

Caratterizzazione morfologica e elettrochimica di rivestimenti CaP ottenuti mediante ED

G. Rondelli, C. Testa

I rivestimenti di idrossiapatite (HA) costituiscono attualmente lo standard dell'industria biomedicale al fine promuovere l'osteointegrazione. Un ruolo essenziale ricoprono i rivestimenti a base di fosfato di calcio (CaP) depositati elettrochimicamente (CaP-ED) poiché sono riassorbibili e rappresentano un'alternativa all'applicazione tramite plasma spray. In questo lavoro è stata condotta una caratterizzazione elettrochimica in vitro in soluzione simulante i fluidi del corpo umano (SBF) su campioni Ti6Al4V rivestiti con CaP-ED e dopo trattamento in NaOH a caldo. Le prove potenziodinamiche hanno mostrato un comportamento simile tra i rivestimenti. Il modulo dell'impedenza a basse frequenze negli spettri EIS aumenta con il tempo di immersione, per la dissoluzione del CaP che potrebbe riprecipitare come HA, sigillando le porosità presenti. I campioni rivestiti con CaP-ED trattati in NaOH mostrano differenze iniziali di comportamento rispetto ai campioni non trattati in soda a causa della diversa morfologia e composizione chimica. Le differenze di comportamento si annullano nel tempo.

PAROLE CHIAVE: RIVESTIMENTI IN CALCIO-FOSFATO, IMPIANTI PROTESICI, TEST ELETTROCHIMICI.

INTRODUZIONE

La ricerca sui rivestimenti bioceramici per impianti protesici ha rivestito, nelle ultime decadi, un ruolo chiave sia a livello scientifico sia nelle applicazioni cliniche. I rivestimenti a base di calcio-fosfati sono largamente usati e tra questi particolare rilievo è stato dato all'idrossiapatite (HA) che, per via della sua struttura e composizione simile a quella del costituente minerale dell'osso, ha il vantaggio di favorire l'osteointegrazione e quindi il successo della protesi(1-2). La tecnica più usata per l'applicazione di rivestimenti HA nell'industria biomedicale è la "Atmospheric Plasma Spray" (APS), la sola approvata dal "Food and Drug Administration" (FDA) con un mercato di 160 milioni di dollari negli USA, corrispondente al 30% delle protesi d'anca non cementate (3). Da alcuni decenni sono comparsi in letteratura numerosi lavori di laboratorio relativi alla deposizione di rivestimenti a base di Fosfati di Calcio (CaP) per via elettrochimica (ED) (4-5). Questa tecnica, fra l'altro ha il vantaggio di permettere un ricoprimento uniforme e completo anche nel caso di un substrato metallico con struttura porosa, ad esempio le coppe acetabolari in lega Ti6Al4V con rivestimento poroso in Fig. 1 (6). I rivestimenti CaP-ED hanno spessore di circa 20 μm , inferiore a quelli ottenibili tramite HA APS (50-100 μm), e sono costituiti in massima parte di bruscite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Il rivestimento a base di

G. Rondelli

Nanosurfaces Industries, Cadriano di Granarolo nell'Emilia (BO)


C. Testa

Università di Bergamo, Dipartimento di Ingegneria e Scienze Applicate, Dalmine (BG)

bruscite, a differenza di quello a base di HA-APS, si dissolve per azione dei fluidi del corpo umano, ed è simultaneamente sostituito da nuovo osso, stabilendo così una interconnessione tra osso neoformato e impianto. Un'industria biomedicale tedesca ha commercializzato con successo rivestimenti CaP-ED (2.5 milioni di pezzi rivestiti) (7). Si è quindi ritenuto interessante condurre una caratterizzazione elettrochimica in

soluzione simulante i fluidi del corpo umano (SBF) di simulacri di Ti6Al4V rivestiti di CaP-ED utilizzando la linea di produzione industriale. Oltre ai rivestimenti CaP-ED tal quali sono

stati esaminati dei campioni rivestiti con CaP-ED e successivamente trattati in soluzione di NaOH per la conversione della bruscite in HA.

Fig. 1 - Coppe acetabolari rivestite / Coated acetabular cups	Tab. 1 - Analisi EDS della composizione (at%) dei rivestimenti / EDS analysis of the coating composition								
	rivestimento	O	Ca	P	Al	Ti	Si	Na	C
	CaP	52	28	18	1.3	0.8	.10	-	-
	CaP + NaOH	49	27	14	0.28	1.7	-	1.5	6.7

MATERIALI E METODI

Le prove sono state condotte su provini di forma cilindrica (diametro 12 mm lunghezza 31 mm) rivestiti per via elettrolitica con bruscite (CaP-ED) oppure rivestiti in bruscite che è stata in seguito convertita in idrossiapatite (HA). Il rivestimento CaP-ED è stato ottenuto con un processo industriale in una cella in cui il catodo è costituito dall'oggetto metallico da rivestire in lega Ti6Al4V e l'anodo è costituito da lastre di Ti rivestite di platino. La soluzione elettrolitica si ottiene sciogliendo sali di calcio e $H_2PO_4^-$. A causa dell'alcalinizzazione dovuta alla reazione catodica, sulla superficie metallica si ha formazione di ioni HPO_4^{2-} . Gli ioni Ca^{2+} migrano per attrazione elettrostatica verso il catodo, ma non possono essere ridotti dato il loro basso potenziale di equilibrio. L'accumulo di ioni Ca^{2+} e HPO_4^{2-} nelle vicinanze del catodo favorisce la precipitazione della bruscite (8). I rivestimenti CaP-ED così ottenuti sono stati in seguito trattati per 2h in NaOH 1M a 80°C al fine di trasformare la bruscite in HA (CaP-ED-NaOH) (9). Prima delle prove elettrochimiche entrambi i rivestimenti sono stati osservati al microscopio elettronico a scansione (SEM). La caratterizzazione elettrochimica è stata effettuata con prove di polarizzazione potenziodinamica e prove di immersione

RISULTATI E DISCUSSIONE

La composizione chimica dei due rivestimenti ottenuta tramite analisi EDS (tabella 1) è molto simile, ma la loro morfologia è differente (fig. 2). Il campione CaP-ED (Fig. 2a) è costituito da placchette di bruscite. Le placchette risultano

con il monitoraggio dello spettro di impedenza elettrochimica (EIS). I provini sono stati assemblati col montaggio Stern-Mackrides in una cella tipo ASTM G5 a tre elettrodi, utilizzando contro-elettrodi in grafite e un elettrodo di riferimento al calomelano saturo (SCE +0.240 V vs NHE). Il sistema è stato mantenuto a 37 °C sotto atmosfera di azoto al 99.99%. Le prove sono state condotte in soluzione simulante i fluidi del corpo umano (SBF), di composizione: 8.74 g/L NaCl 0.35 g/L $NaHCO_3$, 0.06 g/L Na_2HPO_4 , 0.06 g/L NaH_2PO_4 in acqua distillata. Prima delle prove di polarizzazione potenziodinamica i provini sono stati lasciati per un'ora al potenziale di corrosione libera (OCP); una volta stabilizzato il potenziale d'elettrodo, è stata eseguita la scansione di potenziale da 0.1 V vs OCP a + 1 V vs SCE alla velocità di scansione di 0.167mV/s. Sono stati inoltre eseguiti test all'abbandono con monitoraggio del potenziale di corrosione e della spettroscopia d'impedenza (EIS) ogni 24 ore. Gli spettri EIS sono stati ottenuti al potenziale di corrosione con un segnale sinusoidale di ampiezza ± 10 mV nell'intervallo di frequenza tra 10 kHz a 0.1 mHz. I test hanno avuto durata tra 15 e 17 giorni, al termine del quale i provini sono stati nuovamente osservati al SEM.

quasi completamente dissolte dopo il trattamento in NaOH (fig. 2c) mentre la superficie del provino appare ricoperta da un deposito uniforme e compatto di piccoli cristalli probabilmente di HA.

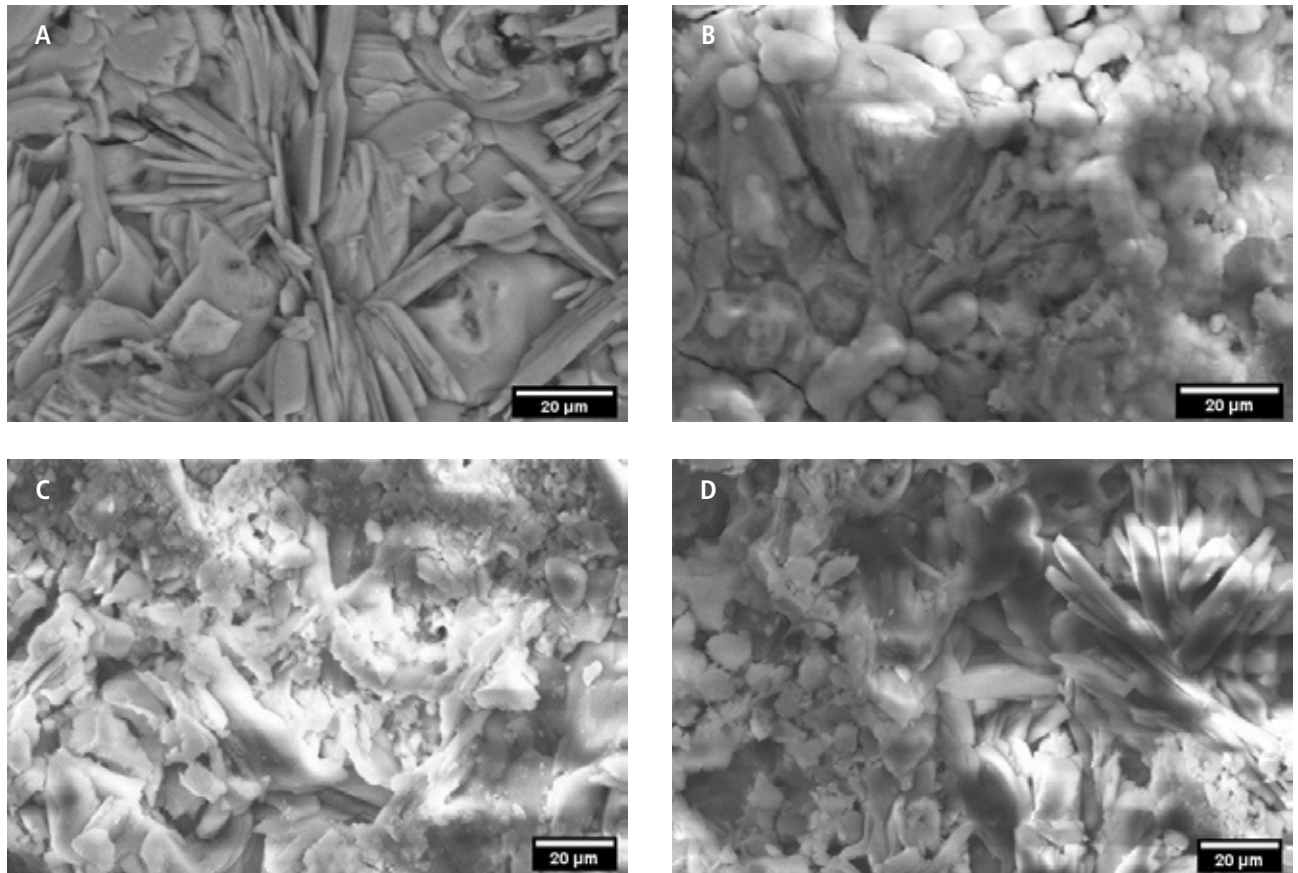


Fig. 2 - Immagine al SEM del rivestimento a) CaP-ED prima dell'immersione b) CaP-ED dopo 17 gg di immersione; c) CaP-ED-NaOH prima dell'immersione e d) dopo 15gg di immersione (test in soluzione SBF deaerata a 37°C) / SEM image of the CaP coatings: CaP-ED a) before the immersion b) after the immersion c) CaP-ED-NaOH before the immersion and d) after the immersion (all tests in de-aerated SBF at 37 °C)

Le curve potenziodinamiche mostrano un andamento simile per tutti i provini; i provini rivestiti presentano valori potenziali di corrosione più anodici rispetto alla lega non rivestita (Fig. 3 (a)). I valori di corrente anodica, a parità di potenziale, sono inizialmente inferiori per i provini rivestiti rispetto alla lega non rivestita a causa dell'effetto schermo del rivestimento ceramico non conduttivo. Al crescere del potenziale le curve tendono a sovrapporsi probabilmente a causa della modifica del rivestimento che lo rende maggiormente permeabile alla soluzione. La corrente del tratto verticale è leggermente inferiore per il provino CaP-ED+NaOH rispetto agli altri, i potenziali di aumento della corrente anodica sono praticamente identici.

I valori del modulo dell'impedenza dei provini dopo 27 ore di immersione si discostano tra loro solo alle frequenze più basse, dove il provino CaP-ED mostra un valore asintotico, mentre il provino CaP-ED+NaOH non raggiunge un asintoto nel periodo di immersione (Fig. 3 (b)); per entrambi i provini

la fase presenta un picco molto allargato; il provino CaP-ED raggiunge il valore di zero, mentre il provino CaP-ED+NaOH no. Per il primo, il valore del modulo dell'impedenza a basse frequenze è quindi rappresentativo della resistenza al trasferimento di carica, R_{ct} , mentre per il provino CaP-ED+NaOH questo valore richiederebbe il raggiungimento di frequenze più basse. Il valore della resistenza al trasferimento di carica per il provino CaP-ED è in ogni caso molto elevato, pari a circa $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, indice di una velocità di corrosione molto bassa. All'aumentare del tempo di immersione il picco della fase si allarga anche per quest'ultimo provino, e la curva del modulo diventa sovrapponibile a quella del provino CaP-ED+NaOH (Fig. 3 (c)). Il rivestimento di brucite ottenuto per elettrodeposizione, a differenze di quello di idrossiapatite ottenuto per trattamento in soda a caldo, si modifica nel tempo, sciogliendosi e riprecipitando sotto forma di microcristalli, probabilmente di idrossiapatite (Fig.2 (b) e assumendo un aspetto molto simile a quello trattato in soda (Fig. 2 (d)).

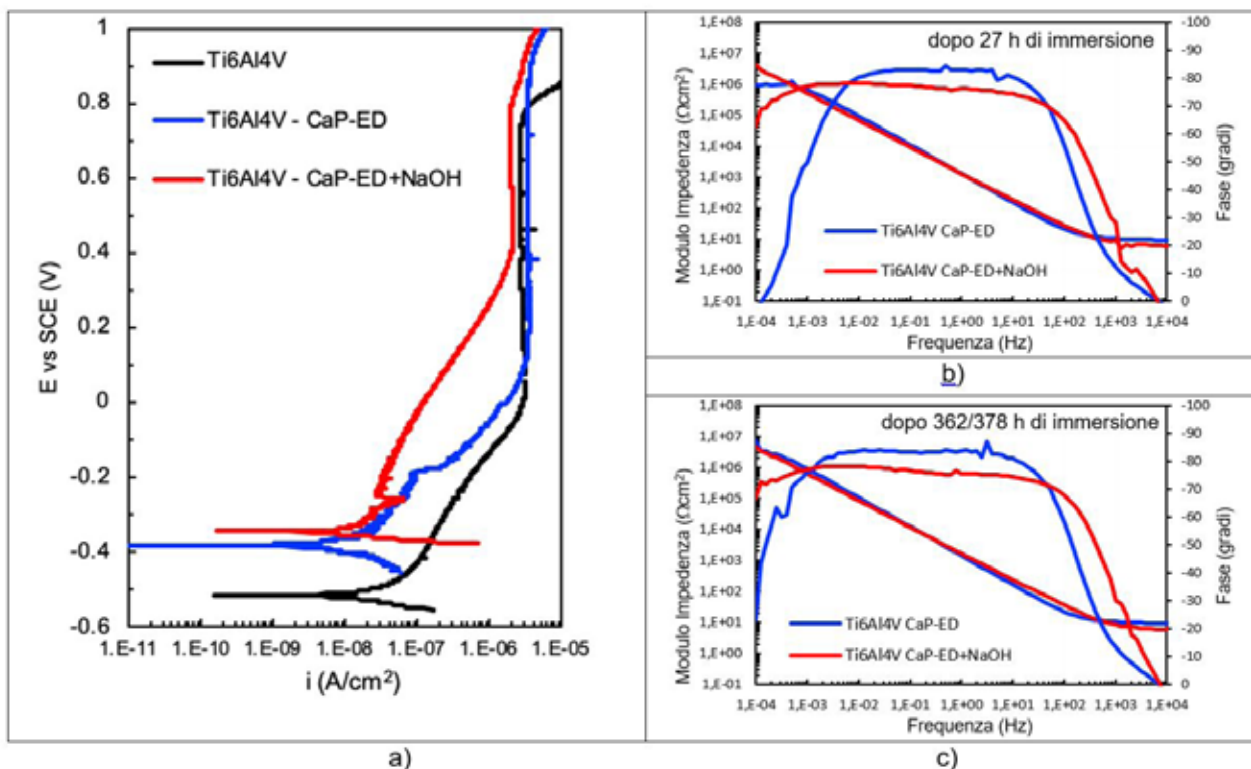


Fig. 3 - a) curve potenziodinamiche dei provini di lega Ti6Al4V rivestiti e no; Spettri EIS dei provini di Ti6Al4V rivestiti con CaP-ED e CaP-ED+NaOH (b) dopo 27h e (c) dopo 362-378 h di immersione in SBF deaerata a 37°C / a) potentiodynamic curves of the Ti6Al4V samples with or without coating; EIS spectra of the coated Ti6Al4V after (b) 27 h and (c) 362/378 h of immersion in deaerated SBF solution at 37°C

Entrambi i rivestimenti pertanto non alterano in modo significativo le proprietà di resistenza alla corrosione della lega Ti6Al4V, tuttavia il rivestimento ottenuto per elettrodeposizione

tende a sciogliersi e a modificarsi nel tempo. Il trattamento in soda a caldo lo stabilizza, ottenendo inoltre un deposito maggiormente compatto.

CONCLUSIONI

Il lavoro ha studiato tramite tecniche elettrochimiche e analisi morfologiche il comportamento di due rivestimenti a base di fosfato di calcio sulla lega Ti6Al4V in soluzione simulante i fluidi del corpo umano. Entrambi i rivestimenti non modifi-

cano il comportamento passivo della lega né ne compromettono la resistenza alla corrosione. Il trattamento in NaOH del rivestimento di bruscite ottenuto con processo industriale di deposizione catodica ne aumenta la stabilità nel tempo e abbassa la porosità.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P.Serekian, "Hydroxyapatite: from Plasma Spray to Electrochemical Deposition : Fifteen Years of Clinical Experience with Hydroxyapatite Coatings in Joint Arthroplasty", Eds. J.-A. Epinette, M.T. Manley (2004) pp.29-33.
- [2] P.Marcassoli, M.Cabrini, J.Tirillò, C.Bartuli, P.Palmero, L.Montanaro, Key Engin. Mat. 417-418 (2009) 565.
- [3] R. B. Heimann, Metals 7 (2017) 468.
- [4] M.C. Kuo, S.K.Yen, Mat. Sci. and Eng. C 20 (2002) 153.
- [5] N.Dumelie, H. Benhayoune, D.Richard, D.Laurent-Maquin, G. Balossier, Mat. Charact. 59 (2008) 129.
- [6] <https://www.dot-coating.de/images/pdf/english/coatings/ortho/Electrochemically-deposited-CaP-BONIT-coatings.pdf>(access date 10/05/2019)
- [7] <https://www.eurocoating.biz/products-services/coating-solutions/calcium-phosphate-coatings/>(access date 10/05/2019)
- [8] Q.Zhang, Y.Leng Y. Biomaterials 26 (2005) 3853.
- [9] De Nardo L. et al. 12th International Conference on Fracture (2009), ICF-12. 3. pp1766-1774.

Si ringrazia l'Ing. M. Piccinini di Eurocoating per l'immagine SEM del CaP "as-produced" e la Sig.ra T. Dallegrottaglie di Nanosurfaces per la preparazione dei campioni.