

INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków, Poland.

www.ifj.edu.pl/reports/2000.html
Kraków, Grudzień 2000

Raport Nr 1863/AP

**Badanie własności warstwy zawierającej jony wapnia,
fosforu i tlenu uzyskanej na powierzchni tytanu
metodą IBAD**

*J. Baszkiewicz¹, D. Krupa¹, B. Rajchel², A. Barcz³, J. W. Sobczak⁴,
A. Biliński⁴, M. Mitura², S. Gąsiorek² i A. Adamski²*

¹Wydział Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej, 02-507 Warszawa ul. Wołoska 141

²Instytut Fizyki Jądrowej im. H. Niewodniczańskiego, 31-342 Kraków ul Radzikowskiego 152

³Instytut Techniki Elektronowej, 02-668 Warszawa Al. Lotników 46

⁴Instytut Chemii Fizycznej PAN, 01-224 Warszawa ul. Kasprzaka 44/52

Streszczenie

Hydroksyapatyt wykazuje bioaktywność w środowisku płynów ustrojowych. W celu podwyższenia bioaktywności implantów metalowych można stosować powłoki z hydroksyapatytu. Istotnym ograniczeniem w stosowaniu powłok hydroksyapatytowych jest ich niska adhezja do pokrywanego podłoża. Opracowanie techniki umożliwiającej formowanie powłok o składzie pierwiastkowym zbliżonym do składu pierwiastkowego naturalnego hydroksyapatytu i o dobrej adhezji jest jednym z celów inżynierii biomateriałów. Jedną z możliwych metod formowania złożonych powłok, mogącą sprostać oczekiwaniom jest metoda Ion Beam Assisted Deposition (IBAD). Metoda ta może umożliwić formowanie powłok hydroksyapatytowych na stosowanych implantach metalowych, w tym tytanowych. Umieszczony w organizmie ludzkim implant może ulegać korodującemu działaniu płynów ustrojowych. Prezentowana praca przedstawia wyniki badania odporności korozyjnej tytanu pokrytego wielopierwiastkową powłoką zbudowaną między innymi z atomów Ca, P oraz O. Badane powłoki uformowano dwuwieżkową metodą IBAD.

Abstract

The hydroxyapatite is bioactive in human liquids. By this reason, the thin hydroxyapatite coating layer can be used for correction of the biocompatibility of metallic implants. Presently, the engineering of biomaterials is looking for techniques of creation of the thin hydroxyapatite coatings with good adhesion and with good corrosion resistivity, because all human liquids can destroy metallic implants. The Ion Beam Assisted Deposition (IBAD) technique is technique proposed for creation of new perspective biomaterials.. In this work, first results of the corrosion resistivity of Ti samples, covered by multielemental (Ca, P, O) layer, are shown. For creation of coating layers the dual beam IBAD technique was used.

1. 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, takie jak hydroksapatyt, 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. Jednakże 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. Prowadzone są również prace nad otrzymywaniem warstw hydroksyapatytu na powierzchni tytanu innymi metodami takimi jak: rozpylanie jonowe, osadzanie elektrochemiczne, elektroforeza, proces sol-żel, czy IBAD (Ion Beam Assisted Deposition).

Masao Yoshinari [1] oraz Yoshiro Ohtsuka wraz z współpracownikami [2] uzyskali warstwę hydroksyapatytu stosując metodę mieszania jonowego (IBDM - Ion Beam Dynamic Mixing). Do mieszania stosowano jony wapnia o energii 50 keV. Uzyskana warstwa miała strukturę amorficzną i ulegała rozpuszczeniu w ciągu jednej doby w roztworze Hank'a. Wygrzewanie w temperaturze 500°C powodowało krystalizację warstwy i spadek szybkości rozpuszczania. Uzyskana w omawianych pracach warstwa miała 1µm grubości i wykazywała siłę adhezji ok. 59 MPa.

Ektesabi [3] uzyskał metodą IBSD (Ion-Beam-Sputer Deposition) warstwy hydroksyapatytu. Uzyskane warstwy cechowały się dobrą adhezją do podłoża oraz niską rozpuszczalnością w wodnym roztworze chlorku sodowego. W uzyskiwanych warstwach stosunek [Ca]/[P] był zbliżony do teoretycznego. Stwierdzono, że odporność na rozpuszczanie uzyskanych warstw zależy od ich składu stechiometrycznego i najwyższą odporność na rozpuszczanie wykazywały warstwy o składzie zbliżonym do stechiometrycznego. Również metodą IBSD, Ch. Wang wraz z współpracownikami [4] uzyskał cienkie (ok. 250 nm grubości) warstwy fosforanów wapnia.

Jae-Man Choi wraz z współpracownikami [5] otrzymali metodą IBAD warstwę hydroksyapatytu. Powodowali oni odparowanie hydroksyapatytu wiązką elektronów i stosowali jony argonu do bombardowania tworzącej się na powierzchni tytanu warstwy. Stwierdzili, że szybkość rozpuszczania uzyskanej warstwy hydroksyapatytu zależy od wielkości prądu wiązki jonów argonu. Zwiększenie wielkości tego prądu powoduje spadek szybkości rozpuszczania uzyskanej warstwy.

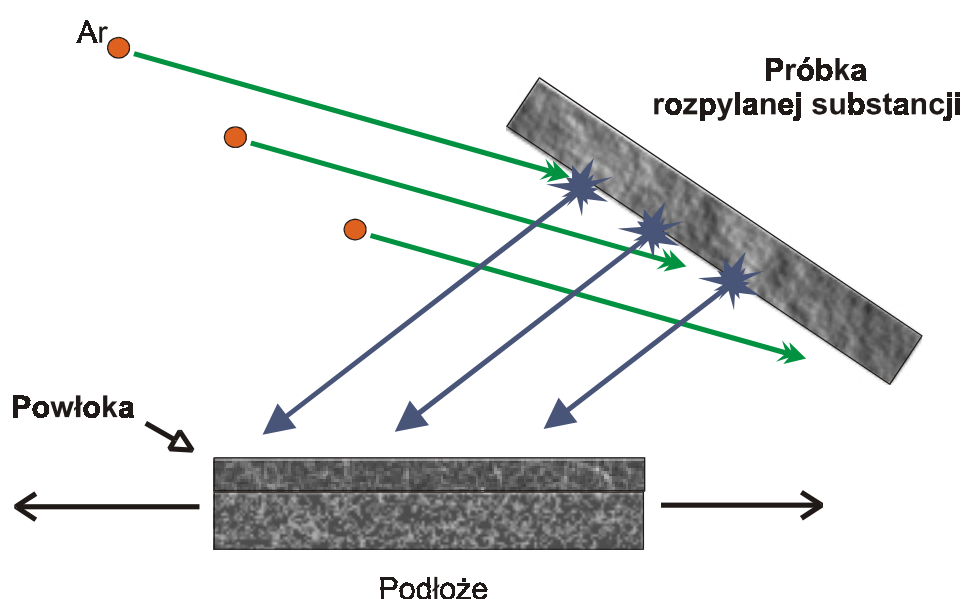
Cytowane prace ograniczały się do badania składu chemicznego, struktury i rozpuszczalności otrzymanych warstw. Brak jest natomiast danych o zachowaniu się metalu podłoża.

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

2. Metodyka badań

Przedmiotem badań był tytan o czystości 99,6%. Próbkę do badań w postaci krążków o średnicy 14 mm polerowano jednostronnie do uzyskania zglądu metalograficznego. Powierzchnie

próbek pokryto warstwą zawierającą wapń, fosfor i tlen. Pokrywanie powierzchni przeprowadzono w Instytucie Fizyki Jądrowej w Krakowie dwuwiązkową metodą IBAD (Dual Beam IBAD)[6, 7]. Jako tarczę pomocniczą używano płaską płytę hydroksyapatytu o grubości 3 mm i rozmiarach 35x50 mm. Powierzchnię tarczy hydroksyapatytowej rozpylano wiązką jonów argonu o energii 20 keV. Wiązka padała na rozpylaną tarczę pod kątem 67.5° , względem powierzchni próbki. Podstawową wiązką, bombardującą formowaną powłokę była wiązka jonów Ca^{+} o energii 20 keV. Na rys. 1 schematycznie przedstawiono geometrię formowania powłoki dwuwiązkową metodą IBAD. Powłokę hydroksyapatytu formowano w próżni około 10^{-6} mbara. Stosowano trzy różne czasy prowadzenia procesu formowania warstwy: 4h, 7h35' oraz 14h.

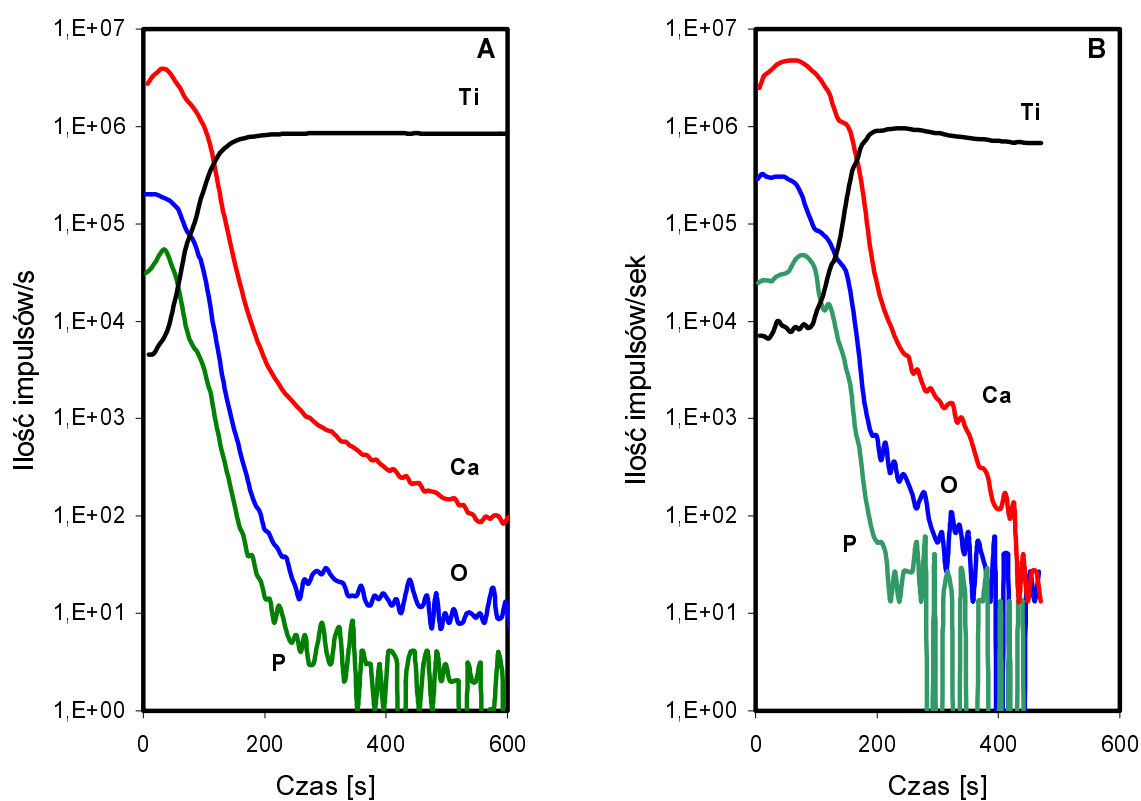


Rys.1 Schemat procesu formowania powłoki hydroksyapatytu dwuwiązkową metodą IBAD

Skład chemiczny wytworzonej warstwy badano dwoma metodami: spektroskopii jonów wtórnych (SIMS) i spektroskopii fotoelektronów (XPS). Badania odporności korozyjnej, w nie odpowietrzonej 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).

3. Wyniki badań SIMS

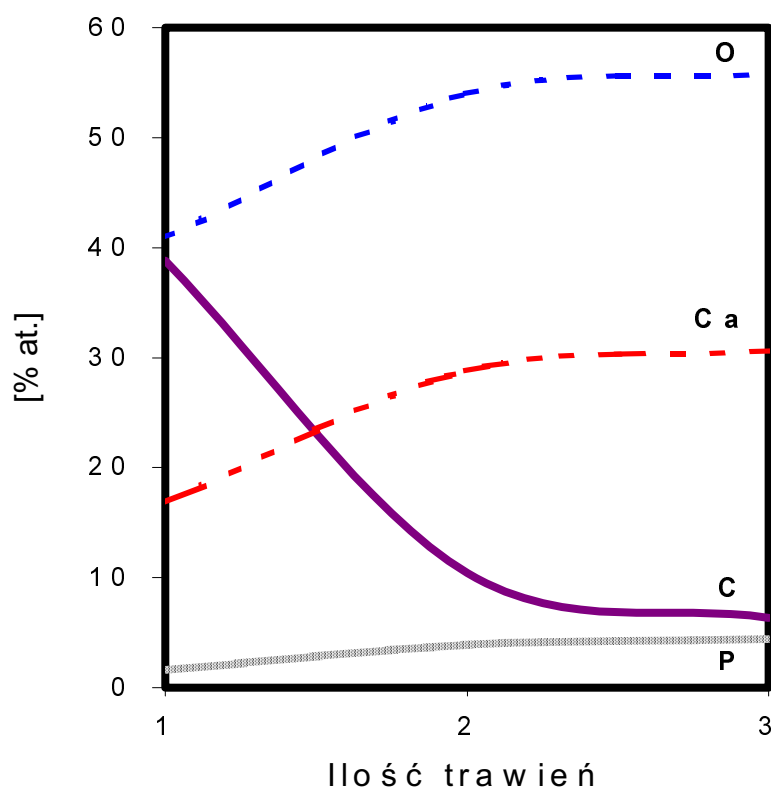
Na rysunku 2 podano profile stężenia wapnia, fosforu, tlenu i tytanu. Wyniki wskazują, że na powierzchni powstała warstwa zawierająca wapń, tlen i fosfor pod którą istnieje warstwa przejściowa którą tworzą zaimplantowane w powierzchnię tytanu jony wapnia. Uzyskane profile stężenia badanych pierwiastków są podobne dla wszystkich czasów formowania 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 .



Rys. 2 Profile stężenia wapnia, fosforu, tlenu i tytanu otrzymane dla warstwy po różnym czasie osadzania: A) 7h35' ; B) 14 h

4. Wyniki badań XPS.

Wyniki badań XPS przedstawiono na rys. 3. gdzie przedstawiono skład warstwy powierzchniowej w procentach atomowych w zależności od ilości trawień powierzchni. Analizowano powierzchnię próbki o czasie tworzenia 7h 35'. Powierzchnie trawiono jonami argonu do uzyskania stałego składu ilościowego badanych pierwiastków. Skład warstwy powierzchniowej wyrażony w procentach atomowych wynosi: tlen - 55,8%, wapń - 30,6%, węgiel - 6,3% i fosfor - 4,4%. Stwierdzono również obecność krzemu - 2% i chloru - 0,7%. Zawartość tytanu od 0% na samej powierzchni wzrosła do 0,2% na głębokości badania.

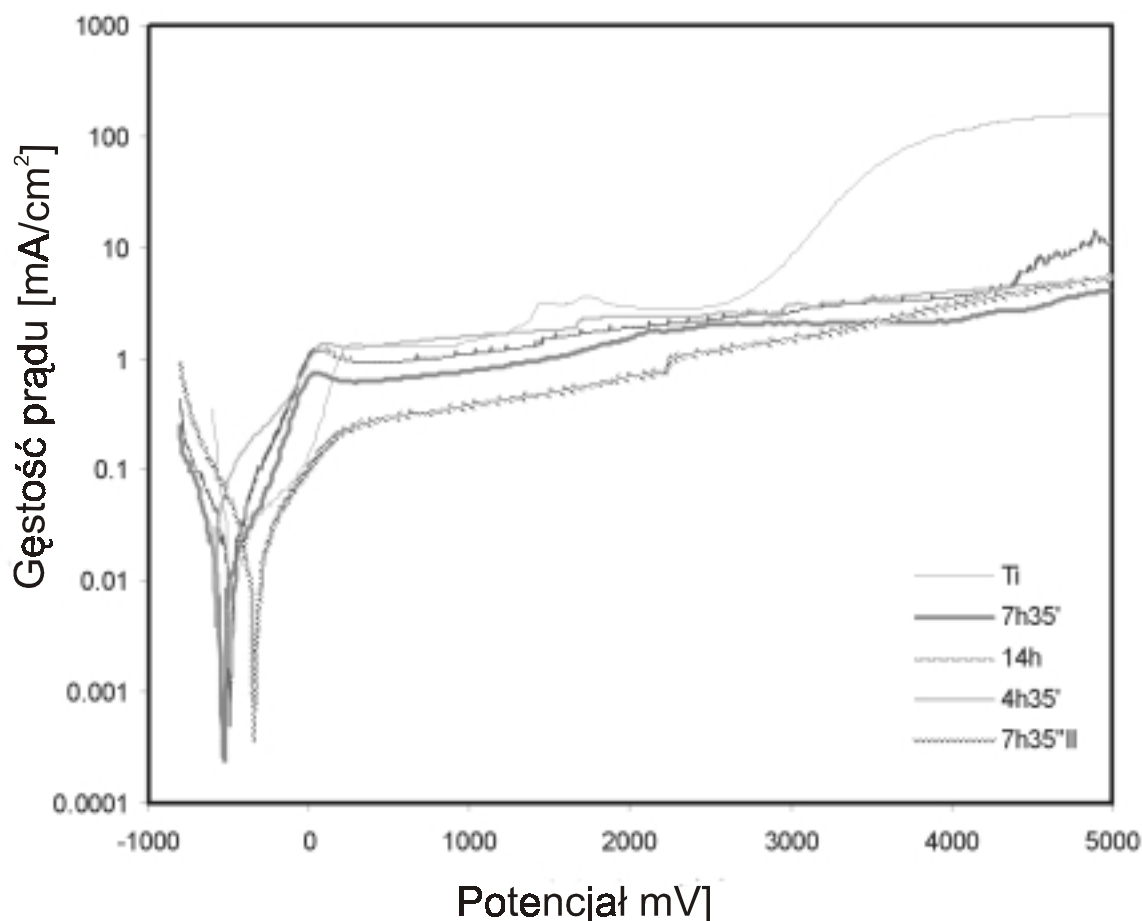


Rys. 3. Zawartości analizowanych pierwiastków w warstwie z zależności od ilości trawień.

Analiza widm badanych pierwiastków wskazuje, że fosfor obecny w warstwie tworzy jony $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$, natomiast tlen obecny w warstwie w 88% wchodzi w skład jonów fosforanowych a reszta istnieje w formie jonów O^{-2} . Tytan istnieje najprawdopodobniej w postaci TiO_2 . Wapń obecny w warstwie istnieje jako składnik fosforanu oraz tworzy tlenek lub wodorotlenek.

5. Wyniki badań elektrochemicznych.

Wyniki badań elektrochemicznych przedstawiono w tabeli 1 i na rys. 4.



Rys. 4. Krzywe polaryzacji anodowej próbek pokrytych metodą IBAD warstwą zawierającą Ca, P oraz O..

Dla porównania podano wykres dla próbki czystego tytanu. Na wykresie podano czasy formowania warstw. Próbkę formowaną 7h 35' polaryzowano powtórnie i oznaczono na wykresie symbolem II.

Wyniki badań elektrochemicznych przedstawiono na rys. 4 i w tabeli 1. Na podstawie wyników podanych w tabeli 1 stwierdzono, że obecność warstwy hydroksyapatytu powoduje spadek potencjału korozyjnego oraz oporu polaryzacji warstw formowanych przez 4h50' i 14h w porównaniu z czystym tytanem. Nieznaczny wzrost oporu polaryzacji obserwowano dla próbek z warstwą formowaną przez 7h35'. Krzywe polaryzacji anodowej uzyskane dla próbek pokrytych warstwą hydroksyapatytu wskazują na podwyższenie gęstości prądów anodowych w zakresie potencjałów od -800 do 0 mV

(dla próbki pokrywanej przez 4h35' do 1000mV), natomiast powyżej tej wartości potencjału gęstości prądów anodowych są niższe w porównaniu z wartościami uzyskanymi dla czystego tytanu. Z próbek pokrywanych warstwą hydroksyapatytu najniższe gęstości prądu anodowego w całym badanym zakresie potencjałów wykazała próbka pokrywana przez 7h35'.

Tabela 1 zestawienie wyników badań elektrochemicznych

Rodzaj próbki [czas tworzenia warstwy]	Potencjał korozyjny [mV]	Opór polaryzacji [MΩ*cm ²]
tytan wyjściowy	-112	6,3
4h 50'	-350	3,5
7h 35'	-415	7,5
14h	-350	3,2

6. Omówienie wyników badań

Wyniki badań SIMS wskazują, że stosowana metoda powoduje wytworzenie na powierzchni tytanu wyraźnej warstwy składającej się z głównie z wapnia, tlenu, fosforu i węgla. W tabeli 2 podano porównanie składu chemicznego hydroksyapatytu oraz uzyskanej warstwy powierzchniowej.

Tabela 2 Porównanie składu chemicznego hydroksyapatytu i uzyskanej warstwy w % atomowych

Materiał	Wapń	Tlen	Fosfor	[Ca]/[P]
Hydroksyapatyt	22,72	59,10	13,63	1,66
Warstwa	30,6	55,8	4,4	6,96

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. Można przypuszczać, że uzyskana warstwa składa się głównie z tlenku wapnia oraz fosforanu wapnia.

Obserwowane wyższe gęstości prądów anodowych w zakresie potencjałów od -800 do 0mV można przypisać rozpuszczaniu się tlenku wapnia co powodować może pogorszenie szczelności warstwy powierzchniowej. Niższe wartości gęstości prądu anodowego przy wyższych potencjałach można przypisać wytrącaniu się fosforanów na skutek reakcji jonów wapnia z jonami fosforanowymi roztworu albo utlenianiu się powierzchni tytanu.

Powtórne pomiary elektrochemiczne próbki polaryzowanej wykazały wzrost oporu polaryzacji (do 24 M Ω) oraz obniżenie prądów anodowych (rys.3 pr. 7h35'II).

7. Wnioski

Uzyskane metodą IBAD wielopierwiastkowe powłoki zawierają w porównaniu z hydroksyapatytem zbyt duże ilości wapnia a zbyt małe ilości fosforu. Efektu tego nie można wyjaśnić jedynie różnicą współczynników sputteringu dla Ca i P oraz zastosowaniem wiązki jonów wapnia jako wiązki bombardującej. Efekt ten wymaga wyjaśnienia. Prawdopodobnie pomocne będą, w wyjaśnieniu tego efektu, profile rozkładów głębokościowych poszczególnych pierwiastków.

W przyszłości, do formowania powłok należy stosować wiązkę jonów fosforu. Uzyskane powłoki, wykazują jednak ochronne własności antykorozyjne. Najlepsze własności ochronne wykazują powłoki formowane przez około 7 godzin.

8. Podziękowania

Prezentowana praca była częściowo finansowana z grantu KBN no. 7 T08C 00317.

9. Literatura

1. M. Yoshinari, Y. Ohtsuka, T. Dérand, Thin hydroxyapatite coating produced by the ion beam dynamic mixing method. *Biomaterials* 15(7) (1994) 529-535
2. Y. Ohtsuka, M. Matasuura, N. Chida, M. Yashinari, T. Sumii, T. Dérand, Formation of hydroxyapatite coating on pure titanium substrates by ion beam dynamic mixing. *Surf. and Coat. Technol.* 65 (1994) 224-230
3. A.M.Ektessabi, Surface modification of biomedical implants using ion-beam-assisted sputter deposition. *Nucl.Instr.and Meth. B* 127/128 (1997) 1008-1014
4. Ch. Wang, Z. Chen, L. Guan, Z. Liu, P.Wang, S. Zheng, X. Liao, Structural characterization of ion beam sputter deposited calcium phosphate coatings. *Surf. and Coat. Technol.* 130 (2000) 39-45
5. J. Choi, H. Kim, I. Lee, Ion-beam-assisted deposition (IBAD) of hydroxyapatite coating layer on Ti-based metal substrate. *Biomaterials* 21 (2000) 469-473
6. B. Rajchel, M. Drwiega, E. Lipińska, R. Hajduk, The Two Beam Line Ion Implanter and Review of its Application to Creation of Complex Layers by the IBAD Method, *Rap. IFJ. No.* 1812/AP, 1998
7. B. Rajchel, M. Drwiega, E.Lipińska, M. Wierba, *Nucl. Instr. And Meth. B*89 (1994) 342