

POWŁOKI HYDROKSY- APATYTU NA AZOTOWA- NYM STOPIE TYTANU Ti6Al4V

A. STOCH*, E. DŁUGOŃ*, W. JASTRZĘBSKI*,
B. TRYBALSKA*, T. WIERZCHOŃ**

*AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI, KRAKÓW
** POLITECHNIKA WARSZAWSKA,
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ WARSZAWA

[Inżynieria Biomateriałów, 38-43, (2004), 164-167]

Wstęp

Tytan i jego stopy należą do najbardziej obiecujących biomateriałów stosowanych jako implanty kości. Do ich wyróżniających właściwości należą: wysoka odporność na korozję biologiczną i względnie dobre własności mechaniczne oraz lekkość. Jednak ze względu na niską odporność na ścieranie i możliwość uwalniania składników do środowiska biologicznego, ich zastosowanie jest nieco ograniczone [1, 2]. Istotną rolę w rozwiązaniu tych problemów odgrywa obróbka powierzchniowa stopów tytanu. Obróbka cieplna przez wyładowanie jarzeniowe, zwłaszcza przez azotowanie jarzeniowe i elektroforetyczne nanoszenie warstw hydroksyapatytu (HAP), wydają się w tym względzie najbardziej obiecujące. Azotowane warstwy powierzchniowe zawierające $TiN+Ti_2N+\alpha Ti(N)$ wykazują wysoką odporność korozyjną i na ścieranie oraz wykazują wysoką biogodność [3-5]. Warstwy hydroksyapatytu, materiału bioaktywnego, przyjaznego dla tkanek, zapewniają powstawanie bezpośredniego wiązania z kością i w ten sposób skracają czas osseointegracji, przyspieszając powrót do zdrowia.

Elektroforetyczne nanoszenie hydroksyapatytu [6, 7] jest sposobem tanim, wygodnym i może być stosowane w tworzeniu warstw na podłożach przewodzących, również o nieregularnych kształtach i morfologiach.

Celem niniejszej pracy było elektroforetyczne wytworzenie powłok hydroksyapatytowych na azotowanej powierzchni stopu tytanu Ti6Al4V. Aby wzmocnić przyczepność warstwy HAP do podłoża, powierzchnia azotowanego stopu tytanowego była wstępnie pokrywana warstwą tytanowo-krzemionową metodą zol - żel [8]. Próbkę pokrytą elektroforetycznie były następnie wygrzewane w piecu rurowym w atmosferze argonu. Morfologię i skład chemiczny uzyskanych warstw HAP badano za pomocą mikroskopii skaningowej (SEM/EDS). Analizę fazową warstw oparto na spektroskopii w podczerwieni (FTIR). Aktywność biologiczną śledzono metodą in vitro podczas termostataowania w syntetycznym osoczu (SBF).

Część doświadczalna

Materiały

Hydroksyapatyt - proszek produkcji Chema- Elektromet Co., Rzeszów.

Tytanowo-krzemionkowy zol otrzymany z czteroetoksylanu $Si(OC_2H_5)_4$ i propoksylowej pochodnej tytanu $Ti(OC_3H_7)_4$.

HYDROXYAPATITE COATINGS ON NITRIDED TITANIUM ALLOY SURFACE

A. STOCH*, E. DŁUGOŃ*, W. JASTRZĘBSKI*,
B.T RYBALSKA*, T. WIERZCHOŃ**

*AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY,
FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS, CRACOW
**WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
FACULTY OF MATERIALS SCIENCE, WARSAW

[Engineering of Biomaterials, 38-43, (2004), 164-167]

Introduction

Titanium and its alloys belong to the most promising metallic biomaterials used for bone implants. Their distinguishing properties include: high resistance to biological corrosion and relatively good mechanical properties accompanied by low density. However, for their low frictional wear resistance and the possibility to release constituents into surrounding biological environment their use is somehow limited [1, 2]. An important role in solving these problems is played by surface treatment of titanium alloys. Glow discharge heat treatments, especially glow discharge nitriding and electrophoretic deposition of hydroxyapatite (HAP) layers, appear to be considerable promising in this respect. The nitrided surface layers $TiN+Ti_2N+\alpha Ti(N)$ show high resistance to friction wear or corrosion and have high biocompatibility [3-5]. Layers of hydroxyapatite, the more tissue friendly material, ensures the formation of direct bond with the living bone and thereby may shorten the time of osseointegration, reducing the surgical restrictions. Electrophoretic deposition of hydroxyapatite [6, 7] is a low-cost flexible technique and it can be applied in the deposit formation on conductive substrates also that of complex shape or morphology.

The aim of presented work was to produce hydroxyapatite coatings on nitrided titanium alloy Ti6Al4V by electrophoresis. To improve the adhesion of HAP-layer to the support, the nitrided titanium alloy surface was precovered with titania-silica sol-gel film. The electrophoretically coated samples were then sintered in a tube furnace in an argon atmosphere. Morphology and chemical composition of final HAP layers was observed using Scanning Electron Microscopy (SEM/EDS). The phase analysis of the layer was performed with Infrared Spectroscopy (FTIR). The biological activity of the surface was observed during thermostatic held in simulated body fluid (SBF).

Experimental

Materials

Hydroxyapatite - powder produced by Chema- Elektromet Co., Rzeszów.

Titania - silica sol was prepared from tetraethoxysilane $Si(OC_2H_5)_4$ and titanium propoxide $Ti(OC_3H_7)_4$.

Ethanol - (absolute).

Simulated Body Fluid (SBF) - water solution with composition almost equal to that of human blood plasma.

Nitrided titanium alloy - rings of Ti6Al4V with surface nitrided

Etanol - (absolutny).

Syntetyczne osocze (SBF) - roztwór wodny o składzie odpowiadającym osoczu krwi ludzkiej.

Stop tytanowy azotowany - krążki Ti6Al4V powierzchniowo azotowane, zawierające $TiN+Ti_2N$ + alfa $Ti(N)$ wytworzony w wyładowaniu jarzeniowym. Azotowanie przeprowadzono w temperaturze 850°C; czas obróbki był 4 h, a ciśnienie w komorze wynosiło 3 hPa. Topografię powierzchni określono za pomocą profilometru skanującego Form Talysurf series 2 firmy Taylor Hobson oraz mikroskopu sił atomowych Digital Instruments Company.

Suspensja i elektro-osadzanie

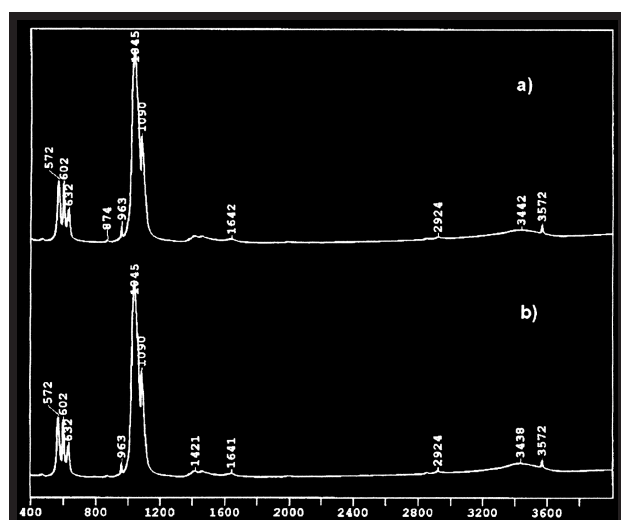
Suspensję do pokrywania elektroforetycznego wytwarzano rozpraszając ultradźwiękami proszek HAP w etanolu. Średnica ziaren w suspensji była poniżej 0.5mm. Cząstki HAP przyjmowały ładunek dodatni i osadzały się na katodzie.

Po obróbce wstępnej azotowane krążki stopu tytanowego pokrywano wstępnie zolem tytanowo-krzemionkowym techniką wynurzeniową. Następnie krążki suszono, wygrzewano i podwieszano jako katodę w wannie elektroforetycznej zawierającej suspensję HAP. Osadzanie przebiegało w temperaturze pokojowej. Grubość narastającej warstwy HAP regulowano przez odpowiedni dobór parametrów elektrycznych elektroforezy i czasu osadzania. Krążki tytanowe "świeżo" pokryte warstwą hydroksyapatytu ostrożnie wyjmowano z wanny elektroforetycznej, suszono w ciepłym powietrzu a następnie wygrzewano w atmosferze argonu.

Wyniki i dyskusja

Głównym atutem pokrywania elektroforetycznego jest niezmiennosc składu chemicznego i struktury cząstek HAP w wyjściowej suspensji i w osadzonej warstwie. Tę charakterystyczną właściwość elektroforezy potwierdzają widma FTIR (RYS. 1a, b).

Widma FTIR (RYS. 1a,b) są jednakowe i mają kształt charakterystyczny dla krystalicznego hydroksyapatytu; maksima absorpcji IR występujące przy 572, 602, 963, 1045 i 1090 cm^{-1} są związane z wibracjami wiązania P-O w gru-



RYS. 1. Widmo absorpcyjne FTIR HAP użytego do sporządzenia suspensji (a) oraz warstwy HAP (b) po osadzeniu elektroforetycznym.

FIG. 1. FTIR absorption spectrum of HAP used for the suspension preparation (a) and the HAP layer after electrodeposition (b).

layers of $TiN + Ti_2N + \alpha Ti(N)$ obtained in glow discharge. Nitriding was carried out at temperature 850°C; time of the treatment was 4 h, while the pressure of nitrogen in chamber equalled to 3 hPa. Surface topography was determined by means of a Taylor Hobson scanning profilometer Form Taly-surf series 2 and by atomic force microscope of Digital Instruments Company.

Suspension and electrodeposition

Suspension for electrophoretic deposition was prepared by ultrasonic agitation of HAP powder in ethanol. The grain size of HAP in the suspension was below 0.5mm. HAP particles acquired positive charge and their deposition occurred at the cathode.

After preliminary treatments, nitrided titanium alloy rings were precoated with titania-silica sol by dip-withdrawing technique. Titanium rings were then dried and annealed. Then, they as cathodes were immersed in the electrophoretic tank with HAP suspension. The deposition process was carried at room temperature. Thickness of the growing HAP layer was controlled by parameters of current and time of deposition. Titanium rings covered with hydroxyapatite layer "as deposited" were carefully removed from the bath, dried in the warm air and then annealed in an argon atmosphere.

Results and discussion

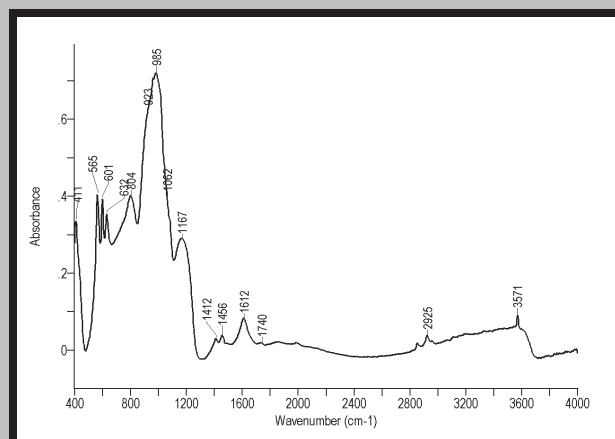
The main advantage of the electrophoretic deposition is the same chemical composition and structure of HAP particles in the starting suspension and in the precipitated surface deposits. This characteristic feature of the electrophore-

FIG. 1a, b).

The FTIR spectra (FIG. 1a, b) have characteristic shape of crystalline hydroxyapatite; the IR bands with maximum at 572, 602, 963, 1045 and 1090 cm^{-1} represent the P-O vibrations of PO_4 groups in a phosphate and two absorption bands at 632 cm^{-1} and at 3572 cm^{-1} resulted from structural OH groups in hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.

The FTIR spectrum of the final HAP layer applied on titania-silica sublayer is shown in FIG. 2.

The FTIR spectrum shown in FIG. 2 reflects the phase analysis of the final HAP layer at the titania - silica sublayer. This final HAP over layer contains hydroxyapatite and also small amounts of silicates (bands at 411, 804 and 1167 cm^{-1}) car-



RYS. 2. Widmo refleksyjne FTIR końcowej warstwy HAP na azotowanym stopie tytanowym (z podwarstwą tytanowo-krzemionkową) po wyprażeniu.

FIG. 2. FTIR reflection spectrum of the final HAP layer on nitrided titanium alloy (with titania-silica sublayer) after annealing.

pach PO_4 natomiast dwa pasma absorpcyjne z maksimum przy 632 cm^{-1} i 3572 cm^{-1} pochodzą od strukturalnych grup OH w hydroksyapatycie $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Widmo FTIR końcowej warstwy HAP naniesionej na podkład tytanowo-krzemionkowy jest pokazane na RYS. 2. Widmo FTIR na RYS. 2 przedstawia analizę fazową warstwy końcowej HAP na podkładzie tytanowo-krzemionkowym. Ta warstwa końcowa HAP zawiera hydroksyapatyt oraz małą ilość krzemianów (pasma $411, 804$ i 1167 cm^{-1}), węglanów (pasma 1412 i 1456 cm^{-1}) oraz zaadsorbowaną wodę (pasma 1612 i $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$).

Morfologię i mikroanalizę końcowej warstwy HAP pokazuje RYS. 3.

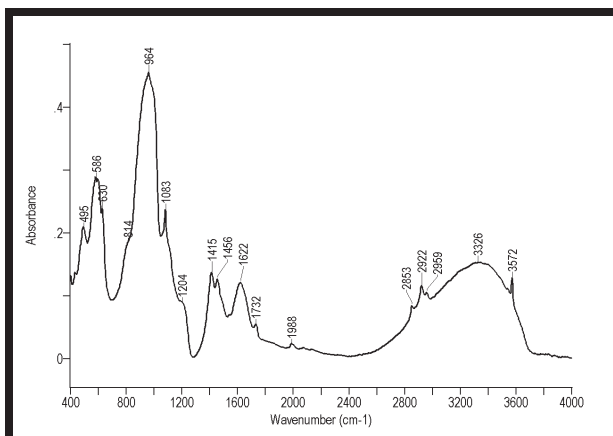
Jak można wnioskować z analizy EDS obszarów powierzchniowych, końcowa warstwa HAP zawiera krzem, tytan, wapń i fosfor (HAP).

Aktywność biologiczną wytworzonych warstw kontrolowano *in vitro* przez termostataowanie w syntetycznym osoczu (SBF). Próbki z końcową warstwą HAP termostataowano przez 10 dni w temperaturze $37,2^\circ\text{C}$ przy $\text{pH}=7,4$. Zauważono wcześniej, że reakcje które *in vivo* zachodzą w pobliżu powierzchni implantu, *in vitro* w SBF też mają miejsce. W tych warunkach osadza się podobny jak w kości rodzaj apatyty, apatyt węglanowy, przypominający ten, który powstaje *in vivo* w materiale biologicznie aktywnym. Morfologię i analizę EDS powierzchni końcowej warstwy po 10 dniach termostataowania przedstawia RYS. 4.

Jest widoczne, że po termostataowaniu w SBF powierzchnia jest całkowicie pokryta osadem zawierającym większą niż początkowo ilość wapnia i fosforu (rys. 3). Osady powierzchniowe składają się z małych, nanometrycznych ziarn fosforanowych.

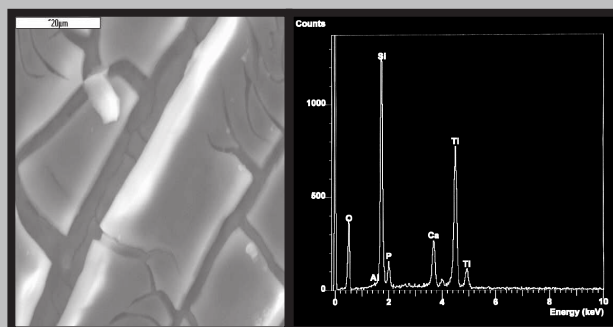
RYS. 5 pokazuje widmo FTIR osadów fosforanowych po 10 dniach termostataowania w SBF.

Porównując widmo FTIR końcowej warstwy HAP przed (rys. 2) i po termostataowaniu (RYS. 5) możemy wnioskować, że podczas termostataowania powstała nowa warstwa węglanowo - apatytowa, taka sama jak w naturalnej kości; pasma IR z maksimum przy 1415 i 1456 cm^{-1} należą do wiązań C-O w węglanach. Osady HAP po termostataowaniu są bardziej bezpostaciowe (szerokość połówkowa pasm), zawierają wodę (pasma 1662 cm^{-1} i $2800\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$) i węglany. Oznacza to, że elektroforetycznie nałożona warstwa HAP na azotowany stop tytanu tworzy warunki dla wzrostu hydroksyapatytu bardzo podobne jak w naturalnej kości.



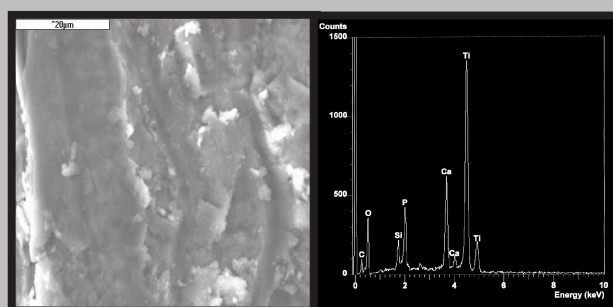
RYS. 5. Widmo refleksyjne FTIR osadów fosforanowych po 10 dniach termostataowania w SBF

FIG. 5. FTIR reflection spectrum of phosphate deposits after 10 days of soaking in SBF.



RYS. 3. Morfologia (2000x) i mikroanaliza EDS końcowej warstwy HAP (przed termostataowaniem).

FIG. 3. Morphology (2000x) and EDS microanalysis of the final HAP layer (before soaking).



RYS. 4. Morfologia (2000x) i mikroanaliza EDS warstwy końcowej po 10 dniach termostataowania w SBF.

FIG. 4. Morphology (2000x) and EDS microanalysis of final layer after 10 days of soaking in SBF.

bonates (bands at 1412 and at 1456 cm^{-1}) and adsorbed water (bands at 1612 and $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$).

Morphology and microanalysis of final HAP layer is shown in FIG. 3.

As we may conclude from EDS analysis of surface regions, the final HAP layer contains silicon, titanium, calcium and phosphorous (HAP).

Bioactivity of the obtained layers was monitored *in vitro* by soaking in synthetic body fluid (SBF). Samples with the final HAP layer were soaked for 10 days at the temperature $37,2^\circ\text{C}$ and $\text{pH}=7,4$. It has already been observed [8], that in SBF the reactions that *in vivo* would take place near the implant surface, *in vitro* are well reproduced. In such conditions a bone like-carbonated apatite is deposited, similar to that which forms *in vivo* on bioactive materials.

Morphology and EDS analysis of the final layer surface after 10 days of soaking procedure is shown on FIG. 4.

It is seen that after soaking in SBF, the surface is fully covered by deposits containing higher concentration of calcium and phosphorous than that before the soaking (FIG. 3). The surface deposits are composed of small, nanometric grains of phosphate. Fig. 5 shows the FTIR spectrum of phosphate precipitates after 10 days of soaking in SBF.

Comparing the FTIR spectrum of the final HAP layer before (FIG. 2) and after soaking (FIG. 5) we may conclude that during the soaking procedure a new carbonate - apatite layer was formed, the same as in natural bone; IR bands with maximum at 1415 and at 1456 cm^{-1} are connected with C-O bonds in carbonates. HAP deposits after soaking are more amorphous in character (half width of the band), they con-

Wnioski

Warstwy hydroksyapatytu naniesione elektroforetycznie na powierzchni azotowanego stopu tytanowego działają jak aktywne złącza z wysoką zdolnością do nukleacji i wzrostu hydroksyapatytu węglanowego, biologicznie równoważnego. Powstawanie hydroksyapatytu biologicznie równoważnego na powierzchni warstwy końcowej, już po 10 dniach termostataowania w SBF może być istotnym krokiem prowadzącym do bezpośredniego wiązania z kością, co otwiera obiecujące perspektywy na uzyskiwanie dobrych złączy implantów ortopedycznych z tkanką biologiczną. Uzyskane wyniki pokazują, że połączenie azotowania w wyładowaniu jarzeniowym z elektroforetycznym osadzaniem hydroksyapatytu pozwala osiągać pożądane właściwości implantów ze stopów tytanowych: łącząc dobre właściwości mechaniczne, wysoką odporność na ścieranie i korozję w powiązaniu z dyfuzyjnym charakterem warstw azotkowych i wysoką aktywnością biologiczną.

Podziękowania

Autorzy dziękują Komitetowi Badań Naukowych (KBN) za finansowanie badań z projektu badawczego PBZ-KBN-082-T08/2002

Piśmiennictwo

- [1] D.M. Bunette, P. Tengvall et al.: Titanium in medicine, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 2001.
- [2] J. Marciniak, Biomateriały, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.
- [3] E. Czarnowska, T. Wierzchoń, A. Maranda et al. "Improvement of titanium alloy for biomedical applications by nitriding and carbonizing processes under glow discharge conditions", J. Mater. Sci; Mat. in Medicine, 11 (2000) 73.
- [4] S. Pisanec, L. Colombi Ciacchi et al., Acta Materialia 52 (2004) 1237.

tain water (bands at 1662 cm^{-1} and at $2800\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$) and carbonates. It means that the nitrided titanium surface with electrophoretically applied HAP layer creates very similar conditions for growing the biological hydroxyapatite as it is in natural bone.

167

Conclusions

Hydroxyapatite layers deposited by electrophoresis on the nitrided titanium alloy surface act as active interfaces with a high ability for nucleation and growth of carbonate hydroxyapatite biologically equivalent. The formation of biologically equivalent hydroxyapatite on the surface of final layer, even after 10 days of soaking in SBF, may be an important step leading to direct bonding with bone and it creates promising prospects for obtaining good joints between orthopaedic implants and surrounding bone tissue. The results obtained have shown that the combination of glow discharge nitriding with the electrophoretic deposition of hydroxyapatite allows to receive desired properties of titanium alloy implants; joining good mechanical properties, high wear and corrosion resistance connected with diffusive character of nitriding layers and high bioactivity.

Acknowledgements

Authors are grateful to the Committee for Scientific Research (KBN) for a financial support through grant PBZ-KBN-082-T08/2002

References

- [5] B. Cukrowska, A. Sowinska et al., Annals of Transplantations in press.
- [6] A. Stoch, S. Błażewicz, Pol. J. Med. Phys. Engng. 1 (1995) 1.
- [7] A. Stoch, A. Brożek, G. Kmita, J. Stoch, W. Jastrzębski, A. Rakowska, J. Mol. Struct., 596 (2001) 191.
- [8] A. Stoch, W. Jastrzębski, A. Brożek, J. Stoch, J. Szaraniec, B. Trybalska, G. Kmita, J. Mol. Struct. 555 (2000) 375.