

KOMPOZYTOWA POWŁOKA PEEK /BIOSZKŁO® NA STOPIE TYTANU Ti-6Al-7Nb DO ZASTOSOWAŃ W MEDYCYNIE

TOMASZ MOSKALEWICZ¹, SIGRID SEUSS², ALDO R. BOCCACCINI², MARCIN KOT³, ALEKSANDRA CZYRSKA-FILEMONOWICZ¹

¹ AGH AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, WYDZIAŁ INŻYNIERII METALI I INFORMATYKI PRZEMYSŁOWEJ, AL. A. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW, POLSKA

² INSTITUTE OF BIOMATERIALS, UNIVERSITY OF ERLANGEN-NUREMBERG, CAUERSTR. 6, 91058 ERLANGEN, NIEMCY

³ AGH AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, WYDZIAŁ INŻYNIERII MECHANICZNEJ I ROBOTYKI, AL. A. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW, POLSKA

*MAILTO: T MOSKALE@AGH.EDU.PL

Streszczenie

Kompozytowa powłokę polieteroeteroketon (PEEK)/Bioszko osadzono metodą elektroforezy na stopie tytanu Ti-6Al-7Nb. W celu poprawy przyczepności powłoki do podłoża próbkę poddano wyżarzaniu po obróbce powierzchniowej. Mikrostrukturę powłoki charakteryzowano za pomocą mikroskopii świetlnej oraz skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Powłoka była jednorodna i porowata, nie stwierdzono obecności pęknięć. Powłoka zbudowana była z cząstek bioszka rozmieszczonych w polimerowej osnowie. Wyniki liniowej analizy składu chemicznego wykonanej metodą STEM-EDS wskazują na dyfuzję Na ze szkła do polimeru podczas wygrzewania próbki

Słowa kluczowe: stop tytanu, powłoka kompozytowa, PEEK, bioszko

[Inżynieria Biomateriałów, 116-117, (2012), 13-15]

Wprowadzenie

Ze względu na dużą odporność na korozję i korzystne właściwości mechaniczne stopy tytanu są szeroko stosowane w medycynie na trzpienie endoprotez stawowych [1,2]. Obecnie najczęściej stosowane są dwufazowe ($\alpha+\beta$) stopy tytanu, Ti-6Al-4V oraz Ti-6Al-7Nb. Stop Ti-6Al-7Nb charakteryzuje się lepszą biokompatybilnością od stopu Ti-6Al-4V, ponieważ toksyczny wanad został w tym stopie zastąpiony niobem [3]. W niektórych zastosowaniach np. trzpienie, czy panewki endoprotez wymagane jest trwałe połączenie implantu z tkanką kostną. Dlatego w obecnej pracy, w celu poprawy połączenia implant-tkanka kostna, na stopie tytanu wytworzono porowatą powłokę kompozytową PEEK/Bioszko poprzez osadzanie elektroforetyczne (EPD). PEEK charakteryzuje się dużą wytrzymałością zmęczeniową, odpornością na ścieranie i dużą odpornością chemiczną, a ponadto zaliczany jest do materiałów nie toksycznych [4]. Powłoki PEEK/Bioszko były badane wcześniej, jednak osadzone były na stopie NiTi [5], a nie na konwencjonalnym stopie tytanu. W celu zwiększenia bioaktywności do osnowy polimeru wprowadzono cząstki bioszka, które cechują się zdolnością do osadzania się w płynach fizjologicznych fosforanów wapnia ułatwiających zrost z tkanką kostną [6]. Celem obecnej pracy było wytworzenie kompozytowej powłoki PEEK/Bioszko na stopie Ti-6Al-7Nb metodą elektroforezy oraz charakterystyka mikrostruktury powłoki.

COMPOSITE POLYETHERETHERKETONE / BIOGLASS® COATING ON Ti-6Al-7Nb ALLOY FOR MEDICAL APPLICATION

TOMASZ MOSKALEWICZ¹, SIGRID SEUSS², ALDO R. BOCCACCINI², MARCIN KOT³, ALEKSANDRA CZYRSKA-FILEMONOWICZ¹

¹ AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, FACULTY OF METALS ENGINEERING AND INDUSTRIAL COMPUTER SCIENCE, 30 A. MICKIEWICZA AVE., 30-059 KRAKÓW, POLAND

² INSTITUTE OF BIOMATERIALS, UNIVERSITY OF ERLANGEN-NUREMBERG, CAUERSTR. 6, 91058 ERLANGEN, GERMANY

³ AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING AND ROBOTICS, 30 A. MICKIEWICZA AVE., 30-059 KRAKÓW, POLAND

*MAILTO: T MOSKALE@AGH.EDU.PL

Abstract

A composite polyetheretherketone (PEEK)/Bioglass® coating was electrophoretically deposited on the Ti-6Al-7Nb substrate. Post heat treatment was performed to improve the adhesion of the coating to the substrate. The microstructure of the coating and a substrate was examined by light microscopy, scanning- and transmission electron microscopy methods. The coating is uniformly porous, without any cracks or presence of large voids. The coating is composed of Bioglass® particles embedded in a PEEK matrix. STEM-EDS line analysis revealed diffusion of Na from the glass to the PEEK.

Keywords: titanium alloy, composite coating, PEEK, bioglass
[Engineering of Biomaterials, 116-117, (2012), 13-15]

Introduction

Titanium alloys are widely used in medicine for load bearing components of prostheses due to their good corrosion resistance and advantageous mechanical properties [1,2]. The Ti-6Al-7Nb alloy belongs to two phase ($\alpha+\beta$) titanium alloys and exhibits better biocompatibility than more widely used Ti-6Al-4V alloy. The toxic vanadium in this alloy is replaced by niobium, which is claimed to be non-toxic in interaction with human tissue [3]. In some medical applications, e.g. steam or acetabulum of joint prostheses, a strong bonding between the implant and the surrounding human tissue is required. Therefore, in this work, in order to improve bonding between the titanium alloy and surrounding tissue porous composite PEEK/Bioglass® coatings were deposited on titanium alloy by electrophoretic deposition (EPD). The PEEK is a bioinert, non-toxic and stable polymer [4]. The surface activation of PEEK has been proposed to enhance its bioactivity for wider use in medicine. The EPD of PEEK/Bioglass® coatings has been investigated previously on Nitinol® wires [5], but not on the Ti-6Al-7Nb alloy. As a bioactive agent, commercially available bioactive glass particles (Bioglass®) were used. Bioglass® is a well-known silicate bioactive material which was developed more than 40 years ago and is being considered for numerous biomedical applications for its ability to bond to bone tissue in vivo [6]. The aim of this work was to investigate the deposition

Badania przeprowadzono na dwufazowym ($\alpha+\beta$) stopie Ti-6Al-7Nb. Stop został dostarczony przez firmę BÖHLER Edelstahl GmbH, Niemcy, w stanie po walcowaniu na gorąco i wyżarzaniu (750°C/2h).

Do osadzania powłok metodą elektroforetyczną stosowano zawiesinę proszku PEEK (o nazwie handlowej Victrex® Vicote® 704) o średnicy 10 μm z dodatkiem cząstek bioszklą w etanolu. Stosowano Bioszkló 45S5 o następującym składzie chemicznym (w % masowych): 45 SiO₂, 24,5 Na₂O, 24,5 CaO i 6 P₂O₅. Stosunek udziału objętościowego polimeru do bioszklą wynosił 0,3. Osadzanie powłoki wykonano przy stałym napięciu z zakresu 50-65 V, czas osadzania wyniósł 2 minuty, odległość między elektrodami wyniosła 5 mm. Po osadzeniu powłoki próbka została wyżarzona w temperaturze 355°C przez 1 godzinę.

Badania mikrostruktury powłoki przeprowadzono za pomocą mikroskopii świetlnej, skaningowej- oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej (SEM, TEM). Lamelę z przekroju poprzecznego próbki przygotowano za pomocą mikroskopu SEM z działem jonowym (ang. Focused Ion Beam, FIB). Identyfikację faz przeprowadzono metodą selektywnej dyfrakcji elektronów (SAED) oraz metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD). Do analizy składu chemicznego wykorzystano spektroskopię promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii (SEM-EDS, TEM-EDS i STEM-EDS).

Przyczepność powłoki do podłoża badano za pomocą próby zarysowania przy użyciu diamentowego węgelnika Rockwella C o promieniu zaokrąglenia wierzchołka 200 μm . Stosowano obciążenie zmieniające się liniowo, w zakresie od 0,03 do 10 N, na całej długości odcinka pomiarowego, który wyniósł 3 mm. Prędkość przesuwu węgelnika wyniosła 3 mm/min.

Wyniki i dyskusja

Mikrostruktura stopu Ti-6Al-7Nb w stanie dostawy zbudowana była z ziaren fazy α (struktura krystaliczna heksagonalna zwarta; HZ) i ziaren fazy β (struktura krystaliczna regularna przestrzennie centrowana; RPC). Średnicę ziaren wyznaczona na obrazach mikrostruktury z SEM i TEM wynosiła 0,1-1,5 μm dla fazy α i 0,1-0,3 μm dla fazy β . Mikrostruktura stopu została szczegółowo opisana w pracy [7].

Stwierdzono, że powłoka PEEK/Bioszkló po wyżarzaniu była jednorodna. Nie obserwowano pęknięć. Badania mikrostruktury powłoki za pomocą SEM wykazały, że powłoka charakteryzuje się dużą porowatością (RYS.1a). Średnica porów wynosiła do 30 μm . Grubość powłoki oszacowana na obrazach mikrostruktury SEM wynosiła 40-45 μm (RYS.1b).

Badania składu chemicznego powłoki za pomocą spektroskopii promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii (SEM-EDS) potwierdziły obecność cząstek bioszklą w polimerowej osnowie. Średnica cząstek bioszklą nie przekraczała 20 μm . Charakterystyka mikrostruktury za pomocą TEM wykazała, że obie fazy,

by EPD of PEEK/Bioglass® coatings on Ti-6Al-7Nb alloy and to perform a complete microstructure characterisation of the coatings which are intended for medical implants.

Materials and methods

The Ti-6Al-7Nb is a two phase ($\alpha+\beta$) titanium alloy. The alloy was delivered by BÖHLER Edelstahl GmbH, Germany, as hot rolled and annealed at 750 °C/2 h alloy.

Suspension of PEEK (Victrex® Vicote® 704) powder (size of 10 μm) in ethanol with addition of Bioglass® 45S5 particles (chemical composition: 45 SiO₂, 24.5 Na₂O, 24.5 CaO, 6 P₂O₅, wt %) was used for coatings deposition by the EPD. The PEEK/Bioglass® weight ratio was 0.3. The EPD was carried out under constant voltage conditions in the range of 50-65 V. Deposition time was 2 min, the distance between electrodes in the EPD cell was 5 mm. Post heat treatment at temperature of 355 °C during 1 hour was applied.

Microstructure of the coating was characterised by light microscopy (LM) as well as scanning- and transmission electron microscopy (SEM, TEM). The cross-section lamella for TEM investigation was prepared by Focused Ion Beam (FIB). Phase identification was performed by means of selected area electron diffraction (SAED) and by X-ray diffractometry (XRD). The phase identification was supplemented by energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS, TEM-EDS and STEM-EDS).

The adhesion of the coating to the underlying titanium alloy was investigated by means of scratch test method. The scratch tests were performed using Rockwell C indenter with the diamond tip radius of 200 μm , speed (dx/dt) of 3 mm/min, load range of 0,03-10 N and scratch length of 3 mm.

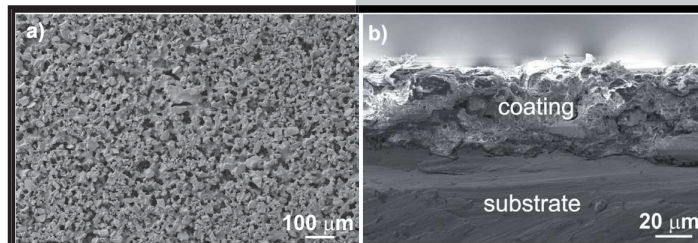
Results and discussions

Microstructure of the Ti-6Al-7Nb alloy was composed of α grains (hexagonal close-packed; hcp) and β grains (body-centred cubic; bcc). The size of α and β grains was measured on SEM and TEM images to be in the range of 0.1-1.5 μm and 0.1-0.3 μm , respectively. The microstructure of this alloy was described in detail in Ref. [7].

It was found that sintering of as-deposited coating led to uniform, dense PEEK/Bioglass® coating without any cracks or large voids. However, SEM investigation of plan-view and cross-sections revealed that the coating was porous (FIG. 1a) and had a uniform thickness of about 40-45 μm (FIG. 1b). The pores diameter was up to 30 μm .

Energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS) analyses confirmed the presence of Bioglass® particles embedded in the PEEK matrix. The diameter of Bioglass® particles was evaluated as up to 20 μm . TEM investigation

revealed that both phases, glass and polymer were amorphous in an investigated area. Electron diffraction patterns taken from the polymer and Bioglass® grains were composed of diffuse („hallo”) diffraction rings. The XRD analyses were performed for PEEK powder and Bioglass® particles used for coating deposition as well as for the coated alloy. The XRD patterns confirmed an amorphous structure



RYS. 1. Mikrostruktura kompozytowej powłoki PEEK/Bioszkló na stopie Ti-6Al-7Nb. Obrazy SEM przekroju wzdłużnego (a) i przekroju poprzecznego (b) próbki.

FIG. 1. Microstructure of the PEEK/Bioglass® coating on Ti-6Al-7Nb titanium alloy. SEM plan-view (a) and cross-section (b) specimens.

polimer i szkło były amorficzne. Dyfraktogramy elektrone wykone z ziaren polimeru i szkła wykazywały charakterystyczne dla materiałów amorficznych rozmycie pierścieni dyfrakcyjnych. Rentgenowską analizę fazową wykonano dla proszku PEEK i cząstek bioszklę stosowanych do osadzania powłoki oraz dla stopu z powłoką. Spektrum XRD potwierdziło amorficzną strukturę bioszklę. PEEK wykazywał strukturę semikrystaliczną (RYS.2). Obie fazy występowały w spektrum XRD wykonanym z próbki stopu tytanu z powłoką. Wyniki liniowej analizy składu chemicznego STEM-EDS wskazują na dyfuzję Na ze szkła do polimeru podczas wyżarzania próbki w temperaturze 355°C.

Próba zarysowania wykazała wystarczającą do zastosowań konstrukcyjnych przyczepność powłoki do stopu tytanu. Podczas próby nie obserwowano pęknięć kohezyjnych w powłoce. Pierwsze pęknięcia adhezyjne i odślanianie podłoża występowały przy obciążeniu 4,5 N.

Podsumowanie

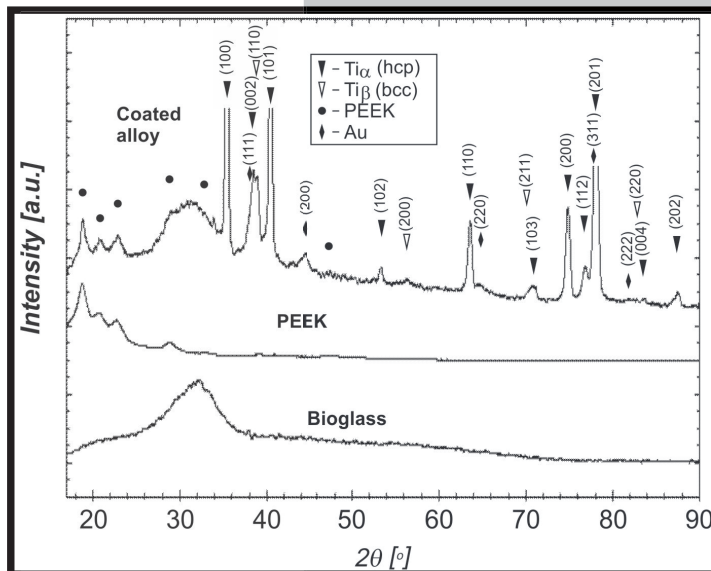
Powłoka kompozytowa PEEK/bioszkło została osadzona elektroforetycznie na stopie tytanu Ti-6Al-7Nb. Grubość powłoki wynosiła 40-45 μm . Powłoka była jednorodna i charakteryzowała się dużą porowatością. Nie stwierdzono występowania pęknięć. Powłoka była zbudowana z cząstek bioszklę (o średnicy do 20 μm) rozmieszczonych równomiernie w osnowie PEEK. Wykazano dyfuzję Na ze szkła do polimeru podczas wyżarzania próbki w temperaturze 355°C. Powłoka ma wystarczającą przyczepność do badanego stopu tytanu dla jego zastosowania jako materiał konstrukcyjny.

Podziękowania

Badania zostały wykonane w ramach realizacji projektu COST MP1005 pt. „From nano to macro biomaterials (design, processing, characterization, modeling) and applications to stem cells regenerative orthopedic and dental medicine” (NAMABIO).

Piśmiennictwo

- [1] D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen, Titanium in medicine. Berlin: Springer-Verlag; 2001.
- [2] X. Liua, P.K. Chub, Ch. Dinga, Mater. Sci. Eng. R 47 (2004) 49-121.
- [3] M.F. López, A.Gutiérrez, J.A.Jiménez, Surf. Sci. 482-485 (2001) 300-305.
- [4] L. Petrovic, D. Pohle, H. Munstedt, T. Rechtenwald, K.A. Schlegel, S. Rupprecht, J. Biomed. Sci. 13 (2006) 41-46.



RYS. 2. Spektrum XRD dla proszku PEEK, bioszklę i powłoki PEEK/Bioszkło na stopie Ti-6Al-7Nb.

FIG. 2. XRD pattern of the PEEK powder, Bioglass® particles and PEEK/Bioglass® coating on Ti-6Al-7Nb titanium alloy.

of Bioglass® particles. The PEEK powder was semi-crystalline (FIG.2). The results of the STEM-EDS line analysis indicated diffusion of Na from the glass particles to the PEEK, which has occurred during sintering at 355°C.

It was found that the coating has sufficient (for non-tribological applications) adhesion to the titanium alloy substrate. No cohesive cracks were observed during scratch test. First adhesive cracks were observed after scratching with a 4.5 N load.

Summary

A composite PEEK/Bioglass® coating was successfully deposited on Ti-6Al-7Nb alloy by the EPD. The coating (40-45 μm thick) was uniform and porous, without any cracks or large voids. The coating was composed of Bioglass® particles (up to 20 μm in diameter) embedded in a PEEK matrix. STEM-EDS line analysis revealed diffusion of Na from the glass to the PEEK after sintering. It was found that the coating exhibit sufficient adhesion to the substrate for non-tribological application.

Acknowledgments

This work was supported by the EU COST MP1005 project „From nano to macro biomaterials (design, processing, characterization, modeling) and applications to stem cells regenerative orthopedic and dental medicine” (NAMABIO).

References

- [5] A.R. Boccaccini, C. Peters, J.A. Roether, D. Eifler, S.K. Misra and E.J. Minay, J. Mater. Sci. 41 (2006) 8152-8159.
- [6] L.L. Hench, J. Am. Ceram. Soc. 81 (1998) 1705-1728.
- [7] T. Moskalewicz, A. Czyska-Filemonowicz, A.R. Boccaccini, Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 7467-7471.