

Abstract

Materialele metalice destinate implanturilor au un impact puternic economic și clinic asupra domeniului ingineriei biomaterialelor. Acest domeniu este poate unul din cele mai dinamice deoarece a cunoscut un progres rapid și continuu iar evoluția lui se grupează în două direcții. Prima este aceea a dezvoltării unor materiale metalice noi cu proprietăți mecanice apropiate de cele ale osului uman. Cea de a doua direcție este dezvoltarea de tehnici noi de modificare a suprafețelor din Ti și aliaje de Ti pentru reducerea timpului de oseointegrare a implantului, și deci creșterea a biocompatibilității.

Cercetarea de față se încadrează în cea de a doua direcție. Așadar, suprafețele aliajelor Ti6Al4V și Ti6Al7Nb sunt supuse unei succesiuni de tratamente de suprafață pentru obținerea unor structuri nanotubulare ($D_{int} < 100$ nm, $L < 350$ nm) din anatas și rutil acoperite ulterior cu filme subțiri de fosfați de calciu. Tratamentele de suprafață folosite sunt oxidarea anodică, tratamentul termic în aer, tratamentul alcalin și tratamentul de electrodepunere potențiostatică. Atât oxidarea anodică cât și electrodepunerea de fosfați de calciu au fost realizate ca funcție de timp și electrolit.

În urma anodizării s-au determinat condițiile care conduc la obținerea de nanotuburi cu $D_{int} < 100$ nm, $L < 350$ nm. În cazul aliajului Ti6Al4V, parametrii optimi au fost: 1 mol/l $(NH_4)_2SO_4 + 0,25$ mol/l NH_4F (El.2) pentru o durată de 2400 secunde. În timp ce pentru cel de al doilea aliaj, parametrii au fost: 1 mol/l $(NH_4)_2SO_4 + 0,15$ mol/l NH_4F (El.1) pentru un timp de 3600 secunde. Ambele aliaje, au prezentat nanotuburi cu diametrul interior și lungime mai mici de 100 nm și respectiv, 350 nm.

Tratamentul termic realizat în aer ca funcție de temperatură a avut ca scop determinarea temperaturii adecvate la care se obține o structură cristalină mixtă de anatas și rutil.

Temperaturile optime au fost: 550°C pentru aliajul Ti6Al4V și respectiv, 450°C pentru aliajul Ti6Al7Nb. În urma electrodepunerii s-au obținut filme de fosfați de calciu în ambii electroliti folosiți pe bază de $CaNO_3$ și $NH_4H_2PO_4$ pentru o durată de 1800 secunde.

Înainte tratamentelor de suprafață, microstructura substraturilor a fost analizate cu ajutorul ICP-OES, SEM, EDS, XRD. De asemenea, straturile nanotubulare dar și filmele de fosfați de calciu au fost supuse analizelor cu SEM, EDS, XRD, GDOES. Mai mult comportamentele la coroziune ale substraturilor, nanotuburilor și filmelor de fosfați de calciu pentru cele două aliaje au fost observat în soluție Ringer.

Cuvinte cheie: Ti6Al4V, Ti6Al7Nb, nanotuburi, nanopori, diametru, anatas, rutil, coroziune, fosfați de calciu

Abstract

The metallic materials used for implant applications have a great clinical and economically influence on biomaterial engineering field. This field is perhaps the most dynamic one due to the fast and continuous progress, moreover its evolution is divided in two directions. First one is new metallic materials development with properties close to human bone. The second direction is related to the Ti and its alloys new surface modification techniques in order to reduce the implants osseointegration time hence increasing the biocompatibility.

The present research encloses in the second direction. Therefore, Ti6Al4V and Ti6Al7Nb surfaces are subjected to sequential surface treatments in order to achieve anatase and rutil nanotubular structures ($D_{int} < 100$ nm, $L < 350$ nm) later covered with calcium phosphates thin films. The surface treatments used are: anodic oxidation, heat treatment in air, alkaline treatment and potentiostatic electrodeposition. Both, anodic oxidation and calcium phosphates electrodeposition were performed as function of electrolyte and time.

After the anodization, the nanotubes with $D_{int} < 100$ nm, $L < 350$ nm acquiring conditions were determined. In the case of Ti6Al4V alloy, the optimal parameters were: 1 mol/l $(NH_4)_2SO_4 + 0,25$ mol/l NH_4F (El.2) for 2400 seconds. While, for the second titanium alloy the parameters were: 1 mol/l $(NH_4)_2SO_4 + 0,15$ mol/l NH_4F (El.1) for 3600 seconds. For both alloys the nanotubular layers had inner diameters and lengths less than 100 nm and 350 nm, respectively.

The air heat treatment performed as function of temperature was used in order to establish the suitable temperature for anatase and rutil crystalline formation. The optimal temperatures were: 550°C for Ti6Al4V alloy and 450°C for Ti6Al7Nb, respectively. After the electrodeposition calcium phosphates films were obtained in both $CaNO_3$ and $NH_4H_2PO_4$ based electrolytes for 1800 seconds.

Before the surface modification treatments, the substrates microstructure was analyzed with ICP-OES, SEM, EDS, XRD. The nanotubular layers and calcium phosphates films were subjected to SEM, EDS, XRD, GDOES in order to establish the optimal surfaces. Furthermore, the corrosion behaviour in Ringer's solution of both alloys substrates, nanotubes and calcium phosphates films were observed.

Key words: Ti6Al4V, Ti6Al7Nb, nanotubes, nanopores, diameter, anatase, rutil, corrosion, calcium phosphates