

WŁAŚCIWOŚCI STOPU Ti-6Al-4V PO MODYFIKACJI POWIERZCHNI

GRZEGORZ ADAMEK*, JAROSŁAW JAKUBOWICZ

POLITECHNIKA POZNAŃSKA,
INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,
PL. M. SKŁODOWSKIEJ-CURIE 5, 60-965 POZNAŃ, POLSKA
* E-MAIL: GRZEGORZ.ADAMEK@PUT.POZNAŃ.PL

Streszczenie

W pracy badano właściwości porowatego stopu Ti-6Al-4V istotne z punktu widzenia zastosowań na implanty tkanek twardych. Stop wytworzono za pomocą procesu mechanicznej syntezy, prasowania i spiekania. Modyfikację powierzchni prowadzono dwuetapowo: pierwszym było elektrochemiczne trawienie w 1M H₃PO₄ + 2% HF w 10 V przez 30 min, a drugim osadzanie ceramiki fosforanowo wapniowej (Ca-P) z wodnego roztworu 0,042M Ca(NO₃)₂ + 0,025M (NH₄)₂HPO₄ + 0,1M HCl. Jony wapnia i fosforanowe osadzają się w głębi porów, co polepsza wytrzymałość połączenia ceramicznej powłoki z metalicznym podłożem. Wytrzymałość była o ponad 50% większa dla porowatego stopu niż dla litego odpowiednika. Odporność korozyjną badano w roztworze Hanka symulującym środowisko płynów ustrojowych (SBF). Po osadzeniu powłoki Ca-P zaobserwowano niewielką poprawę gęstości prądu korozyjnego w stosunku do próbki polerowanej. Zbadano również biogodność stopu po modyfikacji powierzchni w testach in vitro. Powierzchnia po elektrochemicznej modyfikacji wykazuje dobrą biogodność, a powłoka Ca-P wspomaga wzrost i proliferację osteoblastów.

Ze względu na porowatość, stosunkowo dobrą wytrzymałość połączenia i biokompatybilność powierzchni stop Ti-6Al-4V po elektrochemicznej modyfikacji wydaje się być dobrym materiałem na implanty tkanek twardych.

Słowa kluczowe: Ti-6Al-4V, odporność korozyjna, wytrzymałość połączenia metal/ceramika, biogodność

[Inżynieria Biomateriałów 120 (2013) 35-40]

Wprowadzenie

Stopy tytanu ze względu na swoje bardzo dobre właściwości fizykochemiczne i mechaniczne są jednymi z najczęściej wykorzystywanych materiałów na implanty. Stop Ti-6Al-4V był pierwszym stopem tytanu wykorzystywanym w medycynie. Posiada on dobre właściwości mechaniczne [1-3]. Jego największą wadą jest skład chemiczny. Zarówno wanad jak i glin są pierwiastkami uznanymi za cytotoksyczne, a jako produkty korozji biologicznej mogą powodować choroby takie jak otępienie starcze [4]. Mimo to stop Ti-6Al-4V jest w dalszym ciągu popularny. Polepszenia właściwości takich jak odporność korozyjna czy biogodność można dokonać za pomocą modyfikacji powierzchni. Powierzchnia rozwinięta (porowata) korzystnie wpływa na proces osteointegracji, co z kolei skutkuje szybszym narastaniem tkanki i silniejszym wiązaniem implantu z kością. Ponadto, aby zwiększyć biogodność materiału na implanty na powierzchnię można nanieść powłokę fosforanowo-wapniową (Ca-P) [5].

PROPERTIES OF THE BIOFUNCTIONALIZED SURFACE OF Ti-6Al-4V ALLOY

GRZEGORZ ADAMEK*, JAROSŁAW JAKUBOWICZ

POZNAŃ UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING,
M. SKŁODOWSKA-CURIE 5 SQ., 60-965 POZNAŃ, POLAND
* E-MAIL: GRZEGORZ.ADAMEK@PUT.POZNAŃ.PL

Abstract

Properties of a porous Ti-6Al-4V alloy, important in hard tissue implants applications, were investigated. The alloy was prepared by mechanical alloying followed by pressing, sintering and subsequent anodic electrochemical etching in 1M H₃PO₄ + 2% HF electrolyte at 10 V for 30 min and bioactive ceramic Ca-P layer deposition, using a mixture of 0.042M Ca(NO₃)₂ + 0.025M (NH₄)₂HPO₄ + 0.1M HCl dissolved in distilled water. The Ca²⁺ and PO₄³⁻ ions penetrate the pores preferentially inside, which results in improved bonding of the bioceramic layer to the metallic substrate. The bond strength obtained by a tensile test shows more than 50% higher strength to the porous Ti-6Al-4V substrate than to the bulk material. The corrosion resistance of the alloys was investigated in Hank's Balanced Salt Solution (HBSS) which is simulated body fluid (SBF). We observed slight improvement in corrosion current density after etching and additional Ca-P deposition compared to mechanically polished samples. The biocompatibility of the Ti-6Al-4V alloy with a porous Ca-P layer was investigated. We showed that the rough, electrochemically biofunctionalized surface supported osteoblast cell growth and proliferation.

Due to rough morphology, relatively strong bonding to the metallic substrate and in vitro biocompatibility the electrochemically modified surface of the ultrafine grained Ti-6Al-4V is promising for hard tissue implant applications.

Keywords: Ti-6Al-4V, corrosion resistance, metallic/ceramic bond strength, biocompatibility

[Engineering of Biomaterials 120 (2013) 35-40]

Introduction

Ti-based materials are most commonly used for implants fabrication, because of their excellent physicochemical and mechanical properties. The Ti-6Al-4V was one from the firstly used Ti-based alloys for biomedical applications. This alloy shows good mechanical and chemical properties, respective for implant applications [1-3]. Unfortunately, V and Al elements exhibit high cytotoxicity and as biological corrosion products may induce senile dementia [4]. Nevertheless Ti-6Al-4V is still one of the most popular metallic implant materials. Improvement in corrosion resistance and biocompatibility of this alloy can be made by surface modification techniques. It is known that a rough surface is attractive for the osseointegration process, which results in fast tissue growth and strong bone bonding with the implant. Moreover, to improve the bioactivity of the alloy for hard tissue implants applications, a bioactive layer of a calcium-phosphate ceramic (Ca-P) is required on its surface [5].

Porowatość na powierzchni biomateriałów można uzyskać różnymi metodami: obróbką strumieniowo-ścierną, metodami wytwarzania porowatości objętościowej w materiale (co zapewnia jednoczesną porowatość na powierzchni) lub elektrochemicznym trawieniem [3,6].

Powłoki fosforanowo-wapniowe, w tym hydroksyapatytowe, mogą być osadzone metodą mineralizacji w płynach symulujących środowisko tkanek, zol-żel, natryskiwania termicznego, biomimetycznego lub elektrochemicznego [7-9]. Wytrzymałość połączenia powłok Ca-P-metaliczne podłoże jest stosunkowo słaba. Może być jednak podwyższona poprzez osadzenie powłok na porowate podłoże. Pory stanowią punkty kotwiczenia dla powłoki.

Materiały i metody

Stop Ti-6Al-4V wytworzono za pomocą procesu mechanicznej syntezy, prasowania i spiekania. Porowata warstwa wierzchnia o polepszonej biogodności została wytworzona dwuetapowo: poprzez elektrochemiczne trawienie w 1 M H_3PO_4 + 2% HF w 10 V przez 30 min i osadzenie powłoki Ca-P w -1,5 V przez 1 h w wodnym roztworze 0,04 M $Ca(NO_3)_2$ + 0,025 M $(NH_4)_2HPO_4$ + 0,1 M HCl. Zarówno proces wytwarzania stopu, jak i obróbka powierzchniowa są opisane w poprzedniej publikacji [6].

Przekrój poprzeczny próbki po trawieniu wykonano poprzez przecięcie na pile diamentowej i następnie szlifowanie na papierach ściernych (gradacja 320-2000) i polerowanie na zawieszinie Al_2O_3 . Zdjęcia przekrojów posłużyły do pomiarów grubości natrawionej warstwy.

Badanie wytrzymałości połączenia Ca-P/metaliczne podłoże przeprowadzono według normy ASTM F1147-05. Próbkę z naniesioną powłoką i przeciwpróbka zostały połączone klejem na bazie żywicy epoksydowej Bison Epoxy (Bison International B.V.) i pozostawione do całkowitego związania na powietrzu przez 2 godziny. Aby zmierzyć średnią wartość wytrzymałości przygotowano 10 próbek. Jako materiał porównawczy wykorzystano stop z powierzchnią polerowaną mechanicznie (również 10 próbek). Morfologię powierzchni badano za pomocą mikroskopu SEM – napięcie przyspieszające: 15 kV.

Badania korozyjne przeprowadzono w płynie Hank (HBSS) symulującym środowisko tkanek i zawierającym: KCl 400 mg/dm³, KH_2PO_4 60 mg/dm³, NaCl 8000 mg/dm³, $NaHCO_3$ 350 mg/dm³, $NaH_2PO_4 \cdot 7H_2O$ 90 mg/dm³, glukoza 1000 mg/dm³. Badania prowadzono z wykorzystaniem potencjostatu pracującym w trybie potencjodynamicznym z szybkością skanowania 0,5 mV/s i w temperaturze 37°C w komorze korozyjnej EG&G K0047.

Testy biogodności in vitro prowadzono w warunkach statycznych. Próbki przygotowane do badań miały kształt dysków. Po sterylizacji ($T = 120^\circ C$, $t = 15$ min) zostały umieszczone osobno na 24 dołkowej płytce hodowlanej. Komórki z hodowli ludzkich osteoblastów (Normal Human Osteoblast – NHOst firmy Lonza) naniesiono na każdy z dysków w ilości po 5000 komórek na dołek w 1 ml medium hodowlanego. Hodowlę prowadzono w temperaturze $T = 37^\circ C$ w atmosferze zawierającej 5% CO_2 w inkubatorze przez 1 i 5 dni. Po tym czasie próbki zostały utrwalone 25% aldehydem glutarowym i zabarwione odczynnikiem Giemsa w czasie po 10 min. Następnie próbki zostały napyłone złotem i poddane obserwacjom na mikroskopie SEM.

The porous/rough surface of implants can be prepared by conventional sand blasting, foaming process (which also results in pore formation in the whole volume of the material), as well as electrochemical etching [3,6].

Calcium-phosphates, including hydroxyapatite, can be deposited using processes of mineralization in SBF, sputtering, sol-gel, laser deposition, thermal spraying, biomimetic or cathodic electrochemical deposition [7-9]. The adhesion of the Ca-P to the metallic surface is relatively poor and can be substantially improved by deposition on a rough surface. The pores are the anchoring points for the ceramic coating [10].

Materials and Methods

For the preparation of the Ti-6Al-4V alloy mechanical alloying was applied, followed by pressing and sintering. The porous bioactive surface was produced in two steps of electrochemical treatment: anodic oxidation in 1 M H_3PO_4 + 2% HF electrolyte at 10 V for 30 min and subsequent cathodic Ca-P layer deposition at -1.5 V for 1 h, using a solution mixture of 0.042 M $Ca(NO_3)_2$ + 0.025 M $(NH_4)_2HPO_4$ + 0.1 M HCl. Both, alloy preparation and surface modification processes, were described in details elsewhere [6].

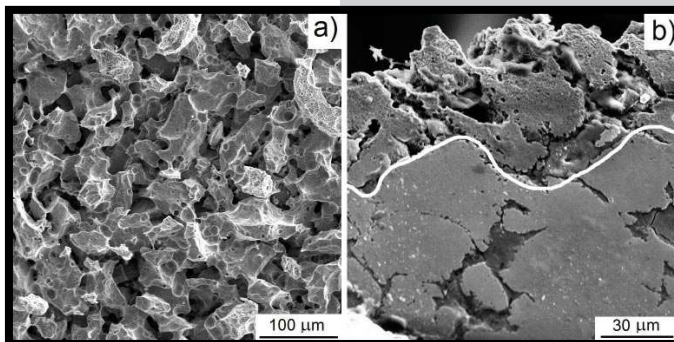
Cross-section sample preparation of samples after anodic treatment was done by cutting using a diamond saw and subsequent grinding and polishing using waterproof paper (320-2000 grit) and Al_2O_3 abrasive respectively. On the cross-section SEM images, a thickness of porous layer was measured.

The bond strength between the Ca-P coating and metallic substrate was measured using a standard bonding test (ASTM F1147-05). The coated specimen and specimen with uncoated surface were bonded using bonding glue Bison Epoxy (Bison International B.V.) based on epoxy resin, and kept stationary in air for 2 h. Ten samples were measured to obtain the average bond strength. Mechanically polished alloy was used as a reference material (also ten samples). Surface morphology after tests was investigated by scanning electron microscopy (SEM) – working potential: 15 kV.

The corrosion tests of the as-prepared materials were performed in Hank's Balanced Salt Solution (Lonza) (simulated body fluid with composition: KCl 400 mg/dm³, KH_2PO_4 60 mg/dm³, NaCl 8000 mg/dm³, $NaHCO_3$ 350 mg/dm³, $NaH_2PO_4 \cdot 7H_2O$ 90 mg/dm³, Glucose 1000 mg/dm³) using a potentiostat working in a potentiodynamic mode with a scan rate of 0.5 mV/s at 37°C. The corrosion test was run in an EG&G K0047 corrosion cell.

In vitro biocompatibility tests were performed in static conditions. For these tests the discs of Ti-6Al-4V alloy were used. The discs were sterilised by autoclaving at 120°C for 15 min and were separately located at the bottom of 24-well microplates. Normal Human Osteoblast (NHOst) cells from Lonza (CC-2538) were cultured onto each disk at a concentration of 5000 cells/well in 1 ml culture medium. The cells were cultured at 37°C in 5% CO_2 incubator for 1 and 5 days. Then the cells were fixed by 25% glutaraldehyde solution for 10 min and stained by 10% Giemsa's staining solution for 10 min. The specimens were gold sputter-coated and observed by SEM.

W pracy przedstawiono wyniki badań nad ultradrobnoziarnistym stopem Ti-6Al-4V wytworzonym za pomocą procesu mechanicznej syntezy, prasowania i spiekania. Na powierzchni stopu wytworzono warstwę porowatą za pomocą elektrochemicznego trawienia w elektrolicie na bazie kwasu fosforowego. Ultradrobnoziarnista struktura materiału ułatwiała proces trawienia, co zaowocowało szerokim przedziałem wielkości porów (od 3 nm do ok. 60 μm) [6]. Po trawieniu gęstość materiału wynosiła ok. 80% gęstości litego odpowiednika. Morfologię powierzchni po



RYS. 1. Morfologia powierzchni stopu po trawieniu elektrochemicznym - a) i przekrój poprzeczny porowatej warstwy - b) [6].

FIG. 1. Surface morphology of the alloy after electrochemical etching - a) and porous layer cross section - b); a white line shows the thickness of the etched layer [6].

trawieniu przedstawiono na RYS. 1. Na RYS. 1b przedstawiono przekrój poprzeczny natrawionej warstwy. Jej grubość wynosi ok. 45 μm . Osadzona elektrochemicznie powłoka Ca-P w -1,5 V przez 1 h jest równomierna i jednorodna z wyraźnymi pęknięciami i nierównościami na powierzchni. Pomimo pęknięć powłoka pokrywa całkowicie metaliczne podłoże. Porowatość powierzchni po osadzeniu powłoki Ca-P oszacowano na 22% [6].

Badanie wytrzymałości połączenia przeprowadzono w próbie rozciągania, a wyniki przedstawiono na RYS. 2d. Powłoka osadzona na porowatym podłożu wykazywała zdecydowanie większą przyczepność (18 MPa) niż ta osadzona na podłożu płaskim (polerowanym – 11 MPa). Porównując te wyniki z zawartymi w innych publikacjach można stwierdzić, że osiągnięto dobre rezultaty. Oh i współpracownicy osadzali hydroksyapatyt na porowatym tytanie i uzyskali wytrzymałość połączenia na poziomie 7 MPa [10]. Z kolei Chen z zespołem pokazali, że powłoki Ca-P osadzane na tytanie metodą biomimetyczną z SBF wytrzymują naprężenia rzędu 15,5 MPa [5]. Zdjęcia SEM powierzchni po zniszczeniu i schematycznie pokazany charakter mechanizmu zniszczenia przedstawiono na RYS. 2a-c i 3. Zarówno na próbce płaskiej jak i porowatej można zaobserwować dwa rodzaje zniszczenia: adhezyjne i kohezyjne. Zniszczenie adhezyjne ma miejsce gdy zerwanie następuje na granicy powłoka/metaliczne podłoże. Jeśli natomiast zniszczenie nastąpi w obszarze powłoki wówczas mamy do czynienia ze zniszczeniem kohezyjnym.

Dla próbki porowatej zniszczenie miało charakter adhezyjno-kohezyjny. Na RYS. 2a i b widać jasne obszary Ca-P. Wiązanie powłoki z podłożem w miejscach porów jest znacznie silniejsze niż na relatywnie płaskich obszarach. Pory stanowią miejsca kotwiczenia powłoki ceramicznej. Zniszczenie na próbce płaskiej (nieporowatej) miało miejsce głównie na granicy powłoka/podłoże. Wytrzymałość połączenia w tym przypadku odpowiada sile adhezji Ca-P do metalicznego podłoża (RYS. 3).

Odporność korozyjna jest jednym z najważniejszych czynników mających decydujący wpływ na zastosowanie danego materiału na implanty. Badania korozyjne przeprowadzono metodą potencjodynamiczną w płynie Hanka (HBSS) symulującym środowisko tkanek i zawierającym znaczną ilość chlorków. Wyniki zestawiono w TABELI 1 i na RYS. 4. Parametry korozyjne (potencjał i gęstość prądu korozyjnego) wyznaczono na podstawie ekstrapolacji Tafelowskiej. Wykorzystano do tego oprogramowanie CorrWare i CorrView.

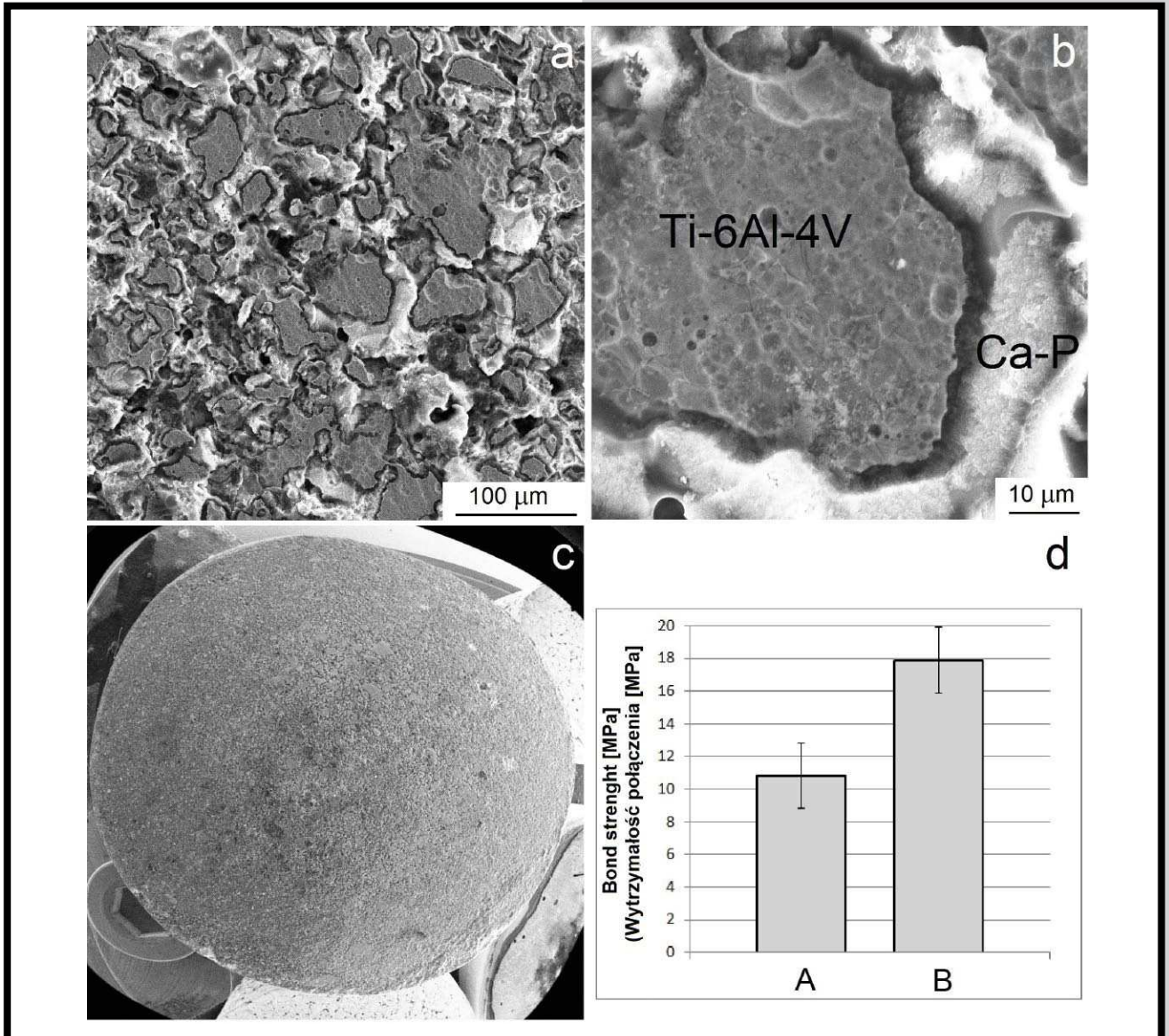
In this work, ultrafine grained Ti-6Al-4V alloy (grain size distribution: 0-200 nm – 24%, 201-400 nm – 42%, 401-600 nm – 25%, 601-800 nm – 6%, 801-1000 nm – 3%) was prepared by mechanical alloying, pressing and sintering. Roughening was done by anodic electrochemical etching in phosphoric acid solution. The ultrafine structure of the sinters improves the etching process. The etched surface is very rough with pore diameters in the range of 3 nm to 60 μm . After etching, the compacts achieved densities of about 80% of the bulk ingots. The

surface morphology of the alloy after electrochemical etching is shown in FIG. 1a. The sinter, due to a large volume of the grain boundaries was easily etched and hence this specific morphology was obtained. In FIG. 1b a cross section of the porous layer is shown. The thickness of the porous layer was about 45 μm . Depositing of Ca-P compounds at -1.5 V for 1 h led to homogenous and continuous coatings, but with some cracks inside and rugged particles, which lay on the surface. The coating was slightly cracked, but it fully covered the metallic substrate. The surface porosity after Ca-P deposition was estimated at 22% [6].

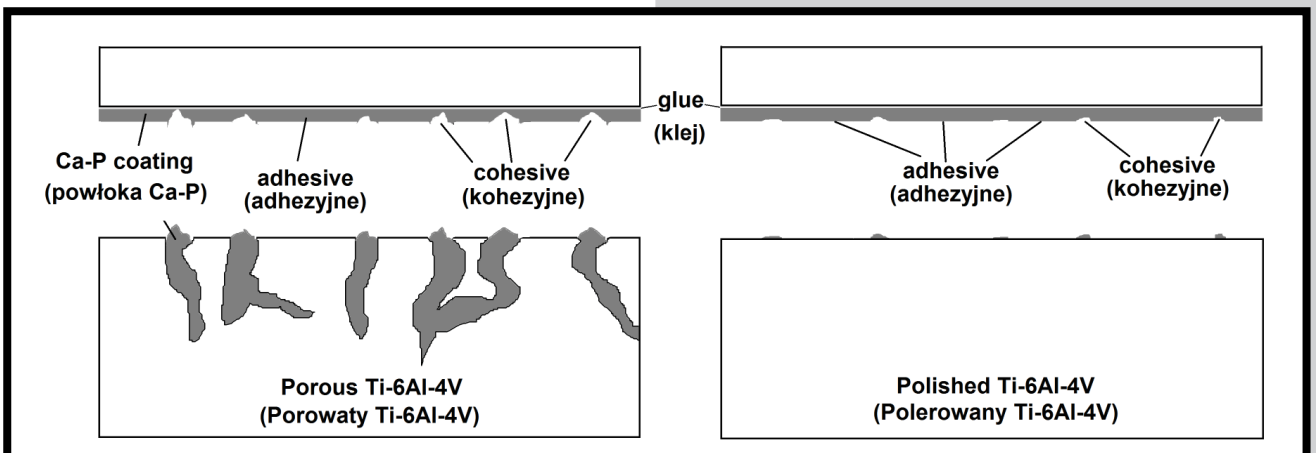
The bond strength obtained by a tensile test is shown in FIG. 2d. The Ca-P coating showed higher strength (18 MPa) to the porous Ti-6Al-4V substrate than to the bulk flat surface (11 MPa). This is a very good result compared to other authors. Oh et al. prepared HA layers on porous Ti substrates with bond strengths about 7 MPa [10], and Chen et al. showed that Ca-P coatings deposited on Ti substrates by a biomimetic method from SBF could present bond strengths of approximately 15.5 MPa [5]. SEM micrographs of failure surfaces and schematic illustrations of an interface after the test are shown in FIG. 2a, b, c and FIG. 3, respectively. On both, porous and bulk substrates two types of failure mode: adhesive and cohesive were observed. The adhesive strength of the coating is given if failure is entirely at the coating/substrate interface, and the cohesive strength of the coating is given if failure is only within the coating.

For the porous substrate the bond strength corresponded to adhesive/cohesive strength. In FIG. 2a and b there are well visible Ca-P areas. The fixation of the coating in pores is much stronger than on the relatively flat surface. The pores appeared to be the anchoring points for the ceramic coating. The failure of Ca-P on the bulk substrate occurred almost totally at the alloy/ceramic interface. The bond strength in this case corresponded mainly to adhesive strength (FIG. 3).

The corrosion resistance of the biomaterial is a very important factor, which can decide about application of the material in the aggressive human body environment. The corrosion resistance was investigated in simulated body fluid – HBSS consisting to significant amount of chloride, using a potentiodynamic method. The results are shown in FIG. 4 and in TABLE 1. The corrosion current density I_{corr} and corrosion potential E_{corr} (TABLE 1) were estimated on the base of corrosion curves by Tafel extrapolation methods using CorrWare and CorrView software.



RYS. 2. Zdjęcia SEM powierzchni po testach wytrzymałościowych: a, b – różne powiększenia, c – tryb rybie oko, d – wytrzymałość połączenia: A – próbka polerowana, B – próbka porowata.
 FIG. 2. SEM micrographs of failure surfaces: a, b – different magnification, c – fish-eye image, d – bond strength: A – polished sample, B – porous sample.



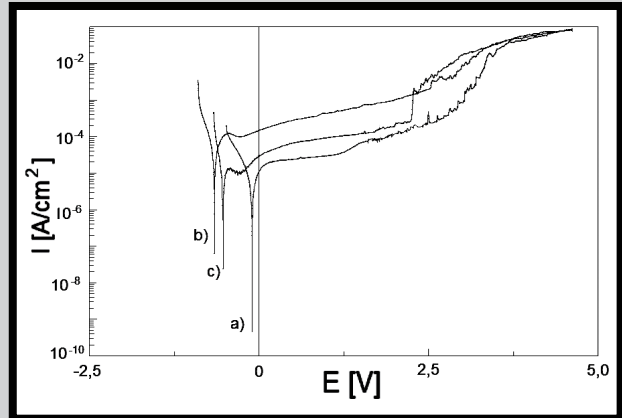
RYS. 3. Schemat granicy rozdziału po próbie rozciągania połączenia powłoka Ca-P/stop Ti-6Al-4V dla próbki porowatej i polerowanej.
 FIG. 3. Schematic illustrations of a Ca-P/Ti-6Al-4V alloy interface cross-section after tensile test for porous and polished Ti-6Al-4V.

TABELA 1. Gęstość prądu korozyjnego I_{corr} i potencjał korozyjny E_{corr} stopu Ti-6Al-4V przed i po trawieniu elektrochemicznym (1M H_3PO_4 + 2% HF; 10 V / 30 min) oraz po osadzeniu Ca-P.

TABLE 1. Corrosion current density I_{corr} and corrosion potential E_{corr} of the Ti-6Al-4V alloy before and after electrochemical etching (1M H_3PO_4 + 2% HF; 10 V / 30 min) and after additional Ca-P deposition.

Materiał Material	I_{corr} [A/cm ²]	E_{corr} [V]
Ti-6Al-4V polerowany mechanicznie Ti-6Al-4V mechanically polished	$1.86 \pm 0.63 \times 10^{-6}$	-0.10 ±0.01
Ti-6Al-4V po trawieniu Ti-6Al-4V after etching	$2.83 \pm 0.51 \times 10^{-5}$	-0.66 ±0.02
Ti-6Al-4V po osadzeniu Ca-P Ti-6Al-4V after etching + Ca-P	$9.52 \pm 0.81 \times 10^{-6}$	-0.53 ±0.01

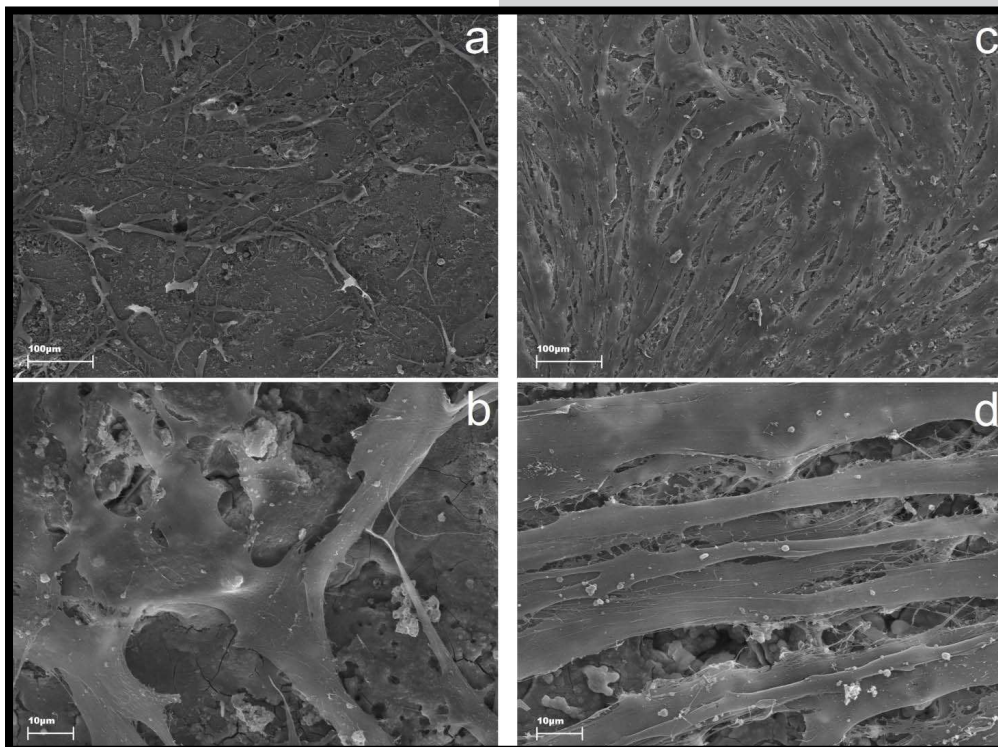
Na podstawie krzywych polaryzacji wyraźnie widać, że proces trawienia stopu Ti-6Al-4V powoduje podwyższenie gęstości prądu korozyjnego (na skutek zwiększenia porowatości) i przesunięcie potencjału w kierunku ujemnych wartości. Osadzenie ceramicznej powłoki na wcześniej natrawionej powierzchni skutkuje spadkiem gęstości prądu o jeden rząd wielkości. Ceramika Ca-P jest izolatorem, więc parametry korozyjne powinny być lepsze dla próbek z tą powłoką niż bez niej, aczkolwiek powłoka ta jest również porowata i w niektórych miejscach może nie przylegać ściśle do podłoża. W związku z tym obserwuje się jedynie niewielką poprawę parametrów korozyjnych w stosunku do próbki nieporowatej (polerowanej mechanicznie). Badania prowadzono w stosunkowo szerokim zakresie potencjałów celem zarejestrowania potencjału transpasywacji. Na wszystkich krzywych można zaobserwować szeroki zakres pasywny.



RYS. 4. Krzywe korozyjne dla stopu Ti-6Al-4V: a) polerowanego mechanicznie, b) po trawieniu, c) po osadzeniu Ca-P.

FIG. 4. The polarization corrosion curves for Ti-6Al-4V samples: a) mechanically polished, b) after etching, c) after etching and Ca-P deposition.

The polarization curves clearly show that the etching process of Ti-6Al-4V resulted in increasing corrosion current (because of increasing porosity) and shift of the corrosion potential to more negative values. The subsequent Ca-P deposition led to a decrease of the corrosion current by one order of magnitude. The Ca-P ceramic is an insulator, so the corrosion current density should be lower on samples with deposited Ca-P coating, than on the samples without Ca-P, but the layer was not ideally flat, with pits inside, resulting in corrosion deterioration. Therefore, there was only slight improvement of the corrosion current density compared to polished samples. The tests were done in relatively wide range to observe transpassivation potentials. All curves showed relatively wide passive areas.



RYS. 5. Obrazy morfologii hodowli osteoblastów po 1 dniu – a), b) i 5 dniach – c), d) na powierzchni stopu Ti-6Al-4V po trawieniu i osadzeniu Ca-P.

FIG. 5. Osteoblast culture after 1st day – a), b) and 5th day – c), d) on the surface Ti-6Al-4V after etching and additional Ca-P deposition.

Obrazy SEM morfologii ludzkich osteoblastów na stopie Ti-6Al-4V trawionego i z osadzoną powłoką Ca-P w potencjale -1,5 V po jednym i pięciu dniach hodowli pokazano na RYS. 5. Po tym czasie zaobserwowano największe różnice. Po pierwszym dniu inkubacji komórki wykazywały normalny poziom aktywności – na RYS. 5a i b widoczne są liczne filopodia, co świadczy o dobrej adhezji do powierzchni. Po pięciu dniach inkubacji można zaobserwować zwartą warstwę utworzoną z komórek pokrywającą całą badaną powierzchnię próbki (tzw. monowarstwę). Generalnie zachowanie się komórek, ich rozwój i proliferacja zależą od topografii powierzchni. Przeprowadzona elektrochemiczna obróbka stopu Ti-6Al-4V poprawia warunki dla adhezji i proliferacji osteoblastów.

Wnioski

W pracy przedstawiono właściwości ultradrobnoziarnistego stopu Ti-6Al-4V z elektrochemicznie zmodyfikowaną powierzchnią. Pierwszym etapem obróbki było elektrochemiczne trawienie, a drugim osadzenie powłoki Ca-P. Wynikiem tej obróbki jest silnie porowata warstwa wierzchnia. Modyfikacja powierzchni nieznacznie poprawia wartość gęstości prądu korozyjnego stopu. Elektrochemicznie obrobiona powierzchnia (po trawieniu i osadzeniu Ca-P) wspomaga wzrost i proliferację osteoblastów. Powierzchnia stopu po trawieniu stanowi dobre podłoże do osadzania powłok bioceramicznych. Wytrzymałość połączenia metal/ceramika jest w tym przypadku o ponad 50% większa niż dla nieporowatego odpowiednika.

Wytworzony stop ze zmodyfikowaną powierzchnią wykazuje dobre właściwości pod kątem jego zastosowań na implanty tkanek twardych.

Podziękowania

Badania prowadzone były w ramach działalności statutowej.

The SEM images of the osteoblast cells cultured on the surface of the Ti-6Al-4V discs after Ca-P deposition at -1.5 V sterilised by autoclaving after 1 and 5 days are shown in FIG. 5. Significant differences were observed in osteoblast culture on respective samples after 1 and 5 days. After the 1st day of incubation cells showed good adhesion to the surface of the studied sample in the form of filopodia (FIG. 5a, b). This indicated that the cells showed a normal level of activity. A compact cell layer was formed on the top of the samples after 5 days of incubation (FIG. 5c, d). Based on these observations, it seems that the osteoblast culture evolves in the following stages: cell colonization and multilayering. Generally, cells' attachment and proliferation depend on the surface topography and roughness. After culture for 5 days the surface of the porous Ti-6Al-4V discs was covered by a monolayer of flat, spread cells (FIG. 5c). The electrochemical biofunctionalization improved osteoblast adhesion and proliferation.

Conclusions

In this work we showed properties of porous ultrafine grained Ti-6Al-4V alloy with electrochemically modified surfaces. On the etched surface a bioactive ceramic Ca-P layer was deposited. Both, etching and layer deposition improved the porosity of the surface. A Ti-6Al-4V porous surface is a good base for Ca-P deposition by electrochemical methods. The bond strength obtained by a tensile test showed more than 50% higher strength to the porous Ti-6Al-4V substrate than to the bulk. Surface modification only slightly improved the corrosion current density and it did not cause a considerable improvement of the corrosion resistance. We showed that the rough, electrochemically biofunctionalized surface (porous with Ca-P layer) supported osteoblast cell growth and proliferation.

The prepared ultrafine grained Ti-6Al-4V alloy with modified surface showed positive properties for hard tissue engineering applications.

Acknowledgments

This work was carried out within the statutory activity of the Institute of Materials Science and Engineering, Poznan University of Technology.

Piśmiennictwo

- [1] Hsu R.W.-W., Yang Ch.-Ch., Huang Ch.-A., Chen Y.-S.: Electrochemical corrosion properties of Ti-6Al-4V implant alloy in the biological environment. *Materials Science and Engineering A* 380 (2004) 100-109.
- [2] Anselme K., Linez P., Bigerelle M., Le Maguer D., Le Maguer A., Hardouin P., Hildebrand H.F., Iost A., Leroy J.M.: The relative influence of the topography and chemistry of TiAl6V4 surfaces on osteoblastic cell behaviour. *Biomaterials* 21 (2000) 1567-1577.
- [3] Jakubowicz J., Adamek G.: Preparation and properties of mechanically alloyed and electrochemically etched porous Ti-6Al-4V. *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 1772-1775.
- [4] Lugowski S.J., Smith D.C., McHugh A.D., Van Loon J.C.: Release of metal ions from dental implant materials in vivo: Determination of Al, Co, Cr, Mo, Ni, V, and Ti in organ tissue. *Journal of Biomedical Materials Research* 25 (1991) 1443-1458.
- [5] Chen X., Li Y., D. Hodgson P.D., Wen C.: Microstructures and bond strengths of the calcium phosphate coatings formed on titanium from different simulated body fluids. *Materials Science and Engineering C* 29 (2009) 165-171.

References

- [6] Adamek G., Jakubowicz J.: Mechano-electrochemical synthesis and properties of porous nano-Ti-6Al-4V alloy with hydroxyapatite layer for biomedical applications. *Electrochemistry Communications* 12 (2010) 653-656.
- [7] Das K., Bose S., Bandyopadhyay A.: Surface modifications and cell-materials interactions with anodized Ti. *Acta Biomaterialia* 3 (2007) 573-585.
- [8] Gu Y.W., Khor K.A., Cheang P.: Bone-like apatite layer formation on hydroxyapatite prepared by spark plasma sintering (SPS). *Biomaterials* 25 (2004) 4127-4134.
- [9] Gu Y.W., Tay B.Y., Lim C.S., Yong M.S.: Biomimetic deposition of apatite coating on surface-modified NiTi alloy. *Biomaterials* 34 (2005) 6916-6923.
- [10] Oh I.-H., Nomura N., Chiba A., Murayama Y.: Microstructures and bond strengths of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on porous titanium substrates. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 16 (2005) 635-640.