

WPŁYW MODYFIKACJI POWIERZCHNI NA ODPORNOŚĆ KOROZYJNĄ STOPU Ti-6Al-7Nb

M. BASIAGA*, J. SZEWCZENKO, Z. PASZENDA, J. MARCINIAK

INSTYTUT MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH,
POLITECHNIKA ŚLĄSKA,
UL. KONARSKIEGO 18A, 44-100 GLIWICE, POLSKA
* E-MAIL: MARCIN.BASIAGA@POLSL.PL

[*Inżynieria Biomateriałów, 106-108, (2011), 140-144*]

Wprowadzenie

Jednym z najczęściej stosowanych biomateriałów na podstawie tytanu, zwłaszcza w ortopedii jest stop Ti-6Al-4V. Jednakże z uwagi na zawartość wanadu, zaliczanego do pierwiastków o dużej toksyczności w latach osiemdziesiątych podjęto prace nad bezwanadowymi stopami tytanu. Wynikało to z potrzeby weryfikacji składu chemicznego dotychczas stosowanych stopów tytanu, do których zalicza się stop Ti-6Al-7Nb. W skład stopu wchodzi niob, który podobnie jak wanad stabilizuje fazę β , lecz w przeciwieństwie do wanadu jest pierwiastkiem witalnym, nie wywołującym stanów zapalnych i odczynów alergicznych. Stopy te charakteryzują się dobrą biokompatybilnością, korzystnym zespołem własności mechanicznych i dobrą odpornością korozyjną [1-3].

W celu ograniczenia przenikania jonów pierwiastków stopowych do organizmu stosuje się proces anodyzacji, w wyniku którego na powierzchni implantu wytwarza się warstwa tlenkowa, której własności uzależnione są od elektrolitu, metody wytwarzania, czasu utleniania oraz parametrów elektrycznych procesu. Wytworzona w ten sposób warstwa powierzchniowa stanowi lepszą barierę ochronną dla przenikania jonów metalicznych do roztworu i zabezpiecza stop przed oddziaływaniem środowiska korozyjnego [4,5]. Celem pracy było wytypowanie najkorzystniejszego wariantu modyfikacji powierzchni stopu Ti-6Al-7Nb stanowiącego skuteczną barierę dla jonów metalicznych przenikających do roztworu. Analizowano także wpływ procesu sterylizacji parowej oraz długotrwałej ekspozycji w roztworze Ringera na odporność korozyjną stopu Ti-6Al-7Nb.

Materiał i metodyka badań

Do badań wykorzystano próbki ze stopu Ti-6Al-7Nb pobrane z pręta o średnicy $d = 14$ mm. Próbki poddano różnym modyfikacjom powierzchni, mianowicie: szlifowanie, obróbka wibracyjna, polerowanie elektrolityczne, anodyzacja, sterylizacja parą wodną pod ciśnieniem.

Proces szlifowania mechanicznego realizowano z wykorzystaniem wodnych papierów ściernych ze ścierniwem karborundowym o granulacji 120, 320 i 600. Obróbkę wibracyjną przeprowadzano z udziałem kształtek ceramicznych oraz środka zwilżającego. Po obróbce wibracyjnej próbki poddano procesowi polerowania elektrolitycznego, który prowadzono w kąpeli na bazie kwasu chromowego (E-395 Firmy POLIGRAT GmbH, przy gęstości prądu $i = 10 \div 30$ A/cm²). W końcowym etapie przeprowadzono proces anodyzacji w elektrolicie na bazie: kwasów fosforowego i siarkowego (TitanColor Firmy POLIGRAT GmbH) przy potencjałach 57 V, 77 V, 87 V oraz 97 V. Dodatkowo próbki poddano procesowi sterylizacji parowej w autoklawie, w temperaturze $T = 134^\circ\text{C}$ przy ciśnieniu $p = 2,1$ bar przez $t = 12$ minut.

INFLUENCE OF SURFACE MODIFICATION ON CORROSION RESISTANCE OF Ti-6Al-7Nb ALLOY

M. BASIAGA*, J. SZEWCZENKO, Z. PASZENDA, J. MARCINIAK

INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS,
SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
KONARSKIEGO 18A STREET, 44-100 GLIWICE, POLAND
* E-MAIL: MARCIN.BASIAGA@POLSL.PL

[*Engineering of Biomaterials, 106-108, (2011), 140-144*]

Introduction

One of the most widely used titanium alloy biomaterial, especially in orthopedics, is the Ti-6Al-4V. However, due to the content of vanadium, which is the element of a high toxicity, research on titanium alloys without vanadium was undertaken in late eighties. This resulted from the need to verify the chemical composition of titanium alloys, which include Ti-6Al-7Nb alloy. Niobium like vanadium stabilizes the β phase, but in contrast to the vanadium is a vital element not causing inflammation and allergic reactions. These alloys have good biocompatibility, good mechanical properties and corrosion resistance [1-3].

In order to reduce the penetration of ions of alloying elements into the body the anodizing process is used by which on the implant surface the oxide layer is produced. The layer properties depend on the electrolyte, the manufacturing method, time of oxidation and electrical parameters of the process. The surface layer is a better barrier against penetration of metal ions into the solution and protects the alloy from effects of the corrosion environment [4,5]. The aim of the work was to predict the most advantageous variant of surface modification of Ti-6Al-7Nb alloy, forming an effective barrier for the metal ions penetrating to the solution. The influence of steam sterilization and long-term exposure in Ringer's solution on the corrosion resistance of the Ti-6Al-7Nb alloy were also analyzed.

Material and methods

The research was conducted on the samples of diameter $d = 14$ mm made of Ti-6Al-7Nb alloy. The samples were surface modified by: grinding, vibration machining, electropolishing, anodizing and water steam sterilization under pressure.

Sand papers 120, 320 and 600 were applied for the mechanical grinding. Vibration machining was carried out by means of ceramic shapes and wetting agent. After vibration machining, the samples were subjected to electropolishing process, which was conducted in a bath based on chromic acid (E-395 Firms POLIGRAT GmbH), at a current density $i = 10 \div 30$ A/cm². In the final step the anodizing process, in an electrolyte consisted of: phosphoric and sulfuric acids (TitanColor POLIGRAT Company GmbH) at potentials 57 V, 77 V, 87 V and 97 V, was carried out. Additionally a steam sterilization in autoclave in temperature $T = 134^\circ\text{C}$, at a pressure $p = 2.1$ bar by $t = 12$ min was applied. In order to choose the most advantageous variant of surface modification of Ti-6Al-7Nb alloy the pitting corrosion tests were carried out. The samples before and after the time of exposure in Ringer's solution were tested (28 days).

W celu wytypowania najkorzystniejszego wariantu modyfikacji powierzchni stopu Ti-6Al-7Nb przeprowadzono badania odporności na korozję wżerową. Badania realizowano dla próbek przed i po czasie ekspozycji w roztworze Ringera (28 dni).

Badanie odporności korozyjnej przeprowadzono metodą potencjodynamiczną rejestrując krzywe polaryzacji anodowej. Zestaw pomiarowy składał się z potencjostatu VoltaLab PGP201, elektrody odniesienia (nasycona elektroda kalomelowa NEK typu KP-113), elektrody pomocniczej (elektroda platynowa typu PtP-201), anody (badana próbka) oraz komputera PC wraz z oprogramowaniem VoltaMaster 4. Przed przystąpieniem do badań powierzchnie wszystkich próbek zostały oczyszczone w 96% alkoholu etylowym z wykorzystaniem płuczki ultradźwiękowej SONICA 1200M przez czas ok. $t = 6$ min. Badania korozyjne rozpoczynano od wyznaczenia potencjału otwarcia E_{OCP} w warunkach bezprądowych. Krzywe polaryzacji anodowej rejestrowano od wartości potencjału początkowego $E_{pocz} = E_{OCP} - 100$ mV. Zmiana potencjału następowała w kierunku anodowym z szybkością 3 mV/s. Po uzyskaniu gęstości prądu anodowego 1 mA/cm² zmieniano kierunek polaryzacji. W ten sposób rejestrowano krzywą powrotną. Badania przeprowadzono w roztworze symulującym płyn fizjologiczny człowieka – roztwór Ringera w temperaturze 37±1°C [6-9].

Wyniki badań

Wyniki badań odporności na korozję wżerową próbek ze stopu Ti-6Al-7Nb o zróżnicowanym sposobie przygotowania powierzchni przed i po 28. dniach ekspozycji zestawiono w TABELI 1.

Oznaczenie próbek / The way of surface preparation	E_{kor} , mV			E_p , mV			E_{cp} , mV			R_p , MΩ*cm ²		
	NS	S	28D	NS	S	28D	NS	S	28D	NS	S	28D
1/2	-286	-184	-153	-	-	-	-	-	-	0.44	0.45	7.45
1/2/57V	-149	47	184	-	-	-	-	-	-	5.04	5.54	8.11
1/2/77V	-231	-209	62	-	-	-	-	-	-	0.45	1.21	15.3
1/2/87V	-186	-235	140	-	-	-	-	-	-	0.62	1.13	10.6
1/2/97V	-159	-184	69	-	-	-	-	-	-	1.35	0.71	6.95
1/2/5	-198	-197	-102	-	-	-	-	-	-	0.26	0.41	3.45
1/2/5/57V	-216	-214	-58	3549	2974	-	2314	1774	-	1.98	2.02	9.83
1/2/5/77V	-229	-174	117	3229	2839	-	1961	-	-	2.30	2.62	11.4
1/2/5/87V	-250	-237	182	3396	2358	-	-	125	-	1.09	1.20	13.5
1/2/5/97V	-201	-258	193	2980	2445	-	-	772	-	4.21	0.61	8.65

1 - szlifowanie, 2 - obróbka wibracyjna, 5 - polerowanie elektrolityczne, XV - anodyzacja (gdzie X oznacza wartość potencjału, przy którym przeprowadzono proces), NS - bez sterylizacji, S - sterylizacja, 28D - ekspozycja po 28 dniach
1 - grinding, 2 - vibration machining, 5 - electropolishing, XV - anodizing (where X is the value of the potential at which the process was carried out), NS - without sterilization, S - sterilization, 28D - exposure after 28 days

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że potencjał korozyjny dla próbek w stanie wyjściowym (szlifowanie oraz obróbka wibracyjna) przyjmował średnią wartość $E_{kor} = -286$ mV. Tak wyznaczone krzywe polaryzacji anodowej wskazywały na istnienie zakresu pasywnego do wartości potencjału $E = +4000$ mV. W tym przypadku nie zaobserwowano gwałtownego przyrostu gęstości prądu anodowego w analizowanym zakresie pomiarowym, świadczącego o zainicjowaniu procesu korozji wżerowej. Dodatkowo wyznaczono za pomocą metody Sterna wartość oporu polaryzacyjnego, który wynosił $R_p = 0,44$ MΩcm². W dalszej kolejności dla tak przygotowanych próbek przeprowadzono proces anodyzacji w elektrolicie na bazie kwasów: fosforowego i siarkowego przy różnych potencjałach 57 V, 77 V, 87 V oraz 97 V. Proces ten niezależnie od zastosowanego potencjału spowodował korzystne zwiększenie wartości potencjału korozyjnego oraz oporu polaryzacyjnego w odniesieniu do próbek jedynie szlifowanych i po obróbce wibracyjnej. Zakres pasywny również występował w całym zakresie anodowym - TABELA 1, RYS. 1.

The corrosion resistance tests were conducted by means of potentiodynamic method and by recording the anodic polarization curves. The measuring set was consisted of a potentiostat VoltaLab PGP201, the reference electrode (saturated calomel electrode KP-113), the auxiliary electrode (platinum electrode PtP-201), anode (test sample) and computer with VoltaMaster 4 software. Before testing the surfaces of all samples were cleaned in 96% ethanol by means of ultrasonic washer SONIC 1200M by $t = 6$ min. The study was initiated from determining of the opening potential E_{OCP} . Anodic polarization curves have recorded from the initial potential $E_{pocz} = E_{OCP} - 100$ mV. The applied scan rate in anodic direction was equal to 3 mV/s. After reaching current density 1 mA/cm², the direction of anodic polarization of samples was changed. In this way, the return curve was recorded. The measurements were conducted in physiological Ringer's solution at temperature 37±1°C [6-9].

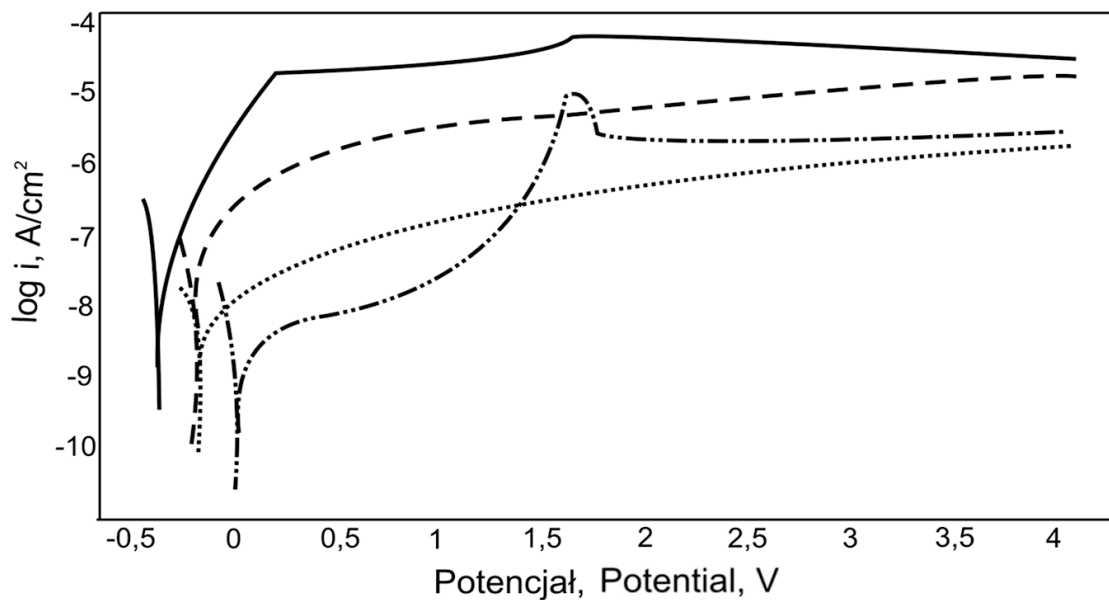
Results

The results of pitting corrosion tests of samples made of Ti-6Al-7Nb alloy with different surface preparation, before and after the 28 of days of exposure are presented in TABLE 1.

TABELA 1. Wyniki badań odporności na korozję wżerową stopu Ti-6Al-7Nb.

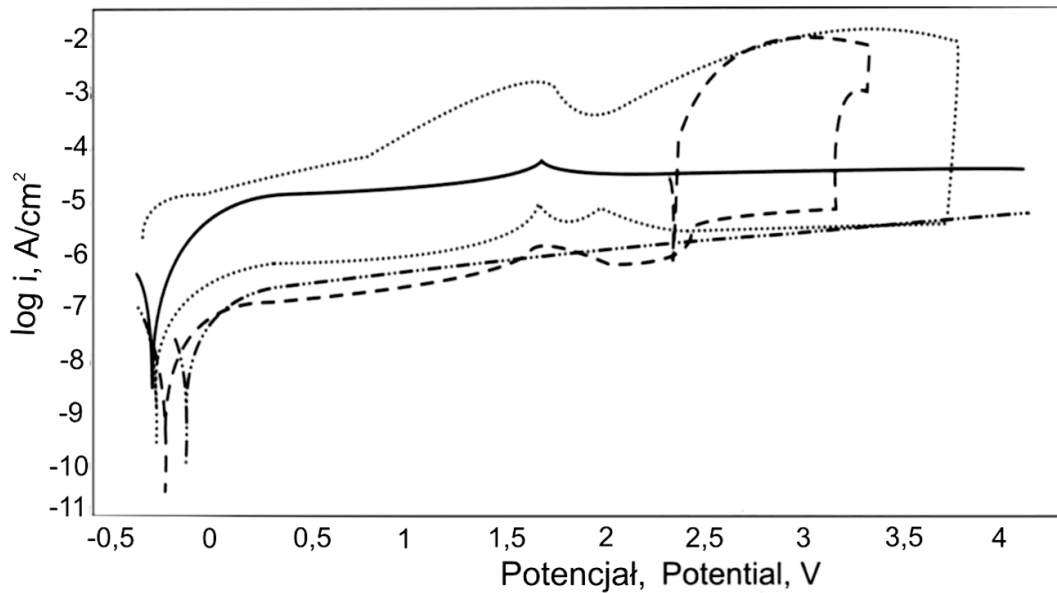
TABLE 1. The results of pitting corrosion tests of Ti-6Al-7Nb alloy.

On the basis of the results it was stated that the corrosion potential value of samples in initial state (grinding, vibration machining) was $E_{kor} = -286$ mV. The recorded anodic polarization curves indicate the existence of passive range up to value $E = +4000$ mV. It was no observed the sudden increase of anodic current density in the tested range of measurement, that was indicating the initiation of pitting corrosion process. On the basis of the Stern method the additional parameter describing the corrosion resistance of the samples were determined: polarization resistance which was equal to $R_p = 0.44$ MΩcm². Subsequently the anodizing process, in an electrolyte based on acid: phosphoric and sulfuric at different potentials 57 V, 77 V, 87 V and 97 V, was carried out for the prepared samples. This process caused the advantageous increase of corrosion potential as well polarization resistance in compare to samples only grinded and vibration machined, independently of applied potential. Passive range was also appeared in the all anodic range - TABLE 1, FIG. 1.



- | | |
|--|--|
| — szlifowanie, obróbka wibracyjna | — grinding, vibration machining |
| - - - szlifowanie, obróbka wibracyjna, anodyzacja 57V | - - - grinding, vibration machining, anodizing 57V |
| szlifowanie, obróbka wibracyjna, anodyzacja 57V, sterylizacja | grinding, vibration machining, anodizing 57V, sterilization |
| - · - · szlifowanie, obróbka wibracyjna, anodyzacja 57V, sterylizacja, po 28 dniach ekspozycji | - · - · grinding, vibration machining, anodizing 57V, sterilization, after 28 days of exposure |

RYS. 1. Krzywe polaryzacji anodowej stopu Ti6Al7Nb o różnym sposobie przygotowania powierzchni.
 FIG. 1. Anodic polarization curves of samples made of Ti-6Al-7Nb alloy after different surface preparation.



- | | |
|---|--|
| — szlifowanie, obróbka wibracyjna, polerowanie elektrolityczne | — grinding, vibration machining, electropolishing |
| - - - szlifowanie, obróbka wibracyjna, polerowanie elektrolityczne, anodyzacja 57V | - - - grinding, vibration machining, electropolishing, anodizing 57V |
| szlifowanie, obróbka wibracyjna, polerowanie elektrolityczne, anodyzacja 57V, sterylizacja | grinding, vibration machining, electropolishing, anodizing 57V, sterilization |
| - · - · szlifowanie, obróbka wibracyjna, polerowanie elektrolityczne, anodyzacja 57V, sterylizacja, po 28 dniach ekspozycji | - · - · grinding, vibration machining, electropolishing, anodizing 57V, sterilization, after 28 days of exposure |

RYS. 2. Krzywe polaryzacji anodowej stopu Ti6Al7Nb o różnym sposobie przygotowania powierzchni.
 FIG. 2. Anodic polarization curves of samples made of Ti-6Al-7Nb alloy after different surface preparation.

W dalszej kolejności analizowane próbki poddano procesowi sterylizacji parowej. W przypadku stanu wyjściowego (szlifowanie i obróbka wibracyjna) stwierdzono korzystny wpływ procesu sterylizacji na ich odporność korozyjną. Świadczą o tym wartości parametrów charakteryzujących ich odporność korozyjną – TABELA 1. Z kolei dla próbek anodowych poddanych procesowi sterylizacji parowej stwierdzono zróżnicowane wartości parametrów charakteryzujących ich odporność korozyjną. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano korzystne zwiększenie wartości potencjału korozyjnego oraz oporu polaryzacyjnego w przypadku próbek anodyzowanych przy potencjałach 57 V i 77 V. Wartości te wynosiły odpowiednio $E_{kor} = 47$ mV, $R_p = 8,11$ M Ω cm² (dla potencjału 57 V) oraz $E_{kor} = -209$ mV, $R_p = 1,21$ M Ω cm² (dla potencjału 77 V). Z kolei uzyskane wyniki przy potencjałach 87 V i 97 V nie są jednoznaczne. Stwierdzono zwiększenie potencjału korozyjnego oraz oporu polaryzacyjnego w przypadku anodyzacji przy potencjale 87 V. Wartości te wynosiły odpowiednio $E_{kor} = -235$ mV oraz $R_p = 1,13$ M Ω cm². W przypadku polaryzacji potencjałem 97 V zaobserwowano niekorzystne zmniejszenie potencjału korozyjnego oraz oporu polaryzacyjnego – TABELA 1.

Niezależnie od zastosowanego wariantu obróbki powierzchniowej 28 dniowa ekspozycja w roztworze Ringera wpłynęła korzystnie na odporność korozyjną. Świadczą o tym wyznaczone wartości parametrów charakteryzujących odporność korozyjną – TABELA 1, RYS. 1.

Proces polerowania elektrochemicznego zastosowany jako obróbka powierzchni poprzedzająca proces anodyzacji korzystnie wpłynęła na własności korozyjne stopu. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono korzystny wzrost wartości potencjału korozyjnego ($E_{kor} = -198$ mV) oraz zmianę wartości oporu polaryzacyjnego ($R_p = 0,26$ M Ω cm²) w odniesieniu do próbek poddanych jedynie obróbce mechanicznej. Zakres pasywny występował w całym zakresie anodowym co jest zjawiskiem korzystnym – TABELA 1, RYS. 2.

W dalszej kolejności próbki poddano procesowi anodyzacji przy różnych wartościach potencjałów: 57 V, 77 V, 87 V oraz 97 V. Uzyskane wyniki wykazały zróżnicowane wartości tak wytworzonych warstw anodowych – TABELA 1. Zarejestrowane krzywe polaryzacji anodowej dla tej grupy próbek charakteryzowały się obecnością pętli histerezy, świadczącej o przebiegu korozji wżerowej. Gwałtowny wzrost natężenia prądu anodowego obserwowano dla wartości potencjałów z zakresu $E_b = +2980 \div +3549$ mV.

Proces sterylizacji parowej wpłynęła korzystnie na odporność korozyjną próbek po obróbce mechanicznej i elektrolitycznej (szlifowanie, obróbka wibracyjna, polerowanie elektrolityczne), natomiast dla próbek po procesie anodyzacji nie stwierdzono istotnych różnic w wartościach charakterystycznych parametrów. Wyjątek stanowiła anodyzacja przy potencjale 97 V, gdzie wykazano niekorzystne zmniejszenie oporu polaryzacyjnego z wartości $R_p = 4,21$ M Ω cm² do wartości $R_p = 0,61$ M Ω cm². Zaobserwowano również zmniejszenie wartości potencjału przebicia $E_b = +2358 \div +2974$ mV – TABELA 1, RYS. 2.

Ekspozycja w roztworze Ringera niezależnie od sposobu przygotowania powierzchni wpłynęła korzystnie na odporność korozyjną stopu Ti-6Al-7Nb – TABELA 1, RYS. 2. Dla wszystkich próbek stwierdzono perfekcyjną pasywację w całym zakresie anodowym. Ekspozycja w roztworze Ringera spowodowała przesunięcie wartości potencjału korozyjnego w kierunku wartości dodatnich. Zaobserwowano również wzrost oporu polaryzacyjnego średnio do ok. $R_p = 10$ M Ω cm² co jest zjawiskiem korzystnym.

In the next the samples were steam sterilized. For initial state (grinding, vibration machining) the beneficial influence of the sterilization process on corrosion resistance was stated. It is evidenced by the values of the parameters characterizing their corrosion resistance – TABLE 1. While for the anodized samples subjected to steam sterilization process different values of their corrosion resistance were stated. On the basis of the tests it was shown favourable increase of the corrosion potential and polarization resistance, observed for anodizing samples at potential 57 V and 77 V. These values were equal to $E_{kor} = 47$ mV, $R_p = 8.11$ M Ω cm² (for 57 V) and $E_{kor} = -209$ mV, $R_p = 1.21$ M Ω cm² (for 77 V) respectively. The results obtained for 87 V and 97 V potentials are not clear. The increase of corrosion potential and polarization resistance was observed for anodizing process at potential 87 V. These values were equal to $E_{kor} = -235$ mV and $R_p = 1.13$ M Ω cm² respectively. In the case of polarization potential of 97 V adverse decrease of the corrosion potential and polarization resistance was observed – TABLE 1.

Independently of the way of surface preparation favourable influence on the corrosion resistance after 28 days of exposure in Ringer's solution was confirmed. It was evidenced by the corrosion resistance parameters determined in the tests – TABLE 1, FIG. 1.

The electropolishing process applied as a surface treatment, which preceded the anodizing process favourable influence on the corrosion properties of the alloy. On the basis of the measurement it was stated the favourable increase of the corrosion potential ($E_{kor} = -198$ mV) as well change of polarization resistance ($R_p = 0.26$ M Ω cm²) for samples subjected to mechanical treatment only. Passive range was observed over the entire anodic range which is an advantageous effect – TABLE 1, FIG. 2.

Subsequently, samples were subjected to the process of anodizing at different potentials: 57 V, 77 V, 87 V and 97 V. The measurements carried out indicate diverse parameters for the so constituted anodic layer – TABLE 1. The anodic polarization curves recorded for this group of samples were characterized by the presence of hysteresis loop, which show the progress of pitting corrosion. The values of the breakdown potential were equal to $E_b = +2980 \div +3549$ mV.

The process of steam sterilization favourably influenced on the corrosion resistance of samples after mechanical and electrolytic treatment (grinding, vibration machining, electropolishing). While for the samples after the anodizing process, no significant differences in the values of characteristic parameters were stated. The exception was the case of anodizing at potential of 97 V, where the unfavourable decrease of the polarization resistance from $R_p = 4.21$ M Ω cm² to $R_p = 0.61$ M Ω cm² was shown. It was also observed the decrease of the breakdown potential to the range of $E_b = +2358 \div +2974$ mV – TABLE 1, FIG. 2.

Independently of the way of surface preparation, the exposure in Ringer's solution influence advantageously on the corrosion resistance of Ti-6Al-7Nb alloy – TABLE 1, FIG. 2. The perfect passivation in the whole anodic range was confirmed for all the samples. Exposure in Ringer's solution resulted in the shifting of the corrosion potential to its positive values. It was also observed an increase of polarization resistance, average up to $R_p = 10$ M Ω cm², which is a favourable effect.

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono korzystny wpływ procesu anodyzacji na odporność korozyjną próbek po obróbce mechanicznej jak i elektrochemicznej. Przeprowadzone badania potencjodynamiczne wykazały, iż zabiegi modyfikacji powierzchni stopu Ti-6Al-7Nb poprzedzające proces anodyzacji wpływają na jego odporność korozyjną. Najkorzystniejszym wariantem modyfikacji powierzchni jest zastosowanie anodyzacji przy wartości potencjału 57 V przeprowadzone bezpośrednio po obróbce wibracyjnej. Świadczą o tym wartości parametrów charakteryzujących jego odporność korozyjną – TABELA 1, RYS. 1, 2. Proces sterylizacji parowej, który jest nieodzownym zabiegiem przed implantacją, wpływa korzystnie na odporność korozyjną stopu Ti6Al7Nb niezależnie od sposobu przygotowania powierzchni. Jedynie anodyzacja przy wartości potencjału 97 V spowodowała nieznaczne obniżenie odporności korozyjnej po procesie sterylizacji – TABELA 1. Przeprowadzone badania wykazały korzystny wpływ długoterminowego oddziaływania roztworu Ringera na zmodyfikowaną powierzchnię stopu Ti-6Al-7Nb. Świadczą o tym wartości charakterystycznych wielkości opisujących odporność na korozję wżerową wyznaczone po 28. dniach ekspozycji stopu w roztworze Ringera. Nie stwierdzono występowania potencjału przebicia w całym zakresie pomiarowym co świadczy o szczelnej i trwałej warstwie pasywnej wytworzonej również wskutek oddziaływania roztworu. Uwzględniając parametry charakteryzujące odporność korozyjną zmodyfikowanego powierzchniowo stopu Ti6Al7Nb najkorzystniejszym wariantem wstępnego przygotowania powierzchni próbek poprzedzającym proces anodyzacji jest szlifowanie i obróbka wibracyjna.

On the basis of the obtained results it was confirmed the positive effect of the anodizing process on the corrosion resistance of samples after machining and electrochemical treatment. The measurements carried out by means of potentiodynamic method indicate that way of surface preparation of Ti-6Al-7Nb alloy, which precedes anodizing process, influence on its corrosion resistance. The most preferred option of surface preparation is applying the anodizing with potential of 57 V that should be conducted immediately after the vibration machining. It was evidenced by the values of the parameters characterizing its corrosion resistance – TABLE 1, FIG. 1,2. The steam sterilization process which is indispensable procedure before implantation, affect favourably on corrosion resistance of Ti-6Al-7Nb alloy. Only the anodizing process at the potential of 97 V caused a slight decrease of corrosion resistance after the sterilization process – TABLE 1. On the basis of the results it was shown the advantageous influence of long-term impact of a Ringer's solution on the surface of the Ti-6Al-7Nb alloy. This confirm the characteristic values describing the resistance to pitting corrosion determined after the 28 days of exposure in Ringer's solution. The existence of breakdown potential has not been stated in the whole measuring range, which proves high tightness and durability of the passive layer additionally constituted by solution interaction. Taking into account the parameters characterizing the corrosion resistance of the Ti6Al7Nb alloy the most advantageous variant of surface pretreatment of samples, which is preceding the anodizing process is grinding and vibration machining.

Piśmiennictwo

- [1] M.A. Khan, R.L. Williams, D.F. Williams, The corrosion behavior of Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solution, *Biomaterials* 20, 1999, pp. 631-637.
- [2] Marciniak J.: *Biomateriały*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.
- [3] Wierzchoń T., Czarnowska E., Krupa D.: *Inżynieria powierzchni w wytwarzaniu biomateriałów tytanowych*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2004.
- [4] Szewczenko J., Walke W., Nowińska K., Marciniak J.: Corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy after diverse surface treatments, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech* 41, 2010, pp. 360-371
- [5] Szewczenko J., Marciniak J., Kaczmarek M., Jadacka S.: Wpływ modyfikacji powierzchni stopu Ti6Al4V ELI na odporność korozyjną, *Inż. Biomater.*, 13, 96/98, 2010, pp. 77-82.

References

- [6] Norma PN-EN ISO 10993-15: 2009. Biologiczna ocena wyrobów medycznych. Identyfikacja i oznaczanie ilościowe produktów degradacji metali i stopów.
- [7] Ohtsuka T., Nomura N.: The dependence of the optical property of Ti anodic oxide film on its growth rate by ellipsometry. *Corrosion Science*, 39/1997, 7, pp.1253-1263.
- [8] 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, pp. 151-153.
- [9] Paszenda Z, Walke W., Jadacka S.: Elektrochemiczne badania odporności korozyjnej stopu Ti-6Al-7Nb w warunkach symulujących środowisko układu kostnego, *Ochrona przed korozją Ochrona przed Korozją*, 53, 2010, pp. 670-674.