

BIOAKTYWNOŚĆ IN VITRO ZDEFORMOWANEJ PRZEZ GIĘCIE ANODOWEJ WARSTWY WIERZCHNIEJ STOPU Ti6Al4V ELI

AGNIESZKA KIERZKOWSKA, ELŻBIETA KRASICKA-CYDZIK

UNIWERSYTET ZIELONOGÓRSKI,
UL. PODGÓRNA 50, 65-246 ZIELONA GÓRA

Słowa kluczowe: stop tytanu, bioaktywność, warstwa anodowa, gięcie, impedancja
[Inżynieria Biomateriałów, 58-60,(2006),136-139]

Wprowadzenie

Stop Ti6Al4V ELI jest najczęściej używanym implantowym stopem dwufazowym $\alpha+\beta$. Stop ten jest ulepszonym odpowiednikiem stosowanego wcześniej stopu Ti6Al4V, o niższej zawartości pierwiastków międzywęzłowych żelaza, wodoru i tleny oraz nieco gorszych wskaźnikach wytrzymałościowych. Charakteryzuje się natomiast ulepszoną odpornością na korozję naprężeniową i dobrą kombinacją cech użytkowych: obrabialnością, podatnością do obróbki cieplnej i spawania [1].

W celu poprawy bioadhezji i odporności na korozję, implanty tytanowe są często poddawane obróbce anodowej [2,3]. Proces ten może również wpłynąć na właściwości mechaniczne stopu implantowego [4,5]. W poprzednich pracach [4,6] badano wpływ gięcia na stan powierzchni i odporność korozyjną stopu Ti6Al4V ELI w roztworze Ringera. Celem obecnej pracy jest badanie zmian bioaktywności odkształconej przez gięcie warstwy anodowej na implantowym stopie Ti6Al4V ELI podczas przechowywania w sztucznym płynie fizjologicznym (SBF) na podstawie zmian impedancji aktywowanej mechanicznie powierzchni w strefie oddziaływania maksymalnych naprężeń rozciągających.

Materiały i metody

Badano próbki walcowe ze stopu tytanu Ti6Al4V ELI (skład chemiczny: C: 0.08, O: 0.2, H:0.015, V: 3.95, Al: 6.20, pozostałe pierwiastki: 0.3 wt.%, Ti: reszta) o średnicy 6 mm i długości 40 mm, które anodowano w 0,5 M roztworze kwasu fosforowego [2,3]. Plastikzne odkształcenie przez gięcie (o kąty 10°, 20°, 30°) wykonano z zachowaniem analogii do śródoperacyjnego kształtowania prętów chirurgicznych. Część próbek pozostawiono w stanie nieodkształconym. Do pomiarów eksponowano 0,3cm² powierzchni (w strefie występowania maksymalnych naprężeń rozciągających). Szczegółowy opis przygotowania próbek przedstawiono poprzednio [4,6].

W pracy oceniano przebieg zmian parametrów elektrochemicznych (potencjałów korozyjnych i charakterystyk impedancyjnych), dla zdeformowanej warstwy wierzchniej na stopie implantowym po zanurzeniu w sztucznym płynie fizjologicznym SBF [7]. Wykonano także badania mikroskopowe z mikroanalizą pierwiastków (SEM+EDS). Testy elektrochemiczne (E_{kor} , EIS) przy użyciu zestawu ATLAS 9831 prowadzono po 1h od zanurzenia, a następnie kontynuowano po 1, 3, 6, 9 i 12 dniach przechowywania w SBF. Charakterystyki impedancyjne rejestrowano dla sygnału 5 mV w zakresie częstotliwości od 105Hz±0.18Hz. Otrzymane spektra EIS interpretowano po dopasowaniu metodą najmniejszych kwadratów ($R^2=0,03\pm 0,15$) do zastępczego

BIOACTIVITY IN VITRO OF DEFORMED BY BENDING ANODIC SURFACE LAYER ON Ti6Al4V ALLOY

AGNIESZKA KIERZKOWSKA, ELŻBIETA KRASICKA-CYDZIK

UNIVERSITY OF ZIELONA GORA,
UL. PODGÓRNA 50, 65-246 ZIELONA GORA

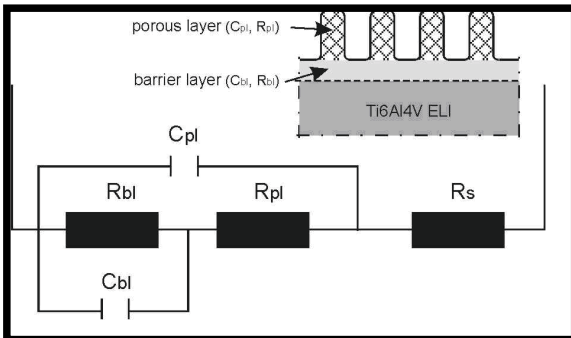
Keywords: titanium alloy, bioactivity, anodic layer, bending, electrochemistry
[Engineering of Biomaterials, 58-60,(2006),136-139]

Introduction

The Ti6Al4V extra-low interstitial (ELI) alloy is the most widely used for biomaterial applications. The Ti6Al4V ELI, which is an α/β titanium alloy, has a good combination of strength and toughness. It also has a good balance of workability, heat treatability and weldability. The Ti6Al4V ELI alloy is the developed version of previously used in implantology the Ti6Al4V alloy of higher resistance to stress corrosion [1]. In order to improve the bioadhesion and the corrosion behaviour, titanium implant materials are often surface modified by anodizing [2,3]. These surface treatments can influence the mechanical properties of the implant alloy [4,5]. The life-time of the implant can be influenced by structural and morphological changes of the alloy surface. Thus, the characterization of mechanically induced surface damages such as microcracks is of major interest to satisfactorily predict the long term in vivo behaviour of implant materials. In our former works [4,6] the surface characteristics and the measurement of the free corrosion potential allowed the detection of surface damage in bending tests of anodized Ti6Al4V ELI alloy. The aim of the work is to evaluate the behaviour of the anodic layer on the Ti6Al4V ELI alloy, deformed by bending, during its immersion in simulated body fluid (SBF). The evaluation is based on the changes of the surface bioactivity and protective properties in the zone of the maximum tensile stresses.

Materials and method

The Ti-6Al-4V alloy (chemical composition: C: 0.08, O: 0.2, H:0.015, V: 3.95, Al: 6.20, other elements 0.3 wt.%, Ti: balance) cylindrical specimens of 6mm diameter were used. The test specimens were anodized with galvanostatic mode in phosphoric acid [2,3]. Plastic deformation of specimens (by bending at angles: 10°, 20° and 30°) was performed according to a pre-operative procedure of shaping the spinal rods. An area of approximately 0.3 cm² of the alloy surface (in max. tensile zone) was left uncovered for tests. The behaviour in vitro was estimated on the basis of the electrochemical parameter changes (corrosion potential E_{corr} , impedance factors) after immersing the specimens into simulated body fluid (SBF) [7]. Impedance spectra (EIS) and corrosion potential E_{corr} measurements were performed after one hour and 1, 3, 6, 9 and 12 days after immersion in SBF with the use of ATLAS 9831. The measurement of the EIS was performed at the open circuit potential applying of 5mV (rms) wave in 105Hz±0.18Hz frequency range across the cell. The EIS data could be well fitted with the equivalent circuit given in FIG.1, based on the consideration of a two-layer model for the surface film. The circuit represents the electrochemical behavior of a metal covered with a barrier



RYS.1. Układ zastępczy i model warstwy anodowej na stopie Ti6Al4V [3,8,9].

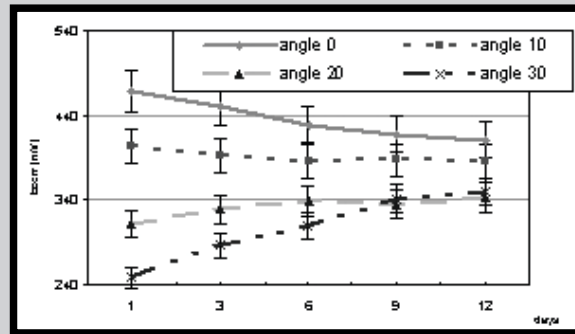
FIG.1. Equivalent circuit and model of surface layer on the Ti6Al4V.

układu elektrycznego (RYS.1). Według [3,8,9] ten typ modelu wskazuje na występowanie warstwy anodowej, złożonej z dwóch subwarstw: zwartej wewnętrznej i porowatej zewnętrznej zbudowanych głównie z tlenku tytanu TiO_2 . Wielkości R_{bl} i C_{bl} reprezentują odpowiednio opór i pojemność warstwy zwartej pokrywającej metal (barrier layer), natomiast wielkości R_{pl} i C_{pl} reprezentują opór i pojemność warstwy porowatej (porous layer). Wielkość R_s jest oporem SBF na powierzchni i pomiędzy porami warstwy. Badania wykonywano dla podwójnych próbek, powtarzając każdy pomiar trzykrotnie (wielkość błędów nie przekraczała 5%).

Wyniki

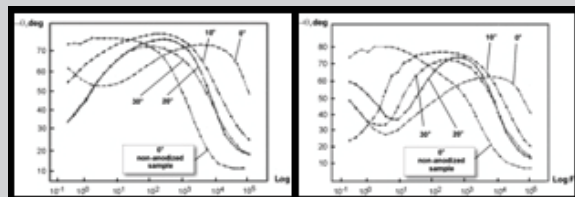
W wyniku zginania próbek badanego stopu następowała mechaniczna aktywacja warstwy wierzchniej stopu objawiająca się spadkiem potencjałów korozyjnych E_{kor} zależnym od kąta gięcia (RYS.2). Najniższe wartości E_{kor} zanotowano dla powierzchni oddziaływania największych naprężeń rozciągających w próbce giętej pod kątem 30° . W trakcie przechowywania w SBF zaobserwowano jednak tendencję do wyrównywania potencjałów korozyjnych próbek, które po 12 dniach mieściły się w zakresie $360 \div 420$ mV. Jak widać na RYS.2 oznaczało to odpowiednio obniżenie E_{kor} dla słabo odkształconych próbek (0° i 10°) oraz wzrost E_{kor} dla próbek giętych pod wyższymi kątami (20° i 30°).

Różnicom w wartościach potencjałów korozyjnych próbek giętych pod różnymi kątami towarzyszyły różnice ich charakterystyk impedancyjnych (diagramy Bode, RYS.3 i 4). Krzywa Bode dla próbki nie odkształconej posiadała dwa czasy relaksacji (dwupoziomowa struktura warstwy: metal/tlenek) (RYS.3a). Na pozostałych krzywych dla próbek giętych, podobnie jak dla próbki nie pokrytej ochronną warstwą anodową, występowała jedna stała czasowa, co wskazuje na prawdopodobieństwo kontaktu metalu z elektrolitem i przerwanie ciągłości warstwy anodowej. Wraz z kątem gięcia rośnie opór elektrolitu R_s i maleje kąt przesunięcia fazowego θ (RYS.3a i 5), potwierdzając wcześniejsze obserwacje [4,6] o cechach strukturalnych odkształconych warstw. W czasie przechowywania w SBF, jak widać na diagramach Bode dla próbki giętej pod kątem 20° (RYS.4), warstwa wierzchnia już po 36 godzinach wykazuje przebieg odpowiadający strukturze dwupoziomowej, a po 12 dniach w SBF (RYS.3b) każda z próbek charakteryzuje się bardzo wyraźnie taką strukturą. Zestawione w tabeli 1 wartości parametrów elektrycznych opisujących warstwę na próbkach po dopasowaniu do przyjętego modelu wskazują niekorzystny wpływ naprężeń rozciągających na stan warstwy anodowej bezpośrednio po gięciu. Przejawia się to obniżeniem oporu



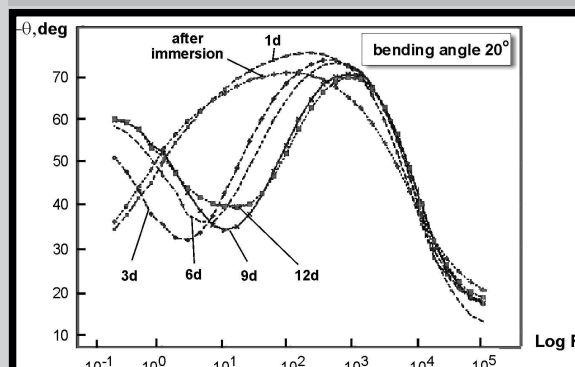
RYS.2. Wartości potencjałów korozyjnych E_{kor} dla próbek ze stopu Ti6Al4V nie odkształconych i po gięciu przechowywanych w SBF

FIG.2. Corrosion potential E_{cor} values of the Ti6Al4V alloy samples non-deformation and after bending recorded in SBF.



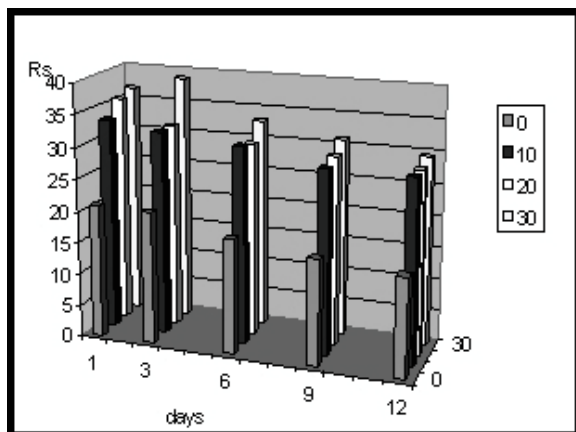
RYS.3. Wykresy impedancyjne Bode'a dla próbek ze stopu Ti6Al4V nie deformowanych i odkształconych po: a) 1 dniu, b) 12 dniach w płynie SBF (298 K, pH 7.4)

FIG.3. Impedance spectra (Bode'a diagram) for anodized Ti6Al4V alloy non-deformed and deformed specimens after: a) 1 day, b) 12 days in SBF fluid (298 K, pH 7.4)



RYS.4. Wykresy impedancyjne Bode'a dla próbki giętej pod kątem 20° otrzymane podczas przechowywania w płynie SBF (298 K, pH 7.4)

FIG.4. Impedance spectra (Bode'a diagram) for specimen bending angle 20° recorded during immersion in SBF fluid (298 K, pH 7.4)



RYS.5. Parametry R_s dla próbek ze stopu Ti6Al4V w czasie przechowywania w płynie SBF. FIG.5. R_s parameters for samples of Ti6Al4V alloy recorded during immersion in SBF fluid.

warstwy barierowej R_{bl} , wzrostem obu pojemności C_{bl} i C_{pl} oraz oporu elektrolitu pomiędzy porami R_s w miarę zwiększania kąta gięcia (RYS.5).

W trakcie przechowywania w SBF opory R_{bl} wykazują tendencję spadkową, natomiast pojemności C_{bl} wzrastają w przypadku próbek nie odkształconych oraz giętych pod kątem 10° , co wskazuje na zjawiska pogarszające jakość warstwy. Dla próbek giętych pod wyższymi kątami (20° , 30°) zanotowano nieznaczne zmiany pojemności C_{bl} oraz wyraźny wzrost oporu R_{bl} , co z kolei świadczy może o zwiększeniu grubości wewnętrznej warstwy barierowej lub poprawie jej szczelności przez pokrywanie tlenkami lub/i składnikami roztworu. Powyższe tendencje odpowiadają kierunkom zmian wartości E_{kor} przedstawionych wcześniej na RYS.2.

Wyniki testów impedancyjnych zostały potwierdzone rezultatami badań SEM i EDS. Na powierzchniach badanych próbek w strefie działania maksymalnych naprężeń po ich przechowywaniu przez 12 dni w roztworze SBF (rys.6) stwierdzono liczne wydzielenia Ca-O-P (EDS) pokrywające zwłaszcza mikropęknięcia w warstwie anodowej.

Podsumowanie

Elektrochemiczna analiza stanu warstwy anodowej na

kąt/ angle	R_s [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	$C_{bl} \cdot 10^{-6}$ [$\text{F} \cdot \text{cm}^2$]	$C_{pl} \cdot 10^{-6}$ [$\text{F} \cdot \text{cm}^2$]	$R_{bl} \cdot 10^4$ [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	$R_{pl} \cdot 10^4$ [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	
0°	1d	20.9	1.2	0.3	$19.3 \cdot 10^{15}$	7.0
	3d	20.7	1.4	0.5	$90.5 \cdot 10^{15}$	1.8
	6d	17.5	13.7	1.0	$11.5 \cdot 10^{15}$	1.5
	9d	16.6	24.5	1.8	$63.0 \cdot 10^{13}$	1.3
	12d	15.5	24.6	2.0	$14.9 \cdot 10^{11}$	1.5
10°	1d	33.3	16.0	2.5	246.0	0.4
	3d	32.1	16.9	2.0	112.0	0.3
	6d	31.0	16.9	1.4	86.6	0.2
	9d	28.8	16.9	2.3	70.3	0.3
	12d	28.9	16.6	2.4	91.0	0.2
20°	1d	35.7	23.2	1.8	33.8	5.0
	3d	32.1	22.9	1.7	42.0	1.4
	6d	30.3	20.9	1.7	50.3	0.5
	9d	29.6	21.3	1.8	58.2	0.4
	12d	28.7	19.4	1.8	68.7	0.8
30°	1d	36.7	25.5	3.1	7.6	12.1
	3d	35.7	23.5	2.9	14.5	7.4
	6d	33.0	25.0	2.8	21.7	5.4
	9d	31.1	25.3	2.7	28.6	2.1
	12d	29.6	24.4	2.5	30.5	1.5

TABELA 1. Wartości parametrów analizy EIS dla próbek bez gięcia i giętych wykonanych ze stopu Ti6Al4V
TABLE 1. Parameters of EIS analysis for non-bent and bent samples of the Ti6Al4V alloy.

and porous films [3,8,9]. The equivalent circuit consists of the following elements: a solution resistance R_s of the test electrolyte, the capacitances C_{bl} and C_{pl} , the resistances R_{bl} and R_{pl} of the barrier and porous layers, respectively. The quality of fitting was judged by the error (of less than 5%) distribution vs. the frequency comparing experimental with simulated data for the model.

Results

Bending-induced surface damages can be detected more precisely with the electrochemical techniques and characterized by corrosion potential and impedance measurements. In FIG.2 the values of the open circuit potential as a function of the immersion time are shown for the anodically oxidized and bent specimens. The corrosion potential remain continuously decreasing for specimens bent at lower angles. With increasing bending angle, the initial decrease of the potential becomes more pronounced, but a slow increase and recovery of E_{corr} can be observed during the experiment. Referring to the results of E_{corr} measurements, it can be proposed that bending leads to a decrease of the protective properties of anodic layer of titanium alloy. The experimental setup allows the investigation of the impedance behaviour and measurements of potential in open circuit conditions.

Typical examples of the impedance spectra obtained at different exposure times are shown in FIGs.3 and 4. The differences in corrosion potential values were accompanied by differences in Bode spectra (FIG.3), which correspond to layers on specimens bent at various angles. On Bode curves for not deformed specimen two time constants are observed (two-layer model metal/oxide). Other curves for deformed specimens, similarly as for not anodized specimen (FIG.3a) reveal only one-time constant, which very likely indicate the contact of metal with electrolyte and rupture of oxide. The electrolyte resistance R_s increases and θ angle decreases with bending angle (FIG.3a and FIG.5), which confirms the previous observations [4,6] about a significant porosity of deformed surface layers. However, after about 36 h in SBF, as can be seen in FIG.4 for the specimen bent at angle 20° , the Bode diagrams show shapes corresponding to two-layer structure, and after 12 days in SBF solution all specimens show clearly the same characteristics. Values of the impedance parameters, summarized in TABLE 1, confirm the non advantageous effect of bending and the recovery of surface layer parameters due to immersion in SBF solution. It is evidenced by the decrease of barrier layer resistance R_{bl} , the increase of both capacitances C_{bl} i C_{pl} , and the electrolyte resistance R_s with the increase of bending angle (FIG.5).

SEM investigations on bending specimens were performed in order to determine the damage characteristics of anodically oxidized specimens due to bending and their appearance after immersion in SBF solution. FIG.6 is a scanning electron micrograph showing Ca-O-P deposits covered microcracks observed in maximum tensile stress zone of the specimen bent at 20° angle.

Conclusions

The interruption of the anodic layer of the anodized alloy Ti6Al4V and micro-breaks on the metal surface were observed due to bending at angle exceeding 10° . These features of the surface layer, confirmed by lower corrosion potential values and characteristic changes of impedance parameters revealed that characteristic double-layer structure of anodic film on the surface was no longer observed after deformation. However, when immersed in SBF solution for at least 3 days the samples showed the recovery of the

stopie Ti6Al4V ELI po odkształceniu wskazywała, że po przeprowadzeniu gięcia o kąt $> 10^\circ$ zanotowano obniżenie wartości potencjału korozyjnego E_{kor} w obszarach maksymalnych naprężeń rozciągających oraz takie zmiany parametrów impedancyjnych (pojemności i oporów), które świadczyły o zaniku w tych obszarach dwupoziomowej struktury warstwy powierzchniowej metal-tlenek. Podczas przechowywania w roztworze SBF już po 2-3 dniach dochodziło do wyrównywania wartości E_{kor} oraz przywrócenia charakterystycznej dwupoziomowej struktury warstwy. Obserwacje SEM i analizy EDS dowiodły obecności licznych wydzielań Ca-P-O w miejscach deformacji, a ich ilość oraz lokalizacja wskazały na zwiększoną skłonność aktywowanej mechanicznie powierzchni metalu do pokrywania się składnikami roztworu SBF w porównaniu do warstw na próbkach nie zginanych [10, 11].

Obróbka wykańczająca (polerownie, anodowanie z polewowaniem elektrochemicznym) powoduje podwyższenie energii powierzchniowej stopu tytanu. Po zanurzeniu w SBF dochodzi do wymiany jonów w strefie kontaktu elektrolit/biomateriał związanej z rozpuszczaniem warstwy tlenkowej i osadzaniem składników elektrolitu. Powoduje to początkowo czasowe obniżenie własności ochronnych warstwy, w przypadku próbek nie odkształconych i giętych pod kątem 10° , gdzie została zachowana ciągłość warstwy anodowej pokrywającej metal. Dla kątów o wyższych kątach gięcia, w wyniku przerwania „napiętej” w procesie obróbki technologicznej warstwy anodowej, pojawiają się mikropęknięcia i odsłania się tworzywo metalowe. Badania wykazały, że tak odkształcone anodowe warstwy wierzchnie na badanym stopie tytanu wykazują silne powinowactwo do wydzielania składników SBF, a więc dużą bioaktywność.

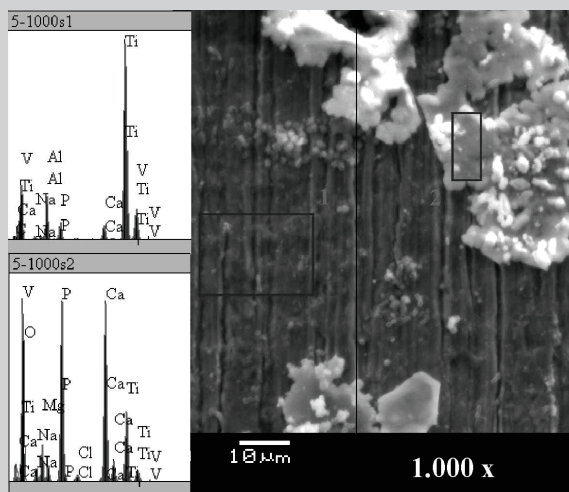
Wyniki badań wskazują, że procesy związane z deformacją warstwy anodowej na implantowym stopie tytanu wpływają na zwiększenie jej bioaktywności in vitro i pokrywania się porowatym hydroksyapatytem w miejscach odkształceń.

Podziękowanie

Praca naukowa finansowana przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w latach 2006-2007 jako projekt badawczy (nr 0484/T02/2006/30)

Piśmiennictwo

- [1] J. Marciniak, W. Chrzanowski, J. Żak, *Engineering of Biomaterials*; 30-33 (2003), 56-58.
- [2] E. Krasicka-Cydzik, PL Patent 367556, 2003.
- [3] E. Krasicka-Cydzik, Formation of thin anodic layers on titanium and its implant alloys in phosphoric acid solutions, Zielona Gora, 2003.
- [4] A. Kierzkowska, M. Malinowski; E. Krasicka-Cydzik, *Journal of Achievements in Mat. and Manuf. Eng.*, Vol. 18 (2006), 139-142.
- [5] I. Milosev, M. Metikos-Hukovic, H. Strehlblow, *Biomaterials*, 2000;21(20):2103-13



RYS.6. Obserwacje SEM i analiza EDS ze składnikami Ca-O-P w strefie rozciąganej na giętej próbce (kąt gięcia 20°).

FIG.6. SEM and EDS results of EDS analysis for Ca-O-P deposits in the tensile stress zone of bent specimen (bending angle 20°).

layer structure and numerous Ca-P-O deposits on the surface [10, 11]. The number and localization of the deposits showed the stimulating effect of the surface polarization (negative) and topography on the deposition of SBF components and formation of hydroxyapatite on the mechanically activated surface of the alloy.

The surface finishing (polishing and anodizing with electrochemical polishing) increases the surface energy of the alloy. After immersing in SBF the exchange of ions at electrolyte/biomaterial interface in two opposite processes: the oxide layer dissolution and the deposition of electrolyte components form the equilibrium of the system. Depending on the prevailing process during the first days of immersing, the decrease of the appropriate corrosion parameters are observed in case of the less deformed specimens, for which the anodic layers were not broken. As the result of breaking of anodic layer in case of higher bending angles, microcracks and naked metal appear, giving rise to the deposition of the electrolyte components.

Deformation of anodic layer on implant titanium alloy induces the increase of bioactivity in vitro and enhances the coating of deformed area by SBF components, which form porous hydroxyapatite and stimulate faster growth bone tissue.

Acknowledgements

The authors thank the Ministry of Science and Higher Education for the financial support of this work (0484/T02/2006/30).

References

- [6] A. Kierzkowska, E. Krasicka-Cydzik, M. Jenek, *Eng. of Biomaterials*, 47-53 (2005), 146-148.
- [7] T. Kokubo, H. Takadama; *Biomaterials* 27 (2006), 2907-2915.
- [8] I.C. Lavos-Valereto, S. Wolyne; *Journal of Materials Science, Mat. in Medic.*, 15 (2004), 55-59.
- [9] R. Venugopalan, J.J. Weimer, M.A. George, L.C. Lucas; *Biomaterials*, 21 (2000), 1669.
- [10] E. Krasicka-Cydzik, A. Kierzkowska; *Eng. of Biomaterials*; 37 (2004), 53-56.