

## WYTWARZANIE NANORURKOWYCH WARSTW TLENKOWYCH NA STOPIE TYTANU Ti13Nb13Zr

A. OSSOWSKA\*, A. ZIELIŃSKI, M. SUPERNAK

POLITECHNIKA GDAŃSKA,  
UL. NARUTOWICZA 11/12., 80-952 GDAŃSK, POLSKA  
\*E-MAIL: AGNIESZKA.OSSOWSKA@PG.GDA.PL

### Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań utleniania i testów korozyjnych przeprowadzonych na stopie tytanu Ti13Nb13Zr w różnych warunkach. Warstwę tlenkową wytworzono metodą elektrochemiczną w środowisku 2M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+0.3%HF w czasie 30 min. i 1h, przy stałym napięciu 20V. Testy korozyjne przeprowadzono metodą potencjodynamiczną w środowisku roztworu Ringera. Stwierdzono obecność nanorurkowych warstw tlenkowych na stopie Ti13Nb13Zr zwiększających odporność korozyjną nawet w kwaśnym środowisku.

**Słowa kluczowe:** stop tytanu, utlenienia, struktura nanorurkowa

[Inżynieria Biomateriałów, 109-111, (2011), 66-68]

### Wstęp

Wzrastające zapotrzebowanie w implantologii na tytan i jego stopy powoduje ciągłe poszukiwanie nowych procesów, które zwiększają odporność korozyjną, biogodność i czas użytkowania implantów [1]. Znaczącą poprawę właściwości implantów tytanowych można osiągnąć przez modyfikację składu chemicznego, tworzenie warstwy wierzchniej z metali nieszlachetnych lub powłok ceramicznych wykazujących korzystne właściwości fizyczne, chemiczne i mechaniczne [2,3]. Zastosowane modyfikacje warstwy wierzchniej mogą spowodować wzrost adhezji komórek na powierzchni metalu. Proces zachodzący na granicy implant-środowisko może być kontrolowany poprzez zmiany właściwości implantów.

Istotnym procesem wpływającym na odporność tytanu i jego stopów jest samorzutne tworzenie się na powierzchni cienkiej warstwy tlenku [4,5]. W wyniku utleniania elektrochemicznego przeprowadzonego w warunkach laboratoryjnych istnieje możliwość uzyskania

### Materiał i metody

Badania przeprowadzono na dwufazowym stopie tytanu Ti13Nb13Zr, którego skład chemiczny przedstawia Tabela 1.

Z blachy wycięto próbki o wymiarach 15x10x2 mm. Próbki były szlifowane i polerowane. Polerowanie zakończona na papierze o gradacji 2500. Następnie próbki poddano czyszczeniu w myjce ultradźwiękowej w trzech różnych roztworach- acetonie, izopropanolu i wodzie destylowanej. Warstwa tlenkowa została utworzona metodą elektrochemiczną w 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+0.3%HF w środowisku kwaśnym. Proces przeprowadzono w temperaturze 20°C przy potencjale 20 V przez czas 30 min. lub 1 h.

TABELA 1. Skład chemiczny stopu tytanu Ti13Nb13Zr.  
TABLE 1. Chemical composition of titanium alloy Ti13Nb13Zr.

Nb	Zr	Fe	C	N	O
13,5-14	13,5-13,8	0,05-0,06	0,04	0,013-0,019	0,11

## PREPARATION OF NANO-TUBULAR OXIDE LAYERS ON TITANIUM ALLOY Ti13Nb13Zr

A. OSSOWSKA\*, A. ZIELIŃSKI, M. SUPERNAK

GDANSK UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,  
11/12 NARUTOWICZA STR., 80-952 GDANSK, POLAND  
\*E-MAIL: AGNIESZKA.OSSOWSKA@PG.GDA.PL

### Abstract

The article presents results of oxidation tests and corrosion investigations of titanium alloy Ti13Nb13Zr performed at different conditions. The oxide layers have been formed using electrochemical method in 2M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+0.3% HF solution for 30 min. and 1h at 20V constant voltage. The corrosion tests have been made with potentiodynamic method in Ringer's solution at pH ranged between 3 and 7. It has been shown that the nano-oxide films, which improved corrosion resistance of titanium alloy Ti13Nb13Zr even in acidic environment, have been formed.

**Keywords:** titanium alloy, anodic oxidation, nano-tubular structure

[Engineering of Biomaterials, 109-111, (2011), 66-68]

### Introduction

Increasing demand for titanium and its alloys used in implantology results in searching of new processes which increase corrosion resistance, biocompatibility and lifetime of implants [1]. Significant improvement of properties of titanium implants can be achieved through modification of chemical composition, creation of surface layers or ceramic coatings with advantageous physical, chemical and mechanical properties [2,3]. Applied modifications of surface layer can improve adhesion of cells to the metal surface. Process which occurs at the implant-environment interface can be controlled through the changes of properties of implants.

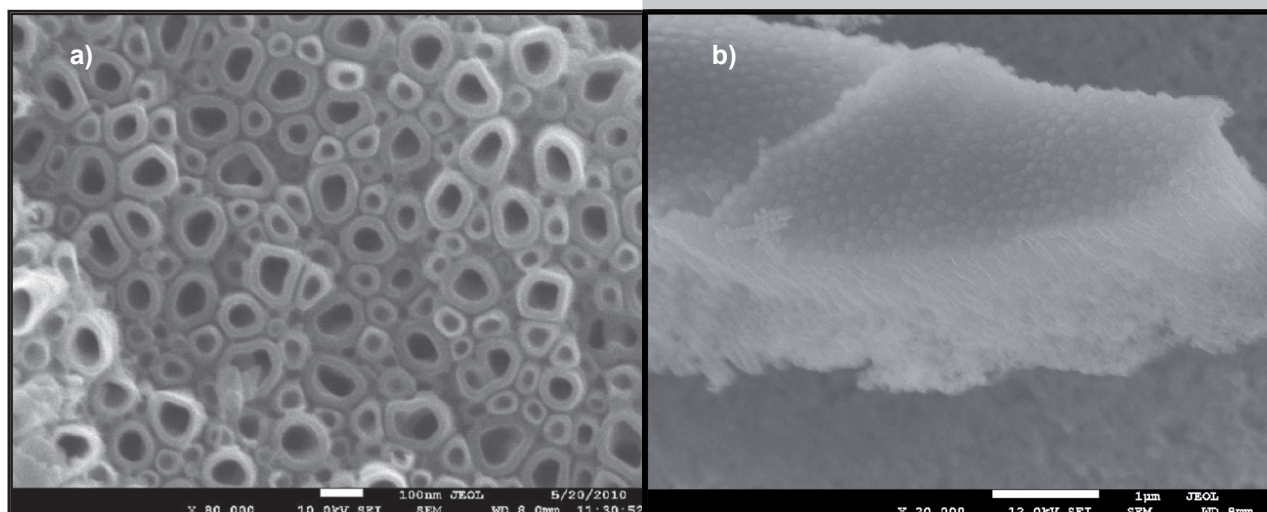
The substantial process which affects the corrosion resistance of titanium and its alloys is a spontaneous creation of thin oxide layer [4,5]. The artificial electrochemical oxidation made at laboratory conditions may result in the achievement of thicker passive layers on the surface of a metal and its alloys.

### Materials and methods

Tests were performed on two-phase titanium alloys Ti13Nb13Zr, which chemical composition is shown in Table 1.

The specimens of dimensions 15x10x2 mm were cut from the metal sheet. Then the specimens were polished with abrasive papers, No. 2500 as the last. Afterwards the specimens were cleaned in ultrasonic chamber filled, subsequently in acetone, isopropanol and distilled water.

The oxide layers have been created by electrochemical method in 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+0.3%HF acidic environment. The proc-



RYS. 1. Mikrostruktura stopu tytanu po procesie anodyzowania przy 20V, w środowisku 1M  $H_3PO_4+0.3\%HF$ , 30 min, 20°C: a) pow. 80.000, b) pow. 37.000x.

FIG. 1. Titanium alloy microstructure after being anodized at 20V above the 1M  $H_3PO_4+0.3\%HF$  solution, 30 min, 20°C: a) 80.000x, b) 37.000x.

Uzyskane struktury nanorurkowe obserwowano na mikroskopie skaningowym (SEM) (JEOL JSM-7600F, Japonia).

Potencjodynamiczne pomiary korozyjne przeprowadzono w roztworze Ringera przy różnych wartościach pH: 3, 5 i 7 uzyskanych przez dodatek kwasu chlorowodorowego, przy szybkości zmiany potencjału 10 mV/min.

## Wyniki i dyskusja

RYS. 1 przedstawia mikrostrukturę uzyskaną w procesie utleniania elektrochemicznego. Widoczna jest struktura nanorurkowa o parametrach; długość do 2  $\mu m$ , średnica 80-120 nm i grubość ścianek 10-25 nm. Odróżnić można co najmniej dwie grupy nanorurek o zróżnicowanych wymiarach, przypuszczalnie tworzące się na różnych fazach. Wyniki wskazują, że powstawanie warstwy nanorurkowej na badanym stopie jest stosunkowo łatwe, zaś otrzymane nanorurki mają wymiary ułatwiające późniejszą adhezję hydroksyapatytu i/lub osteoblastów. Czas miał niewielki wpływ na geometrię nanorurek.

RYS. 2 pokazuje krzywe potencjodynamiczne uzyskane przy pH=7 dla stopu nieutlenianego i pH=3 dla stopu utlenianego. Widoczny jest wzrost odporności korozyjnej nawet przy tak niskim pH.

ess was performed at 20°C at 20 V voltage for 30 min. or 1h.

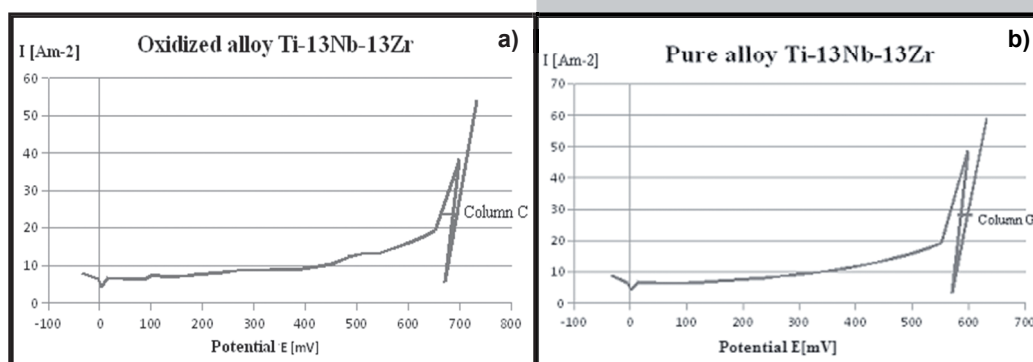
The obtained structures of nano-tubular oxide layers were observed using scanning electron microscopy (SEM Jeol JSM-7600F, Japan).

Potentiodynamic corrosion tests were made in Ringer's solution at pH - 3, 5 and 7 obtained with addition of hydrochloric acid at potential change rate 10 mV/min.

## Results and discussion

FIG. 1 shows microstructure obtained after electrochemical oxidation. The nanotubular structure is seen with following dimensions: length up to 2  $\mu m$ , diameter 80-120 nm and wall width 10-25 nm. At least two colonies of nanotubes can be distinguished, likely grown on different phases. The results prove that formation of nanotubular structure on tested alloy is relatively easy and obtained nanotubes have dimensions enhancing further hydroxyapatite and osteoblasts adhesion. Time had a small effect on nanotubes' geometry.

FIG. 2 present potentiodynamic curves obtained at pH=7 for non-oxidised alloy and pH=3 for oxidised alloy. The increase in corrosion resistance is observed even at such low pH.



RYS. 2. Krzywe anodowe uzyskane dla stopu: utlenianego, przy pH=3 (a) i nieutlenianego, przy pH=7 (b).

FIG. 2. Anodic curves obtained for the alloy: oxidised, at pH=3 (a), and non-oxidised, at pH=7 (b).

W wyniku procesu utleniania elektrochemicznego w obecności kwasu fluorowodorowego wytworzone zostają na stopie Ti13Zr13Nb struktury nanorurkowe tlenku tytanu. Wymiary nanorurek mogą ułatwiać adhezję hydroksyapatytu i osteoblastów.

Uzyskana nanorurkowa warstwa tlenku tytanu poprawia istotnie odporność na korozję stopu tytanu Ti13Nb13Zr.

### Podziękowania

Badania zostały wykonane w ramach Polsko-Islandzkiego projektu „Porous composite titanium alloy of high corrosion resistance, and bioactivity PORTAL” w ramach programu ERA-NET MATERA.

### Conclusions

The nanotubular titania layers are formed on the Ti13Zr13Nb alloy as a result of its electrochemical oxidation in presence of hydrofluoric acid. The nanotubes` dimensions may enhance adhesion of hydroxyapatite and osteoblasts.

The obtained nanotubular layer of titanium oxide substantially improve corrosion resistance of the Ti13Nb13Zr alloy.

### Acknowledgements

The research has been performed as a part of the Polish-Icelandic Project “Porous composite titanium alloy of high corrosion resistance, biocompatibility and bioactivity PORTAL” under ERA-NET MATERA Programme.

### Piśmiennictwo

- [1] H. Gülerüz, H. Çimenoglu, *Biomaterials*, 25 (2004), 3325-3333.
- [2] J. Bieniaś, A. et al., *Biomaterials Engineering*, 58-60 (2006), 62-64.
- [3] T. Wierzchoń et al., *Surface engineering of biomaterials in the manufacture of titanium*. Publishing House of Warsaw Univ. Techn., 2004.(2009) 15-21.

### References

- [4] N.R. Van NR, *J. Mater. Res.* 22 (1987) 3801-3811.
- [5] J.L. Ong et al., *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 6 (1995) 113-119.