

Sposób osadzania bioaktywnej powłoki fosforanu wapnia na elemencie wykonanym ze stopu nikiel-tytan

Przedmiotem wynalazku jest sposób osadzania bioaktywnej powłoki fosforanu wapnia na elemencie wykonanym ze stopu nikiel-tytan wykazującym efekt pamięci kształtu. Tak modyfikowane powierzchniowo elementy mogą znaleźć zastosowanie zwłaszcza jako implanty medyczne.

Opracowywanie nowych bionanomateriałów należy do dziedziny inżynierii materiałowej, która w ostatnim czasie jest jedną z najbardziej rozwijanych dziedzin nauki. W przypadku biomateriałów metalicznych występuje szereg problemów związanych z ich projektowaniem. Najważniejszym z nich jest odpowiedni dobór składu chemicznego, warunkujący biogodność materiału, z jakiego wykonany jest implant w środowisku płynów ustrojowych. Wydłużający się czas życia społeczeństwa wymusza projektowanie biomateriałów metalicznych o podwyższonej trwałości, ale również wspomagających proces regeneracji, co osiągnąć jest poprzez nanoszenie na element metaliczny powłok o składzie chemicznym zbliżonym do składu otaczających tkanek. Bioaktywne powłoki naniesione na powierzchnię implantów umożliwiają proces osteointegracji, odbudowy tkanek otaczających wszczep, mogą być źródłem pierwiastków tkankotwórczych oraz stanowić nośnik substancji leczniczych.

Stopy z pamięcią kształtu należą do grupy materiałów inteligentnych, cechujących się takimi właściwościami, jak jedno- i dwukierunkowy efekt pamięci kształtu oraz zjawisko pseudosprężystości. Wśród tej grupy materiałów wyróżniają się stopy niklowo-tytanowe (Ni-Ti) o składzie chemicznym zbliżonym do równoatomowego. Stopy te cechują się dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi, wysoką odpornością korozyjną i biokompatybilnością. Stopy Ni-Ti są powszechnie stosowane w dziedzinie medycyny. Wykorzystywane są między innymi do produkcji stentów, klamer, drutów ortodontycznych oraz wybranych elementów urządzeń medycznych.

Stopy Ni-Ti z pamięcią kształtu wykorzystywane są na przykład do otrzymywania implantów do chirurgicznej korekcji zniekształceń czaszki u dzieci. Z polskiego opisu patentowego nr PL211401B1 znany jest implant w kształcie kołowego pierścienia o własnościach nadsprężystych, przy czym jako tworzywo dla implantu stosuje się drut ze stopu Ni-Ti, z nadmiarem niklu w stosunku do równoatomowego składu stopu, w zakresie od 50,7 do 51,3% at. Ni.

Przy projektowaniu stopów Ni-Ti jednym z ważniejszych elementów jest dobór ich składu chemicznego. W przypadku implantów wykazujących efekt pamięci kształtu skład powinien być tak dobrany, aby zjawisko odwracalnej przemiany martenzytycznej występowało poniżej temperatury ludzkiego ciała. Przekroczenie zawartości 50% at. niklu o 0,1% at. powoduje obniżenie temperatury początku przemiany martenzytycznej (ang.

*Martensite Start Temperature, M_s) o 10 °C [Morawiec H., Lekston Z. *Implanty medyczne z pamięcią kształtu*. Gliwice. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej. 2010].*

Stopy Ni-Ti wykazują wysoką biogodność. Tytan należy do pierwiastków witalnych, a tworząca się na powierzchni stopu warstwa TiO_2 tworzy powłokę ochronną [Lautenschlager E.P., Monaghan P. *Titanium and titanium alloys as dental materials*. *Int.Dent.J.* **43**, 245-253. 1993]. Powstałe na powierzchni stopu tlenki podwyższają stabilność powierzchni poprzez zabezpieczenie materiału podłoża przed korozją, utworzenie fizycznej i chemicznej bariery w przedostawaniu się jonów niklu na powierzchnię oraz modyfikują sposób utleniania niklu. Stosowanie stopów Ni-Ti na implanty długoterminowe budzi jednak wiele obaw, głównie ze względu na wysoką zawartość niklu. Wyniki badań wskazują, że duża część społeczeństwa jest uczulona na powstające w wyniku korozji jony niklu, które są kancerogenne [Dinescu M., Dinca C.V., Soare S. *Nickel titanium alloy: cytotoxicity evaluation on microorganism culture*. *Appl.Surf.Sci.* **252**, 4619-4624. 2006; Es-Souni M., Fischer-Brandies H. *Assessing the biocompatibility of NiTi shape memory alloys used for medical applications*. *Anal.Bioanal.Chem.* **381**, 557-567. 2005; Salinikow K., Zhitkovich A. *Genetic and epigenetic mechanisms in metal carcinogenesis and cocarcinogenesis: nickel, arsenic, and chromium. Genetic and epigenetic mechanisms in metal*. *Chem.Res.Toxicol.* **21**, 28-44. 2008; Shablovskaya S.S. *On the nature of the biocompatibility and on medical applications of NiTi shape memory and superelastic alloys*. *Biomed.Mater.Eng.* **6**, 267-289. 1996]. W śladowych ilościach nikiel jest potrzebny w organizmie, ale jego nadmiar wywiera szkodliwy wpływ na tkanki otaczające implant, wywołując szereg reakcji toksycznych, takich jak alergię i metalozę. Dlatego też implanty wykonane ze stopu Ni-Ti z pamięcią kształtu są stosowane w medycynie na wszczepy krótkotrwałe.

Duży wpływ na odporność korozyjną i biokompatybilność omawianych stopów ma jakość przygotowanej powierzchni, wtrącenia innych pierwiastków na powierzchni stopu oraz jednorodność mikrostruktury [Khalil-Allafi J., Amin-Ahmadi B., Zare M. *Biocompatibility and corrosion behavior of the shape memory NiTi alloy in the physiological environments simulated with body fluids for medical applications*. *Mater.Sci.Eng.* **30**, 1112-1117. 2010]. Stąd też konieczna jest modyfikacja powierzchni tego stopu mająca na celu zwiększenie jego biokompatybilności i odporności korozyjnej poprzez ograniczenie uwalniania jonów niklu do środowiska organizmu ludzkiego.

Modyfikacja powierzchni stopów Ni-Ti od wielu lat budzi szerokie zainteresowanie. Dużą popularnością cieszą się warstwy tlenkowe otrzymane przez pasywację oraz warstwy azotków tytanu i diamentopodobne. W celu poprawy odporności korozyjnej, a zarazem poprawy bioaktywności powierzchni stopów, wytwarzane są powłoki apatytowe [Adamek G., Jakubowicz J. *Mechanoelectrochemical synthesis and properties of porous nano-Ti-6Al-4V alloy with hydroxyapatite layer for biomedical applications*. *Electrochem.Comm.* **12**, 653-656. 2010]. Ceramiczna powłoka hydroksyapatytu naniesiona na stop Ni-Ti wykazuje dobrą adhezję do podłoża. Dzieje się tak, ponieważ na powierzchni stopu tworzy się samopasywna warstwa TiO_2 , stanowiąca warstwę pośrednią pomiędzy podłożem metalicznym a ceramiczną powłoką.

Fosforan wapnia (CaP) jest szeroko stosowanym materiałem ceramicznym w chirurgii rekonstrukcyjnej. Naturalnie fosforan wapnia występuje w tkance kostnej oraz w zębach, w szczególności w szkliwie i zębiny [Vallet R.M., Gonzalez C.J.M., *Calcium phosphates as substitution of bone tissue*. Solid State Phenom. **32**, 1-31. 2004]. Bioceramika charakteryzuje się takimi właściwościami, jak wysoka biokompatybilność, brak reakcji toksycznych oraz dobra adhezja i proliferacja z tkankami, co wpływa na poprawę osteointegracji. Fosforan wapnia jest szeroko stosowanym materiałem w stomatologii do bezpośredniej aplikacji w obrębie stref leczenia, na przykład patologicznych kieszeni kostnych. Apatyty stanowią składnik preparatów złożonych, stosowanych w leczeniu endodycznym. Stosowane są również w formie podkładu leczniczego przyspieszającego odkładanie zębiny wtórnej i wspomagają regenerację w tkance miazgowo-ozębnowej. Fosforan wapnia wspomaga remineralizację tkanek twardych zębów, wypełnienie ubytków niepróchnicznego pochodzenia oraz wspomaga leczenie nadwrażliwości zębiny i odsłoniętych szyjek zębowych [Ilewicz L. *Materiały do wypełnień we współczesnej detyście odtwórczej*. Ośrodek wydawniczy "Augustana". Bielsko-Biała 2003]. Hydroksyapatyt jest też składnikiem past do zębów, chroniąc przed chorobami przyzębia oraz kamieniem nazębnym [Tschoppe P., Zendim P.L., Mertus P., Kielbassa A.M. *Enamel and dentine remineralization by nano-hydroxyapatite toothpastes*. J.Dent. **39**, 430-437. 2011]. Stosowany jest również w formie podkładu leczniczego przyspieszającego odkładanie zębiny wtórnej.

Powłoki apatytowe są powszechnie stosowane jako powłoki trzonów endoprotez w celu poprawy osteointegracji [Geesink R.G. *Osteoconductive coatings for total joint arthroplasty*. Clin.Orthop.Rel.Res. **395**, 53-65. 2002]. Bioceramiczne powłoki oparte na fosforanach wapnia mogą być nanoszone na powierzchnie biomateriałów na drodze rozpylania, odparowania wzbudzanego laserem lub wiązką elektronową, osadzania elektroforetycznego, elektroredukcji, a także za pomocą napyłania falami radiowymi wysokiej częstotliwości, czy na drodze natryskiwania plazmowego [Bogdanski D., Epple M., Esenwein S.A., Muhr G., Petzoldt V., Prymak O., Weinert K., Koller M., *Biocompatibility of calcium phosphate-coated and of geometrically structured nickel-titanium (NiTi) by in vitro testing methods*. Mater.Sci.Eng. **378**, 527-531. 2003., 527-531. 2003; Chen M.F., Yang X.J., Hu R.X., Cui Z.D., Man H.C. *Bioactive NiTi shape memory alloy used as bone bonding implants*. Mat.Sci.Eng. **24**, 497-502. 2003; Maleki-Ghaleh H., Khalili V., Khalil-Allafi J., Javidi M. *Hydroxyapatite coating on NiTi shape memory alloy by electrophoretic deposition process*. Surf.Coat.Technol. **208**, 57-63. 2012; Montero-Ocampo C., Villegas D., Veleza L. *Electrochemical assisted deposition of calcium phosphate coatings for orthopaedic applications*. Surf.Eng. **24**, 18-22. 2008; Qiu D., Yang L., Yin Y., Wang A. *Preparation and characterization of hydroxyapatite/titania composite coating on NiTi alloy by electrochemical deposition*. Surf.Coat.Technol. **205**, 3280-3284. 2011; Qiu D., Wang A., Yin Y. *Characterization and corrosion behavior of hydroxyapatite/zirconia composite coating on NiTi fabricated by electrochemical deposition*. Appl.Surf.Sci. **257**, 1774-1778. 2010]. Powłoki apatytowe nanoszone poprzez natryskiwanie plazmowe niosą ze sobą ryzyko rozpadu hydroksyapatytu oraz ryzyko

rozpadu fazy macierzystej, a obecnie w powszechnej sprzedaży znajdują się protezy pokrywane bioaktywnymi powłokami fosforanów wapnia otrzymywanymi w ten sposób.

Znany jest z polskiego zgłoszenia patentowego nr 316809 sposób nanoszenia powłoki na powierzchnię implantów biomedycznych, polegający na tym, że na odtłuszczonej powierzchni implantu nanosi się drogą elektroforezy zawiesiny cząstek węgla i hydroksyapatytu o średnicy poniżej $0,5 \mu\text{m}$ w alkoholu, przy czym stosunek ilościowy cząstek węgla do cząstek hydroksyapatytu wynosi od 1:1 do 1:5, a zawartość fazy stałej w alkoholu wynosi 3-5% wagowych. Elektroforezę prowadzi się korzystnie przy napięciu 5-10 V w czasie 20-30 sekund, a otrzymaną powłokę poddaje się suszeniu. Jednak metoda ta, podobnie jak metoda nanoszenia plazmowego, wymaga zasilaczy wysokoprądowych oraz wysokich temperatur wynikających z konieczności spieczenia powłoki z podłożem.

Powłoki fosforanów wapnia na implantach medycznych można nanosić również metodą zol-żel. Znany jest przykładowo sposób otrzymywania stabilnych roztworów do osadzania cienkich warstw fosforanów wapnia, metodą zol-żel, zgodnie z patentem nr PL190484B1, który polega na tym, że syntezuje się estry kwasu ortofosforowego, rozpuszczając P_2O_5 w alkoholu lub mieszaninie alkoholi przy intensywnym mieszaniu przez około 24 godziny, po czym w powstałym roztworze zawierającym estry kwasu ortofosforowego rozpuszcza się metaliczny wapń, który reaguje po około 150 godzinach mieszania, tworząc alkoholany wapnia, przy czym P_2O_5 i Ca wzięte są w takich ilościach, aby stosunek molowy Ca : P wynosił do 2. Jako rozpuszczalnik alkoholowy stosuje się 2-metoksyetanol lub jego mieszaninę z etanolem i/lub metanolem i/lub izopropanolem i/lub butanolem. Wadą powłok nanoszonych na drodze zol-żel jest konieczność spiekania powłok w wysokiej temperaturze, co może powodować powstawanie defektów w stopie Ni-Ti.

Znany jest także sposób otrzymywania warstw fosforanów wapnia, w szczególności hydroksyapatytu, zgodnie z patentem nr PL180602B1, polegający na tym, że do wodnego roztworu zolu otrzymanego przez rozpuszczenie 7,5 g kwasu askorbinowego w 150 ml 1,46 M octanu wapniowego, do którego dodaje się 8,9 ml 85% kwasu fosforowego, doprowadza się pH zolu do wartości pH 7-10, następnie zol miesza się przez 2 minuty ultradźwiękami, rozcieńcza dwukrotnie alkoholem etylowym i ponownie miesza się w czasie 5 min ultradźwiękami, po czym zanurza się w zolu kształtki przeznaczone do pokrycia, wykonane ze srebra, tytanu, niklu lub stali nierdzewnej, następnie kształtki te po wyciągnięciu z zolu poddaje się starzeniu w temperaturze $20 \text{ }^\circ\text{C}$, a potem obróbce termicznej w piecu w temperaturze: $50\text{-}100 \text{ }^\circ\text{C}$, następnie w temperaturze $110\text{-}180 \text{ }^\circ\text{C}$, oraz w temperaturze $200 \text{ }^\circ\text{C}$, wygrzewanie prowadzi się początkowo z prędkością $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, do temperatury $400 \text{ }^\circ\text{C}$, w której przetrzymuje się kształtki przez okres 1 godz., następnie z szybkością $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ doprowadza się temperaturę do $800\text{-}950 \text{ }^\circ\text{C}$ i przetrzymuje się kształtki przez okres 1 godz., po czym kształtki schładza się do temperatury pokojowej z szybkością $1\text{-}5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Jednak konieczność wyprażenia wytworzonej powłoki fosforanu wapnia na powierzchni elementu wykonanego ze stopu Ni-Ti z pamięcią kształtu, prowadzić może do rozpadu fazy macierzystej. W wyniku rozkładu termicznego

otrzymanej powłoki może dochodzić do powstawania różnych form, na przykład bezpostaciowego hydroksyapatytu, α i β trójfosforanów wapnia TCP, CaO, P₂O₅ itp., czego następstwem będzie niejednorodny skład chemiczny i struktura warstw, prowadzące do obniżenia trwałości pokryć. Różnica we współczynnikach rozszerzalności cieplnej stopu i hydroksyapatytu w trakcie studzenia może dodatkowo powodować mikropęknięcie wytworzonych warstw.

Metoda nanoszenia powłok fosforanu wapnia na drodze elektrowydepcji z roztworu daje możliwość osadzania cienkich powłok bez konieczności spiekania wytworzonych warstw. Jest również ekonomiczna, gdyż nie wymaga stosowania wysokich napięć, a pominięcie procesu spiekania warstwy hydroksyapatytu z podłożem ogranicza wprowadzanie niepożądanych zmian w strukturze materiału poprzez powstawanie defektów mogących wpływać na efekt pamięci kształtu oraz temperatury charakterystyczne przemiany [Adamek G., Jakubowicz J. *Mechanoelectrochemical synthesis and properties of porous nano-Ti-6Al-4V alloy with hydroxyapatite layer for biomedical applications*. *Electrochem. Commun.* **12**, 653-656. 2010; Qiu D., Yang L., Yin Y., Wang A. *Preparation and characterization of hydroxyapatite/titania composite coating on NiTi alloy by electrochemical deposition*. *Surf. Coat. Technol.* **205**, 3280-3284. 2011].

W zależności od stosunku molowego wapnia do fosforu występują różne odmiany fosforanów wapnia. Różnice pomiędzy fosforanami wapnia wynikają z miejsca, w którym dany fosforan występuje w organizmie. W zębinie stosunek molowy Ca : P wynosi poniżej 1,67, natomiast dla tkanki kostnej - powyżej 1,67. Fosforany wapnia o różnej strukturze krystalograficznej można otrzymać poprzez zmianę pH kąpieli oraz potencjału, przy którym otrzymane są powłoki.

Powłoki fosforanów wapnia osadzane były dotychczas z kąpieli azotanowej o składzie: 0,042M Ca(NO₃)₂ + 0,025M (NH₄)₂HPO₄ + 0,1M HCl; dodatek 0,1M HCl powoduje rozpuszczanie poszczególnych składników kąpieli [Adamek G., Jakubowicz J. *Mechanoelectrochemical synthesis and properties of porous nano-Ti-6Al-4V alloy with hydroxyapatite layer for biomedical applications*. *Electrochem. Commun.* **12**, 653-656. 2010]. Jednak takie powłoki charakteryzują się niejednorodną strukturą. Powłoki fosforanowe osadzano również z kąpieli chlorkowej o składzie: 0,167M CaCl₂ + 0,1M NH₄H₂PO₄ + 0,1M NaCl [Isa N.N.C., Mohd Y., Yury N. *Electrochemical deposition and characterization of hydroxyapatite (HAp) on titanium substrate*. *APCBEE Procedia* **3**, 46-52. 2012]. Chlorek sodu obecny w kąpieli chlorkowej osadzany jest wraz z fosforanem wapnia na powierzchni biomateriału. Nadmiar chlorku sodu wpływa jednak niekorzystnie na gospodarkę wodną organizmu oraz podwyższa ciśnienie tętnicze.

Celem twórców niniejszego wynalazku było opracowanie takiego sposobu osadzania powłok fosforanu wapnia na elemencie wykonanym ze stopu Ni-Ti wykazującym efekt pamięci kształtu, który pozbawiony będzie słabych stron znanych dotychczas sposobów i pozwoli zwiększyć biokompatybilność stopu Ni-Ti oraz poprawić odporność korozyjną implantów w środowisku płynów ustrojowych.

Istotę niniejszego wynalazku stanowi sposób osadzania bioaktywnej powłoki fosforanu wapnia na elemencie wykonanym ze stopu nikiel-tytan wykazującym efekt

pamięci kształtu, polegający na tym, że do wodnej kąpieli octanowej o pH obojętnym, na którą składa się od 0,0167M do 0,030M $C_4H_6CaO_4$, od 0,01M do 0,018M $(NH_4)HPO_4$, od 0,01M do 0,05M $C_6H_8O_7$ oraz od 0,037M do 0,074M NH_4Cl , wprowadza się element wykonany ze stopu nikiel-tytan wykazujący efekt pamięci kształtu, korzystnie o składzie równoatomowym, stanowiący elektrodę Ni-Ti i przetrzymuje się w kąpieli, korzystnie w temperaturze pokojowej, do czasu ustabilizowania potencjału elektrody Ni-Ti, korzystnie za pomocą metody potencjału obwodu otwartego (ang. *Open Circuit Potential*, E_{OC}). Po ustabilizowaniu potencjału elektrody Ni-Ti poddaje się ją procesowi elektroredukcji z roztworu, prowadzonemu w tej samej wodnej kąpieli octanowej, korzystnie w temperaturze pokojowej, przy wartości potencjału wybranej z zakresu od -1,5 do -10 V względem potencjału obwodu otwartego, korzystnie w czasie od 10 do 45 minut, czego wynikiem jest osadzenie powłoki fosforanu wapnia na elektrodzie Ni-Ti.

Tak otrzymany element z osadzoną powłoką fosforanu wapnia suszy się, korzystnie na powietrzu, korzystnie w temperaturze pokojowej, do czasu uzyskania białej barwy powłoki, co zwykle następuje po około 1 h suszenia.

Do ustawienia pożądanej wartości potencjału wykorzystuje się potencjostat.

Dodatek $C_6H_8O_7$ wpływa na poprawę rozpuszczalności głównych składników kąpieli, to jest: $C_4H_6CaO_4$, i $(NH_4)HPO_4$. Taka zawartość składników kąpieli gwarantuje odpowiedni stosunek wapnia do fosforu wynoszący korzystnie 1,67. Dodatek NH_4Cl wpływa na poprawę konduktywności kąpieli.

Konieczność przeprowadzenia procesu stabilizacji potencjału elektrody wynika z faktu, że w elektrochemicznych pomiarach zaraz po zanurzeniu elektrody metalicznej w roztworze, potencjał elektrody nie jest stabilny. Jego wartość zmienia się w czasie w wyniku ustalania się równowagi jonowo-elektronowej. W zależności od rodzaju elektrody i rodzaju roztworu stabilizacja trwa od kilkunastu minut do kilkunastu godzin. W czasie stabilizowania się potencjału można mierzyć jego zmieniające się wartości bez przyłączania zewnętrznego źródła prądu. Pomiar odbywa się w tzw. otwartej pętli potencjostatu (warunki bezprądowe) – jest to metoda potencjału obwodu otwartego. Ustabilizowanie potencjału elektrody jest warunkiem wymaganym do przeprowadzania jakichkolwiek pomiarów elektrochemicznych. Jeśli potencjał elektrody zmienia się w czasie, pomiar przebiega w warunkach metastabilnych.

W sposobie według niniejszego wynalazku proces stabilizacji potencjału elektrody Ni-Ti prowadzi się w celu wytworzenia na powierzchni elektrody Ni-Ti samopasywnej warstwy tlenku tytanu – TiO_2 . Tlenek tytanu stanowi dodatkową funkcję ochronną stopu Ni-Ti. Powstałe na powierzchni stopu tlenki podwyższają stabilność stopu poprzez zabezpieczenie powierzchni przed korozją, utworzenie fizycznej i chemicznej bariery w przedostawaniu się jonów niklu na powierzchnię oraz modyfikują sposób utleniania niklu. Powstały tlenek TiO_2 w postaci rutylu na powierzchni elektrody ze stopu Ni-Ti ma inny skład chemiczny od materiału podłoża, posiada również inne właściwości, przez co ogranicza przenikanie jonów niklu do organizmu, ułatwiając tym samym proliferację komórek, czyli poprawę funkcji życiowej komórek. Pomiar potencjału przeprowadza się w układzie trójelektrodowym, gdzie elektroda ze stopu Ni-Ti stanowi elektrodę pracującą (katodę), przeciwelektrodę (anodę) stanowi elektroda z materiału odpornego na utlenianie,

korzystnie z platyny lub ze stopu platyny, zwłaszcza stopu platyna-iryd lub platyna-rod, a elektrodę referencyjną, to jest elektrodę o znanym i stabilnym potencjale, stanowi elektroda odpowiednia do badań w roztworach obojętnych, korzystnie nasycona elektroda kalomelowa ($\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-$) lub elektroda chlorosrebrowa ($\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$).

Warunki potencjostatycznego osadzania fosforanu wapnia dobiera się na podstawie krzywych polaryzacji katodowej wyznaczonych dla stopu Ni-Ti zanurzonego w kąpeli octanowej. W przypadku równoatomowego stopu Ni-Ti, korzystnie powłoki fosforanowe otrzymuje się przy potencjale nieprzekraczającym -4 V względem E_{OC} , najkorzystniej przy potencjale -3 V względem E_{OC} , korzystnie w czasie nieprzekraczającym 20 minut.

Sposób otrzymywania powłoki fosforanu wapnia według wynalazku zostanie bliżej objaśniony na poniższych przykładach oraz na rysunkach, na których fig. 1 przedstawia krzywą polaryzacji katodowej w procesie osadzania fosforanów wapnia z kąpeli octanowej (I) na podłożu ze stopu Ni-Ti; fig. 2 przedstawia obraz SEM (fig. 2a) oraz widmo EDS (fig. 2b) dla powłoki fosforanu wapnia osadzonej na powierzchni stopu Ni-Ti z kąpeli octanowej (I) przy potencjale -3 V w czasie 20 minut; tabela 1 przedstawia wyniki uśrednionego składu chemicznego dla powłoki fosforanu wapnia osadzonej na powierzchni stopu Ni-Ti z kąpeli octanowej (I) przy potencjale -3 V przez 20 min; fig. 3 przedstawia topografię powierzchni powłoki fosforanu wapnia na powierzchni stopu Ni-Ti otrzymanej z kąpeli octanowej (I) przy potencjale -3 V w czasie 20 minut; fig. 4 przedstawia dyfraktogram dla powłoki fosforanu wapnia osadzonej przy potencjale -3 V w czasie 20 minut na podłożu ze stopu Ni-Ti z kąpeli octanowej (II), fig. 5 przedstawia dyfraktogram dla stopu Ni-Ti przed modyfikacją powierzchni; fig. 6 przedstawia obraz SEM (fig. 6a) oraz widmo EDS (fig. 6b) dla powłoki fosforanu wapnia osadzonej na powierzchni stopu Ni-Ti z kąpeli octanowej (II) przy potencjale -3 V w czasie 20 minut; tabela 2 przedstawia wyniki uśrednionego składu chemicznego dla powłoki fosforanu wapnia osadzonej na powierzchni stopu Ni-Ti z kąpeli octanowej (II) przy potencjale -3 V przez 20 min; fig. 7 przedstawia topografię powierzchni powłoki fosforanu wapnia na powierzchni stopu Ni-Ti otrzymanej z kąpeli octanowej (II) przy potencjale -3 V w czasie 20 minut; fig. 8 przedstawia potencjał obwodu otwartego dla powłoki fosforanu wapnia osadzonej na powierzchni stopu Ni-Ti z kąpeli octanowej (II) przy potencjale -3 V i czasie 20 minut oraz dla stopu Ni-Ti bez modyfikacji w roztworze Ringer'a w temp. $37\text{ }^\circ\text{C}$; fig. 9 przedstawia krzywe polaryzacji w wąskim zakresie potencjałów dla powłoki fosforanu wapnia osadzonej na powierzchni stopu Ni-Ti z kąpeli octanowej (II) przy potencjale -3 V i czasie 20 minut oraz dla stopu Ni-Ti bez modyfikacji w roztworze Ringer'a w temp. $37\text{ }^\circ\text{C}$; tabela 3 przedstawia parametry odporności korozyjnej wyznaczone metodą ekstrapolacji prostych Tafela dla powłoki fosforanu wapnia osadzonej na powierzchni stopu Ni-Ti z kąpeli octanowej (II) przy potencjale -3 V w czasie 20 minut oraz dla stopu Ni-Ti bez modyfikacji w roztworze Ringer'a w temp. $37\text{ }^\circ\text{C}$; fig. 10 przedstawia diagramy Bode (fig. 10 a i b) oraz analizę Mott-Schottky (Fig. 10 c) dla powłoki fosforanu wapnia osadzonej na powierzchni stopu Ni-Ti z kąpeli octanowej (II) przy potencjale -3 V w czasie 20 minut w roztworze Ringer'a w temp. $37\text{ }^\circ\text{C}$; fig. 11 przedstawia diagramy Bode (fig. 11 a i b) oraz analizę Mott-Schottky (fig. 11 c) dla stopu Ni-Ti bez modyfikacji w roztworze Ringer'a w temp. $37\text{ }^\circ\text{C}$.

Przykład 1

Elektrodę wykonaną z komercyjnie dostępnego stopu Ni-Ti o składzie równoatomowym (50% at. Ni) stabilizowano przez 50 minut w temperaturze pokojowej za pomocą metody potencjału obwodu otwartego w kąpeli octanowej (I) o składzie chemicznym: 0,0167M $C_4H_6CaO_4$, 0,01M $(NH_4)HPO_4$, 0,01M $C_6H_8O_7$ i 0,037M NH_4Cl . Dodatek 0,01M $C_6H_8O_7$ wpływał na poprawę rozpuszczalności składników kąpeli. Dodatek 0,037M NH_4Cl poprawiał konduktywność roztworu. Stosując 30%-owy roztwór NH_3 wyregulowano pH kąpeli do wartości $pH=7,0 \pm 0,1$.

Następnie na elektrodzie Ni-Ti osadzano powłokę fosforanu wapnia w tej samej kąpeli octanowej metodą elektroredukcji z roztworu w temperaturze pokojowej ($22 \pm 2^\circ C$). Warunki potencjostatycznego osadzania powłok fosforanu wapnia dobrano na podstawie krzywej polaryzacji katodowej dla stopu Ni-Ti zanurzonego w kąpeli octanowej (I) (fig. 1). Powłoki osadzano w układzie trójelektrodowym. W trakcie procesu osadzania próbka ze stopu Ni-Ti stanowiła elektrodę pracującą o powierzchni badanej 1 cm^2 , przeciwelektrodę stanowiła siatka platynowa o powierzchni 10 cm^2 , elektrodę referencyjną zastosowano w postaci nasyconej elektrody kalomelowej ($Hg|Hg_2Cl_2|Cl^-$). Elektrodę referencyjną wprowadzono do kąpeli za pomocą kapilary Luggina. Powłoki osadzano przez 20 minut przy różnych wartościach potencjału z zakresu od -1,5 do -10 V względem potencjału obwodu otwartego E_{OC} . Po zakończeniu procesu osadzania fosforanu wapnia próbki suszono na powietrzu w temperaturze pokojowej przez jedną godzinę do czasu uzyskania białej barwy powłok.

Grubość otrzymanych powłok wyznaczono za pomocą amplitudowo-czułej metody prądów wirowych. Przed pomiarem urządzenie zostało skalibrowane przy użyciu wzorców w postaci folii o grubościach $24,7 \mu\text{m} \pm 0,5 \mu\text{m}$ i $48,2 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$ oraz podłoża Ni-Ti, na które nakładano powłoki. Osadzanie powłoki fosforanu wapnia przy potencjale wynoszącym -1,5 V przez 20 minut pozwoliło uzyskać ciągłą powłokę o grubości $3,9 \pm 0,4 \mu\text{m}$. Grubość ciągłej powłoki osadzanej przy potencjale -10 V przez 20 minut wynosiła $9,2 \pm 0,7 \mu\text{m}$. Najkorzystniejsze parametry procesu otrzymywania powłoki fosforanu wapnia stwierdzono przy potencjale wynoszącym -3 V i czasie 20 minut, przy których otrzymano powłokę cienką i charakteryzującą się dużą ciągłością. Grubość powłoki otrzymanej w tych warunkach elektrochemicznych wynosiła $7,4 \pm 0,4 \mu\text{m}$.

Badanie morfologii powierzchni i mikrostruktury otrzymanych powłok wykonano za pomocą metody skaningowej mikroskopii elektronowej (ang. *Scanning Electron Microscopy*, SEM). Analiza otrzymanych wyników wykazała równomierne rozłożenie cząstek fosforanu wapnia na powierzchni stopu Ni-Ti (fig. 2a). Analizę składu chemicznego w mikroobszarach badanej powłoki fosforanu wapnia osadzonej z kąpeli octanowej (I) przy potencjale -3 V przez 20 min na podłożu stopu Ni-Ti określono metodą spektroskopii dyspersji energii (ang. *Energy Dispersive Spectroscopy*, EDS). Mikroanalizę wykonano w dziesięciu punktach pomiarowych (fig. 2b). Analiza widm EDS potwierdziła obecność składników osadzonej powłoki w postaci wapnia i fosforu. Wykazana została także obecność pików pochodzących od pierwiastków stopowych. Uśredniony skład chemiczny próbki przedstawiono w tabeli 1.

Na podstawie badań przeprowadzonych z wykorzystaniem metody mikroskopii sił atomowych (ang. *Atomic Force Microscopy*, AFM) określono topografię otrzymanej powłoki fosforanu wapnia (fig. 3). Współczynnik chropowatości R_a dla badanej powłoki wynosił $0,097 \mu\text{m}$.

Przykład 2

Potencjał obwodu otwartego dla elektrody wykonanej z komercyjnie dostępnego stopu nikiel-tytan o składzie równoatomowym (50% at. Ni) stabilizowano przez 60 minut w temperaturze pokojowej w kąpeli octanowej (II) zawierającej: $0,030\text{M C}_4\text{H}_6\text{CaO}_4$, $0,018\text{M (NH}_4\text{)HPO}_4$, $0,05\text{M C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ oraz $0,074\text{M NH}_4\text{Cl}$. Dodatek $0,05\text{M C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ wpływał na poprawę rozpuszczalności składników kąpeli. Dodatek $0,074\text{M NH}_4\text{Cl}$ poprawiał konduktywność roztworu. Stosując 30%-owy roztwór NH_3 doprowadzono pH kąpeli do wartości $\text{pH}=7,0 \pm 0,1$.

Następnie na elektrodzie Ni-Ti przeprowadzono osadzanie powłoki fosforanu wapnia w tej samej kąpeli octanowej na drodze elektroredukcji z roztworu w temperaturze pokojowej ($22 \pm 2^\circ\text{C}$). Powłokę osadzano w układzie trójelektrodowym, w którym próbka ze stopu Ni-Ti stanowiła elektrodę pracującą o powierzchni badanej $1,5 \text{ cm}^2$, przeciwelektrodą była folia platynowa o powierzchni 8 cm^2 a elektrodą referencyjną nasycona elektroda kalomelowa ($\text{Hg|Hg}_2\text{Cl}_2\text{Cl}$). Elektrodę referencyjną wprowadzono do kąpeli za pomocą kapilary Ługgina. Osadzanie prowadzono przy potencjale -3 V względem ustabilizowanej wartości E_{OC} przez 20 minut. Po zakończeniu procesu osadzania fosforanu wapnia próbkę suszono na powietrzu w temperaturze pokojowej przez jedną godzinę do czasu uzyskania białej barwy powłoki.

Rentgenowska jakościowa analiza fazowa wykonana metodą stałego kąta padania (SKP) potwierdziła obecność osadzonej powłoki fosforanu wapnia na powierzchni stopu Ni-Ti. Zidentyfikowano odmianę $\text{Ca}_9\text{O}_7\text{P}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - amorficzny fosforan wapnia (ang. *Amorphous Calcium Phosphate*, ACP) (fig. 4). O amorficzności osadzonej powłoki świadczy poszerzenie linii dyfrakcyjnej w położeniu około 30 stopni. Widoczne na dyfraktogramie dodatkowe linie dyfrakcyjne pochodzą od podłoża Ni-Ti – faza B2 (ICDD 03-065-0917) oraz fazy Ti_2Ni (ICDD 00-018-0898) (fig. 5). Obecność fazy Ti_2Ni oraz silne stekstrowanie materiału wynika z technologii wytwarzania stopu Ni-Ti.

Badania morfologii powierzchni i mikrostruktury otrzymanej powłoki wykonane za pomocą metody SEM wykazały jednorodne rozłożenie cząstek fosforanu wapnia na powierzchni samopasywnego stopu Ni-Ti (fig. 6a). Uzyskane wyniki potwierdzają, że zapewnienie obojętnego pH kąpeli octanowej pozwala uzyskać jednorodną powłokę fosforanu wapnia. Analizę lokalnego składu chemicznego badanej powłoki fosforanu wapnia określono metodą EDS. Mikroanalizę na osadzonej powłoce wykonano w dziesięciu punktach pomiarowych (fig. 6b). Analiza widm EDS potwierdziła obecność pików pochodzących od składników osadzonej powłoki w postaci wapnia i fosforu oraz pierwiastków stopowych w postaci Ni i Ti. Uśredniony skład chemiczny próbki przedstawiono w tabeli 2.

Na podstawie badania z wykorzystaniem metody AFM określono topografię otrzymanej powłoki fosforanu wapnia (fig. 7). Wyznaczona wartość współczynnika

chropowatości R_a równa $0,074 \mu\text{m}$ wskazuje na niewielkie rozwinięcie powierzchni osadzonej powłoki.

Elektrodę wykonaną z komercyjnie dostępnego stopu Ni-Ti o składzie równoatomowym (50% at. Ni) z naniesioną powłoką fosforanu wapnia poddano następnie badaniom *in vitro* odporności korozyjnej w odpowietrzonym roztworze Ringer'a o pH obojętnym w temperaturze $37 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Badania elektrochemiczne prowadzono w układzie trójelektrodowym z katodą w postaci badanej elektrody, anodą w formie siatki platynowej o powierzchni 4 cm^2 i elektrodą referencyjną w postaci nasyconej elektrody kalomelowej ($\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}$). Elektroda referencyjna wprowadzona została do kąpeli za pomocą kapilary Luggina. Stosowano metodę potencjału obwodu otwartego oraz krzywych polaryzacji. Do analizy uzyskanych krzywych polaryzacyjnych zastosowano metodę ekstrapolacji prostych Tafela. Potencjał obwodu otwartego dla powłoki fosforanu wapnia otrzymanej przy potencjale -3 V i czasie osadzania 20 minut, stabilizował się przy wartości E_{oc} równej $-0,509$ (fig. 8). Potencjał korozyjny (E_{kor}) wyznaczony na podstawie badań potencjodynamicznych wynosił $-0,513 \text{ V}$. Badania porównawcze wykonano dla stopu Ni-Ti bez modyfikacji powierzchni, dla którego E_{oc} wynosił $-0,520 \text{ V}$, natomiast E_{kor} był równy $-0,518 \text{ V}$ (fig. 9), co wskazuje na słabszą odporność korozyjną elektrody Ni-Ti w porównaniu do elektrody ze stopu Ni-Ti z osadzoną powłoką fosforanu wapnia. Zestawienie wszystkich wyznaczonych parametrów odporności korozyjnej dla stopu Ni-Ti z naniesioną powłoką fosforanu wapnia oraz dla stopu bez modyfikacji powierzchni przedstawiono w tabeli 3.

Elektrodę wykonaną z komercyjnego stopu nikiel-tytan o składzie równoatomowym (50% at. Ni) z powłoką fosforanu wapnia otrzymaną z kąpeli octanowej (II) przy potencjale -3 V względem E_{OC} w czasie 20 minut, poddano także badaniu metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancji (ang. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS) w zakresie potencjałów od $-0,5$ do $0,5 \text{ V}$, w zakresie częstotliwości $0,1 \text{ Hz} - 20 \text{ kHz}$, stosując amplitudę wejściowego sygnału sinusoidalnego równą 10 mV w roztworze Ringer'a o pH obojętnym w temperaturze $37 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Uzyskane dane EIS przedstawiono na diagramach Bode (fig. 10a i 10b). Na podstawie analizy Mott-Schottky (M-S) określono typ półprzewodnictwa otrzymanej powłoki fosforanu wapnia oraz obliczono gęstość nośników wynoszącą $N_A = 4,21 \cdot 10^{21}$ (fig. 10c). Powłoka fosforanu wapnia osadzona z kąpeli octanowej naniesiona na powierzchnię stopu Ni-Ti wykazuje w zakresie potencjałów od $-0,5$ do $-0,3 \text{ V}$ właściwości izolujące, natomiast w zakresie od $-0,4$ do $0,5 \text{ V}$ właściwości półprzewodzące (półprzewodnik typu n).

Samopasywna warstwa tlenkowa na powierzchni stopu Ni-Ti bez modyfikacji powierzchni również wykazuje właściwości izolujące w zakresie potencjałów od $-0,5$ do 0 V , a przy potencjałach od $0,1$ do $0,5 \text{ V}$ wykazuje półprzewodnictwo typu n (fig. 11 a-c). Nośnik gęstości ładunków dla stopu Ni-Ti bez modyfikacji powierzchni wynosi $N_A = 1,25 \cdot 10^{20}$.

Powłoki otrzymane sposobem według wynalazku zapewniają większą biokompatybilność stopu Ni-Ti wykazującego efekt pamięci kształtu oraz poprawiają odporność korozyjną implantów w środowisku płynów ustrojowych. Na stopach Ni-Ti nie

wykazujących efektu pamięci kształtu powłoka również będzie spełniała swoje funkcje, jednak przy stopach wykazujących efekt pamięci kształtu dąży się do cienkiej powłoki, która nie zaburzy efektu pamięci kształtu, ale również nie będzie ulegała zniszczeniu podczas odzysku kształtu materiału. Porowata powłoka ma na celu poprawę osteointegracji poprzez działanie tkankotwórcze oraz cementotwórcze. Powłoki fosforanu wapnia umożliwiają również zastosowanie dodatkowej modyfikacji powierzchni w formie współosadzania bioaktywnych nanocząstek metali szlachetnych, na przykład Ag, Au, Pd, zapewniającą działanie antybakteryjne oraz/i przeciwwzapalne.

Metoda osadzania powłok na drodze elektrowodzenia nie wymaga zaawansowanego technologicznie sprzętu ani dużych nakładów finansowych związanych na przykład ze stosowaniem atmosfery ochronnej. Pozwala w prosty sposób kontrolować grubość oraz porowatość otrzymywanych powłok poprzez zmianę warunków osadzania, takich jak czas, potencjał oraz pH kąpiel.

Tak otrzymany element z wysuszoną powłoką fosforanu wapnia z kąpiel octanowej nadaje się do dalszej aplikacji w implantologii. Podstawową cechą świadcząca o innowacyjności zgłaszanego rozwiązania jest zastosowanie metody elektrowodzenia do osadzania powłok w temperaturze pokojowej, która zmniejsza ryzyko niepożądanych defektów w materiale ograniczających jego efekt pamięci kształtu. O nowości stanowi również zastosowana kąpiel, z której otrzymywane są powłoki. Innowacyjnym rozwiązaniem jest również otrzymywanie amorficznego fosforanu wapnia na drodze elektrowodzenia, ponieważ w literaturze spotykane jest otrzymywanie amorficznego fosforanu wapnia na drodze elektroforezy z proszków fosforanu wapnia. Obecność fosforanu wapnia wspomaga proces tkankotwórczy w przypadku złamań, na przykład twarzoczaszki. Otrzymana amorficzna powłoka fosforanu wapnia znajdzie szerokie zastosowanie w stomatologii w zwalczaniu nadwrażliwości zębów wywołanej przez czynniki termiczne i chemiczne, uwarunkowania periodontologiczne, recesje dziąseł czy wybielanie zębów.

Uniwersytet Śląski
w Katowicach

RZECZNIK PATENTOWY
Uniw. Śląski
mgr Marcin Cieliecki
Koordynator Biura Reklamacji i Rozwiązań