

CHARAKTERYSTYKA WŁASNOŚCI WYTRZYMAŁOŚCIO- WYCH POWŁOK HYDROKSY- APATYTOWYCH

AGATA DUDEK*

POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA
DĄBROWSKIEGO 69, 42-200 CZĘSTOCHOWA

*MAILTO: DUDEK@MIM.PCZ.CZEST.PL

Streszczenie

Zainteresowanie biomateriałami, związane z możliwością zastosowania ich na implanty, powoduje z jednej strony nieustanny wzrost wymagań stawiany tego typu materiałom, z drugiej natomiast, poszukiwanie nowych metod i technologii poprawiających ich własności użytkowe. Najczęstsze zmiany składu chemicznego kompozytu ochronnego, tworzonego na powierzchni implantu, polegają na wprowadzeniu do ceramiki hydroksyapatytowej roztworu stałego Y_2O_3 w ZrO_2 (YSZ). Priorytetowym celem proponowanych w ramach niniejszej pracy badań była poprawa własności wytrzymałościowych na granicy powłoka-podłoże. Własności te zostały określone przy pomocy testu, polegającego na zarysowaniu (Scratch Test) powłoki ceramicznej.

[Inżynieria Biomateriałów, 89-91, (2009), 69-71]

Wstęp

Na przestrzeni ostatnich lat wzrosło zainteresowanie powłokami hydroksyapatytowymi w zastosowaniach medycznych. Zakres stosowania hydroksyapatytu (HA, HAp) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ w medycynie jest ograniczony z powodu niskich własności wytrzymałościowych, przede wszystkim niskiej odporności na kruche pękanie gotowych wyrobów. Z tego względu implanty hydroksyapatytowe są stosowane w stomatologii, chirurgii szczękowo-twarzowej, ortopedii i otolaryngologii, w postaci kształtek i granul porowatych, do uzupełniania ubytków kostnych w miejscach nie przenoszących znacznych obciążeń mechanicznych. Hydroksyapatyt ponadto stosuje się w formie powłok na innych materiałach, głównie metalach (np. pokrycia trzpieni endoprotez stawu biodrowego). Czynniki, które warunkują i wpływają na jakość powłoki są między innymi: mikrostruktura, stopień amorficzności, skład chemiczny i fazowy, siła adhezji oraz rozpuszczalność w roztworach fizjologicznych [1].

Głównym, stosowanym na skalę przemysłową sposobem nanoszenia powłok HA na powierzchnię implantów jest technika plazmowa, wykorzystywana od 1985 roku. Zastosowanie tej techniki (atrakcyjnej ze względów ekonomicznych), prowadzi do uzyskiwania warstw z hydroksyapatytu o grubości w zakresie od 40-400 μm [1]. Powstałe w ten sposób powłoki tworzą trwałą więź kontaktową z tkanką biologiczną, a poprzez procesy resorpcji i wrastania, stwarzają możliwość regeneracji kości, na bazie ceramicznej matrycy. Metoda natryskiwania plazmowego umożliwia stapianie wprowadzonych do strumienia natryskowego materiałów powłokowych i nadawanie tworzącym się kroplom dużej szybkości w momencie uderzenia o powierzchnię przedmiotów pokrywanych powłokami. Granule proszku ulegają powierzchniowemu stopieniowi i stają się tworami dwuwarstwowymi, złożonymi z

CHARACTERISTICS OF ADHESIVENESS IN PLASMA SPRAYED HYDROXYAPATITE COATINGS

AGATA DUDEK*

TECHNICAL UNIVERSITY OF CZESTOCHOWA
69 DĄBROWSKIEGO STR., CZESTOCHOWA, POLAND

*MAILTO: DUDEK@MIM.PCZ.CZEST.PL

Abstract

Growing interest in biomaterials, combined with opportunities of their use for implants causes, on the one hand, incessantly growing expectations imposed on these materials. On the other hand, new methods and technologies of improvement in their functional properties are required. The most frequent changes in chemical composition of the protective composite, created on the surface of an implant include introduction of solid solution of Y_2O_3 in ZrO_2 (YSZ) into hydroxyapatite ceramics. A priority goal of the investigations presented within this work was to improve mechanical properties on the base material – coating interface. These properties were determined by means of scratch tests on ceramic coating.

[Engineering of Biomaterials, 89-91, (2009), 69-71]

Introduction

Last years have seen an increased interest in hydroxyapatite coatings used for medical applications. The scope of hydroxyapatite (HA, HAp) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ application is limited by low mechanical properties, particularly low resistance to brittle fracture in finished goods. Due to this reason, hydroxyapatite implants have been widely in use in dentistry, facial surgery, orthopaedics, otolaryngology in the form of shaped pieces and porous granules for replenishment of bone defects in the locations which do not bear mechanical load. Hydroxyapatite is also used for coatings on other materials, particularly on metals (e.g. coatings in femoral bone prosthesis stems). The factors which impact on quality of the coating include microstructure, degree of amorphization, chemical and phase composition, adhesion force and solubility in physiological solutions.

Main method of manufacturing of HA coatings on industrial scale is plasma technology, used since 1985. Use of this technology (which is attractive mainly due to economic reasons) leads to obtaining hydroxyapatite layers with thickness within the range of 40-400 μm [1]. The obtained coatings create fixed bonds with biological tissue and, through the processes of resorption and osseointegration, they create opportunities of bone regeneration, based on ceramic matrix. The method of plasma spraying enables melting of coating components introduced into the spray stream and generating high speeds of the drops at the point of their hitting against the surface of the items covered with the coatings. Powder granules are melted on the surface and they become two-layer structures, made of amorphous surface layer and a crystalline, not melted core. The coatings obtained like this show higher adhesion to titanium base and are more coherent internally.

A key component in the plasma spraying device is arc plasmatron (FIG.1).

powierzchniowej warstwy amorficznej oraz krystalicznego, niestopionego wnętrza. Powłoki tak otrzymane wykazują większą przyczepność do tytanowego podłoża, są bardziej spójne wewnętrznie [2-3].

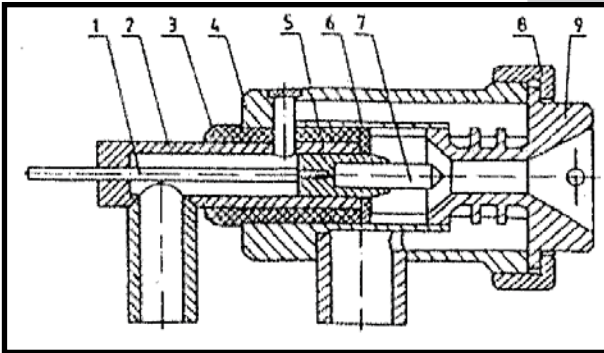
Podstawowym elementem urządzenia do natryskiwania powłok jest plazmotron łukowy (RYS.1).

Dużą zaletą metody natryskiwania jest możliwość regulowania w dość szerokim zakresie porowatości powłok za pomocą parametrów natryskiwania.

Badania własne

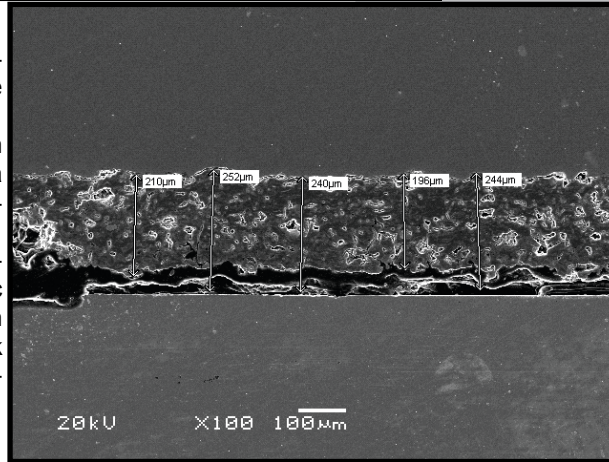
Celem przeprowadzonych badań była charakterystyka mechanicznych właściwości na granicy powłoka-implant. Charakterystykę tę wykonano poprzez analizę siły adhezji powłoki do podłoża, analizę występujących pęknięć i odkształceń oraz obliczenie takich parametrów jak: siła i współczynnik tarcia, siła krytyczna.

W ramach badań wykonano metodą natryskiwania



RYS.1. Palnik plazmowy prądu stałego [3]: 1-popychacz, 2-korpus katody, 3-tuleja, 4-korpus anody, 5-obsada katody, 6-podkładka, 7-katoda, 8-nakładka, 9-anoda.

FIG.1. Direct current plasma torch [3], 1-pusher, 2-cathode body, 3-bushing, 4-anode body, 5-cathode sleeve, 6-washer, 7-cathode, 8-housing, 9-anode.



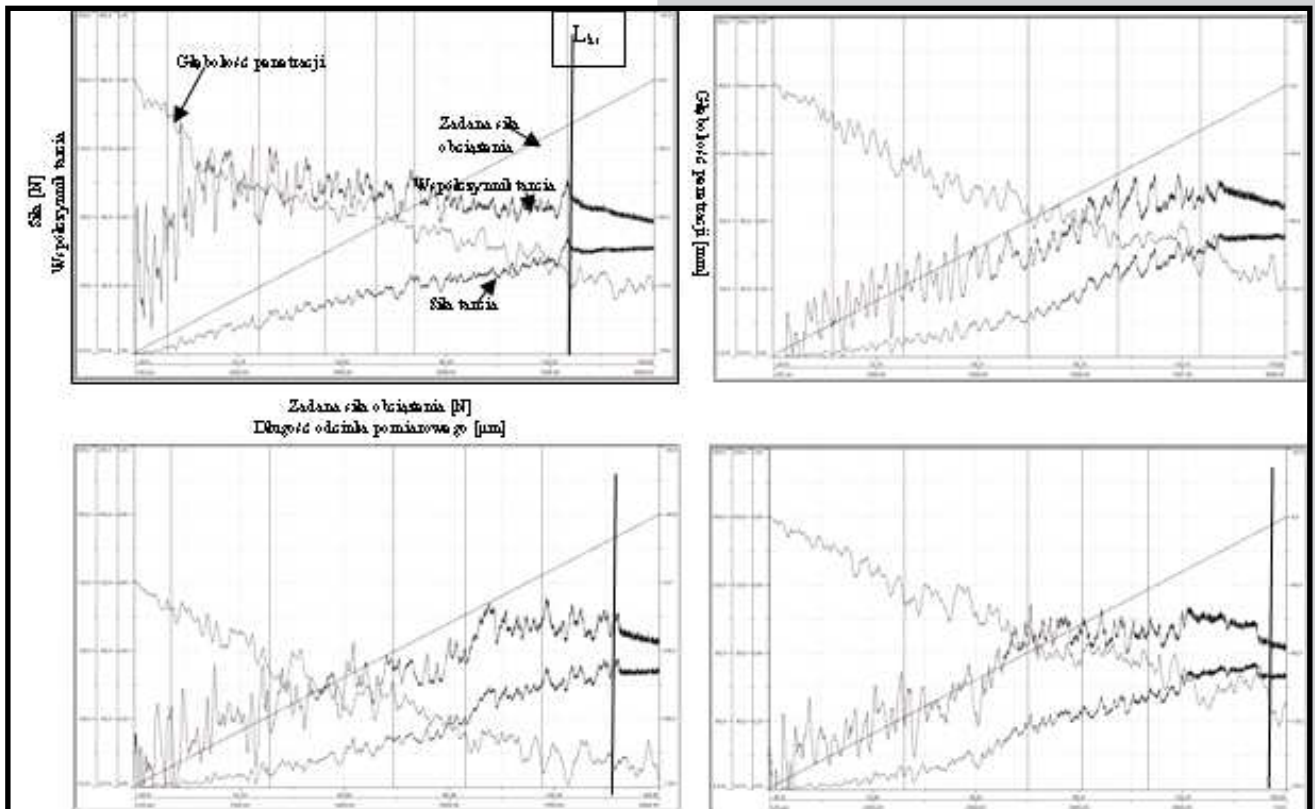
RYS.2. Przekrój poprzeczny natryskiwanej powłoki. **FIG.2.** Cross section of the sprayed coating.

The Investigations

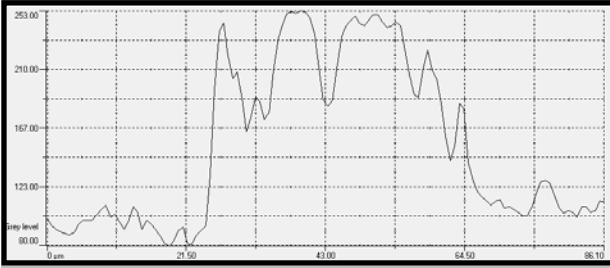
The purpose of the investigations was to obtain a characteristics of mechanical properties on the coating – implant interface. This characteristics was obtained through analysis of the force of adhesion to the base materials and analysis of cracking

and deformations as well as calculations of such parameters as: force, friction coefficient and critical force.

The investigations encompassed hydroxyapatite layers with thickness of ca. 200µm (FIG.2) obtained by means of plasma spraying. In order to investigate the impact of addition of ZrO₂ zirconia phase modified with 8%wt.Y₂O₃ on mechanical properties of the coating, the coatings were prepared



RYS.3. Wykresy powstałe w wyniku zarysowania powłok, a) 100%HA, b) 80%HA, c) 60%HA, d) 50%HA. **FIG.3.** Charts obtained as a result of scratching, a) 100%HA, b) 80%HA, c) 60%HA, d) 50%HA.



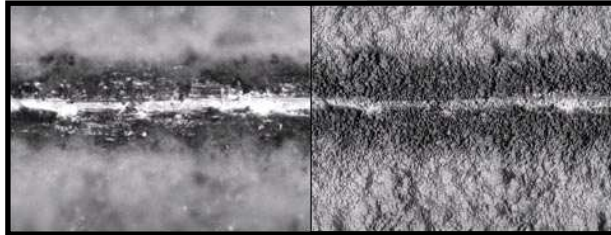
RYS.4. Geometria powstałej linii zarysowania.
FIG.4. Scratch line geometry.

plazmowego hydroksyapatytowe powłoki o grubości około 200 μ m (RYS.2). W celu zbadania wpływu dodatku fazy cyrkonowej ZrO₂ modyfikowanej 8% wt. Y₂O₃ na własności wytrzymałościowe otrzymywanej powłoki, wykonano powłoki ze zmienną zawartością tlenku cyrkonu: 80%HAp+20%YSZ, 60%HAp+40%YSZ oraz 50%HAp+50%YSZ, (YSZ-tlenek cyrkonu stabilizowany dodatkiem Y₂O₃).

Badania przyczepności wykonanych powłok przeprowadzono na urządzeniu Revetest XPress Plus przy użyciu penetratora Rockwella. Test wykonano stosując następujące parametry: zadane obciążenie: 1 – 160N, długość rysy: 10mm, prędkość zarysowania: 1,89 mm/min. Uzyskane wykresy przedstawiają RYS.3 a-d.

Głębokość „zarysowanego” obszaru (jego wymiary liniowe) były ściśle uzależnione od zadanych parametrów testu. Wraz ze wzrostem zadanej siły, następowała zmiana profilu linii zarysowania. Stykające się powierzchnie (penetrator-powłoka) znajdując się w złożonym stanie naprężeń i odkształceń, prowadząc do osiągnięcia wartości krytycznych dla poszczególnych badanych powłok.

Zautomatyzowane obserwacje mikroskopowe pozwoliły na analizę linii zarysowania na całej zadanej długości. Przykładowy wykres geometrii zarysowania przedstawiono na RYS.4-6.



RYS.6. Linia zarysowania powłoki diamentowym wglębniakiem.
FIG.6. Scratch line obtained by means of diamond indenter .

Podsumowanie

Przeprowadzone badania przyczepności powłok bioceramicznych, pozwoliły na charakterystykę układu powłoka/podłoże [HA(+ZrO₂)/Ti-6Al-4V] poprzez wartości takich parametrów jak: współczynnik tarcia, siła tarcia, krytyczna siła obciążenia powłok przy której ulegały one rozwarstwieniu.

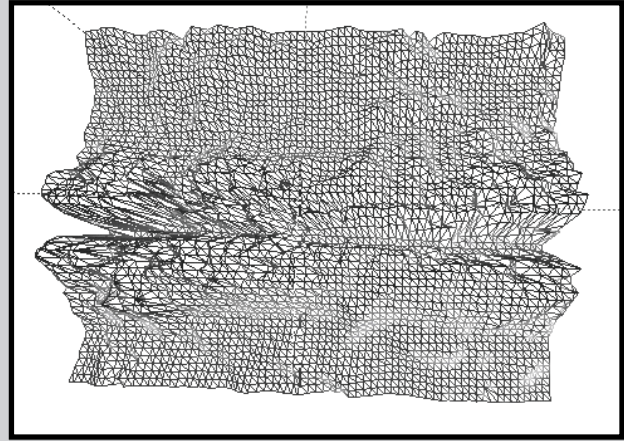
Dodatek tlenku cyrkonu wpływał na wzrost siły krytycznej przy której powłoka ulegała odwarstwieniu od podłoża. W przypadku 50% dodatku ZrO₂ w porównaniu z powłokami 100%HA, wartość omawianej siły wzrosła około 13%.

Podziękowania

Praca zrealizowana w ramach projektu nr 507463733

Piśmiennictwo

- [1] Marciniak, Biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2002
[2] Dudek A., Przerada I., Bałaga Z., Morel S. Krystalizacja natryskiwanej plazmowo powłoki hydroksyapatytowej, Inżynieria Materiałowa, Nr 6, 2008



RYS.5. Geometria powstałej linii zarysowania, 3D.
FIG.5. Scratch line geometry, 3D.

with different content of zirconia phase: 80%HAp+20%YSZ, 60%HAp+40%YSZ and 50%HAp+50%YSZ, (YSZ-zirconium oxide stabilized with addition of Y₂O₃).

Adhesion tests for the coatings were carried out by means of Revetest XPress Plus device with Rockwell indenter. The tests were carried out using the following parameters: load of 1 – 160N, scratch length: 10 mm, scratch rate: 1,89 mm/min. The obtained charts are presented in FIG. 3 a-d.

The depth of the scratched area (its linear dimensions) were closely dependent on the adopted test parameters. Rise in the used force caused change in scratch line profile.

The adjacent surfaces (i.e. indenter – coating) were in a complex state of stresses and deformations, leading to reaching critical values for each of the investigated coatings

Automated microscope observations enabled analysis of the scratch line throughout the whole length. An example of scratch geometry chart is presented in FIG.4.

Conclusions

The investigations of adhesion force in bioceramic coatings allowed for characteristics of coating/base material system [HA(+ZrO₂)/Ti-6Al-4V] through analysis of the values such as: friction coefficient, friction force, critical load force for the coatings at which they were separated.

Addition of zirconium oxide impacted on rise in critical force at which the coating separated from the base material. In the case of 50% addition of ZrO₂, as compared to 100%HA coating, the value of the force accounted for ca. 13% as compared to 100%HA coating.

Acknowledgements

Scientific work funded by the Ministry of Education and Science in the years 2007-2010 as a research project No. 507463733

References

- [3] Morel S., Powłoki natryskiwane cieplnie, Politechnika Częstochowska, Monografie 48, Częstochowa, 1997