

WPLÝW MODYFIKACJI POWIERZCHNI STOPU Ti6Al4V ELI NA ODPORNOŚĆ KOROZYJNĄ

J.SZEWECZENKO*, J.MARCINIAK, M.KACZMAREK, S.JADACKA

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
INSTYTUT MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH,
UL.AKADEMICA 2A, 44-100 GLIWICE, POLSKA
* E-MAIL: JANUSZ.SZEWECZENKO@POLSL.PL

[*Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 77-82*]

Wprowadzenie

Tytan i jego stopy, zaraz po stalach CrNiMo, są najczęstszymi biomateriałami stosowanymi do wytwarzania implantów metalowych. O przydatności tytanu i jego stopów zdecydowała bardzo dobra odporność korozyjna w środowisku tkankowym. Decydujący wpływ na odporność korozyjną implantów ze stopów tytanowych mają własności fizykochemiczne ich powierzchni determinowane głównie przez strukturę i grubość warstwy powierzchniowej. Ponadto stopy tytanu posiadają mniejszy ciężar właściwy w porównaniu ze stopami na podstawie żelaza i kobaltu [1-4].

W początkowym okresie stosowania tytanu i jego stopów uważano, że są one obojętne biologicznie nawet po wprowadzeniu do organizmu [5]. Ostatnie podsumowujące doświadczenia kliniczne wykazują, że tytan może powodować alergię lub reakcję okołowszczepową w międzywarstwie implant – tkanka kostna [6].

Struktura i skład warstwy powierzchniowej implantów z tytanu i jego stopów mogą być modyfikowane przy użyciu różnych metod, wśród których dominują metody mechaniczne, chemiczne, elektrochemiczne i termiczne. W ich wyniku na powierzchni stopów tytanu oprócz tlenków tytanu występują inne tlenki skorelowane ze składem chemicznym podłoża. Na podkreślenie zasługuje ich duża stabilność termodynamiczna oraz mała rozpuszczalność w tkankach. Tlenki tytanu, tantalum, niobu, cyrkonu zbliżone są pod względem własności fizykochemicznych i zaliczane są do materiałów obojętnych [7]. Dobre własności fizykochemiczne warstwy tlenków na powierzchni stopów Ti mogą zostać zmienione poprzez udział w ich strukturze tlenków metali o mniejszej biotolerancji np. V, Mo.

Zdaniem autorów odporność korozyjna anodyzowanego w identycznych warunkach stopu Ti6Al4V ELI uzależniona jest od sposobu wstępnego przygotowania powierzchni materiału [8]. Dlatego w pracy przedstawiono wyniki badań wpływu różnych metod wstępnego przygotowania powierzchni na odporność korozyjną anodyzowanego stopu Ti6Al4V ELI.

Materiał i metodyka badań

W badaniach wykorzystano stopy Ti6Al4V ELI, w postaci prętów o średnicy 8 i 14 mm. Składy chemiczne badanych stopów spełniały wymagania zawarte w normach ISO 5832-3 i ASTM F-136. Odpowiednio z prętów o średnicy 8 i 14 mm pobrano próbki do badań odporności na korozję szczelinową i wżerową. W badaniach wykorzystano próbki, których modyfikacja powierzchni została przeprowadzona za pomocą zabiegów, którym przyporządkowano następujące oznaczenia: 1-szlifowanie, 3-polerowanie mechaniczne, 4-piaskowanie, 5-polerowanie elektrolityczne, XV anodyzację (X oznacza wartość potencjału, przy którym przeprowadzono proces). Ponadto część próbek poddano zabiegowi sterylizacji parowej (S).

INFLUENCE OF SURFACE MODIFICATION OF Ti6Al4V ELI ALLOY ON CORROSION RESISTANCE

J.SZEWECZENKO*, J.MARCINIAK, M.KACZMAREK, S.JADACKA

SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS,
24A AKADEMIACKA STREET, 44-100 GLIWICE, POLAND
* E-MAIL: JANUSZ.SZEWECZENKO@POLSL.PL

[*Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 77-82*]

Introduction

Titanium and its alloys, just after stainless steels, are the most commonly used biomaterials for metallic implants. Usefulness of titanium and its alloys were determined by very good corrosion resistance in a tissue environment. The corrosion resistance of titanium based implants is characterized by physicochemical properties of the surface determined mainly by structure and thickness of surface layer. Moreover, titanium alloys have less specific weight than iron or cobalt based alloys [1-4].

Since the beginning, the application of titanium and its alloys was considered as biologically inert, even after implantation [5]. The last summarizing clinical experiences show that titanium can cause allergy or peri-implant reaction in the implant - bone tissue interface [6].

Structure and composition of surface layer of implant made of titanium and its alloys can be modified by means of different methods, especially mechanical, chemical, electrochemical and thermal. Application of the mentioned methods causes formation of oxides on the surface, not only titanium oxides but other oxides as well, conditioned by the chemical composition of the substrate. Their thermodynamic stability and small solubility in tissues is worth mentioning. Oxides of titanium, tantalum, niobium and zirconium are similar in relation to physicochemical properties and are considered as inert materials [7]. Good physicochemical properties of surface oxide layers on Ti-based alloys can be changed by presence, in the structure of metal oxides of lower biocompatibility, for example V, Mo.

In the authors opinion, corrosion resistance of anodized Ti6Al4V ELI alloy is dependent on initial surface treatment [8]. Hence, influence of different methods of initial surface treatment on corrosion resistance of Ti6Al4V ELI alloy was presented in the work.

Material and methods

The Ti6Al4V ELI alloy, in the form of bars of 8 and 14 diameter, was used in the research. Chemical composition of the alloy met the requirement covered in ISO 5832-3 and ASTM F-136 standard. Samples for crevice and pitting corrosion were cut from the bars of diameter of 8 and 14 mm, respectively. The following surface treatment was applied: 1-grinding, 3-mechanical polishing, 4-sandblasting, 5-electropolishing, XV anodization (X represents the applied potential). Furthermore, same samples were sterilized by means of the steam method (S).

Sand papers 120÷600 were applied for the grinding. The mechanical polishing was carried out with the use of sisal brushes and a polishing paste. The sandblasting was carried out in a blast cabinet with the use of glass balls.

Szlifowanie mechaniczne prowadzono kolejno na papierach ściernych o gradacji 120÷600. Polerowanie mechaniczne przeprowadzono na szlifierce ręcznej z wykorzystaniem szczotek szalowych i pasty polerskiej. Następnie wyblyszczano na tarczach płóciennych do uzyskania i lustrzanej powierzchni, Piaskowanie przeprowadzono w iniekcyjnej kabine śrutowniczej, wykorzystując jako medium robocze kulki szklane. Polerowanie elektrolityczne prowadzono w kąpeli na bazie kwasu chromowego (E-395 Firmy POLIGRAT GmbH). Proces anodyzacji, prowadzony był z użyciem elektrolitu na bazie kwasów fosforowego i siarkowego (Titan Color Firmy POLIGRAT GmbH). W wyniku anodyzacji próbek po polerowaniu elektrolitycznym w zależności od zastosowanego napięcia uzyskano próbki o różnym zabarwieniu: 57V-kolor żółty, 77V-kolor fioletowy, 87V-kolor niebieski, 97V-kolor seledynowy. Sterylizację parową przeprowadzono w autoklawie Basic Plus firmy Mocom, w temperaturze 134°C, ciśnieniu 2,1 bar przez 12 minut.

Badania chropowatości powierzchni zostały przeprowadzone z wykorzystaniem metody liniowego mechanicznego pomiaru stykowego przy użyciu profilografometru SURTRONIC 3+ firmy Taylor/Hobson.

Badania odporności na korozję wżerową przeprowadzono metodą potencjodynamiczną zgodnie z PN-EN ISO 10993-13. Natomiast badania odporności na korozję szczelinową przeprowadzono zgodnie z normą ASTM F 746. Do obu badań wykorzystano potencjostat PGP201 firmy Radiometer. Jako elektrodę odniesienia zastosowano nasyconą elektrodę kalomelową (NEK), elektrodę pomocniczą stanowił drut platynowy.

Badania odporności na korozję wżerową i szczelinową rozpoczynano od wyznaczenia potencjału otwarcia E_{OCP} .

Badania odporności na korozję wżerową metodą potencjodynamiczną rozpoczynano od potencjału $E_{pocz}=E_{OCP}-100mV$. Zmiana potencjału następowała w kierunku anodowym z szybkością 3 mV/s. Po osiągnięciu maksymalnej wartości zakresu pomiarowego +4000 mV lub uzyskania gęstości prądu anodowego 1 mA/cm², zmieniano kierunek polaryzacji. Badania przeprowadzono w roztworze Ringera, firmy B. Braun Melsungen AG w temperaturze 37±1°C.

Badania odporności na korozję szczelinową przeprowadzono rejestrując przez 15 minut dla próbek spolaryzowanych potencjałem 800 mV krzywą gęstości prądu w funkcji czasu.

Powierzchnię próbek przed i po badaniach odporności korozyjnej metodą potencjodynamiczną poddano obserwacjom za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Supra 35 firmy ZEISS.

Wyniki badań

Wyniki pomiarów chropowatości powierzchni próbek ze stopu tytanu Ti6Al4V ELI o zróżnicowanym sposobie modyfikacji powierzchni zestawiono w TABELI 1.

Średnia wartość parametru R_a dla próbek po szlifowaniu i polerowaniu mechanicznym (1/3) wynosiła 0,12 μm, natomiast po polerowaniu elektrolitycznym (1/3/5) wartość R_a wynosiła 10 μm. W przypadku próbek po szlifowaniu i piaskowaniu (1/4) średnia wartość parametru R_a wynosiła 36 μm. Proces polerowania elektrolitycznego próbek po piaskowaniu (1/4/5) spowodował obniżenie wartości parametru R_a do 28 μm.

Proces anodyzacji nie powodował zmiany chropowatości powierzchni próbek. Efekt ten był obserwowany niezależnie od zastosowanych metod modyfikacji powierzchni próbek poprzedzających proces anodyzacji jak również wartości napięcia, dla którego przeprowadzano anodyzację.

The electropolishing was carried out in the bath based on chromic acid (E-395 POLIGRAT GmbH). The anodization was carried out in the electrolyte based on phosphoric and sulphuric acids (Titan Color POLIGRAT GmbH). As the result of anodization realized at different potentials, different colors of surface were obtained: 57V–yellow, 77V–violet, 87V–blue, 97V–celadon. The steam sterilization was carried out for the following parameters: temperature - 134°C, pressure - 2.1 bar, time - 12 minutes.

Surface roughness was checked with the SURTRONIC 3+ (Taylor/Hobson) profiler. The pitting corrosion tests were carried out by means of potentiodynamic method in accordance with the PN-EN ISO 10993-13 standard, while the crevice corrosion tests were carried out in accordance with the ASTM F 746 standard. In both cases, the PGP201 potentiostat (Radiometer) was used. As the reference electrode, saturated calomel electrode (SCE) was applied and the auxiliary electrode was a platinum wire.

Both, pitting and crevice corrosion tests started with determination of open circuit potential E_{OCP} .

The pitting corrosion tests started at the potential $E_{pocz}=E_{OCP}-100mV$. The applied scan rate was equal to 3 mV/s. After reaching the maximum measuring range (+4000 mV) or anodic current density 1 mA/cm² the scanning direction was reversed. The tests were carried out in Ringer's solution (B. Braun Melsungen AG) at the temperature 37±1°C.

According to the ASTM F 746 standard, damage of the passive film is performed electrochemically by applying a potential of +800 mV versus SCE for durations up to 15 min on a creviced sample.

Samples' surface, both before and after the corrosion tests, was observed in the Supra 35 (ZEISS) scanning electron microscope.

Results

Surface roughness of differently modified Ti6Al4V ELI alloy was presented in TABLE 1.

Mean value of R_a parameter for the ground and the mechanically polished samples (1/3) was equal to 0.12 μm, while for the electropolished samples (1/3/5) was equal to 10 μm. For the ground and sandblasted samples the R_a parameter was equal to 36 μm. Electropolishing after sandblasting (1/4/5) decreased the parameter up to $R_a=28$ μm.

The anodization process did not cause the change of surface roughness. This effect was observed for all the samples, independently on the applied initial surface treatment and the anodization potential as well.

Characteristic parameters describing pitting corrosion resistance were presented in TABLE 2.

Mean value of corrosion potential of the mechanically polished samples (1/3) was equal to $E_{kor}=-84$ mV, while the sandblasted samples (1/4) - $E_{kor}=-172$ mV. Sterilization increased corrosion potential of the samples (1/3/S) i (1/4/S) up to $E_{kor}=+65mV$ and $E_{kor}=-117$ mV, respectively. For the mechanically polished samples (both sterilized and non-sterilized) no hysteresis loop in all measuring range was observed.

Próbka Sample	R_a [μm]
1/3	0,12
1/4	0,36
1/3/5	0,10
1/4/5	0,26
1/3/XV	0,12
1/3/5/XV	0,10
1/4/XV	0,36
1/4/5/XV	0,28

TABELA 1. Wyniki pomiarów chropowatości powierzchni próbek ze stopu tytanu Ti6Al4V ELI.
TABLE 1. Surface roughness of Ti6Al4V ELI alloy.

TABELA 2. Wyniki badań odporności korozyjnej stopów Ti-6Al-4V ELI.
TABLE 2. Corrosion resistance of Ti-6Al-4V ELI alloy.

Próbka Sample	E_{kor} , [Mv]		E_b , [Mv]		E_{rep} , [Mv]		R_p , [$k\Omega \cdot cm^2$]		i_{kor} , [$\mu A/cm^2$]	
		S		S		S		S		S
1/3	-84	+65	-	-	-	-	686	621	0,037	0,041
1/4	-172	-117	+1530	-	+1340	-	459	349	0,056	0,074
1/3/5		-50		+3843		+1823		213		0,122
1/4/5		+9		+3914		+1817		221		0,117
1/3/57V	-37	+228	-	-	-	-	4826	9533	0,005	0,002
1/3/5/57V	-57	0	+3000	+2970	+1863	+1880	67735	65925	0,001	0,001
1/4/57V	+31	+9	-	-	-	-	1420	1380	0,018	0,018
1/4/5/57V	-112	-57	+2962	+3153	+1850	+1866	6521	7820	0,003	0,003
1/3/77V	+102	-17	-	-	-	-	7296	2984	0,003	0,008
1/3/5/77V	-125	-12	+2600	+2283	+1857	+1866	25750	38400	0,001	0,001
1/4/77V	+55	-53	-	-	-	-	2232	1542	0,011	0,016
1/4/5/77V	-90	-87	+3085	+3043	+1865	+1917	7315	9870	0,003	0,002
1/3/87V	+206	+138	-	-	-	-	6963	3350	0,003	0,007
1/3/5/87V	-68	-68	+2840	+2250	+1890	+1860	29980	39930	0,001	0,001
1/4/87V	+29	-140	-	-	-	-	1166	1007	0,022	0,025
1/4/5/87V	+43	-55	+2887	+3133	+1886	+1880	7906	4636	0,003	0,005
1/3/97V	+61	+198	-	-	-	-	4500	3783	0,005	0,006
1/3/5/97V	-53	-5	+2760	+2323	+1853	+1853	29030	41623	0,001	0,001
1/4/97V	-94	-130	-	-	-	-	2832	1038	0,009	0,025
1/4/5/97V	-105	-9	+3236	+2866	+1900	+1876	7650	6483	0,003	0,004

Charakterystyczne wielkości opisujące odporność na korozję wżerową uzyskane na podstawie krzywych polaryzacji anodowej przedstawiono w TABELI 2.

Średnia wartość potencjału korozyjnego E_{kor} próbek po polerowaniu mechanicznym (1/3) wynosiła $E_{kor}=-84$ mV natomiast po piaskowaniu (1/4) - $E_{kor}=-172$ mV. Proces sterylizacji spowodował wzrost potencjału korozyjnego próbek (1/3/S) i (1/4/S) odpowiednio do wartości: $E_{kor}=+65$ mV i $E_{kor}=-117$ mV. Dla próbek (sterylizowanych i niesterylizowanych) po polerowaniu mechanicznym (1/3) nie zaobserwowano występowania pętli histerezy w całym zakresie pomiarowym (do +4000 mV). Wartości oporów polaryzacyjnych R_p dla tych próbek wyznaczone metodą Sterna były zbliżone i wyniosły około $R_p=650$ $k\Omega cm^2$ – TABELA 2.

Dla próbek po piaskowaniu (1/4) zaobserwowano pętlę histerezy, która świadczy o inicjacji i rozwoju procesów korozyjnych. Wyznaczona średnia wartość potencjału przebicia wyniosła $E_b=+1530$ mV, natomiast repasywacja powierzchni nastąpiła przy wartości potencjału $E_{cp}=+1340$ mV. Wyznaczona średnia wartość oporu polaryzacyjnego R_p wynosiła $R_p=459$ $k\Omega cm^2$ – TAB.2. Natomiast dla próbek sterylizowanych po piaskowaniu nie zaobserwowano występowania pętli histerezy w całym zakresie pomiarowym. Średnia wartość oporu polaryzacyjnego wynosiła $R_p=349$ $k\Omega cm^2$.

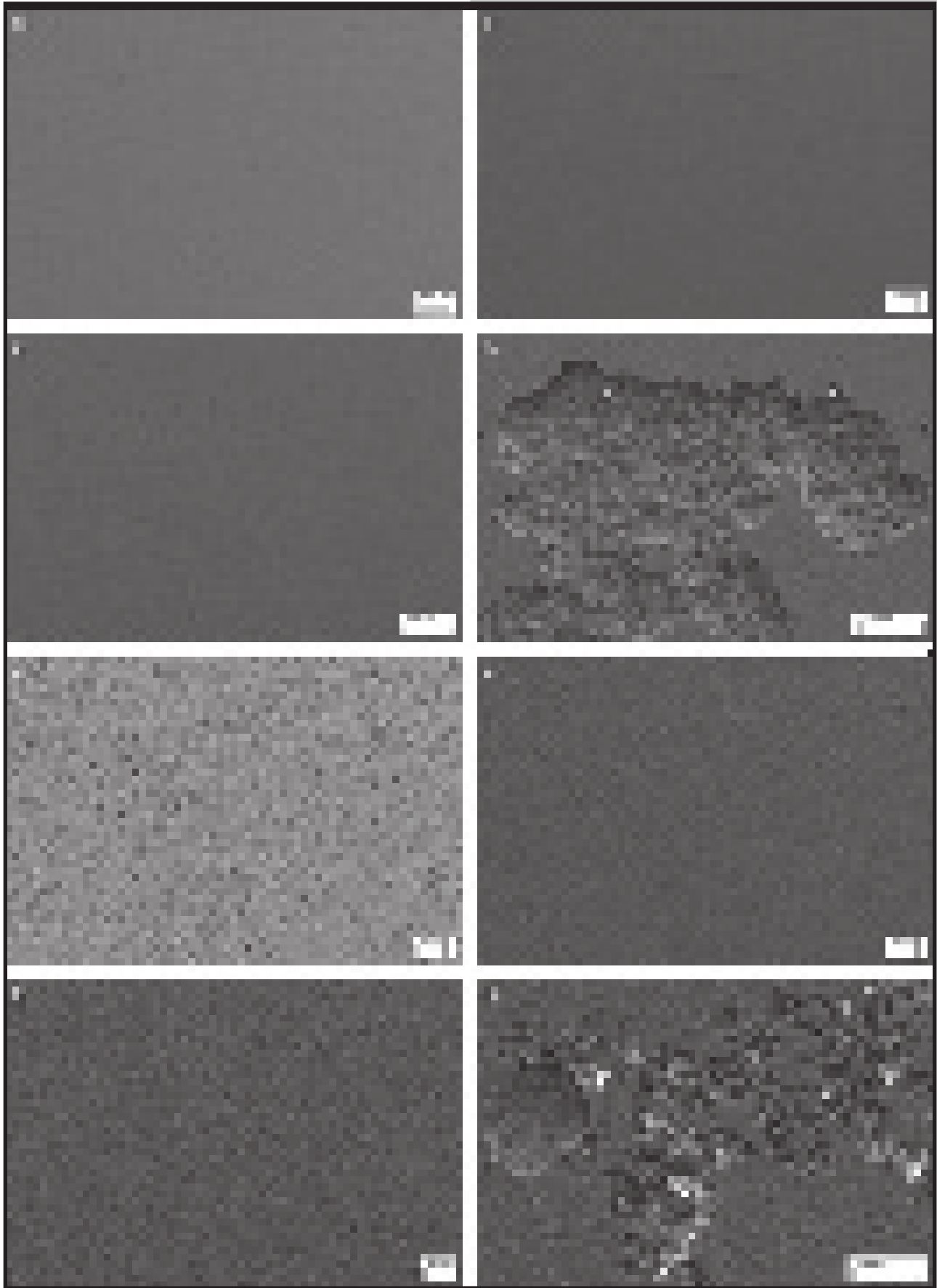
Potencjał korozyjny E_{kor} próbek polerowanych elektrolitycznie i sterylizowanych po polerowaniu mechanicznym (1/3/5) oraz po piaskowaniu (1/4/5) wynosił odpowiednio: $E_{kor}=-50$ oraz $E_{kor}=+9$ mV. W obu przypadkach występowała pętla histerezy. Wyznaczone wartości potencjału przebicia E_b oraz repasywacji E_{cp} były zbliżone. Wartość potencjału przebicia wyniosła $E_b=+3870$ mV natomiast repasywacji $E_{cp}=+1820$ mV. Również wartości oporów polaryzacyjnych były zbliżone i wyniosły około $R_p=220$ $k\Omega cm^2$.

Values of polarization resistances R_p for these samples calculated with the use of the Stern's method, were similar and equal to ca. $R_p=650$ $k\Omega cm^2$ – TABLE 2.

For the sandblasted samples (1/4) a hysteresis loop was observed what indicated initiation and development of corrosion. The mean value of breakdown potential was equal to $E_b=+1530$ mV while surface repassivation was observed for the potential $E_{cp}=+1340$ mV. The mean value of polarization resistance was equal to $R_p=459$ $k\Omega cm^2$ – TABLE 2. However, for the samples sterilized after the sandblasting, no hysteresis loop was observed. The mean value of polarization resistance was equal to $R_p=349$ $k\Omega cm^2$.

Corrosion potentials for the electropolished and the sterilized after mechanical polishing (1/3/5) as well as the sandblasted samples (1/4/5) were equal to $E_{kor}=-50$ and $E_{kor}=+9$ mV respectively. For both samples a hysteresis loop was observed. The obtained values of breakdown potential as well as repassivation potential were similar. The mean value of breakdown potential was equal to $E_b=+3870$ mV while the mean value of repassivation potential was equal to $E_{cp}=+1820$ mV. Also values of the obtained values of polarization resistances were similar and equal to ca. $R_p=220$ $k\Omega cm^2$.

For the samples anodized directly after mechanical polishing (both sterilized and non-sterilized) (1/3/XV), no hysteresis loop was observed. The highest value of polarization resistance was reached for the sterilized samples anodized at the potential 57 V ($R_p=9533$ $k\Omega cm^2$), whereas the lowest value was observed for the potential 77 V ($R_p=2984$ $k\Omega cm^2$). Also for the samples anodized directly after sandblasting (1/4/XV) no hysteresis loop was observed. The highest value of polarization resistance, calculated by means of the Stern method, was reached for the samples anodized at the potential 97 V ($R_p=2832$ $k\Omega cm^2$), whereas the lowest value for the sterilized and anodized samples was observed for the potential 87 V ($R_p=1007$ $k\Omega cm^2$).



RYS. 1. Typowa powierzchnia próbek ze stopu Ti-6Al-4V ELI poddanych modyfikacji powierzchni: a) 1/3, b) 1/3/5, c) 1/3/5/7V, d) 1/3/5/97V, e) 1/4, f) 1/4/5, g) 1/4/87V, h) 1/4/5/77V (a,c,g – stan wyjściowy i po badaniach korozyjnych) (b,e,f – stan wyjściowy) (d,h - po badaniach korozyjnych).

FIG. 1. Surface of Ti-6Al-4V ELI alloy subjected to the following surface modification: a) 1/3, b) 1/3/5, c) 1/3/5/7V, d) 1/3/5/97V, e) 1/4, f) 1/4/5, g) 1/4/87V, h) 1/4/5/77V (a,c,g – initial state and after the corrosion tests) (b, e,f – initial state) (d,h – after the corrosion tests).

Próbki (sterylizowane i niesterylizowane) anodyzowane bezpośrednio po polerowaniu mechanicznym (1/3/XV) w całym zakresie pomiarowym charakteryzowały się brakiem występowania pętli histerezy. Stwierdzono, że największą wartością oporu polaryzacyjnego charakteryzowały się sterylizowane próbki anodyzowane przy potencjale 57 V ($R_p = 9533 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$), natomiast najmniejszą anodyzowane przy potencjale 77V ($R_p = 2984 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$). Również dla próbek (sterylizowanych i niesterylizowanych) anodyzowanych bezpośrednio po piaskowaniu (1/4/XV) nie stwierdzono występowania pętli histerezy w całym zakresie pomiarowym. Największa wartość oporu polaryzacyjnego wyznaczona za pomocą metody Sterna wyniosła dla próbek anodyzowanych przy potencjale 97 V - $R_p = 2832 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, natomiast najmniejszą dla próbek poddanych sterylizacji i anodyzacji powierzchni przy potencjale 87V - $R_p = 1007 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$.

Dla próbek (sterylizowanych i niesterylizowanych) anodyzowanych po uprzednim polerowaniu mechanicznym i elektrolitycznym (1/3/5/XV) zaobserwowano występowanie pętli histerezy. Największą wartość potencjału przebicia E_b zarejestrowano dla próbek anodyzowanych przy potencjale 57 V ($E_b = +3000 \text{ mV}$), zaś najmniejszą dla próbek sterylizowanych i anodyzowanych przy potencjale 77 V ($E_b = +2283 \text{ mV}$). Dla wszystkich próbek repasywacja powierzchni następowała w zakresie potencjałów $E = +1853 \div +1890 \text{ mV}$. Największą wartością oporu polaryzacyjnego charakteryzowały się próbki anodyzowane przy potencjale 57 V ($R_p = 67735 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$).

Zarejestrowane krzywe polaryzacji anodowej dla próbek (sterylizowanych i niesterylizowanych) anodyzowanych po uprzednim piaskowaniu i polerowaniu elektrolitycznym (1/4/5/XV) ujawniły występowanie pętli histerezy. Największą wartość potencjału przebicia E_b stwierdzono dla próbek sterylizowanych i anodyzowanych przy potencjale 57 V ($E_b = +3153 \text{ mV}$), najmniejszą zaś, dla próbek sterylizowanych i anodyzowanych przy potencjale 97 V ($E_b = +2283 \text{ mV}$). Wartość potencjału repasywacji E_{cp} dla wszystkich próbek mieściła się w zakresie potencjałów $E = +1850 \div +1917 \text{ mV}$. Wyznaczona wartość oporu polaryzacyjnego była najwyższa w przypadku próbek sterylizowanych i anodyzowanych przy potencjale 77 V i wyniosła $R_p = 9870 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. Natomiast najniższą wartość zaobserwowano dla próbek poddanych sterylizacji i anodyzacji przy potencjale 87V - $R_p = 4636 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$.

Przeprowadzone badania odporności na korozję szczelinową wykazały, że niezależnie od sposobu modyfikacji powierzchni stop Ti6Al4V ELI posiada całkowitą odporność na ten rodzaj korozji. Nie stwierdzono wzrostu gęstości prądu przy polaryzacji powierzchni próbek potencjałem $E = +800 \text{ mV}$.

Badania powierzchni próbek wyjściowych w skaningowym mikroskopie elektronowym ujawniły ich zróżnicowaną topografię charakterystyczną dla danej metody modyfikacji powierzchni – RYS. 1a,b,c,e,f,g. Natomiast obserwację próbek po badaniach potencjodynamicznych wykazały występowanie uszkodzeń typowych dla korozji wżerowej w przypadku próbek (1/4), (1/3/5/S), (1/4/5/S) oraz sterylizowanych i niesterylizowanych próbek (1/3/5/XV) i (1/4/5/57V). Uszkodzenia przyjmowały postać dużych pojedynczych wżerów – RYS. 1d lub liczniejszych małych otoczonych mikropęknięciami - RYS. 1h.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wskazują, iż sposób przygotowania powierzchni przed procesem anodyzacji ma istotny wpływ na odporność korozyjną stopu Ti6Al4V ELI. Największe wartości oporu polaryzacyjnego z zakresu $R_p = 25700 \div 67700 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ uzyskano dla próbek szlifowanych, polerowanych mechanicznie i elektrolitycznie oraz anodyzowanych (1/3/5/XV) odpowiednio przy potencjale 77V i 57V.

For the samples anodized directly after mechanical and electrolytical polishing (both sterilized and non-sterilized) (1/3/5/XV), a hysteresis loop was observed. The highest value of breakdown potential was recorded for the samples anodized at the potential 57 V ($E_b = +3000 \text{ mV}$), whereas the lowest value was recorded for the sterilized and anodized samples at the potential 77 V ($E_b = +2283 \text{ mV}$). For all the samples repassivation of the surface was observed for the potentials in the range $E = +1853 \div +1890 \text{ mV}$. The highest value of polarization resistance was obtained for the samples anodized at the potential 57 V ($R_p = 67735 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$).

Recorded anodic polarization curves for the samples anodized directly after sandblasting and electropolishing (both sterilized and non-sterilized) (1/4/5/XV), revealed the presence of hysteresis loop. The highest value of breakdown potential was recorded for the samples anodized at the potential 57 V ($E_b = +3153 \text{ mV}$), whereas the lowest value was recorded for the sterilized and anodized samples at the potential 97 V ($E_b = +2283 \text{ mV}$). For all the samples repassivation of the surface was observed for the potentials in the range $E = +1850 \div +1917 \text{ mV}$. The highest value of polarization resistance was obtained for the sterilized samples anodized at the potential 77 V and was equal to $R_p = 9870 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, whereas the lowest value was observed for the sterilized samples anodized at the potential 87 V - $R_p = 4636 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$.

The crevice corrosion tests revealed that independently on the applied modification method, the Ti6Al4V ELI alloy is fully resistant to this type of corrosion. No increase of current density was observed at the potential $E = +800 \text{ mV}$.

SEM observations revealed diverse topography, characteristic for the individual modification method – FIG. 1 a,b,c,d,e,f,g. However, observations after the corrosion tests showed the presence of pitting corrosion damage for the following samples (1/4), (1/3/5/S), (1/4/5/S) and both sterilized and non-sterilized samples (1/3/5/XV) i (1/4/5/57V). The corrosion damage was in the form of large, single pits – FIG. 1d or numerous small pits with microcracks – FIG. 1h.

Summary

In the course of the work it was revealed that the initial surface treatment before anodization has significant influence of corrosion resistance of Ti6Al4V ELI alloy. The highest values of polarization resistance from the range $R_p = 25700 \div 67700 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ were observed for the ground, mechanically and electrolytically polished samples (1/3/5/XV) anodized at the potential 77V and 57 V, respectively. However, the proposed surface treatment caused the presence of the breakdown potential in the range $E_b = +2300 \div +3000 \text{ mV}$. Repassivation of the surface was observed for the potential equal to $E_{rep} = +1870 \text{ mV}$. Elimination of the electropolishing (5), as the intermediate process, caused that for the (1/3/XV) samples, no break of the passive layer in the all measuring range was observed. Only decrease of polarization resistance to the value from the range $R_p = 3000 \div 9500 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ was observed.

Replacement of the mechanical polishing with the sandblasting (1/4/5/XV) caused change of polarization resistance ($R_p = 4600 \div 9900 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$) with simultaneous change of the breakdown and repassivation potential ($E_b = +2900 \text{ mV}$, $E_{rep} = +1870 \text{ mV}$ respectively).

Elimination of the electropolishing (1/4/XV) caused further decrease of polarization resistance ($R_p = 1000 \div 2800 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$). However, in this case, the breakdown potential in the total measuring range was not revealed.

The proposed surface treatment ensures full crevice corrosion resistance of the Ti6Al4V ELI alloy.

Zaproponowany rodzaj obróbki powierzchniowej spowodował jednak występowanie potencjału przebicia w zakresie $E_b = +2300 \text{--} +3000 \text{ mV}$. Repasywacja powierzchni próbek następowała przy wartości potencjału $E_{rep} = +1870 \text{ mV}$. Wyeliminowanie polerowania elektrolitycznego (5) jako obróbki pośredniej spowodowało, iż w przypadku próbek (1/3/XV) nie stwierdzono występowania przebicia warstwy pasywnej w całym zakresie pomiarowym. Jedynie zaobserwowano obniżenie oporu polaryzacyjnego do wartości z zakresu $R_p = 3000 \text{--} 9500 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$.

Po zastąpieniu polerowania mechanicznego piaskowaniem (1/4/5/XV) wyznaczony opór polaryzacyjny przyjmował wartości z zakresu $R_p = 4600 \text{--} 9900 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. Jednocześnie obserwowano występowanie potencjału przebicia E_b przy wartości około $E_b = +2900 \text{ mV}$ oraz repasywacji E_{rep} przy wartości około $E_{rep} = +1870 \text{ mV}$.

Po wyeliminowaniu polerowania elektrolitycznego dla (1/4/XV) badania odporności na korozję wżerową wykazały dalsze obniżenie wartości oporu polaryzacyjnego, który mieścił się w zakresie $R_p = 1000 \text{--} 2800 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. Jednakże w tym przypadku nie stwierdzono występowania potencjału przebicia w całym zakresie pomiarowym.

Zaproponowane w pracy obróbki powierzchniowe w pełni zabezpieczają stop Ti-6Al-4V przed występowaniem korozji szczelinowej.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić iż największą odpornością korozyjną charakteryzuje się stop Ti6Al4V ELI, którego powierzchnia przed anodyzacją została modyfikowana z wykorzystaniem zabiegów szlifowania, polerowania mechanicznego oraz elektrolitycznego.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010 - 2012 jako projekt badawczy.

On the basis of the research one can conclude that the most favorable surface treatment of the Ti6Al4V ELI alloy, with respect to corrosion resistance, is obtained for ground, mechanically and electrolytically as well as anodized surfaces.

Acknowledgments

The work was financially supported by Ministry of Science and Higher Education from the funds in the years 2010 - 2012 as the research grant.

Piśmiennictwo

References

- [1] Marciniak J.: Biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.
- [2] Marciniak J.: Inżynieria biomateriałów. Zagadnienia wybrane, Wydawnictwo Pracowni Komputerowej Jacka Skalmirskiego, Gliwice 2009.
- [3] Pochrzast M., Walke W., Marciniak J., Kaczmarska D.: Zachowanie elektrochemiczne stopu Ti-6Al-4V i Ti-6Al-7Nb po różnym okresie ekspozycji w SBF, Inżynieria Biomateriałów, 89-91 2009, 151-153.
- [4] Wierchoń T, Czarnowska E., Krupa D.: Inżynieria powierzchni w wytwarzaniu biomateriałów tytanowych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2004.
- [5] Geschwend N.: Allergologische Probleme in der Orthopädie. Orthop., 6, 1977, 193-196.
- [6] Bi Yanming et al: The role of adherent endotoxin instimulation of osteoblast differentiation by orthopaedic wear particles. ASBMR 1998, T: 047.
- [7] Steinmann S.G.: Titanium – material of choice?, Periodontology 17, 2000, 7-21.
- [8] Szewczenko J., Walke W., Nowińska K., Marciniak J.: Corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy after diverse surface treatments, Mat.-wiss. u. Werkstofftech, 41, 5, 2010, 360-371.