

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI WARSTWY FOSFORANOWEJ NA POWIERZCHNI TYTANU WYTWORZONEJ METODĄ IBAD

JACEK BASZKIEWICZ*, DANUTA KRUPA*, BOGUSŁAW RAJCHEL**,
ADAM BARCZ***, JANUSZ W. SOB CZAK****, ANDRZEJ BILIŃSKI****

* WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

** INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ W KRAKOWIE

*** INSTYTUT TECHNIKI ELEKTRONOWEJ W WARSZAWIE

**** INSTYTUT CHEMII FIZYCZNEJ PAN W WARSZAWIE

Streszczenie

W pracy przedstawiono wstępne wyniki badań odporności korozyjnej tytanu pokrytego warstwą fosforanową uzyskaną metodą IBAD. Badania składu chemicznego uzyskanej warstwy prowadzono następującymi metodami: RBS, PIXE, SIMS i XPS. Badania odporności korozyjnej były prowadzone metodami elektrochemicznymi w roztworze symulującym płyn ustrojowy (SBF) w temperaturze pokojowej. Próbkę przed pomiarami elektrochemicznymi eksponowano w warunkach badań przez 13h.

Wyniki badań SIMS wskazują, że na powierzchni tytanu powstaje zewnętrzna warstwa zawierająca wapń, tlen i fosfor. Pod zewnętrzną warstwą istnieje warstwa przejściowa, którą tworzą zaimplantowane w powierzchnię tytanu jony wapnia. Grubość uzyskanych warstw zależy od czasu osadzania. Analiza XPS wskazuje, że w uzyskanej warstwie istnieją fosforany oraz tlenek lub wodorotlenek wapnia.

Na podstawie badań elektrochemicznych stwierdzono, że odporność korozyjna badanych próbek zależy od czasu formowania warstwy.

Słowa kluczowe: tytan, hydroksyapatyt, IBAD, korozja

PROPERTIES OF THE PHOSPHATE LAYER PRODUCED ON TITANIUM SURFACE BY THE IBAD METHOD

...21...

JACEK BASZKIEWICZ*, DANUTA KRUPA*, BOGUSŁAW RAJCHEL**,
ADAM BARCZ***, JANUSZ W. SOB CZAK****, ANDRZEJ BILIŃSKI****

* Department of Materials Science and Engineering,
Warsaw University of Technology in Warsaw

** Institute of Nuclear Physics in Cracow

*** Institute of Electron Technology in Warsaw

**** Institute of Physical Chemistry,
Polish Academy of Science in Warsaw

Abstract

The paper presents preliminary results concerning the corrosion resistance of titanium coated with a phosphate layer produced by the IBAD method. Chemical composition of the layer was determined using the RBS, PIXE, SIMS and XPS methods. The corrosion resistance was measured electrochemically in a simulated body fluid (SBF) at room temperature. Prior to the measurements, the samples were exposed to the test conditions for 13 h.

The SIMS analysis indicates that the layer formed on the titanium surface contains calcium, oxygen and phosphorus. Beneath there is a transition zone, formed by calcium ions implanted into the titanium surface. Thickness of the phosphate layer depends on coating formation time. The XPS analysis shows that the coating contains phosphates and calcium oxide or hydroxide.

Electrochemical examinations indicate that corrosion resistance of the samples depends on coating formation time.

Keywords: titanium, hydroxyapatite, IBAD, corrosion

Introduction

Among the materials used as implants in the human body, titanium and hydroxyapatite have the best properties. Within the human organism, titanium shows high chemical stability whereas hydroxyapatite is able to bind chemically with the bone tissue. Ceramic materials (such as hydroxyapatite) cannot be used alone since they are brittle and have poor impact strength. Titanium and its alloys, on the other hand, have good mechanical properties, but their bioactivity is not as good as that of ceramic materials. The properties of titanium and ceramics can be combined by coating titanium with bioactive layers. The method, which is most often used to deposit the hydroxyapatite coatings on titanium implants, is plasma spraying. Other methods such as ion sputtering, electrochemical deposition, electrophoresis and sol-gel process were also investigated. Recently, several papers have been published concerning the formation of hydroxyapatite layers by the IBAD method [1-5].

The investigations referred to in the present paper are concerned with the chemical composition, structure and solu-

Wstęp

Spośród materiałów stosowanych w medycynie na implanty w ciele ludzkim jednymi z materiałów o najlepszych właściwościach są tytan i hydroksyapatyt. Tytan wykazuje dużą stabilność chemiczną w organizmie ludzkim, natomiast hydroksyapatyt wykazuje zdolność do chemicznego wiązania się z tkanką kostną. Materiały ceramiczne (hydroksyapatyt) nie mogą być stosowane samodzielnie ponieważ są kruche i charakteryzują się niską odpornością na obciążenia udarowe. Natomiast tytan i jego stopy mają dobre właściwości mechaniczne, ale bioaktywność tytanu i jego stopów nie jest tak dobra jak materiałów ceramicznych. Połączenie właściwości tytanu i ceramiki można uzyskać przez nakładanie powłok bioaktywnych na podłoże tytanowe.

Najczęściej stosowaną metodą pokrywania implantów tytanowych hydroksyapatytem jest natryskiwanie plazmowe. Prowadzono również prace nad otrzymywaniem warstw hydroksyapatytu na powierzchni tytanu innymi metodami jak: rozpylanie jonowe, osadzenie elektrochemiczne,

elektroforeza, proces sol-żel. W ostatnim okresie pojawiły się prace na temat otrzymywania warstw hydroksyapatytu metodą IBAD [1-5].

Cytowane prace ograniczały się do badania składu chemicznego, struktury i rozpuszczalności otrzymanych warstw. Brak jest natomiast danych o zachowaniu się metalu podłoża.

Celem niniejszej pracy jest dobór warunków uzyskania warstwy hydroksyapatytu metodą IBAD oraz zbadanie wpływu obecności warstwy na odporność korozyjną podłoża.

Metodyka badań

Przedmiotem badań był tytan o czystości 99,6%. Próbki do badań w postaci krążków o średnicy 14 mm polerowano jednostronnie na lustro. Powłoki hydroksyapatytowe na powierzchni tytanu formowano dwuwiązkową metodą IBAD. W metodzie tej wiązką jonów argonu o energii 25 keV rozpylano powierzchnię płaskiej płyty sprasowanego hydroksyapatytu. Rozpylająca wiązka jonów argonu padała na rozpylaną płytę pod kątem 67° względem normalnej. Tworzącą się powłokę dodatkowo bombardowano wiązką jonów wapnia o energii 25 keV. Wiązka ta bombardowała tworzącą się powłokę równolegle do normalnej do pokrywanej powierzchni. Proces formowania powłok prowadzono w trzech różnych czasach. Pokrywanie powierzchni przeprowadzono w Instytucie Fizyki Jądrowej w Krakowie.

Skład chemiczny wytworzonej warstwy badano metodami: SIMS, XPS, RBS, PIXE. Badania odporności korozyjnej w nie odpowietrzonym roztworze symulującym płyn ustrojowy w temperaturze pokojowej prowadzono dwoma metodami: metodą polaryzacji liniowej (metoda Sterna) i metodą potencjodynamiczną. Skład chemiczny roztworu do badań w mmol/dm^3 : Na^+ - 142, K^+ - 5, Ca^{2+} - 2,5, Mg^{2+} - 11,5, HPO_4^{2-} - 1, HCO_3^{-1} - 4,2, SO_4^{2-} - 0,5, Cl^{-1} - 192,8 oraz Trizma Base 50. Jako elektrodę odniesienia stosowano nasyconą elektrodę kalomelową. Próbki przed pomiarami elektrochemicznymi eksponowano w warunkach badań przez 13h. Polaryzację próbek w stronę anodową rozpoczynano od wartości potencjału -800 mV do wartości potencjału 5000 mV. Szybkość zmian potencjału wynosiła 20 mV/min. Po polaryzacji próbki oglądano za pomocą mikroskopu optycznego i elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM).

Wyniki badań

Wyniki badań SIMS.

Na RYS. 1 podano profile stężenia wapnia, fosforu, tlenu i tytanu. Wyniki wskazują, że na powierzchni powstała warstwa zawierająca wapń, tlen i fosfor pod którą istnieje warstwa przejściowa, którą tworzą zaimplantowane w powierzchnię tytanu jony wapnia. Uzyskane profile stężenia badanych pierwiastków są podobne dla wszystkich czasów prowadzenia procesu for-

bility of the deposited layers. There are no data on the behaviour of the substrate metal.

The aim of the present study was to find the optimum conditions of the formation of hydroxyapatite layers by the IBAD method and to examine how the layers affect the corrosion resistance of the substrate.

Materials and methods

The material examined was titanium, purity of 99.6%. The samples in the form of discs, 14 mm in diameter, were polished on one-side to a mirror finish. The hydroxyapatite coatings on titanium surface were produced by a two-beam IBAD method in which the surface of a flat pressed hydroxyapatite plate was sputtered with an argon ion beam, energy of 25keV. The argon ion beam bombarded the plate at an angle of 67° with respect to the normal. Additionally, the surface to be coated was bombarded with calcium ions, energy of 25 keV, incident beam normal to the surface. The process was conducted for three different times. The coatings were produced at the Institute of Nuclear Physics in Krakow.

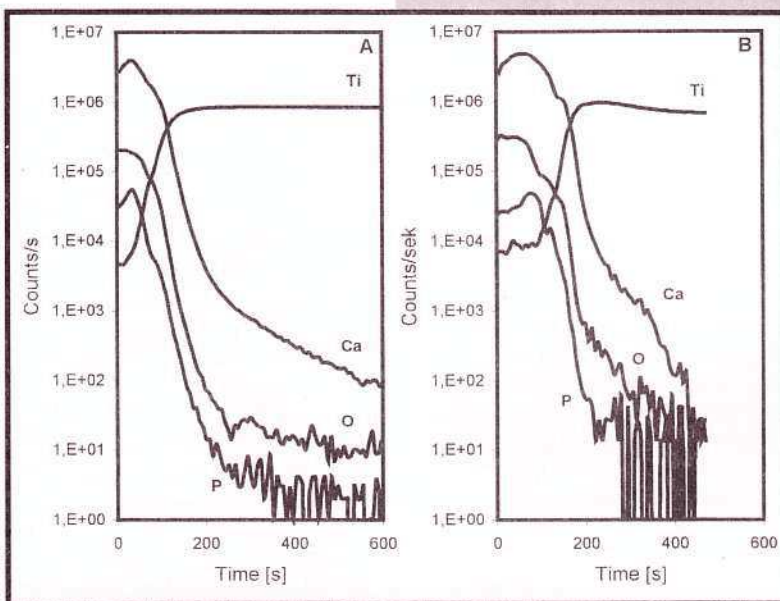
Chemical composition of the deposited layer was examined using the SIMS, XPS, RBS and PIXE methods. The corrosion resistance in a deaerated solution simulating the physiological fluid was measured at room temperature, using two methods: linear polarisation method (Stern's method) and potentiodynamic method. Chemical composition of the test solution was (in mmol/dm^3): Na^+ - 142, K^+ - 5, Ca^{2+} - 2,5, Mg^{2+} - 11,5, HPO_4^{2-} - 1, HCO_3^{-1} - 4,2, SO_4^{2-} - 0,5, Cl^{-1} - 192,8 plus a Trizma Base 50. The reference electrode was a saturated calomel electrode. Prior to the electrochemical measurements, the samples were exposed to the test conditions for 13 h. Polarisation of the samples in the anodic direction started from the potential of -800 mV and was gradually raised to +5000 mV. The potential variation rate was 20 mV/min. After the polarisation, the samples were examined under an optical microscope and a scanning electron microscope (SEM).

Results

SIMS results

FIG.1 shows the concentration profiles of calcium, phosphorus, oxygen and titanium. We can see that the layer formed on the surface contains calcium, oxygen and phosphorus; the subjacent transition layer contains calcium ions implanted into the titanium surface. The concentration profiles of these elements are similar in all the layers obtained in the present study, irrespective of the duration of the coating process.

The depths of craters formed during the SIMS analysis were



RYS. 1. Profile stężenia wapnia, fosforu, tlenu i tytanu otrzymane dla warstw po różnym czasie formowania: A - 7h 35'; B - 14h.

FIG. 1. Calcium, phosphorus, oxygen and titanium concentration depth profiles in coatings formed for A - 7h 35' and B - 14h.

mowania warstwy.

Pomiary głębokości krateru jaki powstaje w trakcie pomiaru SIMS, wykonane mikroskopem optycznym wskazują, że grubość uzyskanej warstwy po 7,5 godzinach pokrywania wynosi około 1 μm natomiast dla próbki pokrywanej przez 14h wzrasta do około 1,5 μm.

Wyniki badań XPS.

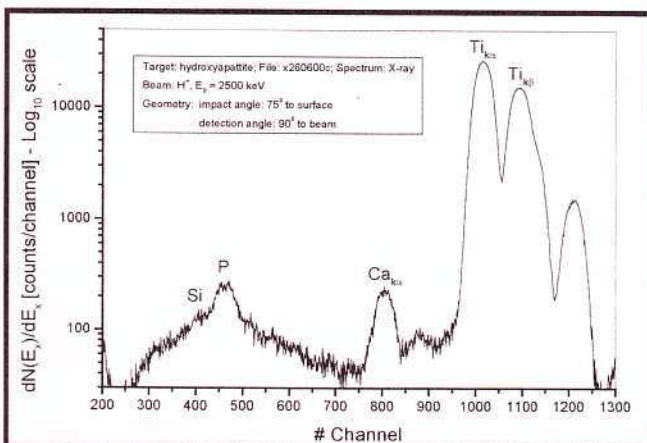
Analizowano warstwę formowaną przez 7h35'. Skład zewnętrznej części warstwy wyrażony w procentach atomowych wynosi: tlen - 55,8% , wapń - 30,6%, węgiel - 6,3% i fosfor - 4,4% . Stwierdzono również obecność krzemu - 2,0% i chloru - 0,7%. Zawartość tytanu wzrosła od 0% na samej powierzchni do 0,2% na głębokości badania.

Analiza widm badanych pierwiastków wskazuje, że fosfor obecny w warstwie tworzy jony $H_2PO_4^{-1}$. Tytan istnieje najprawdopodobniej w postaci TiO_2 . Wapń obecny w warstwie istnieje jako składnik fosforanu oraz tworzy tlenek lub wodorotlenek.

Wyniki badań RBS i PIXE

Skład chemiczny, a szczególnie stosunek stężeń $[Ca]/[P]$ określono kontrolnie korzystając z detekcji wstecznie rozpraszonych protonów (RBS) oraz promieniowania charakterystycznego wytworzonego poruszając się w bombardowanej substancji wiązką wysokoenergetycznych protonów (PIXE). Widma eksperymentalne PIXE dla hydroksyapatytowej powłoki uformowanej metodą IBAD na powierzchni tytanu przedstawiono na RYS. 2. Korzystając z widma PIXE określono stosunek $[Ca]/[P] = 1,8$ z błędem 0,4. Tak duży błąd jest spowodowany nałożeniem się linii charakterystycznych promieniowania X pochodzących od Si_K (detektor) oraz P_K .

Na RYS. 3 przedstawiono porównanie widm RBS zmierzonych dla dwóch warstw: jednej formowanej w obecności tylko wiązki jonów argonu i drugiej bombardowanej dodatkowo jonami wapnia.



RYS. 2. Widmo PIXE dla tarczy Ti z uformowaną metodą IBAD powłoką hydroksyapatytu.
FIG. 2. The PIXE spectrum for a Ti target with a layer of hydroxyapatite formed by the IBAD method.

Wyniki badań elektrochemicznych.

Wyniki badań elektrochemicznych przedstawiono w TABELI 1 i na RYS. 4.

Na podstawie wyników przedstawionych w TABELI 1

measured using an optical microscope. The results show that thickness of the deposited layer is about 1μm when the coating process was continued for 7.5h and about 1.5 μm when it lasted 14h.

XPS results

The layer examined by XPS was formed for 7h 35'. Composition of the outer zone (in at %) was: oxygen - 55.8, calcium - 30.6, carbon - 6.3, and phosphorus - 4.4. Other elements identified were: silicon - 2.0 % and chlorine - 0.7 %. The titanium content increased from 0% at the surface to 0.2% at the examined depth.

The analysed spectra indicate that phosphorus is present in the layer in the form of $H_2PO_4^{-1}$ ions, titanium - most probably in the form of TiO_2 and calcium - as a component of phosphate and as oxide or hydroxide.

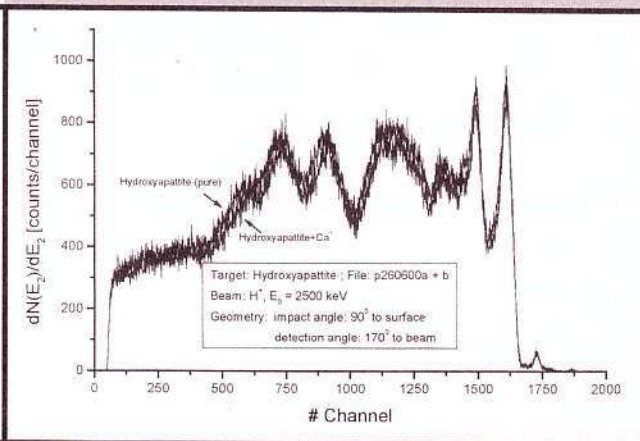
RBS and PIXE results

The chemical composition, in particular the concentration ratio $[Ca]/[P]$, was determined using the detection of back-scattered protons (RBS) and the characteristic radiation induced by high-energy protons passing through the bombarded substance (PIXE). The PIXE spectra, obtained for a hydroxyapatite coating formed on titanium surface by the IBAD method, are shown in FIG. 2. The $[Ca]/[P]$ ratio determined from these spectra was 1.8 with an error of 0.4. This high error is due to the superposition of the X-ray characteristic lines of Si_K induced in Si crystal used as an X-ray detector) and those of P_K .

FIG.3 compares the RBS spectra measured for two different layers: one formed with a beam of argon alone and the other bombarded additionally with calcium ions.

Results of electrochemical examinations

The results are collected in FIG. 4 and TABLE 1. The data in TABLE 1 indicate that the hydroxyapatite layer on titanium lowers the corrosion potential and the polarisation resistance in both layers formed for 4h50' and for 14h. A slight increase of the polarisation resistance was observed in the samples coated for 7h 35'.

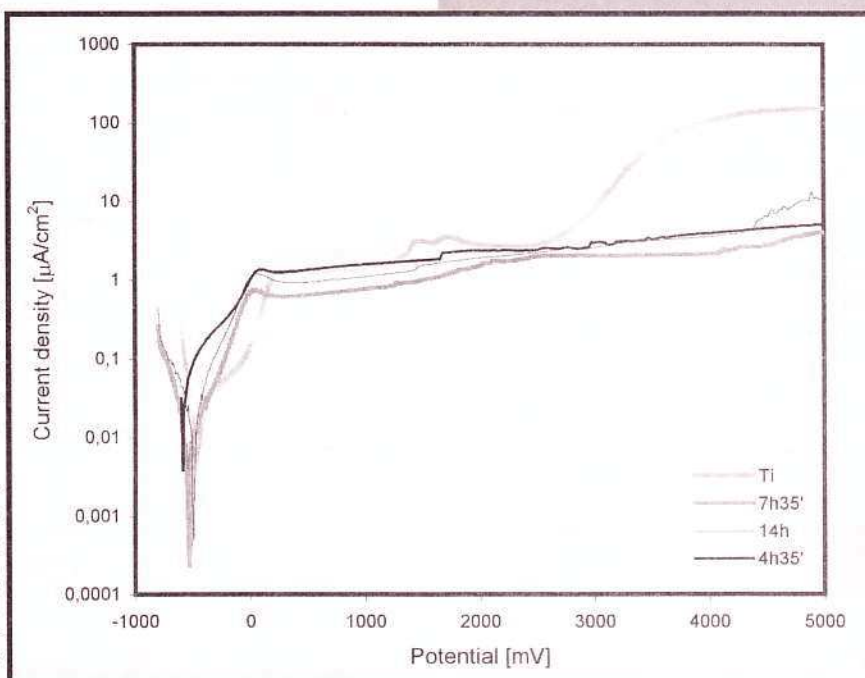


RYS. 3. Porównanie widm RBS zmierzonych dla dwóch próbek: jednej formowanej w obecności wiązki jonów argonu - (Hydroxyapatite pure), drugiej bombardowanej dodatkowo jonami wapnia - (Hydroxyapatite + Ca').
FIG. 3. Comparison of RBS spectra for two layers: one formed with a beam of argon ion alone - (Hydroxyapatite pure) and the other bombarded additionally with calcium ions - (Hydroxyapatite + Ca').

The anodic polarisation curves obtained for the hydroxyapatite-coated samples show increased anodic current densities within the potential range from -800 to about 0 V (to 1000 mV for the sample coated for 4h 35'). At higher potentials, the anodic current densities are lower compared with the val-

stwierdzono, że obecność warstwy hydroksyapatytu powoduje spadek potencjału korozyjnego, oraz oporu polaryzacji warstw formowanych przez 4h 50' i 14h w porównaniu z czystym tytanem. Nieznaczny wzrost oporu polaryzacji obserwowano dla próbek z warstwą formowaną przez 7h 35'.

Krzywe polaryzacji anodowej uzyskane dla próbek pokrytych warstwą hydroksyapatytu wskazują na podwyższenie gęstości prądów anodowych w zakresie potencjałów od -800 do około 0V (dla próbki pokrywanej przez 4h 35' do 1000 mV), natomiast powyżej tej wartości potencjału gęstości prądów anodowych są niższe w porównaniu z wartościami uzyskanymi dla czystego tytanu. Z próbek pokrywanych warstwą hydroksyapatytu najniższe wartości gęstości prądu anodowego w całym badanym zakresie potencjału wykazała próbka pokrywana przez 7h35'.



RYS. 4. Krzywe polaryzacji anodowej tytanu i tytanu pokrytego warstwą hydroksyapatytu.

FIG. 4. The anodic polarization curves recorded for titanium and titanium with a hydroxyapatite layer.

Rodzaj próbki (czas tworzenia warstwy) Sample (Coating process duration)	Potencjał korozyjny Corrosion potential [mV]	Opór polaryzacji Polarisation resistance [$M\Omega \cdot cm^2$]
Titanium	-112	6,3
4h 50'	-350	3,5
7h 35'	-415	7,5
14h	-350	3,2

TABELA 1. Zestawienie wyników badań elektrochemicznych.

TABLE 1. Results of electrochemical measurements.

Omówienie wyników badań

Uzyskane wyniki badań SIMS, PIXE, RBS wskazują na możliwość zastosowania dwuwiązkowej metody IBAD do formowania powłok hydroksyapatytu.

Wyniki badań SIMS wskazują, że wytworzona na powierzchni tytanu warstwa składa się z warstwy przejściowej i warstwy zewnętrznej. Obecność warstwy przejściowej pozwala przypuszczać, że wytworzona warstwa jest dobrze związana z podłożem.

Wartość stosunku $[Ca]/[P]$ wyznaczona metodą PIXE jest zbliżona do wartości teoretycznej.

W TABELI 2 podano skład chemiczny czystego hydroksyapatytu oraz wyniki badań XPS uzyskane dla wytworzonej warstwy powierzchniowej.

Skład chemiczny uzyskanej warstwy odbiega od teoretycznego składu hydroksyapatytu. Zbyt duża ilość wapnia i zbyt mała ilość fosforu powodują, że stosunek $[Ca]/[P]$ jest znacznie wyższy niż w hydroksyapatycie. Uzyskany wynik różni się od wyniku uzyskanego metodą PIXE. Obserwowana różnica wynika z tego, że wynik PIXE dotyczy składu chemicznego całego przekroju warstwy natomiast wynik XPS odnosi się tylko do warstwy zewnętrznej.

ues recorded for pure titanium. The hydroxyapatite-coated samples showed the lowest anodic current densities within the entire potential range examined when the coating process was carried out for 7h35'.

Discussion

The SIMS, PIXE and RBS results obtained in the present study indicate that the two-beam IBAD method can be used for producing hydroxyapatite coatings on titanium. The fact revealed by SIMS that, in addition to the outer layer the coating contains a subjacent transition layer suggests good adherence of the coating to the substrate.

The average value of the $[Ca]/[P]$ ratio determined by PIXE is close to the theoretical one.

TABLE 2 gives the chemical composition of pure hydroxyapatite, and

the XPS results obtained for a hydroxyapatite coating produced on titanium.

Chemical composition of the coating differs from the theoretical composition of hydroxyapatite. Because of the excess of calcium and the deficiency of phosphorus, the $[Ca]/[P]$ ratio is considerably greater than that of hydroxyapatite. This result is not consistent with the PIXE analysis. The reason is that in the PIXE method the chemical composition is analysed on the whole cross-section of the coating; whereas in the XPS method - merely on the surface.

The results of corrosion tests indicate that corrosion resistance of titanium depends on how long the coating proc-

Material Material	Ca	O	P	$[Ca]/[P]$
Hydroksyapatyt Hydroxyapatite	22,7	59,1	13,6	1,66
Warstwa Coating	30,6	55,8	4,4	6,96

TABELA 2. Skład chemiczny hydroksyapatytu i uzyskanej warstwy [%at].

TABLE 2. The chemical composition of hydroxyapatite and of the coating [at%].

Wyniki badań odporności korozyjnej wykazały, że odporność korozyjna tytanu zależy od czasu formowania warstwy. Najkorzystniejszy efekt obserwowano dla warstw formowanych przez 7h. Dla warstw formowanych poniżej 7 godzin i powyżej 7 godzin obserwowano spadek odporności tytanu. Wyjaśnienie przyczyn obserwowanego zjawiska wymaga dalszych badań.

Wnioski

1. Wstępne wyniki badań wykazały, że metoda IBAD może być wykorzystana do formowania warstwy hydroksyapatytu na powierzchni tytanu. Uzyskane wyniki wskazują na potrzebę większej kontroli stosunku [Ca]/[P].
2. Odporność korozyjna tytanu pokrytego warstwą hydroksyapatytu zależy od czasu formowania. Można przypuszczać, że istnieje optymalny czas formowania warstwy.

Podziękowania

Praca finansowana przez KBN - projekt badawczy nr 7T 08C 00317

Piśmiennictwo

- [1] Yoshinari M., Ohtsuka Y., Dérand T., Thin hydroxyapatite coating produced by the ion beam dynamic mixing method. *Biomaterials* 15(7) (1994) 529-535
- [2] Ohtsuka Y., Matsuura M., Chida N., Yoshinari M., Sumii T., Dérand T., Formation of hydroxyapatite coating on pure titanium substrates by ion beam dynamic mixing. *Surf. and Coat. Technol.* 65 (1994) 224-230

ess was continued. The most advantageous result was obtained in the layers formed for 7h. Shorter or longer deposition times lead to decreased corrosion resistance of the coated titanium samples. Explanation of this effect needs further investigations.

Conclusions

1. The preliminary results suggest that the IBAD method can be used for coating titanium with a hydroxyapatite layer. The results obtained in the present study reveal the need for better control of the [Ca]/[P] ratio.
2. The corrosion resistance of titanium coated with a hydroxyapatite layer depends on time of coating process. It is expected that the deposition time can be optimised.

Acknowledgement

This work was supported by the State Committee for Scientific Research project no. 7T 08C 00317

References

- [3] Ektessabi A.M., Surface modification of biomedical implants using ion-beam-assisted sputter deposition. *Nucl. Instr. and Meth. B* 127/128 (1997) 1008-1014
- [4] Choi J., Kim H., Lee I., Ion-beam-assisted deposition (IBAD) of hydroxyapatite coating layer on Ti-based metal substrate. *Biomaterials* 21 (2000) 469-473
- [5] Wang Ch., Chen Z., Guan L., Liu Z., Wang P., Zheng S., Liao X., Structural characterization of ion beam sputter deposited calcium phosphate coatings. *Surf. and Coat. Technol.* 130 (2000) 39-45