

Dr hab. inż. Jarosław JAKUBOWICZ, mgr inż. Grzegorz ADAMEK  
Politechnika Poznańska, Instytut Inżynierii Materiałowej, Poznań

# Elektrochemiczna obróbka powierzchniowa nanokrystalicznego stopu Ti-6Al-4V

## *Electrochemical surface treatment of the nanocrystalline Ti-6Al-4V alloy*

### **Streszczenie**

W artykule przedstawiono wyniki badania procesu powstawania i właściwości nanokrystalicznego porowatego stopu Ti-6Al-4V z warstwą hydroksyapatytu. Zastosowano metodę mechanochemiczną w celu syntezy materiału do zastosowań biomedycznych. Trawieniem elektrochemicznym wytworzono pory o wymiarach w zakresie 0,1-60  $\mu\text{m}$ . Na powierzchnię porowatą osadzono warstwę hydroksyapatytu (HA), stosując proces katodowego osadzania elektrochemicznego. Osadzona warstwa hydroksyapatytu jest zakotwiczona w porach wpływając na proces osteointegracji. Zastosowane anodowe utlenianie i katodowe osadzanie HA poprawia odporność korozyjną stopu Ti-6Al-4V.

### **Abstract**

In this work formation process of porous nanocrystalline Ti-6Al-4V alloy and its properties are presented. We applied mechanochemical method for the preparation of materials, which can be used in biomedical applications. The electrochemically grown pores have size is in the range of 0.1-60  $\mu\text{m}$ . On the porous surface hydroxyapatite was deposited by using electrochemical cathodic deposition method. The rough surface of the hydroxyapatite layer is fixed in pores and is accurate for osseointegration improvement. The anodic oxidation and cathodic HA deposition results finally in corrosion resistance improvement.

**Słowa kluczowe:** stopy nanokrystaliczne, porowatość, hydroksyapatyt, biomateriały

**Key words:** nanocrystalline alloys, porosity, hydroxyapatite, biomaterials

## **1. WSTĘP**

Materiały porowate są powszechnie stosowane w implantach w chirurgii kostnej [1, 2]. Porowaty szkielet kotwaczy wrastającą tkankę. Ze względu na to, że żywe komórki mają różne rozmiary, szkielet z mikro- i makroporami działa bardzo korzystnie na ich wzrost [3]. Stopy tytanu z drobnoziarnistą strukturą są obiecującymi materiałami do zastosowań biomedycznych. Nanostruktura powoduje, że stopy te charakteryzują się dobrymi właściwościami mechanicznymi [4]. Stopy tytanu charakteryzujące się odpowiednią porowatością mogą być wytwarzane z zastosowaniem procesu spieniania, lub mechanicznej syntezy [5, 6].

## **1. INTRODUCTION**

*Porous materials are required for hard tissue implant applications [1, 2]. The pores acts as scaffold and anchors points for the growing tissue. Because different size of the living cells, a scaffold with micro- and macropores is useful [3]. Ti-based alloys with ultrafine grain structure are a promising materials for biomedical applications. Because nanostructure, these alloys have good mechanical properties [4]. These alloys with suitable porosities can be prepared by foaming, or mechanical alloying process [5, 6].*

Dodatkowa elektrochemiczna obróbka powierzchniowa powoduje zwiększenie porowatości, powstanie tlenków tytanu, lub osadzenie warstwy materiału ceramicznego [7, 8]. Trawienie elektrochemiczne jest metodą, w której elektrolity kwasowe lub neutralne stanowią środek ułatwiający usuwanie materiału z powierzchni. Proces ten nazywany anodowym utlenianiem przebiega najczęściej z zastosowaniem mieszaniny kwasów  $H_3PO_4$  i  $HF$  [9, 10]. Powstałe pory w powierzchni działają jak kotwice dla rosnącej tkanki, jak również dla osadzanej bioceramiki, takiej jak hydroksyapatyt (HA). Hydroksyapatyt może być osadzany na powierzchniach płaskich i porowatych z zastosowaniem metod elektrochemicznych i osadzania w plazmie [11, 12]. W przypadku powierzchni porowatej, warstwa HA, pośrednia pomiędzy kością a metalicznym implantem, jest mocno zakotwiczona, w przeciwieństwie do powierzchni płaskiej. Dodatkowa obróbka elektrochemiczna powoduje powstanie na powierzchni tlenków tytanu i hydroksyapatytu. Prowadzi to do poprawy biokompatybilności stopu i zwiększenia wytrzymałości połączenia implant-tkanka.

## 2. DANE EKSPERYMENTALNE

Do wytworzenia nanokrystalicznego stopu Ti-6Al-4V została zastosowana mechaniczna synteza (48 h). Następne prasowanie jednoosiowe (500 MPa), spiekanie (1000 °C) i elektrochemiczne trawienie, powoduje uzyskanie porowatej struktury. Trawienie elektrochemiczne prowadzono w elektrolicie 1M  $H_3PO_4$  + 2%  $HF$  w 10 V wzgl. OCP przez 30 min. Hydroksyapatyt (HA) osadzano katodowo na powierzchni porowatej (-5 V i -1.5 V wzgl. OCP/60 min) stosując elektrolit 0,042M  $Ca(NO_3)_2$  + 0,025  $(NH_4)_2HPO_4$  + 0,1M  $HCl$ . Wszystkie etapy obróbki elektrochemicznej prowadzono z zastosowaniem potencjostatu Solartron 1285, z dołączoną komorą elektrochemiczną EG&G. Gęstość oszacowano stosując metodę hydrostatyczną. Mikrostruktura oraz morfologia została scharakteryzowana z zastosowaniem mikroskopu SEM Vega-Tescan. Odporność korozyjna została określona z zastosowaniem potencjostatu pracującego w trybie potencjodynamicznym.

*The additional electrochemical surface treatment results in enhancing its porosity, oxide or ceramic layer formation [7, 8]. The electrochemical etching is a method, where the acidic or neutral electrolytes acts as an etching agent, removing the material. The process is called anodic oxidation. As the electrolytes commonly are used mixtures of  $H_3PO_4$  and  $HF$  [9, 10]. The pores prepared in the surface acts as anchors for the tissue as well as deposited bio-ceramic component, such as hydroxyapatite (HA). The hydroxyapatite can be deposited on flat and rough surfaces using electrochemical cathodic or plasma deposition processes [11, 12]. For the case of porous surface, HA layer, intermediate between bone and metallic implant, is stronger fixed, instead of the flat surface. The electrochemical treatment results in oxide formation and hydroxyapatite deposition. These treatments leads to improve biocompatibility of the alloy and strength of the implant-tissue joint.*

## 2. EXPERIMENTAL DETAILS

*For the preparation of the nanocrystalline Ti-6Al-4V alloy, mechanical alloying (48 h) was applied. The subsequent uniaxial pressing (500 MPa), sintering (1000 °C) and electrochemical etching results in initial porous structure. The electrochemical etching was done using 1M  $H_3PO_4$  + 2%  $HF$  electrolyte at 10 V vs. OCP for 30 min. Hydroxyapatite (HA) was cathodically (-5 V and -1.5 V vs. OCP/60 min) deposited into the pores using 0.042M  $Ca(NO_3)_2$  + 0.025  $(NH_4)_2HPO_4$  + 0.1M  $HCl$  electrolyte. All the electrochemical steps were done using Solartron 1285 potentiostat, equipped with electrochemical EG&G cell. Density was estimated using hydrostatic method. Microstructure and morphology was characterized by VegaTescan SEM. Corrosion resistance was estimated using potentiostat working in potentiodynamic mode.*

Gęstość prądu korozyjnego (wskazującego na odporność korozyjną) wyznaczono z odcinków tafelowskich krzywych korozyjnych stosując program CorrView.

*The corrosion current density (indicating corrosion resistance) was estimated from the Tafel extrapolations of the corrosion curves, using CorrView software.*

### 3. WYNIKI I DYSKUSJA

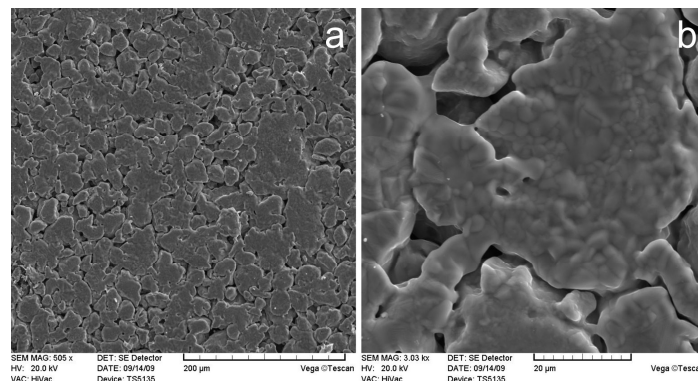
Mechaniczna synteza czystych składników powoduje wytworzenie proszku z nanostrukturą [6]. Prasowanie i spiekanie powoduje, że powstają spieki o gęstości  $3.6 \text{ g/cm}^3$ , co stanowi 80% wartości teoretycznej dla stopu Ti-6Al-4V. Ta początkowa porowatość, obecna po spiekaniu (rys. 1), aczkolwiek może pogarszać właściwości mechaniczne, to także sprzyja procesowi trawienia elektrochemicznego i poprawie porowatości. Drobnoporiasta struktura (rys. 1b), z dużą powierzchnią granic ziaren poprawia ich zwilżanie przez elektrolit. Stąd początkowe pory i granice ziaren stanowią drogi łatwej dyfuzji dla agresywnego elektrolitu i ułatwiają usuwanie ziaren ze struktury spieku. Elektrochemiczne trawienie w mieszaninie  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HF}$  powoduje znaczny wzrost porowatości i chropowatości powierzchni (rys. 2).

W warstwie powierzchniowej podczas trawienia powstają duże pory o średnicy do  $60 \mu\text{m}$  (rys. 2a). Pozostające na powierzchni cząstki podłoża są także natrawione (rys. 2b-d), a większe powiększenie wskazuje, że średnica porów wynosi  $0,1-1 \mu\text{m}$  (rys. 2d).

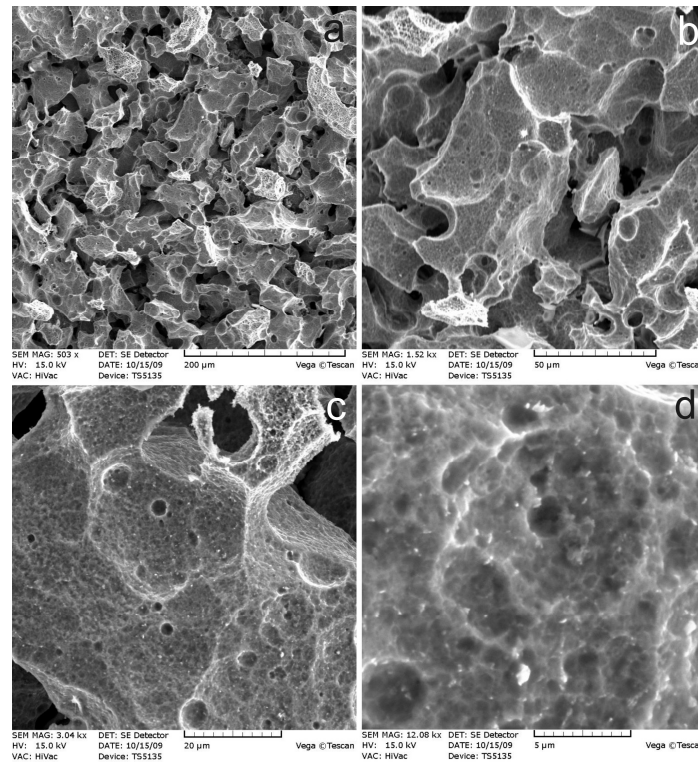
### 3. RESULTS AND DISCUSSION

*Mechanical alloying of the pure elements results in powders formation with nanocrystalline structure [6]. Pressing and sintering results in compacts with density of about  $3.6 \text{ g/cm}^3$ , which is 80% of the theoretical value for the bulk alloy. The initial porosity after sintering (fig. 1), although may deteriorate the mechanical properties, it is very promising in the electrochemical etching, resulting in improving surface porosity. The ultrafine structure (fig. 1b), with large volume of the grain boundaries improves infiltration by the electrolyte. Thus initial pores and grain boundaries states the easy ways for the aggressive electrolyte, improving atoms as well as grains releasing from the sintered compact. The electrochemical etching in mixture of  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HF}$  results in distinct surface roughening (fig. 2).*

*In the surface layer during the etching are formed large pores with diameter of up to  $60 \mu\text{m}$  (fig. 2a). The remaining surface particles are etched, too (fig. 2b-d). Larger magnification shows pores with diameter in the range of  $0.1-1 \mu\text{m}$  (fig. 2d).*

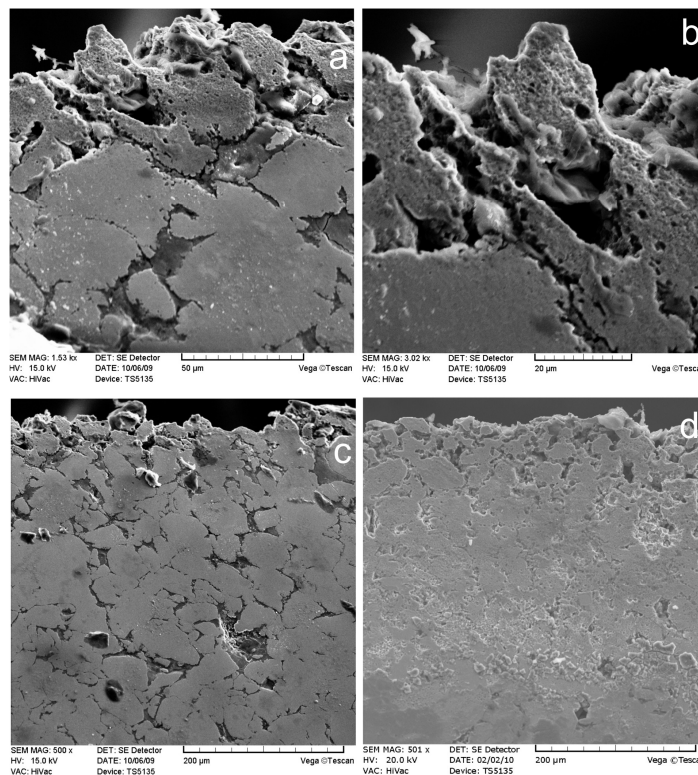


Rys. 1. Powierzchnia nanokrystalicznego stopu Ti-6Al-4V po spiekaniu (a, b – różne powiększenia)  
 Fig. 1. Surface of the nanocrystalline Ti-6Al-4V alloy after sintering (a, b – different magnifications)



Rys. 2. Powierzchnia nanokrystalicznego stopu Ti-6Al-4V po trawieniu elektrochemicznym 10 V/30 min w elektrolicie 1M  $H_3PO_4$  + 2% HF (a-d – różne powiększenia)

Fig. 2. Surface of the nanocrystalline Ti-6Al-4V alloy after electrochemical etching at 10 V/30 min in 1M  $H_3PO_4$  + 2% HF electrolyte (a-d – different magnifications)



Rys. 3. Przekroje spieków nanokrystalicznego stopu Ti-6Al-4V po trawieniu elektrochemicznym w 10 V w elektrolicie 1M  $H_3PO_4$  + 2% HF przez 1 h (a, b, c) i 5 h (d)

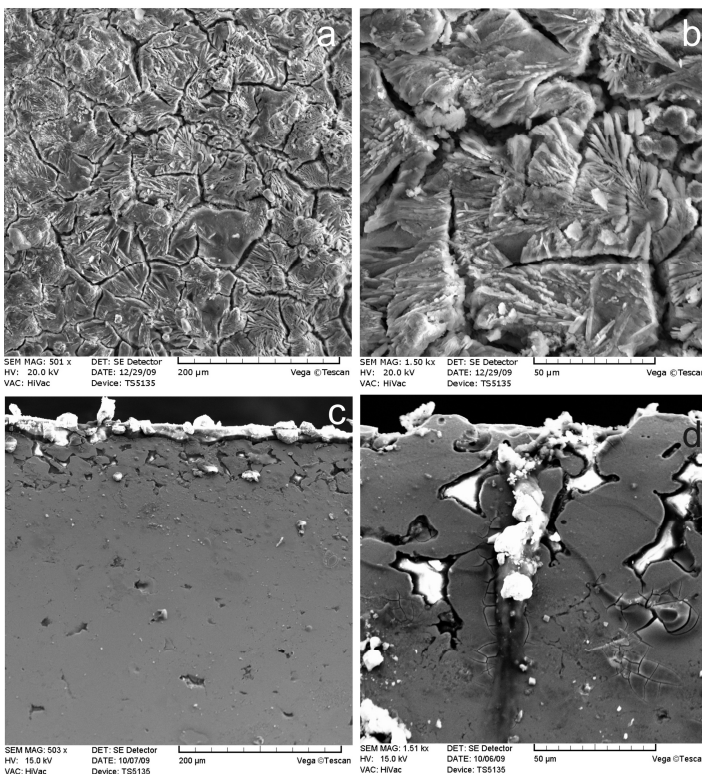
Fig. 3. Cross section of the nanocrystalline Ti-6Al-4V alloy after electrochemical etching at 10 V in 1M  $H_3PO_4$  + 2% HF electrolyte through 1 h (a, b, c) and 5 h (d)

Przekroje trawionych spieków nanokrystalicznego stopu Ti-6Al-4V (rys. 3) wyraźnie wskazują, że trawienie elektrochemiczne jest efektywną drogą zwiększania porowatości powierzchni. W zależności od czasu trawienia, grubość warstwy porowatej wynosi od 50  $\mu\text{m}$  (a-c) do 150  $\mu\text{m}$  (d), dla 1 h i odpowiednio 5 h. Pory pozostałe po procesie spiekania (o średnicy do 20  $\mu\text{m}$ ), są również dobrze widoczne (rys. 3a,c,d). Analiza zdjęć wskazuje, że spieki mają porowatość na poziomie 22,4%, co jest zgodne z wynikami pomiaru gęstości.

Celem poprawienia jakości powierzchni, została naniesiona elektrochemicznie warstwa ceramiki bioaktywnej (rys. 4). Analiza EDS (nie omówiona w artykule) wskazuje, że stosunek Ca/P jest bliski 1,68, co sugeruje otrzymanie hydroksyapatytu i co jest zgodne ze stosunkiem Ca/P w elektrolicie. Osadzona warstwa hydroksyapatytu jest spękana, a ziarna ją tworzące zbudowane są z małych płytek (rys. 4a,b). Osadzona warstwa HA jest chropowata, co korzystnie będzie działać na przyłączanie i wzrost tkanki oraz przyspieszenie procesu osteointegracji. Hydroksyapatyt dość równomiernie pokrywa powierzchnię (rys. 4c) i dodatkowo wrasta w pory w wytrawionym podłożu (rys. 4d) kotwicząc się w implantacie.

*The cross section images (fig. 3) of the etched nanocrystalline Ti-6Al-4V alloy reveals, that the electrochemical etching results mainly in the surface porosity improvement. Depending of the etching time, the thickness of the etched (porous) layer is up to 50  $\mu\text{m}$  (a-c) and 150  $\mu\text{m}$  (d), for 1 h and 5 h, respectively. The initial (after sintering) large pores, with diameter of up to 20  $\mu\text{m}$ , which are the remnants of the powder metallurgical process, are well visible (fig. 3a,c,d). The pore image analysis shows, that the sintered compact porosity is close to 22.4%, which is consistent with hydrostatic density measurements.*

*For the surface improvement, a bioactive ceramic layer was electrochemically deposited (fig. 4). The EDS analysis (not shown here) give the Ca/P ratio close to 1.68, which correspond to hydroxyapatite (HA) composition, which is consistent with the electrolyte Ca/P ratio. The deposited HA layer is cracked and theirs grains are composed mainly from small lamellas (fig. 4a,b). The prepared HA layer is rough, which is very attractive property for tissue bonding and shortening osseointegration time. The hydroxyapatite relatively uniformly covers the surface (fig. 4c) and additionally growing inside the pores (fig. 4d), fixing the layer to the implant material.*

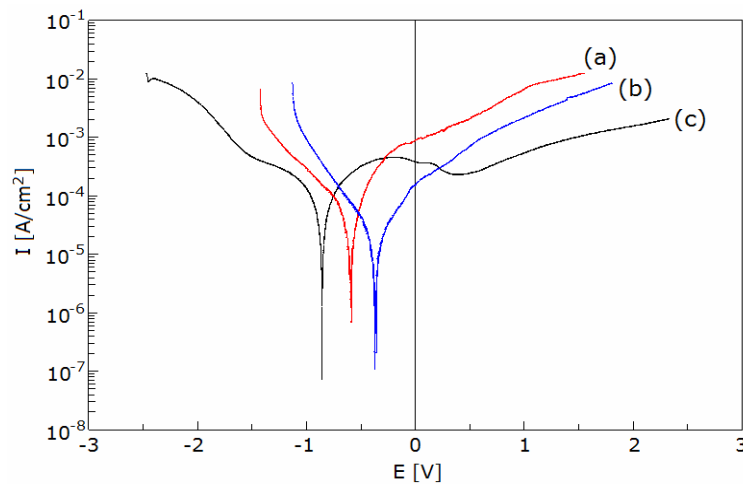


Rys. 4. Powierzchnia porowatego nanokrystalicznego stopu Ti-6Al-4V z osadzonym HA (-5 V/60 min) (a, b), oraz przekroje warstwy porowatej stopu nanokrystalicznego Ti-6Al-4V po osadzeniu HA (-1,5 V/60 min) (c, d)

*Fig. 4. Surface of the porous nanocrystalline Ti-6Al-4V alloy with deposited (-5 V/60 min) HA layer (a, b) and cross section of the porous nanocrystalline Ti-6Al-4V with deposited (-1,5 V/60 min) HA layer (c, d)*

Ponieważ implanty są narażone na działanie agresywnego środowiska płynów ustrojowych powinny charakteryzować się odpowiednią odpornością korozyjną. Krzywe potencjodynamiczne oraz parametry korozyjne badanych materiałów przedstawiono na rysunku 5 i w tabelicy 1. Trawienie elektrochemiczne powoduje utlenienie powierzchni, co poprawia odporność na korozję (niska gęstość prądu). Dodatkowe osadzanie HA, nie wpływa na dalszą poprawę odporności na korozję ogólną, ale osadzona warstwa wpływa na poprawienie odporności na korozję wżerową i lepszą pasywność w porównaniu do spieku.

*Because the implants are affected to the aggressive human body fluid, the corrosion resistance of the material is a very important factor. The corrosion resistance of the alloy is shown on figure 5 and in table 1. The electrochemical etching results in surface oxidation improving overall corrosion resistance (low current density). The additional HA deposition does not improve overall corrosion resistance with respect to the oxidized material, but the HA deposited layer results in better pitting corrosion resistance and passivation behavior in comparison to sintered sample.*



Rys. 5. Krzywe potencjodynamiczne nanokrystalicznego stopu Ti-6Al-4V po spiekaniu (a), po trawieniu (10 V/30 min) (b) i po dodatkowym osadzeniu HA (-5 V/ 60 min) (c)

Fig. 5. Potentiodynamic corrosion curves for the nanocrystalline Ti-6Al-4V alloy after sintering (a), after etching (10 V/30 min) (b) and after additional HA deposition (-5 V/ 60 min) (c)

Tablica 1. Gęstość prądu i potencjał korozyjny nanokrystalicznego stopu Ti-6Al-4V przed i po elektrochemicznym trawieniu oraz po osadzeniu warstwy HA

Table. 1. Corrosion current density and corrosion potential for the nanocrystalline Ti-6Al-4V alloy before and after electrochemical etching and with deposited HA layer

Material <i>Material</i>	$I_{\text{corr}}$ [A/cm <sup>2</sup> ]	$E_{\text{corr}}$ [V]
Ti-6Al-4V (spiek) <i>Ti-6Al-4V (as sintered)</i>	$9,19 \times 10^{-6}$	-0,58
Ti-6Al-4V trawiony (10 V/30 min) <i>Ti-6Al-4V etched (10 V/30 min)</i>	$4,98 \times 10^{-7}$	-0,37
Ti-6Al-4V trawiony (10 V/30 min) z osadzonym HA (-5,0 V/ 60 min) <i>Ti-6Al-4V etched (10 V/30 min) with HA deposited (-5,0 V/ 60 min)</i>	$7,14 \times 10^{-6}$	-0,85

#### 4. PODSUMOWANIE

W pracy opisano proces wytwarzania i właściwości nanokrystalicznego porowatego stopu Ti-6Al-4V z warstwą hydroksyapatytu. Pory wytworzone metodą trawienia elektrochemicznego mają średnicę w zakresie 0,1-60  $\mu\text{m}$ . Katodowe osadzanie HA z elektrolitu zawierającego jony Ca i P powoduje, że HA wrasta w pory, kotwicząc się w nich. Anodowe tlenki tytanu i warstwa hydroksyapatytu poprawia odporność korozyjną bionanostopu tytanu. Powierzchnia biomateriału, ze względu na jej skład chemiczny i morfologię stanowi przyszłościowy materiał do zastosowań w implantach wykorzystywanych w chirurgii kostnej.

#### Podziękowania

Badania finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach grantu N N507 277536.

#### 4. SUMMARY

*In this work was shown formation process and properties of the nanocrystalline porous Ti-6Al-4V alloy with deposited hydroxyapatite layer. The pores formed by electrochemical method have diameter in the range of 0.1-60  $\mu\text{m}$ . The cathodic treatment in electrolyte consisting Ca and P ions results in HA growing into the pores. The anodic oxide and HA layer improve corrosion resistance of the titanium bionanoalloy. The biomaterial surface, due to its composition and morphology states a promising material for future hard tissue implant applications.*

#### Acknowledgement

*The financial support of the Polish Ministry of Education and Science under the contract No N N507 277536 is gratefully acknowledged.*

#### LITERATURA/REFERENCES

- [1] C.E. Wen, M. Mabuchi, Y. Yamada, K. Shimojima, Y. Chino, T. Asahina, Scripta Mater. 45 (2001) 1147.
- [2] I.-H. Oh, N. Nomura, S. Hanada, Mater. Trans. 43 (2002) 443.
- [3] T.J. Webster, J.U. Ejiogor, Biomaterials 25 (2004) 4731.
- [4] H. Gleiter, Prog. Mat. Sci. 33 (1989) 223.
- [5] Y.W. Gu, M.S. Yong, B.Y. Tay, C.S. Lim, Mater. Sci. Eng. C 29 (2009) 1515.
- [6] J. Jakubowicz, G. Adamek, Electrochem. Commun. 11 (2009) 1772.
- [7] J. Jakubowicz, Electrochem. Commun. 10 (2008) 735.
- [8] R. Narayanan, S.K. Seshadri, T.Y. Kwon, K.H. Kim, Scripta Mater. 56 (2007) 229.
- [9] J. Jakubowicz, K. Jurczyk, K. Niespodziana, M. Jurczyk, Electrochem. Commun. 11 (2009) 461.
- [10] H. Tsuchiya, J.M. Macak, L. Taveira, E. Balaur, A. Ghicov, K. Sirotna, P. Shmuki, Electrochem. Commun. 7 (2005) 576
- [11] M.C. Kuo, S.K. Yen. Mat. Sci. Eng. C 20 (2002) 153
- [12] I.-H. OH, N. Nomura, A. Chiba, Y. Murayama, N. Masahashi, B.-T. Lee, S. Hanada, J. Mat. Sci.: Mat in Med. 16 (2005) 635.