

POWŁOKA HYDROKSYAPATYTOWA NA NANORURKOWEJ WARSTWIE TLENKOWEJ NA STOPIE TYTANU

SYLWIA SOBIESZCZYK

POLITECHNIKA GDAŃSKA
WYDZIAŁ MECHANICZNY
UL. NARUTOWICZA 11/12, 80-233 GDAŃSK, POLSKA
MAILTO: SSOBIESZ@PG.GDA.PL

Streszczenie

Przedstawiono sposób nakładanie powłok hydroksyapatytowych na porowaty stop tytanu Ti13Nb13Zr za pomocą osadzania biomimetycznego poprzez zanurzenie materiału w przesyconym symulowanym płynie fizjologicznym. Powłoka hydroksyapatytowa została osadzona na nanorurkowej warstwie tlenkowej, otrzymaną w wyniku utleniania elektrochemicznego w roztworze zawierającym jony fluorkowe.

[Inżynieria Biomateriałów, 116-117, (2012), 16-18]

Wprowadzenie

Porowate implanty tytanowe stanowią rusztowanie przenoszące obciążenia dla nowotworzonej tkanki kostnej. Wadą biomateriałów tytanowych jest ich słaba osteointegracja, czyli bezpośrednie połączenie zarówno strukturalne, jak i czynnościowe z otaczającą tkanką kostną, przez co wymagana jest dodatkowa modyfikacja powierzchni. Spośród wielu metod modyfikacji powierzchni stopów Ti na implanty, proponuje się obecnie utlenianie elektrochemiczne prowadzące do warstwy nanorurkowej i w ślad za tym do wzrostu odporności na korozję, jak i poprawy bioaktywności [1]. Utworzenie nanorurkowej warstwy tlenkowej wskutek utleniania anodowego w elektrolitach zawierających jony fluorkowe ma szczególne zalety. Po pierwsze, samoorganizująca się i uporządkowana warstwa nanorurkowa znacznie zwiększa chropowatość powierzchni w nanoskali, a komórki tworzące kość, czyli osteoblasty, wykazują lepszą tendencję do przylegania do takiej powierzchni, ze względu na jej podobieństwo do budowy tkanki kostnej pod względem chemicznym i morfologicznym. Dodatkowo można zwiększyć bioaktywność biomateriału Ti14Nb13Zr poprzez naniesienie na nanorurkową warstwę tlenkową cienkich powłok hydroksyapatytowych (HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) [2]. Hydroksyapatyt jest szeroko stosowany jako materiał na powłoki na implanty ortopedyczne i stomatologiczne ze względu na podobieństwo w budowie chemicznej i strukturalnej do naturalnej tkanki kostnej. Powłoka HA wykazuje zwiększoną adhezję do podłoża nanorurkowego poprzez lepsze zakotwiczenie w nanorurkach. Spośród wielu metod nanoszenia powłok HA na powierzchnię porowatego implantu można wymienić: osadzanie katodowe [3], metodę biomimetyczną [4], metodę zol-żel [5] oraz metodę zmiennego zanurzenia (ang. Alternative Immersion Method, AIM) [6]. W pracy przedstawiono wyniki nanoszenia powłoki HA na powierzchnię porowatego implantu Ti13Nb13Zr metodą biomimetyczną.

Metodyka badań

Badaniom poddano stop Ti13Nb13Zr o porowatości 30%. Utlenianie elektroche-

HYDROXYAPATITE COATING ON NANOTUBULAR OXIDE LAYER ON TITANIUM ALLOY

SYLWIA SOBIESZCZYK

GDANSK UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING,
11/12 NARUTOWICZA STR., 80-233 GDANSK, POLAND
MAILTO: SSOBIESZ@PG.GDA.PL

Abstract

Hydroxyapatite coating on porous alloy Ti13Nb13Zr deposited by biomimetic deposition method by immersing in a supersaturated simulated body fluid has been presented. Hydroxyapatite coating was deposited on nanotubular oxide layer, which was obtained by electrochemical oxidation in a solution containing fluoride ions.

[Engineering of Biomaterials, 116-117, (2012), 16-18]

Introduction

Porous titanium implants are load-bearing scaffolds for the newly created bone tissue. The disadvantage of titanium biomaterials is their weak osseointegration, in means of direct structural and functional connection with surrounding bone, thus requiring additional surface modification. Among many methods of surface modification of Ti alloys for implants, electrochemical methods are proposed, leading to nanotubular layer which aim to both increase the corrosion resistance and improve bioactivity [1]. The creation of nanotubular oxide layer due to anodic oxidation in electrolytes containing fluoride ions has many advantages. First of all, self-organizing and regular nanotubular layer greatly increases the surface roughness at the nanoscale and the bone-forming cells, osteoblasts, have higher tendency to adhere to the implant surface, due to its similarity to structure of bone, both chemically and morphologically. Additionally, bioactivity of Ti13Nb13Zr biomaterial can be increased by applying the thin hydroxyapatite coating (HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) on nanotubular oxide layer [2].

Hydroxyapatite is widely used as coating material for orthopaedic and dental implants because of the chemical and structural similarity to the natural bone tissue. HA coating shows improved adhesion to nanotubular substrate by better anchoring in the nanotubes. There are many methods of HA coating on the surface of the porous implant, including: cathodic deposition [3], biomimetic method [4], sol-gel method [5] and Alternative Immersion Method (AIM) [6]. The results of the biomimetic deposition of HA coating on porous Ti13Nb13Zr alloy are presented in this paper.

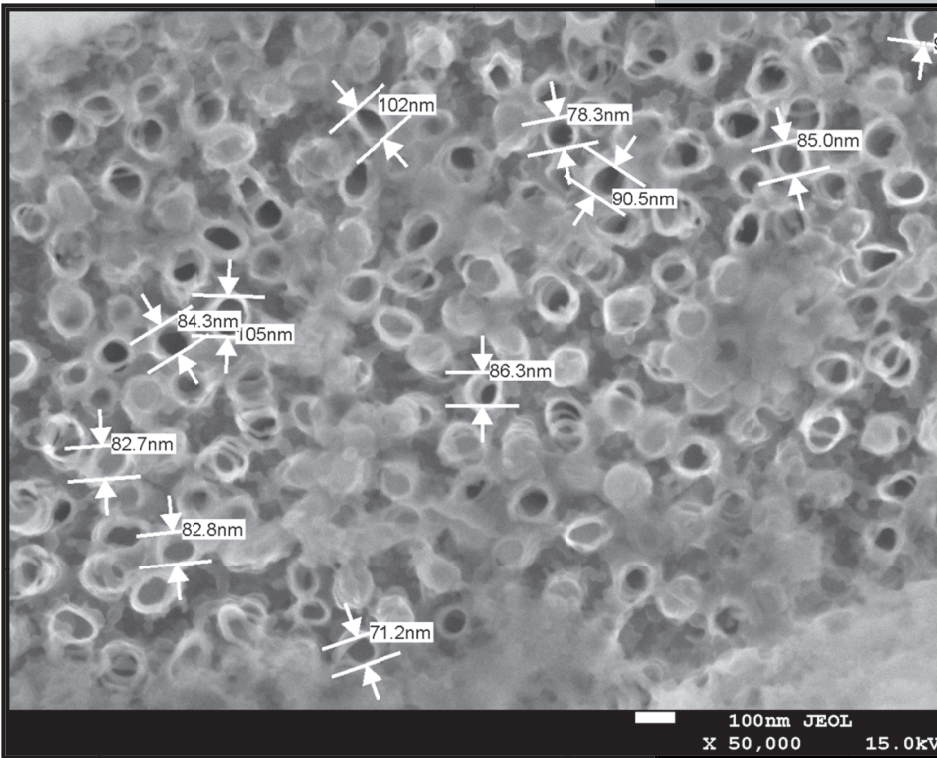
Materials and methods

Porous Ti13Nb13Zr alloy with porosity of 30% were tested. Electrochemical oxidation was performed in a solution containing fluoride ions, 1M H_3PO_4 +0,5wt.% HF. Oxidation was carried

TABELA 1. Skład roztworu Ringera (wg normy ISO 16428:2005).

TABLE 1. The composition of Ringer's solution (in accordance to ISO 16428:2005).

	NaCl	KCl	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_2O destylowana H_2O distilled
Skład ilościowy [g] Quantitative composition [g]	8,36	0,30	0,15	1000 ml



RYS. 1. Powierzchnia stopu Ti13Nb13Zr po utlenianiu i ekspozycji w roztworze Ringera przez okres 28 dni. x50 000.

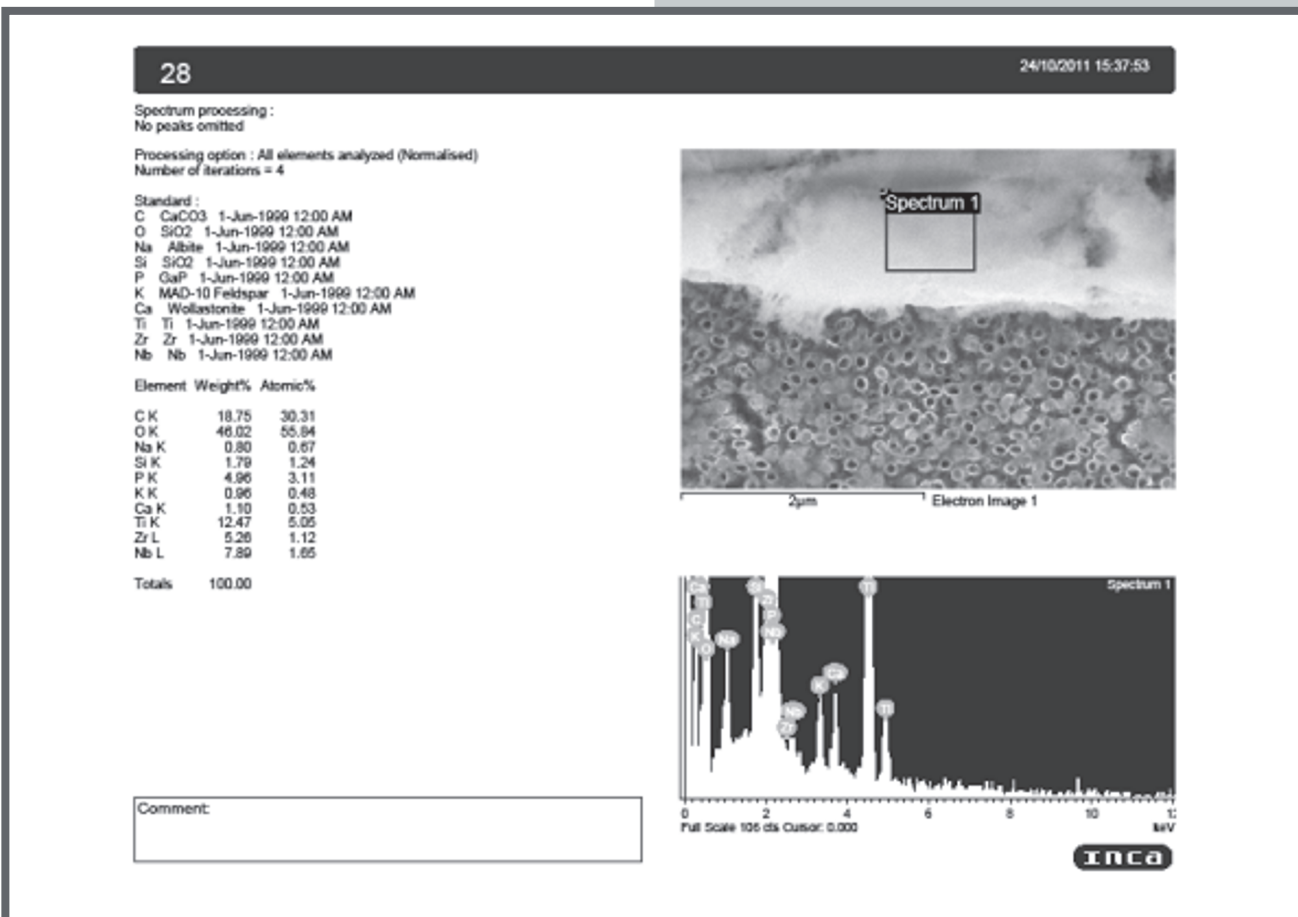
FIG. 1. Porous Ti13Nb13Zr after immersion in Ringer's solution for 28 days, magnification x 50 000.

out for 45 min. at 20 V and room temperature. After oxidation samples were annealed at 500°C for 2h in air atmosphere. In order to perform biomimetic deposition of hydroxyapatite coating Ringer's solution has been used, prepared in accordance with ISO 16428:2005 standard (TABLE 1). Samples were immersed in Ringer's solution for a period of 1, 7, 14 and 28 days. Microstructural assessment was performed using a scanning electron microscopy.

Results and discussion

Oxidized samples of porous Ti13Nb13Zr alloy have been immersed in Ringer's solution. After removing from the solution, samples were subjected to analysis performed by scanning electron microscopy (SEM).

After 7 days of immersion, no indication of formation of calcium phosphate (CaP) on the nanotubular oxide surface was noticed, while for samples immersed in Ringer's solution for 28 days, there



RYS. 2. Analiza EDS dla próbki porowatej Ti13Nb13Zr z naniesioną powłoką HA.

FIG. 2. EDS analysis for porous Ti13Nb13Zr with hydroxyapatite layer.



miczne wykonano w roztworze zawierającym jony fluorokowe, tj. $1\text{M H}_3\text{PO}_4 + 0,5\%\text{mas. HF}$. Utlenianie prowadzono przez okres 45 min przy napięciu prądu 20V. Po utlenianiu próbki wygrzewano w temperaturze 500°C przez 2 godz. w atmosferze powietrza. W celu nałożenia powłoki hydroksyapatytowej metodą biomimetyczną zastosowano roztwór Ringera przygotowany zgodnie z normą ISO 16428:2005 (TABELA 1). Próbki zanurzone w roztworze Ringera na okres 1,7,14 i 28 dni.

Ocenę mikrostrukturalną wykonano za pomocą mikroskopu elektronowego skaningowego.

Wyniki badań i dyskusja

Utlenione próbki porowate ze stopu Ti13Nb13Zr zanurzone w roztworze Ringera. Po 7 dniach nie zauważono wydzielenia się fosforanów wapnia na powierzchni nanorurkowej, natomiast dla próbek przebywających w roztworze Ringera przez 28 dni widoczne są wyraźne wydzielenia CaP, co zostało potwierdzone analizami EDS (RYS.1 i 2.). Stosunek molowy Ca/P wyniósł 0,3.

W miarę zwiększania czasu zanurzenia próbek z tlenkową warstwą nanorurkową roztwór Ringera dostaje się do nanorurek wskutek działania kapilarnego, a na powierzchniach próbek pojawiają się charakterystyczne pęknięcia powłoki hydroksyapatytowej.

Podziękowania

Autorka składa podziękowania prof. Andrzejowi Zielińskiemu, liderowi Grupy Badawczej Bio-Nano-Med oraz kierownikowi Katedry Inżynierii Materiałowej i Spajania za pomoc w przeprowadzeniu badań i cenną dyskusję oraz prof. Elżbiecie Krasickiej-Cydzik z Uniwersytetu Zielonogórskiego za obserwacje mikroskopowe próbek.

is a clear appearance of CaP, which was confirmed by EDS analysis (FIGS.1 AND2). The molar ratio of Ca/P was 0.3.

As the immersion time of samples with nanotubular oxide layer in Ringer's solution increases, the solution gets into the nanotubes by capillary action and on the hydroxyapatite coating surface characteristic cracks appear.

Acknowledgements

The Author would like to thank prof. Andrzej Zieliński, leader of the Research Group Bio-Nano-Med and the head of the Department of Materials Science, for help in carrying out research and valuable discussion and Elżbieta Krasicka-Cydzik, Zielona Góra University, for conducting microscopic observations.

Piśmiennictwo

- [1] Sobieszczyk S., Klotzke R.: Nanotubular Ti oxide layers for enhancement of bone-implant bonding and bioactivity. Journal of Biomechanics, vol. 43, Supp.1 (2010) S10-S11.
 [2] Feng B., Chu X., Chen J., Wang J., Lu X., Weng J.: Hydroxyapatite coating on titanium surface with titania nanotube layer and its bond strength to substrate. J Porous Mater, vol.19, no 4 (2010) 453-458.
 [3] Chen S., Liu W., Huang Z., Liu X., Zhang Q., Lu X.: The simulation of the electrochemical cathodic Ca-P deposition process, Materials Science and Eng C 29 (2009) 108-114.

References

- [4] Kunze J., Muller L., i in.: Porous titanium and silicon-substituted hydroxyapatite biomodification prepared by a biomimetic process: Characterization and in vivo evaluation. Electrochimica Acta 2009, 53, s.: 6995-7003.
 [5] Sobieszczyk S.: Hydroxyapatite coatings on porous Ti and Ti alloys. AMS, vol.10, no1 (2010) 19-28
 [6] Kodama A., Bauer S., Komatsu A., Asoh H., Ono S., Schmuki P.: Bioactivation of titanium surfaces using coatings of TiO_2 nanotubes rapidly pre-loaded with synthetic hydroxyapatite. Acta Biomaterialia vol.5, no 6 (2009) 2322-2330.