

Electrochemical Characterization of Metallic Implants in Inorganic Solutions and Fetal Bovine Serum

**Electrochemical Behaviour of Bovine Serum
Passive Film Stability and Repassivation of CoCrMo,
Titanium and Titanium Alloys.**

a Dissertation submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY

for the Degree of

of Doctor of Natural Science

Presented by

FRANCESCO CONTU

DIPL. CHEMISTRY AT UNIVERSITY OF CAGLIARI IN ITALY

Born August 09, 1969

from Cagliari, CA, Italy

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. H. Böhni, examiner

Prof. Dr. B. Elsener, co-examiner

Prof. Dr. N. Spencer, co-examiner



A. Abstract

The long-term stability and the corrosion behaviour of metallic implants have been studied so far mainly in inorganic solutions simulating the body fluid. The present study provides a systematic investigation into the major issues concerning the application of metallic implants in the human body; in addition, fetal bovine serum has been used as electrolyte to understand the interactions between implant surfaces and physiological environments "in vivo".

The research is divided in three main parts: first, the kinetics of electrode reactions relevant to corrosion, such as the hydrogen evolution reaction and the oxygen electronation reaction, is studied on platinum and on passive commercial pure (cp) titanium. Second, fretting corrosion as major cause of inflammation and rejection of prostheses, is considered and experiments of potential reading before, during and after mechanical disruption of the passive films are carried out. Finally, immersion experiments with mechanically polished and sandblasted cp titanium, Ti6Al4V, Ti6Al7Nb and CoCrMo alloys in sodium sulphate and in serum are included and electrochemical impedance spectroscopy is used to get an insight into the interactions between organic molecules and implant surfaces as well as into the stability over time of the oxide films.

Cathodic polarization curves and cyclic voltammetry have shown that organic and inorganic molecules present in serum (proteins, glucose, phosphate, carbonate and calcium ions for instance) interact with both metals and oxides through complexing and/or exchange reactions. These interactions lead to the disappearance of the characteristic adsorption-desorption peaks describing the cyclic voltammograms of platinum in inorganic buffer solutions, which indicates the poisoning of the active adsorption sites on the electrode surface.

Serum shows very limited buffer capacity. Additionally it affects the electrochemical behaviour of passive titanium because no pH-variation of the exchange current corresponding to the hydrogen evolution reaction is detected, indicating that the passive film is entirely covered by organic molecules. Moreover, the oxygen reduction reaction is

hampered by the adsorption of organic species on passive cp titanium, CoCrMo and titanium alloys.

The corrosion behaviour of metallic implants in the active state (during wear, simulated by rubbing) has been studied in inorganic buffer solutions and in serum. The open circuit potentials of cp titanium and Ti6Al4V are similar, but the corrosion rate in serum is lower than that observed in inorganic solutions. This may be caused by the concomitant decrease in the exchange current density of both the anodic and cathodic partial reactions, which is actually observed when adding serum to sulfuric acid or sodium hydroxide solutions; therefore, serum acts as a mixed "corrosion inhibitor".

When the rubbing process stops, the metallic implants repassivate. The repassivation behaviour is a complex function of material and electrolyte composition as well as oxygen and water availability. The repassivation rate has been estimated by following the change over time of the open circuit potential. The repassivation rate of cp titanium in inorganic buffer solution is faster than that of Ti6Al4V alloy; in serum, however, the repassivation rates are similar. Compared to inorganic solutions, serum accelerates the repassivation rate of the CoCrMo alloy at neutral pH thanks to the complexing reactions of cobalt ions, which prevents the co-precipitation of cobalt oxide species.

Immersion experiments have shown that all the implant materials are stable and no chemical breakdown of the passive films occurs after one week of exposure to inorganic buffer solutions and bovine serum.

Monitoring changes over time of the interface capacitance and the polarization resistance allowed elucidating the intense interactions between organic molecules and passive surfaces. It has been established that the adsorption process of organic species on mechanically polished samples involves two steps: 1) reversible adsorption leading to the formation of a non-homogenous layer and 2) irreversible adsorption originating a compact layer. The adsorption layers increase the stability of passive films. In addition, they slow down the oxygen reduction causing the open circuit potential to stabilise at more cathodic potentials compared to inorganic solutions and therefore, lowering the probability of pitting corrosion at open circuit potential. Ti6Al4V alloy appears as the most stable implant material, whereas CoCrMo alloy shows the least stability. Besides,

the sandblasting treatments improve the corrosion resistance of all samples both in inorganic solutions and in serum.

Concluding, this study has shown that the interaction with biological molecules and their adsorption onto the electrode surface modify the cathodic reactions, stabilize the passive film and reduce the corrosion rate in the active state during rubbing of cp titanium, Ti6Al4V and CoCrMo alloys. Thus, the long-term stability and corrosion behaviour of metallic implant materials should be studied in serum. However, it is not yet clear which organic species are responsible for these effects.

A. Zusammenfassung

Die Stabilität und das Korrosionsverhalten metallischer Implantate sind hauptsächlich in anorganischen Lösungen, die die Körperflüssigkeiten simulieren, studiert worden. Die vorliegende Arbeit stellt eine systematische Untersuchung über die Hauptstreitpunkte dar, die die Verwendung von Implantaten betrifft. Zusätzlich wurde Kalbsserum als Elektrolyt benutzt, um die Wechselwirkungen zwischen metallischen Implantaten und organischen Molekülen zu erforschen.

Die Arbeit besteht aus drei Hauptteilen. Zuerst wird die Kinetik der elektrochemischen Reaktionen studiert, die wichtig für Korrosionsprozesse sind, wie die Wasserstoffabscheidungsreaktion und die Sauerstoffreduktion auf Platin und passivem Titan. Zweitens wird die Reibungskorrosion durch das Bestimmen von Ruhepotentialen bevor, während und nach der Zerstörung des Passivfilmes untersucht. Die in dem aktiven Zustand von Titan, Ti6Al4V und CoCrMo Legierungen auftretenden elektrochemischen Reaktionen werden studiert. Zusätzlich werden die Materialien nach ihren Korrosion- und Repassivierungsgeschwindigkeiten eingeordnet. Schliesslich werden Impedanzmessungen an mechanisch polierten und sandgestrahlten Titan, Ti6Al4V, Ti6Al7Nb und CoCrMo Legierungen durchgeführt, um sowohl die Passivfilmstabilität als auch die Wechselwirkung zwischen organischen Molekülen und Implantatoberflächen zu untersuchen.

Kathodischen Polarizationskurven und zyklische Voltammetrie haben gezeigt, dass die im Serum enthaltenen organische und anorganischen Moleküle, wie Proteinen, Glukose, Phosphate, Karbonate, Calcium usw., mit metallischen oder oxydbedeckten Oberflächen durch Substitutionsreaktionen und/oder die Bildung von Komplexverbindungen reagieren. Diese Reaktionen verursachen das Verschwinden der kennzeichnenden Stromwellen, die das Deckschichtdiagramm von Platin in anorganischen Lösungen charakterisiert, was die Vergiftung von den aktiven Adsorptionstellen auf der Elektrodenoberfläche andeutet.

Kalbsserum zeigt eine begrenzte Pufferkapazität. Ausserdem beeinflusst es das elektrochemische Verhalten von passivem Titan, weil die Austauschstromdichte von der

Wasserstoffabscheidungsreaktion keine pH-Abhängigkeit zeigt, was die Passivfilmbedeckung durch organische Moleküle beweist. Zusätzlich behindert die Adsorptionsschicht organischer Moleküle die Sauerstoffreduktion auf cp (commercial pure) Titan, Titan-Legierungen und CoCrMo.

Das Korrosionsverhalten metallischer Implantate, die sich im aktiven Zustand befinden (während des Reibungsverfahrens), wurde in anorganischen Lösungen und im Serum studiert. Das Ruhepotential von cp Titan ist ähnlich jenem von Ti6Al4V; jedoch ist die Korrosionsgeschwindigkeit im Serum niedriger als jene die in anorganischen Pufferlösungen beobachtet wird. Die gleichzeitige Abnahme der Austauschstromdichte der kathodischen und anodischen Teilreaktionen, was tatsächlich beobachtet wird, wenn man Serum zu Schwefelsäure- oder Natriumhydroxidlösungen hinzufügt, verursacht die im Serum beobachteten unveränderten Werte des Potentials und die niedrigeren Korrosionsgeschwindigkeiten.

Wenn das Reiben der Elektrodenoberflächen aufhört, wächst eine neue Passivschicht. Der Repassivierungsprozess hängt sowohl von der Proben- und Elektrolytzusammensetzung wie auch vom Vorhandensein von Sauerstoff und Wasserstoff.

Die Repassivierungsgeschwindigkeit von Titan ist höher als jene von Ti6Al4V in anorganischen Pufferlösungen, aber im Serum sind die Repassivierungsgeschwindigkeiten ähnlich. CoCrMo repassiviert schneller als Titan und Ti6Al4V bei neutralem pH im Serum Dank der Koordinierungsreaktionen von Kobaltionen, die die Kopräzipitation von Kobaltoxid verhindern.

Zeitabhängige Potential- und Impedanzmessungen beweisen, daß bei keiner der Proben, die eine Woche dem Kalbsserum ausgesetzt wurden, eine chemische Zerstörung des Passivfilms auftritt. Es wurde festgestellt, dass die Implantate im Serum von organischen Molekülen bedeckt werden, wodurch die Sauerstoff Reduktion behindert wird.

Das Adsorptionsverfahren organischer Moleküle auf mechanisch polierten Proben besteht aus zwei Schritten: 1) Reversible Adsorption, die zur Bildung einer inhomogenen Schicht führt; und 2) Irreversible Adsorption, die zur Bildung einer kompakten

Adsorptionsschicht führt. Der erste Schritt findet statt, bis der Passivfilm auf der Elektrodenoberfläche stationäre Bedingungen erreicht.

Die Adsorptionsschicht organischer Moleküle erhöht die Stabilität der Passivfilme. Zusätzlich behindert sie die Sauerstoffreduktion und stabilisiert das Elektrodenpotential an kathodischeren Werten, daher wird die Wahrscheinlichkeit von Lochfrasskorrosion erniedrigt.

Auf sandgestrahlten Proben ist nur der zweite Schritt erkennbar, aufgrund der Tatsache das, wenn sie in den Elektrolyt eingetaucht werden, sie von einem stabilen Passivfilm bedeckt sind, dessen inneren Struktur nur sehr schwach geändert wird. Im Vergleich zu mechanisch polierten Proben sorgen sandgestrahlte Oberflächen für eine größere Oxidfilmstabilität in anorganischen Lösungen und Kalbserum.

Abschliessend hat diese Arbeit gezeigt, dass die Wechselwirkungen zwischen den Oberflächen metallischer Implantate und organischen Molekülen die kathodischen Reaktionen beeinflussen, die Passivfilme stabilisieren und die Korrosionsgeschwindigkeiten im aktiven Zustand verkleinern. Folglich sollte die Stabilität und das Korrosionsverhalten metallischer Implantate im Serum studiert werden. Jedoch müssen die spezifischen Moleküle, die für diese Effekte verantwortlich sind, erforscht werden.