochemical investigations in the application of the process of biomaterials' corrosion relates in particular to the material type, research media and additional effects [1].

Human systemic fluids and tissues are extremely exceptional media for biomaterials, which per definition come into direct contact with them. There are three main groups of corrosion agents reacting with biomaterials: presence of different ions [3, 6] - especially Cl⁻, potential differences - originating local corrosion centers and additional effects (frictional, fatigue and fretting effects), which cause an increase of corrosion rate [3].

Corrosion investigations of biomaterials incorporate two types of investigations: "quick" and "longtime" [7]. Both types employ not only classical electrochemical methods (potentiostatic, galvanostatic, coulometric) but new methods (e.g. electrochemical scanning tunneling microscopy and electrochemical atomic force microscopy) as well. In biomaterials' corrosion investigations both simple solutions [3,8] (NaCl, KCl, HCl, H₂SO₄ etc.) and modeling physiologic solutions (Tyrode's, Hank's, Ringer's etc.) are used as research media.

Elektrochemiczne badania korozji dają podstawowe informacje o biotolerancji i biokompatybilności badanego materiału. Z drugiej strony, na podstawie tych pomiarów można określić typ zachodzącej korozji (ogólna czy lokalna) i wyznaczyć podstawowe parametry charakteryzujące proces korozji [1, 3] (np. potencjał korozyjny, prąd korozyjny, szybkość korozji, potencjał przebicia, potencjał repasywacji). Badania te pozwalają też stworzyć teoretyczny model opisujący procesy korozyjne.

Metody i przykłady ich zastosowań

Poniżej przedstawione są zasady najważniejszych metod elektrochemicznych stosowanych w badaniach korozji biomateriałów: OCP, pomiary woltamperometryczne, metoda Sterna-Geary'ego, metoda krzywych Tafela, wyznaczanie potencjałów i napięć przebicia oraz repasywacji, EIS, ECSTM, ECAFM, EQCM, SECM oraz LEIS. Niektóre z tych metod zostały zilustrowane wynikami uzyskanymi w roztworach wodnych dla Ti i Ti z warstwą nanokrystalicznego diamentu (NCD) [5].

Pomiar potencjału w otwartej pętli (OCP) [7]

Metoda pomiaru potencjału w otwartej pętli potencjostatu (OCP) polega na pomiarze, w warunkach bezprądowych, wartości potencjału pomiędzy elektrodą roboczą a elektrodą odniesienia. Potencjał OCP jest związany z reakcjami redox zachodzącymi na elektrodzie roboczej (próbce) będącej w kontakcie z roztworem. W przypadku biomateriałów reakcje te związane są z procesami korozyjnymi. Ustalona wartość potencjału definiowana jest jako potencjał korozyjny E_{corr} , który jest jednym z najważniejszych parametrów korozyjnych.

Pomiary woltamperometryczne [3, 4, 7, 9]

Typowe charakterystyki woltamperometryczne pokazują zależność prądu płynącego przez elektrodę w funkcji przykładowego potencjału względem elektrody odniesienia. Na podstawie uzyskanych charakterystyk możliwa jest identyfikacja procesów zachodzących na elektrodzie będącej w kontakcie z roztworem. Do grupy metod woltamperometrycznych zalicza się różne techniki pomiarowe: charakterystyki quasi-stacyczne i potencjodynamiczne, metodę Sterna-Geary'ego oraz metodę krzywych Tafela.

W przypadku, gdy charakterystyki woltamperometryczne rejestrowane są z bardzo małą zmianą potencjału, tak aby stan granicy faz elektroda ~ roztwór elektrolitu nie odbiegał od warunków równowagowych, wówczas uzyskane charakterystyki nazywane są charakterystykami quasi-stacycznymi. Technika ta jest rzadko stosowana przede wszystkim z powodu bardzo długiego czasu pomiaru (do kilkudziesięciu godzin). Wygodniejsza i bardziej efektywna jest technika charakterystyk potencjodynamicznych. Technika ta polega na polaryzacji elektrody liniowo zmieniającym się potencjałem, od potencjału bliskiego E_{corr} w stronę potencjałów dodatnich aż do potencjału utlenienia roztworu podstawowego z typową szybkością zmian polaryzacji 0,1-5 mV/s. Na podstawie uzyskanych charakterystyk potencjodynamicznych możliwe jest określenie charakterystycznych właściwości badanego układu próbka | roztwór (zakresów aktywności, pasywacji, transpasywacji).

Metoda Sterna-Geary'ego i metoda krzywych Tafela [3, 4, 7, 9]

Zasada metody Sterna-Geary'ego i metody krzywych Tafela jest bardzo podobna. Obie te metody polegają na polaryzacji próbki liniowo zmieniającym się potencjałem z bardzo małą szybkością zmian potencjału. W metodzie

Electrochemical corrosion investigations furnish basic information about biotolerance and biocompatibility of the investigated material. Electrochemical measurements of corrosion, on the other hand, provide information about the corrosion type (general or local) and allow determining basic parameters characterizing corrosion process [1,3] (e.g. corrosion potential, corrosion current, corrosion rate, breakdown potential, repassivation potential). These investigations allow to creation of theoretical model describing corrosion processes.

Methods and examples

Below in the text there have been presented principles of the most important electrochemical methods applied in biomaterials corrosion investigations: OCP, voltammetric measurements, Stern-Geary method, Tafel slope method, detection of breakdown and repassivation potentials and voltages, EIS, ECSTM, AFM, EQCM, SECM and LEIS. Some of the methods have been illustrated in the form of exemplary results obtained during research of Ti and Ti with Nanocrystalline Diamond (NCD) [5] in aqueous media.

Open Circuit Potential (OCP) [7]

OCP technique is based on potential measurements between the working electrode and the reference electrode, when current flowing through the working electrode equals zero. OCP is accompanied by redox reactions occurring on the working electrode (sample) - contacting the solution. When speaking about the biomaterials, these reactions are corrosion-related. Established electrode potential, described as corrosion potential E_{corr} , is one of the most important corrosion parameters.

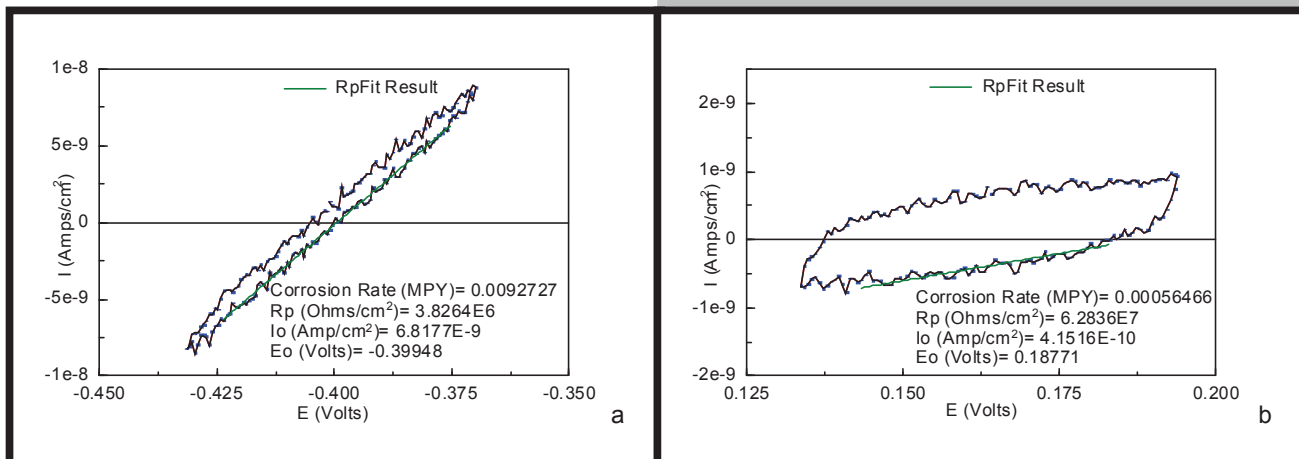
Voltammetric measurements [3, 4, 7, 9]

Typical voltammetric characteristics demonstrate the current flowing through the electrode as a function of the applied potential vs. the reference electrode. Based on such characteristics it is possible to make an identification of processes occurring on the electrode immersed in a solution. This method incorporates different types of measurement techniques: quasi-stationary and potentiodynamic characteristics, Stern-Geary and Tafel slope methods.

If the characteristics are recorded with very small slope polarization - the state of the phase boundary sample ~ electrolyte solution remains indifferent from the equilibrium conditions - then the obtained characteristics are described as quasi-stationary. This technique is hardly ever used because of the very time-consuming measurements (up to tens hours). Potentiodynamic characteristic technique is more comfortable and effective. It employs linear potential scan, starting typically near E_{corr} and scanning in a positive direction, usually to a potential positive enough to oxidize the basic solution with scan rate typically 0,1-5 mV/s. These characteristics are used to determine the specific features of a given sample | solution system (active, passive and transpassive regions).

Stern - Geary method and Tafel slope method [3, 4, 7, 9]

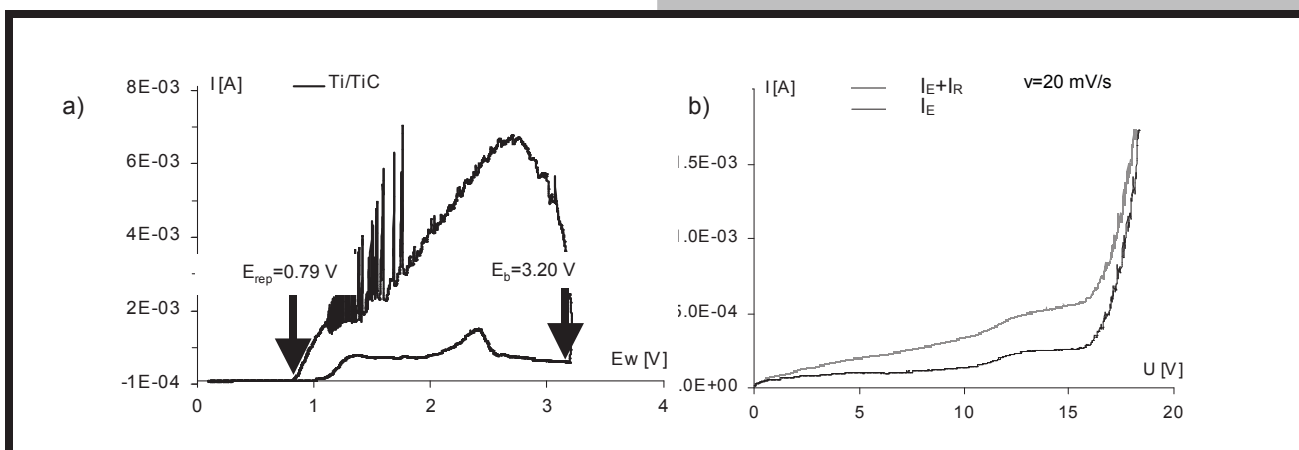
The principles of Stern-Geary and Tafel slope methods are very similar. Both of them employ polarizing the electrode with linear scan potential with small scan rate. In the Stern-Geary method scanning is done about ± 20 mV near E_{corr} with scan rate not exceeding 1 mV/s. Based on the obtained characteristic a polarization resistance R_p value is calculated, as a slope reciprocal of the linear region of the plot. The obtained polarization resistance value allows calculating the corrosion rate. The Tafel plot is performed by polarizing the electrode about 300 mV anodically and



Sterna-Geary'ego próbka polaryzowana jest w zakresie ± 20 mV w pobliżu E_{corr} z szybkością zmian potencjału nie większą niż 1 mV/s. Z tak uzyskanej krzywej wyznacza się wartość oporu polaryzacyjnego R_p jako odwrotność współczynnika nachylenia w obszarze liniowym krzywej. Wyznaczona wartość oporu polaryzacyjnego pozwala na obliczenie szybkości korozji. Metoda Tafela polega na polaryzacji elektrody 300 mV na stronę anodową i katodową od potencjału E_{corr} z szybkością zmian potencjału w zakresie 0.1 - 1 mV/s. Na podstawie krzywych Tafela możliwe jest wyznaczenie prądu korozyjnego, a tym samym obliczenie szybkości korozji.

RYS. 1. Charakterystyki uzyskane metodą Sterna-Geary'ego i obliczone wartości parametrów korozyjnych dla tytanu (a) i tytanu z warstwą NCD (b) w roztworze Tyrode'a ($E_{\text{ref}} = \text{SCE}$ w nas. KCl, $v = 1$ mV/s).

FIG. 1. Characteristics obtained by Stern-Geary method and the calculated corrosion parameters for Ti (a) and Ti with NCD (b) in Tyrode's solution ($E_{\text{ref}} = \text{SCE}$ in sat. KCl, $v = 1$ mV/s).



Wyznaczanie potencjałów i napięć przebicia i repasywacji [1, 3, 5]

Potencjały przebicia i repasywacji są znane jako bardzo ważne parametry charakteryzujące odporność korozyjną materiału. Potencjał przebicia E_b jest to potencjał elektrody roboczej względem elektrody odniesienia w trójelektrodowym układzie potencjostaticznym, przy którym następuje przebicie warstwy tlenkowej i rozpoczęcie tworzenia się ogniska korozyjnego. Powstały wżer staje się nieaktywny w potencjale repasywacji E_{rep} . W wielu przypadkach typowy zakres polaryzacji elektrody w warunkach potencjostaticznych jest zbyt mały, aby rozpoczął się proces korozji. W KChO-giN UŁ został opracowany dwuelektrodowy układ pomiarowy wykorzystujący komercyjny potencjostat do polaryzacji elektrody roboczej względem elektrody pomocniczej z programowaną szybkością zmian napięcia. W takim połączeniu mierzony prąd jest sumą prądów płynących przez elektrodę i rezystory. Znając wartość rezystorów możliwe jest obliczenie prądu płynącego jedynie przez elektrodę.

Elektrochemiczna Spektroskopia Impedancyjna (EIS) [9]

Metoda elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej polega na pomiarze sinusoidalnie zmiennego napięcia i prądu płynącego przez elektrodę w stałym potencjale w szerokim zakresie częstotliwości (0,001 Hz - 100 kHz).

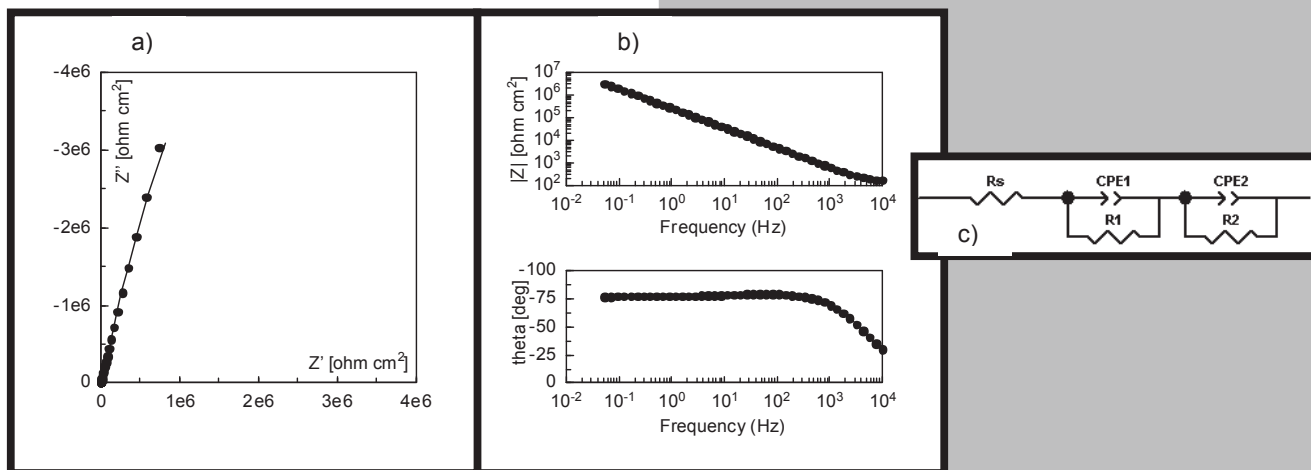
RYS. 2. Elektrochemiczne charakterystyki korozji wżerowej dla a) Ti/TiC w 0,1 M KBr, b) Ti w 0,1 M KCl.

FIG. 2. Electrochemical characteristics of pitting corrosion: a) Ti/TiC in 0.1 M KBr solution, b) Ti in 0.1 M KCl solution.

cathodically from the corrosion potential E_{corr} . This method allows the scan rate range of 0.1-1mV/s. Such technique is used for determining the corrosion current, which allows the corrosion rate calculation.

Detection of breakdown and repassivation potentials and voltages [1, 3, 5]

Breakdown and repassivation potentials are known as very important parameters characterizing corrosion resistance of a material. A breakdown potential E_b is the potential of the working electrode vs. the reference electrode in potentiostatic three-electrodes circuit, at which the oxide layer is breaking down and a pitting corrosion center is forming. At the repassivation potential E_{rep} corrosion center becomes inactive. It is, though, worth mentioning that in many cases a typical range of electrode polarization in



Aparatura pomiarowa EIS rejestruje składową rzeczywistą i urojoną impedancji mierzonego układu. Uzyskaną charakterystykę impedancyjną modeluje się poprzez zastępczy obwód elektryczny, składający się z klasycznych elementów elektrycznych (oporniki, kondensatory, cewki indukcyjne) oraz kilku specjalnych elementów elektrochemicznych (takich jak element Warburga związany z dyfuzją). Następnie przy użyciu specjalistycznego oprogramowania dopasowuje się (fituje) ten obwód do zmierzonej charakterystyki. Dopasowanie jest najlepsze kiedy fitująca krzywa pokrywa się z tą charakterystyką. Poprzez fitowanie danych impedancyjnych otrzymuje się zbiór parametrów powiązanych z procesami korozji.

Skaningowa Mikroskopia Tunelowa (STM) i Elektrochemiczna Skaningowa Mikroskopia Tunelowa (ECSTM) [10,11]

STM i ECSTM wykorzystują zjawisko tunelowania elektronu przez barierę potencjału istniejącą pomiędzy dwoma atomami należącymi do dwóch elektrod będących przewodnikami lub półprzewodnikami. Zjawisko tunelowania zachodzi w przypadku, gdy odległość pomiędzy tymi atomami jest nie większa niż 20Å. Elektrochemiczna skaningowa mikroskopia tunelowa polega na pomiarze *in situ* prądu tunelowego pomiędzy elektrodą badaną a igłą skanującą. Pomiar techniką ECSTM są prowadzone w roztworze elektrolitu, w układzie czteroelektrodowym (bipotencjostacyjnym), z jednoczesną kontrolą procesów elektrochemicznych zachodzących na elektrodzie badanej.

Mikroskopia Sił Atomowych (AFM) i Elektrochemiczna Mikroskopia Sił Atomowych (ECAFM) [8]

Pomiary mikroskopem sił atomowych polegają na pomiarze *in situ* oddziaływań ostrze dźwigni - próbka związanymi z występującymi siłami van der Waalsa, siłami elektrostatycznymi czy tarciovymi. Dlatego też nadaje się do badania zarówno przewodników jak i próbek nieprzewodzących. Technika ta może być stosowana do pomiarów zarówno w powietrzu jak i w płynach. AFM połączony z potencjostatem (ECAFM) może pracować w roztworach elektrolitów. ECAFM umożliwia pomiar *in situ* powierzchni biomateriałów w trakcie procesu korozji, zwłaszcza w celu detekcji ognisk korozyjnych, wżerów czy pomiaru chropowatości powierzchni. Przy użyciu specjalnych ostrzy dźwigni możliwe jest celowe tworzenie w skali nanometrowej defektów powierzchni badanego materiału dla powstania ogniska korozyjnego.

Elektrochemiczna mikrowaga kwarcowa (EQCM) [8, 12]

Metoda elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej jest bardzo czułą metodą pozwalającą na określenie śladowych zmian masy rzędu kilku nanogramów. Technika ta polega na pomiarze zmian częstotliwości w funkcji zmian masy

RYS. 3. Charakterystyki impedancyjne w postaci diagramów Nyquista (a) i Bode (b) oraz zastępczy obwód elektryczny (c) dla tytanu z warstwą NCD w roztworze Tyrode'a.

FIG. 3. Nyquist (a) and Bode (b) plots, and equivalent electrical circuit (c) for EIS measurements of titanium with NCD in Tyrode's solution.

potentiostatic conditions, is too small to allow pitting corrosion to occur. In our Department a measuring system utilizes a commercial potentiostat to polarization the working electrode vs. the counter electrode (two-electrodes circuit) with programmed slope voltage was worked out. In such combination the recorded current is a sum of currents flowing through the electrode and resistors. Knowing the value of the resistors it is possible to calculate current that flows just through the working electrode.

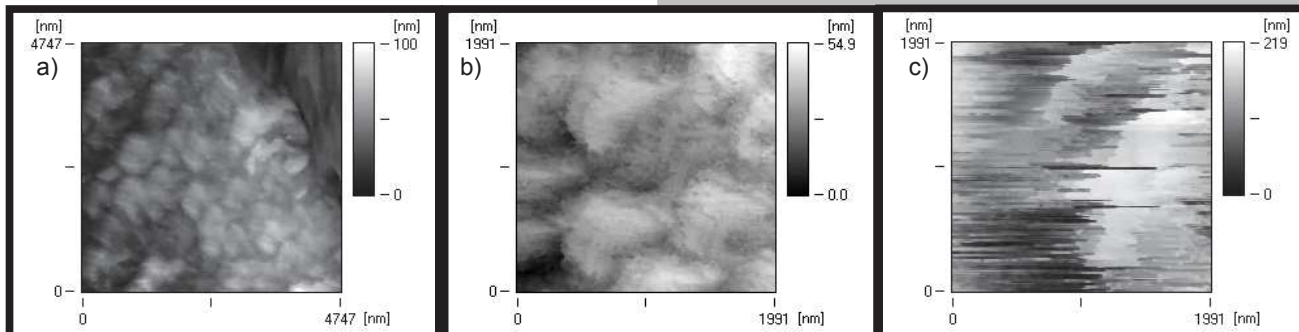
Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) [9]

EIS method employs measuring the alternating voltage and current flowing through the electrode, at the fixed DC potential, in wide range of frequencies (0.001 Hz - 100 kHz).

The EIS instrument records the real and imaginary components of the system impedance response. The obtained impedance characteristic is simulated with equivalent electrical circuit in which the electrochemical cell is represented in terms of "classical" electrical components (resistors, capacitors, inductors) and a few specialized electrochemical elements (such as Warburg diffusion elements). A special program fits the best frequency response of the given EIS spectrum. Simulated circuit is the best when the fitting curve overlaps the original EIS characteristic. By fitting the EIS data it is possible to obtain a set of parameters which can be correlated with the corrosion processes.

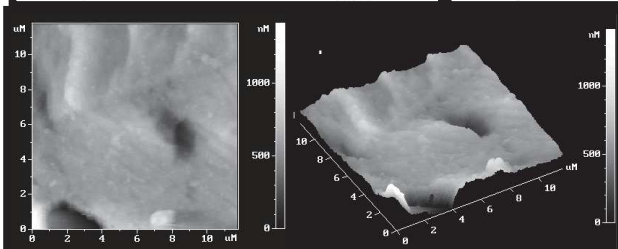
Scanning Tunneling Microscopy (STM) and Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy (ECSTM) [10, 11]

STM and ECSTM employ the phenomenon of tunneling electron through the potential barrier, existing between two atoms belonging to two different electrodes - conductors or semiconductors. Tunneling effect can be observed when the distance between those atoms is in order up to 20Å. ECSTM depends on *in situ* measurement of tunneling current between the tip and the sample. ECSTM measurements are carried out in electrolyte solution using four-electrodes circuit (bipotentiostat), with simultaneous control of electrochemical processes occurring on the working electrode.



RYS. 4. Topografie uzyskane metodą ECSTM dla tytanu w 0,1 M H_2SO_4 : a), b) cienka warstwa tlenkowa, c) gruba warstwa tlenkowa.

FIG. 4. Topographies obtained by means of ECSTM for titanium in 0.1 M H_2SO_4 : a), b) thin passive layer, c) thick passive layer.



RYS. 5. Obrazy AFM próbki Ti po korozji w 0,1 M KBr: a) topografia, b) kontrast fazowy; pomiary w powietrzu, tryb oscylacyjny.

FIG. 5. AFM images of Ti sample after corrosion in 0.1 M KBr: a) topography, b) phase contrast; measurements in air, tapping mode.

materiału osadzonego na powierzchni kryształu. Technika EQCM nadaje się zarówno do analitycznych jak i kinetycznych badań procesów elektrochemicznych związanych z przeniesieniem masy poprzez granicę faz elektroda | roztwór elektrolitu np. procesów adsorpcji, wymiany jonowej, itp. w procesach korozyjnych.

Skaningowa mikroskopia elektrochemiczna (SECM) [12]

Skaningowa mikroskopia elektrochemiczna bazuje na połączeniu specjalnego mikroskopu elektrochemicznego ze znanymi technikami skanującymi - skaningową mikroskopią tunelową i mikroskopią sił atomowych. Technika ta pozwala na obserwację lokalnych reakcji elektrochemicznych, np. tworzenia się ognisk korozji wżerowej. Ten typ mikroskopii może być używany w celu scharakteryzowania powierzchni lub jej modyfikowania. Istnieją dwie cechy odróżniające SECM od takich metod jak ECSTM czy ECAFM: chemiczna czułość igły skanującej w SECM oraz użycie fazy jonowej lub cząsteczek jako źródła sygnału pomiarowego.

Skaningowa elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (LEIS) [13]

LEIS łączy w sobie ideę metody elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej z metodami skaningowymi. Technika ta, w przeciwieństwie do tradycyjnych pomiarów EIS dających wartości uśrednione, umożliwia uzyskanie rozkładu przestrzennego danych impedancyjnych np. w celu oceny korozji lokalnej. Zasady pomiarów techniką LEIS są bardzo podobne do zasad tradycyjnej elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Do skanowanej - przy użyciu specjalnej igły - powierzchni próbki, przykładany jest sygnał sinusoidalny o małej wartości. Zmierzona wartość lokalnego prądu zmiennego pozwala na obliczenie wartości impedancji.

Wnioski

Użyteczność metod elektrochemicznych do badań korozji biomateriałów przedstawia TABELA 1:

Wszystkie metody oznaczone "+" nie mają ograniczeń w zastosowaniu. Metody oznaczone "+/-" posiadają ogra-

Atomic Force Microscopy (AFM) and Electrochemical Atomic Force Microscopy (ECAFM) [8]

AFM measures *in situ* cantilever tip - surface interactions due to van der Waals, electrostatic, or frictional forces. It works equally well on insulating as well as on conductive samples. AFM can be operated in air or in liquid. AFM connected to potentiostat (ECAFM) can work in electrolyte solutions. The ECAFM can be used for *in situ* biomaterials surface investigations, during the electrochemical corrosion process, especially for detection of corrosion centers, pits and surface roughness. Special tips can be used either for surface cracking in nanometer scale for local corrosion centre creation.

Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM) [8,12]

EQCM is a sensitive, *in situ* method used to determine minute mass changes in the order of nanograms. This technique employs measuring the resonant frequency changes as a linear function of the mass of material deposited on the crystal surface. EQCM is suitable for analytical as well as kinetic studies of the electrochemical processes, accompanied by mass transfer across the electrode | electrolyte solution interface, allowing for investigations of adsorption, ion exchange etc. in corrosion processes.

Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) [12]

SECM is a technique, based on the use of a special electrochemical microscope similar to the well-known scanning tunneling and atomic force microscopes. This technique allows observing local electrochemical reactions e.g. creation of pitting corrosion centers. Therefore, such microscope can be used to characterize a surface and modify it with high flexibility. There are two features distinguish SECM from all related methods - ECSTM or ECAFM: the chemical sensitivity of the SECM tip, and the use of solution phase ions or molecules as the imaging signal.

Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy (LEIS) [13]

LEIS combines established principles of EIS measurements with proven scanning probe technology. This technique allows obtaining spatially resolved impedance data, rather than obtaining the surface-averaged results as it is done using conventional EIS measurement techniques e.g. critical requirement for the evaluation of localized corrosion. The principles of LEIS are similar to those employed in the traditional bulk EIS. A small sinusoidal voltage perturbation is applied to a sample, which is scanned close to

niczenie związane głównie ze słabą przewodnością badanych próbek. Metoda krzywych Tafela i STM / ECSTM nie mogą być użyte do badań metali i stopów pokrytych słabo przewodzącymi warstwami węglowymi.

typ biomateriału biomaterial type	metale i stopy metals and alloys	metale i stopy z warstwą tlenkową metals and alloys with oxide layer	metale i stopy z warstwami węglowymi metals and alloys with carbon layers	
			z dobrą przewodnością with good conductivity	ze słabą przewodnością with weak conductivity
technika technique				
OCP	+	+	+	+/-
Krzywe Tafela Tafel Slope	+	+	+	-
Wyznaczanie E_b E_b detection	+	+	+	+/-
EIS	+	+	+	+
STM / ECSTM	+	+/-	+	-
AFM / ECAFM	+	+	+	+
EQCM	+	+	+	+
SECM	+	+	+	+/-
LEIS	+	+	+	+/-

TABELA 1. Użyteczność metod elektrochemicznych do badań korozji biomateriałów.
TABLE 1. The usability of electrochemical methods for biomaterials' corrosion investigations.

the surface using special measuring tip. The resulting local alternating current is measured and allows calculating the impedance.

Conclusions

TABLE 1 summarizes the usability of electrochemical methods in biomaterials corrosion investigations.

All methods marked with "+" have none limitation. The methods marked "+/-" have a limitation related to low conductivity of investigated samples, in general. Tafel slope method and STM / ECSTM can not be used in investigations of metals and alloys having weakly conductive carbon layers.

Piśmiennictwo

References

- [1] Marciniak J.; Biomateriały w chirurgii kostnej; Wydawnictwo Politechniki Śląskiej Gliwice (1992).
- [2] A Review of Corrosion Behavior of Surgical Implant Alloys; PAR
- [3] Baszkiewicz J., Kamiński M.; Podstawy korozji materiałów; WPW Warszawa (1997), pp. 48-54, 106-113.
- [4] Application Note Corr-4 Electrochemistry and Corrosion Overview and Techniques; PAR.
- [5] Mitura S., Mitura A., Niedzielski P., Couvrat P.; Nanocrystalline diamond coatings; Chaos, Solitons & Fractals Vol. 10, No. 12, (1999), pp. 2165-2176.
- [6] Keun-Taek Oh, Kyoung-Nam Kim, Min Lee, Yong Soo Park; In Vitro Corrosion Resistance of Orthodontic Super Stainless Steel Wire. The Effects of Stress Relieving Heat-Treatment, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) pp. B414-B421.
- [7] Application Note Corr-1 Basics of Corrosion Measurements; PAR.
- [8] Herranen M.; Scanning Force Microscopy and Quartz Crystal Gravimetry Applied to Corrosion Studies of Ti and TiN Films; AUU Uppsala (1997) pp. 4-19.
- [9] Scholl H., Błaszczak T., Krzyczmonik P.; Elektrochemia - zarys teorii i praktyki; WUŁ (1998) pp. 115-136, 186-196.
- [10] Binnig G., Rohrer H.; Skaningowa mikroskopia tunelowa - od narodzin do wieku dojrzenia; Postępy fizyki 38/6 (1987) pp. 493-510.
- [11] Błaszczak T., Olejniczak W., Kobierski P.; Elektrochemiczny skaningowy mikroskop tunelowy; Pomiar, automatyka, kontrola 12 (1995) pp. 342-346.
- [12] Electrochemical Instrumentation, CH Instruments, pp. 10-15
- [13] LEIS 270 - technical information, PAR.

BIOMATERIAŁY W NANOELEKTROCHEMII – BADANIA KOROZYJNE TYTANU I TYTANU Z WARSTWAMI NCD

HENRYK SCHOLL*, TADEUSZ BŁASZCZYK*,
PIOTR NIEDZIELSKI**, JACEK GRALEWSKI**

*KATEDRA CHEMII OGÓLNEJ I NIEORGANICZNEJ,
UNIwersytet Łódzki,

UL. NARUTOWICZA 68, 90-136 ŁÓDŹ POLSKA

**ZAKŁAD INŻYNIERII BIOMEDYCZNEJ,

INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ, POLITECHNIKA ŁÓDZKA,
UL. STEFANOWSKIEGO 1/15, 90-924 ŁÓDŹ POLSKA

BIOMATERIALS IN NANO-ELECTROCHEMISTRY – CORROSION INVESTIGATIONS OF TITANIUM AND TITANIUM WITH NCD LAYERS

HENRYK SCHOLL*, TADEUSZ BŁASZCZYK*,
PIOTR NIEDZIELSKI**, JACEK GRALEWSKI**

*DEPARTMENT OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY,
UNIVERSITY OF LODZ, NARUTOWICZA 68, 90-136 LODZ, POLAND

**DIVISION OF BIOMEDICAL ENGINEERING, INSTITUTE OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING, TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ,
STEFANOWSKIEGO 1/15, 90-924 LODZ, POLAND