

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

W pierwszej części pracy przedstawiono krótką charakterystykę właściwości biomateriałów, w szczególności biomateriałów stosowanych jako implanty ortopedyczne. Biomateriały te głównie oparte są na metalach i stopach metali. Ich korozję można badać stosunkowo łatwo metodami elektrochemicznymi, zarówno w roztworach prostych jak i roztworach modelujących naturalne płyny fizjologiczne (Tyrode'a, Hank'a, i Locke'a).

W drugiej części pracy zaprezentowano wyniki badań korozyjnych Ti oraz Ti z warstwami Nanokryształicznego Diamentu (NCD) i TiC. Przedstawiono pomiary potencjału korozyjnego w otwartej pętli (OCP), charakterystyk voltamperometrycznych, potencjałów przebicia, charakterystyk impedancyjnych i właściwości topograficznych. Zaproponowano modele granicy faz badane roztwory | próbki Ti i Ti z NCD oraz możliwe reakcje elektrochemiczne przebiegające na takich granicach. Stwierdzono pozytywny wpływ warstw NCD na właściwości korozyjne tak zmodyfikowanego tytanu.

Słowa kluczowe: biomateriały; korozja elektrochemiczna biomateriałów; korozja elektrochemiczna tytanu; korozja elektrochemiczna tytanu z warstwami NCD

Wprowadzenie

Biomateriały

Biomateriały, będąc materiałami szeroko stosowanymi w ciele ludzkim powinny spełniać następujące wymagania [1-6]:

1. nie powinny inicjować żadnych reakcji w tkankach otaczających implant;
2. muszą wykazywać biotolerancję (czasami biokompatybilność, którą określa się jako zdolność ciała ludzkiego do zaakceptowania implantu bez uszkodzeń tkanki); oznacza to, że ciało ludzkie powinno tolerować pokryte implanty bez wykazywania destrukcji tkanki;
3. muszą mieć specyficzne właściwości mechaniczne - dobrą adhezję i dużą odporność na zużycie.

Właściwości niektórych stali austenitycznych, stopów kobaltu i różnych stopów tytanu b (zawierających Al, Mo, Cr, V lub Nb) zostały opisane w przeglądowej pracy Rack'a i Long'a [7]. Oni wyciągnęli wnioski, że słabe właściwości stopów tytanowych (wytrzymałość na ścinanie i oporność zużyciowa) ograniczają ich użycie jako biomateriałów.

W grupie biomateriałów specjalne znaczenie mają materiały używane do wytwarzania implantów ortopedycznych. Ich niektóre najistotniejsze specyficzne właściwości zebrane są w TABELI 1.

Podsumowując - materiały stosowane w implantach medycznych powinny posiadać: dobrą biokompatybilność (zgodność z krwią i zgodność tkankową), stabilność chemiczną, która wymaga, aby te materiały nie ulegały degradacji w otaczającym środowisku takim jak alkohol, roztwory do sterylizacji itp., biostabilność, która żąda aby materiały te nie ulegały degradacji przy biologicznym oddziaływaniu z ciałem, doskonałą adhezję, która charakteryzuje granicę faz implant | środowisko, bardzo dobre charakterystyki mechaniczne.

Badania korozyjne

Podstawowe charakterystyki biomateriałów otrzymywane są w ich badaniach korozyjnych. Dane literaturowe związane z tym tematem (badania tytanu stosowanego w im-

Abstract

This paper presents, in its first section, compact characteristics of biomaterials' properties based on behaviour of orthopaedic implants. By choice, orthopaedic implants are produced of different metals or alloys. Their corrosion can easily be investigated by means of different electrochemical methods both in simple and modeling natural physiologic (Tyrode, Hank and Locke) solutions.

Second section discusses corrosion results obtained by investigating Ti, Ti with Nanocrystalline Diamond (NCD) and TiC. Measurements of the corrosion potential in the open loop (OCP), voltammetric characteristics, breakdown potentials, impedance and topography characteristics have been presented. Models of phase boundary investigated solutions | Ti and Ti with NCD samples, and possible electrochemical reactions occurring on such boundaries, have been proposed. Positive interaction of NCD layers on corrosion properties of, in such way modified, Ti have been stated.

Keywords: biomaterials, electrochemical corrosion of biomaterials; electrochemical corrosion of Titanium, electrochemical corrosion of Titanium with NCD layers

Introduction

Biomaterials

Biomaterials have become widely used in the human body. As such they should have the following requirements [1-6]:

1. they must not initiate any detrimental reactions in the tissues surrounding an implant;
2. they must exhibit biotolerance (sometimes biocompatibility which describes the ability of the human body to endure the implants without destruction of the tissue), meaning that human body should tolerate coated implants without exhibiting any tissue intolerance;
3. they must have a specific system of mechanical properties - good adhesion and wear resistance.

Properties of some austenitic steels, cobalt and different titanium b-alloys (containing Al, Mo, Cr, V or Nb) have been described in Rack and Long [7]. In their review they concluded that the poor qualities of titanium alloys (shear strength and wear resistance) limit their use as biomaterials.

Orthopaedic implants are a special group of biomaterials. TABLE 1 summarizes their most important features.

Recapitulating: materials used in human body as medical implants must be characterized by: good biocompatibility (haemo-compatibility and histo-compatibility), chemical stability, meaning that the materials do not degrade in the environmental agents, such as alcohol, sterilizing solutions etc., biostability, meaning that the materials are not degraded as a result of biological interactions within the body, outstanding adhesion, characterized by the implant | layer system, excellent mechanical characteristics.

Corrosion investigations

Basic biomaterials characteristics are mainly based on the results achieved by investigation into their corrosion. Literature data on this subject (investigating titanium used as medical implant or applied in other fields of biomedicine) are focused chiefly on the mechanical, and tribological processes occurring in the classical testing solutions (HCl, H₂SO₄), more natural modelled solutions (Tyrode's or Hank's) or natural solutions obtained from animal organ-

PARAMETR PARAMETER	STAL NIERDZEWNA STAINLESS STEELS	STOPY KOBALTOWE COBALT-BASE ALLOYS	TYTAN I STOPY TYTANOWE TITANIUM and TITANIUM BASE ALLOYS
Oznaczenie Designation	ASTM F-138 (316 LDVM)	ASTM F-75, ASTM F-799, ASTM F-1537 (Wytapiane i obrabiane plastycznie) (Cast and wrought)	ASTM F-67, ASTM F-136, ASTM F-1295 (Wytapiane i obrabiane plastycznie) (Cast and wrought)
Główne składniki stopów (wag%) Principal Alloying Elements (wt%)	Fe (bal.), Cr (17-20), Ni (12-14), Mo (2-4)	Co(bal.), Cr (19-30), Mo (0-10), Ni (0-37)	Ti (bal.), Al (6), V (4), Nb (7) Ti + C _{diam} warstwy Ti + C _{diam} layers
Zalety Advantages	Koszt, dostępność procesów technologicznych Cost, availability processing	Oporność zużyciowa Oporność korozyjna Wytrzymałość zmęczeniowa Wear resistance Corrosion resistance Fatigue strength	Biokompatybilność Oporność korozyjna Wytrzymałość zmęczeniowa Biocompatibility Corrosion resistance Fatigue strength
Wady Disadvantages	Długotrwałe zachowanie właściwości Long term behaviour	Biokompatybilność Biocompatibility	Odporność na zużycie Mała wytrzymałość na ścinanie Power wear resistance Low shear strength

TABELA 1. Szczegółowe charakterystyki materiałów stosowanych w implantach ortopedycznych.

TABLE 1. Particular characteristics of orthopaedic implant materials.

plantach medycznych lub używanego w innych zastosowaniach biomedycznych) są skupione przede wszystkim na mechanicznych i tribologicznych procesach, które mierzone są w klasycznych roztworach testowych (HCl, H₂SO₄) lub zbliżonych do naturalnych roztworach modelowych (Tyrode'a lub Hank'a) lub też naturalnych roztworach otrzymywanych z organizmów zwierzęcych.

Ze względu na duże powinowactwo do tlenu tytan i jego stopy są szeroko stosowane w różnych działach techniki. Tytan rozpuszcza się szybko przechodząc w formy jonowe tylko w kwasie fluorowodorowym oraz w środowiskach rozpuszczalnych fluorków lub silnie kompleksujących związków. Większość danych w literaturze elektrochemicznej i korozyjnej jest związana z korozją tytanu w kwasach mineralnych, obojętnych solach i elektrolitach podstawowych.

Ogólnie rzecz ujmując, badania korozyjne metali w roztworach fizjologicznych są trudne do opisanego z powodu różnic w indywidualnej odpowiedzi organizmów (zwierzęcych lub ludzkich). Po statystycznej analizie danych pomiarowych naturalnych roztworów zostały zaproponowane sztuczne (modelowe) roztwory fizjologiczne. Roztwory najczęściej stosowane do badań korozji biomateriałów są przedstawione w TABELI 2.

Składniki tych roztworów podzielone zostały na trzy grupy: I - związki wywołujące korozję wżerową, II - związki buforujące, III - inhibitory korozji.

Nasze badania koncentrowały się na tytanie i tytanie pokrytym Nanokrystalicznym Diamentem w wodnych roztworach 0.1 M KCl, 0.1 M KBr i w roztworze Tyrode'a. Naszym zdaniem ciekawsze od procesów korozji ogólnej są procesy korozji wżerowej. Roztwór Tyrode'a zawiera jony Cl⁻, które specyficznie adsorbują się na powierzchni elektrody. Jony te odgrywają ważną rolę w procesach powstawania wżerów. Elektrochemiczne pomiary materiałów z Ti/TiO₂ i Ti/NCD w roztworach KCl and KBr mogą służyć pomocą do objaśnienia mechanizmów reakcji korozyjnych.

isms. Due to the affinity to oxygen, titanium and its alloys are widely used in various fields of industry. Titanium dissolves rapidly to the ionic form only in hydrofluoric acid, in the media of soluble fluorides or strongly complexing agents. Main focus of electrochemical and corrosion literature data are placed on the general corrosion of titanium in mineral acids, neutral salts and basic electrolytes.

Corrosion investigations of metals in natural physiologic solutions are, generally speaking, difficult to describe because of the differences that occur as a result of individual response of the artificial (modelled) physiologic solutions have been proposed, after analysing statistical investigations data of natural solutions. TABLE 2 presents solutions most frequently used in measurements of biomaterial's corrosion [8].

	SUBSTANCJE SUBSTANCES [g/100 cm ³ H ₂ O]	roztwór TYRODE'A TYRODE'S solution	roztwór HANK'A HANK'S solution	roztwór LOCKE'A LOCKE'S solution
I	NaCl	0.8	0.8	0.9
	KCl	0.02	0.04	0.042
	CaCl ₂	0.02	0.014	0.024
	MgCl ₂	0.10	-----	-----
II	NaHCO ₃	0.10	0.035	0.01 - 0.03
	NaH ₂ PO ₄	0.005	0.006	-----
III	d-C ₆ H ₁₂ O ₆	0.10	0.10	0.01 - 0.25

TABELA 2. Składy sztucznych roztworów fizjologicznych.

TABLE 2. Compositions of artificial physiologic solutions.

All agents of such solutions can be divided into three groups: I - pitting corrosion aggressive agents, II - buffering agents, III - corrosion inhibitor.

Our investigations have been focused on titanium and titanium covered by Nanocrystalline Diamond (NCD) layer in 0.1 M KCl, 0.1 M KBr aqueous and Tyrode's solutions. From our point of view the pitting corrosion processes are more interesting than the general corrosion processes. The Tyrode's solution contains the Cl⁻ ions as an aggressive compound specifically adsorbed on the electrode surface. Those ions play important role in corrosion pits creation. The electrochemical measurements of Ti/TiO₂ and Ti/NCD

Preparatyka powierzchni tytanu

Badania wykonywane były na próbkach wykonanych z Ti (99.99 - Aldrich) w kształcie walca o średnicy 6.35 mm. Powierzchnia Ti przygotowywana była w dwóch różnorodnych procedurach. Pierwsza zawierała mechaniczne polerowanie na papierze ściernym (z ziarnem SiC do 2000) i płukanie wodą destylowaną - niektóre pomiary były wykonywane bezpośrednio po takim "prostym" przygotowaniu. W drugiej, po wykonaniu wyżej opisanych czynności, powierzchnia była dodatkowo polerowana mechanicznie z użyciem żelu diamentowego (z ziarnem 1 mm), płukana acetonem i wodą destylowaną, trawiona w odczynniku Krolla (kwas fluorowodorowy HF (40%), kwas azotowy HNO₃ (70%) i woda w proporcjach objętościowych 1:3:5) oraz na koniec powtórnie płukana wodą destylowaną i suszona argonem. Większość pomiarów była wykonywana po takim "pełnym" przygotowaniu.

Pokrycia węglowe

Po wyżej opisanym przygotowaniu powierzchnia próbek Ti pokrywana była warstwami NCD z użyciem metody RF PCVD. Metoda ta została opracowana na Politechnice Łódzkiej [1, 2]. Procedura wytwarzania warstw NCD przeprowadzana była przy następujących parametrach roboczych:

- trawienie jonowe - ujemny potencjał autopolaryzacji próbki 800 V, częstotliwość generatora 13.65 MHz, czas 2 min.;
- nanoszenie warstw NCD - ujemny potencjał autopolaryzacji próbki 800 V, strumień objętości gazu (CH₄) 25 cm³/min, temperatura próbki ok. 180°C, czas 10 min.

Pomiary elektrochemiczne i fizyczne

Pomiary elektrochemiczne wykonywane były w specjalnym, szklanym naczyniu elektrolitycznym. Naczynie posiadało standardowo trzy elektrody - roboczą, którą była próbka Ti z powierzchnią aktywną ok. 0,1 cm², pomocniczą - w kształcie walca z folii Pt (99,99) i odniesienia - specjalna elektroda kalomelowa w nasyconym roztworze KCl. Wszystkie roztwory pomiarowe były wykonywane z odczynników chemicznych Aldrich, Merck - z czystością "do analizy" - bez dodatkowego oczyszczania.

Do pomiarów korozyjnych zostały zastosowane następujące metody elektrochemiczne:

10 mV) w zakresie częstotliwości od 10000 Hz do 0.01 Hz.

Wykonywanie badań elektrochemicznych razem z badaniami STM i ECSTM in situ w jednym naczyniu elektrolitycznym daje gwarancję zachowania tych samych warunków pomiarowych [9]. Badania SEM-EDX i AFM były wykonywane ex situ w niezależnych systemach pomiarowych.

Wyniki

Pomiary potencjałów korozyjnych

Potencjały korozyjne E_{CORR} mierzone były w otwartej pętli (OCP) dla Ti po "pełnym" przygotowaniu powierzchni, dla Ti z warstwami NCD oraz dodatkowo dla Ti z warstwą TiC. Potencjały E_{CORR} wyznaczone zostały przed anodową polaryzacją próbek, oraz po pełnym cyklu anodowej polaryzacji we wszystkich badanych roztworach. Otrzymane średnie wartości potencjałów E_{CORR} względem stosowanej elektrody odniesienia - elektrody kalomelowej w nasyconym roztworze KCl - przedstawione są w TABELI 3.

Analizując uzyskane wyniki można stwierdzić następujące prawidłowości:

- potencjały korozyjne Ti z warstwami NCD i TiC były bardziej dodatnie niż potencjały korozyjne Ti we wszystkich

materials in KCl and KBr solutions may help to interpret the corrosion reaction mechanisms.

Experimental

Titanium surface preparation

All measurements were done using cylindrically shaped samples of Ti (99.99 - Aldrich) with diameter 6.35 mm. Ti surface was prepared in two different ways. The first preparation way was completed by means of mechanical polishing with silicon abrasive paper (with grade up to 2000) and rinsing with distilled water - some measurements have been carried out directly after this "simple" preparation. In the second way all previously described steps were repeated, and surfaces additionally, mechanically polished with diamond gel (1 mm grains), rinsed with acetone and distilled water, etched in the Kroll's solution (hydrofluoric acid HF (40%), nitric acid HNO₃ (70%) and water in volume ratio 1:3:5, respectively), and finally rinsed with distilled water and dried in argon. Majority of measurements were carried out after this "full" preparation cycle.

Carbon coatings

The surface of Titanium samples prepared in the above described way were covered by NCD layers, using Radio Frequency Plasma Chemical Vapour Deposition (RF PCVD) method. This technique has been elaborated at the Technical University of Lodz [1, 2]. NCD deposition was prepared with the following technical data:

- ion etching - negative sample autopolarization potential 800 V, generator frequency 13.65 MHz, duration 2 min.;
- deposition of NCD layers - negative sample autopolarization potential 800 V, gas stream velocity (CH₄) 25 cm³/min, sample temperature ca. 180°C, duration 10 min.

Electrochemical and physical measurements

Electrochemical measurements were carried out in a special glassy electrolytic cell. The cell contained typical three electrodes - working electrode, which was a Ti sample with exposed area ca. 0.1 cm², counter Pt (99.99) foil electrode cylindrically shaped, and reference electrode being special calomel electrode in saturated KCl solution. All measuring solutions were prepared from chemical reagents Aldrich, Merck - with purity "for analysis" - without additional purification.

Following electrochemical method are used in corrosion measurements:

- corrosion potentials E_{CORR} detection in open potentiostat loop (OCP);
- polarization curves in the range of +20 mV and -20 mV round E_{CORR} with 1 mV/s potential scan (Stern-Geary method);
- quasi-stationary characteristics in wide polarization potentials range with 1 mV/s potential scan (CV in potentiostatic condition);
- impedance characteristics with sinusoidal signal (E_{AC} = 10 mV) in the frequency range from 10000 Hz to 0.01 Hz (EIS).

Electrochemical investigations as well as STM and ECSTM in situ in one electrolytic cell guarantee the same conditions of measurements [9]. The SEM-EDX and AFM measurements were performed in the independent ex situ systems.

Results

Corrosion potentials measurements

Corrosion potentials E_{CORR} were measured in open potentiostat loop (OCP): for Ti samples after "full" prepara-

Roztwór Solution	Ti		Ti z warstwami NCD Ti with NCD layers		Ti z warstwą TiC Ti with TiC layer	
	przed anodową polaryzacją before anodic polarization	po anodowej polaryzacji after anodic polarization	przed anodową polaryzacją before anodic polarization	po anodowej polaryzacji after anodic polarization	przed anodową polaryzacją before anodic polarization	po anodowej polaryzacji after anodic polarization
0.1 M KBr	-0.38±0.03	0.20±0.33	0.15±0.04	0.34±0.06	0.18±0.10	0.75±0.03
0.1 M KCl	-0.31±0.02	0.44±0.02	0.19±0.02	0.72±0.08	-	-
Tyrode	-0.38±0.02	0.36±0.04	0.17±0.02	0.63±0.02	0.03±0.02	0.93±0.03

TABELA 3. Potencjały korozyjne Ti, Ti/NCD i Ti/TiC.

TABLE 3. Corrosion potentials of Ti, Ti/NCD and Ti/TiC.

badanych roztworach;

- po polaryzacji anodowej wszystkie potencjały korozyjne przesuwały się w stronę bardziej dodatnich wartości.

Pomiary woltamperometryczne i korozji wżerowej

Pomiary woltamperometryczne we wszystkich badanych roztworach były wykonywane w klasycznym trójelektrodowym, potencjostaticznym układzie połączeń. Korozję wżerową zaobserwowano dla takiego układu połączeń jedynie w roztworze 0,1 M KBr. Dodatkowe pomiary korozji wżerowej w roztworze 0.1 M KCl były wykonywane z zastosowaniem specjalnego, dwuelektrodowego układu. Układ ten zabezpieczał programowaną szybkość zmian napięcia między elektrodą pomocniczą a elektrodą roboczą.

Otrzymane charakterystyki woltamperometryczne dla niektórych badanych próbek i roztworów przedstawione są na RYS. 1.

Kształt charakterystyk woltamperometrycznych, szczególnie dla Ti z warstwami NCD (RYS.1a), nie pozwala na wyznaczenie parametrów korozyjnych z zastosowaniem metody krzywych Tafela.

We wszystkich badanych roztworach stwierdzono występowanie wysokich pików prądowych na elektrodach Ti z warstwami NCD przy potencjale polaryzacji $E = \sim 2$ V (RYS. 1b). Te piki związane są z reakcjami anodowymi we wszystkich prostych elektrolitach zawierających aniony Cl⁻ i Br⁻. Obserwowane reakcje można opisać bazując na modelu pęknięć i uszkodzeń pokrycia z nanokrystalicznego diamentu i odsłonięcia tym samym powierzchni TiC. Zachodzące anodowe reakcje można przedstawić w postaci następującego, przykładowego schematu:



Taki sam pik prądowy był obserwowany w roztworze Tyrode'a. W tym roztworze może być zaproponowany podobny schemat zachodzących procesów.

Na krzywych polaryzacyjnych Ti z warstwą TiC zostały zmierzone w roztworze 0,1 M KBr potencjały przebicia E_b i repasywacji E_{rep} . Potencjał E_b jest nieodtworzalny (patrz niżej), natomiast potencjał E_{rep} jest powtarzalny dla wielu próbek, niezależnie od sposobu ich przygotowania. Potencjał ten określa wygaśnięcie reakcji procesów korozyjnych, związanych z elektrozotwarzaniem czystego Ti.

Na RYS. 2a pokazane są typowe charakterystyki woltamperometryczne Ti w roztworach 0,01 M i 0,1 M KBr, z wyraźnie zaznaczoną korozją wżerową. Natomiast na RYS. 2b pokazane są analogiczne charakterystyki dla jednej badanej próbki Ti, lecz w kolejnych cyklach polaryzacji anodowej. Jak widać, potencjał przebicia po każdej anodowej polaryzacji przesuwa się coraz bardziej w stronę bardziej dodatnich wartości.

tion, for Ti with NCD layers and additionally for Ti with TiC. E_{CORR} values were detected before electrochemical treatment and after anodic polarization in all investigated electrolytic solutions. In TABLE 3 there are presented average values for E_{CORR} obtained vs. reference calomel electrode.

Upon analysis following regularities may be detected:
- corrosion potentials for Ti with NCD and TiC layers have been more positive then for Ti in all investigated solutions;
- after anodic polarization all corrosion potentials have shifted to more positive values.

Voltametric and pitting corrosion measurements

In all investigated solutions the voltammetric measurements were carried out in typical three-electrodes potentiostatic condition. In this condition only in 0.1 M KBr solution pitting corrosion could have been observed. Additional pitting corrosion measurements in 0.1 M KCl were done using special two-electrodes connection. This connection saved a programmed voltage slope between a counter and working electrodes.

FIG. 1 presents obtained voltammetric characteristics of some investigated samples and solutions.

The course of voltammetric characteristics, especially for Ti with NCD layers (FIG.1a), does not allow calculation of corrosion parameters employing Tafel slope method.

In all investigated solutions the high current peaks at the potential $E \sim -2$ V (FIG.1b) on Ti with NCD layers were detected. These peaks illustrate the anodic reactions in all simple electrolytes containing Cl⁻ and Br⁻ anions. Observed reactions can be described base on the model of cracked or defected Nanocrystalline Diamond cover, and exposition of the TiC surface. On this latter surface the following anodic reactions can be presented as an example in the form of the following scheme:

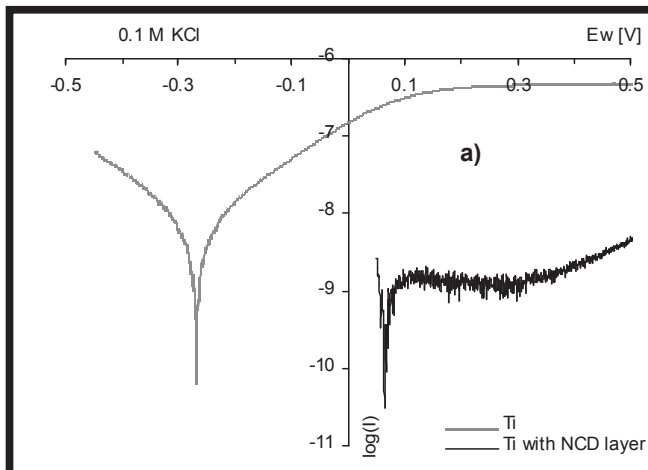


The same current peak was observed in Tyrode's solution. The proposal of the processes presented above can be in Tyrode's solution similar.

On the Ti polarization curves with TiC layer in 0.1 M KBr solution there were detected a breakdown E_b and repassivation E_{rep} potentials. E_b potential is not repeatable (see below), whereas, apart from their preparation, E_{rep} is repeatable for many samples. Potential E_{rep} determines an extinction of corrosion processes joined with Ti electrodisolution.

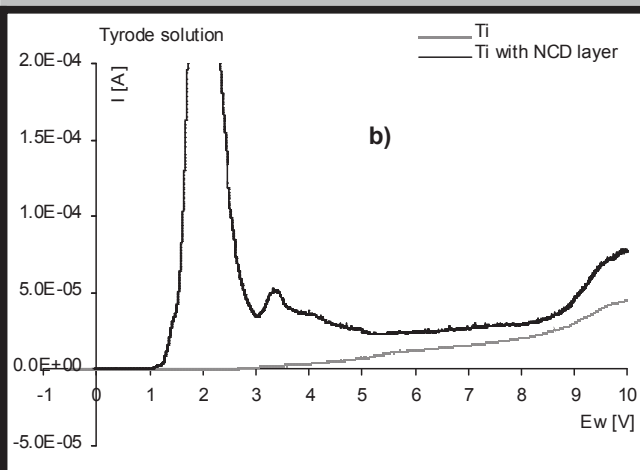
FIG. 2a shows typical voltammetric characteristics of Ti sample in 0.01 M and 0.1 M KBr solutions with distinct pitting corrosion. FIG.2b presents analogous characteristics of one of the investigated Ti sample, but in consecutive anodic polarization cycles. As can be see, breakdown potential is shifted to more positive values after each anodic polarization.

In Ti investigations was stated a fact that breakdown potential E_b strongly depend on surface preparation. It seems that the significance attributed to measurements of this



RYS. 1. Charakterystyki woltamperometryczne Ti i Ti z warstwami NCD w a) roztworze 0,1 M KCl i b) roztworze Tyrode'a.

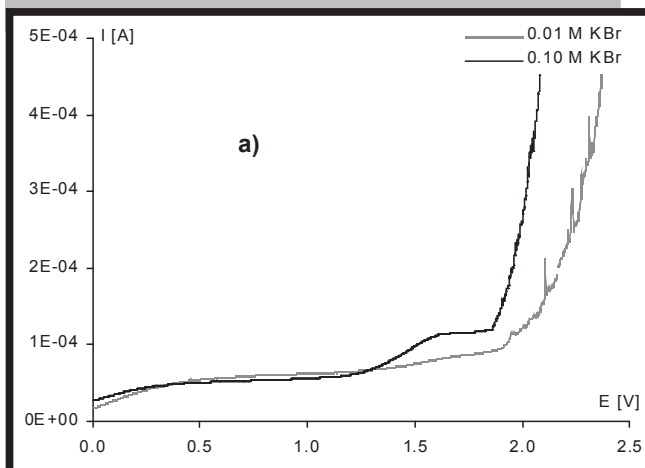
FIG. 1. Voltammetric characteristics of Ti and Ti with NCD layers a) in 0.1 M KCl and b) in Tyrode's solutions.



potential is not fully justified.

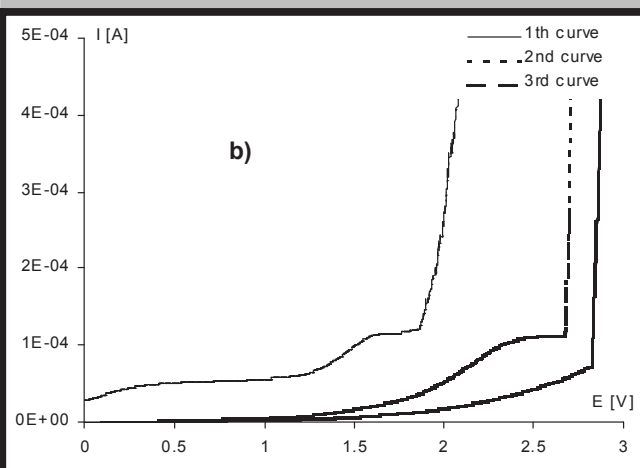
In FIG. 3, SEM structure and SEM-EDX elements composition of surface inside and outside of pit, after pitting corrosion of Ti in 0.1 M KBr, are presented.

The presence of Br inside the pits was detected. Similarly, after corrosion investigations in 0.1 M KCl solution the pres-



RYS. 2. Krzywe anodowej polaryzacji elektrody Ti w a) roztworach KBr o stężeniach 0,01 M i 0,1 M oraz b) kolejne charakterystyki z potencjałami przebicia w roztworze 0,1 M KBr.

FIG. 2. Anodic polarization curves of Ti electrode a) in 0.01 M and 0.1 M KBr solutions and b) the consecutive breakdown potential characteristics in 0.1 M KBr solution.



ence of Cl was detected. It confirms that, with these halide ions, during creation of pits soluble and insoluble Ti compounds are formed. Specific, strong adsorption of those ions on sample surface is the reason for pitting corrosion [10].

Scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy measurements

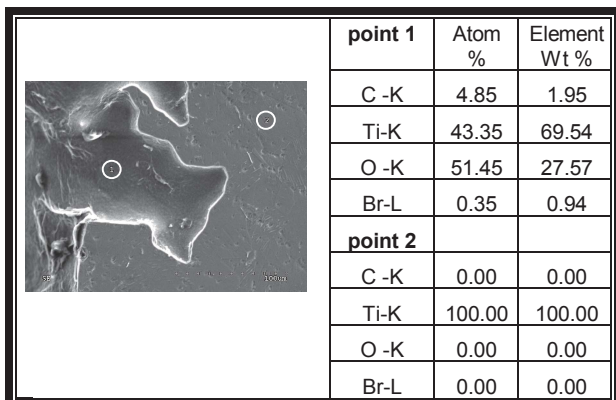
Scanning tunneling microscopy is very difficult to employ for Ti investigations after corrosion. Obtained STM pictures can not be unequivocally interpreted as surface topography. The reason for this is a big resistance of TiO layer, which determines a tunneling current flowing between scanning tip and measuring sample. Using STM only a thin NCD layers can be investigated. Thicker NCD layers (above 50 nm) are an insulator for tunneling current and make it impossible to apply STM for investigations of such samples. FIG. 4a shows an exemplary surface topography of Ti with thin NCD layer before corrosion. STM can only be used for determination of topography of the inner part of the corrosion pit, as this part is often bulk metal covered with thin oxide layer. FIG. 4b presents a surface of the bottom part of a pit which was formed in 0.1 M KBr solution.

Atomic force microscopy, on the other hand, is very useful in corrosion investigations. Applying this technique, measurements of surface topography of sample, apart from its conductivity, are possible. With additional oscillations of cantilever is applied in AFM a phase contrast. Phase con-

W badaniach próbek Ti stwierdzony też został fakt, że potencjał przebicia silnie zależy od sposobu przygotowania powierzchni. Wydaje się, że duże znaczenie w badaniach biomateriałów przypisywane pomiarom tego potencjału nie w pełni jest uzasadnione.

Na RYS. 3 przedstawione są struktura i pierwiastkowy skład powierzchniowy Ti, otrzymane techniką SEM i SEM-EDX, wewnątrz i na zewnątrz wżeru, po korozji w roztworze 0,1 M KBr.

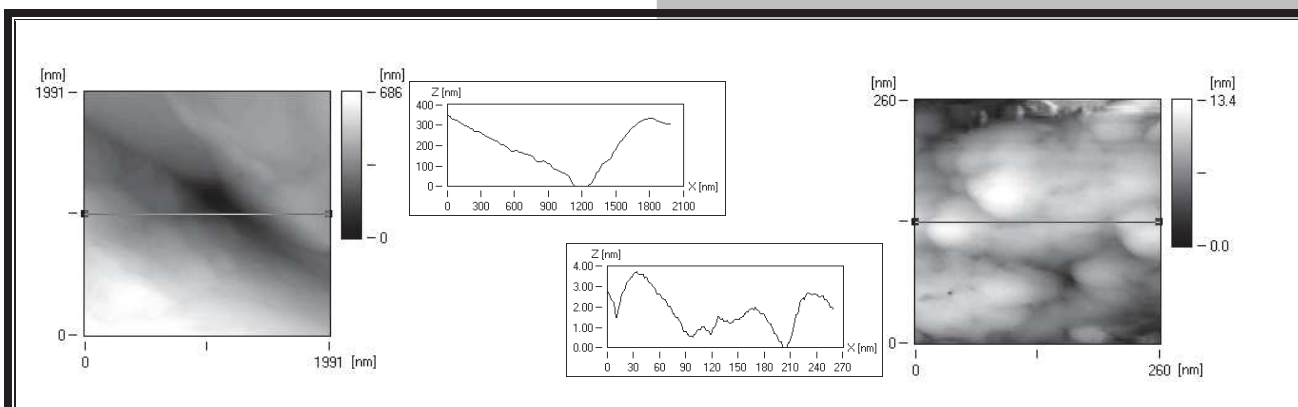
W warstwie wierzchniej wewnątrz wżeru stwierdzono obecność Br. Podobnie, przy badaniu korozji w roztworze 0,1 M KCl stwierdzono obecność Cl. Świadczy to o tworzeniu się podczas wzrostu wżeru lepiej lub gorzej rozpuszczalnych związków Ti z wyżej wymienionymi jonami halogenkowymi. Przyczyną tak dużej podatności na korozję wżerową należy szukać w silnej specyficznej adsorpcji tych jonów na powierzchni badanej próbki [10].



RYS. 3. Obraz SEM wżeru korozyjnego na powierzchni Ti i skład pierwiastkowy SEM-EDX tej powierzchni po korozji w roztworze 0,1 M KBr.
FIG. 3. SEM picture of corrosion pit in Ti surface and SEM-EDX element composition of this surface after corrosion in 0.1 M KBr solution.

Pomiary metodami skaningowej mikroskopii tunelowej i mikroskopii sił atomowych

Skaningowa mikroskopia tunelowa jest bardzo trudna do badań elektrod Ti po procesach korozyjnych. Uzyskanych obrazów STM nie można jednoznacznie interpretować jako obrazów topograficznych powierzchni. Przyczyną jest duża oporność warstwy TiO_2 , wpływająca na prąd tunelowy płynący między skanującą igłą a badaną próbką. Technika STM można mierzyć jedynie cienkie warstwy NCD. Warstwy grubsze (powyżej 50 nm) stanowią izolacyjną barierę dla prądu tunelowego i uniemożliwiają zastosowanie STM do badania takich powłok. RYS. 4a pokazu-



RYS. 4. Obrazy STM: a) Ti z warstwami NCD - przed korozją, b) Ti po korozji w roztworze 0.1 M KBr; pomiary w powietrzu, igła skanująca Pt(90)Ir(10), $E_T=+1.0$ V, $I_T=+1.0$ nA.
FIG. 4. STM images: a) Ti with NCD layers - before corrosion, b) Ti after corrosion in 0.1 M KBr solution; measurements in air, tip Pt(90)Ir(10), $E_T=+1.0$ V, $I_T=+1.0$ nA.

je topografię Ti z cienką warstwą NCD przed procesami korozyjnymi. STM może być zastosowany do określenia topografii wnętrza wżeru, ponieważ wewnątrz to bardzo często jest czystym metalem pokrytym cienką warstwą tlenku. Na RYS. 4b jest przedstawione dno wżeru, który powstał w roztworze 0,1 M KBr.

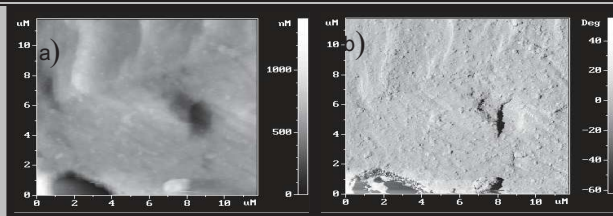
trast allows detecting specific physical properties such as hardness and flexibility changes, and attributed chemical properties. FIG. 5 is an example of surface topography of Ti with NCD layers after pitting corrosion in 0.1 M KBr solution - pictures a) and b) show topography and phase contrast respectively. In bottom left corner of the contrast phase picture there can be seen a pit which is clearly distinguished from the rest of the surface.

Electrochemical impedance spectroscopy measurements

Electrochemical impedance characteristics, describing phase boundary electrolyte | investigated sample, were measured after immersing the sample in solution and having achieved equilibrium conditions, and after anodic polarization cycle. In both cases the measurements were collected at E_{CORR} potential in frequency range from 10 mHz to 10 kHz, with harmonic signal $E_{AC}=10$ mV. FIG.6 presents results obtained for Ti and Ti with NCD layers (to results elaboration frequency was restricted to 0.05 Hz). It can be see that all characteristics are similar to the typical Ti characteristics with oxide layer [11]. FIG.6d presents equivalent electrical circuit fitting obtained experimental data.

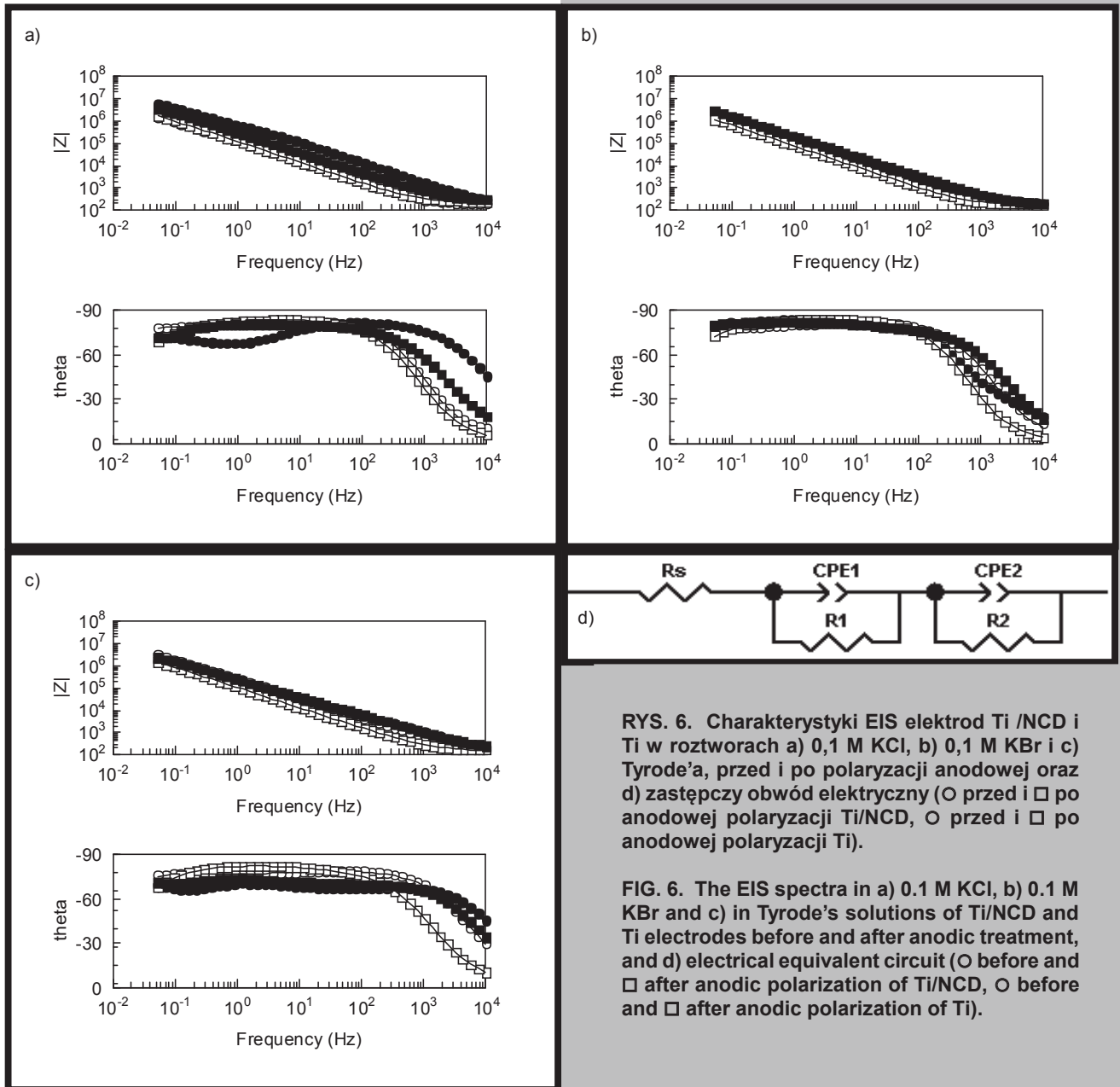
The circuit was the same for all investigated samples and solutions. It contained uncompensated electrolyte resistor R_s , two identical branches of constant phase elements CPE1 and CPE2, and resistors R1 and R2, connected in series. Given presented results resistor R_s was in the range 100 Ω - 240 Ω , CPE1-T in the order of 10⁻⁶ and CPE1-P incorporated between 0.8 and 1. The CPE1-P values near 1 testify that CPE1-T is similar to differential electrical double layer capacitance of electrolyte | oxide Ti layer boundary. This assumption confirms that R1 values that are in the order of 10⁶ Ω - 10⁷ Ω . CPE2 and R2 elements have not unequivocal interpretation - these elements can describe an oxide layer | bulk Ti boundary.

Summarizing - impedance characteristics of Ti and Ti



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

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



RYS. 6. Charakterystyki EIS elektrod Ti /NCD i Ti w roztworach a) 0,1 M KCl, b) 0,1 M KBr i c) Tyrode'a, przed i po polaryzacji anodowej oraz d) zastępczy obwód elektryczny (O przed i □ po anodowej polaryzacji Ti/NCD, O przed i □ po anodowej polaryzacji Ti).

FIG. 6. The EIS spectra in a) 0.1 M KCl, b) 0.1 M KBr and c) in Tyrode's solutions of Ti/NCD and Ti electrodes before and after anodic treatment, and d) electrical equivalent circuit (O before and □ after anodic polarization of Ti/NCD, O before and □ after anodic polarization of Ti).

Bardzo przydatną do badań korozyjnych jest mikroskopia sił atomowych. Technika ta pozwala badać topografię próbki niezależnie od jej przewodnictwa elektrycznego. W AFM, przy zastosowaniu dodatkowego oscylacyjnego wzbudzenia dźwigni, możliwe jest użycie metody kontrastu fazowego. Kontrast fazowy pozwala na detekcję specyficznych właściwości fizycznych próbki, takich jak zmiana twardości, elastyczności oraz związanych z nimi właściwości chemicznych. Przykład analizy powierzchni próbki Ti warstwami NCD po korozji wżerowej w roztworze 0,1 M KBr przedstawiony jest na RYS. 5 - obrazy a) i b) pokazują odpowiednio topografię i kontrast fazowy. W lewym dolnym rogu widoczny jest wżer, wyraźnie odróżniający się od pozostałej powierzchni, szczególnie w kontraście fazowym.

Pomiary elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej

Charakterystyki impedancyjne EIS, opisujące właściwości elektrochemiczne granicy faz roztwór elektrolitu | badana próbka, wykonywane były po zanurzeniu próbki do roztworu i ustaleniu się warunków równowagowych oraz po polaryzacji anodowej. W obu przypadkach pomiary wykonywano w potencjale E_{CORR} w zakresie częstotliwości od 10

with NCD layers, before and after anodic polarization are similar and do not the important influence of NCD layers on electrochemical and corrosion properties of Ti samples.

Final conclusions

The basic information concerning biomaterials and the results of Ti and Ti with NCD layers investigations presented above may be summarized as follows:

1. The implants immersed in human tissue must be carefully selected as "ideal" materials of the highest quality;
2. Titanium, titanium alloys and titanium covered by Nanocrystalline Diamond layers deposited by means of High Frequency Plasma in High Vacuum atmosphere of CH_4 express high biocompatibility and show no negative responses from the human organism;
3. General corrosion of titanium and titanium based details are rather very small in fluids of the human body, but the specific pitting corrosion can occur, especially in the presence of halide anions like Cl^- or Br^- ;
4. The surface of Ti, Ti with NCD and TiC layers is described by the same electrical equivalent circuit according

mHz do 10 kHz, z sygnałem harmonicznym $E_{AC} = 10$ mV. Otrzymane rezultaty dla Ti i Ti z warstwami NCD dla poszczególnych roztworów przedstawione są na RYS.6 (do opracowania wyników zakres częstotliwości ograniczony został do 0,05 Hz). Należy zauważyć, że wszystkie charakterystyki impedancyjne są podobne do typowych charakterystyk Ti z warstwą tlenkową [11]. Na RYS.6d przedstawiony jest też zastępczy obwód elektryczny fitujący otrzymane dane pomiarowe.

Obwód ten był taki sam dla wszystkich roztworów i wszystkich badanych próbek. Obwód ten zawiera nieskompensowany opór elektrolitu R_s oraz dwie połączone w szereg identyczne gałęzie zbudowane z elementów stałofazowych CPE1 i CPE2 oraz rezystancji R1 i R2. Dla prezentowanych wyników wartość opór R_s zawiera się między ok. 100 Ω a 240 Ω , wielkość CPE1-T jest rzędu 10^{-6} , a CPE1-P jest w granicach od ok. 0,8 do 1. Takie wartości CPE1-P świadczą o tym, że CPE1-T odpowiada pojemności różniczkowej granicy faz roztwór elektrolitu | warstwa tlenkowa Ti. Potwierdzają to wartości R1, które są rzędu $10^6 \Omega$, $10^7 \Omega$. Interpretacja elementów CPE2 i R2 nie jest jednoznaczna - elementy te mogą opisywać granicę faz warstwa tlenkowa | materiał bazowy Ti.

Podsumowując można stwierdzić, że małe różnice we wszystkich charakterystykach impedancyjnych - dla Ti i Ti z warstwami NCD, przed i po polaryzacji anodowej - nie pokazują zasadniczego wpływu warstw NCD na właściwości elektrochemiczne, a tym samym i korozyjne, próbek.

Wnioski końcowe

Przedstawione wyżej informacje o ogólnych właściwościach biomateriałów oraz wyniki badań korozji Ti i Ti z warstwami NCD można podsumować następująco:

1. Implanty umieszczone w tkankach ludzkich muszą być selekcyjonowane jako "idealne" materiały o najwyższej jakości;
2. Tytan, stopy tytanu i tytan z warstwami nanokrystalicznego diamentu, otrzymywanymi techniką RF PCVD w atmosferze CH_4 , wyróżniają się wysoką biokompatybilnością i nie wykazują negatywnej odpowiedzi organizmu ludzkiego;
3. W naturalnych roztworach fizjologicznych korozja ogólna tytanu i implantów bazujących na tytanie jest raczej słaba, lecz w tych roztworach może zachodzić lokalna korozja wżerowa, szczególnie w obecności takich jonów jak Cl lub Br;
4. Powierzchnia tytanu, tytanu z warstwami NCD i TiC może być przedstawiona tym samym zastępczym obwodem elektrycznym, zgodnym z danymi literaturowymi;
5. Metody nanoelektrochemiczne są użyteczne do obserwacji w skali nanometrycznej efektów korozji lokalnej zachodzącej w obszarze krystalograficznej dyslokacji. Nanowżery mogą być traktowane jako ogniska inicjujące lokalną destrukcję materiału implantowego.

Podziękowania

Badania były finansowane z grantów 506/813 i 505/669 Uniwersytetu Łódzkiego i wspierane przez Centrum Doskonałości NANODIAM (Program Fundacji Brukselskiej) Politechniki Łódzkiej.

to literature data;

5. The nanoelectrochemical methods are very useful in observations of the local corrosion effects, in nanometric scale, occurring in crystalline dislocation area. The nanoparticles can be treated as beginning of dangerous local destruction of the implant material.

Acknowledgements

This study was financed by 506/813 and 505/669 grants from the University of Lodz and supported by Centre of Excellence NANODIAM (Brussel's Foundation Programme) in Technical University of Lodz.

Piśmiennictwo

References

- [1] Mitura S., Mitura A., Niedzielski P., Couvrat P.; Nanocrystalline Diamond Coatings, Chaos, Solitons & Fractals Vol. 10, No. 12 (1999) pp. 2165-2176.
- [2] Mitura S., Mitura A., Niedzielski P. and Couvrat P.; Nanocrystalline Diamond Coatings, in "Nanotechnology in Material Science", Ed. S. Mitura, Elsevier (2000).
- [3] Grant D. M., Mccoll I. R., Golozar M.A., Wood J. V. and Braithwaite N. St. J.; Plasma assisted CVD for biomedical applications, Diamond and Rel. Mater. 1 (1992) pp. 727.
- [4] Couvrat P., Denis M., Langer M., Mitura S., Niedzielski P., and Marciniak J.; The corrosion tests of amorphous carbon coatings deposited by r.f. dense plasma onto steel with different chromium contents, Diamond and Rel. Mater. 4 (1995) pp. 1251-1254.
- [5] Mitura S., Niedzielski P., Jachowicz D., Langer M., Marciniak J., Stanishevsky A., Tochisky E., Louda P., Couvrat P., Denis M. and Lourdin P.; Influence of carbon coatings origin on the properties important for biomedical application, Diamond and Rel. Mater. 5 (1996) pp. 1185-1188.
- [6] Mitura E., Niedzielska A., Niedzielski P., Klimek L., Ryłski A., Mitura S. and Moll J. and Pietrzykowski W.; The properties of carbon layers deposited onto titanium substrates, Diamond and Rel. Mater. 5 (1996) pp. 998-1001.
- [7] Long M. and J. Rack H.; Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective, Biomaterials 19 (1998) pp. 1621-1639.
- [8] 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.
- [9] Scholl H., Blaszczyk T., Leniart A. and Niedzielski P.; Investigations of Electrochemical Properties of Titanium and Titanium Covered by Nanocrystalline Diamond Coatings Used for Biomedical Applications, The 203rd International Meeting of the Electrochemical Society Inc., France, Paris, April 27 - May 2, 2003.
- [10] Basame S. B. and White H. S.; Pitting Corrosion of Titanium. The Relationship Between Pitting Potential and Competitive Anion Adsorption at the Oxide Film/Electrolyte Interface, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) pp. 1376-1381.
- [11] Ibris N., Rosca J. C. M.; EIS study of Ti and its alloys in biological media, J. Electroanal. Chem. 526 (2002) pp. 53-62.