

BIOAKTYWNOŚĆ POWIERZCHNI STOPÓW TYTANU PODDANYCH UTLENIANIU ANODOWEMU W H_3PO_4

ELŻBIETA KRASICKA-CYDZIK, IZABELA GŁAZOWSKA,
MARIUSZ MICHALSKI

UNIWERSYTET ZIELONOGÓRSKI,
UL. PODGÓRNA 50, 65-246 ZIELONA GÓRA, POLSKA

[*Inżynieria Biomateriałów 38-43, (2004), 57-59*]

Wstęp

Pasywne warstewki na stopach tytanu składają się głównie z amorficznego dwutlenku tytanu [1], lecz gdy formują się w roztworach kwasu fosforowego, wykazują silną adsorpcję anionów fosforanowych [2, 3]. W ten sposób, anodowanie w kwasie fosforowym pozwala na wbudowanie biologicznie ważnych jonów fosforanowych do warstwy tlenku tytanu [4]. Bioaktywne i biozgodne względem tkanki [5] warstwy powierzchniowe pobudzające wrastanie kości, są wysoce pożądane w zastosowaniach biomedycznych. Anodowanie stosowano do wytworzenia warstw fosforanu wapnia na implantach metalicznych w elektrolicie zawierającym wapń i/lub fosforany [6, 7]. Anodowe utlenianie stopów tytanu w kwasie fosforowym wytworzyłoby na ich powierzchniach anatazy i / albo rutyl wzbogacony fosforanami, które byłyby zdolne do tworzenia apatytu. W pracy przedstawiono wpływ anodowego utleniania w roztworach H_3PO_4 na strukturę i zdolność formowania apatytu na implantowych stopach tytanu.

Badania

Eksperymenty prowadzono w naczyniu z 3 elektrodami: nasyconą kalomelową jako elektrodą odniesienia (NEK) i platynową elektrodą pomocniczą. Badano wyżarzane okrągłe pręty (6 mm śr., 20 mm dł.) z tytanu (a) i stopów tytanu Ti6Al7Nb i Ti6Al4V (a+b) [8-10]. Próbki szlifowane, odtłuszczone w acetonie i płukane w wodzie destylowanej, były galwanostatycznie anodowane w 2 M H_3PO_4 przy gęstości prądowej $0,5 \text{ Am}^{-2}$ w ciągu 600 s. Analizę impedancyjną (EIS) prowadzono po 1 h, 2 i 9 dniach przechowywania próbek w roztworze Ringera, w temperaturze pokojowej przy zakłóceniu prądem zmiennym 10 mV o częstotliwości od 105 Hz do 0,18 Hz, nakładanym 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 (15 kV), z przystawką EDS.

Wyniki

Diagramy Bode'a (RYS. 1) pokazują znaczne zmiany struktury warstw na próbkach Ti i jego stopów oraz wskazują, że pojemność elektryczna próbek rośnie w trakcie przechowywania przez 9 dni w roztworze Ringera. Wykresy Bode'a z jednym przebiegiem (jedną stałą czasową) obser-

BIOACTIVITY OF TITANIUM ALLOYS SURFACE PREPARED BY ANODIC OXIDATION IN H_3PO_4

ELŻBIETA KRASICKA-CYDZIK, IZABELA GŁAZOWSKA,
MARIUSZ MICHALSKI

UNIVERSITY OF ZIELONA GÓRA,
UL. PODGÓRNA 50, 65-246 ZIELONA GÓRA, POLAND,

[*Engineering of Biomaterials, 38-43, (2004), 57-59*]

Introduction

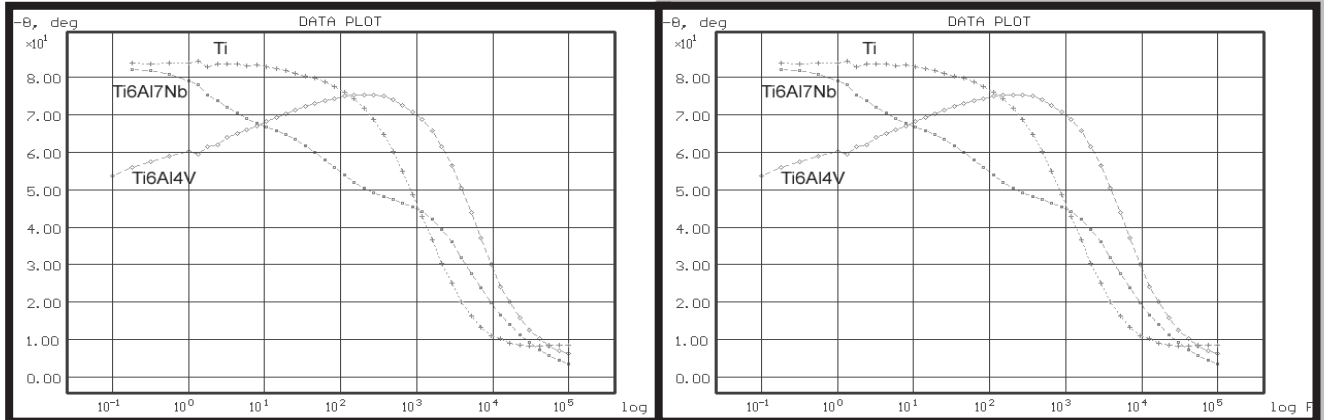
The passive films on titanium alloys consist mainly of amorphous titanium dioxide [1], but when formed in phosphoric acid solutions, they exhibit strong adsorption of phosphate anions [2, 3]. Thus, the anodising in phosphoric acid solutions can lead to incorporation of biologically important species, e.g. phosphate ions into the oxide layer [4]. Bioactive in a biological environment and compatible to tissue surface layers [5], inducing the in-growth of bone, are highly desirable for medical implants. Anodic oxidation was employed to produce calcium phosphate coatings on metallic implants in calcium and/or phosphate-containing electrolyte [6, 7]. Anodic oxidation of titanium alloys in phosphoric acid electrolytes would produce anatase and/or rutile on their surfaces enriched with phosphates, which might possess high apatite-forming ability. This paper presents the effect of anodic oxidation in H_3PO_4 solutions on the structure and the apatite-forming ability of the implant titanium alloys.

Experimental

The experiments were performed in a three-electrode cell, with the saturated electrode calomel (SCE), as a reference and a platinum foil as a counter electrode. The working electrodes were annealed round rods (6 mm of dia., 20 mm long) of a phase titanium and Ti6Al4V, Ti6Al7Nb a+b alloys [8-10]. The specimens abraded with silica papers, degreased in acetone and rinsed with redistilled water, were anodised galvanostatically in 2 M H_3PO_4 at $0,5 \text{ Am}^{-2}$ current density for 600 s. EIS analysis was conducted after 1 h, 2 and 9 days in Ringer's solution at room temperature with an ac signal of 10 mV, of frequency from 105 Hz to 0,18 Hz, superimposed to corrosion potential E_{corr} (SCE). In order to obtain the reliable results all electrochemical tests were repeated three times. SEM observations of surface layers of samples after 9 days in Ringer's solution were carried out with JSM 5600 instrument (15 kV) equipped with EDS analyser.

Results

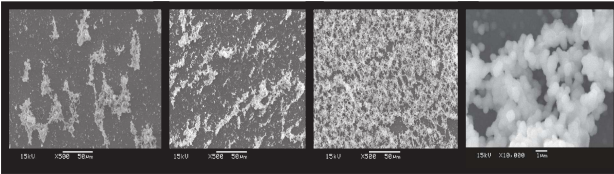
Bode spectra (FIG. 1) show the increased capacitance with time and significant changes of surface layers character on Ti and its alloys samples when immersed for 9 days in Ringer's solution. Bode plots with one peak (one time constant) observed initially for Ti and Ti6Al7Nb, which trans-



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

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 in Ringer's solution at 298 K.

wowane początkowo dla Ti i Ti6Al7Nb, które przechodzą



RYS. 2. Mikrofotografie SEM warstw powierzchniowych na anodowanych w 2 M roztworze H_3PO_4 próbkach Ti (a), Ti6Al7Nb (b) i Ti6Al4V (c,d) po 9 dniach zanurzenia w roztworze Ringera, 298 K.

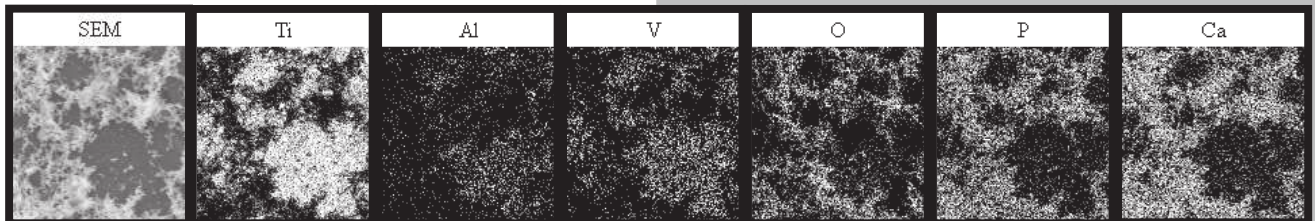
FIG. 2. SEM micrographs of surface layers on anodised samples of Ti (a), Ti6Al7Nb (b) and Ti6Al4V (c,d) after 9 days immersion in Ringer's solution at 298 K.

po 9 dniach w bardziej złożone krzywe, potwierdzają powstawanie dodatkowej warstwy ponad warstwą tlenkową. Wykresy z dwiema stałymi czasowymi (RYS. 1b) zwykle odpowiadają dwu-warstwie tlenkowej: porowatej na powierzchni i szczelnej wewnętrznej, albo mogą się odnosić do pojemności i rezystancji zaadsorbowanych składników roztworu [11]. Ponadto początkowo, diagramy Bode dla próbek Ti i stopu Ti6Al7Nb (RYS. 1a), pokazują kąty fazowe $-\alpha$ 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. Badania SEM i EDS (RYS. 2 i 3) ujawniły, że

form after 9 days into more complex curves, confirm the formation of sub-layers over the anodic oxides. Plots with two time constant (FIG. 1b) are usually related to a two-layered oxide consisting of a porous outer oxide and a barrier inner oxide or can be assigned to capacitance and resistance parameters concerned with adsorption of solution species [11]. Moreover, Ti and Ti6Al7Nb alloy samples (FIG. 1a) exhibit at the beginning the Bode plots with phase angles $-\alpha$ above -80° , contrary to the Ti6Al4V alloy sample, which shows -50° phase angle, indicating that the surface layer is not entirely dielectric, probably containing ionic species incorporated in the oxide straight after immersion.

SEM and EDS (FIG. 2 and 3) investigations revealed that the surface of titanium and its alloys is covered by the film formed of oxides with globules of Ca-O-P deposits (FIG.3) of diameter varied from 100 to 300 nm, suggesting the heterogeneous nucleation of Ca-O-P on oxides covered surface. At higher magnification it is seen that Ca-O-P deposits merge in large clusters and they are seen in large numbers on both alloys, particularly on Ti6Al4V (FIG. 2).

The previous studies [12-15] showed that the bioactivity of titanium oxides might come from the negative charge on its surface formed in the SBF solution. This charge causes the adsorption of calcium ions, and in turn the adsorption of phosphate ions, which leads to the deposition of hydroxyapatite. Other authors [16] claim, that a certain thickness for titanium oxide was necessary for the bioactivity of this material, which can be obtained under spark-discharge, by the heat treatment or by the increase of the electrolyte concentration. It suggested that a three-dimensional structure of the micro-porous titanium oxide structure might be necessary for the apatite formation on the surfaces. On the basis



RYS. 3. Rozmieszczenie pierwiastków na powierzchni anodowanych w 2 M roztworze H_3PO_4 próbek stopu tytanu Ti6Al4V po 9 dniach zanurzenia w roztworze Ringera, 298 K.

FIG. 3. Distribution of elements on the surface of the anodised in H_3PO_4 samples of Ti6Al4V alloy soaked in Ringer's solution for 9 days at 298 K.

powierzchnię tytanu i jego stopów stanowi warstwa uformowana z tlenków oraz kulistych wydzielań Ca-O-P (RYS. 3) o średnicy od 100 do 300 nm, wskazujących na heterogeniczne zarodkowanie Ca-O-P na tlenkach pokrywających powierzchnię. Przy większym powiększeniu ($\times 10000$) jest widoczne, że wydzielenia Ca-O-P zlewają się w duże skupiska, liczne na obu stopach, szczególnie na Ti6Al4V (RYS.2). Wcześniejsze badania [12-15] wykazały, że aktywność biologiczna tlenków tytanu pochodzi z ujemnego ładunku składników warstwy powierzchniowej formowanej w sztucznym roztworze fizjologicznym (SBF). Powoduje on adsorpcję jonów wapnia, a te z kolei jonów fosforanowych PO_4 z roztworu, w celu wytworzenia apatytu na powierzchni. Inni autorzy [16] twierdzą, że dla aktywności biologicznej materiału konieczna jest odpowiednia grubość tlenku tytanu uzyskiwana w warunkach wyładowania iskrowego, lub obróbkę cieplną albo zwiększenie stężenia elektrolitu. To sugeruje, że do budowy apatytu na powierzchni tytanu konieczna jest trójwymiarowa budowa mikroporowatej struktury tlenku tytanu TiO_2 . Na podstawie analizy TF-XRD [16] stwierdzono, że płaszczyzna krystalograficzna (101) rutylu wykazuje dopasowanie do płaszczyzny (0004) hydroksyapatytu, ponieważ parametry rozmieszczenia atomów tlenu w płaszczyźnie (101) są podobne do parametrów rozmieszczenia grup OH- w płaszczyźnie (0004). W trakcie anodowania tytanu w roztworach H_3PO_4 obserwuje się formowanie warstwy tlenkowej TiO_2 z wydzieleniami trudno rozpuszczalnego fosforanu $Ti(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ [17]. Zdolność formowania apatytu na tytanie utlenianym anodowo w roztworach H_3PO_4 uzasadnia dopasowanie tetraedrów wbudowanych do warstwy tlenkowej fosforanów do tetraedrów fosforanów hydroksyapatytu. Podobieństwo strukturalne i chemiczne tytanu i stopu Ti6Al7Nb [17] tłumaczy podobne zachowanie i charakterystykę warstw powierzchniowych na obu materiałach. W przypadku stopu Ti6Al4V większa ilość wydzielonych fosforanów działa indukująco na proces wydzielenia hydroksyapatytu.

Wnioski

Podczas zanurzenia w roztworze Ringera próbki tytanu i jego stopów implantowych, anodowane w 2 M roztworze H_3PO_4 wykazują zróżnicowane wartości pojemności elektrycznej i odmienny przebieg zmian zachodzących na powierzchni materiałów. Różnice w wartościach pojemności, jak również diagramy Bode'a, wskazują różną strukturę i morfologię wydzielań, uzależnionych od typu materiału. Zastosowana metoda może być wykorzystana do pokrywania implantowych stopów tytanu dodatkową, porowatą warstwą bioaktywnych wydzielań Ca-O-P.

of TF-XRD analysis [16] it was determined that the rutile (1 0 1) crystal plane matches the (0 0 0 4) crystal plane of hydroxyapatite and the parameters of O atoms in crystal plane (101) are similar to the parameters of OH- arrangement in plane (0004). During titanium anodizing in H_3PO_4 solutions the deposition of sparingly soluble $Ti(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ is observed [17]. The ability to form apatite on titanium anodized in H_3PO_4 solutions may be explained by matching of tetrahedra of phosphates incorporated into oxides with the tetrahedra of phosphates in hydroxyapatite. The structural and chemical similarity of titanium and its alloy Ti6Al7Nb may explain the similar behaviour and characteristics of surface layer on both materials. In a case of Ti6Al4V alloy the greater amount of phosphates in the anodic layer enhances the process of hydroxyapatite deposition on this material.

Conclusions

Specimens of titanium and its implant alloys, anodised in 2 M H_3PO_4 solution, show different values of electrical capacitance and diverse changes during immersion in Ringer's solution at room temperature. Changes in capacitance values as well as Bode plots obtained during immersion imply different structure and morphology of deposits on the anodic surfaces, which are dependent on type of the material. The applied method may be used to cover implant alloys with additional porous layer of bioactive Ca-O-P deposits.

Piśmiennictwo

References

- [1] J.L. Delplancke and R. Winand, *Eletrochimica Acta*, 33, 11 (1988) 1551-1559.
- [2] C. Sittig, G. Hahner, A. Marti, M. Textor and N. D. Spencer, *J. Mater. Sci.: Mat. in Medicine*, 10 (1999) 191-198.
- [3] C.V. D'Alkaine, L. M. de Souza and F.C. Nart, *Corros. Sci.*, 34, 1(1993)109-49.
- [4] Li Panjian, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (5) 1307-12 (1994).
- [5] K. Hayashi, K. Uenoyama, N. Matsuguchi, Y. Sugioka, *J. Biomed. Mat. Res.*, Vol. 25 (1999) 515.
- [6] H. Ishizawa, M. Ogino, *J. Biomed. Mater. Res.*, 1995, 29:65-72.
- [7] H. Ishizawa, M. Ogino, *J. Biomed. Mater. Res.*, 1995;29:1071-9.
- [8] ISO 5832-2. Implants for surgery-Metallic materials. Part 2. Unalloyed titanium.
- [9] ISO 5832-3. Implants for surgery: Wrought titanium-6 aluminium-4 vanadium alloy.
- [10] ISO 5832-11. Implants for surgery: Wrought titanium 6-aluminium 7-niobium alloy.
- [11] K. Azumi, N. Yasui, M. Seo, *Corrosion Sci.*, 42 (2000) 885-896.
- [12] Yang B.C., Weng J., Li X.D., Zhang X.D., *J. Biomed. Mater. Res.*, 1999; 47:213-9.
- [13] Takadama H., Kim H.M., Kokubo T., Nakamura T., *J. Biomed. Mater. Res.*, 2001; 55:185-93.
- [14] Li P.J., Ohtsuki C., Kokubo T., Nakanishi K., Soga N., de Groot K., *J. Biomed. Mater. Res.*, 1994; 28:7.
- [15] Takadama H., Kim H.M., Kokubo T., Nakamura T., *J. Biomed. Mater. Res.* 2001; 57:441-8.
- [16] Yang B., Uchida M., Kim H.-M., Zhang X., Kokubo T., *Biomaterials* 25 (2004) 1003-1010.
- [17] E. Krasicka-Cydzik, *Formowanie cienkich warstw anodowych na tytanie i jego implantowych stopach w środowisku kwasu fosforowego*. Monografia. UZ, Zielona Góra 2003.