

6... WYTWARZANIE POWŁOK HYDROKSYAPATYTU METODĄ PLD NA AZOTOWANYCH STOPACH TYTANU

JERZY ROBERT SOBIECKI*, WALDEMAR MRÓZ**, TADEUSZ WIERZCHON*

*WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ, POLITECHNIKA WARSZAWSKA UL. WOŁOSKA 141, 02-507 WARSZAWA

**INSTYTUT OPTOELEKTRONIKI WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA, UL. KALISKIEGO 2, 00-908 WARSZAWA

Streszczenie

W artykule przedstawiono badania dotyczące wytwarzania warstw kompozytowych typu azotowana warstwa dyfuzyjna na stopie tytanu i powłoka hydroksyapatytu wytworzona metodą ablacji laserowej. Stwierdzono, że temperatura procesu azotowania wpływa na topografię powierzchni wytworzonej dyfuzyjnej warstwy co może mieć wpływ na przyczepność powłoki hydroksyapatytu. Wygrzanie w atmosferze powietrza w temperaturze 600°C powoduje radykalną zmianę topografii powierzchni naniesionej powłoki. Wzrasta udział fazy krystalicznej co jest korzystne w stosowaniu tych powłok w implantach kostnych.

[Inżynieria Biomateriałów, 34, (2004), 6-8]

Wstęp

Tytan i jego stopy ze względu na szczególne właściwości fizyczne, dobrą odporność na korozję w płynach fizjologicznych oraz dobrą biogodność w środowisku ludzkich komórek i tkanek mają szerokie zastosowanie w medycynie jako m. in. do wytwarzania elementów rekonstrukcyjnych, do zespalania odłamków kostnych, jako wszczepy protetyczne i endoprotezy stawów oraz instrumentarium medyczne [1-3]. Jednak stosowanie tytanu i jego stopów ogranicza niska odporność na zużycie przez tarcie oraz przechodzenie składników stopu do otaczającego środowiska biologicznego [1,4]. Ponadto wydaje się, że osiągnięty został już pułap biotolerancji poprzez dobór składu chemicznego i fazowego, a tworzenie się powierzchniowych warstw tlenków nie gwarantuje w pełni bezpieczeństwa stosowania implantów tytanowych [5].

W rozwiązaniu tych problemów istotną rolę odgrywa obróbka powierzchniowa stopów tytanu. Perspektywiczne są metody obróbek jarzeniowych m.in. proces azotowania. W celu wytworzenia nowej generacji biomateriałów szczególnie w aspekcie implantów kostnych opracowano sposób wytwarzania warstw kompozytowych typu dyfuzyjna warstwa azotowana $TiN+Ti_2N+\alpha Ti(N)$ stanowiąca podłoże do cienkich powłok hydroksyapatytu otrzymanego metodą PLD [6]. Zaznaczyć należy, że obie te warstwy charakteryzują się wysoką biogodnością w kontakcie z osteoblastami [7-9].

PRODUCTION OF HYDROXYAPATITE COATINGS ON NITRIDED TITANIUM ALLOYS BY THE PLD METHOD

JERZY ROBERT SOBIECKI*, WALDEMAR MRÓZ**, TADEUSZ WIERZCHON*

*THE FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY WOŁOSKA 141, 02-507 WARSAW

**THE INSTITUTE OF OPTOELECTRONICS MILITARY TECHNICAL ACADEMY, KALISKIEGO 2, 00-908 WARSAW.

Abstract

The paper presents the investigation relating to the production of composite layers of the type: nitrided diffusion layer on a titanium alloy and hydroxyapatite coating formed thereon by the laser ablation method. It has been found that the temperature of the nitriding process affects the topography of the diffusion layer produced, this having an effect on the adherence of the hydroxyapatite coating. A prolonged treatment at 600°C in air leads to a marked change in the topography of the surface of the coating produced. The proportion of the crystalline phase increases, this being favourable from the viewpoint of the application of these coatings in bone implants.

[Engineering of Biomaterials, 34, (2004), 6-8]

Introduction

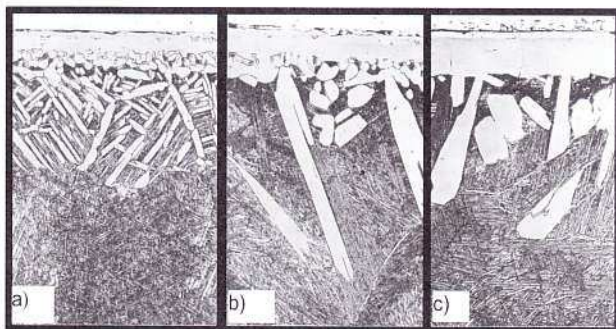
In consideration of their specific properties, of a good corrosion resistance in physiological fluids as well as of high biocompatibility in the medium of human cells and tissues, titanium and its alloys find wide application in medicine. They are, among other things, used for reconstructive elements, for integration of bone fragments, for prosthetic implants and joint endoprostheses as well as for surgery instruments [1-3]. The application of titanium and its alloys is, however, restricted by the migration of the alloy compound to the surrounding biological medium [1-4]. Besides it seems that by the choice of chemical and phase composition the biotolerance ceiling has already been attained and the formation of surface oxide films does not assure fully safe application of titanium implants [5]. An important role in solving these problems is played by surface heat treatment of titanium alloys. Glow discharge heat treatments, especially glow-discharge nitriding appear to have considerable promise in this respect. In order to create a new generation of biomaterials particularly as regards bone implants, a method of producing composite layers has been developed. In this method the diffusion nitrided layer $TiN + Ti_2N + \alpha Ti(N)$ constitutes the substrate for thin hydroxyapatite coatings deposited by the PLD method [6]. It should be stressed that both these layers are characterised by a high biocompatibility in contact with osteoblasts [7-9].

Metodyka badań

Badania przeprowadzono na stopach tytanu Ti-6Al-2Mo-2Cr i Ti-6Al-4V. Warstwy azotowane na otrzymywano w warunkach wyladowania jarzeniowego przy parametrach procesu: $T = 730^{\circ}\text{C}$, 850°C , 1000°C czas obróbki $t = 4\text{ h}$ i ciśnieniu w komorze roboczej $p = 4\text{ hPa}$. Przygotowane zgłady metalograficzne poddano trawieniu odczynnikami o składzie: $96\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O} + 2\text{ cm}^3\text{ HNO}_3 + 2\text{ cm}^3\text{ HF}$, a następnie obserwowano na mikroskopie metalograficznym Neophot 2. Pomiary mikrotwardości otrzymanych warstw powierzchniowych przeprowadzono na mikroskopie Neophot z przystawką Hanemanna. Badania składu fazowego wytwarzanych warstw określono z zastosowaniem dyfraktometru rentgenowskiego Philips PW 1830 przy użyciu lampy $\text{CoK}\alpha$. Topografię powierzchni określano za pomocą mikroskopu sił atomowych Nanoscope III. Warstwy hydroksyapatytu były osadzone przy użyciu lasera ArF ($\lambda = 193\text{ nm}$) przy ciśnieniu $3 \times 10^{-5}\text{ hPa}$, równocześnie na trzech próbkach o średnicy $d = 8\text{ mm}$ każdy, w temperaturze pokojowej, przy częstotliwości pracy lasera $f = 15\text{ Hz}$ w czasie 8 h.

Wyniki badań

Na RYS. 1 przedstawiono mikrostruktury wytworzonych



RYS. 1. Mikrofotografie warstw azotowanych wytworzonych na stopie tytanu Ti-6Al-2Mo-2Cr w temperaturach procesu a) 730°C , b) 850°C , c) 1000°C .

FIG. 1. Microphotographs of nitrided layers produced on the titanium alloy Ti-6Al-2Mo-2Cr at three different temperatures a) 730°C , b) 850°C , c) 1000°C .

warstw azotowanych jarzeniowo typu $\text{TiN} + \text{Ti}_2\text{N} + \alpha\text{Ti(N)}$ o twardości powierzchniowej około $1950\text{ HV } 0,05$.

Jak wynika z RYS.1 temperatura procesu wpływa na grubość dyfuzyjnych warstw azotowanych, ale również na topografię powierzchni co przedstawiono na RYS.2.

Podkreślić należy że azotowanie jarzeniowe umożliwia wytwarzanie warstw dyfuzyjnych, a więc o dobrej przyczepności, na detalach o złożonych kształtach. W przypadku warstw azotowanych poprzez zmiany mikrostruktury i topografii powierzchni warstwy można regulować przyleganie i wzrost komórek, co ma istotne znaczenie dla stosowania ich jako biomateriały [4]. Pełna kontrola topografii powierzchni warstw $\text{TiN} + \text{Ti}_2\text{N} + \alpha\text{Ti(N)}$ pozwala także wpływać na tworzenie się i przyczepność powłok hydroksyapatytu. Na RYS. 3 przedstawiono wygląd powierzchni powłok hydroksyapatytu na azotowanym stopie tytanu Ti-6Al-4V w temperaturze 850°C przed a) i po ich wygrzewaniu w atmosferze

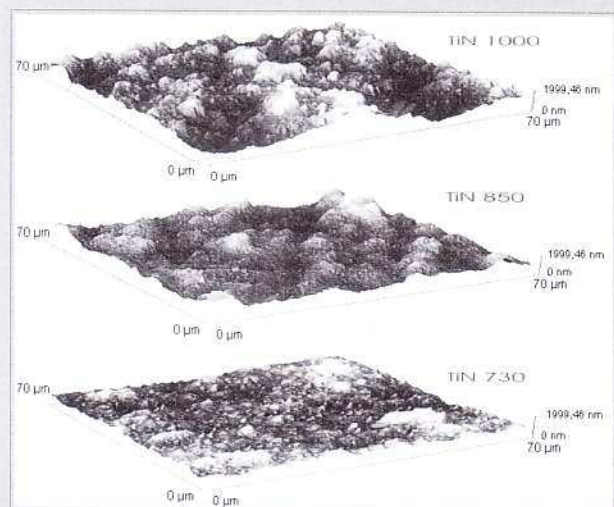
Investigation procedure

The investigation were performed on titanium alloys Ti-6Al-2Mo-2Cr and Ti-6Al-4V. Nitrided layers were obtained under conditions of glow discharge treatment carried out at three different process temperatures, namely 730°C , 850°C and 1000°C . The treatment time was 4h, while the pressure in the process chamber equalled to 4 hPa. The polished microsections of the specimens were subjected to etching with the reagent of the composition: 96 c.c. $\text{H}_2\text{O} + 2\text{ c.c. HNO}_3 + 2\text{ c.c. HF}$ and then observed on a Neophot metallographic microscope. Microhardness measurements of the surface layers obtained were performed using a Neophot microscope with the Hanneman attachment. Phase composition of the layers was assessed making use of a Philips PW 1830 X-ray diffractometer and a $\text{CoK}\alpha$ lamp. Topography of the surface was determined by means of a Nanoscope III atomic force microscope. Hydroxyapatite coatings were deposited with the use of a ArF ($\lambda = 193\text{ nm}$) laser at a pressure of $3 \times 10^{-5}\text{ hPa}$. The deposition took place at room temperature during 8 hours simultaneously on three specimens, each 8 mm in diameter at a laser frequency of 15 Hz.

Experimental results

Microstructures of the layers obtained by glow discharge nitriding, having a microhardness about $1950\text{ HV } 0,05$ are shown in FIG. 1.

As may be seen from FIG. 1 the process temperature

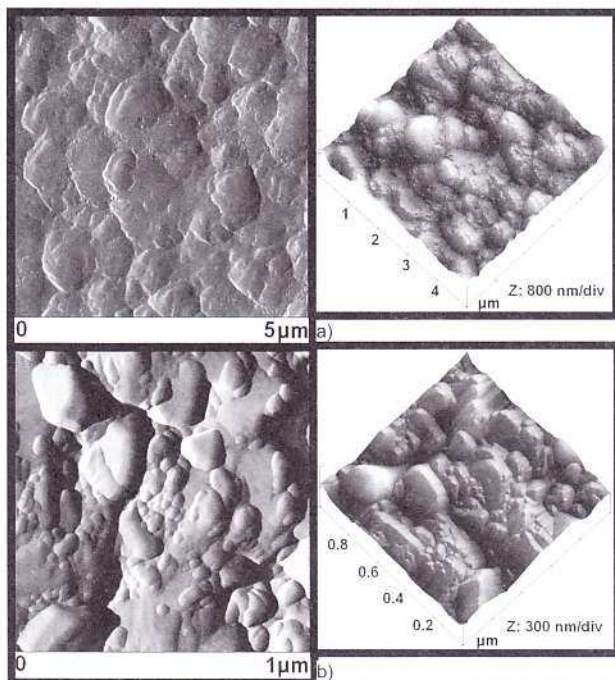


RYS. 2. Topografia powierzchni warstw azotowanych wytworzonych w temperaturach procesu: 730°C , 850°C , 1000°C .

FIG. 2. Topography of the surface of nitrided layers produced at three different temperatures: 730°C , 850°C , 1000°C .

influences the thickness of nitrided layers. FIG. 2 shows that it also exerts effect on the topography.

It should be stressed that glow-discharge nitriding process provides a method for the production of diffusion layers characterised by a good adherence, on object of complicated shapes. In the case of nitrided layers it is possible - by changing the microstructure and surface topography - to control the adherence and the growth of cells, this being of



RYS. 3. Topografia powierzchni powłoki hydroksyapatytu wytworzona na azotowanym stopie tytanu Ti-6Al-4V: a) przed i b) po 90 minutowym wygrzewaniu w powietrzu, w temperaturze 600°C.

FIG. 3. Topography of the surface of the hydroxyapatite coating deposited on the nitrated titanium alloy Ti-6Al-4V before (a) and after (b) holding for 90 minutes in air at 600°C.

powietrza w temperaturze 600°C b)

W wyniku wygrzewania nastąpiła zmiana topografii powłoki jej rozwinięcie i wzrost udziału fazy krystalicznej, co jest korzystne w stosowaniu tych powłok w implantach kostnych zarówno w stymulacji wrastania kości i lepszego połączenia z kością, jak też przyczepności tych powłok do azotowanego podłoża [7-10].

Powyższe wyniki wykazały, że poprzez połączenie procesu azotowania jarzeniowego i metody PLD można kształtować właściwości implantów tytanowych wytwarzając warstwy kompozytowe typu $TiN+Ti_2N+\alpha Ti(N)$ z powierzchniową powłoką hydroksyapatytu. Dzięki temu można uzyskać implant łączący w sobie wszystkie pojedyncze cechy tytanu (dobre właściwości mechaniczne) dyfuzyjnych warstw azotowanych (wysoka odporność na zużycie przez tarcie i korozję, biogodność) i powłoki hydroksyapatytu (wysoka biogodność).

Podziękowania

Praca związana jest z realizacją projektów badawczych KBN EUREKA 2841 i 08/PBZ-KBN082/T08/2002.

paramount importance in applying these alloys as biomaterials [4]. A full control of the surface topography of $TiN + Ti_2N + \alpha Ti(N)$ layers makes also possible to influence the formation and the adherence of hydroxyapatite coatings. FIG. 3 shows the appearance of the surface of hydroxyapatite coatings deposited on the nitrated Ti-6Al-4V alloy at 850°C before (a) and after (b) holding in the air at 600°C.

As a result of treatment at 600°C, a change in the appearance of the coating occurred; a development of the surface was observed, accompanied by an increase in the proportion of a crystalline phase. This is favourable in the application of these coatings in bone implants as it stimulates the bone ingrowing, assures a better junction with the bone and improves the adherence of the coatings to the nitrated substrate [7-10]. The results obtained have shown that a combination of glow discharge nitriding with the PLD method allows to receive the desired properties of titanium implants by producing composite layers of the $TiN + Ti_2N + \alpha Ti(N)$ type with a hydroxyapatite coating. Thanks to that, an implant can be produced having the specific characterisation of titanium (good mechanical properties), of the diffusion layers created during nitriding (high wear resistance, high corrosion resistance, biocompatibility) as well as of the hydroxyapatite coating (high biocompatibility).

Acknowledgement

The investigation performed is connected with the realization of the research projects financed by The Polish Committee for Scientific Research, EUREKA 2841 and 08/PBZ-KBN082/T08/2002

Piśmiennictwo

References

- [1] D.M. Brunette, P.Tengvall et al: Titanium in Medicine, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2001.
- [2] L. Sennerby, P. Thompson, L.E. Ericson: Early Tissue Response to Titanium Implants Inserted in Rabbit Cortical Bone, J. Mater. Sci., Mater. Med., 4 (1993) 4.
- [3] F. Grossman: Zastosowanie tytanu i jego stopów w medycynie, Materiały I Konferencji Biomateriałów w Stomatologii, Ustroń, 1995, 40.
- [4] E. Czarnowska, T. Wierchoń, A. Maranda et al: Improvement of titanium alloy for biomedical applications by nitriding and carbonitriding processes under glow discharge conditions, Journal of Mat. Sci.: Mat. in Med., 11 (2000) 73.
- [5] J. Marciniak: Biomateriały, Wyd. Politechnika Śląska Gliwice 2002.
- [6] B. Major: Ablacja i osadzanie laserem impulsowym, Wyd. "Akapi" Kraków, 2002.
- [7] A. Ślósarczyk: Bioceramika hydroksyapatytowa Polskie Towarzystwo Ceramiczne "Ceramica 51" Kraków, 1997.
- [8] M.D. Ball, S. Downes, C.A. Scotchford, et al: Osteoblast growth on titanium foils coated with hydroxyapatite by PLD, Biomaterials, 22 (2001) 337.
- [9] G. Sovak, A. Weiss, J. Gotman: Osseointegration of Ti6Al4V alloy implants coated with titanium nitride by a new method, Journal of Bone and Joint Surgery, 84, 2 (2000) 290.
- [10] G. Willman: Coating of implants with hydroxyapatite-material connections between bone and metal, Adv. Eng. Mat., 1(2), (1999) 95.