

DISS. ETH NO. 14720

ANODIC PLASMA-CHEMICAL TREATMENT OF
TITANIUM IMPLANT SURFACES

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of
DOCTOR OF TECHNICAL SCIENCES

presented by

VINZENZ MAX FRAUCHIGER

Diploma in Materials Engineering (ETH Zürich) 1999
born on August 12, 1973
citizen of Wyssachen BE

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. M. Textor, examiner
Prof. Dr. N. D. Spencer, co-examiner
Dr. F. Schlottig, co-examiner
Dr. B. Gasser, co-examiner

Zürich, 2002

Abstract

Metallic titanium and calcium phosphate materials are both used as implant materials in contact with bone. While titanium, covered with a passive oxide film, is a rather bioinert material, calcium phosphate materials are similar to the inorganic proportion of bone and normally react to some extent with the biological environment and, therefore, are very well accepted by the surrounding tissue. Additionally, some of these materials are partly soluble in the biological environment and can therefore accelerate the re-calcification of bone after the implantation procedure. The principal drawback of calcium phosphate materials, such as hydroxyapatite or tricalcium phosphate, is their brittleness, which does restrict their use as load bearing materials, whereas titanium and its alloys have high enough strength and toughness to bear loads, but are passive materials. In order to combine the favorable properties of both material classes, titanium implant surfaces are coated with calcium phosphate materials. A number of different coating methods have been invented and developed, of which many suffer from brittleness and relatively low adhesion of the calcium phosphate coating on the metal substrate.

In this thesis, the anodic plasma-chemical surface modification method (APC) is evaluated as a technique to combine the favorable properties of titanium and calcium phosphates with improved coating integrity and adhesion. APC, an advanced anodization method, allows for anodic oxide layer formation and incorporation of calcium phosphate phases in one single process step. The method exploits the dielectric breakdown of anodic oxide films at high electrical field strength to produce a

porous oxide layer with a thickness of a few micrometers that contains significant amounts of electrolyte components. A major advantage is the interfacial integrity as a result of the electrochemical reaction between titanium metal and electrolyte. Additionally, APC is a fast single-step process that is less expensive and much more suited to coat complex 3D-shaped implants than deposition processes such as plasma spraying.

The thesis focusses on two main topics:

- The investigation of the anodic plasma-chemical surface modification process, also known as anodic spark deposition or spark anodization, in terms of process mechanism and the influence of process parameters on the resulting APC coating properties.
- The development of a bioactive coating consisting of a titanium oxide matrix with incorporated calcium phosphate phases with a Ca/P ratio as close as possible to that of hydroxyapatite (1.67) by using the APC process.

Firstly, the influence of the process parameters on the dielectric breakdown properties, the coating structure and chemical composition were investigated by using electrolytes based on orthophosphoric acid and calcium orthophosphate. Both electrolyte systems are well known from literature. Electrolyte concentration and solution temperature as well as process duration were varied while the applied current was kept constant (galvanostatic regime). The resulting coatings were characterized using XPS¹, SEM, GD-OES², and Raman spectroscopy. It turned out that the most important parameter is the electrolyte concentration. The higher the electrolyte concentration the lower the breakdown voltage. The relation between breakdown voltage and concentration could be described with an exponential decay fit. The electrolyte concentration was also found to substantially influence the resulting coating structure, while the effect on the chemical composition of the APC coating was comparatively weak. Secondly, electrolytes were screened in terms of their ability to produce calcium phosphate containing APC coatings. The standard calcium orthophosphate electrolyte was found to produce coatings with low amounts of calcium (a few atom-%) resulting in Ca/P ratios of less than 0.4. Further attempts to increase the calcium content and the Ca/P ratio using

1. X-ray photoelectron spectroscopy

2. Glow-discharge optical emission spectroscopy

a number of different calcium compounds were unsuccessful due to two reasons: Firstly, the solubility of calcium in aqueous electrolytes is generally low. Secondly, the calcium ions are positively charged in solution and are, therefore, repelled by the positively polarized implant surface (during the anodization process).

A novel approach in the design of the electrolyte proved to be successful based on the use of a Ca^{2+} -chelating agent (EDTA) to increase the concentration of calcium of the electrolyte solution. Additionally, the pH of the electrolyte was increased in order to maximize the net-negative charge of the chelate complex. The resulting APC coatings had Ca/P ratios of up to 1.3 and calcium contents of up to 14 atom-% at the surface of the coating. GD-OES depth profiles indicated that both calcium and phosphorus are nearly homogeneously distributed across the coating thickness. The new electrolyte system called 'electrolyte system for osteointegrative coatings', ESOC, contains calcium orthophosphate, calcium acetate, EDTA as a chelating agent, and sodium hydroxide to adjust the pH in the electrolyte solution. A process-parameter screening using the ESOC showed that the process parameters current, duration, and electrolyte temperature have only a weak influence on the chemical composition at the surface and the crystal structure of the APC coating. The surface topography of the coating can be varied by changing either the amount of applied current or the process duration. Raman measurements indicated that the main crystalline phase of all APC coatings is the anatase modification of titania. The calcium phosphate phases in the APC coatings are most probably amorphous. Only one single Raman band (at 955 cm^{-1}) typical for calcium phosphate was detected. The mechanical adhesion strength of the coatings produced in the ESOC is at least a factor 4 higher than the minimal adhesion strength required for plasma-sprayed hydroxyapatite coatings according to ISO 13779-2. The adhesion strength was found to decrease with increasing coating process duration and increasing current applied to the sample, i. e. with increasing coating thickness.

The chemical solubility of the coating is relevant to the bioactivity and was assessed in a dissolution experiment using a dilute EDTA solution. Within the 14 d of the experiment the calcium phosphate incorporated in the APC coating was released to a large extent. After the dissolution experiment the structure of the coatings produced in ESOC had become grainy indicating that an amorphous or glassy matrix had been dissolved around small anatase crystals.

A cell-culture study was carried out with human fetal osteoblasts (hFOB 1.19) in order to test the biocompatibility of the new coating in comparison to uncoated CP titanium surfaces and commercial hydroxyapatite coatings. The results indicated that the APC coatings produced in ESOC are not less biocompatible than the commercially available implant surfaces with respect to cell growth, cell viability, total amount of proteins on the surfaces, and alkaline phosphatase activity. Furthermore, in collaboration with the AO Research Institute, Davos, a first animal study was carried out. Standard cortex screws with different surface modifications were implanted into the tibiae of White Alp sheep for 12 weeks. APC-coated screws coated in ESOC were compared to APC-coated screws coated in phosphoric acid, uncoated CP titanium screws, and two commercially available hydroxyapatite coatings. The amount of newly formed bone as well as the bone growth rate adjacent to the screws coated in the ESOC APC process was comparable to that of the commercial calcium phosphate coatings.

Finally, the APC process was investigated by means of a high-resolution SEM study. To study the mechanism of film formation, the process was stopped after different coating times with the aim of locating the first breakdown events. In literature, first breakdown events for aluminum as a substrate material have been reported to be located at flaws, such as small gas inclusions in the anodic oxide. The results suggest that titanium and aluminum behave differently. On titanium, already during the first phase of the APC anodization, the anodic oxide delaminates locally and forms blister-like structures. In this study, the first dielectric breakdown events were found to be located at these blister-like structures, which weakened the anodic oxide film. The blisters are believed to originate from high compressive stresses in the anodic oxide and/or from excessive formation of molecular oxygen at the interface between substrate and anodic oxide layer. In comparison to published data the voltages corresponding to the first breakdown events were found to be substantially lower. Furthermore, there is good evidence that breakdown events, oxide growth and healing processes occur simultaneously at different locations of surface.

Zusammenfassung

Metallisches Titan und Calciumphosphate (CaP) werden beide für die Herstellung von Implantaten, welche in Kontakt mit Knochen kommen, verwendet. Titan ist normalerweise mit einer Passivschicht bedeckt und verhält sich deshalb bioinert. CaP sind dem inorganischen Anteil des Knochens sehr ähnlich und reagieren zu einem gewissen Grad mit der biologischen Umgebung im Körper. Aus diesem Grund werden CaP sehr gut vom menschlichen Körper akzeptiert. Ein Teil dieser CaP-Materialien ist so konzipiert, dass sie sich teilweise im Körper auflösen und so die Neubildung von Knochen nach der Operation beschleunigen. Der Hauptnachteil der CaP ist ihre Sprödigkeit, da die fehlende Zähigkeit eine Anwendung von CaP-Werkstoffen als lastragende Implantatmaterialien verhindert. Titan und seine Legierungen hingegen weisen eine genügend hohe Festigkeit und Zähigkeit auf, um Lasten zu tragen, sind jedoch nicht bioaktiv. Um die guten Eigenschaften der beiden Materialklassen zu vereinen, werden Titansubstrate mit CaP beschichtet. Zahlreiche Methoden wurden dafür entwickelt. Die meisten Methoden ergeben aber Schichten, die eine geringe Haftfestigkeit auf dem Titansubstrat aufweisen und spröde sind.

Als mögliche neue Methode für die Kombination (mittels Beschichtung) der positiven Eigenschaften beider Werkstoffklassen wird in dieser Dissertation die anodisch plasmachemische Oberflächenmodifikationsmethode (APC) untersucht. APC ist eine Weiterentwicklung der klassischen Anodisation von Ventilmaterialien. APC erlaubt den Einbau von Bestandteilen des Elektrolyten in die anodische Oxidschicht. Die Methode nutzt dabei dielektrische Durchbrüche bei

hohen Feldstärken im Oxidfilm aus, um einen neuen porösen Oxidfilm zu bilden, der einige Mikrometer dick ist und zu einem bestimmten Anteil aus Elektrolytbestandteilen besteht. Als Resultat der elektrochemischen Reaktion zwischen Substratmetall und Elektrolyt entsteht eine stabile Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat, was eine gute Haftfestigkeit der APC-Schicht auf dem Substrat zu Folge hat. Der APC-Prozess ist schnell, einfach (da nur ein Prozess-Schritt), aufgrund der einfachen Prozess-Infrastruktur billig und geeignet, um komplexe dreidimensionale Formen zu beschichten (im Gegensatz zum Plasma sprayen).

Die Dissertation konzentriert sich auf zwei Aufgaben:

- Die Untersuchung des APC-Prozesses, welcher auch unter der Bezeichnung „anodische Oxidation unter Funkenentladung“ bekannt ist, bezüglich Prozessmechanismus und des Einflusses von Prozessparametern auf die resultierenden APC-Schichteigenschaften.
- Die Entwicklung einer bioaktiven Schicht, welche aus einer Titanoxidmatrix und eingelagertem Calciumphosphat besteht. Dabei ist ein Ziel, das Ca/P-Verhältnis in den Bereich desjenigen von Hydroxylapatit zu bringen.

Als erstes wurde der Einfluss der Prozessparameter auf das Durchbruchverhalten, die Beschichtungsstruktur, und die chemische Zusammensetzung der Schicht untersucht. Dabei wurden Phosphorsäure und Calciumdihydrogenphosphat als Elektrolyte verwendet. Beide Elektrolyte sind in der Literatur schon ausführlich untersucht worden. In den galvanostatisch durchgeführten Versuchen wurden die Elektrolytkonzentration und die Beschichtungsdauer variiert. Die Stromstärke wurde für alle Versuche gleich gewählt. Die so erhaltenen Beschichtungen wurden mittels XPS, REM, GD-OES und Raman-Spektroskopie untersucht. Es stellte sich heraus, dass die Elektrolytkonzentration den wichtigsten Prozessparameter darstellt. Je höher die Elektrolytkonzentration, desto niedriger die Durchbruchsspannung. Die Beziehung zwischen Elektrolytkonzentration und der Durchbruchsspannung konnte mit einer exponentiellen Zerfallsfunktion beschrieben werden. Die Elektrolytkonzentration beeinflusst auch erheblich die Struktur der Beschichtung, während die chemische Zusammensetzung der Schicht nur schwach von der Elektrolytkonzentration beeinflusst wird.

In einem zweiten Schritt, wurden verschiedene Elektrolyte bezüglich des Einbaues von Calciumphosphaten in die APC-Schicht untersucht. Wenn Calciumdihydrogenphosphat als Elektrolyt verwendet wurde, konnten nur kleinere Mengen Calcium (ein paar Atomprozent) in der APC-Schicht nachgewiesen werden. Das resultierende Ca/P-Verhältnis lag im Maximum bei etwa 0.4. Weitere Beschichtungsversuche mit einer grösseren Anzahl Calciumsalze führten ebenfalls zu keinen befriedigenden Resultaten. Das wurde vor allem auf zwei Gründe zurückgeführt: Erstens ist die Löslichkeit von Calcium in wässrigen Elektrolyten eingeschränkt. Zweitens sind Calcium Ionen in Lösung positiv geladen und werden deswegen von der während der Beschichtung positiv polarisierten Implantatoberfläche abgestossen.

In der hier präsentierten Arbeit wurde erfolgreich ein neues Elektrolytdesign eingeführt. Dieses Design basiert auf der Komplexierung von Ca^{2+} -Ionen mittels EDTA, um die Löslichkeit von Calcium zu erhöhen. Zusätzlich wurde der pH der Elektrolytlösung erhöht, damit die Gesamtladung des Calciumkomplexes möglichst negativ wird. Die in diesem Elektrolytsystem produzierten APC-Schichten wiesen Ca/P-Verhältnisse von bis zu 1.3 auf bei Calciumgehalten von etwa 14 Atomprozent nahe der Oberfläche. Chemische Tiefenprofile (gemessen mit GD-OES) zeigten, dass Calcium und Phosphor relativ homogen über die ganze Schichtdicke verteilt sind. Das neue Elektrolytsystem mit dem Namen „Elektrolytsystem für osteointegrative Beschichtungen“ (Abkürzung in Englisch: ESOC) enthält Calciumdihydrogenphosphat, Calciumacetat, EDTA als Komplexierungsmittel und Natriumhydroxid, um den pH-Wert der Elektrolytlösung einzustellen. Bei einem Prozessparameter-Screening mit ESOC konnte gezeigt werden, dass die Prozessparameter Stromstärke, Prozessdauer und Elektrolyttemperatur die chemische Zusammensetzung der Schicht und die Schichtstruktur nur wenig beeinflussen. Die Oberflächentopographie der Schicht kann mittels Stromstärke oder Prozessdauer variiert werden. Mittels Ramanmessungen konnte Anatas als wichtigste Kristallphase identifiziert werden. Nur eine Bande (bei 955 cm^{-1}), welche spezifisch für amorphe Calciumphosphate ist, konnte in den Spektren identifiziert werden. Die Haftfestigkeiten der APC-Schichten auf dem Substrat waren mindestens um einen Faktor vier höher als vorgeschrieben für plasma-gesprayte Hydroxylapatitschichten nach ISO 13779-2. Es konnte gezeigt werden, dass die Haftfestigkeit mit steigender Prozessdauer oder steigender Stromstärke sinkt. Das heisst, die Haftfestigkeit sinkt mit steigender Schichtdicke.

Die Löslichkeit der APC-Schichten in wässriger Umgebung ist wichtig, um eine Abschätzung der Bioaktivität der Schicht machen zu können. Die Löslichkeit der Schichten wurde in einer verdünnten EDTA-Lösung bestimmt. Ein grosser Teil des eingelagerten Calciums ist nach 14 Tagen aus den Schichten, welche in ESOC produziert worden waren, herausgelöst worden. Nach dem Auflösungsversuch zeigte sich im REM, dass die Struktur der Schicht sehr körnig geworden ist. Eine amorphe oder glasige Matrix könnte also um die mit Raman nachgewiesenen Anataskristalle herausgelöst worden sein.

Um die APC Schichten hinsichtlich Zytotoxizität zu testen, und sie mit unbeschichteten Titanoberflächen sowie kommerziellen CaP-Schichten zu vergleichen, wurden Zellkulturversuche mit menschlichen Osteoblasten (HFOB 1.19) durchgeführt. Bezüglich Zellwachstum, Zellvitalität, Proteingehalt auf den Oberflächen und der alkalinen Phosphataseaktivität waren alle APC Schichten nicht-zytotoxisch, also biokompatibel. In einer 12 Wochen dauernden Tierstudie an Schafen mit APC-beschichteten Schrauben konnte gezeigt werden, dass an die in ESOC produzierten APC-beschichteten Schrauben in etwa gleich viel Knochen angelagert wird wie an kommerzielle CaP-Schichten. Ebenfalls vergleichbar war die Knochenanwachstumsrate.

In einem letzten Teilprojekt wurde der APC-Prozess mit dem Elektronenmikroskop untersucht. Um den Mechanismus der APC-Filmbildung untersuchen zu können, wurde der Prozess zu verschiedenen Zeitpunkten mit dem Ziel unterbrochen, die Orte der ersten dielektrischen Durchbrüche zu lokalisieren. In der Literatur wurde beschrieben, dass erste Durchbrüche in Oxidschichten auf Aluminium an Fehlstellen wie Gaseinschlüssen im Oxid stattfinden. Die Resultate der Studie auf Titan zeigen Differenzen zwischen Titan und Aluminium auf. Schon während der ersten Anodisationsphase delaminiert die Oxidschicht auf Titan lokal, was aussieht wie Blasen. Diese blasenartigen Strukturen könnten auf hohe Kompressionsspannungen im anodischen Oxid oder die Bildung von molekularem Sauerstoff an der Grenzfläche zwischen Oxidschicht und Substrat zurückzuführen sein. Die ersten dielektrischen Durchbrüche wurden an diesen blasenartigen Strukturen gefunden. Im Vergleich zu publizierten Daten über die Spannung, bei welcher erste Durchbrüche stattfinden, wurden in dieser Studie tiefere Werte gefunden. Weiter wurden

Anhaltspunkte dafür gefunden, dass Oxidschichtwachstum, dielektrische Durchbrüche und APC-Schichtbildung an verschiedenen Orten der Probenoberfläche gleichzeitig stattfinden können.