



Doctoral Thesis

Charakterisierung der Oxidschichten auf Titan und Titanlegierungen sowie deren Reaktionen in Kontakt mit biologisch relevanten Modellösungen

Author(s):

Sittig, Caroline Elisabeth

Publication Date:

1998

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001947645> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 12657

**Charakterisierung der Oxidschichten auf Titan und
Titanlegierungen sowie deren Reaktionen in Kontakt mit
biologisch relevanten Modellösungen**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

Doktor der Naturwissenschaften

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

Caroline Elisabeth Sittig

Dipl. Ing. Phys. EPF Lausanne

geboren am 10. Dezember 1968

in Frankfurt am Main (Deutschland)

Angenommen auf Antrag von:

Prof. N.D. Spencer, Referent

Dr. M. Textor, Korreferent

Dr. P.-H. Vallotton, Korreferent

Zürich 1998

Zusammenfassung

Titan und Ti-Legierungen werden schon seit Jahrzehnten erfolgreich für lasttragende Implantate eingesetzt. Die an der Grenzschicht Implantat/Gewebe stattfindenden Prozesse sind für die Akzeptanz und Integration des Implantats entscheidend. Da diese Vorgänge auf molekularer Ebene im Detail noch nicht verstanden werden, fehlt die wissenschaftliche Basis für eine gezielte Optimierung der Oberflächeneigenschaften weitgehend.

In dieser Arbeit wird gezeigt, dass die Oxidschichten auf den Implantatwerkstoffen, cp Ti, Ti-6Al-7Nb und Ti-6Al-4V, legierungsspezifisch aufgebaut sind. Bei allen drei untersuchten Materialien besteht die natürlich gebildete, 4-6 nm dicke Oxidschicht vorwiegend aus TiO_2 ; an der Grenzfläche Oxid/Metall sind zudem Oxide von Ti(III) ($=\text{Ti}_2\text{O}_3$) und Ti(II) ($=\text{TiO}$) nachweisbar. Bei den Legierungen werden zusätzlich die Legierungselemente in oxidierter Form, als Al_2O_3 , Nb_2O_5 bzw. VO_x , in die Oxidschicht eingebaut. Wie bei Ti-6Al-7Nb mit lokalen Oberflächenanalysemethoden nachgewiesen wird, widerspiegelt die Verteilung der Legierungselemente in der Oxidschicht die heterogene Mikrostruktur im Metall, mit Al-reichen Oxidschichten über der α -Phase und Nb-reichen Oxidbereichen über der β -Phase.

Nach einer Beizbehandlung in HNO_3/HF wird eine Oberflächentopographie erzeugt, die direkt mit dem Metallgefüge korreliert. Dabei wird die Topographie auf cp Ti durch von der Kornorientierung abhängige Ätzraten bestimmt. Die α - β -Legierungen, Ti-6Al-7Nb und Ti-6Al-4V, zeigen nach dem Beizen eine Topographie, die durch selektives, bevorzugtes Ätzen der α -Phase entsteht.

Für die weiteren Versuche war es Voraussetzung, eine Oberflächenreinigungsprozedur zu entwickeln, welche reproduzierbar saubere Oberflächen liefert. Sie beinhaltet die Reinigung mit organischen Lösungsmitteln, die Passivierung mit Salpetersäure, sowie eine Endreinigung in einem Sauerstoffplasma.

Weiter wird in dieser Arbeit die natürliche Bildung von Calciumphosphatschichten an der Ti-Oberfläche in Salzlösungen untersucht, da Calciumphosphate auf Implantatoberflächen für die Initiierung der Knochenbildung wichtig sind. Proben aus

cp Ti und Ti-6Al-7Nb wurden in "Earle's Balanced Salt Solution" (EBSS), einer biologisch relevanten Salzlösung, ausgelagert. Dabei bildete sich eine Carbonat- und Magnesium-haltige Calciumphosphatschicht an der Oberfläche. Nach 24 h Auslagerung in EBSS ist diese Schicht auf cp Ti und Ti-6Al-7Nb dicker als 5 nm. Die chemische Zusammensetzung dieser Schicht ist unabhängig vom Substrat; allerdings ist sie auf cp Ti dicker als auf Ti-6Al-7Nb. Es werden weiter keine lokalen Unterschiede in der Calciumphosphatschicht über den verschiedenen Phasen der heterogenen Oxidschicht auf Ti-6Al-7Nb festgestellt. Die Schichtbildung wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst, insbesondere durch den pH-Wert der Salzlösung, durch den Calcium- und Phosphat-Gehalt der Lösung (wobei Ca^{2+} sowie $(\text{PO}_4)^{3-}$ nicht weitergehend durch andere Ionen aus der Lösung ersetzt werden), sowie durch die Anwesenheit von Aminosäuren, die das Schichtwachstum hemmen.

Abstract

Titanium and Ti-alloys are successfully used as implant materials for dental, orthopaedic and osteosynthesis applications. The processes that take place at the implant/tissue interface are important for the acceptance and integration of an implant. They are still not understood in detail on a molecular basis and therefore the scientific knowledge base necessary to optimise the surface is still missing.

In this work, the oxide layers of cp Ti, Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V, which form the surface layer of the implants, have been investigated. The native oxide layers of all three investigated materials consist mostly of TiO₂ and the thicknesses are 4-6 nm. Suboxides such as Ti₂O₃ and TiO are present at the oxide/metal interface. Additionally, the alloying elements were detected on the surface in oxidised form as Al₂O₃, Nb₂O₅ and VO_x. It is shown that on Ti-6Al-7Nb the distribution of the alloying elements reflects the microstructure of the metal, with Al-rich oxides above the α -phase and Nb-rich oxides above the β -phase.

Pickling in HNO₃/HF forms a surface topography that correlates with the metal microstructure. In case of commercial pure Ti, the dissolution rate depends on the grain orientation, whereas in the case of the α - β -alloys, Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V, a selective α -phase dissolution appears to occur.

For further experiments a cleaning procedure is necessary to produce reproducible, clean surfaces. This is done with a cleaning in organic solvents, a passivation in nitric acid and a final cleaning in an oxygen-plasma.

Further on in this work the formation of calcium phosphate layers are investigated on Ti-surfaces exposed to a mixed salt solution. This is of interest because calcium phosphates on the surface of implants stimulate the formation of bone. For this reason, cp Ti and Ti-6Al-7Nb were exposed to "Earle's Balanced Salt Solution" (EBSS), a biologically relevant salt solution. A magnesium- and carbonate-containing calcium phosphate layer is formed on the surface. After 24 h exposure time in EBSS the thickness of the calcium phosphate layer on cp Ti and Ti-6Al-7Nb exceeds 5 nm. The

chemical composition of the layer is the same on cp Ti and Ti-6Al-7Nb, independent of the substrate. The only difference between these two layers is in the thickness; the layer on cp Ti is thicker than on Ti-6Al-7Nb. The layer on Ti-6Al-7Nb shows no difference above the two phases of the oxide layer. The formation of the layer is influenced by several factors, in particular the pH of the salt solution, the calcium and phosphate content of the salt solution (calcium and phosphate ions were not replaced by other ions of the salt solution), and the presence of amino acids, which hinder the growth of the layer.