

niając żywotność komórek wyliczono wartości teoretyczne (collagen*), które zestawiono w TABELACH 1 i 2 w porównaniu do wartości oznaczonych.

Jak widać z RYS. 5 i TABEL fibroblasty i osteoblasty odmiennie reagują na zastosowane modyfikacje PSU. Fibroblasty rozpoznają modyfikację samej powierzchni spowodowaną promieniowaniem UV i działaniem plazmy H_2O_2 , osteoblasty reagują przede wszystkim na substancję umieszczoną pod powierzchnią, t.j. w tym przypadku na siatkę PP i włókno węglowe.

Poziom wydzielanej IL-1 oznaczono w celu sprawdzenia czy badane modyfikacje indukują wzrost syntezy tej interleukiny w fibroblastach. Wyniki w pg/ml przedstawiono w TABELI 3.

Z uzyskanych wyników widać, że żadna z zastosowanych modyfikacji nie powoduje wzrostu syntezy IL-1, co pośrednio można interpretować jako brak własności prozapalnych tych materiałów.

Wnioski

Stwierdzono odmienną reakcję fibroblastów i osteoblastów na różne modyfikacje powierzchni PSU. Fibroblasty wzmagają syntezę kolagenu pod wpływem promieniowania UV i działania plazmy H_2O_2 na powierzchnię PSU. Osteoblasty nie reagują na tego typu modyfikację, natomiast wzmagają syntezę kolagenu pod wpływem umieszczonych pod powierzchnią włókien węglowych lub siatki polipropylenowej. Uzyskane dane mogą być zastosowane przy doborze metod sterylizacji a także przy planowaniu materiałów kompozytowych do różnych zastosowań.

amount of collagen produced by both types of cells, while PP mesh and carbofibres do change the amount of collage produced and secreted by the cells. Determination of the total amount of collagen produced by cells on the tested surface gives important practical information as to e.g. choice of sterilization method, or a convenient place for anatomic application. However, the total amount of secreted collagen does not represent the effect of modification on the capability for its synthesis, because it does not consider the cell vitality, which is generally lowered on the modified material. Considering the cell viability theoretical values have been calculated (collagen*) and tabulated in TABLES 1 and II, in comparison with the determined values.

As can be seen in FIG. 5 and the TABLES, fibroblasts and osteoblasts react differently to the PSU modifications. Fibroblasts recognise the modification of the surface itself, caused by UV irradiation and plasma H_2O_2 action, while osteoblasts react first of all to the substance placed under the surface, i.e. PP mesh and carbofibre in this case.

The level of secreted IL-1 was determined in order to check whether the tested modifications induce the increase of interleucine synthesis in fibroblasts. The results in pg/ml have been shown in TABLE 3.

From the results it follows that none of the modifications used causes an increase of IL-1 synthesis, which indirectly can be interpreted as lack of inflammatory properties of these materials.

Conclusions

Different reactions of fibroblasts and osteoblasts to different PSU surface modifications have been observed. Fibroblasts induce collagen synthesis under the influence of UV irradiation and plasma H_2O_2 action on PSU surface. Osteoblasts remain unaffected by this type of modification, however they induce collagen synthesis under the influence of carbofibres or polypropylene mesh placed under the surface. The obtained data can be used in the selection of sterilization methods and design of composite materials for various applications.

KOROZJA ELEKTROCHEMICZNA STOPU Ti6Al4V Z WARSTWAMI NANOKRYSTALICZNEGO DIAMENTU

GRZEGORZ BOGUSŁAWSKI*, TADEUSZ BŁASZCZYK**, HENRYK SCHOLL**

* POLITECHNIKA ŁÓDZKA, WYDZIAŁ MECHANICZNY, INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ, ZAKŁAD INŻYNIERII BIOMEDYCZNEJ, 90-924 ŁÓDŹ, STEFANOWSKIEGO 1/15;

** UNIWERSYTET ŁÓDZKI, WYDZIAŁ FIZYKI I CHEMII, KATEDRA CHEMII OGÓLNEJ I NIEORGANICZNEJ, 90-136 ŁÓDŹ, NARUTOWICZA 68;

Streszczenie

Prezentowano wyniki badań korozyjnych w roztworze Tyrode'a powierzchni próbek wykonanych z Ti6Al4V i pokrytych warstwą nanokrystalicznego diamentu (NCD). Cechą szczególną próbek był ich kształt - próbki posiadały w środku otwory nieprzelotowe o trzech różnych średnicach. Stwierdzono, że na wszystkich próbkach występuje korozja wżerowa, jednak miejsce powstawania wżerów jest różne - dla próbek

ELECTROCHEMICAL CORROSION OF Ti6Al4V ALLOY WITH NANOCRYSTALLINE DIAMOND COATINGS

GRZEGORZ BOGUSŁAWSKI*, TADEUSZ BŁASZCZYK**, HENRYK SCHOLL**

*TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ, FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING, DIVISION OF BIOMEDICAL ENGINEERING, 90-924 ŁÓDŹ, STEFANOWSKIEGO 1/15

**UNIVERSITY OF LODZ, FACULTY OF PHYSICS AND CHEMISTRY, DEPARTMENT OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY, 90-136 ŁÓDŹ, NARUTOWICZA 68

Abstract

Experimental results of corrosive tests in Tyrode's

o małej średnicy otworu atak korozyjny występował na brzegu otworu, dla próbek o dużej średnicy otworu korozji ulegała powierzchnia oddalona od krawędzi. Efekt ten powiązano ze zmianami odporności korozyjnej materiału wywołanymi procesami nanoszenia NCD. Stwierdzono też różne wartości potencjałów korozyjnych oraz potencjałów przebicia dla poszczególnych próbek. Charakterystyki impedancyjne nie potwierdziły istotnego zróżnicowania właściwości badanych próbek.

[Inżynieria Biomateriałów, 38-43, (2004), 160-163]

Wprowadzenie

Stop tytanowy Ti6Al4V jest tym biomateriałem, który stosuje się do wytwarzania implantów medycznych [1]. Kształty implantów na ogół są zróżnicowane - często występują na nich ostre krawędzie, szczególnie silnie narażone na atak korozyjny. Większość klasycznych badań korozyjnych przeprowadza się na płaskich powierzchniach materiałów [2-4], które charakteryzować się mogą innymi cechami niż strefy graniczne. Tym samym uznano, że ważnym jest przeprowadzenie badań próbek ze stopu Ti6Al4V, których powierzchnia nie jest płaska. Występujące zmiany tej powierzchni są zdefiniowane - próbki na płaskiej powierzchni posiadają otwory nieprzelotowe o różnych średnicach, będących prostym odwzorowaniem różnorodnych krawędzi rzeczywistych implantów. Istnienie takich otworów wpływać może na właściwości materiałów, szczególnie wtedy, kiedy nanoszone są warstwy nanokrystalicznego diamentu (NCD). Otwory takie mogą powodować zróżnicowanie lokalnych parametrów tworzenia się warstw NCD i dodatkowo wpływać na właściwości korozyjne próbki. Do badań korozyjnych wybrano roztwór Tyrode'a, który jest jednym ze sztucznych odpowiedników rzeczywistego roztworu fizjologicznego.

Materiały i metodyka badań

Badane próbki Ti6Al4V miały kształt walca o średnicy 14 mm i wysokości 4 mm. Na górnej powierzchni próbek zostały wykonane otwory nieprzelotowe na głębokość 2 mm o średnicach 2.5 mm, 3.5 mm i 5.5 mm (RYS. 1a). Powierzchnie próbek były przygotowywane przez mechaniczne szlifowanie i polerowanie na papierach ściernych oraz elektropolowanie. Na tak przygotowane powierzchnie zostały naniesione w Zakładzie Inżynierii Biomedycznej Instytutu Inżynierii Materiałowej Politechniki Łódzkiej warstwy nanokrystalicznego diamentu (NCD) metodą gęstej plazmy wysokiej częstotliwości [5]. Badania korozyjne przeprowadzono w Katedrze Chemii Ogólnej i Nieorganicznej Uniwersytetu Łódzkiego z zastosowaniem potencjostatu PGSTAT30 (AUTOLAB EcoChemie) z modułem FRA2. Naczynko elektrolityczne (RYS. 1b) było wykonane w postaci walca szklanego o średnicy 14 mm i wysokości 12 mm (objętość roztworu ok. 1.8 cm³) z powierzchnią aktywną badanej próbki, która kontaktowała się z roztworem, równą 1cm². W naczynku umieszczone były trzy elektrody: próbka - elektroda badana (E_w), elektroda pomocnicza z folii Pt w kształcie walca (E_c) i elektroda odniesienia (E_{ref}). Elektroda odniesienia była specjalna miniaturowa elektroda kalomelowa w nasyconym roztworze KCl, z gęstym spiekami szklanym. Elektroda ta do naczynka dołączana była przez kapilarę Ługina, napełnianą roztworem Tyrode'a.

Przed pomiarami korozyjnymi próbki były płukane alkoholem etylowym i osuszane argonem. Pomiarowy roztwór Tyrode'a był odtleniany argonem. Pomiary prowadzono w temperaturze 20°C±1°C. Badania korozyjne dla każdej próbki

solution of surface of Ti6Al4V samples coated by nanocrystalline diamond (NCD) have been presented. The samples had distinctive shape. There were made non-passing holes in three different diameters in the middle. As it was stated, pitting corrosion on the surface of all specimens was found, while, places where pits arise are different. In the case of samples with small diameter of holes, corrosive attack appears around the edge of holes, while for samples with big holes it was observed on the surface located farther from the edge. This effect has been joined to changes of corrosion resistance of materials caused by deposition processes of NCD. Moreover, different values of corrosion potential and breakdown potentials for individual specimen have been found. Impedance characteristics have not confirmed significant differences of properties for investigated samples.

[Engineering of Biomaterials, 38-43, (2004), 160-163]

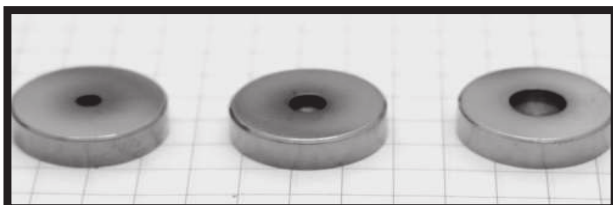
Introduction

Titanium alloy Ti6Al4V is such a biomaterial that is applied for fabrication of medical implants [1]. Shape of implants is usually much differential. They have very often sharp edges that are strongly put in jeopardy of corrosive attack. Most of classic corrosion examinations are carried out using flat surfaces of materials [2-4] that may possess different features than boundary zones. Therefore, performance of tests using Ti6Al4V samples with out-of-flat surface was found as essential. Occurring changes of this surface are defined; samples have non-passing holes in different diameters being a simple imaging of actual edges of implants. Presence of such holes can have an impact on materials properties, particularly when NCD films are deposited. They can cause differentiation of local parameters of NCD films formation and can additionally put influence on corrosive properties of a specimen. The Tyrode's solution, one of artificial equivalents of natural physiological salt solution, was chosen for further investigations.

Materials and methods

Examined Ti6Al4V samples in shape of a cylinder had 14 mm in diameter and 4 mm in height. On the upper surface, non-passing 2 mm deep holes (diameters: 2.5 mm, 3.5 mm and 5.5 mm) were made (FIG. 1a). The surfaces of samples were mechanically grinded and polished using abrasive papers and electropolished before process. Such prepared surfaces were deposited thin films of nanocrystalline diamond (Division of Biomedical Engineering, Institute of Materials Science and Engineering, Technical University of Lodz) using a dense high frequency plasma method [5]. Whereas corrosive tests carried out by means of a potentiostat PGSTAT30 (AUTOLAB EcoChemie) with a module FRA2 were done in Department of General and Inorganic Chemistry, University of Lodz. An electrolytic cell (FIG. 1b) were made as a glass cylinder in 14 mm diameter and 12 mm in height (volume of solution c.a. 1.8 cm³) with an active surface of examined sample equals 1 cm² being in contact with the solution. Three electrodes were put into the cell: a sample - examined electrode (E_w), a Pt-foiled auxiliary electrode in shape of a cylinder (E_c) and a reference electrode (E_{ref}). A special miniature calomel electrode put into saturated solution of KCl with dense glass sint were used as the reference electrode. Such an electrode was connected to the cell by a Lugin's capillary tube filled by Tyrode's solution.

All specimens had been washed in ethanol and dried



RYS. 1. Kształt otworów badanych próbek.
FIG. 1. Shape of holes of investigated samples.

ki wykonywano w cyklach składających się z następujących sekwencji:

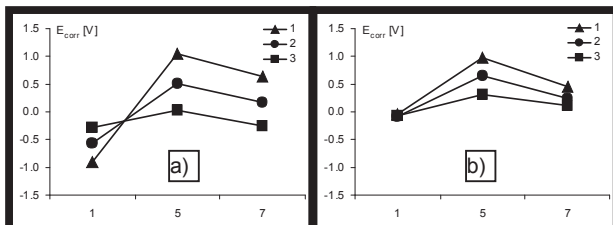
1. pomiar potencjału korozyjnego E_{corr} w otwartej pętli (OCP);
2. pomiar charakterystyki polaryzacyjnej metodą Stern - Geary w zakresie potencjałów polaryzacji od $E_{\text{corr}} - 20$ mV do $E_{\text{corr}} + 20$ mV z szybkością zmian potencjału 0.5 mV/s;
3. pomiar charakterystyki impedancyjnej w potencjale E_{corr} z użyciem sygnału harmonicznego $E_{\text{AC}} = 5$ mV w zakresie częstotliwości od 0.04 Hz do 10000 Hz;
4. pomiar charakterystyki polaryzacyjnej w zakresie potencjałów od E_{corr} do potencjału przebicia E_b z szybkością zmian potencjału 1.0 mV/s. Dla wybranych próbek po uzyskaniu przebicia powtarzano pomiar tej charakterystyki;
5. powtórny pomiar potencjału korozyjnego E_{corr} w otwartej pętli (OCP);
6. pomiar charakterystyki impedancyjnej jak w p. 3.
7. wymiana roztworu i kolejny pomiar potencjału korozyjnego E_{corr} w otwartej pętli (OCP).

Po zakończeniu badań korozyjnych powierzchnie próbek były analizowane z użyciem mikroskopów optycznego i elektronowego (HITACHI S-3000N z mikroanalizatorem rentgenowskim EDX THERMO NORAN).

Wyniki i podsumowanie

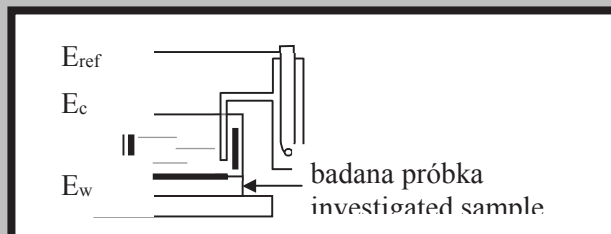
Wartości potencjałów korozyjnych E_{corr} określono na podstawie ustalonych potencjałów OCP, zwykle po czasie pomiaru wynoszącym około 2000 s. Potencjały E_{corr} otrzymane w wymienionych cyklach pomiarowych przedstawione są na RYS. 3a dla próbek bez warstw NCD i na RYS. 3b dla próbek z warstwami NCD. Jak widać, po cyklu polaryzacji anodowej potencjały E_{corr} próbek bez warstw NCD, mierzone w roztworze pomiarowym zawierającym produkty korozji, przesuwały się od ok. 0.2 V do ok. 2 V w stronę anodową. Również po wymianie roztworu widoczne jest przesunięcie E_{corr} w tę samą stronę. Wartości przesunięć E_{corr} próbek z warstwami NCD po analogicznych cyklach anodowych są ponad dwa razy mniejsze.

Charakterystyki polaryzacyjne, inaczej potencjodynamiczne, wykonywane były od potencjału E_{corr} aż do zde-



RYS. 3. Potencjały E_{corr} : a) próbek bez warstw NCD i b) próbek z warstwami NCD względem cyklu pomiarów; 1 - duży, 2 - średni, 3 - mały otwór.

FIG. 3. E_{corr} potentials of: a) samples without NCD and b) samples with NCD vs. measurement cycle; 1 - large, 2 - middle, 3 small hole diameter.



RYS. 2. Konstrukcja naczynia elektrolitycznego.
FIG. 2. Construction of electrolytic cell.

with Argon before corrosive measurements. The Tyrode's solution was deoxidized by Argon as well. Measurement temperature was equalled $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Corrosive examinations for each sample were performed in cycles contained following sequences:

1. measurement of corrosive potential E_{corr} as open circuit potential (OCP);
2. measurement of polarization characteristic by Stern-Geary' method in the range of polarization potentials from $E_{\text{corr}} - 20$ mV to $E_{\text{corr}} + 20$ mV with a rate of potential changes 0.5 mV/s;
3. measurement of impedance characteristic at potential E_{corr} with usage of harmonic signal $E_{\text{AC}} = 5$ mV in the range of frequency from 0.04 Hz to 10000 Hz;
4. measurement of polarization characteristic in the range of potentials from E_{corr} to breakdown potential E_b with a rate of potential changes 1.0 mV/s. The procedure was repeated for selected samples when breakdown was obtained;
5. repeated measurement of corrosive potential E_{corr} as open circuit potential (OCP);
6. measurement of impedance characteristic (see point 3);
7. exchange of solution and next measurement of corrosive potential E_{corr} as open circuit potential (OCP).

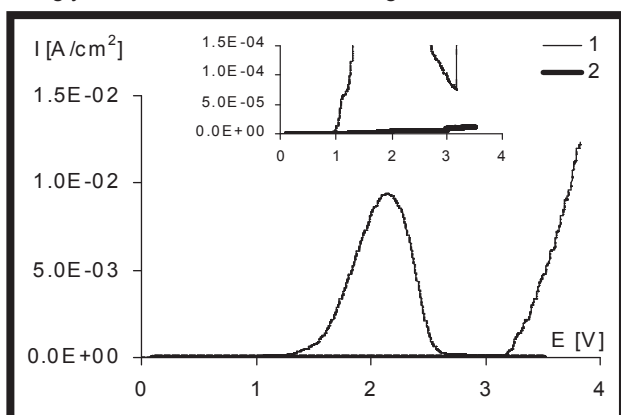
Afterwards, surfaces of samples were analyzed using both an optical and electron microscope (HITACHI S-3000N with an X-Ray microprobe analyzer EDX THERMO NORAN).

Results and conclusions

Values of corrosive potentials E_{corr} were determined on the basis of estimated potentials OCP. Duration of measurement usually stayed at around 2000 s. Potentials E_{corr} received during above-mentioned measurement cycles for samples without NCD films are shown in FIG. 3a and for samples with these films are presented in FIG. 3b. After anodic polarization, potentials E_{corr} of samples without NCD films, measured in solution containing corrosion products, are displaced from around 0.2 V to around 2 V in anodic side. Such a displacement can be observed after exchange of solution as well. After analogical anodic cycles, values of displacements E_{corr} of samples coated by NCD films are estimated as more than twice smaller.

Polarization characteristics, so called potentiodynamic, were carried out from potential E_{corr} up to detected breakdown potential E_b . For instance, a potentiodynamic characteristic of a sample covered by NCD film with the smallest hole is presented in FIG. 4. The same figure shows a fragment of a characteristic with significant breakdown (curve 1) and another characteristic (curve 2) done accordingly to the cycle 4 of the examination methodology. Worth to notice is that the second characteristic has a lack of a high peak of anodic reactions. These reactions, together with intensive emission of gaseous products, can be linked with oxidization of an active surface of carbon forming during deposition of NCD films [6]. Obtained values of breakdown potentials E_b are presented in FIG. 5. The potentials E_b of samples without NCD films are significantly higher than

tektowanego potencjału przebicia E_b . Przykładowa charakterystyka potencjodynamiczna dla próbki pokrytej warstwą NCD z najmniejszym otworem, pokazana jest na RYS. 4. Na tym samym rysunku przedstawiony jest fragment charakterystyki z wyraźnie widocznym przebiegiem (krzywa 1) oraz druga charakterystyka (krzywa 2), wykonywana zgodnie z cyklem 4. metodyki badań. Ważnym efektem jest brak na drugiej charakterystyce wysokiego pików reakcji anodowych. Reakcje te, połączone z intensywnym wydzielaniem się produktów gazowych, powiązać można z utlenianiem się aktywnej powierzchni węgla powstającego w procesach nanoszenia warstw NCD [6]. Uzyskane wartości potencjałów przebicia E_b przedstawione są na RYS. . Zwraca uwagę fakt, że potencjały E_b próbek bez warstw NCD są znacznie wyższe niż potencjały E_b próbek z tymi warstwami. Wartości E_b w bardzo małym stopniu zależą od parametrów nanoszenia warstw NCD. Natomiast miejsca powstawania wżerów silnie zależą od średnicy otworów - dla małych średnic wżery powstają głównie na krawędzi otworu, dla średnich i dużych średnic - wżery powstają w obszarze odległym o kilka milimetrów od brzegu otworu.



RYS. 4. Charakterystyki potencjodynamiczne próbki (mały otwór) z warstwami NCD; 1 - pierwszy cykl, 2 - drugi cykl.

FIG. 4. Potentiodynamic characteristics of sample (small hole) with NCD layers; 1 - first cycle, 2 - second cycle.

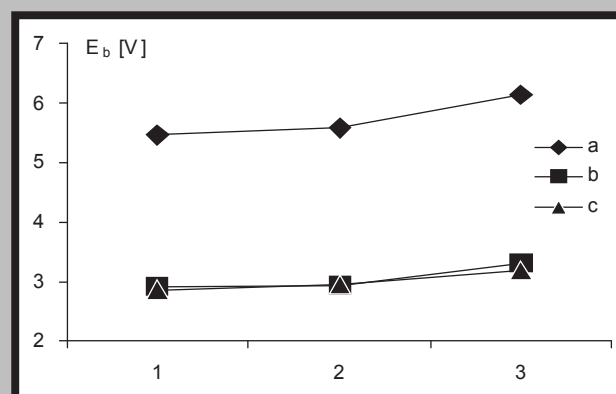
Stern - Geary pokazały, że prąd ten jest dla próbek z naniesionymi warstwami NCD ponad dwukrotnie większy od prądów wymiany dla próbek bez warstw NCD. Nie można wykluczyć, że efekt ten jest związany z dużą aktywnością powierzchni węgla po naniesieniu NCD. Charakterystyki impedancyjne wyznaczone przed polaryzacją anodową i po tej polaryzacji nie pokazały istotnego wpływu nanoszonych warstw NCD oraz średnic otworów na impedancję granicy faz roztwór Tyrode'a - próbki.

Reasumując otrzymane wyniki można stwierdzić, że warstwy NCD nanoszone na powierzchni próbek posiadających otwory nieprzelotowe, wywołują różne zmiany ich właściwości korozyjnych, powodując z jednej strony przesunięcie potencjału E_{corr} w stronę anodową, ale z drugiej strony obniżając napięcie przebicia E_b . Aby wytłumaczyć te przeciwstawne efekty należy przede wszystkim opracować metody redukcji aktywnego węgla i określić parametry utworzonej w ten sposób powierzchni - zarówno korozyjne jak i mechaniczne oraz biologiczne.

potentials E_b of samples coated by these. Values of E_b minimally depend on deposition parameters of NCD films. Whereas places, where pits forming, are strongly dependent on diameters of the holes. In the case of samples with small diameter of the holes, corrosive attack appears around the edge of holes, while for samples with medium and big holes it was observed on the surface located farther from the edge (a few millimeters).

The exchange currents determined by Stern - Geary' method showed that such a current is more than twice bigger for samples with NCD films than currents for samples without NCD film. It seems to be possible that this effect is connected with high activity of carbon surface after NCD deposition. Impedance characteristics determined both before anodic polarization and after that did not indicate any significant influence of deposited coatings and holes diameters on impedance of phase boundary between Tyrode's solution and sample.

Summarizing obtained results can be stated that nanocrystalline diamond films fabricated on the surface of



RYS. 5. Potencjały przebicia E_b próbek od wielkości otworu (1-duży, 2-średni, 3-mały otwór); a) bez NCD, b), c) z NCD po różnym nanoszeniu warstw.

FIG. 5. Breakdown potentials E_b of samples vs. hole diameter (1-large, 2-middle, 3-small hole); a) without NCD layers, b), c) - with NCD layers after different preparation of NCD.

samples with non-passing holes produce various changes of their corrosive properties. On the one hand, they cause a displacement of potential E_{corr} in anodic direction and on the other hand decreasing of breakdown voltage E_b . An explanation of these inverse effects demands to evolve a method of active carbon reduction and to estimate corrosive, mechanical and biological parameters of surface formed in such a way.

Piśmiennictwo References:

- [1] J. Marciniak; "Biomateriały w chirurgii kostnej", Wydawnictwo Politechniki Śląskiej; Gliwice 1992 .
- [2] M.C. Abrini, A. Cigada, G. Rondeli and B. Vicentini; Biomaterials 18, (1997), 783-787.
- [3] D.J. Wever, A.G. Veldhuizen, J. de Vries, B.J. Busscher, D.R.A. Uges, J.R. van Horn; Biomaterials, 19, (1998), 761-769.
- [4] E. Krasicka-Cydzik; Inżynieria Biomateriałów, 14, 2001, 27-31
- [5] S. Mitura; "Nanotechnology in Materials Science", Pergamon - Elsevier Science Ltd, 2000, S. Mitura, A. Mitura, P. Niedzielski and P. Couvrat, " Nanocrystalline Diamond Coatings".
- [6] L.C. Hian, K.J. Grehan, R.G. Compton, J.S. Foord, F. Marken; J. Electrochem. Soc., 150, (2003), E59.