

Sviluppo ed ottimizzazione di un rivestimento PEO su titanio per applicazioni ortopediche in differenti regimi di trattamento

M. Pavarini, M. Moscatelli, L. De Nardo, R. Chiesa

Durante gli ultimi decenni, i trattamenti di ossidazione elettrolitica al plasma (PEO) hanno suscitato particolare interesse in ambito biomedico come metodi semplici ed efficaci in grado di produrre rivestimenti ceramici porosi e biocompatibili su dispositivi in titanio. Ciononostante, le soluzioni elettrolitiche tipicamente utilizzate presentano alcune criticità che limitano l'efficacia del processo, come ad esempio una bassa stabilità termica. Il presente lavoro si concentra sullo studio degli effetti dei parametri di processo sulle proprietà di rivestimenti PEO prodotti in un innovativo elettrolita a base di borato di sodio, sia in galvanostatica che in regime di corrente pulsata, e sull'ottimizzazione della morfologia e delle proprietà fisico-chimiche delle superfici prodotte per potenziali applicazioni ortopediche. I rivestimenti così ottimizzati presentano una struttura a doppio strato, con porosità omogenea ed un elevato contenuto di anatasio, e mostrano un comportamento superidrofiliaco.

PAROLE CHIAVE: PEO, TITANIO, DISPOSITIVI IMPIANTABILI, GALVANOSTATICA, CORRENTE PULSATA, BORATO

INTRODUZIONE - I TRATTAMENTI PEO IN AMBITO ORTOPEDICO

Il trattamento di ossidazione elettrolitica al plasma (Plasma Electrolytic Oxidation, PEO) è un processo elettrochimico di modifica superficiale simile all'anodizzazione, ma caratterizzato dall'applicazione di densità di corrente e potenziali elettrici più elevati, in grado di produrre film di ossido di spessore maggiore tramite la rottura del dielettrico e lo sviluppo di scariche di plasma micro e macroscopiche all'interfaccia tra l'anodo e l'elettrolita [1]. Questa tecnica può essere applicata a metalli leggeri quali titanio, alluminio, magnesio e le loro leghe, e permette di produrre rivestimenti ceramici con una peculiare morfologia microporosa, che, nel caso del titanio, presentano caratteristiche potenzialmente vantaggiose per applicazioni in ambito biomedico, ottimizzabili tramite la messa a punto dei parametri elettrici e temporali di processo [2]. Ciononostante, le soluzioni elettrolitiche tradizionalmente utilizzate per la produzione di rivestimenti PEO su dispositivi impiantabili, caratterizzate dall'impiego di composti a base di calcio e fosforo, presentano una bassa stabilità termica, necessitando quindi di essere termosta-

M. Pavarini, M. Moscatelli,
L. De Nardo, R. Chiesa

Dipartimento di Chimica,
Materiali ed Ingegneria Chimica "G. Natta",
Politecnico di Milano

tate, oppure richiedono l'applicazione di elevate densità di corrente e tensioni, che riducono l'efficienza complessiva del processo. Per queste ragioni, negli ultimi anni la ricerca si è focalizzata sull'individuazione di elettroliti alternativi, quali ad esempio silicati o borati, in grado di garantire trattamenti più stabili ed efficienti e di conferire allo stesso tempo differenti proprietà alle superfici prodotte, quali una maggior porosità o una durezza ed una compattezza superiori [3].

La tecnica PEO permette inoltre di introdurre in modo semplice ed efficace nei rivestimenti ioni e particelle dopanti tramite la loro aggiunta al bagno elettrolitico, sfruttando fenomeni di trasporto sia attivi (nel caso di ioni carichi negativamente) che passivi dati dai campi elettrici generati durante il trattamento [4]. Quest'ultimo aspetto è anch'esso di particolare interesse per quanto riguarda il trattamento di dispositivi impiantabili, in quanto è possibile introdurre nei rivestimenti elementi, quali ad esempio ioni Ag^{2+} o Cu^{2+} , in grado di conferire agli stessi proprietà osteogeniche, oppure di generare superfici dalle proprietà antibatteriche. Una delle cause principali di fallimento di dispositivi impiantabili è infatti l'insorgere di infezioni batteriche in prossimità del sito di impianto (Periprosthetic Joint Infection, PJI) e l'impossibilità di debellarle efficacemente tramite cura antibiotica sistemica o locale, che rende necessario l'espanto del dispositivo, con conseguenti criticità per il paziente ed elevati costi a carico del sistema sanitario [5].

Nell'ambito di questo lavoro è stato quindi sviluppato ed ottimizzato, sia in galvanostatica che in regime di corrente pulsata, un trattamento PEO ad alta efficienza, impiegando un elettrolita a base di borato di sodio. L'ottimizzazione

è stata svolta con l'obiettivo di ottenere rivestimenti dalla morfologia superficiale omogenea, caratterizzata da porosità dal diametro medio controllato (nell'ordine di 1 μm), e con un elevato contenuto di anatasio, condizioni potenzialmente ottimali per limitare l'adesione batterica e promuovere l'osteointegrazione nell'ottica di applicazioni in ambito ortopedico.

ATTIVITÀ SPERIMENTALE

Il trattamento PEO è stato applicato su dischetti in titanio grado 2, ricavati tramite taglio laser da una lastra ASTM B265 (Titalia, IT), impiegando un elettrolita composto da 0.1M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 0.1M NaOH, 0.02M Na_2SiO_3 , 0.01M $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ e 2mM $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. L'ottimizzazione in galvanostatica è stata svolta tramite l'applicazione di differenti densità di corrente ($25 \div 200 \text{ mA/cm}^2$) e tensioni limite ($180 \div 400 \text{ V}$) per durate variabili ($30 \text{ s} \div 15 \text{ min}$), a temperatura ambiente.

Sulla base dei risultati ottenuti in corrente continua, sono stati quindi esplorati in regime di corrente pulsata tre diversi duty cycle (10%, 50% e 90%) abbinati a due diverse frequenze di trattamento (100 e 800 Hz), come indicato in Tab. 1. Le superfici e le sezioni trasversali dei campioni prodotti sono state quindi osservate tramite SEM, e i rivestimenti sono stati caratterizzati in termini di omogeneità superficiale, dimensione dei pori e porosità, in modo da identificare eventuali relazioni con i parametri di processo applicati.

Successivamente, le fasi cristalline presenti nei rivestimenti sono state individuate tramite analisi XRD, mentre il grado di bagnabilità dei campioni è stato valutato in termini di angolo di contatto statico.

Tab.1 - Condizioni di trattamento applicate in regime di corrente pulsata. / Pulsed DC treatment conditions applied.

Sigla campione	Tensione limite (V)	Tempo di trattamento (min)	Frequenza di trattamento (Hz)	Duty cycle (%)
L10	300	7	100	10
L50				50
L90				90
H10			800	10
H50				50
H90				90

RISULTATI E DISCUSSIONE

L'elettrolita sviluppato ha mostrato una buona stabilità termica in tutte le condizioni di processo, permettendo di produrre in modo efficace superfici dalle caratteristiche costanti fino ad una temperatura del bagno elettrolitico di 35°C in galvanostatica, mentre in regime di corrente pulsata i trattamenti si sono rivelati stabili fino ad oltre 70°C. In galvanostatica, la dimensione dei pori e la porosità dei rivestimenti presentano andamenti simili al variare della densità di corrente applicata e delle tensioni limite, con un graduale aumento fino al raggiungimento di una soglia, per entrambi i parametri (rispettivamente 50mA/cm² e 300V), oltre la quale si osserva una maggiore variabilità, dovuta alla disomogeneità delle superfici prodotte. In ter-

mini di durata del trattamento, invece, superati i 7 minuti non si osservano variazioni della morfologia superficiale, per via dell'interruzione dei processi di scarica una volta raggiunta la tensione limite.

I rivestimenti prodotti in condizioni di processo ottimizzate (50mA/cm², 300V, 7 min) presentano una morfologia superficiale microporosa (Fig. 1a), caratterizzata da pori "a vulcano", con diametro medio di 900 nm e una porosità di circa l'8%. Inoltre, la sezione trasversale del film di ossido mostra un'interessante struttura a due strati (Fig. 1b), con uno strato interno più compatto ed una regione superficiale più porosa, per via del maggior contenuto di borato nella prima e di silicato nella seconda.

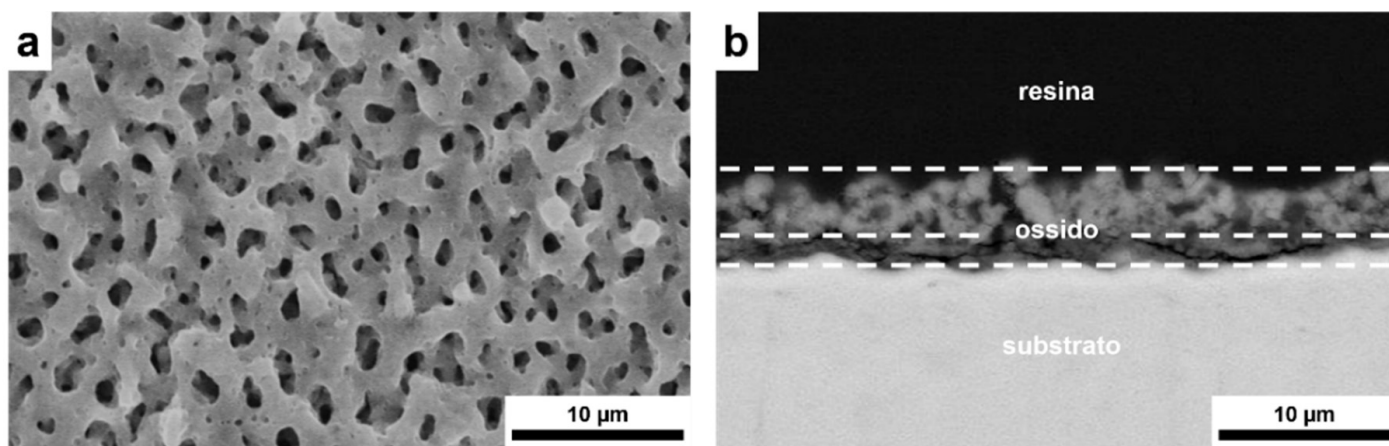


Fig.1 - Immagini SEM della superficie (a) e della sezione trasversale (b) di un campione prodotto in galvanostatica a parametri ottimizzati. / SEM image of the surface (a) and cross-section (b) of an optimized sample produced in galvanostatic conditions.

In regime di corrente pulsata, la morfologia superficiale è di nuovo strettamente legata ai parametri di processo applicati (Fig. 2): all'aumentare del duty cycle, la dimensione media dei pori e l'omogeneità superficiale aumentano, con una variazione netta fino a duty cycle del 50% ed il raggiungimento di un plateau oltre tale soglia, mentre i pori prodotti ad alte frequenze di trattamento hanno dimensioni minori e sono distribuiti in modo meno omogeneo. Un andamento chiaramente definito è osservabile anche per quanto riguarda lo spessore dei rivestimenti, il

quale aumenta a basse frequenze ed alti duty cycle, fino a raggiungere un valore massimo di circa 4 µm nel caso dei campioni L50 ed L90.

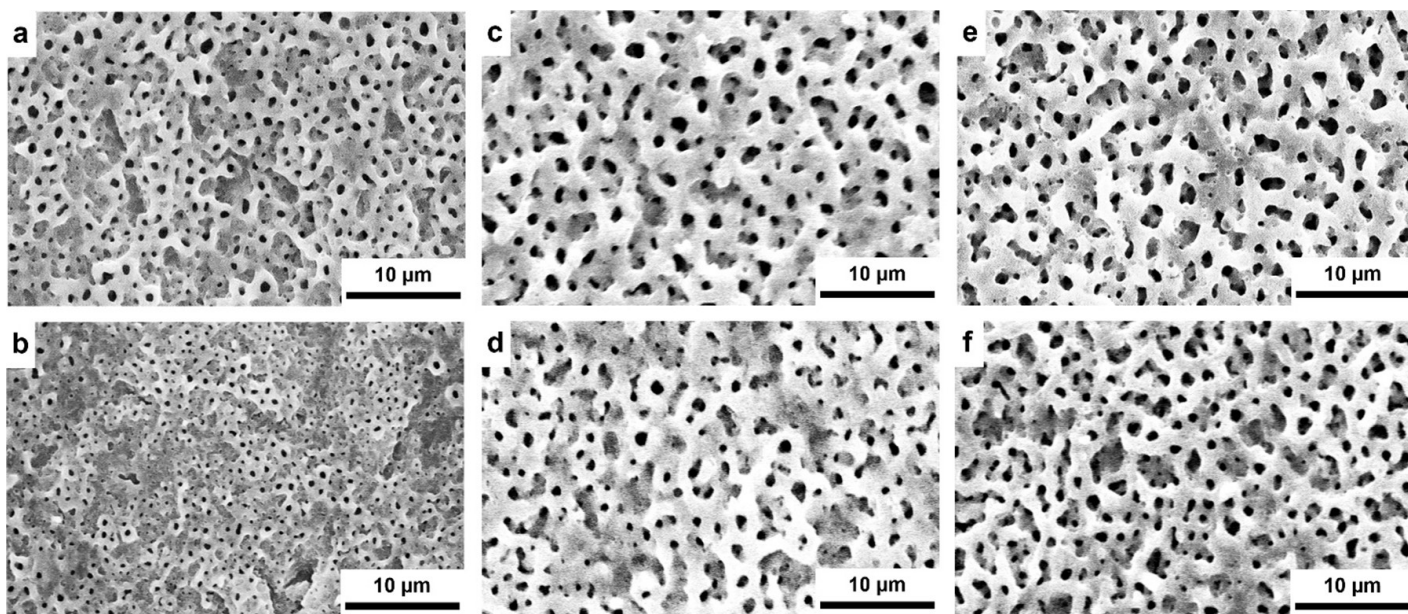


Fig.2 - Immagini SEM delle superfici ottenute per i campioni L10 (a), H10 (b), L50 (c), H50 (d), L90 (e) ed H90 (f). / SEM images of L10 (a), H10 (b), L50 (c), H50 (d), L90 (e) and H90 (f) samples' coated surface.

I film prodotti applicando un duty cycle pari o superiore al 50% presentano pori con diametro medio di circa 950 nm, dimensione ottimale per potenziali applicazioni in ambito ortopedico, in quanto superfici che presentano morfologie con dimensione caratteristica simile a quella dei batteri più comunemente presenti nel caso di infezioni da impianto ($0.5\div 2.5\ \mu\text{m}$) possono inibirne l'adesione e proliferazione, favorendo al contempo la crescita di tessuto osseo.

Inoltre, l'analisi XRD svolta su tali campioni (Fig. 3) mostra una relazione tra le fasi cristalline dell'ossido di titanio presente nel film prodotto tramite trattamento PEO e le condizioni di processo applicate. Infatti, mentre per duty cycle pari o inferiori al 50% l'anatasio rappresenta la fase principale, all'aumentare del duty la sua presenza è minore, mentre è possibile osservare un repentino incremento del contenuto di TiO_2 in fase rutilo.

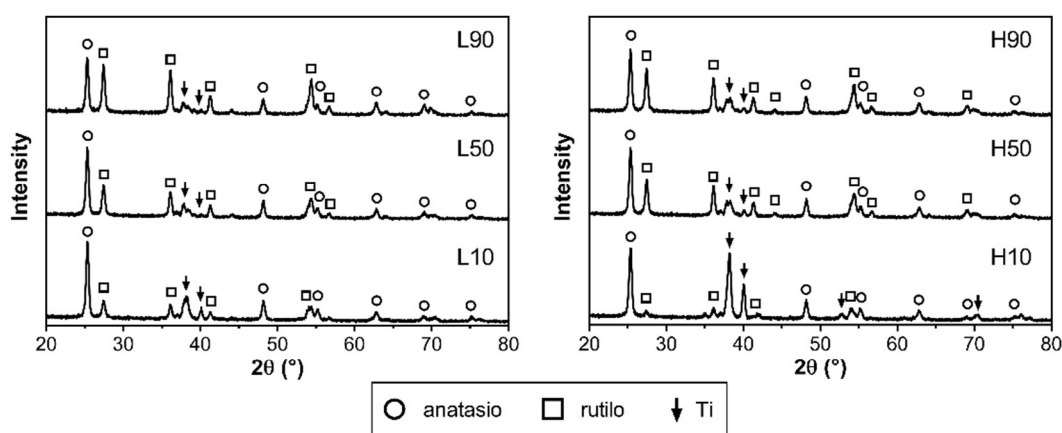


Fig.3 -Diffrattogrammi XRD dei rivestimenti prodotti in regime di corrente pulsata, a bassa (sinistra) ed alta (destra) frequenza. / XRD diffractograms of samples obtained in pulsed DC conditions at low (left) and high (right) treatment frequencies.

Per quanto riguarda invece la bagnabilità delle superfici prodotte, la porosità e la composizione chimica delle stesse hanno permesso di ottenere substrati dal comportamento pressoché superidrofílico (Fig. 4), indipendente

dalle condizioni di processo, con un angolo di contatto drasticamente inferiore (3°) di quello osservato per superfici non trattate (89°).

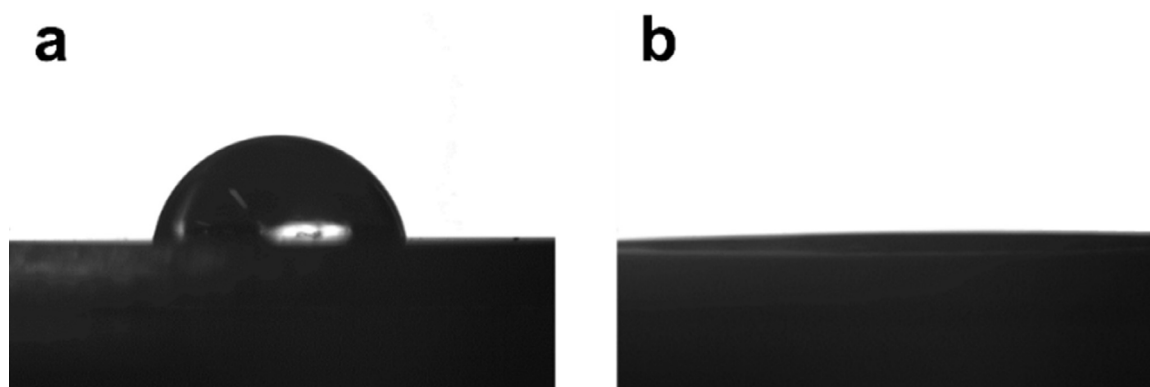


Fig.4 - Angolo di contatto statico di un dischetto non trattato (a) e di un campione rivestito (b). /
Static contact angle of an untreated (a) and a coated (b) sample.

Sia la presenza di elevate quantità di anatasio che l'idrofilità delle superfici rappresentano caratteristiche di particolare interesse per la promozione dell'integrazione con i tessuti ossei [6], confermando le proprietà ottimali delle superfici prodotte tramite l'applicazione di duty cycle nell'intorno del 50% a basse frequenze.

rizzati da microporosità di dimensione controllata su substrati in titanio. Tali rivestimenti presentano una morfologia superficiale e proprietà fisico-chimiche ottimali per potenziali applicazioni in ambito ortopedico.

CONCLUSIONI

L'elettrolita sviluppato in questo lavoro e la successiva ottimizzazione del trattamento PEO svolta sia in galvanostatica che in regime di corrente pulsata hanno permesso di produrre film di ossido altamente omogenei e caratte-

BIBLIOGRAFIA

- [1] Yerokhin AL, Nie X, Leyland A, Matthews A, Dowey SJ. Plasma electrolysis for surface engineering, *Surf. Coatings Technol.* 122 (1999) 73-93.
- [2] De Nardo L, Altomare L, Del Curto B, Cigada A, Draghi L. Electrochemical surface modifications of titanium and titanium alloys for biomedical applications, *Coatings Biomed. Appl.* (2012) 106-142.
- [3] Shen MJ, Wang XJ, Zhang MF. High-compactness coating grown by plasma electrolytic oxidation on AZ31 magnesium alloy in the solution of silicate-borax, *Appl. Surf. Sci.* 259 (2012) 362-366.
- [4] Lu X, Mohedano M, Blawert C, Matykina E, Arrabal R, Kainer KU, Zheludkevich ML. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review, *Surf. Coatings Technol.* 307 (2016) 1165-1182.
- [5] Benito N, Esteban J, Horcajada JP, Ribera A, Soriano A, Sousa R. Epidemiology of prosthetic joint infection, in *Prosthetic Joint Infections*, Ed. Springer (2018) 5-53.
- [6] Ishizawa H, Ogino M. Formation and characterization of anodic titanium oxide films containing Ca and P, *J. Biomed. Mater. Res.* 29 (1995) 65-72.

Development and optimization of a PEO coating on titanium for orthopedic applications in different treatment regimes

During the last decades, plasma electrolytic oxidation (PEO) has raised great interest in the biomedical field as a simple and effective surface modification technique allowing to produce porous ceramic coatings on titanium with increased biocompatibility. However, conventional PEO electrolytes still present some critical points which limit the process' effectiveness, such as a low thermal stability. In our work, the effect of PEO process parameters on coatings produced in a novel sodium borate-based electrolyte in both galvanostatic and pulsed current conditions was explored, and the surfaces were optimized for orthopedic applications in terms of morphological and physical-chemical properties. The optimized coatings present a bilayer structure with homogeneously porous surfaces and a high anatase content while featuring an almost superhydrophilic behaviour.

KEYWORDS: PEO, TITANIUM, IMPLANTABLE DEVICES, GALVANOSTATIC, PULSED DC, BORATE