



Elżbieta Krasicka-Cydzik, Izabela Głazowska

Wydział Mechaniczny, Uniwersytet Zielonogórski, Zielona Góra

Elektrochemiczna metoda formowania bioaktywnych warstw na tytanie i jego stopach

Electrochemical method of forming bioactive layers on titanium and its alloys

Słowa kluczowe: *tytan, stopy tytanu, anodowanie, SBF, badania impedancyjne, bioaktywność*

Key words: *titanium, titanium alloys, anodising, SBF, electrochemical impedance spectroscopy, bioactivity*

STRESZCZENIE

Wprowadzenie. *Rozwój metod leczenia schorzeń kręgosłupa wymaga lepszych materiałów i technologii wykończenia ich powierzchni [1-10]. W pracy przedstawiono metodę pokrywania tytanu bioaktywną, cienką warstwą tlenkową wzbogaconą w fosforany [11]. Pasywne warstwy formowane w roztworach H_3PO_4 na stopach tytanu są bardzo pożądane w zastosowaniach biomedycznych, gdyż pobudzają wrastanie kości. W pracy przedstawiono wpływ anodowego utleniania tytanu i jego stopów w roztworze H_3PO_4 na strukturę i morfologię warstwy apatytu formowanego w roztworze Ringera na implantowych stopach tytanu in vitro.*

Badania. *Bogate w fosforany warstwy tlenkowe na tytanie i jego stopach TiAl6V4 oraz TiAl6Nb7 wytwarzano metodą elektrochemiczną [11]. Właściwości warstw charakteryzowano przy użyciu mikroskopii elektronowej (mikroskop skaningowy typu JSM 5600 (15kV)) oraz spektroskopii impedancyjnej (Atlas 9831 Electrochemical Interface). Metodę impedancyjną zastosowano do badań in vitro zachowania materiału podczas przechowywania przez 9 dni w roztworze Ringera.*

Wyniki i wnioski. *Wydzielanie apatytu potwierdza bioaktywność cienkich warstw wytworzonych metodą anodowania materiałów tytanowych w 2M H_3PO_4 . Bioaktywny charakter warstw wynika z dopasowania płaszczyzn krystalograficznych rutylu i hydroksyapatytu. Zróżnicowana charakterystyka strukturalna i morfologiczna uzyskanych powłok hydroksyapatytu uzależniona jest od rodzaju materiału. W odróżnieniu od tytanu i stopu TiAl6Nb7, liczniejsze wydzielania fosforanów w warstwie tlenkowej na stopie TiAl6V4 działają indukująco na proces wydzielania większej ilości hydroksyapatytu.*

ABSTRACT

Introduction. In the development of orthopedic and spinal surgery there is an increasing demand for still better materials and surface finishing methods [1-10]. In the paper, the electrochemical method [11] of forming thin and bioactive oxide layer, enriched with phosphates is described. Passive layers formed in H_3PO_4 solutions are desirable in biomedical applications due to their ability to induce the ingrowth of bone. In the paper the influence of anodic treatment in H_3PO_4 solution on the structure and morphology of non-stoichiometric hydroxyapatite coating deposited on anodised implant titanium alloys immersed in Ringer's solution in vitro is described.

Materials and methods. To form phosphates enriched, thin oxide layers on titanium and its alloys TiAl6V4 and TiAl6Nb7 the electrochemical method was used [11]. The properties of formed layers were examined by scanning microscopy (JSM 5600, 15kV) with EDS facilities and by electrochemical impedance spectroscopy (ATLAS 9831 Electrochemical Interface). Impedance method was also used to characterize in vitro changes in the surface layer of samples immersed for 9 days into Ringer's solution.

Results and conclusions. Deposition of hydroxyapatite confirmed the bioactivity of electrochemically formed thin oxide layers on titanium and its alloys in 2 M H_3PO_4 solution. The bioactivity might come from matching the crystal planes in rutile and phosphate octaedra in hydroxyapatite. Observed structural and morphological differences between the obtained coatings on titanium and its alloys depend on the type of material. Contrary to titanium and the TiAl6Nb7 alloy, more inclusions of phosphates in surface layer on the TiAl6V4 alloy induce more deposits of hydroxyapatite on the surface of the latter.

WSTĘP

Naturalna i niejednorodna warstwa na tytanie i jego stopach nie spełnia należycie funkcji ochronnych w warunkach eksploatacji w środowisku biologicznym, dlatego poddaje się je zabiegom uszlachetniania powierzchni. Obejmują one jeden lub kilka procesów obróbki powierzchniowej, zależnie od warunków eksploatacji implantów: polerowanie, pasywację, anodowanie, azotowanie, pokrywanie powłokami diamentopodobnymi oraz hydroksyapatytowymi. Anodowanie jest procesem wytwarzania warstw pasywnych, najczęściej tlenkowych, na powierzchni metalu i stopów, w roztworach wodnych elektrolitów, przy oddziaływaniu pola elektrycznego. Metody anodowania, charakteryzujące się szerokim zakresem parametrów polaryzacji, różnorodnością elektrolitów oraz sposobów przygotowania powierzchni metalu, dają w efekcie warstwy różniące się grubością, budową krystaliczną, stechiometrią, właściwościami dielektrycznymi i mechanicznymi [1].

We wczesnych okresach implantowania tworzywa tytanowe pokryte warstwami tlenku i hydroksyapatytu wywołują wrastanie kości [2,3]. Większa ilość wydzielonej tkanki kostnej, a także lepszy kontakt kości z tytanem anodowanym niż elektropolerowanym [4-6] potwierdzają prawidłowy kierunek doskonalenia warstwy wierzchniej tych materiałów. Natomiast w okresie implantowania dłuższym niż 10 lat, stwierdza się przypadki obłuzowania elementów tytanowych [7], rozpuszczania hydroksyapatytu [8], resorpcję i demineralizację tkanki kostnej w obecności jonów tytanowych oraz występowanie pomiędzy implantem tytanowym, a kością warstwy hydrożelu [9,10]. Wobec tych negatywnych zjawisk wzrosło zainteresowanie badaczy anodowaniem. Udoskonalone metody wytwarzania dwutlenku tytanu TiO_2 oraz poszukiwanie nowych sposobów pokrywania tytanu

i jego stopów warstwami tlenkowymi stały się niezwykle istotnym obszarem badań [1].

MATERIAŁ I METODY

Cienkie warstwy anodowe formowano na prętach z tytanu (α) i stopów tytanu TiAl6Nb7 i TiAl6V4 ($\alpha+\beta$) [12÷14] o średnicy 6 mm i długości 20 mm, poddanych wcześniej szlifowaniu (papier ścierny 600), odfuszczeniu w acetonie i płukaniu w wodzie destylowanej. Po zanurzeniu w 2M H_3PO_4 próbki polaryzowano przy potencjale $-0,8V$ względem nasyconej elektrody kalomelowej przez 900s, a następnie anodowano galwanostatycznie przy gęstości prądowej $0,5 Am^{-2}$ przez kolejne 900s. Analizę impedancyjną (EIS) prowadzono po 1h oraz po 2 i 9 dniach przechowywania próbek w roztworze Ringera, w temperaturze pokojowej. W pomiarach impedancyjnych stosowano impuls zmienny 10mV o częstotliwości od $10^5 Hz$ do 0,18Hz, nakładany na potencjał korozyjny E_{kor} (NEK). Wszystkie testy elektrochemiczne powtarzano trzy razy. Badania mikroskopowe (SEM) warstw powierzchniowych próbek po 9 dniach w roztworze Ringera wykonywano przy użyciu mikroskopu skaningowego typu JSM 5600 (15kV), z przystawką EDS [15].

WYNIKI I DYSKUSJA

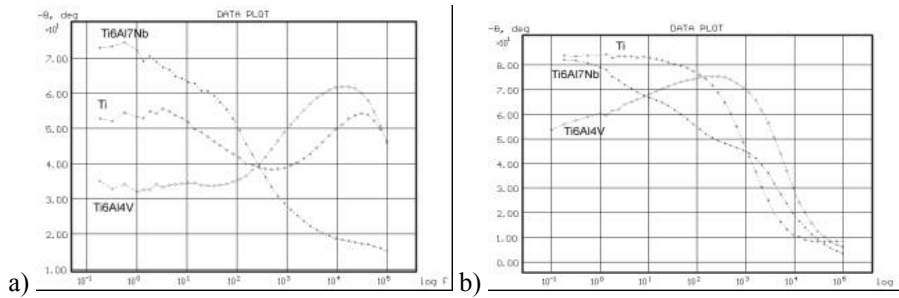
Diagramy Bode'a pokazują zróżnicowanie struktury warstw na badanych materiałach obserwowane zarówno bezpośrednio po anodowaniu (rys.1a), jak po 9 dniach zanurzenia w roztworze Ringera (rys. 1b). W wyniku przechowywania rośnie także oporność warstw na tytanie i Ti6Al4V (wielkość rzędnych w zakresie

wysokich częstotliwości). Ponadto, jak wynika z rys. 1, bezpośrednio po anodowaniu strukturę warstw charakteryzują wykresy kątowe Bode'a z jednym przebiegiem (jedną stałą czasową), natomiast po 9 dniach obserwowane są bardziej złożone krzywe z dwiema stałymi czasowymi. Początkowo, diagramy Bode dla próbek Ti i stopu Ti6Al7Nb (rys.1a), wskazują kąty fazowe $-\theta$ wyższe niż -80° , natomiast dla próbek stopu Ti6Al4V kąt fazowy -50° , co w tym ostatnim przypadku świadczy o prawdopodobnej zawartości jonowych składników wbudowanych do tlenku. Wszystkie zaobserwowane cechy, odpowiadające dwu-warstwie tlenkowej: porowatej na powierzchni i szczelnej wewnętrznej, potwierdzają powstawanie dodatkowej warstwy ponad warstwą tlenkową [16].

Badania SEM i EDS (rys. 2, 3, 4) ujawniły, że poddane polaryzacji anodowej, powierzchnie tytanu i jego stopów, po 9 dniach przechowywania w roztworze Ringera pokrywa warstwa białych kulistych wydzielań Ca-O-P (rys. 2C) o średnicy od 100 do 500nm. Przy różnych powiększeniach (100x, 10000x) jest widoczne, że wydzielenia Ca-O-P są szczególnie liczne na stopie TiAl6V4.

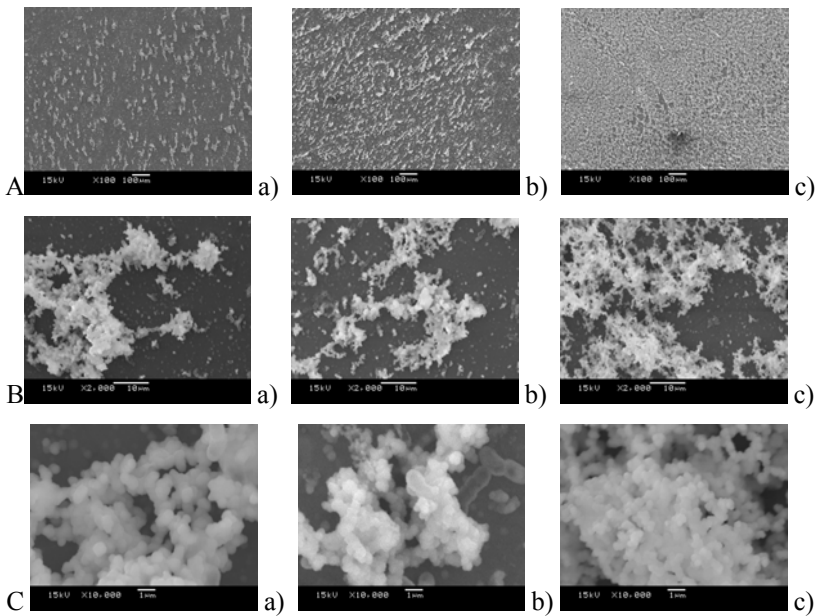
Uformowana warstwa wskazuje na wydzielanie hydroksyapatytu na tlenkach pokrywających powierzchnię metalu (rys. 3, 4). W widmach energetycznych z wybranych obszarów dla tytanu i jego stopów występują oprócz pierwiastków stopowych takie, jak: Ca, O, P.

Pasywne warstewki na stopach tytanu składają się głównie z amorficznego dwutlenku tytanu, lecz gdy formowane są w roztworach kwasu fosforowego, wykazują silną adsorpcję anionów fosforanowych.



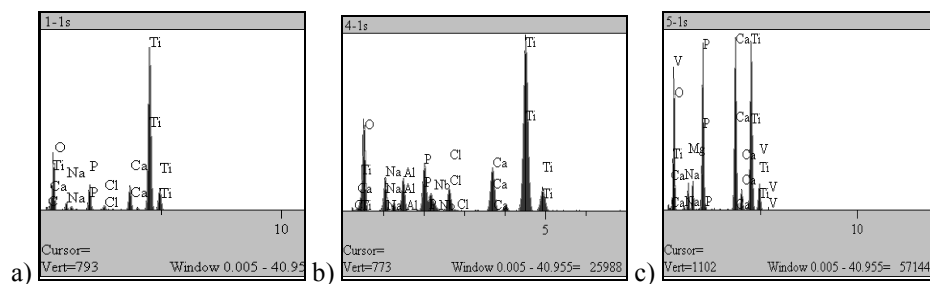
Rys.1. Przykłady diagramów Bode'a dla próbek Ti i jego implantowych stopów, anodowanych w H_3PO_4 , rejestrowane podczas zanurzenia w czasie 1h i 9 dni (216h) w roztworze Ringera, 298K

Fig. 1. Examples of Bode spectra for anodised in H_3PO_4 samples of Ti and its implant alloys recorded during immersion for 1 h and 9 days (216h) in Ringer's solution at 298K



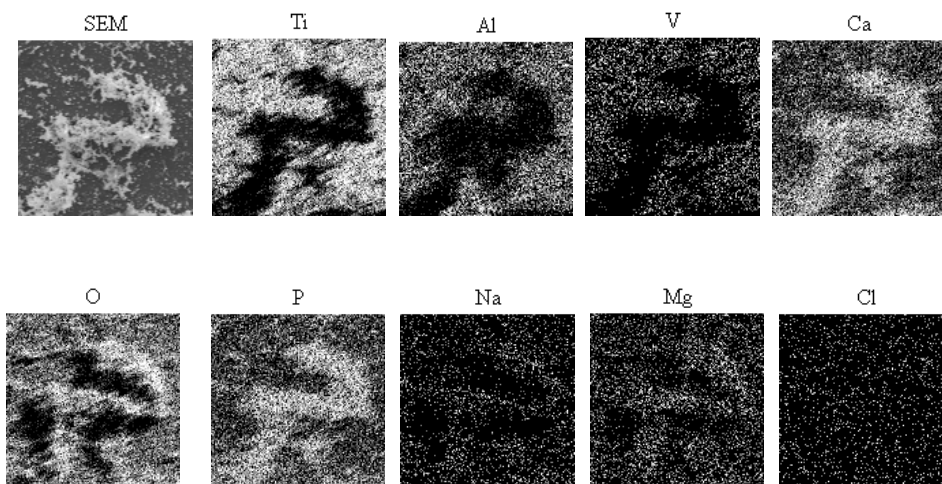
Rys.2. Mikrofotografie SEM warstw powierzchniowych na anodowanych w 2M roztworze H_3PO_4 próbkach Ti (a), Ti6Al7Nb (b) i Ti6Al4V (c) po 9 dniach (216h) zanurzenia w roztworze Ringera, 298 K, A x100, B x2000, C x10000

Fig. 2. SEM micrographs of surface layers on anodised samples of Ti (a), Ti6Al7Nb (b) and Ti6Al4V (c) after 9 days (216h) immersion in Ringer's solution at 298 K, A x100, B x2000, C x10000



Rys.3. Spektrum energetyczne pierwiastków w wybranym mikroobszarze próbek, a) tytan b) TiAl6Nb7 c) TiAl6V4 (pow. x100)

Fig.3. Energy spectra of elements in the selected micro-areas of samples a) Titanium b) TiAl6Nb7 c) TiAl6V4 (x100)



Rys.4. Rozmieszczenie pierwiastków na powierzchni stopu TiAl6V4 anodowanego w 2M H₃PO₄ po 9 dniach (216h) zanurzenia w roztworze Ringera, 298K (pow.x2000)

Fig.3. Distribution of elements on the surface of alloy TiAl6V4 anodised in 2M H₃PO₄ and soaked in Ringer's solution for 9 days (216h) at 298 K (x2000)

W ten sposób, anodowanie w kwasie fosforowym pozwala na wbudowanie biologicznie ważnych jonów fosforanowych do warstwy tlenku tytanu. Anodowe utlenianie stopów tytanu w kwasie fosforowym wytwarza na ich powierzchniach anataz i/lub rutyl wzbogacone fosforanami, które są zdolne

do tworzenia apatytu [15, 16], które stają się bioaktywne. Wcześniejsze badania [17-20] wykazały, że bioaktywność tlenków tytanu pochodzi z ujemnego ładunku składników warstwy powierzchniowej formowanej w SBF. Powoduje on adsorpcję jonów wapnia, a te z kolei, jonów fosforanowych PO₄

z roztworu. Inni autorzy [21] twierdzą, że dla aktywności biologicznej materiału konieczna jest odpowiednia grubość tlenku tytanu uzyskiwana w warunkach wyładowania iskrowego, obróbki cieplnej, alkalicznej, lub elektrochemicznej w roztworze przesyconym SBF [22]. Na podstawie analizy TF-XRD [21] stwierdza się, że do budowy apatytu na powierzchni tytanu konieczna jest trójwymiarowa mikroporowata struktura tlenku tytanu TiO_2 oraz dopasowanie płaszczyzn krystalograficznych (101) rutyłu i (0004) hydroksyapatytu, wyrażone podobieństwem parametrów rozmieszczenia atomów tlenu w płaszczyźnie (101) do parametrów rozmieszczenia grup OH^- w płaszczyźnie (0004).

Na podstawie wyników tej pracy stwierdza się, że zdolność formowania apatytu na tytanie utlenianym anodowo w roztworach H_3PO_4 , a więc na warstwie TiO_2 zawierającej wydzielenia trudno rozpuszczalnego fosforanu $Ti(HPO_4)_2 \times nH_2O$ [1], może wynikać z dopasowania tetraedrów fosforanowych wbudowanych do warstwy tlenkowej do tetraedrów fosforanowych w sieci krystalograficznej hydroksyapatytu. Podobieństwo strukturalne i chemiczne tytanu i stopu $TiAl6Nb7$ tłumaczy podobne zachowanie i charakterystykę warstw powierzchniowych na obu materiałach. W przypadku stopu $TiAl6V4$ większa ilość wydzielonych fosforanów działa indukująco na proces wydzielenia hydroksyapatytu.

WNIOSKI

Nowa elektrochemiczna metoda formowania warstw anodowych na tytanie i jego implantowych stopach w 2M roztworze H_3PO_4 pozwala na uzyskanie

cienkiej warstwy tlenkowej bogatej w fosforany, wykazującej wysoką bioaktywność, czyli zdolność do szybkiego pokrywania się warstwą hydroksyapatytu w roztworach SBF.

Piśmiennictwo

- [1] E.Krasicka-Cydzik. Formowanie cienkich warstw anodowych na tytanie i jego implantowych stopach w środowisku kwasu fosforowego. Monografia. UZ, Zielona Góra 2003.
- [2] M.L.Rubo de Rezende, C.B.Johansson. *J.Mat.Sci.,Mat.inMed.*,4(1993)233.
- [3] H.Hayashi. *J.Biomed.Materials Research*, 25(1991)515.
- [4] A.Larsson, P.Thomsen, B.-O.Aronson, M.Rodahl i in. *Biomaterials* 17(1996)605.
- [5] P.F. Doorn. *Clinic.Orthopaedics and Related Research*, 329S (1995)S187.
- [6] R.Hazan. *Biomaterials* 14, 8(1993)570.
- [7] C.Wimmer, H.Gluch R.Jesenko, *Mat.EUROSPINE'96*, Zurich, 1996.
- [8] S.R.Leadley. *Biomaterials*, 18(1997)311.
- [9] C.E.M.Berger, B.R.Horrocks, H.K.Datta. *Electrochim.Acta*,44(1999)2677.
- [10] P.A.Netti, J.C.Shelton, P.A.Revell i inni. *Biomaterials* 14(1993)1098.
- [11] E.Krasicka-Cydzik. Zgłoszenie patentowe P367556, Uniwersytet Zielonogórski, 2004.
- [12] ISO 5832-2. *Implants for surgery- Metallic materials. Part 2. Unalloyed titanium.*
- [13] ISO 5832-3. *Implants for surgery: Wrought titanium-6 aluminium- 4 vanadium alloy.*
- [14] ISO 5832-11. *Implants for surgery: Wrought titanium 6-aluminium 7-niobium alloy.*
- [15] E. Krasicka-Cydzik, I. Głazowska, M. Michalski. *Inż. Biomat.* 38-43 (2004)57-59.

- [16] K. Azumi, N. Yasui, M. Seo, Corrosion Sci., 42 (2000) 885-896.
- [17] Yang BC, Weng J, Li XD, Zhang XD. J Biomed Mater Res 1999;47:213-9.
- [18] Takadama H., Kim HM, Kokubo T, Nakamura T. J Biomed Mater Res 2001;55:185-93.
- [19] P.J.Li, C. Ohtsuki, T. Kokubo, K. Nakanishi, N.Soga, K.J.d eGroot. J.Biomed Mater Res 1994; 28:7.
- [20] Takadama H, Kim HM, Kokubo T, Nakamura T. J Biomed Mater Res. 2001;57:441-8.
- [21] Yang B, Uchida M, Kim H-M, Zhang X, Kokubo T. Biomaterials 25 (2004) 1003-1010.
- [22] Qiyi Zhang, Yang Leng Biomaterials 26 (2005) 3853-3859.