

WŁAŚCIWOŚCI KOROZYJNE TYTANU GR2 PO RÓŻNYCH MODYFIKACJACH JEGO POWIERZCHNI

TADEUSZ BŁASZCZYK^{1*}, BARBARA BURNAT¹, LESZEK KLIMEK²,
HENRYK SCHOLL¹

¹ UNIWERSYTET ŁÓDZKI, WYDZIAŁ CHEMII,
KATEDRA CHEMII NIEORGANICZNEJ I ANALITYCZNEJ,
UL. TAMKA 12, 91-403 ŁÓDŹ, POLSKA

² POLITECHNIKA ŁÓDZKA, WYDZIAŁ MECHANICZNY,
ZAKŁAD BADAŃ MATERIAŁÓW,
UL. STEFANOWSKIEGO 1/15, 90-924 ŁÓDŹ, POLSKA

* E-MAIL: TEBE@CHEMIA.UNI.LODZ.PL

Streszczenie

Polepszenie właściwości biomateriałów uzyskuje się poprzez różne modyfikacje ich powierzchni. Zagadnienie to dotyczy też tytanu i jego stopów, mimo tego, że tytan uznawany jest za jeden z najlepszych materiałów przeznaczonych na implanty długoczasowe. Celem badań przedstawianych w tej publikacji było określenie wpływu dwóch technik modyfikacji powierzchni tytanu na jego właściwości korozyjne w roztworze Ringera. Wybrane techniki to wygrzanie temperaturowe tytanu w dwóch temperaturach 400°C i 800°C oraz naniesienie na powierzchnię tytanu warstwy TiO₂ zanurzeniową metodą zol - żel i wygrzanie w tych samych temperaturach jak też i połączenie technik - wstępnego wygrzania w 400°C, a następnie naniesienia warstwy TiO₂ i wygrzania również w 400°C. Uzyskane wyniki pozwoliły na stwierdzenie, że wszystkie wykonane modyfikacje tytanu GR2 polepszają jego odporność korozyjną w zakresie potencjałów do ok. 1,3 V. Powyżej tego potencjału lepsze właściwości korozyjne dają modyfikacje przeprowadzone w temperaturze 800°C.

[Inżynieria Biomateriałów, 96-98, (2010), 10-15]

Wprowadzenie

Zagadnienie biomateriałów przedstawiane jest szeroko w monografiach wydanych zarówno w języku angielskim [1-3] jak i w polskim [4]. Jednym z biomateriałów stosowanych do wytwarzania implantów długoczasowych jest tytan. Jego bardzo dobra biokompatybilność związana jest z dużą odpornością korozyjną. Cecha ta wynika z samorzutnego tworzenia się pasywnej warstwy tlenkowej na jego powierzchni w kontakcie z powietrzem. Niemniej Hanawa [5] pisze, że płyny fizjologiczne zawierające cząsteczki aminokwasów i protein zwiększają korozję implantu, szczególnie wtedy, gdy przejściowo obniża się pH środowiska po wszczepieniu implantu. Jednym ze sposobów zmniejszenia szybkości procesów korozyjnych jest taka modyfikacja powierzchni, której efektem będzie utworzenie stabilnej warstwy tlenkowej zabezpieczającej jony metalu przed przechodzeniem do roztworu, a z drugiej strony zabezpieczenie metalu przed bezpośrednim atakiem głównie jonów chlorkowych. W pracy [5] Hanawa przedstawia model zachodzących procesów związanych z interakcją jonów i cząsteczek z warstwą tlenku tytanu będącą w kontakcie ze środowiskiem biologicznym.

CORROSION PROPERTIES OF TITANIUM GR2 AFTER DIFFERENT SURFACE MODIFICATIONS

TADEUSZ BŁASZCZYK^{1*}, BARBARA BURNAT¹, LESZEK KLIMEK²,
HENRYK SCHOLL¹

¹ UNIVERSITY OF LODZ, FACULTY OF CHEMISTRY,
DEPARTMENT OF INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY,
12 TAMKA STR., 91-403 LODZ, POLAND

² TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ,
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING,
DIVISION OF MATERIAL INVESTIGATION,
1/15 STEFANOWSKIEGO STR., 90-924 LODZ, POLAND

* E-MAIL: TEBE@CHEMIA.UNI.LODZ.PL

Abstract

Improving of biomaterials' properties is obtained by different surface modifications. This problem is present in titanium and its alloys, although titanium is known as one of the best materials for long-term implants. The aim of presented investigations was determination of the influence of two surface modification techniques on corrosion properties of titanium in Ringer's solution. The first used modification technique was heat treatment of titanium samples at two temperatures of 400°C and 800°C. The second one was deposition of TiO₂ sol - gel layer heated at mentioned above temperatures as well as combination of previous heat treatment at 400°C and deposition of TiO₂ sol - gel layer heated at 400°C. Obtained results showed, that all performed titanium GR2 surface modifications improve its corrosion resistance within potential range up to ca. 1.3 V. Above this potential better corrosion properties are given by surface modifications at temperature of 800°C.

[Engineering of Biomaterials, 96-98, (2010), 10-15]

Introduction

The problem of biomaterials is widely reported in monographs published both in English [1-3] and in Polish [4]. One of the biomaterials used for long-term implants is titanium. Its very good biocompatibility is joined with its good corrosion resistance. This titanium feature results from spontaneous formation of passive oxide layer on its surface in contact with air. However Hanawa [5] reports, that physiological solutions containing amino acids and proteins cause enlargement of implant corrosion, especially when implantation causes temporary reduction of environmental pH. One of the methods to reduce the rate of corrosion processes is such modification of the surface, which will produce a stable oxide layer protecting metal ahead of release of ions to solution, and also protecting metal ahead of a direct attack mainly chloride ions. In the paper [5] Hanawa presents a model of processes joined with interaction of ions, molecules and titanium dioxide layer being in contact with biological environment.

The problem of surface modifications of titanium and its alloys as biomaterials for implants was widely reported by Wierzchoń et al. [6]. The Authors enumerated following surface modification techniques: glow discharge treatment, thermal spraying, sol - gel method, multistage processes for composite layers producing, ion implantation and anodic oxidation. It should be also added thermal treatment [7,8].

Zagadnienie modyfikacji powierzchni tytanu i jego stopów jako biomateriałów stosowanych do wytwarzania implantów zostało szeroko opisane przez Wierzchoń i inn. [6]. Wymieniane tam techniki modyfikacji to obróbki jarzeniowe, natryskiwanie cieplne, metoda żol - żel, procesy wielostopniowe prowadzące do wytwarzania warstw kompozytowych, implantacja jonów i anodowe utlenianie. Należy do nich dodać jeszcze wygrzewanie temperaturowe [7,8]. Również szeroko omówił modyfikację tytanu i jego stopów w aspekcie zastosowań biomedycznych Liu i inn. [9]. Podsumowując ten krótki opis stanu literatury można stwierdzić, że zagadnienie modyfikacji powierzchni tytanu jako biomateriału jest ciągle otwarte.

Celem badań przedstawianych w tej publikacji było określenie wpływu dwóch technik modyfikacji powierzchni tytanu na jego właściwości korozyjne. Jako pierwszą technikę modyfikacji wybrano wygrzanie temperaturowe tytanu w dwóch temperaturach 400°C i 800°C. Natomiast jako drugą naniesienie na powierzchnię tytanu warstwy TiO₂ zanurzeniową metodą żol - żel i wygrzanie jej w wyższej wymienionych temperaturach. Dodatkowo zbadano wpływ połączonych technik - wstępnego wygrzania w 400°C, a następnie naniesienia warstwy TiO₂ i wygrzania również w 400°C. Wybór tych temperatur związany był z doniesieniami literaturowymi, że w 400°C uzyskuje się warstwę tlenkową amorficzną i/lub o strukturze anatazu, a w 800°C - o strukturze rutyłu [10,11].

Materiały i metodyka badań

Badane próbki wykonane były z tytanu GR2 (BIBUS METALSAG; ASTM 265 - 9901 GR.2) i miały kształt płytek o wymiarach 12mm × 24mm × 2mm. Skład chemiczny próbek wg certyfikatu producenta przedstawia TABELA 1.

TABELA 1. Skład chemiczny tytanu GR2 (%wag.).
TABLE 1. Chemical composition of titanium GR2 (%wt.).

Pierwiastek Element	N	C	H	Fe	O	Zanieczyszczenia Impurities	Ti
Zawartość Contents	0.006	0.013	0.0002	0.05	0.120	< 0.400	reszta balance

Powierzchnie próbek szlifowano ręcznie na papierze ściernym (SiC) o gradacji od 500 do 2000, następnie polerowano mechanicznie na tlenku glinu o ziarnie 0,3 µm, przemywano wodą destylowaną, przecierano na filcu i umieszczano w myjce ultradźwiękowej. Po czyszczeniu w myjce powierzchnię próbki przecierano na filcu, przemywano alkoholem etylowym i suszono argonem. Tak przygotowane próbki były następnie modyfikowane przez termiczne utlenianie i nanoszenie warstwy TiO₂ metodą żol - żel. Do pomiarów na powierzchniach utlenionych w powietrzu próbki wygrzewano w piecu muflowym w temperaturach 400°C lub 800°C przez czas 1 godziny. Do pomiarów z warstwą TiO₂ naniesioną metodą żol - żel roztwór żolu przyrządzano z prekursorem izopropylanu tytanu (IV) Ti[OCH(CH₃)₂]₄ (Sigma-Aldrich) z katalizatorem HCl wg preparatyki podanej w [12]. Próbki pokrywano jedną warstwą żelu metodą zanurzeniową z użyciem dip - coatera DCMono 75 (NIMA Technology). Szybkość zanurzania i wynurzania próbek wynosiła 20 mm•min⁻¹, a czas stabilizacji po zanurzeniu wynosił 30 s. Naniesioną warstwę wstępnie wygrzewano w temperaturze 100°C, a następnie przez 1 godzinę w 400°C lub 800°C. Pomiaru korozyjne przeprowadzono w odtlenionym argonem roztworze Ringera (NaCl 8,60 g•dm⁻³, KCl 0,300 g•dm⁻³ i CaCl₂ bezw. 0,243 g•dm⁻³) [13] w stabilizowanej temperaturze 37°C (310 K).

Also wide report on modifications of titanium and its alloys for biomedical applications were done by Liu et al. [9]. Summing up this very short description of literature data it can be stated that problem of titanium surface modification is still open.

The aim of presented investigations was determination of the influence of two surface modification techniques of titanium on its corrosion properties. The first used modification technique was heat treatment of titanium samples at two temperatures of 400°C and 800°C. The second one was deposition of TiO₂ sol - gel layer heated at mentioned above temperatures. Additionally combination of previous heat treatment at 400°C and deposition of TiO₂ sol - gel layer heated at 400°C was also investigated. The choice of these temperatures was associated with literature reports, that oxide layer formed at 400°C is amorphous and/or of anatase structure, whereas at 800°C it is of rutile structure [10,11].

Materials and methodology

Investigated samples were made of titanium GR2 (BIBUS METALSAG; ASTM 265 - 9901 GR.2) and had a shape of plates with dimensions 12 mm × 24 mm × 2 mm. Chemical composition of titanium samples according to producer certificate is given in TABLE 1.

Surfaces of samples were grinded on abrasive paper (SiC) grade 500-2000, next mechanically polished on alumina slurry with grain of 0.3 µm, washed with distilled water, cleared with felt and cleaned in ultrasonic bath. After cleaning in ultrasonic bath, the samples were cleared with felt again, rinsed with ethanol and dried with argon. Such prepared titanium samples were modified by different methods: thermal oxidation and also deposition of TiO₂ sol - gel layer. For preparation of surfaces thermally oxidized in air, the samples were heated in muffle furnace at temperature of 400°C or 800°C for 1 hour. Titanium dioxide sol - gel layers were deposited onto prepared samples from sol solution in which titanium (IV) isopropoxide Ti[OCH(CH₃)₂]₄ (Sigma-Aldrich) was used as TiO₂ precursor and HCl as catalyst according to [12]. The samples were coated by one layer of gel using dip - coater DCMono 75 (NIMA Technology). The immersion and withdrawal speed was 20 mm•min⁻¹, and time of holding the sample in sol was 30 s. Deposited layer was dried preliminary at 100°C and then heated at 400°C or 800°C for 1 hour. Corrosion measurements were carried out in deoxygenated Ringer's solution (NaCl 8.60 g•dm⁻³, KCl 0.300 g•dm⁻³ and anhydrous CaCl₂ 0.243 g•dm⁻³) [13] at stabilized temperature of 37°C (310 K). These measurements were carried out in a glass electrolytic cell in which investigated sample mounted using O-ring seal with diameter of 9 mm (working area ca. 0.64 cm²) was a working electrode, Pt foil was used as counter electrode, and calomel electrode in saturated NaCl solution was used as reference electrode (all potentials presented in this work are given versus this electrode, E⁰=0.236 V vs. SHE). Corrosion measurements were done using potentiostat / galvanostat PGSTAT 30/1 (EcoChemie Autolab). Typical measuring sequence included measurements of free corrosion potential E_{cor} in open circuit, polarization resistance R_p according to Stern - Geary's method, electrochemical impedance spectroscopic characteristic (EIS) as well as anodic and cathodic branch of potentiodynamic characteristic with polarization up to 9 V. Results presented in this paper are averaged values obtained from measurements of 3 samples. Surfaces of selected samples were analyzed using scanning electron microscope Hitachi S 3000-N with ThermoNoran EDS analyzer.

Pomiary te wykonywano w szklanym naczyniu elektrolitycznym, w którym elektrodą roboczą była badana próbka zamontowana z użyciem okrągłej uszczelki o średnicy 9 mm (powierzchnia robocza ok. 0,64 cm²), elektrodą pomocniczą folia Pt, a elektrodą odniesienia elektroda kalomelowa w nasyconym roztworze NaCl (wszystkie potencjały w tej pracy podawane są względem tej elektrody; E⁰=0,236 V wzgl. NEW). Do wykonania pomiarów używano potencjostatu / galwanostatu PGSTAT 30/1 (EcoChemie Autolab). Typowa sekwencja pomiarowa składała się z pomiaru swobodnego potencjału korozyjnego E_{cor} w otwartym obwodzie, pomiaru oporu polaryzacyjnego R_p metodą Stern - Geary'ego, pomiaru elektrochemicznej spektroskopowej charakterystyki impedancyjnej (EIS) i pomiaru anodowej i katodowej gałęzi charakterystyki potencjodynamicznej z polaryzacją do 9 V. Przedstawiane w pracy wyniki są uśrednionymi wartościami z pomiarów 3 próbek. Powierzchnię wybranych próbek analizowano stosując skaningowy mikroskop elektronowy Hitachi S 3000-N z analizatorem EDS ThermoNoran.

Wyniki i podsumowanie

Badaniom korozyjnym w odtlenionym roztworze Ringera poddano próbki tytanu, których powierzchnię modyfikowano w następujący sposób: 1) wygrzanie w temperaturach 400°C lub 800°C w atmosferze otoczenia, 2) naniesienie na świeżo przygotowane próbki warstwy TiO₂ metodą zol - żel i wygrzanie ich w temperaturach 400°C lub 800°C i 3) wygrzanie próbek w temperaturze 400°C, a następnie naniesienie warstwy TiO₂ metodą zol - żel i wygrzanie również w temperaturze 400°C.

Potencjał korozyjny E_{cor} mierzono w otwartym obwodzie (OCP) rejestrując potencjał próbki względem elektrody odniesienia aż do uzyskania stabilnej wartości - z reguły stosowano czas rejestracji 2000 s. Otrzymane potencjały E_{cor} dla tytanu dla wszystkich wymienionych wyżej modyfikacji jego powierzchni przedstawione są na RYS. 1.

Analizując zmiany potencjału korozyjnego E_{cor} próbek z modyfikowaną powierzchnią względem próbek bez żadnej modyfikacji (świeżych) widać, że największe przesunięcie tego potencjału w stronę wartości dodatnich wynoszące ok. 0,47 V jest dla próbek wygrzanych w temperaturze 400°C w atmosferze otoczenia. Z kolei najmniejsze przesunięcie E_{cor} wynoszące ok. 0,04 V jest dla próbek, których powierzchnia modyfikowana była przez wstępne wygrzanie w 400°C i naniesienie warstwy TiO₂ metodą zol - żel oraz wygrzanie w 400°C. Pozostałe zmiany E_{cor} są również dodatnie i mieszczą się w przedziale od ok. 0,10 V dla próbek z warstwą TiO₂ naniesioną metodą zol - żel i wygranych w 400°C do ok. 0,26 V dla próbek wygrzanych w 800°C w atmosferze otoczenia. Szczególną uwagę należy zwrócić na bardzo mały wpływ na potencjał E_{cor} wszystkich modyfikacji powierzchni z zastosowaniem metody zol - żel.

Charakterystyki Stern-Geary'ego mierzono metodą potencjodynamiczną w zakresie potencjałów ±20 mV wokół potencjału E_{cor} z szybkością 0,3 mV•s⁻¹. Z tych charakterystyk obliczono opory polaryzacyjne R_p oraz prądy korozyjne i_{cor} - przedstawione są odpowiednio one na RYS. 2 i 3.

Results and summary

Corrosion measurements in deoxygenated Ringer's solution were carried out for titanium samples modified by different methods: 1) heating at temperature of 400°C or 800°C in air, 2) deposition of TiO₂ sol - gel layer onto fresh surface of titanium and heating at temperature of 400°C or 800°C, 3) deposition of TiO₂ sol - gel layer onto earlier heated at 400°C surface of titanium and then heating at temperature of 400°C.

Corrosion potential E_{cor} in open circuit (OCP) was measured by registration of sample's potential versus reference electrode until stable value of this potential was occurred - typical registration time was 2000 s. Obtained values of E_{cor} for all mentioned above modifications of titanium samples are presented in FIG. 1.

Analyzing the values of corrosion potential E_{cor} for modified samples and samples without any modification (fresh samples) it can be seen that the most shifted values in positive direction (ca. 0.47 V) have samples heated at temperature of 400°C in air. On the other hand the least shifted value of E_{cor} (ca. 0.04 V vs. fresh sample) is observed in case of samples earlier heated at 400°C with deposited TiO₂ sol - gel layer heated at 400°C. The other values of E_{cor} are also positively shifted from ca. 0.10 V for samples with TiO₂ sol - gel layer heated at 400°C up to ca. 0.26 V for samples heated at 800°C in air. Very weak influence of all sol - gel modifications on E_{cor} values requires particular considerations.

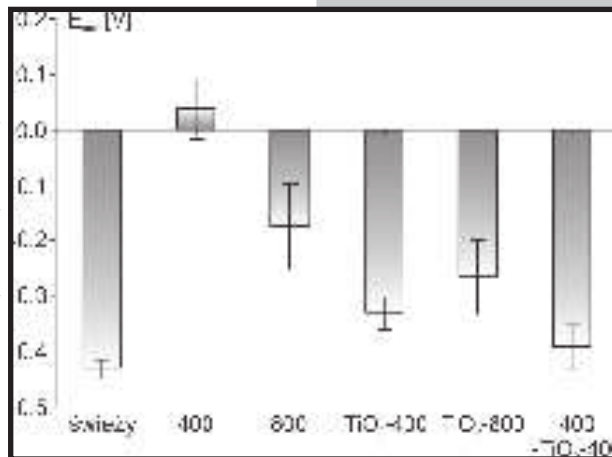
Stern-Geary's characteristics were measured using potentiodynamic method with polarization in potential range ±20 mV around E_{cor} with scan rate of 0.3 mV•s⁻¹. From these characteristics values of polarization resistance R_p and corrosion current i_{cor} were obtained, which are gathered in FIG. 2 and 3 respectively. There were also values of corrosion rate CR [mm•year⁻¹] calculated using following formula [14]:

$$CR = K_1 \cdot i_{cor} \cdot \rho \cdot EW$$

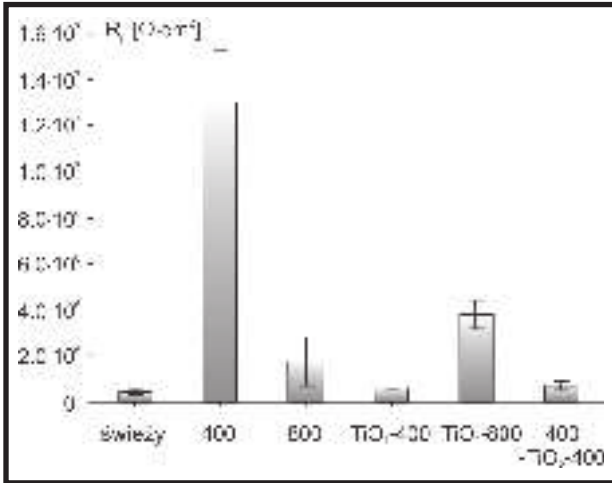
where: K₁=3.27·10⁻³ mm•g•μA⁻¹•cm⁻¹•rok⁻¹ (converting constant), ρ=4.54 g•cm⁻³ (density of titanium), EW=11.97 (equivalent weight of titanium), i_{cor} - corrosion current density [μA•cm⁻²]. Calculated values of CR are gathered on the second axis on diagram presented in FIG. 3.

R_p, i_{cor} and CR are mutual dependent therefore their analysis may be done jointly. The maximum increase of resistance R_p, and simultaneously maximum decrease of corrosion current i_{cor} and corrosion rate CR (over 31 times) are observed for samples modified by heating at 400°C in air. Surface modification via deposition of TiO₂ sol - gel layer heated at 400°C, both onto fresh sample and previously heated one at 400°C in air, results in 1.4÷1.7 times changed values of these parameters. Higher changes from ca. 4.2 to 8 times are observed for samples both with and without sol - gel layer heated at 800°C.

Potentiodynamic characteristics were obtained in following polarization cycle E_{cor} - 0.2 V → 9 V → E_{cor} - 0.2 V with scan rate of 1 mV•s⁻¹. In FIG. 4 only anodic branches of obtained potentiodynamic characteristics are shown. For titanium samples heated at 800°C reversed cathodic branches had small, narrow hysteresis. For other samples



RYS. 1. Wpływ sposobu modyfikacji powierzchni na potencjał E_{cor} tytanu GR2.
FIG. 1. The influence of surface modification on potential E_{cor} of titanium GR2.



RYS. 2. Wpływ sposobu modyfikacji powierzchni na opór polaryzacyjny R_p tytanu GR2.
FIG. 2. The influence of surface modification on polarization resistance R_p of titanium GR2.

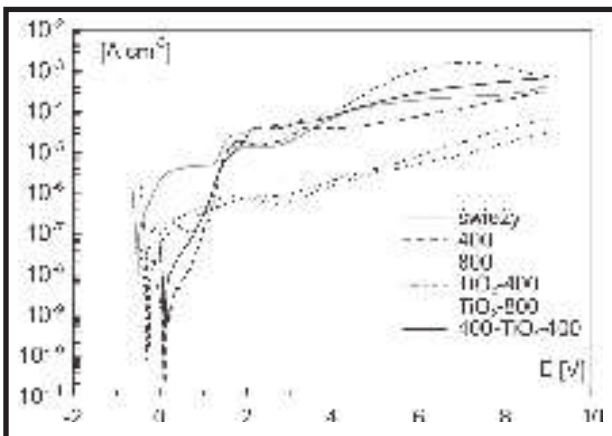
W oparciu o niżej zamieszczony wzór [14] obliczono też szybkość korozji CR [mm•rok⁻¹]:

$$CR = K_1 \cdot i_{cor} \cdot \rho \cdot EW$$

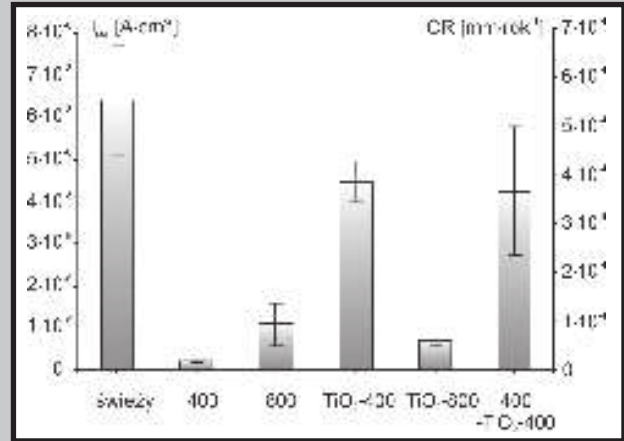
gdzie: $K_1 = 3,27 \cdot 10^{-3} \text{ mm} \cdot \text{g} \cdot \mu\text{A}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ (stała związana z przeliczeniem jednostek), $\rho = 4,54 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (gęstość tytanu), $EW = 11,97$ (równoważnik wagowy tytanu), i_{cor} - gęstość prądu korozyjnego [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]. Wartości CR odłożone są na drugiej osi na RYS. 3.

Wszystkie trzy wielkości R_p , i_{cor} i CR są wzajemnie zależne i ich analiza może być wykonana wspólnie. Największy wzrost oporu R_p , a tym samym największy spadek prądu i_{cor} i szybkości korozji CR (ponad 31 razy) występuje przy modyfikacji powierzchni próbek poprzez ich wygrzanie w 400°C w atmosferze otoczenia. Modyfikacja powierzchni poprzez naniesienie warstwy TiO_2 i wygrzanie jej w 400°C, zarówno na świeżą próbkę jak i wstępnie wygrzaną w 400°C w atmosferze otoczenia, powoduje zmianę tych wielkości rzędu 1,4÷1,7 razy. Większe zmiany od ok. 4,2 do ok. 8 razy są dla próbek wygrzanych w 800°C w atmosferze otoczenia oraz z naniesioną warstwą TiO_2 .

Charakterystyki potencjodynamiczne mierzono w cyklu $E_{cor} \rightarrow -0,2 \text{ V} \rightarrow 9 \text{ V} \rightarrow E_{cor} - 0,2 \text{ V}$ z szybkością zmian potencjału $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Na RYS. 4 przedstawione zostały jedynie gałęzie anodowe tych charakterystyk. Dla próbek wygrzanych w 800°C powrotne gałęzie katodowe posiadały



RYS. 4. Anodowe gałęzie charakterystyk potencjodynamicznych tytanu GR2.
FIG. 4. Anodic branches of potentiodynamic characteristics of titanium GR2.



RYS. 3. Wpływ sposobu modyfikacji powierzchni na prąd korozyjny i_{cor} i szybkość korozji CR tytanu GR2.

FIG. 3. The influence of surface modification on corrosion current i_{cor} and corrosion rate CR of titanium GR2.

cathodic branches were placed below anodic branches, what unequivocally testify an oxidation of titanium samples during polarization in Ringer's solution.

Two potential ranges of different behavior of samples in corrosion solution are observed on presented potentiodynamic characteristics. First one - from start potential to ca. 1.3 V, at which measured currents correlate with corrosion currents i_{cor} determined at corrosion potential (OCP). Second one - for polarization above 1.3 V, at which behavior of investigated samples is completely different. The samples heated at 400°C in air have a current similar for fresh samples, while samples with TiO_2 sol-gel layer are much more active. The samples heated at 800°C in air have a current nearly two orders of magnitude lower than fresh samples. It is hard to give an unequivocal explanation of such their properties.

Very helpful may be analysis of surface morphologies of samples heated at both temperatures obtained before and after full cycle of polarization, which are presented in FIG. 5.

SEM pictures presented in FIG. 5 show the differences in surface morphology of samples heated at 400°C and 800°C, and also different effects of anodic polarization. Samples heated at 400°C have a relatively smooth surface, whereas after anodic polarization some corrosion products near the defects of surface are visible. On the other hand samples heated at 800°C have a rough and strongly developed surface, which is additionally free of corrosion products after anodic polarization. It can be proposed a hypothesis that oxide layer formed on a titanium surface during heat treatment at 400°C is thin and it is a good corrosion protector at E_{cor} potential. Further anodic polarization, above 1.3 V, causes destruction of this layer on surface defects and consequently increasing of measured current. In contrary heat treatment of titanium samples at 800°C results in forming of thicker oxide layer, which is not good enough corrosion protector in the consequence of existing stresses - hence worse corrosion parameters within polarization range around E_{cor} . Confirmation of this assumption may be impedance characteristics which are not presented in this paper. With further anodic polarization of these samples a thick oxide layer better protects the substrate against corrosion solution - in consequence measured current is lower.

niewielką, wąską histerezę. Dla pozostałych próbek gałęzie katodowe znajdowały się poniżej gałęzi anodowych, co jednoznacznie świadczy o utlenianiu się próbek w roztworze Ringera.

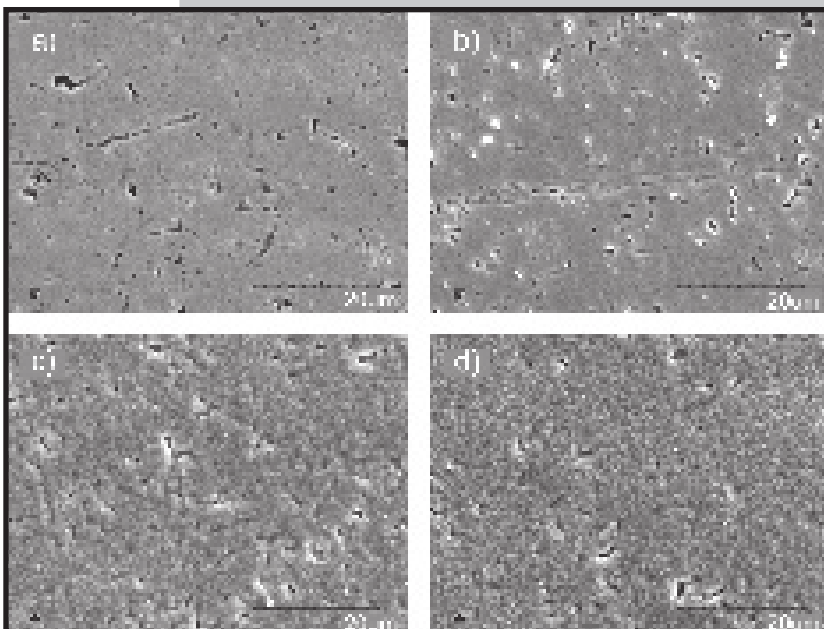
Na charakterystykach można wyróżnić dwa zakresy potencjałowe różnego zachowania się próbek w roztworze korozyjnym. Jeden - od potencjałów startowych do ok. 1,3 V, w którym prądy płynące przez próbki mają wartości odwzorowujące relacje między prądami korozyjnymi i cor wyznaczonymi w potencjale korozyjnym (OCP). Drugi - powyżej potencjału 1,3 V w którym zachowanie próbek zmienia się całkowicie. Próbki wygrzane w 400°C w atmosferze otoczenia mają prąd zbliżony do próbek świeżych, a próbki z warstwą TiO₂ nałożoną metodą zol - żel są jeszcze bardziej aktywne. Próbki wygrzane w 800°C mają prąd o prawie dwa rzędy niższy od próbek świeżych. Trudno jest jednoznacznie wytłumaczyć takie ich właściwości.

Pomocne mogą tu być morfologie powierzchni próbek wygrzanych w obydwu temperaturach przed i po pełnym cyklu polaryzacji, które przedstawione są na RYS. 5.

Obrazy SEM przedstawione na RYS. 5 pokazują różnice w morfologii powierzchni próbek wygrzanych w 400°C i 800°C, jak też różne efekty polaryzacji anodowej. Próbki wygrzane w 400°C cechują się względnie gładką powierzchnią, a po polaryzacji anodowej widoczne są produkty korozji w miejscach defektów. Próbki wygrzane w 800°C mają chropowatą, silnie rozwiniętą powierzchnię, na której po polaryzacji anodowej nie są widoczne produkty korozji. Można postawić hipotezę, że warstwa tlenkowa powstająca w wyniku wygrzania próbek w 400°C jest cienka i dobrze zabezpiecza próbki przed korozją w potencjale E_{cor}. Polaryzacja anodowa powyżej 1,3 V powoduje zniszczenie tej warstwy w miejscach defektów powierzchni i w konsekwencji wzrost płynącego prądu. Natomiast wygranie próbek w 800°C prowadzi do powstawania grubszej warstwy tlenkowej, która na skutek występujących naprężeń będzie słabiej zabezpieczać powierzchnie próbek - stąd gorsze parametry w zakresie polaryzacji bliskiej potencjałowi E_{cor}. Potwierdzeniem tego mogą być nieopisywane w tej publikacji pomiary charakterystyk impedancyjnych. Przy dalszej polaryzacji anodowej gruba warstwa tlenkowa lepiej zabezpiecza podłoże przed działaniem roztworu korozyjnego - mierzalnym efektem jest wówczas mniejszy prąd płynący przez próbkę.

Należy zaznaczyć, że pokrycie badanych próbek warstwą TiO₂ metodą zol - żel skutkowało uzyskiwaniem powierzchni o podobnej morfologii jak dla próbek bez tej warstwy poddanych jedynie wygrzewaniu - próbki z warstwą TiO₂ wygrzaną w 400°C charakteryzowały się znacznie mniejszym rozwinięciem powierzchni niż próbki z warstwą TiO₂ wygrzaną w 800°C.

Opisane wyżej najslabsze właściwości korozyjne próbek z warstwą zol - żel wygrzanych w 400°C, można tłumaczyć obecnością „uwięzionych” w tworzącej się sieci TiO₂ pozostałości związków organicznych lub/i jonów wodorowych pochodzących ze stosowanego roztworu zolu. Hipotezę tę potwierdzają również wyniki korozyjne próbek wstępnie wygrzanych w 400°C z naniesioną warstwą TiO₂ i wygrzaną również w 400°C. Natomiast w przypadku próbek poddanych modyfikacji w temperaturze 800°C można stwierdzić, że naniesiona warstwa zol - żel wpływa korzystnie na właściwości korozyjne tytanu niż warstwa tlenkowa powstająca



RYS. 5. Morfologie powierzchni tytanu GR2: a) wygrzane w 400°C - przed polaryzacją anodową, b) wygrzane w 400°C - po polaryzacji anodowej, c) wygrzane w 800°C - przed polaryzacją anodową, d) wygrzane w 800°C - po polaryzacji anodowej.

FIG. 5. Surface morphologies of titanium GR2 a) heated at 400°C - before anodic polarization, b) heated at 400°C - after anodic polarization, c) heated at 800°C - before anodic polarization, d) heated at 800°C - after anodic polarization.

It is worth to emphasize, that TiO₂ sol - gel layer deposition onto investigated samples results in similar surface morphology as for samples heated without this layer - samples with TiO₂ layer heated at 400°C have a lesser developed surface than samples with TiO₂ layer heated at 800°C.

Described above, the worst corrosion properties of titanium samples with TiO₂ sol - gel layer heated at 400°C may be explained by the presence in formed TiO₂ lattice of some “trapped” organic compounds or/and hydrogen ions from used sol solution. Such hypothesis is confirmed by corrosion results of samples previously heated at 400°C with deposited TiO₂ sol - gel layer heated at 400°C. In contrary, in the case of samples modified at temperature of 800°C deposited sol - gel layer have a more beneficial influence on corrosion properties of titanium than oxide layer formed in a consequence of sample heating. Applying of higher heating temperature makes it possible to remove probable precursor residues from TiO₂ lattice. Chemical composition analysis by means of SEM - EDS method showed that only titanium and oxygen are present on the surface. Also X-ray methods used for oxide layer thickness and structure analysis did not give the satisfactory results. At this temperature forming oxide layer is probably of rutile structure.

In conclusion we can state that performed modifications of titanium GR2 improve its corrosion resistance in Ringer's solution within potential range up to ca. 1.3 V. Above this potential better corrosion resistance have only samples after heat treatment at 800°C. It was impossible to determinate the structures of oxide layers formed as a result of performed modifications.

Acknowledgement

This work was supported by grant No. 505/719 of University of Lodz. Titanium GR2 was bought from MEDGAL (Bialystok, Poland).

jedynie w wyniku wygrzania próbek. Zastosowanie wyższej temperatury wygrzania warstw umożliwia usunięcie z sieci TiO₂ ewentualnych pozostałości z roztworu prekursora. Przeprowadzona analiza składu pierwiastkowego metodą SEM - EDS wykazała obecność jedynie tytanu i tlenu. Również próby określenia metodami rentgenowskimi grubości warstwy tlenkowej i jej struktury krystalicznej dały wynik negatywny. Warstwa tlenkowa tworząca się w tej temperaturze ma najprawdopodobniej strukturę krystaliczną rutylu.

Podsumowując przedstawione wyniki można stwierdzić, że wykonane modyfikacje tytanu GR2 polepszają jego odporność korozyjną w roztworze Ringera w zakresie potencjałów do ok. 1,3 V. Powyżej tego potencjału lepsze właściwości korozyjne wykazują jedynie próbki modyfikowane w temperaturze 800°C. Struktury krystaliczne warstw tlenkowych powstających jako efekt przeprowadzonych modyfikacji nie były możliwe do określenia.

Podziękowania

Praca wykonana została w ramach grantu 505/719 Uniwersytetu Łódzkiego. Tytan GR2 zakupiony został w firmie MEDGAL (Białystok, Polska).

Piśmiennictwo

References

- [1] Biomaterials. Principles and Applications; Edited by Park J.B., Bronzino J. D., CRC Press, Boca Raton 2003.
- [2] Ellingsen J.E., Lyngstadaas S. P.; Bio-implant interface. Improving Biomaterials and Tissue Reactions; CRC Press, Boca Raton 2003.
- [3] NANODIAM. New technologies for medical applications: studying and production of carbon surfaces allowing for controllable bioactivity; Edited by Mitura S, Niedzielski P., Walkowiak B., Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2006.
- [4] Marciniak J.; Biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.
- [5] Hanawa T.; Materials Science and Engineering A267 (1999) 260 - 266.
- [6] Wierzchoń T, Czarnowska E., Krupa D.; Inżynieria powierzchni w wytwarzaniu biomateriałów tytanowych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2004.
- [7] Guclu F.M., Cimenoglu H., Kayali E.S.; Materials Science and Engineering C 26 (2006) 1367 - 1372.
- [8] Dong H., Bell T.; Wear 238 (2000) 131 - 137.
- [9] Liu X., Chu P. K., Ding C.; Materials Science and Engineering R 47 (2004) 49 - 121.
- [10] Diebold U.; Surface Science Reports 48 (2003) 53-229.
- [11] Dercz G., Burnat B, Blaszczyk T, Łągiewka E, Scholl H; in press.
- [12] Piwoński I.; Thin Solid Films 515 (2007) 3499 - 3506.
- [13] Shen G.X., Chen Y.C., Lin L., Lin C.J., Scantlebury D.; Electrochimica Acta 50 (2005) 5083 - 5089.
- [14] ASTM standards G 102 - 89 (Reapproved 2004), Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, ASTM International 2004.