

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące uogólnienia:

1. elektrostymulacja zrostu kostnego metodą nieinwazyjną nie powoduje zmian masy próbek oraz masy w układzie próbek z warstwą pasywną znajdujących się w obszarze, przez który przepływał prąd. Charakter zaobserwowanych zmian na powierzchni próbek wskazuje, że metoda ta może być stosowana do elektrostymulacji zrostu kostnego. Obserwowane miejscowe wytrawienia powierzchni próbek z ewentualnymi ubytkami masy mieszczą się poza zakresem czułości stosowanej metody pomiarów ubytków masy

2. brak ubytków masy z próbek z warstwą pasywną, wykorzystywanych jako katody w półinwazyjnej metodzie elektrostymulacji zrostu kostnego oraz minimalne miejscowe zmatowienie powierzchni próbek wskazuje na przydatność również tej metody do elektrostymulacji zrostu kostnego.

3. stosowanie elektrostymulacji zrostu kostnego metodą inwazyjną powoduje ubytki masy anody, zgodne co do wielkości z prawem Faradaya. Elektrostymulacja zrostu kostnego tą metodą może prowadzić do rozwoju metalozy. Z tych względów stosowanie stymulacji zrostu kostnego prądem stałym metodą inwazyjną jest niedopuszczalne dla elektrod pokrytych warstwą pasywną.

The investigations carried out in this work allow for the following generalisations:

1. Electrostimulation of bone union by a non-invasive method doesn't cause any changes of specimen mass. The same is true for the specimens with a passive layer situated in the area of current flow. The character of changes observed on the specimen surface indicates that this method can be used for electrostimulation of bone union. Mass changes connected with the observed local etched areas on the surface of specimens are within the range measuring error.

2. Lack of mass losses for the specimens with a passive layer, used as cathodes in the half-invasive method of electrostimulation of bone union and minimal local tarnishing of specimen surface also indicates the usefulness of this method for electrostimulation of bone union.

3. Electrostimulation of bone union by the invasive method causes mass losses of the anode proceeding in agreement with Faraday's law. Electrostimulation of bone union by this method can lead to metalosis. For this reason, stimulation of bone union with direct current by the invasive method is inadmissible for electrodes covered with a passive layer.

Piśmiennictwo

- [1]. Ramotowski W.: Stabilizatory płytkowe Zespol i Polfix, Agencja Wydawnicza "Zebra", Kraków 1998.
- [2]. Uklejewski R.: O efektach elektromechanicznych w porowatej kości długiej. Prace IBiIM, 1994, nr 35.
- [3]. Zicher L.: Elektrostimulation des Knochens. Eine tierexperimentelle und klinische Studie. Enke Verl., Stuttgart 1984.
- [4]. Cieszyński T.: Bioelektryczne pobudzenie regeneracji tkanki kostnej u ludzi w przypadkach opóźnienia zrostu kostnego i stawów rzekomych. Chir. Narz. Ruchu Ortop. Pol. 1979, XXXV, 4, s. 507-511.

References

- [5]. Deszczyńska H., Deszczyński J.: Metody stymulacji prądem stałym świeżych złamań kości promieniowych w doświadczeniach na królikach. Praca doktorska Akademii Medycznej w Warszawie, 1982.
- [6]. Marciniak J.: Stabilizatory do zepoleń dociskowych kości. Projekt badawczy KBN nr 4 1738 91 01. Politechnika Śląska, Gliwice 1991/94.
- [7]. Szczurek Z., Marciniak J., Koczy B., Myrcik H.: Ocena biotolerancji implantów ze stali Co-Ni-Mo. Mater. Konf. Biomechaniki, Gdańsk 1987, s. 537-541.
- [8]. Patent RP nr P 314 703.

ELEKTROCHEMICZNE I KOROZYJNE WŁAŚCIWOŚCI Ti6Al4V ELI W ROZTWORACH KWASU FOSFOROWEGO

ELŻBIETA KRASICKA-CYDZIK
INSTYTUT INŻYNIERII PRODUKCJI I MATERIAŁOZNAWSTWA
POLITECHNIKI ZIELONOGÓRSKIEJ

Streszczenie

Barierowa warstwa tlenkowa wytworzona na powierzchni metalu podczas elektrochemicznej obróbki anodowej implantowych stopów tytanu w roztworach kwasu fosforowego posiada właściwości stymulujące procesy osseointegracji w środowisku biologicznym. W pracy przedstawiono badania wczesnych etapów anodowania stopu tytanu Ti6Al4V ELI w wodnych roztworach kwasu fosforowego o różnym stężeniu.

ELECTROCHEMICAL AND CORROSION PROPERTIES OF Ti6Al4V ELI IN PHOSPHORIC ACID SOLUTIONS

ELŻBIETA KRASICKA-CYDZIK

INSTITUTE OF PRODUCTION ENGINEERING AND MATERIALS SCIENCE,
TECHNICAL UNIVERSITY OF ZIELONA GÓRA

Abstract

Barrier oxide films formed by electrochemical anodic treatment of implant titanium alloys in phosphoric acid solutions influence advantageously the stimulation of osteointegration processes in human body. The investigations of early stages of the Ti6Al4V ELI alloy oxidation in aqueous solutions of phosphoric acid of different concentrations are presented. The use of potentiodynamic and galvanostatic polarisation

niu. Zastosowane techniki polaryzacyjne - potencjodynamiczna i galwanostatyczna - wykazały możliwość potwierdzenia na drodze elektroanalitycznej udziału jonów fosforanowych w procesie anodowania.

Słowa kluczowe: Ti6Al4V, anodowanie, krzywe polaryzacyjne

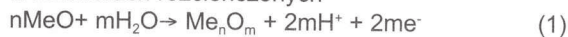
Wprowadzenie

Korzystne cechy mechaniczne oraz wysoka odporność korozyjna tytanu i jego stopów stale poszerzają możliwości ich stosowania w implantologii. Towarzyszą temu intensywne prace nad ograniczeniem degradacji elementów podlegających zużyciu kontaktowemu [1-3] przez nakładanie warstw TiO₂ i TiN [4,5], diamentopodobnych [6], hydroksyapatytowych [7] za pomocą technik implantacji jonowej [8], plazmowych, laserowych CVD, PVD, zol-żel [9-11], a także zabiegów pasywacyjnych. Ich efektem są powłoki nie zawsze jednorodne, o zróżnicowanej grubości, szczelności i przyczepności, oraz zmienionej strukturze podłoża w wyniku oddziaływania temperatury obróbki.

Znaczna odporność korozyjna tytanu i jego stopów, wynika głównie z właściwości barierowych warstwy tlenkowej. Utworzona na powierzchni metalu w powietrzu, także w temperaturze podwyższonej do 400°C, składa się przede wszystkim z TiO₂, oraz Ti₃O₅, Ti₂O₃ i TiO [12] i jest warstwą niejednorodną, o małej grubości, pozbawioną naprężeń. Uzyskanie grubszej warstwy tlenkowej na Al, Nb, Zr, Ge, Si oraz Ti, metodą anodowania [13-18], wymaga uwzględnienia wielu czynników kształtujących jej strukturę i morfologię, w tym: stanu powierzchni stopu, składu chemicznego, pH, temperatury i przepływu elektrolitu oraz parametrów i rodzaju polaryzacji.

Elektrochemiczne utlenianie metali zachodzić może dwójako zależnie od stężenia elektrolitów:

w roztworach rozcieńczonych



w roztworach stężonych



O kinetyce ich przebiegu, zdaniem Hoara [19] i Heuslera [20], decydują stosunki molowe adsorbowanych anionów i wody przy powierzchni anody. Warunkiem uzyskania w trakcie anodowania pożądanych właściwości barierowych warstwy jest osiągnięcie stanu równowagi dynamicznej pomiędzy szybkością narastania tlenku, a anodowym rozpuszczaniem metalu. Jednak oddziaływanie typowych utleniaczy do anodowania (H₂SO₄, HCl, H₃PO₄, HNO₃ i HBO₃) z dodatkami w roztworach wodno-organicznych o różnych stężeniach, konkurując z agresywną zdolnością rozpuszczania metali daje często warstwę stosunkowo grubą, ale porowatą [13, 22].

Jednym z efektywnych, choć mniej poznanych elektrolitów do anodowania jest kwas ortofosforowy H₃PO₄. Wyższe krytyczne gęstości prądu pasywnego tytanu w tym środowisku wskazywały według Singha [21] na mniejszą korozyjność H₃PO₄ w porównaniu do HCl i H₂SO₄, co wyjaśniano większą zdolnością adsorpcyjną jonów PO₄⁻³ niż SO₄⁻², a przez to ich udziałem w reakcji rozpuszczania i modyfikacji powierzchni stopów tytanu. Odpowiada to następującej kolejności elektrolitów NaOH > Na₂SO₄ > HClO₄ > HNO₃ > HCl > H₃PO₄ > H₂SO₄, uporządkowanych przez Mazhara i wsp. [24] według zdolności pasywacji tytanu, w której tylko kwas siarkowy ustępuje fosforowemu. Zalecane w literaturze [13-18] różne rodzaje polaryzacji: galwanostatyczna, potencjostatyczna i kombinowana, budzą wątpliwości co do stosowania wysokich napięć wobec doniesień Dyera i Leacha [23] o łatwym przebiciu krystalicznej warstwy tlenkowej charakterystycznej dla wysokonapięciowych warunków anodowania. Według Ohtsuki i wsp. [24] oraz Shibaty i Zhu [25] już powyżej 6-7,5 V następowały zmiany struktury tlen-

tion techniques revealed the possibility to confirm the electrochemical incorporation of phosphate ions into the surface oxide layer of the alloy.

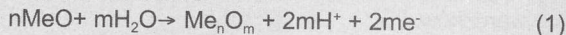
Key words: Ti6Al4V ELI, anodising, phosphoric acid, polarisation.

Introduction

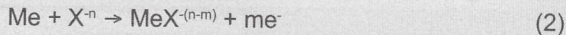
The advantageous mechanical properties and the high corrosion resistance of titanium and its alloys continually increase their use for surgical purposes. This is accompanied by intensive research to reduce degradation of elements exposed to contact wearing [1-3] by means of TiO₂ and TiN [4,5], diamond-like carbon [6] and hydroxyapatite [7] coatings applied by ion implantation [8], plasma, laser, CVD, PVD and sol-gel [9-11] techniques as well as passivation treatments. The obtained coatings are very often non-uniform, have irregular thickness, porosity, adherence, which is accompanied by microstructural changes of the matrix due to the high temperature treatment.

The excellent corrosion resistance of titanium and its alloys is based on the barrier properties of the surface oxide layer. When formed spontaneously in air, even at the temperature raised to 400°C, it consists mainly of TiO₂ and Ti₃O₅, Ti₂O₃, TiO [12], and forms a thin layer without stresses. Thicker oxide layers on Al, Nb, Zr, Ge, Si and Ti, obtained by anodisation [13-18], require considering many factors, which influence its structure and morphology, including the state of surface, composition of electrolyte, its pH, temperature and flow as well as the polarisation programme and the current-voltage parameters. The electrochemical oxidation of metals may proceed in two ways, depending on the electrolyte concentration

in diluted solutions



in concentrated solutions



According to Hoar [19] and Heusler [20], molar relations of the adsorbed anions and water at the anode surface play a crucial role in the kinetics of mentioned processes. Proper conditions for the formation of the required barrier properties of the surface film are achieved at the steady state of the system, i.e. at equilibrium between the growth of oxide and the anodic dissolution of metal. However, competition between the reactivity of typical oxidants (H₂SO₄, HCl, H₃PO₄, HNO₃ and HBO₃) with the additives in organic-water solutions of different concentrations and strong tendency of metals to dissolve, often produces a relatively thick but porous layer [13, 24].

One of the efficient although less known anodising medium is phosphoric acid, H₃PO₄. According to Singh [23], the higher the passive current densities in this medium, the lower the corrosion aggressiveness of this electrolyte compared to HCl and H₂SO₄. This was explained by higher adsorption ability of phosphate ions, PO₄⁻³, compared to sulphate ions, SO₄⁻², and their participation in the dissolution and surface modification processes. It corresponds to the following arrangement of anodising electrolytes NaOH > Na₂SO₄ > HClO₄ > HNO₃ > HCl > H₃PO₄ > H₂SO₄, proposed by Mazhar et.al. [24], where phosphoric acid is one of the weakest anodising reagents. Many different polarisation methods - galvanostatic, potentiostatic and combined ones, applied at low and high voltages are recommended in the literature [13-18]. The latter raise doubts, however, in view of the results reported by Dyer and Leach [25], according to which, crystalline passive layers - characteristic for high voltage anodising - easily break down. According to Ohtsuka et. al. [26], Shibata and Zhu [27] the transformation of amorphous titanium oxide into the crystalline one and the apparent increase of the oxide layer thickness were observed for

ków z amorficznej na krystaliczną i znaczny wzrost grubości warstwy. Istotnym przy zastosowaniu H_3PO_4 w charakterze medium do anodowania implantowych stopów tytanu jest wzmiankowana przez Kima i wsp. [26], stymulacja powstawania hydroksyapatytu na powierzchniowej warstwie utworzonej na stopach tytanu w środowisku tego kwasu.

Przedstawione w pracy badania wstępnego etapu utleniania implantowego stopu tytanu Ti6Al4V ELI w roztworach kwasu fosforowego H_3PO_4 o stężeniu 0,5-6M w zakresie potencjału nie przekraczającego 6 V zmierzały do ustalenia kinetyki anodowania i ewentualnego potwierdzenia udziału jonów fosforanowych w procesach tworzenia warstwy tlenkowej.

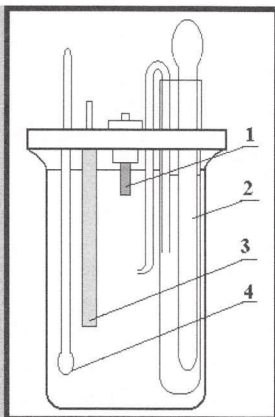
Badania

Anodowaniu poddano próbki walcowe o średnicy 6 mm i długości 15 mm ze stopu Ti-6Al-4V ELI, o składzie chemicznym zgodnym z ASTM F136, ISO 5832-3, w stanie wyżarzonym, polerowane.

Po umyciu w płuczce ultradźwiękowej i ustaleniu potencjału korozji E_{kor} próbki Ti6Al4V ELI poddawano polaryzacji galwanostaticznej przy gęstościach prądu 40, 60, 80, 100 $\mu A/cm^2$ w czasie koniecznym do uzyskania plateau krzywej w 0,5-6 M H_3PO_4 . Roztwory kwasu o tych samych stężeniach zastosowano też w testach potencjodynamicznych wykonywanych z szybkością 100 mV/min w zakresie potencjału od E_{kor} od 800mV do 4500 mV. Wszystkie badania wykonywano w temperaturze 298K przy użyciu zestawu elektrochemicznego ATLAS 9431 z oprogramowaniem, stosując w charakterze elektrody odniesienia nasyconą elektrodę kalomelową (NEK), umieszczoną w tym samym naczyniu elektrolitycznym (RYS.1). W każdym teście stosowano nowe próbki powtarzając eksperyment trzykrotnie dla każdego warunków.

RYS.1. Naczynie elektrolityczne:

- 1 – próbka,
- 2 – NEK,
- 3 – elektroda Pt,
- 4 – termometr.



the potential higher than 6-7.5 V. The most important factor in using phosphoric acid as the anodising electrolyte for the implant titanium alloys is, after Kim et. al. [28], the ability to stimulate the formation of hydroxyapatite on the surface of oxide film produced on titanium alloy in that medium.

The presented investigations of anodic behaviour of the implant alloy Ti6Al4V ELI in phosphoric acid solutions of different concentrations at the potential below 6 V were focused on determination of the kinetics of early stages of anodising treatment and electrochemical confirmation of phosphate ions incorporation into the oxide layer.

Experimental method

Cylindrical samples, 15 mm long, with a diameter of 6 mm, made of the Ti6Al4V ELI alloy with nominal composition according to ASTM F136, ISO 5832-3, were anodized. The material was annealed, ground finished and mechanically polished using emery paper of different grades, cut from the same titanium alloy rod to limit the differences in compositions. Mechanical polishing was chosen based on the reported complications arising from etching. After being ultrasonically washed, samples remained immersed in the test solutions for at least 30 min to establish the corrosion potentials E_{cor} before the anodic treatment and then, they were galvanostatically polarised in phosphoric acid solutions, using 40, 60, 80, 100 $\mu A/cm^2$ current densities, up to the moment when the plateau on polarisation curve was achieved. Phosphoric acid solutions (0.5-6 mol/dm³), prepared with analytical grade H_3PO_4 and doubly distilled water, were not de-aerated. The same concentrations of solutions were chosen for potentiodynamic tests, which were carried out at the sweep rate 100 mV/min, within the potential range from E_{cor} 800 mV to 4500 mV vs the saturated calomel electrode (SCE) as the reference electrode. A 1000 cm³ glass cell, presented in FIG.1, without separate compartments for the auxiliary and reference electrodes was used. An ATLAS model 9431 potentiostat and universal programmer and PC with the appropriate software was used to carry out the galvanostatic and potentiodynamic experiments. Three samples were used for every test conditions.

FIG.1. Experimental cell:

- 1 – sample, 2 – SCE, 3 – Pt auxiliary electrode,
- 4 – thermometer

Omówienie

Krzywe galwanostaticzne, przedstawione przykładowo na RYS. 2. ukazują początkowo szybki wzrost potencjału w czasie związany ze zjawiskami ładowania podwójnej warstwy elektrycznej i adsorpcją składników elektrolitu na powierzchni. Na większości krzywych widać wyraźny etap liniowego wzrostu potencjału, przypisywany narastaniu tlenku na powierzchni metalu, by następnie po czasie zależnym od stężenia elektrolitu zaobserwować przejście w odcinek płaski. Przebieg ostatniego fragmentu krzywej, nie zawsze zupełnie płaski, odzwierciedla wpływ parametrów anodowania: stężenia i gęstości prądu polaryzacji. Dla niższych gęstości prądu 20-60 $\mu A/cm^2$ zanotowano ustalenie potencjału o wartości około 1800 mV vs NEK, dla wyższych gęstości 60-100 $\mu A/cm^2$, zależnie od stężenia kwasu, zaobserwowano niewielki przystanek na poziomie 1800 mV

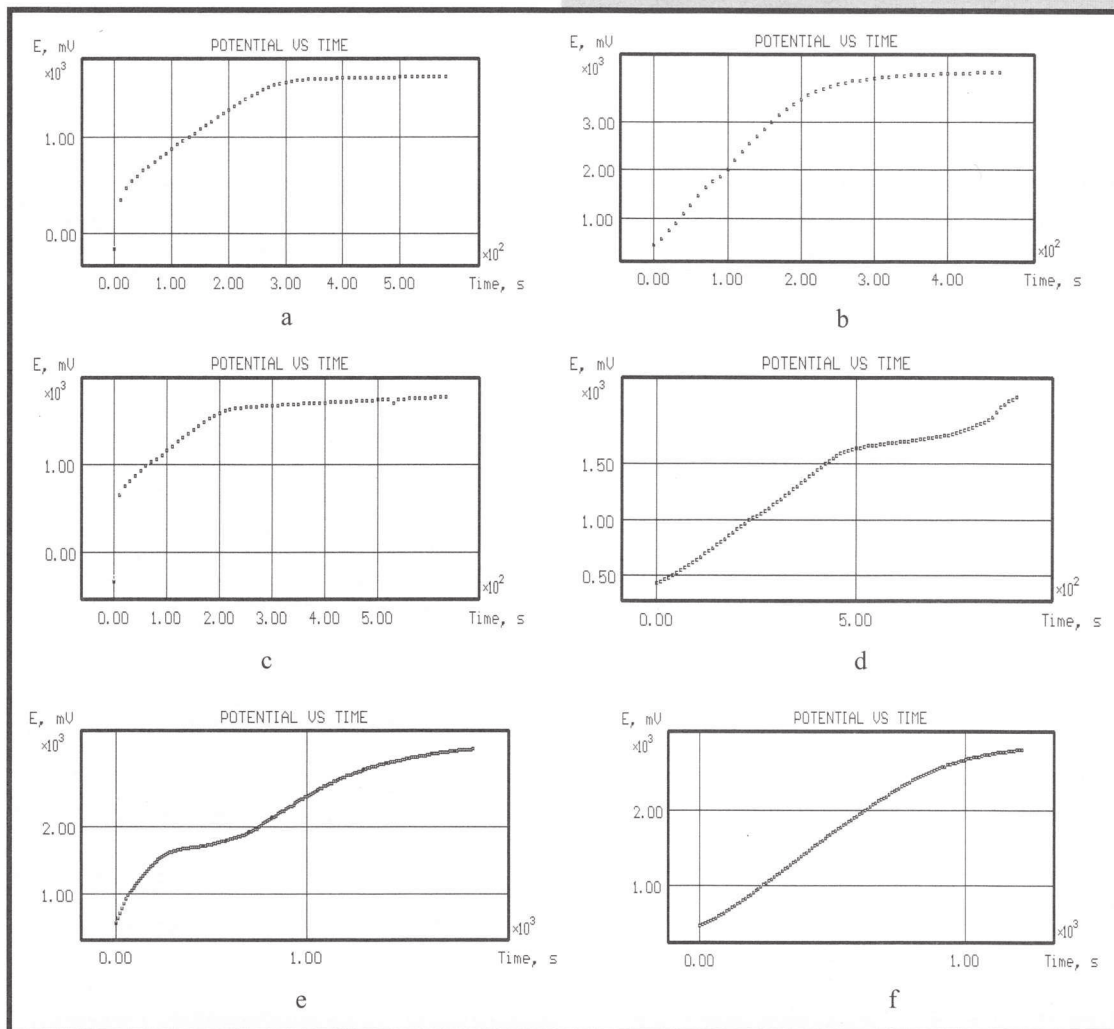
Results and discussion

The examples of galvanostatic curves, which are presented in FIG.2, in the case of low current densities initially showed fast voltage increase connected with charging of the double layer and adsorption of the electrolyte components on the anode surface. After that most voltage-time responses were linear and the gradual rise in potential was very likely associated with the oxide growth. Finally the voltages approached the plateaux. The shape of last curve segment and the plateau levels was related to anodising parameters: electrolyte concentration and current density. At lower densities 40-60 $\mu A/cm^2$ the potential arrest at the level of ~1700-1800 mV vs. SCE was observed, at higher current densities 60-100 $\mu A/cm^2$, after a short arrest at 1800 mV the potential increased again approaching the final level within the range 2600-4300 mV vs. SCE. The stable

(RYS.2b, 2e), a następnie wzrost potencjału do kolejnego przystanku w zakresie 2600-4300 mV vs NEK. Ustalenie potencjału wskazywać może osiągnięcie stanu równowagi procesów utleniania i rozpuszczania metalu lub etapu przekształcania struktury i starzenia warstwy tlenkowej. Nieregularny przebieg krzywych sugeruje dominację jednego z wymienionych wcześniej procesów lub występowanie alternatywnych zjawisk w procesie anodowania. Za tym ostatnim przemawia fakt, że punkt przegięcia na poszczególnych krzywych występował tym szybciej im wyższe było stężenie kwasu fosforowego.

potential value may indicate steady-state situation, i.e. equilibrium between the metal oxidation and dissolution, or may be the evidence of structural changes and ageing of the anodic film. The non-linear voltage-time responses for more concentrated electrolytes suggest domination of one of the mentioned processes or the occurrence of some alternative phenomena during the anodization. The evidence for the last argument could be the fact that the inflection point on polarisation curve occurred the faster the higher was the phosphoric acid concentration.

If the following relation between the oxide formation rate and the polarising current density is applied [27]:



a) 0,5 M H_3PO_4 , $40 \mu A/cm^2$, b) 0,5 M H_3PO_4 , $100 \mu A/cm^2$, c) 1 M H_3PO_4 , $60 \mu A/cm^2$, d) 1 M H_3PO_4 , $80 \mu A/cm^2$, e) 2 M H_3PO_4 , $60 \mu A/cm^2$, f) 4 M H_3PO_4 , $60 \mu A/cm^2$,

RYS. 2. Krzywe galwanostaticzne Ti6Al4VELI w H_3PO_4 .

FIG.2. Examples of galvanostatic voltage-time responses for Ti6Al4VELI in H_3PO_4 .

Jeżeli przyjąć, że szybkość tworzenia tlenku na powierzchni metalu w zależności od gęstości prądu może być według [27] wyrażona równaniem $(dE/dt) i = a (i)^b$ (3) to przebieg funkcji $\log dE/dt = \log a + b \log i$ (4) dla danych eksperymentalnych liniowego odcinka

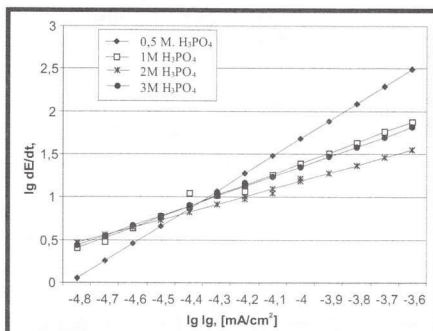
Rodzaj elektrolitu H_3PO_4 concentration	a	b
0,5 M H_3PO_4	$1,99 \times 10^6$	1,308
1 M H_3PO_4	$2,15 \times 10^6$	1,236
2 M H_3PO_4	$6,22 \times 10^4$	0,902
3 M H_3PO_4	$8,61 \times 10^5$	1,145
4 M H_3PO_4	$1,37 \times 10^4$	0,793
5 M H_3PO_4	$9,95 \times 10^5$	1,185
6 M H_3PO_4	$3,89 \times 10^4$	1,281

TABELA 1. Parametry a i b równania (3).
TABLE 1. Parameters a and b in equation (3).

$(dE/dt) i = a (i)^b$ (3)
then the straight line $\log dE/dt = \log a + b \log i$ (4) obtained for the experimental data of the linear segment of curve should verify the applicability of the equation (3) to investigated process of Ti6Al4V anodization in phosphoric acid solutions (0.5 - 6 mol/dm³). The experiment-

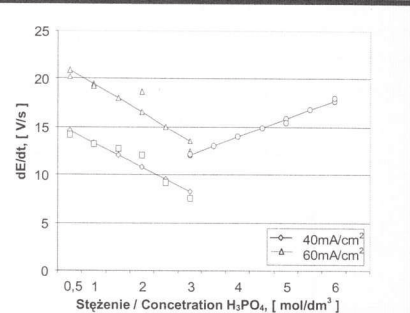
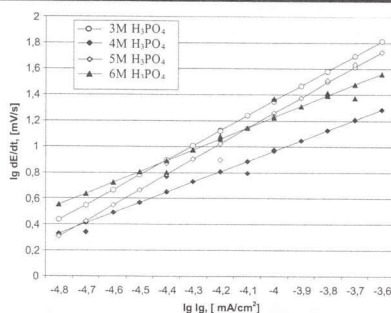
krzywych wykorzystany do analizy wyników może zweryfikować hipotezę o charakterze utleniania badanych próbek Ti6Al4V w roztworach kwasu fosforowego o stężeniu od 0,5 M do 6 M. Przedstawione na RYS.3 liniowe przebiegi zmian potencjałów w czasie w funkcji gęstości prądu ($\log dE/dt = f(\log i_g)$) oraz wartości współczynników a i b równania (3) zestawione w TABELI 1 wykazują słuszność tezy o

al results plotted in the appropriate co-ordinates ($\log dE/dt = f(\log i_g)$) in FIG. 3 and the values of coefficients a and b listed in TABLE 1 confirm the hypothesis about the character of oxidation process. The values of coefficient b diminish as the acid concentration decreases reaching the smallest value for 4M H_3PO_4 , then they increase for the higher acid concentrations.



RYS. 3. Wyniki badań galwanostatycznych anodowania Ti6Al4VELI w H_3PO_4 .

FIG. 3. Results of galvanostatic tests for anodising of Ti6Al4VELI in H_3PO_4 .



RYS. 4. Szybkość anodowania Ti6Al4V.

FIG. 4. Anodising of Ti6Al4VELI in H_3PO_4 .

potęgowym charakterze utleniania. Współczynnik b maleje przy obniżaniu stężenia przyjmując najmniejszą wartość dla kwasu 4M, po czym ponownie wzrasta przy wyższych stężeniach H_3PO_4 .

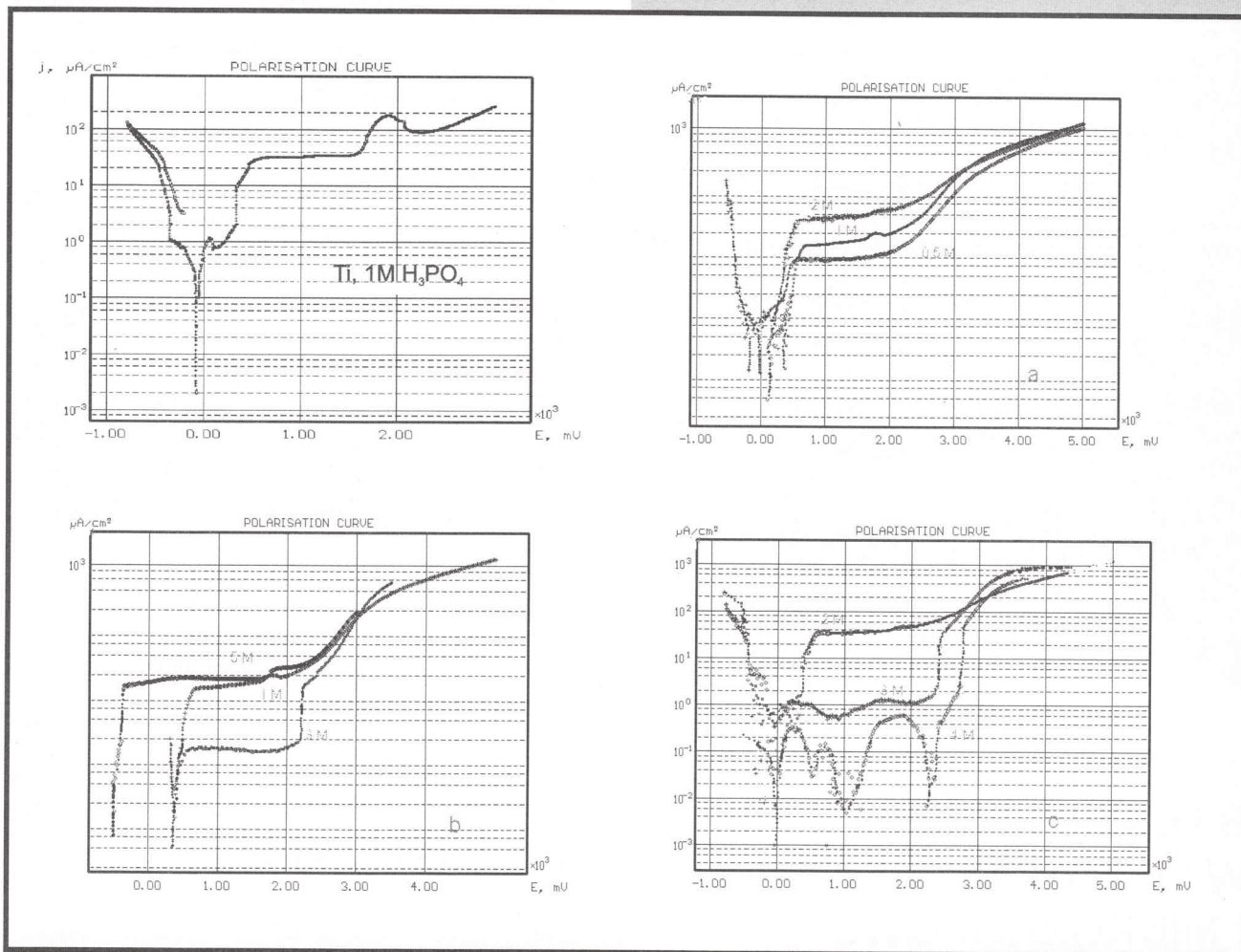
Zdolność anodowania badanego stopu Ti6Al4V, mierzona za pomocą $\log dE/dt$, była zdecydowanie najniższa w przypadku 4M H_3PO_4 oraz najwyższa dla kwasu o stężeniu 0,5M pod warunkiem zastosowania gęstości prądu powyżej 60 $\mu A/cm^2$. Obserwacje te potwierdza i ilustruje RYS. 4, gdzie zaprezentowano zmiany potencjału przy polaryzacji prądem o gęstości 60 $\mu A/cm^2$ dla stosowanych stężeń kwasu fosforowego.

Potencjodynamiczne krzywe polaryzacyjne dla próbek tytanu i Ti6Al4V przedstawione na RYS. 5, wykazują niewielki wzrost gęstości prądu w zakresie pasywnym w roztworach H_3PO_4 o stężeniach 0,5-2 M (RYS.5a). Pod tym względem potwierdzają zarówno obserwacje badań galwanostatycznych, jak i przytoczone wcześniej sugestie Singha [23] o mniejszej korozyjności mediów wobec tworzyw, w których wykazują one niższe gęstości prądów pasywnych. Krzywa dla stopu polaryzowanego w 3 M H_3PO_4 (RYS.5b) wykazuje jednak odwrotną tendencję, ujawniając znacznie niższe wartości gęstości prądu pasywności dla próbek w tym elektrolicie, czego nie stwierdza się dla kwasów o wyższym stężeniu np. 5 M, dla którego położenie krzywej sąsiaduje z krzywą dla kwasu 1M. Analizując zmiany potencjału dla eksperymentów prowadzonych w warunkach różniących się tylko stężeniem kwasu fosforowego można wnioskować, że jedyną przyczyną obserwowanego obniżenia potencjału w miarę wzrostu stężenia może być udział jonów fosforanowych w transporcie jonowym i wbudowanie ich do warstwy tlenkowej. Uwzględniając dominujące mechanizmy anodowego utleniania metali można przypuszczać, że odpowiedzialną za ponowny wzrost wartości potencjału w procesach anodowania Ti6Al4V w roztworach kwasu fosforowego o wyższych stężeniach może być zmiana mechanizmu pasywności z "wodnej", według reakcji (1), na mechanizm solny według reakcji (2). Wskazują na to obserwacje autorki [28, 29] oraz krzywe zaprezentowane na RYS. 5c dla próbek poddanych przed anodowaniem polaryzacji katodowej o wartości potencjału - 800 mV. W wyniku tej obróbki nastąpiło usunięcie naturalnej warstwy tlenkowej, co ujawniło procesy zachodzące na odsłoniętej powierzchni stopu w roztworach kwasu fosforowego.

Anodising ability of phosphoric acid, measured by $\log dE/dt$ was apparently the lowest for the concentration of 4M and the highest for 0.5 M H_3PO_4 on condition that the current density applied was not lower than 60 $\mu A/cm^2$. The results of these observations, i.e. the voltage-time responses for the polarising current density 60 $\mu A/cm^2$ in phosphoric acid of all concentrations are presented in FIG.4

Potentiodynamic polarisation curves for titanium (grade 1) in 1M H_3PO_4 and the Ti6Al4V ELL alloy samples (FIG.5) reveal that both materials are passivated within the whole range of phosphoric acid concentrations. The values of current densities grow slightly with the increase of acid concentration from 0.5M to 2M (FIG. 5a). In this respect they are consistent with the results of galvanostatic tests and with Singh's opinion [23] that weaker electrolytes correspond to higher passive currents. However, the curve for the samples polarised in 3 M H_3PO_4 (FIG. 5b) shows the reverse tendency. The passive current density for this particular concentration of phosphoric acid is much lower than for other solutions, even more concentrated. For instance, the potentiodynamic curve in FIG.4 for anodising of Ti6Al4VELI in H_3PO_4 5 M is located close to the curve for 1M acid. On analysing the results of experiments carried out in the conditions that differ only in acid concentration, the only explanation for the observed decrease of potential with the concentration of acid increasing from 0.5M to 3M is the participation of phosphate ions in ionic transport in the oxide layer. Moreover, it is very likely that at further increase of acid concentration the dominant mechanism of the alloy oxidation changes from "water" passivation according to reaction (1) to "salt" passivation according to reaction (2). This statement can be supported by curves shown in FIG. 5c for alloy samples previously polarised at the potential of -800 mV. Removal of thin natural oxide layer reveals some processes that occur on bare alloy surface in contact with phosphoric acid solutions. However, complex shapes of the obtained potentiodynamic curves, with the number of peaks increasing with the concentration of the acid, make interpretation difficult, and require additional chemical and structural studies.

Zróznicowany, począwszy od stężenia 3M, przebieg krzywych polaryzacyjnych i rosnąca w miarę wzrostu stężenia kwasu ilość reakcji wymagają szczegółowej identyfikacji w oparciu o dodatkowe badania materiałowe.



RYS. 5. Krzywe potencjodynamiczne Ti i Ti6Al4V w roztworach kwasu fosforowego.

FIG. 5. Potentiodynamic polarizations for Ti and Ti6Al4VELI in H₃PO₄ solutions.

Wnioski

Galwanostaticzne i potencjodynamiczne badania anodowania stopu tytanu Ti6Al4VELI w roztworach kwasu fosforowego o stężeniu w zakresie 0,5-6M wykazały najniższą szybkość utleniania w roztworze o stężeniu 3 mol/dm³, w którym prawdopodobna jest zmiana mechanizmu pasywacji stopu. Obniżanie szybkości utleniania w zakresie stężeń 0,5-3M mogło wskazywać na udział jonów fosforanowych w transporcie jonowym w warstwie tlenkowej na powierzchni stopu.

Conclusions

Galvanostatic and potentiodynamic investigations of anodic behaviour of the Ti6Al4V ELI alloy in 0.5-6M phosphoric acid solutions revealed the lowest oxidation rate in the 3M solution, when the change of the anodising mechanism from water to salt passivation is very likely. The lower oxidation rate in the concentration range of phosphoric acid 0.5-3M may be the evidence of phosphate ions participation in transport processes and their incorporation into the oxide layer.

- [1]. Marciniak J.: Biomateriały w chirurgii kostnej, Wyd. Pol. Śl., 1992 Tytan i jego stopy, str.222.
- [2]. Zarzycki D., Ciupik L., Krasicka-Cydzik E., Mstowski J.: XI Symp. Spond-ortop.i Traum., 1997.
- [3]. Luckey H., Kubli F.: Titanium Alloys in Surgical Implants, ASTM 796, 1981.
- [4]. Yibas B.S i inni : Corosion Science, Vol. 37, No. 10. (1995), 1627-1636.
- [5]. .Lai F.D. :Surface and Coating Technology, 58 (1993), 79-81.
- [6]. Mitura E i inni: Diamond and Related Materials 5 (1996) 998-1001.
- [7]. Chang i inni : Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 8 (1997), 193-200.
- [8]. Johansson C.B. i inni: J. of Materials Science: Materials in Medicine 4, (1993), 132-142.
- [9]. Wilson A i inni : Surface and Coating Technology, 63 , (1994), 1-13.
- [10]. Won Gyu Lee i inni : Thin Solid Films, 237 (1994), 105-111.
- [11]. Milosev I., B. Navinsek : Surface and Coating Technology, 63 (1994), 173-180.
- [12]. David D.: J. Less-Common Mater. 69, (1981), 81
- [13]. Delplancke J.L., Degrez M., Fontana A., Winand R.: Surface Technology, 16, 2, (1982), 153-162 .
- [14].Awieranow E.E.: Sprawozdanie po anodorowanie, Maszynoście, Moskwa, s.83, 1988.

- [15]. Kocich J., G.Janak, J.Sevcikova, P.Guba: Koroze a Ochrana Materialu, 33, (1989), 3, s.43.
- [16]. Dowgird A., Kwiatkowski L., Radzikowski M. : Inżynieria Powierzchni, 1, (1996), 42.
- [17]. Lausma J. i inni: Applied Surface Science 45 (1990) 189-200.
- [18]. Patent USA No 5211 833, 1993.
- [19]. Hoar T.: Corrosion Science, 7, (1967), 341-355.
- [20]. Heusler K.E.: Corrosion Science, 29, (1989), 131..
- [21]. Singh V.B., Hosseini S.M.: Corrosion Science, Vol. 34, No 10, (1993), 1723-32.
- [22]. Mazhar A.A. i inni: Corrosion NACE, Vol. 44, No 10, 1988.
- [23]. Dyer C., Leach J., J.Electrochem. Soc., 125, (1978), 1032.
- [24]. Ohtsuka T., Masuda M., Sato N., J.Electrochem Soc.,132, (1985), 787.
- [25]. Shibata T., Zhu Yao-Can, Corrosion Science, Vol. 36, No 1 (1994), 153-163.
- [26]. Kim H.M. i inni: Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 105, No 2, (1997),. 111-116.
- [27]. Johansen H.A., Adams G.B., P. Van Rysselberghe: J. Electrochem. Soc., Vol.104, (1957), 339.
- [28]. Krasicka-Cydzik E.: Mat. Symp. Sekcji Podstaw Techn. Maszyn KBM PAN, No 58, Pol. Ziel., 1998.
- [29]. Krasicka-Cydzik E.: the 10th International Scientific Conference, Žilina, Slovak Republic, 1998.

BADANIA WYTRZYMAŁOŚCIOWE I MIKROSKOPOWE MINIPLYTEK STOSOWANYCH W LECZENIU ZŁAMAŃ KOŚCI ŻUCHWY

MILEWSKI G., DZIADUR W.
POLITECHNIKA KRAKOWSKA

Streszczenie

Zastosowanie mikro lub miniplatek w leczeniu kości twarzo-czaszki uważa się obecnie za jedną z najskuteczniejszych metod chirurgii szczękowej. W pracy przedstawiono wyniki badań wytrzymałościowych i strukturalnych miniplatek z systemu Martina wykonanych ze stopu Cr-Ni-Mo stosowanych w osteosyn-tezie złamań trzonu żuchwy.

Badania wytrzymałościowe wykonano dla przypadku symulującego normalne obciążenie zgryzowe żuchwy. Badania strukturalne, stan powierzchni oraz warstwy pasywacyjnej miniplatek wykonano metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).

Badaniom poddano miniplateki dziewicze oraz usunięte po okresie 6 - 15 miesięcy w wyniku różnych komplikacji pooperacyjnych (obnażenie wszczepu,

STRENGTH AND MICROSCOPIC EXAMINATION OF MINIPLATES APPLIED IN TREATMENT OF MANDIBULAR FRACTURES

MILEWSKI G., DZIADUR W.
CRACOW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Abstract

Application of micro or miniplates in treatment of craniofacial bones is considered at present as one of the most efficient methods of facial surgery. The paper presents the results of strength and structural investigations of miniplates from the Martin system made of Cr-Ni-Mo alloy applied in osteosynthesis of mandibular body fractures.

Strength examination was done for the case simulating a normal occlusal loading of mandible. Structure investigation, surface state and passivation layer were studied by means of scanning electron microscopy (SEM).

Virgin miniplates as well as ones removed after 6 - 15 months due to various postoperative complications (implant baring, inflammation, osteolysis) were