

OSADZANIE ELEKTROFORETYCZNE POLIMEROWYCH POWŁOK CHITOZANU NA BIOMATERIAŁACH METALOWYCH

DAWID JUGOWIEC^{1*}, AGNIESZKA RADZISZEWSKA¹, MARCIN KOT²,
TOMASZ MOSKALEWICZ¹

AGH AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA:
AL.A.MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW

¹ WYDZIAŁ INŻYNIERII METALI I INFORMATYKI PRZEMYSŁOWEJ,

² WYDZIAŁ INŻYNIERII MECHANICZNEJ I ROBOTYKI,

*E-MAIL: JUGOWIEC@AGH.EDU.PL

Streszczenie

Powłokę chitozanu osadzono metodą elektroforezy na stopie tytanu Ti13Zr13Nb i stopie kobaltu Co28Cr5Mo. W obecnej pracy skoncentrowano się głównie na doborze parametrów osadzania elektroforetycznego w celu otrzymania jednorodnych i ciągłych powłok chitozanu na biomateriałach metalowych. Stwierdzono, że jednorodność wytworzonych powłok istotnie zależała od rodzaju zastosowanego roztworu i parametrów osadzania. Mikrostrukturę materiałów podłoży oraz powłok zbadano za pomocą mikroskopii świetlnej oraz skaningowej- i transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Zmierzono twardość i moduł Younga materiałów podłoży. Wykonano badania przyczepności powłok do podłoża stopu tytanu i stopu kobaltu.

Słowa kluczowe: powłoka chitozanu, elektroforeza, stop tytanu, stop kobaltu,

[Inżynieria Biomateriałów, 128-129, (2014), 16-19]

Wprowadzenie

Tytan i jego stopy są najczęściej stosowanymi biomateriałami metalowymi w inżynierii biomedycznej [1,2]. Przykładem jest stop Ti13Zr13Nb, którego charakteryzuje wysoka odporność na korozję elektrochemiczną, dobra biokompatybilność oraz niski moduł Younga. Takie właściwości umożliwiają zastosowanie tego materiału w protetyce kości, stawów oraz zębów [3]. Stopy kobaltu, dzięki adekwatnej biogodności, odporności na korozję oraz odpowiednich właściwości mechanicznych, są powszechnie stosowane w endoprotezoplastyce, urządzeniach stomatologicznych oraz konstrukcjach podtrzymujących zastawki serca [4,5]. Stopy kobaltu są szczególnie wykorzystywane na węzły tarcia

z uwagi na korzystniejsze, niż w przypadku stopów tytanu, właściwości tribologiczne [6]. W celu poprawy połączenia między sztywnymi implantami metalowymi oraz unaczynionej tkanki kostnej można zastosować biodegradowalne powłoki polimerowe. Jedną z metod umożliwiających wytwarzanie takich powłok jest osadzanie elektroforetyczne [7,8]. Podczas procesu elektroforezy, naładowane cząstki koloidalne przemieszczają się pod wpływem działania pola elektrycznego oraz osadzają się na przewodzącym podłożu o przeciwnym znaku [9]. Główną siłą napędową procesu jest ładunek i ruchliwość elektroforetyczna cząstek. Chitozan jest wyjątkowym polimerem, wykazującym właściwości biodegradowalne i bioaktywne, a także antybakteryjne. Dlatego jest chętnie używany w inżynierii biomedycznej do enkapsulacji leków, materiałów opatrunkowych oraz rusztowań komórkowych [10].

ELECTROPHORETIC DEPOSITION OF CHITOSAN COATINGS ON METTALIC BIOMATERIALS

DAWID JUGOWIEC^{1*}, AGNIESZKA RADZISZEWSKA¹, MARCIN KOT²,
TOMASZ MOSKALEWICZ¹

AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY:
30 A.MICKIEWICZA 30 AVE, 30-059 KRAKOW, POLAND

¹FACULTY OF METALS ENGINEERING AND INDUSTRIAL COMPUTER
SCIENCE, MECHANICAL ENGINEERING AND ROBOTICS,

*E-MAIL: JUGOWIEC@AGH.EDU.PL

Abstract

A chitosan coatings were electrophoretically deposited (EPD) on the Ti13Zr13Nb and Co28Cr5Mo alloys. The main aim of this work was to find optimal EPD parameters to obtain homogeneous and continuous coating on metallic biomaterials. It was found that the homogeneity of the as-deposited chitosan coatings on the substrate materials is highly dependent on chosen solution and EPD parameters. The microstructure of the substrate materials and coatings were investigated by light microscopy as well as scanning- and transmission electron microscopy. The hardness and Young's modulus of the alloys as well as adhesion of chitosan coatings to the substrate materials were investigated.

Keywords: chitosan coating, electrophoretic deposition, titanium alloy, cobalt alloy,

[Engineering of Biomaterials, 128-129, (2014), 16-19]

Introduction

Titanium and its alloys are the most commonly used metallic biomaterials in biomedical engineering [1, 2]. Especially, Ti13Zr13Nb alloy is highly resistant to electrochemical corrosion, exhibits good biocompatibility and low value of the Young's modulus. Such properties makes it possible to use in the bone, joint and dental prosthetics [3]. CoCrMo alloys are widely used in numerous medical applications such as total hip and knee replacements, dental devices and support structures for heart valves given their adequate biocompatibility, wear and corrosion resistance as well good mechanical properties [4,5]. They are the preferred materials for articular applications with metal-on-metal contact since the tribological properties are superior in comparison with those of titanium alloys [6]. In order to further enhance connection between rigid metallic implants and vascularized bone tissue, the biodegradable polymers coatings can be applied. One of the prospective method to deposit such coatings is electrophoretic deposition (EPD) [7,8]. In the EPD process, the charged particles of material suspended in suspension are moved to and deposited onto an oppositely charged electrode under an applied electric field [9]. The main driving force of the EPD process is charge and electrophoretic mobility of particles. Chitosan is a unique polymer, which due to its biocompatibility, biodegradability and antibacterial properties has attracted much attention for a great variety of biomedical applications such as drug encapsulation, wound dressing materials and tissue engineering scaffolds [10].

The aim of this work was to investigate the deposition by EPD of chitosan coatings on Ti13Zr13Nb and Co28Cr5Mo alloys and to perform a preliminary microstructure and selected properties characterization of the coated materials.

Celem badań niniejszej pracy było wytworzenie powłok chitozanu na biomateriałach metalowych, stopie Ti13Zr13Nb i stopie Co28Cr5Mo, oraz wstępna analiza mikrostruktury i wybranych właściwości materiałów podłoży i powłok.

Material i metody

Na podłoża do osadzania powłok zastosowano stop kobaltu Co28Cr5Mo (Ergiloy 9.9135HL) i stop tytanu zbliżony do β Ti13Zr13Nb. Próbki miały kształt krążków o średnicy 20 mm i wysokości 2 mm. Powłoki osadzano metodą elektroforezy. Do osadzania stosowano dwa różne roztwory: rozcieńczony roztwór proszku chitozanu (Sigma-Aldrich) (0,5 g/l)

w wodzie destylowanej i 1%obj. roztworze kwasu octowego oraz roztwór proszku chitozanu (0,5 g/l) w wodzie destylowanej i 1%obj. roztworze kwasu octowego i 50% obj. alkoholu etylowego. Oba roztwory przygotowano za pomocą mieszania magnetycznego w czasie 24 godziny w temperaturze pokojowej. Jako przeciwelektrodę zastosowano płytkę ze stali austenitycznej. Proces elektroforezy przeprowadzono przy stałym napięciu z zakresu 8-30 V. Czas osadzania wynosił 4 minuty, a odległość między elektrodami wynosiła 10 mm. Do wstępnego doboru parametrów osadzania stosowano płytki stali austenitycznej X2CrNiMo18-14-3.

Badania mikrostruktury materiałów podłoży i powłoki wykonano za pomocą mikroskopii świetlnej, skaningowej oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej (SEM, TEM). Identyfikację faz przeprowadzono metodą selektywnej dyfrakcji elektronów (SAED) oraz metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD). Do analizy składu chemicznego wykorzystano spektroskopię promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii (SEM-EDS). Zmierzono twardość oraz moduł Younga stopów za pomocą urządzenia Mikro-Combi-Tester, stosując obciążenie 1 N. Wykonano badania przyczepności powłok do podłoży za pomocą próby zarysowania.

Wyniki i dyskusja

Mikrostrukturę stopu Ti13Zr13Nb obserwowaną za pomocą SEM przedstawiono na RYS. 1a. Badania za pomocą TEM i XRD wykazały, że mikrostruktura stopu zbudowana była głównie z igieł fazy α' (o strukturze heksagonalnej zwartej, HZ) w ziarnach fazy β (o strukturze regularnej przestrzennie centrowanej, RPC). Sporadycznie stwierdzono występowanie również drobnych igieł fazy α'' (o strukturze rombowej, grupa przestrzenna Cmcm). Średnica ziarna wynosiła w zakresie od 20 μm do 60 μm . Szerokość igieł fazy α' mieściła się w zakresie 150 nm-280 nm. Mikroanaliza składu chemicznego wykonana za pomocą SEM-EDS wykazała następujący średni skład chemiczny stopu (w % masowych): 74,6 Ti, 13,4 Zr i 12 Nb. Twardość stopu wynosiła $3\pm 0,2$ GPa, zaś moduł Younga 89 ± 2 GPa.

Mikrostruktura kutego na gorąco stopu Co28Cr5Mo składała się z jednorodnych, zrekrytalizowanych ziaren fazy α (o strukturze regularnej ściennie centrowanej, RSC). Średnica ziaren wyznaczona na podstawie obrazów mikrostruktury SEM zawierała się w zakresie 4 μm -5 μm (RYS. 1b). Podczas badań za pomocą TEM w mikrostrukturze stopu obserwowano liczne defekty struktury w postaci błędów ułożenia i bliźniaków. Stwierdzono, że twardość stopu kobaltu wynosiła $4,9\pm 0,2$ GPa, zaś moduł Younga 235 ± 10 GPa.

Materials and methods

Titanium near - β alloy Ti13Zr13Nb and cobalt Co28Cr5Mo (Ergiloy 9.9135HL) alloy were used as substrates for electrophoretic deposition of chitosan coatings. Samples were in the shape of discs with diameter of 20 mm and height of 2 mm. Dilute solution of chitosan (Sigma-Aldrich) (0.5 g/l) in a mixture of distilled water and 1 vol.% acetic acid and dilute solution of chitosan in a mixture of distilled water and 1 vol.% acetic acid and 50 vol.% ethanol were prepared by magnetic stirring at room temperature for 24 hours and later used for EPD. The counter electrode was an austenitic steel plate. The EPD was carried out in a two-electrode cell, under constant voltage conditions in the range of 8-30 V. Deposition time was 4 minutes and the distance between electrodes in the EPD cells was 10 mm. Austenitic X2CrNiMo18-14-3 steel plates were used for preliminary selection of deposition parameters.

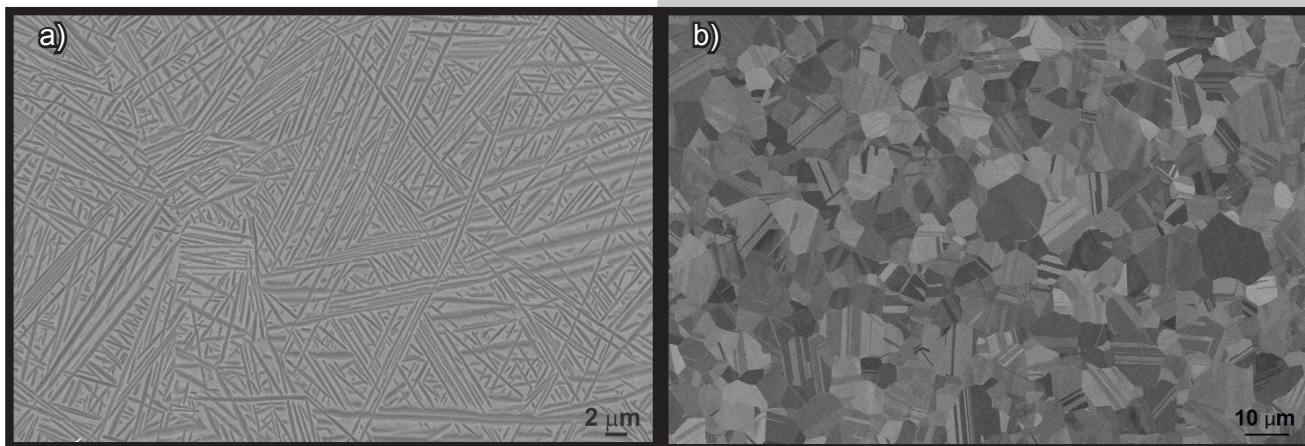
The microstructure of the metallic substrates and chitosan coatings were characterized by light microscopy (LM) as well as scanning- and transmission electron microscopy (SEM, TEM). Phase identification was performed by means of selected area electron diffraction (SAED) and by X-ray diffractometry (XRD). The chemical composition was analyzed via energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS). The hardness and Young modulus of metallic alloys were investigated by Micro-Combi-Tester device (CSM Instruments) with Vicker's indenter and load value of 1 N. The adhesion of coatings to the substrates was analyzed by scratch-test.

Results and discussions

Microstructure of the Ti13Zr13Nb alloy observed by SEM is shown in FIG. 1a. The TEM and XRD investigation exhibited that the microstructure of the alloy was composed mainly of α' (hexagonal close-packed; hcp) laths in β (body-centered cubic; bcc) grains. Sporadically, a fine α'' laths (orthorhombic, Cmcm space group) also could be observed. The grain size ranged from 20 μm to 60 μm . Width of α' laths was in the range from 150 nm to 280 nm. The mean chemical composition of the alloy investigated by SEM-EDS microanalysis was (in wt.%): 74.6 Ti, 13.4 Zr and 12 Nb. Hardness and Young's modulus of the alloy were measured as 3 ± 0.2 GPa and 89 ± 2 GPa, respectively.

The microstructure of the Co28Cr5Mo alloy consisted of homogenous, recrystallized grains of α (face-centered cubic; fcc) phase. The grains diameter was measured on SEM images to be in range of 4 μm -15 μm (FIG. 1b). The TEM investigation revealed occurrence of numerous stacking fault defects and twins in alloy microstructure. Hardness and Young's modulus values of the alloy were 4.9 ± 0.2 GPa and 235 ± 10 GPa, respectively.

Selection of appropriate solution and process parameters for electrophoretic deposition of chitosan on metallic biomaterials was the main focus of our work. In order to facilitate this task, austenitic steel plates were used as model substrate material. Two different solutions were prepared and used for EPD. It was found that the composition of solution has a significant influence on the uniformity of the coatings. Chitosan was positively charged under acidic conditions. During the deposition of the coatings from solution of chitosan (0.5 g/l) in a mixture of distilled water and 1 vol.% acetic acid the formation of many H_2 bubbles was observed, whose presence significantly affected the uniformity of the coatings deposited. Much lower amount of bubbles and thus better homogeneity of the coatings could be obtained while using solution of chitosan (0.5 g/l) in a mixture of distilled water and 1%vol. of acetic acid and 50% vol. of ethanol.

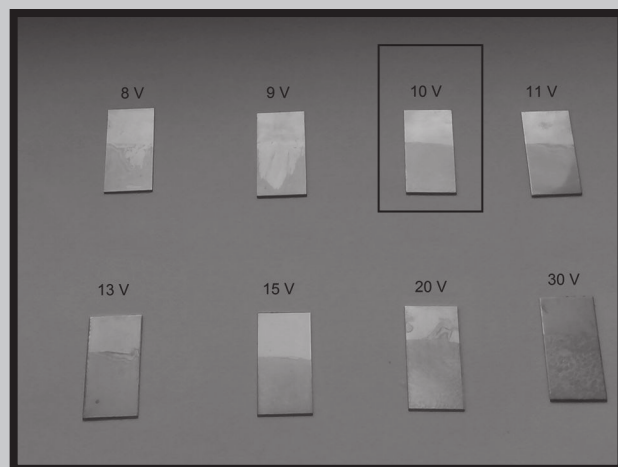


RYS. 1. Mikrostruktura stopu Ti13Zr13Nb (a) i stopu Co28Cr5Mo (b), SEM.
FIG. 1. The microstructure of Ti13Zr13Nb (a) and Co28Cr5Mo (b) alloys, SEM.

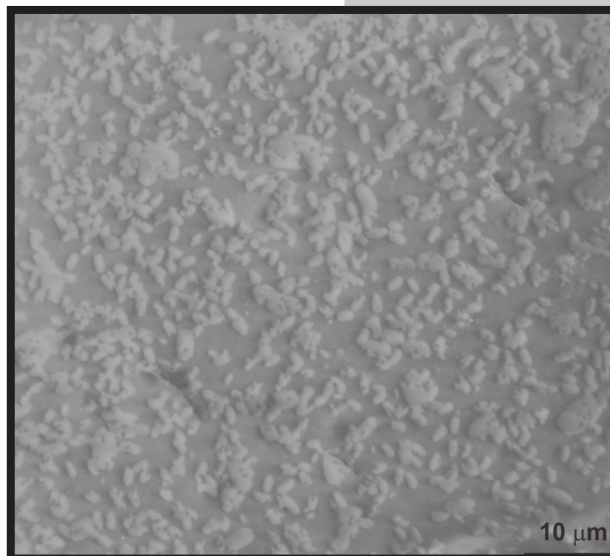
Dużą część pracy poświęcono na dobór roztworu i parametrów osadzania elektroforetycznego. Badania takie, ze względu na ułatwienie eksperymentu, przeprowadzono na modelowym podłożu ze stali austenitycznej X2CrNi-Mo18-14-3. Stosowano dwa różne roztwory. Stwierdzono, że skład roztworu ma istotny wpływ na jednorodność powłok. Podczas osadzania powłok z roztworu proszku chitozanu (Sigma-Aldrich) (0,5 g/l) w mieszaninie wody destylowanej i 1 % obj. kwasu octowego obserwowano tworzenie się licznych pęcherzyków H_2 , co istotnie pogarszało jednorodność wytwarzanych powłok. Znacznie mniej pęcherzyków, a tym samym lepszą jednorodność powłok otrzymano podczas osadzania z roztworu proszku chitozanu (0,5 g/l) w mieszaninie wody destylowanej i 1 % obj. roztworze kwasu octowego oraz 50 % obj. alkoholu etylowego. Wynika to ze znacznego zmniejszenia zawartości wody w roztworze, a tym samym ograniczenia wydzielania się gazów.

Podobny wpływ na tworzenie się pęcherzyków miało napięcie podczas osadzania elektroforetycznego. Najbardziej jednorodne i ciągłe powłoki otrzymano przy napięciu wynoszącym 10 V (RYS.2).

Wraz ze wzrostem napięcia obserwowano coraz intensywniejsze tworzenie się pęcherzyków. Stwierdzono, że powłoka na stopie tytanu jest bardziej jednorodna od powłoki na stopie kobaltu. Na RYS. 3 przedstawiono powierzchnię powłoki chitozanu na stopie Ti13Zr13Nb obserwowaną za pomocą SEM. Podczas badań SEM, nawet przy małym napięciu przyspieszającym, obserwowano tworzenie się pęcherzyków w powłoce na skutek oddziaływania wiązki elektronów ze stosunkowo cienką, delikatną powłoką polimerową. Dalsze szczegółowe badania kinetyki osadzania chitozanu na biomateriałach metalowych i analiza mikrostruktury powłok są w toku.



RYS. 2. Płytki stali austenitycznej pokryte powłoką chitozanu przy stosowaniu różnych wartości napięć w czasie 4 minut.
FIG. 2. Austenitic steel plates coated with chitosan using different voltage values during 4 minutes.



RYS. 3. Powierzchnia powłoki chitozanu osadzonej elektroforetycznie na stopie Ti13Zr13Nb, SEM.
FIG. 3. Surface of the chitosan coating electrophoretically deposited on Ti-13Zr-13Nb alloy, SEM.

This is due to a significant reduction in water content in the suspension, thereby reducing gas evolution. Similar effect on the formation of bubbles during the deposition had electrophoretic voltage. The most homogeneous and continuous coatings were deposited at the voltage of 10 V (FIG.2).

More intense formation of bubbles could be observed with the increase in the voltage for electrophoretic process. It was found that the coating on the titanium alloy is more homogeneous than coating on the cobalt alloy. The surface of the chitosan coating on Ti13Zr13Nb alloy observed by SEM is shown in FIG. 3. During SEM observations it was found, that formation of bubbles is caused by reaction between electron beam with relatively thin, soft polymeric coating. Further detailed studies of the EPD kinetics of chitosan and coatings microstructure are in progress.

Zgodnie z oczekiwaniami wynikającymi z charakteru powłoki stwierdzono stosunkowo słabą jej przyczepność do podłoża stopu Ti13Zr13Nb i stopu Co28Cr5Mo. Próby zarysowania wykazały, że obciążenie krytyczne wynosiło odpowiednio 2 N i 3 N. Przy tym obciążeniu pojawiały się pierwsze wykruszenia powłok na bokach rysy. Wzrost obciążenia do 5 N prowadził do znacznej intensyfikacji tego procesu i powłoki były usuwane ze znacznych obszarów wokół toru zarysowania.

Podsumowanie

W mikrostrukturze stopu Ti13Zr13Nb stwierdzono występowanie głównie fazy α' i fazy β oraz sporadycznie fazy α'' . Twardość stopu wynosiła $3\pm 0,2$ GPa, zaś moduł Younga 89 ± 2 GPa. Mikrostruktura stopu Co28Cr5Mo zbudowana była z jednorodnych, zrekrystalizowanych ziaren fazy α . W ziarnach występowały liczne błędy ułożenia i bliźniaki. Twardość stopu kobaltu wynosiła $4,9\pm 0,2$ GPa, zaś moduł Younga 235 ± 10 GPa.

Dobrano skład chemiczny roztworu i parametry osadzania elektroforetycznego powłok chitozanu na stopie tytanu Ti13Zr13Nb i stopie kobaltu Co28Cr5Mo. Zauważono ścisłą zależność pomiędzy jednorodnością osadzanych powłok, a składem roztworu i wartością napięcia podczas osadzania elektroforetycznego. Największą skuteczność osadzania chitozanu obserwowano na powierzchni stopu tytanu. Dalsze szczegółowe badania kinetyki osadzania chitozanu na biomateriałach metalowych z uwzględnieniem potencjału elektrokinetycznego i pH roztworu, jak również charakterystyka ich mikrostruktury są w toku.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2013/09/B/ST8/00145.

Autorzy dziękują dr inż. S.Kącowi i mgr inż. A.Gruszczyńskiemu za pomoc w wykonaniu badań SEM.

As expected, tested coatings were characterized by relatively poor adhesion to the Ti13Zr13Nb and Co28Cr5Mo substrates. Scratch tests showed that the critical load was 2 N and 3 N, respectively. At this load first delamination of coatings appeared on the sides of scratch tracks. The rise of load up to 5 N led to a significant intensification of this process and large area of coatings removal around scratches.

Summary

The microstructure of the Ti13Zr13Nb alloy consisted mainly of α' and β phases. Sporadically α'' laths were also found. Hardness and Young modulus values of the alloy were measured as 3 ± 0.2 GPa and 89 ± 2 GPa, respectively. The microstructure of the Co28Cr5Mo alloy consisted of homogenous, recrystallised grains of α phase. The grains contained numerous stacking faults defects and twins. Hardness and Young modulus values of the alloy were 4.9 ± 0.2 GPa and 235 ± 10 GPa, respectively.

The adequate solution composition and process parameters were selected for electrophoretic deposition of chitosan coatings on Ti13Zr13Nb and Co28Cr5Mo alloys. It was found that the uniformity of the deposited chitosan coating on the substrate materials is highly dependent on chosen solution and EPD voltage. The greatest efficiency of the coating deposition was observed on titanium alloy surfaces. Further detailed studies of the deposition kinetics of chitosan on metallic biomaterials with regard to zeta potential and pH, as well as coatings microstructure characterization, are in progress.

Acknowledgments

This work was supported by the Polish National Science Centre (decision no. DEC-2013/09/B/ST8/00145).

The authors appreciate a valuable contribution of Dr S.Kąc and A.Gruszczyński, MSc (AGH University of Science and Technology) to the SEM investigation.

Piśmiennictwo

- [1] I Cvijović-Alagić, Z. Cvijović, S. Mitrović, V. Panić, M. Rakin, Corrosion Science 53 (2011) 796-808
- [2] L.T. Duarte, S.R. Biaggio, R.C. Rocha-Filho, N. Bocchi, Corrosion Science 72 (2013) 35-40
- [3] W. Simka, M. Mosiałek, G. Nawrat, P. Nowak, J. Żak, J. Szade, A. Winiarski, A. Maciej, L. Szyk-Warszyńska, Surface & Coatings Technology 213 (2012) 239-246
- [4] A.S. Mukasyan, Material Research Innovations 7 (2003) 245-252
- [5] J.V. Giacchi, O. Fornaro, H. Palacio, Materials Characterisation 68 (2012) 49-57

References

- [6] W.C. Rodrigues, L.R. Broilo, L. Schaeffer, G. Knörschild, F.R.M. Espinoza, Powder Technology 206 (2011) 233-238
- [7] N.S. Raddaha, L. Cordero-Arias, S. Cabanas-Polo, S. Virtanen, J.A. Roether, A.R. Boccaccini, Materials 7 (2014) 1814-1829
- [8] A.R. Boccaccini, S. Keim, R. Ma, Y. Li, I. Zhitomirsky, Journal of the Royal Society Interface 7 (2010) 581-613
- [9] O. Van der Biest, S. Put, G. Anné, J. Vlugels, Journal of Material Science 39 (2004) 779-785
- [10] F. Gebhardt, S. Seuss, M.C. Turhan, H. Hornberger, S. Virtanen, A.R. Boccaccini, Materials Letters 66 (2012) 302-304