

SANJA G. ERAKOVIĆ¹, VLADIMIR V. PANIĆ²
BOJAN M. JOKIĆ¹, SANJA I. STEVANOVIĆ²
VESNA B. MIŠKOVIĆ-STANKOVIĆ¹

Originalni naučni rad
UDC:669.295.864-492

Prevlake hidroksiapatita na nanotubama oksida titana

Cilj ovog rada je dobijanje nanotubularnog TiO₂ sloja na titanu postupkom anodizacije i ispitivanje parametara elektroforetskog taloženja prevlaka hidroksiapatita (HAP) na formiranom međusloju nanotubularnog TiO₂. Pokazano je da anodizacija titana u elektrolitu koji sadrži fluoridne jone omogućava formiranje nanotuba TiO₂ na površini titana. Površina titana modifikovana nanotubama TiO₂ je korišćena kao podloga za kataforetsko taloženje prevlaka hidroksiapatita iz etanolske suspenzije. Kisela sredina za anodizaciju titana omogućava dobijanje kraćih nanotuba koje su se pokazale kao bolja podloga za nanošenje HAP prevlaka. Nakon anodizacije, titanske pločice su termički tretirane da bi se dobila definisanija struktura nanotubularnog TiO₂ sloja. Kataforetskim taloženjem dobijene su dobro prijanjajuće i kompaktne HAP prevlake na termički tretiranim i netretiranim anodiziranim uzorcima. Rezultati pokazuju da pri vremenima taloženja dužim od 45 min dolazi do smanjenja adhezije prevlake hidroksiapatita.

Ključne reči: anodizacija, nanotube TiO₂, elektroforetsko taloženje, prevlake, hidroksiapatit

1. UVOD

Titan je jedan od malog broja biokompatibilnih metala koji se uspešno primenjuje kod dentalnih i medicinskih implanata, zbog svojih dobrih mehaničkih karakteristika i otpornosti prema koroziji. Da bi se poboljšala biokompatibilnost titanskih implanata koriste se različite metode modifikacije površine titana kao što su peskarenje, formiranje anatazne strukture TiO₂, nanošenje prevlake hidroksiapatita (HAP) ili hemijski tretman površine [1]. Nanotubularni sloj oksida titana na njegovoj površini omogućava bolje prijanjanje implanta za kost, a porozna struktura sloja olakšava urastanje koštanog tkiva u pore implanta. Pokazano je da međusloj nanotuba TiO₂ poboljšava prijanjanje HAP prevlaka na titanu [2]. Nanotube TiO₂ se mogu dobiti različitim tehnikama, kao što su sol-gel metoda, hemijska obrada površine titana, elektroforetsko taloženje, hidrotermalna sinteza, sonohemijsko taloženje i anodizacija. Među navedenim tehnikama, postupak anodizacije se pokazao kao najjednostavniji, te je stoga i najčešće korišćen metod za dobijanje sloja ravnomerno raspoređenih TiO₂ nanotuba na površini titana [3]. Još jedna prednost anodizacije se ogleda u dobijanju dobro prijanjajućeg sloja vertikalnih nanotuba koje su dobra podloga za nanošenje prevlaka hidroksiapatita [4]. Potvrđeno je da prisustvo fluorida u elektrolitu za anodizaciju inicira formiranje i rast nanotuba TiO₂ na površini titana [5]. Debljina nanotubularnog sloja kao i dužina

nanotuba TiO₂ zavisi od pH vrednosti rastvora i vremena i režima anodizacije [6]. Na brzinu rasta nanotuba kao i na brzinu rastvaranja titana utiče se podešavanjem pH vrednosti rastvora. U jako kiselim elektrolitima (pH < 3) formiraju se kraće nanotube, koje su se pokazale kao bolja podloga za taloženje prevlaka [2,3].

Problem odbacivanja titanskih implanata je rešen nanošenjem biokompatibilnih prevlaka na površinu titana. Prevlake hidroksiapatita (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂), kao i prevlake na bazi kalcijum-fosfata, koriste se za oblaganje biomedicinskih implanata zbog svoje sličnosti sa koštanim tkivom i mogućnosti da formiraju direktne hemijske veze sa okolnim tkivom nakon implantacije [6]. Sintetički HAP, osim što se čvrsto vezuje za koštanu strukturu, istovremeno i pospešuje formiranje novog koštanog tkiva na svojoj površini. Stoga, nanošenje HAP prevlaka na metalni supstrat obezbeđuje potrebnu bioaktivnost i biokompatibilnost implanta [7]. Wang et al. [8] su pokazali da nanotubularna morfologija TiO₂ pospešuje mehaničko vezivanje HAP prevlaka za oksid titana.

Elektroforetsko taloženje je često korišćena tehnika za dobijanje organskih i neorganskih prevlaka i tankih filmova [9-14]. Primenom ove metode formiraju se i gusto pakovane keramičke prevlake homogene mikrostrukture [15]. Elektroforetsko taloženje HAP prevlaka na površini titana ima prednost u odnosu na druge metode zbog mogućnosti formiranja prevlaka na predmetima kompleksnih oblika, kao i zbog jednostavnosti u instrumenataciji i jeftine opreme [16].

Adrese autora: ¹Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Karnegijeva 4, ²Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd, Njegoševa 12

Menjanjem eksperimentalnih uslova taloženja, tj. vrednosti napona i vremena taloženja, može se postići visok stepen kontrole debljine i strukture prevlake. Takođe, promenom koncentracije praha keramičkog materijala utiče se na morfologiju prevlake, tj. veličinu i oblik čestica [17].

U ovom radu je primenjena metoda kataforetskog taloženja. Kataforeza predstavlja taloženje pozitivno naelektrisanih čestica hidroksiapatita iz etanolske suspenzije, pod dejstvom električnog polja, na negativno naelektrisanu elektrodu (katodi). Cilj ovog rada jeste dobijanje nanotuba TiO_2 postupkom anodizacije titana u fluoridnom elektrolitu i ispitivanje uslova elektroforetskog taloženja prevlake hidroksiapatita na prethodno formiranom nanotubularnom sloju TiO_2 .

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1. Dobijanje TiO_2 nanotuba

Titanske pločice (Ti 99,7 %), dimenzija $0,5 \text{ cm} \times 6,5 \text{ cm} \times 0,25 \text{ mm}$, mehanički su polirane grubim (1000), a zatim finim (2/0) brusnim papirom i suspenzijom alumine ($0,3 \mu\text{m}$). Pločice su odmaščene acetonom u ultrazvučnom kupatilu, a zatim ispirane česmenskom i destilovanom vodom i držane u etanolu do početka eksperimenta da bi se spečila spontana oksidacija površine titana na vazduhu. TiO_2 nanotube su dobijene anodizacijom prethodno pripremljenih titanskih pločica u vodenom rastvoru koji je sadržao $0,20 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $0,40 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ i 0,10 mas. % NaF.

Elektrohemijska ćelija sastojala se od radne Ti pločice, površine $0,5 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$, i dve Pt pločice kao pomoćne elektrode. Kao izvor napona korišćen je naponostat HP 6024A. TiO_2 nanotube formirane su anodizacijom pri konstantnom naponu na ćeliji od 20 V tokom 3 h, na sobnoj temperaturi. Tokom eksperimenta praćena je zavisnost struje od vremena, kontinualnim merenjem pada napona na otporniku konstantne otpornosti. Nakon anodizacije uzorci su isprani destilovanom vodom i sušeni na vazduhu.

U cilju ispitivanja termičkog tretmana anodiziranih uzoraka na strukturu formiranih TiO_2 nanotuba, određeni broj uzoraka termički je tretiran u vazduhu na temperaturi od $450 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom 1 h.

2.2. Elektroforetsko taloženje HAP prevlaka na nanotubularnom sloju TiO_2

Za kataforetsko taloženje prevlaka HAP na anodiziranim titanskim pločicama pripremljena je suspenzija HAP praha u etanolu. HAP prah dobijen je postupkom hidrotermalne sinteze [18]. Etanolska suspenzija HAP napravljena je mešanjem 1,0 g HAP i

100 ml apsolutnog etanola ultrazvučnim tretmanom u trajanju od 30 min, uz podešavanje pH vrednosti na 2,0 dodavanjem 10 % hlorovodonične kiseline. Formirane suspenzije su bile dovoljno dugo stabilne za uspešno izvođenje postupka elektroforetskog taloženja, a koncentracija čvrste faze u dobijenim suspenzijama je iznosila 10 g dm^{-3} .

Elektroforetsko taloženje je izvedeno u ćeliji sa Ti pločicom kao radnom elektrodom i dve Pt pločice kao pomoćne elektrode, uz mešanje magnetnom mešalicom. Pt pomoćne elektrode su postavljene paralelno i na istom rastojanju u odnosu na pločicu titana. HAP prevlake su taložene na konstantnom naponu od 30 V, na sobnoj temperaturi. Nakon taloženja, uzorci sa HAP prevlakom sušeni su na vazduhu, na sobnoj temperaturi. Praćen je uticaj vremena taloženja na masu istaloženog HAP. Masa HAP prevlake je dobijena kao razlika mase katode izmerene pre i nakon taloženja.

2.3. Karakterizacija TiO_2 nanotuba

2.3.1. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Izgled površine anodiziranog uzorka ispitan je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), na uređaju JEOL JMS 5800 (Japan) na 20 kV. Na uzorke je prethodno nanet Pt-Pd sloj, da bi se površina učinila provodnom.

2.3.2. Metoda mikroskopije atomskih sila

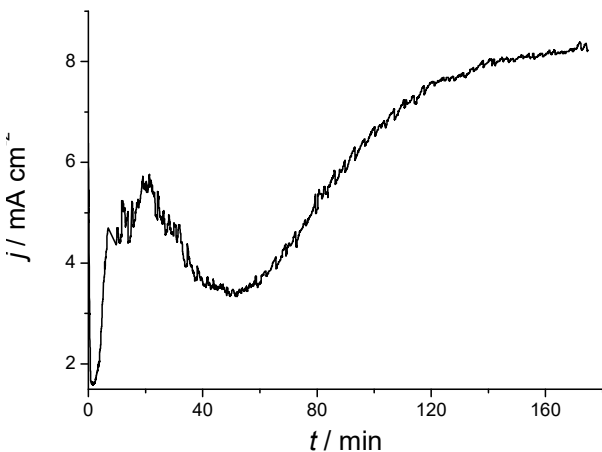
Metoda mikroskopije atomskih sila (AFM) je takođe korišćena za karakterisanje površine nanotubularnog sloja oksida titana. Korišćen je uređaj NanoScope 3D (Veeco, USA).

3. REZULTATI

3.1. Anodizacija Ti podloge

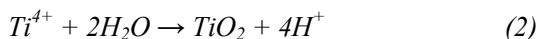
Nanotube TiO_2 formirane na podlozi titana dobijene su postupkom elektrohemijske anodizacije u fluoridnom elektrolitu pri konstantnom naponu. Osnovni procesi pri dobijanju nanotuba su nastanak i rast oksida na površini metala, usled interakcije metala sa jonima O^{2-} ili OH^- , kao i delimično rastvaranje oksida pod uticajem električnog polja u zavisnosti od pH vrednosti elektrolita i migracije F^- jona [19]. Ključni faktor formiranja nanotuba oksida titana je uspostavljanje ravnoteže između hemijskog procesa rastvaranja oksida i hemijske oksidacije. Prema G.K. Mor et al. [19], povećanjem koncentracije F^- jona i pH vrednosti elektrolita povećava se hemijsko rastvaranje oksida. Utvrđeno je da samo određena koncentracija F^- jona, u opsegu od 0,05 do $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$, prouzrokuje formiranje nanotubularnog oksidnog sloja.

Promena gustine struje u zavisnosti od vremena trajanja anodizacije je prikazana na slici 1. Na dijagramu se uočava nekoliko oblasti sa naizmeničnim porastom i opadanjem gustine struje, koje se povezuju sa sledećim mehanizmom formiranja nanotubularne strukture TiO_2 , shematski prikazanom na slici 2.



Slika 1 - Zavisnost gustine struje od vremena pri anodizaciji titana u rastvoru $0,20 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $0,40 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ i $0,10 \text{ mas. \% NaF}$ pri konstantnom naponu od 20 V , na sobnoj temperaturi

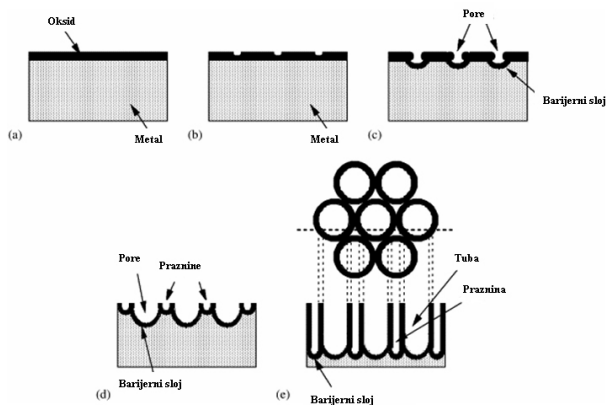
U periodu anodizacije do 20 min , gustina struje raste usled elektrohemijske oksidacije Ti do Ti^{4+} prema jednačini (1) i formiranja oksidnog sloja prema reakciji hidrolize jona titana (jednačina (2)) [2]:



Barijerni oksidni sloj pasivira površinu titana (slika 2a) usled čega gustina struje opada u periodu anodizacije od $20\text{--}50 \text{ min}$ (slika 1). Inicijalni stupanj formiranja nanotuba je rastvaranje formiranog TiO_2 sloja u prisustvu F^- pri čemu nastaju anjoni fluorotitanaste kiseline (jednačina (3)):



Zbog lokalizovanog rastvaranja barijernog oksidnog sloja prema jednačini (3), što odgovara primarnoj raspodeli gustine struje, formiraju se nanopore (slika 2b) na mestima površine gde je sloj oksida titana tanji. Nakon oslobađanja površine titana ponovo se formiraju Ti^{4+} joni prema jednačini (1), što odgovara porastu gustine struje (slika 1, $50\text{--}120 \text{ min}$). Ti^{4+} joni hidrolizuju prema jednačini (2), a dobijeni oksid titana se ugrađuje u barijerni sloj na mestima gde nije probijen (na ispupčenjima). Ovo rezultira formiranjem pora, a zatim i nanotuba usled rasta oksida po ivicama praznina, slika 2c i 2d, redom.



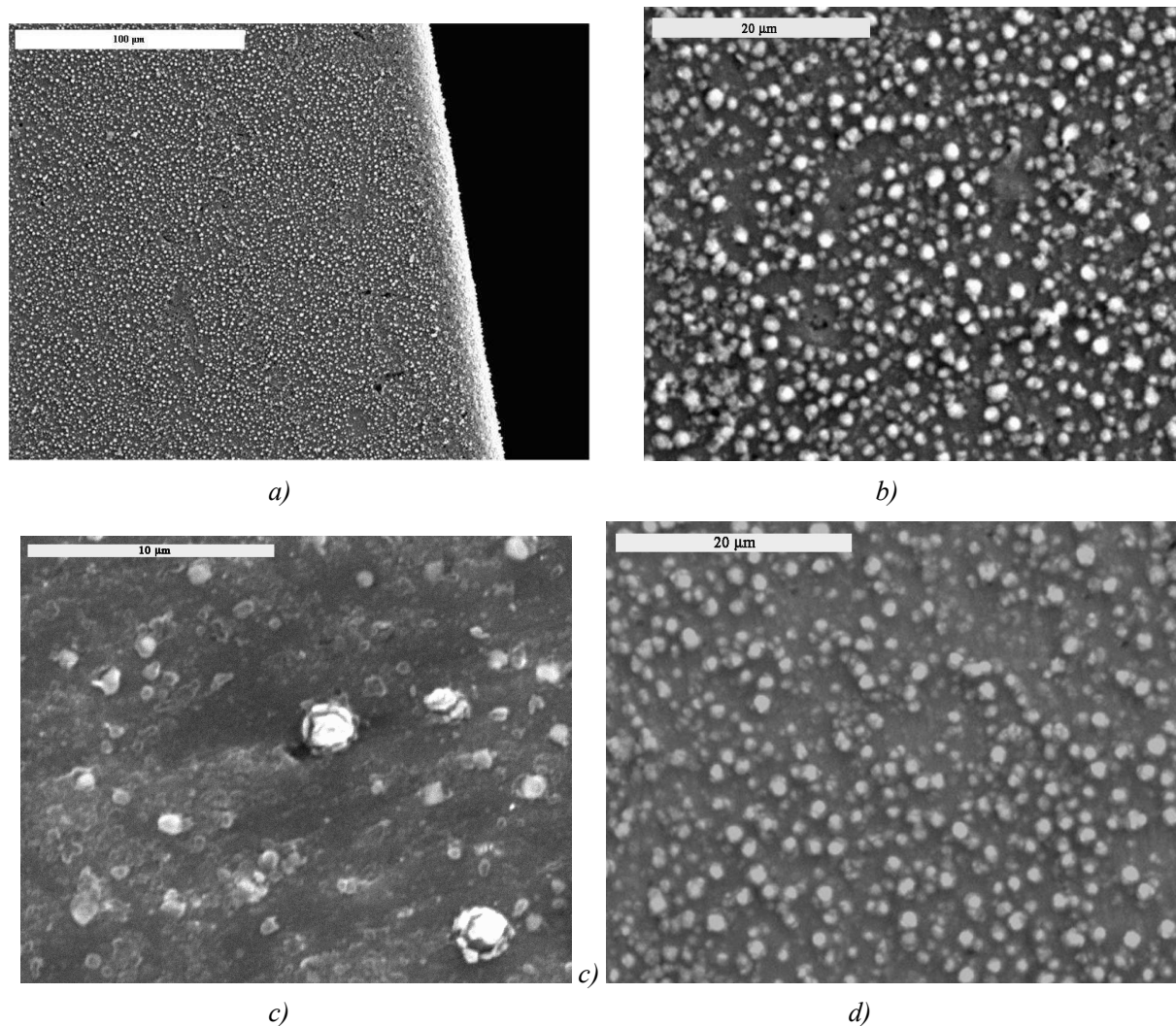
Slika 2 – Shematski prikaz formiranja nanotubularne strukture na površini titana tokom anodizacije u rastvoru koji sadrži fluoride: (a) formiranje barijernog sloja oksida, (b) ravnomerno formiranje praznina po površini barijernog sloja, (c) početna faza formiranja pora na prazninama po površini barijernog sloja, (d) formiranje tuba – preferencijalni rast oksida na ivicama formiranih praznina i (e) potpuno formirane TiO_2 tube.

Kada se brzina formiranja TiO_2 sloja na dnu praznine izjednači sa brzinom rastvaranja tj. migracije F^- jona ka dnu praznine, gustina struje rastvaranja površine titana dostiže graničnu vrednost (slika 1, nakon 150 min) što predstavlja početak kontinualnog rasta nanotuba oksida titana.

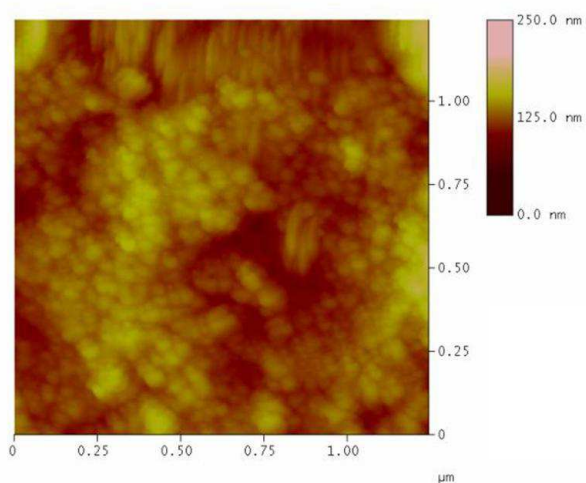
3.2. SEM i AFM analiza nanotubularnog TiO_2 sloja

Morfologija anodizirane površine titana karakterisana je metodom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). SEM mikrofotografije površine anodiziranog titana prikazane su na slici 3. Anodizacija titana pod datim uslovima dovela je do formiranja razučene nanotubularne strukture TiO_2 na površini titana. Formirane su relativno kratke nanotube, koje su ravnomerno raspoređene po površini, ali i na ivicama uzorka. Poredeći mikrofotografije površina termički tretiranog i netretiranog uzorka (slike 3b i 3d) dolazi se do zaključka da termički tretman prouzrokuje više izraženu nanotubularnu strukturu. Prema literaturnim podacima izabrana temperatura termičkog tretmana iznosi $450 \text{ }^\circ\text{C}$ [20]. Poznato je da je termički tretmana nanotubularna površina je bolja za nanošenje HAP prevlaka u odnosu na amorfnu strukturu TiO_2 [8,21].

AFM analiza pokazuje da su ravnomerno formirane kratke nanotube TiO_2 prečnika oko $1 \text{ }\mu\text{m}$ po površini uzorka (slika 4), a da sferna zrna, kontinualno raspoređena po površini, predstavljaju aglomerisane skupine nanotuba TiO_2 .



Slika 3 – SEM mikrofotografije površine anodiziranog titana, termički netretiranog, veličina oznake: 100 μm (a), 20 μm (b) i 10 μm (c) i termički tretiranog, veličina oznake: 20 μm (d)



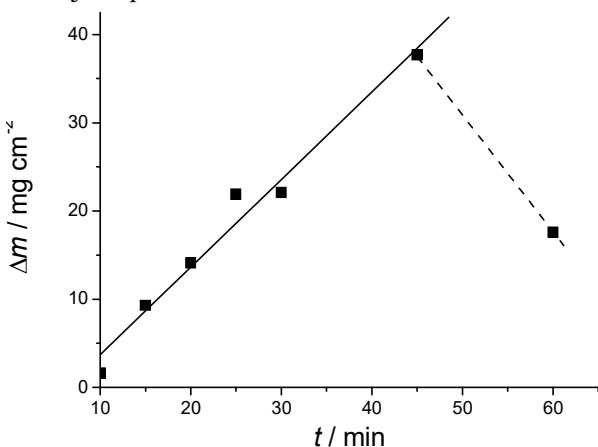
Slika 4 – AFM snimak površine nanotubularnog sloja TiO₂

3.3. Elektroforetsko taloženje HAP prevlake i uticaj vremena taloženja na masu prevlake

Prevlake HAP su nanošene na termički tretirane i netretirane anodizirane uzorke kataforetskim taloženjem, pri konstantnom naponu. Zavisnost mase istaloženog HAP od vremena taloženja je prikazana na slici 5, za termički tretiranu podlogu. Utvrđeno je da termički tretman bitno ne utiče na masu istaloženog HAP, kao i da postoji pravolinijska zavisnost mase prevlake od vremena taloženja u periodu od 10 do 45 min.

Istaložena masa HAP prevlake je ispod granica detekcije vage za vremena kraća od 10 min, mada je prisustvo prevlake vizuelno uočeno. Nakon 45 min registrovano je opadanje mase prevlake usled loše adhezije (odvajanje delova prevlake od podloge). Rezultati ispitivanja uticaja vremena taloženja na masu istaložene HAP prevlake, ukazuju na to da se

može dobiti najviše 37 mg cm^{-2} dobro prijanjajućeg taloga HAP na titanskoj podlozi sa nanotubularnim TiO_2 međuslojem, na naponu taloženja od 30 V i na sobnoj temperaturi.



Slika 5 – Zavisnost mase istaložene HAP prevlake od vremena taloženja, pri konstantnom naponu od 30 V, na sobnoj temperaturi

4. ZAKLJUČAK

Nanotube TiO_2 , u vertikalnom položaju u odnosu na Ti podlogu, dobijene su anodizacijom površine titana u fluoridnom elektrolitu, i korišćene su kao podloga za prevlake hidroksiapatita. Formirane su kratke nanotube, ravnomerno raspoređene po površini titana. Termičkim tretmanom anodiziranog titana formira se definisanija nanotubularna struktura. Elektroforetskim taloženjem dobijene su kompaktne, dobro prijanjajuće, HAP prevlake na nanotubularnom sloju TiO_2 . Masa istaložene prevlake se linearno povećava sa vremenom taloženja. Pri dužim vremenima taloženja dolazi do odvajanja HAP prevlake od podloge.

LITERATURA

- [1] Oh S-H., Finones R. R., Daraio C., Chen L-H., Jin S., *Biomaterials.*, 26, p. 4938-4934, 2005
- [2] Kar A., Raja K. S., Misra M., *Surf. Coating Technol.*, 201, p. 3723-3731, 2006
- [3] Das K., Bandyopadhyay A., Bose S., *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 9, p. 2808-2814, 2008

- [4] Ma Q., Li M., Hu Z., Chen Q., Hu W., *Mater. Lett.*, 62, p. 3035-3038, 2008
- [5] Macak J. M., Schmuki P., *Electrochim. Acta*, 52, p. 1258-1264, 2006
- [6] Kodama A., Bauer S., Komatsu, Asoh H., Ono S., Schmuki P., *Acta Biomater.*, 5, p. 2322-2330, 2009
- [7] Albayrak O., El-Atwani O., Altintas S., *Surf. Coating Technol.*, 202, p. 2482-2487, 2008
- [8] Wang Y-Q., Tao J., Wang L., He P-T., Wang T., *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 18, p. 631-635, 2008
- [9] Simović K., Mišković-Stanković V. B., Kićević D., Jovanić P., Gašić M., *Zaštita materijala*, 41, 2, p. 37-39, 2000
- [10] Lazarević Z. Ž., Mišković-Stanković V. B., Kačarević-Popović Z., Dražić D.M., *Zaštita materijala*, 42, 4, p. 23-27, 2001
- [11] Novaković I.D., Bajat J.B., Mišković-Stanković V.B., *Zaštita materijala*, 44, 1, p. 3-9, 2003
- [12] Popović M.M., Grgur B.N., Mišković-Stanković V.B., *Zaštita materijala*, 45, 1, p. 19-25, 2004
- [13] Jovanović Ž., Mišković-Stanković V.B., Bajat J.B., *Zaštita materijala*, 49, 1, p. 15-22, 2008
- [14] Jovanović Ž., Mišković-Stanković V.B., Bajat J.B., *Zaštita materijala*, 49, 1, p. 23-30, 2008
- [15] Pang X., Zhitomirsky I., *Mater. Chem. Phys.*, 94, p. 245-251, 2005
- [16] Aldabergenova S. B., Ghicov A., Albu S., Macak J. M., Schmuki P., *J. Non-Crystall. Sol.*, 354, p. 2190-2194, 2008
- [17] Kaya C., Singh I., Boccaccini A. R., *Adv. Eng. Mater.*, 1-2, 10, p. 131-138, 2008
- [18] Jokić B., Janković-Castvan I., Veljović Đ., Bucevac D., Obrenović K., Petrović R., Janačković Đ., *J. Optoelect. Advanc. Mater.*, 9, p. 1904-1910, 2007
- [19] Mor G. K., Varghese O. K., Paulose M., Shankar K., Grimes C. A., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 90, p. 2011-2075, 2006
- [20] Kunze J., Müller L., Macak M., Greil P., Schmuki P., Müller F., *Electrochim. Acta*, 53, p. 6995-7003, 2008
- [21] Puckett S., Pareta R., Webster T. J., *Inter. J. Nanomed.*, 3, 2, p. 229-241, 2008

SUMMARY**HYDROXYAPATITE COATINGS ON TiO₂ NANOTUBES**

The aim of this work was to obtain nanotubular TiO₂ layer by anodization of titanium substrate, and to prepare hydroxyapatite (HAP) coatings by electrophoretic deposition over nanotubular TiO₂ layer. The presence of fluoride ion in the electrolyte for anodization causes the formation of TiO₂ nanotubes. The Ti surface modified with TiO₂ nanotubes was used for fabrication of HAP coatings by electrophoretic deposition. Acidic medium provides formation of short nanotubes which are more suitable for deposition of HAP coatings. Ti plates were thermally treated after anodization in order to gain more defined structure of nanotubular TiO₂ layer. Compact HAP coatings with good adhesion were produced by electrophoretic deposition on thermally treated and untreated anodized specimens. The results showed that coating mass increases with deposition time, but prolongation of the deposition time causes the decrease of HAP coating adhesion.

Key words: *anodization, TiO₂ nanotubes, electrophoretic deposition, coatings, hydroxyapatite*