

WPŁYW STĘŻENIA JONÓW FLUORKOWYCH NA WZROST ORIENTOWANYCH NANORUREK TLENKOWYCH NA POWIERZCHNI STOPU TYTANOWEGO Ti-6Al-7Nb

AGNIESZKA KACZMAREK, IZABELA GŁAZOWSKA,
ELŻBIETA KRASICKA-CYDZIK*

UNIWERSYTET ZIELONOGÓRSKI, WYDZIAŁ MECHANICZNY,
UL. LICEALNA 9, 65-417 ZIELONA GÓRA
* E-MAIL: E.KRASICKA@IBEM.UZ.ZGORA.PL

Streszczenie

W pracy przedstawiono formowanie nanorurek TiO_2 na stopie Ti-6Al-7Nb w 1M H_3PO_4 z dodatkiem niewielkich ilości jonów fluorkowych. Na jakość otrzymywanych przez anodowanie nanorurek wpływają parametry takie jak: potencjał, czas anodowania, stężenie jonów fluorkowych w roztworze, szybkość narastania potencjału, przy czym wartości dwóch ostatnich parametrów wydają się być kluczowymi i odpowiedzialnymi za morfologię oraz strukturę otrzymywanych warstw. W badaniach skoncentrowano uwagę na wpływie jonów fluorkowych na przebieg anodowania dwufazowego stopu implantowego ($\alpha+\beta$) Ti-6Al-7Nb. Proces formowania polegał na polaryzacji próbek do 20 V z szybkością narastania potencjału 500 mV/s w 1M H_3PO_4 z dodatkiem 0,2; 0,3; 0,4% wag. HF, oraz utrzymaniu próbki w tych warunkach przez 2h. W rezultacie otrzymano powierzchnię nanorurek o średnicach od 50 do 80 nm na fazie α oraz o grubszych ściankach na fazie β . Proces elektrochemicznego formowania obejmował dwa etapy: pierwszy potencjodynamiczny oraz drugi potencjostatyczny (20 V). Podczas ich trwania zarejestrowano różne charakterystyki prądowe dla opisywanych stężeń jonów fluorkowych. Z przeprowadzonych badań wynika jednoznaczna zależność pomiędzy najwyższą wartością prądu zarejestrowaną w etapie potencjodynamicznym a średnicą nanorurek otrzymywanych podczas anodowania przy udziale 0,3% wag. HF, fakt ten jest tłumaczony obecnością pierwiastków stopowych oraz transportem jonów w warstwie tlenkowej.

[Inżynieria Biomateriałów, 92, (2010), 18-23]

Wprowadzenie

Tytan i jego stopy implantowe, głównie Ti-6Al-7Nb lub Ti-6Al-4V są szeroko stosowane w chirurgii kostnej i stomatologii ze względu na ich znakomite właściwości mechaniczne i chemiczne, odporność korozyjną oraz biokompatybilność [1-3]. Procesy otrzymywania nanorurek TiO_2 wzbudzają duże zainteresowanie naukowców [4], ze względu na możliwość ich stosowania do wykrywania gazów oraz w fotokatalizie [5]. Podjęto próby formowania powierzchni nanorurek na Ti-6Al-7Nb oraz sprawdzenia ich właściwości pod kątem zastosowań w medycynie: jako rusztowanie pod wzrost kości [6] oraz jako podłoże pod biosensory. We wcześniejszych pracach autorzy opisują anodowe formowanie nanorurek na stopach tytanu takich jak Ti-6Al-7Nb [7], oraz Ti45Nb [8], o niejednorodnej powierzchni powstałych w wyniku wybiórczego rozpuszczania mniej stabilnych składników stopowych i/lub różnych szybkości reakcji na poszczególnych fazach stopowych.

FLUORIDE CONCENTRATION EFFECT ON THE ANODIC GROWTH OF SELF ALIGNED OXIDE NANOTUBE ARRAY ON Ti-6Al-7Nb

AGNIESZKA KACZMAREK, IZABELA GŁAZOWSKA,
ELŻBIETA KRASICKA-CYDZIK*

UNIVERSITY OF ZIELONA GÓRA,
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
UL. LICEALNA 9, 65-417 ZIELONA GÓRA, POLAND
* E-MAIL: E.KRASICKA@IBEM.UZ.ZGORA.PL

Abstract

The formation of nanotube oxide layers on Ti-6Al-7Nb alloy in H_3PO_4 acid solutions containing fluoride ions is presented. Among several parameters influencing the quality of nanotubes formed anodically such as potential, time of anodizing, fluoride ions concentration and scan rate of polarization, particularly the last two seem to be the most responsible for nanotubes structure and morphology. The effect of fluoride ions concentration on the morphology of nanotubes on the two phase ($\alpha+\beta$) Ti-6Al-7Nb implant alloy has been evaluated in our work. The formation of nanotubes was performed by polarizing of the Ti-6Al-7Nb alloy samples in 1M H_3PO_4 containing 0.2, 0.3 and 0.4 wt% HF to 20 V using scan rate 500 mV/s and then holding them at that potential for further 2h in the same electrolyte. Nanotubes of diameter ranging from 50 nm to 80 nm, with thicker walls over β -phase grains than over α -phase grains, were obtained. During the formation process, which includes two stages: the first potentiodynamic and the second potentiostatic (20 V), different electrochemical behaviour was observed in electrolytes of various fluoride concentration. The clear relationship between the highest currents and the biggest diameter of nanotubes for 0.3 wt% HF containing electrolyte observed during the first stage of anodizing is explained with regard to electrochemical characteristics of alloying elements and transport of electrolyte anions in oxide layers.

[Engineering of Biomaterials, 92, (2010), 18-23]

Introduction

Titanium and its implant alloys, mainly ternary alloys of Ti-6Al-7Nb or Ti-6Al-4V, are widely used in biomedical implants and dental fields due to their unique mechanical and chemical properties, excellent corrosion resistance and biocompatibility [1-3]. Recently, reports on the synthesis of TiO_2 nanotubes have generated considerable scientific interest [4], owing to their applications in gas-sensing and photocatalysis [5]. Thus, for further improvement of their unique properties for medical applications: particularly for enhancement of bone in-growth [6] and biosensing, the nanotube formation on the Ti-Al-Nb alloy and the morphology of the obtained surface layer have been investigated. Reported efforts to form anodic nanotube layers on Ti alloys such as Ti-6Al-7Nb, TiAl [7], or Ti45Nb [8] showed the formation of highly inhomogeneous surfaces due to selective dissolution of the less stable phase and/or different reaction rates of the different phases of the alloys.

Badając powstawanie nanorurek w kwasie ortofosforowym na Ti-6Al-7Nb przy różnym udziale jonów HF, skupiono się na zależności pomiędzy wielkościami średnic nanorurek a stężeniem jonów fluorkowych/ szybkością narastania potencjału, które są odpowiednie do rozpoczęcia tworzenia się inicjujących wżerów na tytanie, co może być również decydujące w przypadku formowania nanorurek na Ti-6Al-7Nb.

Eksperyment

Próbki Ti-6Al-7Nb były wytoczone z wałka, polerowane na papierach wodnych o ziarnistości 400, 800, 1200, 2000, oraz paście diamentowej (6 μm , 3 μm , 1 μm). Następnie próbki odtłuszczano w płuczce ultradźwiękowej w izopropanolu, metanolu i wodzie dejonizowanej oraz suszono w azocie. Wszystkie wartości prądowe były rejestrowane względem nasyconej elektrody kalomelowej połączonej z układem kapilarą Luggina. Odległość pomiędzy elektrodą pomocniczą a roboczą wynosiła 20 mm, a powierzchnia próbki wystawiona na działanie elektrolitu to 0,785 cm^2 . Do sporządzenia roztworów użyto odczynników cz.d.a., oraz wody dejonizowanej. Jako elektrolit został użyty roztwór 1M H_3PO_4 z dodatkiem kwasu fluorowodorowego (0,2-0,3% wag.). Próbki były anodowane przez 2h w 25°C przy różnym udziale jonów fluorkowych przy użyciu potencjostatu - galvanostatu AutoLab PGSTAT 302N kontrolowanego przez program Nova 1.3. Otrzymane powierzchnie nanorurek obserwowano i analizowano na elektronowym mikroskopie skaningowym z emisją polową (JEOL JSM 7600F) oraz na rentgenowskim analizatorze składu EDS (INCA Oxford).

Wyniki i dyskusja

W pracy badano dwufazowy stop Ti-6Al-7Nb (RYS. 1) zbudowany z ciemnej fazy α oraz jasnej fazy β . Analizy EDS potwierdziły udział glinu w fazie alfa oraz niobu w fazie beta. Udział faz w stopie to 78% fazy α i 22% β . Na RYS. 2 pokazano typowy przebieg krzywych prądowych zarejestrowanych dla obydwu etapów anodowania Ti-6Al-7Nb w 1M H_3PO_4 zawierającym 0,3% wag. HF. Możemy obserwować polaryzację od wartości potencjału korozyjnego do 20 V z szybkością 500 mV/s w etapie potencjodynamicznym oraz utrzymywanie polaryzacji 20 V przez 2h w etapie potencjostatycznym. Podobne przebiegi krzywych polaryzacyjnych zaobserwowano podczas anodowego otrzymywania nanorurek na tytanie i innych metalach [9]. Porównując etap potencjodynamiczny wzrostu potencjału do 20 V dla anodowania tytanu [10] z uzyskanym przy Ti-6Al-7Nb, w przypadku stopu obserwujemy dwa pik: pierwszy około 2-3 V związany z wydzielaniem tlenu oraz drugi około 4-6 V związany prawdopodobnie z utlenianiem aluminium. Porównując etapy potencjostatyczne w przypadku stopu obserwujemy spadek prądu aż do końca trwania eksperymentu, natomiast dla tytanu do 900 s obserwujemy szeroki pik wzrostu i spadku wartości prądowych. Obserwowany pik jest typowy dla potencjostatycznego etapu anodowania tytanu [9,10], przedstawia on konkurencję między utlenianiem i rozpuszczaniem tlenku po której następuje ustabilizowanie obu procesów kluczowe dla formowania jednorodnych nanorurek [11]. Krzywe polaryzacyjne dla anodowania Ti-6Al-7Nb w 1M H_3PO_4 zawierającym 0,2%, 0,3%, oraz 0,4% HF (RYS. 3) przybierają różne przebiegi i wartości dla kolejnych zawartości jonów fluorkowych w roztworze. Najwyższe wartości prądu zostały zarejestrowane przy 0,3% wag. HF. Ponadto, gdy dla stężeń 0,2% i 0,4% najwyższy pik zaobserwowano przy 4 V, dla stężenia 0,3% wag. HF ten pik występuje przy 6 V.

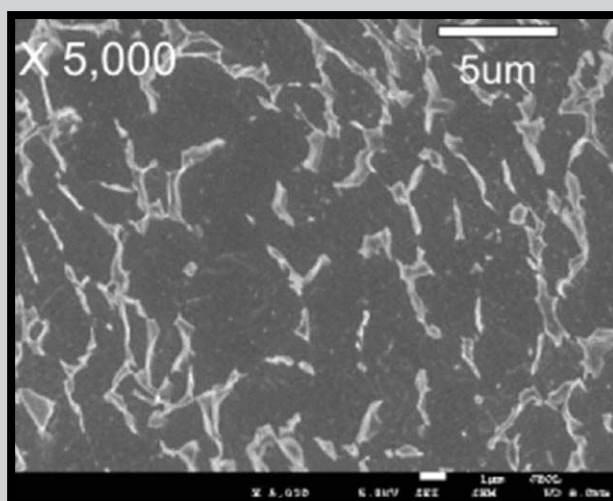
Studying the nanotubes growth on the Ti-6Al-7Nb alloy by varying the HF concentrations in the phosphoric acid media, we have focused on the pore size distribution and the estimation of the critical scan rate/concentration ratio for the initiation of pitting in compact oxide layer on titanium, which would be decisive for the formation of uniform nanotubes on Ti-6Al-7Nb.

Experimental

The titanium alloy Ti-6Al-7Nb samples were cut off from roller, ground with 400, 800, 1200, 2000-grid Si-C papers and polished with diamond paste (6 μm , 3 μm , 1 μm). The samples were then degreased by sonication in methanol, isopropanol, and DI water and dried in nitrogen stream. An approximate 1000 mL, homemade three-electrode cell was used with a saturated calomel reference electrode (SCE) connected to the cell via a salt-bridge with a Luggin capillary. All potential values in this work were recorded with respect to the SCE. The distance between anodic and cathodic electrodes was 20 mm and the surface area of the anodic electrode exposed to the electrolyte was 0.785 cm^2 . Aqueous solutions used in this work were prepared with twice distilled and deionized water and certified analytical-grade reagents. Hydrofluoric acid (0.2-0.4 wt%) aqueous mixtures with 1M H_3PO_4 were used as electrolytes. The specimens were anodized at 25°C for 2h under different anodization conditions of fluoride concentration using an AutoLab electrochemical instrumentation system consisting of a model PGSTAT 302N potentiostat/galvanostat equipped, which was controlled by the Nova 1.3. The morphologies of anodized samples were examined with a Field Emission Scanning Electron Mikroskopie JEOL JSM 7600F and EDS analysis of the surface nanotubes was performed with X-ray EDS micro-analyzer INCA (Oxford).

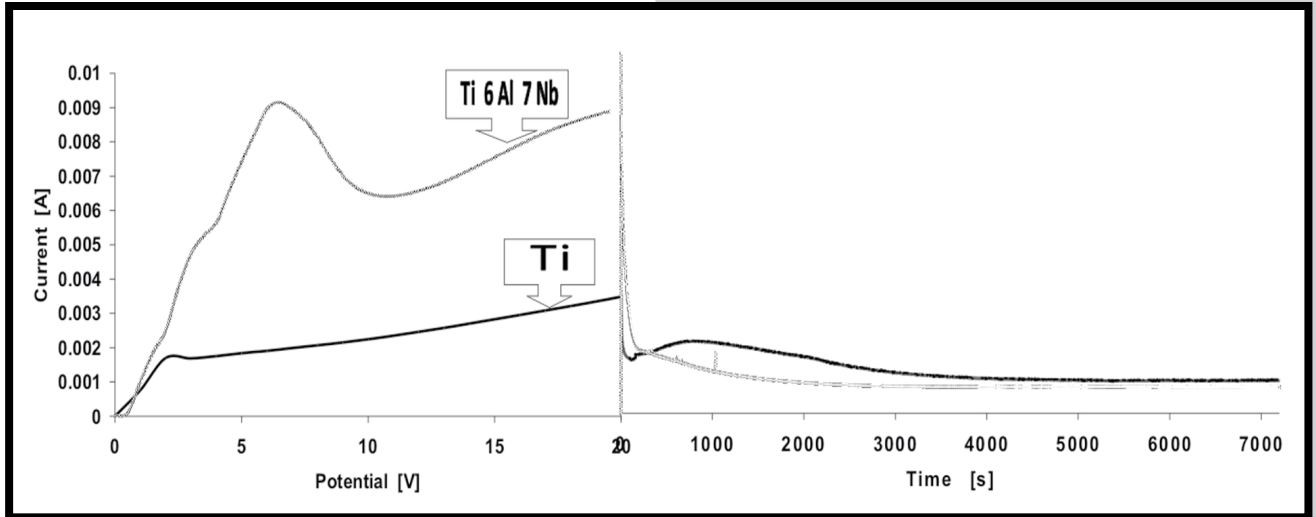
Results and discussion

The two phase implant alloy Ti-6Al-7Nb (FIG. 1) studied in this work consists of black α phase and white β phase irregular shape platelets forming variously oriented colonies. The EDS investigation revealed enrichment of aluminium in α phase and niobium in β phase. The surface fraction of α and β phases is 78% and 22%, respectively.



RYS. 1. Charakterystyka metalograficzna powierzchni Ti-6Al-7Nb użytego do badań.

FIG. 1. Metallurgical characterization of the Ti-6Al-7Nb alloy used in the study.

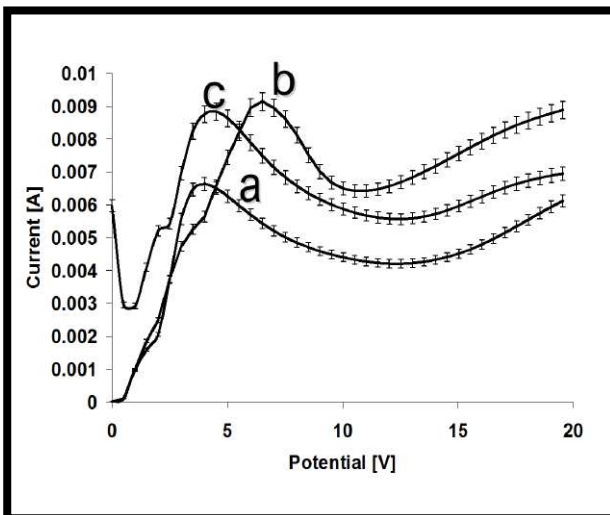


RYS. 2. Przebieg krzywych prądowych zarejestrowanych podczas anodowania stopu Ti-6Al-7Nb oraz tytanu (dla porównania) przy 20 V w 1M H_3PO_4 zawierającym 0,3% HF (szybkość narastania potencjału w etapie potencjodynamicznym 500 mV/s).

FIG. 2. Current transient for potentiodynamic and potentiostatic stages recorded at anodizing the Ti-6Al-7Nb alloy and titanium (for comparison) at 20 V for 2h in 1M H_3PO_4 containing 0.3% HF (scan rate in the potentiodynamic stage 500 mV/s).

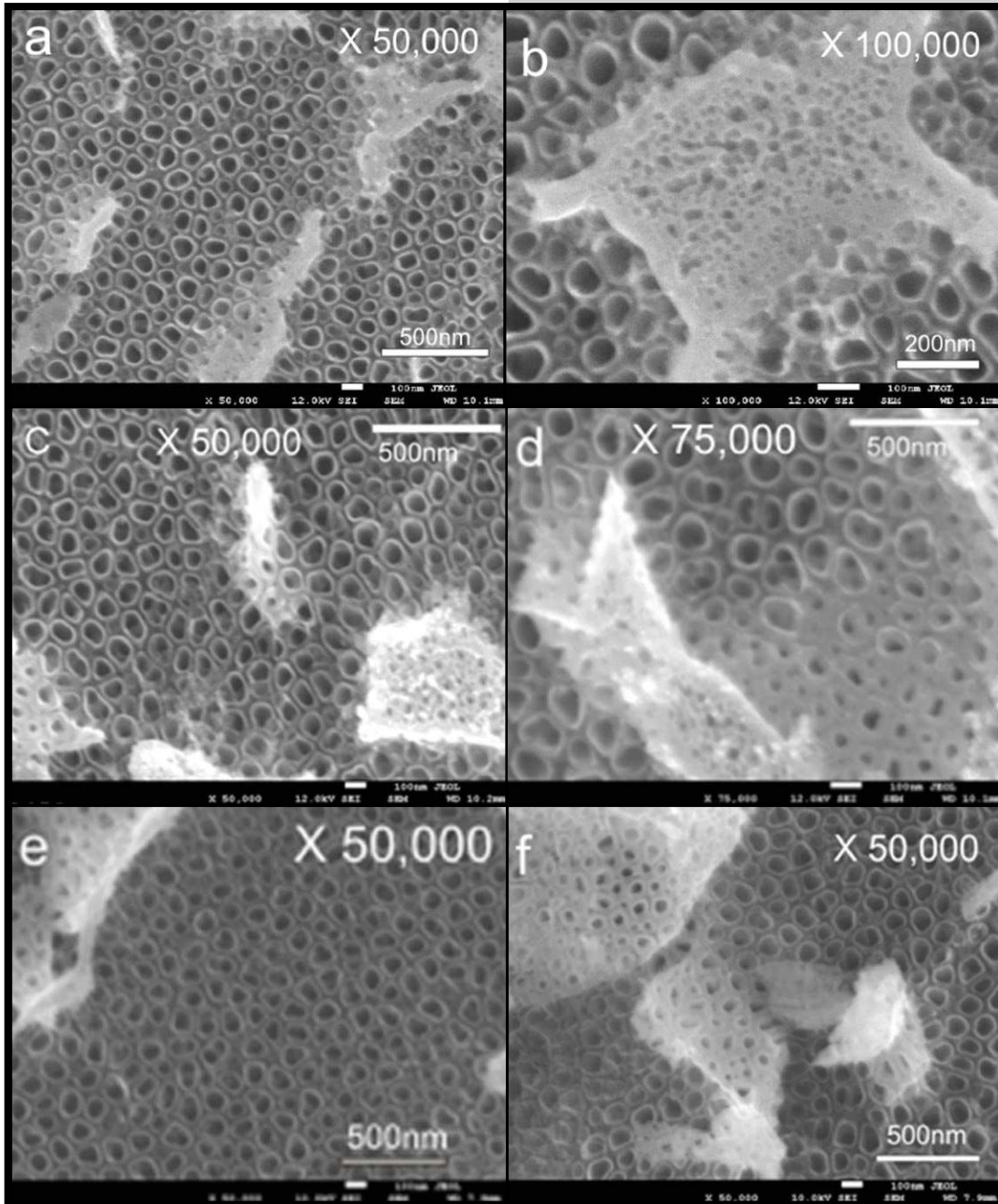
Na RYS. 4 obserwujemy powierzchnie stopu po anodowaniu w 1M H_3PO_4 + 0,2-0,4% wag. HF w 20 V przez 2h z szybkością narastania potencjału 500 mV/s. Przy anodowaniu w 0,2% wag. HF na ziarnach fazy β obserwujemy małe pory, na ziarnach fazy α regularne nanorurki (RYS. 4a,b). Nieregularne nanorurki na fazie beta oraz regularne na fazie alfa obserwujemy po anodowaniu w 0,3% wag. HF (RYS. 4c,d). Obie fazy pokryte regularnymi nanorurkami obserwujemy po anodowaniu w 0,4% wag. HF (RYS. 4e,f) jednak nanorurki na fazie beta mają grubsze ściany niż te na fazie alfa.

FIG. 2 shows the typical current transients recorded during the anodizing of the Ti-6Al-7Nb alloy in 1M H_3PO_4 containing 0.3 wt% HF: The whole treatment consists of the potentiodynamic polarization from the OCP to 20 V with a scan rate of 500 mV/s, followed by the potentiostatic polarization at 20 V for further 2h. Similar current transients to potentiodynamic and potentiostatic polarization were observed during nanotube oxide layers formation on other metals, including also titanium [9]. However, contrary to constant current density increase observed at anodizing of pure Ti [10], during the potentiodynamic sweep to 20 V at the alloy Ti-6Al-7Nb anodizing the current transients show 2 peaks: the first at about 2-3 V due to oxygen evolution and the second at about 4-6 V linked probably to Al oxidation in the potentiostatic stage of anodizing the current density for the alloy decreases until the end of the treatment, while in the case of Ti a broad peak is seen at about 900 s of the anodizing (FIG. 2). According to [9,10] the broad peak, typically recorded in the potentiostatic stage of the process, indicates the dissolution of oxide before reaching final balance between both processes: oxide formation and oxide dissolution during nanotubes formation. Such the balance determines a steady-state oxide layer formation stage during anodizing of metals [11]. The detailed insight into the polarization curves for the Ti-6Al-7Nb alloy in 1M H_3PO_4 containing 0.2, 0.3 and 0.4 wt% HF (FIG. 3) shows different electrochemical behavior of the alloy depending on the amount of fluoride in anodizing electrolyte. The highest current density values were recorded for the samples anodized in the electrolyte containing 0.3 wt% HF. Moreover, whereas peaks for 0.2 and 0.4 wt% HF were recorded at 4 V, the peak for 0.3 wt% HF was shifted positively to 6 V. FIG. 4. shows nanotube oxide arrays on titanium alloy samples anodized in 1M H_3PO_4 + 0.2-0.4 wt% HF at 20 V for 2h with scan rate 500 mV/s. Small pits on β phase grains and regular nanotubes on α -phase are observed in 0.2 wt% HF (FIG. 4a,b). Irregular tubes on β -phase and regular tubes on α -phase grains are seen after anodising in 0.3 wt% HF (FIG. 4c,d). Both phases are covered with regular nanotubes in the case of samples anodised in 0.4 wt% HF (FIG. 4e,f), but on β -phase nanotube walls are thicker than on α -phase.



RYS. 3. przebieg krzywych prądowych zarejestrowanych podczas anodowania stopu Ti-6Al-7Nb przy różnych stężeniach jonów fluorkowych, a) 0,2% HF, b) 0,3% HF, c) 0,4% HF.

FIG. 3. Current transients recorded during potentiodynamic stage of anodizing of the Ti6Al7Nb alloy in 1M H_3PO_4 with different fluoride concentration, a) 0.2% HF, b) 0.3% HF, c) 0.4% HF.



RYS. 4. Obrazy SEM powierzchni nanorurek na Ti-6Al-7Nb (a, c, e - faza α ; b, d, f - faza β) otrzymanych przez anodowanie przy 20 V przez 2h w 1M H_3PO_4 zawierającym (a),(b) 0.2% HF; (c),(d) 0.3% HF; (e),(f) 0.4% wag. HF.

FIG. 4. SEM images of nanotubes produced on the Ti-6Al-7Nb (a, c, e α -phase; b, d, f β -phase) by anodization at 20 V for 2h in 1M H_3PO_4 containing (a),(b) 0.2% HF; (c),(d) 0.3% HF; (e),(f) 0.4% wt. HF.

Wyniki analizy EDS (TABELA 1) powierzchni nanorurek na Ti-6Al-7Nb pokazują, że warstwa tlenkowa składa się z TiO_2 , z niewielkimi ilościami Ti_2O_3 , oraz tlenku glinu i niobu. Glin oraz niob są obecne w postaci najbardziej stabilnych tlenków Al_2O_3 oraz Nb_2O_5 [12]. RYS. 5 przedstawia zależność pomiędzy zawartością jonów fluorkowych w kwasie ortofosforowym, średnicą nanorurek, oraz ostatnią wartością prądu zarejestrowaną dla etapu potencjodynamicznego. Najwyższe wartości prądowe (RYS. 2 i 5) i ich związek z największymi średnicami nanorurek były zaobserwowane również dla tytanu anodowanego w tych samych warunkach [13].

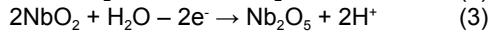
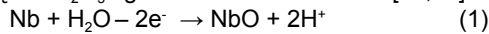
EDS analysis of nanotubes formed on the Ti-6Al-7Nb alloy showed that those films are predominately TiO_2 with small amounts of Ti_2O_3 , Al or Nb oxides (TABLE 1). Aluminium and niobium were present in their most stable oxidation states, Al_2O_3 and Nb_2O_5 . The amount of alloying elements in the nanotube oxide layer was influenced by the underlying metal microstructure, where Nb was present in the β -phase and Al in the α -phase [12]. In FIG. 5 the relations between fluoride ions concentration in phosphate electrolyte, nanotube diameters and current density values at the end of potentiodynamic stage of polarization, are illustrated. The highest current density (FIG. 2 and 5) is linked to the biggest nanotube diameters, as it was observed in case of pure titanium anodised in the same conditions [13].

TABELA 1. Wyniki analizy EDS powierzchni nanorurek otrzymanych przez anodowanie przy 20 V przez 2h w 1M H₃PO₄ zawierającym 0,2; 0,3; 0,4% wag. HF.

TABLE 1. Results of EDS analysis of nanotube layers obtained by anodizing at 20 V for 2h in 1M H₃PO₄ containing 0.2; 0.3; 0.4 wt% HF.

Fluoride concentration	0.2% HF [weight %]		0.3% HF [weight %]		0.4% HF [weight %]		Compact oxide [weight %]
	α	β	α	β	α	β	
Titanium	63.90	51.66	61.39	35.70	59.52	38.59	69.22
Oxygen	32.09	36.66	34.44	45.43	36.40	44.99	19.72
Aluminium	4.00	2.91	4.17	2.69	4.08	1.99	4.45
Niobium	---	8.77	---	16.18	---	14.43	6.53

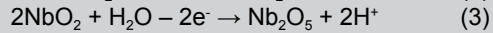
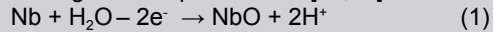
Elektrochemiczne zachowanie niobu jest podobne do tytanu [11, 15]. Anodowanie niobu prowadzi do powstawania w pierwszej kolejności NbO i NbO₂ przy potencjale korozyjnym, które następnie przy potencjale 20 V przekształcają się w Nb₂O₅ zgodnie z równaniami 1-3 [16, 17]:



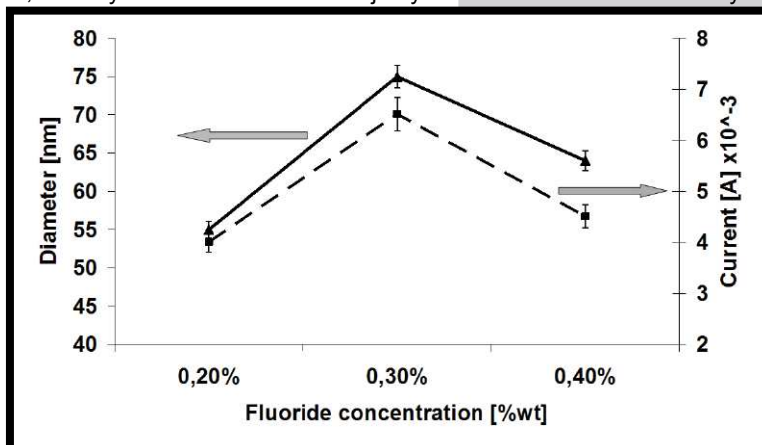
Proces rozpuszczania warstwy tlenkowej niobu (faza β) staje się bardziej intensywny wraz ze wzrostem stężenia HF [18], więc stężenie jonów fluorkowych jest kluczowym czynnikiem dla formowania nanorurek na Ti-6Al-7Nb. Formowanie nanorurek jest poprzedzone tworzeniem małych wżerów i porów w tlenku, i proces ten zachodzi efektywniej w wyższych wartościach prądowych. Dodatek 0,3% wag. HF w 1M H₃PO₄ oraz szybkość narastania potencjału 500 mV/s są najodpowiedniejszą kombinacją czynników do uzyskania optymalnej równowagi pomiędzy utlenianiem i rozpuszczaniem tlenku prowadzącą do powstawania regularnych nanorurek na fazie alfa badanego stopu. Zaobserwowana zależność pomiędzy najwyższą wartością prądową w pierwszym etapie anodowania a największymi średnicami przy stężeniu 0,3% wag. HF spowodowana jest zwiększoną dyfuzją jonów fluorkowych w kierunku warstwy tlenkowej. Jak opisywano wcześniej [6-8] anodowanie dwufazowych stopów prowadzi do powstawania formowania niejednorodnych powierzchni tlenkowych poprzez wybiórcze rozpuszczanie mniej stabilnej fazy lub różną reaktywnością składników stopowych. Potwierdza to RYS. 4, na którym na fazie beta obserwujemy nanorurki o mniejszych średnicach

w porównaniu do regularnych nanorurek na fazie alfa. Morfologiczne i strukturalne właściwości formowanych warstw nanorurek na stopach są kluczowe dla ich medycznego zastosowania oraz zaawansowanych metod immobilizacji materiału biologicznego, które wymagają jednolicie porowatej powierzchni.

Due to chemical similarity of titanium and niobium [11, 15] electrochemical behaviour of the Ti-6Al-7Nb electrode should be qualitatively similar to that of the titanium and niobium electrodes. Electrochemical oxidation of niobium electrode leads to formation of sub-oxides NbO and NbO₂ at the OCP, which partly transform into Nb₂O₅ oxide at 20 V, according to the equations 1-3 [16, 17]:



The dissolution process of niobium oxide (β-phase) (3) increases with increasing fluoride concentration [18], so the fluoride concentration is a crucial factor for nanotubes growth on Ti-6Al-7Nb. Under anodic polarisation niobium oxide films grow in conditions of high field [15]. The initial stage of anodising must be followed by the generation of small pits on oxide and the process is more likely at higher currents achieved. It explains two observed features of the obtained nanotubes; their biggest diameters and the highest concentrations of fluorides in surface layer. The addition of 0.3 wt% HF into 1M H₃PO₄ supporting electrolyte at anodizing with the applied scan rate (500 mV/s) proves to be the most favourable combination of both anions for setting up the conditions of optimal oxidation/dissolution equilibrium for the anodizing of α-phase grains. The clear relation between the highest currents during the first stage and the biggest diameters of nanotubes observed for 0.3 wt% HF containing electrolyte is explained with regard to easier transport of fluoride ions in oxide layers. As reported previously, anodization of two-phase alloys [6-8] resulted in the formation of highly inhomogeneous surfaces due to selective dissolution of the less stable phase and/or different reaction rates of the different phases of the alloys. This is confirmed by our results in FIG. 4, where the β-phase grains are partially attacked with nanotube diameters smaller, and the remaining structure over α-phase covered with regular self-aligned pores. Structural and metallurgical aspects [19] of the formation of self-organized anodic oxide nanotube layers on alloys are crucial for medical application to the advanced techniques of biological media immobilization which require morphologically uniform surface.



RYS. 5. Wykres zależności pomiędzy wartościami prądu podczas anodowania w 20 V a średnicą nanorurek otrzymanych na Ti-6Al-7Nb przy różnych stężeniach jonów fluorkowych.

FIG. 5. Relationship between fluoride concentration, the current densities recorded at 20 V and nanotube diameters obtained for the Ti-6Al-7Nb alloy in 1M H₃PO₄ with different fluoride concentration.

Wnioski

Uzyskane wyniki anodowania Ti-6Al-7Nb potwierdzają zależność pomiędzy morfologią otrzymanych powierzchni nanorurek TiO_2 a stężeniem jonów fluorkowych w roztworze. Zawartość jonów fluorkowych powoduje różną reakcję elektrochemiczną na obu fazach stopu. Obserwujemy powstawanie regularnych nanorurek na obu fazach przy zawartości 0,4% wag. HF w 1M H_3PO_4 obserwując większą grubość ścianki na fazie β . Przy 0,2% wag. HF w 1M H_3PO_4 obserwujemy regularne nanorurki na fazie α , oraz niewielkie pory na fazie beta. Największą średnicę nanorurek na fazie alfa zaobserwowano po anodowaniu w 1M H_3PO_4 z dodatkiem 0,3% wag. HF przy szybkości narastania potencjału 500 mV/s w etapie potencjodynamicznym procesu anodowania. Te warunki zapewniają największą koncentrację jonów fluorkowych przy powierzchni warstwy nanorurek zawierających tlenki niobu. Uzyskane warstwy powinny zwiększyć adhezję osteoblastów na powierzchni implantu.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków MNiSzW w latach 2007-2009 jako projekt badawczy nr N507 082 31/2009.

Conclusions

Depending on fluoride ion concentrations in anodizing electrolyte morphologically different nanotubular layers have been obtained on Ti-6Al-7Nb implant alloy. The electrochemical behavior of both phases of the alloy differs due to fluoride concentrations. Self organized nanotubes are created on both phases (α and β) in 1M H_3PO_4 containing 0.4 wt% HF, though smaller pore size and thicker wall tubes are obtained on the β phase. For 0.2 wt% HF in 1M H_3PO_4 solution only α phase shows clear nanotubular structure, while the β phase grains are not attacked. Uniform nanotubes with the biggest diameter are obtained on α phase grains of the alloy in 1M H_3PO_4 containing 0.3 wt% HF at scan rate of polarization 500 mV/s during potentiodynamic stage of anodizing. Such conditions assure the highest fluoride concentration in surface layer of nanotubes containing niobium oxide. Both features promise a proper coating for improved osteoblast cell adhesion on artificial implants.

Acknowledgement

This work was supported with funding from the Polish Ministry of Science and Higher Education under the N507 082 31/2009 project.

Piśmiennictwo

- [1] J.E.G Gonzalez, J.C.Mirza-Rosca, J. Electroanal. Chem. 1999; 471, 109.
- [2] D.F. Williams, in Williams (Ed.) Biocompatibility of clinical implant materials, CRC Press, Boca Roton, FL, 1981, 45.
- [3] C. Fonseca, M.A. Barbosa, Corrosion Science 2001; 43, 547-559.
- [4] D. M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomson, Titanium in medicine. Berlin, Germany: Springer; 2001.
- [5] P. Roy, D. Kim, I. Paramasivam, P. Schmuki, Electroch. Comun.; 2009, 11, 1001-1004.
- [6] D. Velten, E. Eisenbarth, N. Schanne, J. Breme, Journal of Materials Science: Materials in Medicine 2004, 15, 457-461.
- [7] H. Tsuchiya et al. Electrochemistry Communications 2007; 9, 2397-2402. B. Luo, H. Yang, S. Liu, W. Fu, P. Sun, M. Yuan, Y. Zhang, Z. Liu. Materials Letters 2008; 62, 4512-4515.
- [8] G. Zorn, A. Lesman, I. Gotman. Surface & Coatings Technology 2006; 210, 612-618.
- [9] J. M. Macak et al., Wiley InterScience 2005; OI:10.1002/jbm.a.30501.
- [10] J.M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns, P.Schmuki, J. Electroanal. Chem. 2008; 621, 254-266.

References

- [11] E. Krasicka-Cydzik, The formation of thin anodic layers on titanium and its implant alloys in phosphoric acid solutions, University of Zielona Gora Press, 2003, ISBN 83-89321-80-7.
- [12] M. Metikoš-Hukovič et al, Biomaterials 2003; 24, 3765-3775.
- [13] E. Krasicka-Cydzik, I. Glazowska, A. Kaczmarek, K. Bialas-Heltowski, Engineering of Biomaterials, 2008; 77-80, 46-48 and 48-51.
- [14] J. Halbritter, Applied Physics, 1987, A 43, 1-28.
- [15] I. Sieber, H. Hildebrand, A. Friedrich, P. Schmuki, Electrochem. Comm. 2005; 7, 97-100.
- [16] M.B. Freitas, L. Bulhoes, J. Appl. Electrochem, 1997; 27, 612-615.
- [17] K.E. Heusler, M. Schultze, Electrochimica Acta, 1975, 20, 237-244.
- [18] G.A. El-Mahdy, Thin Solid Films, 1997; 307, 141-147.
- [19] De-Sheng Kong, Langmuir 2008, 24, 5324-5331.
- [20] H. Tsuchiya, T. Akaki, J. Nakata, D. Terada, N. Tsuji, Y. Koizumi, Y. Minamino, P. Schmuki, S. Fujimoto, Electrochim. Acta, 2009, doi:10.1016/j.electacta.2009.02.038.