

POPRAWA WŁAŚCIWOŚCI IMPLANTACYJNEGO STOPU Co-Cr-Mo ZA POMOCAJĄ POWŁOKI TiO₂ NAKLADANEJ METODĄ ZOL-ŻEL

BOŻENA PIETRZYK, LESZEK KLIMEK, SEBASTIAN MISZCZAK

INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,
POLITECHNIKA ŁÓDZKA,
UL. STEFANOWSKIEGO 1, 90-924 ŁÓDŹ

[Inżynieria Biomateriałów, 38-43, (2004), 146-147]

Stopy Co-Cr-Mo stosowane są na implanty w ortopedii i chirurgii szczękowej od ponad dwudziestu lat. Są one powszechnie używane ze względu na bardzo dobre właściwości mechaniczne, mimo, że ich biokompatybilność nie jest w pełni satysfakcjonująca. Szczególnie ważnym problemem jest odporność korozyjna tych stopów ze względu na prawdopodobieństwo wywoływania procesów nowotworczych przez jony metali.

W ostatnich latach prowadzone są intensywne badania nad poprawą właściwości biomateriałów metalowych poprzez nakładanie powłok [1-3]. Za jeden z najbardziej obiecujących materiałów na powłoki uważa się dwutlenek tytanu. TiO₂ wytwarzany metodą zol-żel może być stosowany jako ochronna powłoka antykorozyjna [4, 5]. Powłoki te wykazują także dobrą kompatybilność z krwią, oraz bioaktywność, która polega na procesach osteosyntezy zachodzących na ich powierzchni [5].

W niniejszej pracy, powłoki TiO₂ nakładane były metodą zol-żel na implantacyjny stop Co-Cr-Mo, w różnych warunkach. Badano wpływ warunków nakładania na odporność korozyjną pokrytego stopu, oraz na zdolność wzrostu struktur apatytowych na powierzchni powłoki TiO₂.

Zol TiO₂ przygotowywano z Ti[O(CH₂)₃CH₃]₄ przez mieszanie z bezwodnym etanolem, kwasem octowym i wodą destylowaną w stosunku molowym [Ti]:[H₂O]:[CH₃COOH] = 1:10:1. Powłoki TiO₂ nanoszono na stop Co-Cr-Mo (Vitalium) metodą zanurzeniową. Po nałożeniu warstwę suszono w temperaturze pokojowej przez około 20 minut i wygrzewano w 400-800°C przez 15 minut. Procedurę nakładania warstw przeprowadzono jedno-, lub trzykrotnie, odpowiednio w tych samych warunkach.

Odporność korozyjną tak przygotowanych próbek badano przy pomocy pomiarów elektrochemicznych w roztworze Ringera. Stwierdzono, że nawet jednowarstwowa powłoka TiO₂ poprawia odporność korozyjną próbki w porównaniu ze stopem bez powłoki, lecz zdecydowanie lepszą poprawę osiągnięto nakładając powłoki trzywarstwowe wygrzewane zarówno w temperaturze 500°C, jak 800°C.

Badano także wpływ temperatury obróbki cieplnej powłok TiO₂ wytwarzanych metodą zol-żel na ich bioaktywność. Bioaktywność określano jako zdolność do wzrostu hydroksyapatytu na powierzchni powłoki podczas wytrzymywania w sztucznej plazmie krwi (SBF) [6]. Próbki z trzywarstwowymi powłokami wygrzewanymi w temperaturach 400-700°C termostatowano w SBF w temperaturze 37°C przez 20 dni. Po dwóch dniach wytrzymania w SBF, na powierzchni wszystkich próbek pojawiły się wydzielenia Ca-P. Skład

IMPROVEMENT IN PROPERTIES OF THE Co-Cr-Mo IMPLANT ALLOY BY MEANS OF TiO₂ SOL-GEL COATING

BOŻENA PIETRZYK, LESZEK KLIMEK, SEBASTIAN MISZCZAK

INSTITUTE OF MATERIALS ENGINEERING,
TECHNICAL UNIVERSITY OF ŁÓDŹ,
STEFANOWSKIEGO 1, 90-924 ŁÓDŹ, POLAND

[Engineering of Biomaterials, 38-43, (2004), 146-147]

Co-Cr-Mo alloys have been used for implants in orthopedic and dental surgery for over twenty years. They are commonly used because of their excellent mechanical properties, although their biocompatibility is not completely satisfactory. An especially important problem is their corrosion resistance because of the probability of carcinogenic processes induced by metal ions.

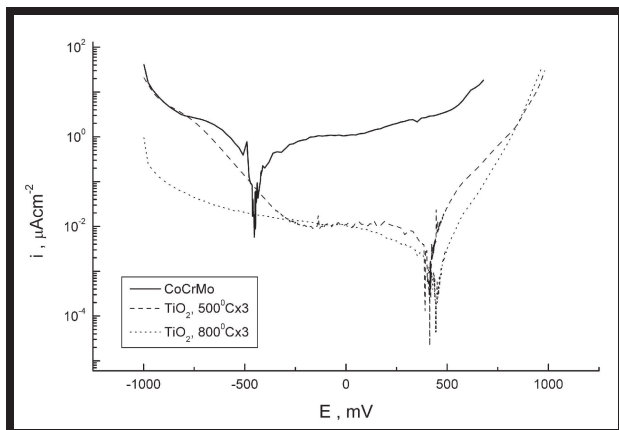
In the last years the intensive study on an improvement of metal biomaterials properties by coatings deposition has been made [1-3]. One of the perspective coatings seems to be titanium dioxide. TiO₂ prepared by the sol-gel method can be used as corrosion protection coating [4, 5]. It reveals good blood compatibility [3] and a bioactivity which consist in osteosynthesis on its surface [5].

In this work TiO₂ sol-gel coatings were deposited on Co-Cr-Mo implant alloy at different conditions. The influence of deposition conditions on the corrosion resistance of the coated alloy and the ability to grow bonelike apatite structures on the surface of TiO₂ coating was investigated.

The TiO₂ sol was prepared from titanium(IV)butoxide by mixing it with absolute ethanol, acetic acid and distilled water in the molar ratio [[Ti]:[H₂O]:[CH₃COOH] = 1:10:1. The TiO₂ coatings were deposited on Co-Cr-Mo alloy (Vitalium) by dip-coating. The dip-coated film was dried in the room temperature for about 20 minutes and annealed at 400-800°C for 15 minutes. The deposition procedure of the film was repeated one or three times, respectively in the same conditions.

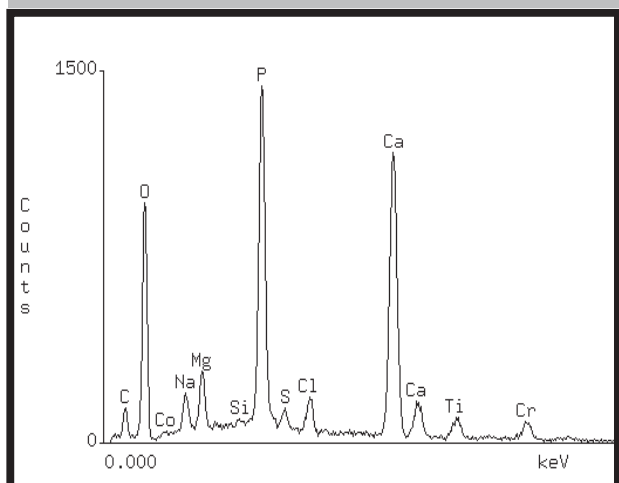
The corrosion resistance of investigated samples were tested by means of electrochemical measurements in Ringer solution. It was found that even the one-layer TiO₂ coating improved the corrosion resistance of the sample in comparison with uncoated alloy, but much better improvement was achieved for three-layer coatings annealed both at 500°C and at 800°C.

The influence of heat treatment temperature of sol-gel TiO₂ coatings on their bioactivity was investigated. The bioactivity of TiO₂ coatings was determined as ability to form a hydroxyapatite (HAP) on their surfaces by soaking in simulated body fluid (SBF) [6]. Three-layer coatings annealed at temperature of 400-700°C were soaking in SBF at temperature of 37°C for 20 days. After two-days soaking in SBF, Ca-P precipitation appeared on the surface of all samples. The chemical composition of the precipitation was typical



RYS. 1. Krzywe polaryzacji dla stopu Co-Cr-Mo: bez powłoki i z powłoką TiO_2 wytwarzaną metodą zol-żel, w roztworze Ringera.

FIG. 1. Polarization curves for Co-Cr-Mo alloy: uncoated and with TiO_2 sol-gel coating, in Ringer solution.

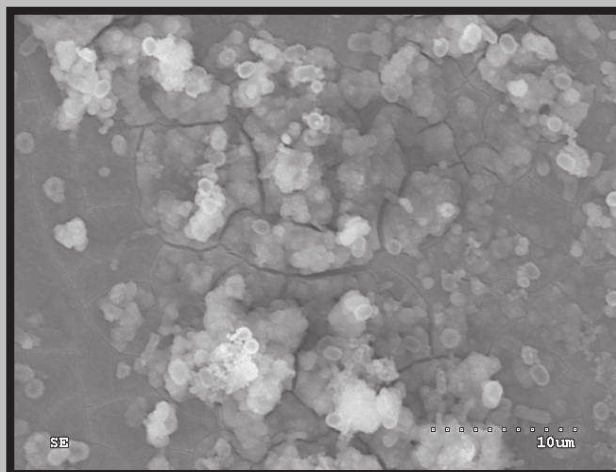


RYS. 3. Widmo EDS powierzchni próbki po 12 dniach wytrzymania w płynie SBF, w temperaturze 37°C .

FIG. 3. EDS spectrum of the sample surface after 12-days soaking in SBF.

chemiczny tych wydzielań był typowy dla hydroksyapatytu. Badanie przeprowadzone po 12 dniach pokazało, że w wyniku wytrzymania w SBF powierzchnia próbek została pokryta ciągłą warstwą hydroksyapatytu o grubości jednokowej na wszystkich próbkach. Po 20 dniach termostowania w SBF stwierdzono, że morfologia próbek i przyrost grubości warstwy HAP są podobne dla wszystkich badanych próbek. Morfologia i wyniki analizy EDS powierzchni typowej próbki przedstawiono, odpowiednio, na RYS. 2 i RYS. 3.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że powłoki TiO_2 wytwarzane metodą zol-żel poprawiają właściwości implantacyjnego stopu Co-Cr-Mo. Powłoki TiO_2 znacząco podnoszą odporność korozyjną pokrytego stopu. Nadają także zdolność wzrostu hydroksyapatytu na powierzchni próbek. Szybkość wzrostu HAP w środowisku SBF jest podobna w całym, badanym zakresie temperatur wygrzewania powłok.



RYS. 2. Obraz SEM powierzchni próbki z powłoką TiO_2 , wygrzewanej w 400°C , po 12 dniach wytrzymania w SBF.

FIG. 2. SEM image of sample surface with TiO_2 coating annealed at 400°C , after 12 days soaking in SBF.

for HAP. The examination following 12 days of soaking showed that the surface of all samples were covered by a continuous layer of HAP, as a result of soaking in SBF, and that the thickness of the HAP layer on all samples were equal. The morphology of samples and an increase of the thickness of HAP layers after 20 days of soaking were similar for all samples, as well. The typical morphology and result of EDS analysis of the sample surfaces are presented in FIG. 2 and FIG. 3, respectively.

It was found that TiO_2 sol-gel coating improved properties of Co-Cr-Mo implant alloy. TiO_2 coatings prepared by sol-gel method considerable increased the corrosion resistance of the coated alloy and gave ability to growth HAP on its surface for whole range investigated temperatures of annealing.

Piśmiennictwo

References

- [1] Paszenda Z., Marciniak J.: The influence of base structure and carbon coating on the corrosion resistance of Co-Cr-Mo alloy. *J. Mater. Proces. Tech.* 78 (1998) 143-149.
- [2] Masalski J., Głuszek J., Zabrzeński J., Nitsch K., Głuszek P.: Improvement in corrosion resistance of the 316L stainless steel by means of Al_2O_3 coatings deposited by the sol-gel method. *Thin Solid Films* 349 (1999) 186-190.
- [3] Liu J.X., Yang D.Z., Shi F., Cai Y.J.: Sol-gel deposited TiO_2 film on NiTi surgical alloy for biocompatibility improvement. *Thin Solid Films* 429 (2003) 225-230.
- [4] Fallet M., Mahdjoub H., Gautier B., Bauer J.P.: Electrochemical behaviour of ceramic sol-gel coatings on mild steel. *J. Non-Cryst. Solids* 293-295 (2001) 527-533.
- [5] Nonami T., Taoda H., Hue N.T., Watanabe E., Iseda K., Tazawa M., Fukaya M.: Apatite formation on TiO_2 photocatalyst film in a pseudo body solution. *Mater. Res. Bull.* 33(1) (1998) 125-131
- [6] Kim H.M., Miyazaki T., Kokubo T., Nakamura T.: Revised simulated body fluid. *Bioceramics* 2001,13: 47.