

**INSTYTUT BUDOWY I EKSPLOATACJI MASZYN  
WYDZIAŁ MECHANICZNY  
UNIwersYTET ZIELONOGÓRSKI**

**ROZPRAWA DOKTORSKA**

**TEMAT:**

**Wpływ gięcia na charakterystykę *in vitro* anodowej warstwy wierzchniej implantowego stopu tytanu Ti6Al4V ELI**

*(praca wspierana przez MNiSW w ramach projektu promotorskiego nr 0484/T02/2006/30)*

Agnieszka Kierkowska

**PROMOTOR:**

dr hab.inż. Elżbieta Krasicka-Cydzik, prof.UZ

Zielona Góra 2007

# SPIS TREŚCI

<b>Wprowadzenie</b> .....	3
<b>1. Analiza stanu zagadnienia</b> .....	5
1.1. Charakterystyka tytanowych tworzyw implantowych .....	5
1.1.1. Kryteria jakości biomateriałów .....	5
1.1.2. Ogólna charakterystyka tytanu i jego stopów .....	8
1.1.3. Struktura tytanu i jego stopów .....	9
1.1.4. Własności elektryczne, technologiczne i wytrzymałościowe .....	11
1.1.5. Odporność korozyjna .....	14
1.2. Modyfikacja własności warstwy wierzchniej pod kątem zastosowań biomedycznych .....	15
1.2.1. Warstwa powierzchniowa, powłoka a warstwa wierzchnia .....	15
1.2.2. Cele i metody modyfikacji powierzchni tytanu i jego stopów .....	16
1.2.3. Warstwy anodowe na tytanie i jego stopach .....	21
1.3. Wpływ gięcia na stan warstwy wierzchniej .....	31
1.3.1. Rodzaje i cel ingerencji mechanicznej .....	31
1.3.2. Zmiany właściwości warstwy wierzchniej wywołane gięciem .....	34
1.4. Zagrożenia eksploatacyjne wynikające z odkształcenia warstwy wierzchniej ...	41
1.4.1. Zmiany własności eksploatacyjnych .....	41
1.4.2. Korozja naprężeniowa .....	43
1.4.3. Rola wodoru w niszczeniu korozyjnym .....	45
1.4.4. Wpływ jonów metalicznych na środowisko biologiczne .....	48
1.5. Bioaktywność warstwy wierzchniej .....	56
1.5.1. Wydzielanie hydroksyapatytu .....	56
1.5.2. Wbudowywanie osteoblastów .....	61
<b>2. Cel, tezy, zakres pracy</b> .....	67
<b>3. Badania</b> .....	70
3.1. Program badań .....	70
3.2. Materiał badawczy .....	71
3.2.1. Przedmiot badań .....	71
3.2.2. Przygotowanie próbek .....	71
3.2.3. Wyposażenie badawcze .....	73
3.3. Metodyka badań .....	74
3.3.1. Badania własności mechanicznych stopu Ti6Al4V ELI .....	74
3.3.2. Badania chropowatości .....	75

3.3.3.	Badania mikrotwardości .....	77
3.3.4.	Badania elektrochemiczne <i>in vitro</i> .....	79
3.3.5.	Badania topografii i morfologii .....	81
3.3.6.	Badania bioaktywności w kontakcie z osteoblastami .....	83
3.3.7.	Dobór metod statystycznych .....	84
3.4.	Omówienie wyników badań .....	86
3.4.1.	Charakterystyka strukturalno-mechaniczna stopu Ti6Al4V ELI .....	86
3.4.2.	Wyniki badań chropowatości .....	89
3.4.3.	Wyniki badań mikrotwardości .....	96
3.4.4.	Wyniki badań elektrochemicznych <i>in vitro</i> .....	104
3.4.4.1.	Potencjał korozyjny $E_{kor}$ .....	104
3.4.4.2.	Polaryzacja anodowa .....	111
3.4.4.3.	Elektrochemiczna Spektroskopia Impedancyjna (EIS) .....	120
3.4.5.	Wyniki analiz topograficznych i morfologicznych .....	139
3.4.5.1.	Obserwacje SEM i analizy EDS warstwy wierzchniej .....	139
3.4.5.2.	Badania strukturalne (FT-IR) i fazowe (XRD) wydzieleni .....	148
3.4.6.	Wyniki badań na komórkach ludzkich .....	151
<b>4.</b>	<b>Dyskusja wyników i podsumowanie .....</b>	<b>154</b>
<b>5.</b>	<b>Wnioski końcowe oraz wytyczne dalszych kierunków badań .....</b>	<b>162</b>
	<b>Streszczenie / Abstract .....</b>	<b>164</b>
	<b>Zestawienie i rysunków i tablic .....</b>	<b>166</b>
	<b>Wykaz najważniejszych publikacji autora rozprawy .....</b>	<b>172</b>
	<b>Literatura .....</b>	<b>173</b>

## Wprowadzenie

Postęp cywilizacyjny, luksusowy - siedzący tryb życia, demograficzne starzenie się współczesnego społeczeństwa sprawiają, że kości, mięśnie, więzadła, stawy coraz częściej ulegają zmianom zwyrodnieniowym i chorobowym. Schorzenia układu kostno-mięśniowego są poważnym problemem społecznym, medycznym i ekonomicznym. Światowa Organizacja Zdrowia, która uznała dziesięciolecie 2001÷2010 za Dekadę Kości i Stawów, alarmuje, że na schorzenia te cierpi kilkaset tysięcy ludzi na świecie. Problem ten nie omija także Polski.

Mimo, że w ostatnich latach obserwuje się coraz to większe zapotrzebowanie na wyroby medyczne wykonywane z ceramiki, węgla, polimerów, to w dalszym ciągu najczęściej stosowane są tworzywa metaliczne, w tym stopy na osnowie tytanu.

Wymagania stawiane materiałom na implanty są wysokie i bardzo zróżnicowane. Mają one wspomagać lub zastępować chore lub uszkodzone części układu kostno-mięśniowego, gdzie pojawiają się bardzo duże obciążenia i różnorodny stan naprężeń. Muszą zatem charakteryzować się wysokimi własnościami wytrzymałościowymi i odpornością na różne rodzaje korozji, powiązaną z biotolerancją oznaczającą neutralność materiału wobec organizmu podczas użytkowania.

Tytan i jego stopy znajdują szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach medycyny, między innymi stomatologii, kardiologii, neurochirurgii i ortopedii, ze względu na dobry zespół własności wytrzymałościowych, niski ciężar i wysoką odporność korozyjną. Jak wynika z przeglądu literatury dobra odporność korozyjna stopów tytanu wiąże się z jakością ochronnej warstwy pasywnej, która składa się głównie z dwutlenku tytanu  $TiO_2$ . W celu poprawy własności ochronnych powierzchni, implantowe stopy tytanu poddawane są obróbce przez anodowanie, prowadzącej do otrzymania grubszej, bardziej spójnej i jednorodnej warstwy pasywnej.

W praktyce medycznej warstwa pasywna na stopach tytanu często ulega uszkodzeniu, między innymi w trakcie mechanicznej ingerencji podczas instrumentowania. Na jednym elemencie powstają w ten sposób powierzchnie nieuszkodzone o wyższych potencjałach elektrycznych - katody oraz powierzchnie aktywowane o potencjałach niższych, stanowiące anody. Po umieszczeniu w środowisku tkankowym, przy niedostatecznej szybkości repasywacji uszkodzeń mogą wystąpić procesy korozyjne związane z elektrochemicznym „niszczeniem” materiału, który w postaci jonów przedostaje się do organizmu.

Doniesienia literaturowe wskazują na wysokie ryzyko wystąpienia wczesnych i późnych komplikacji pooperacyjnych. Uważa się, że okres inicjacji zjawisk korozyjnych tworzyw metalicznych wynosi od 5 do 10 lat, a jest typowy po 20 latach. Przy obecnym stanie wiedzy stosowanie implantów metalowych obarczone jest ryzykiem tworzenia kompleksów immunogennych i zmian nowotworowych obserwowanych po 10 latach u 70% użytkowników implantów metalowych [1, 2] (*J. Marciniak, Biomateriały 2002*).

Zachowanie warstw anodowych na stopach tytanu po odkształceniu nie zostało jeszcze dostatecznie wyjaśnione w literaturze polskiej oraz światowej. Niewielu autorów podjęło analizę skutków

mechanicznej deformacji na zachowanie anodowych warstw pasywnych stopów tytanu w roztworze fizjologicznym, a przez to na właściwości użytkowe po wszczepieniu do organizmu ludzkiego. Większość prowadzonych badań skupia się na analizach warstw pasywnych w stanie „nienaruszonym”. W praktyce chirurgicznej w przeważającej ilości przypadków dochodzi do śródoperacyjnego naruszenia spójności warstwy anodowej.

Z powyżej przedstawionych powodów, w pracy podjęto temat związany z oceną wpływu mechanicznego, plastycznego odkształcenia elementów stopu tytanu Ti6Al4V ELI na zmianę właściwości anodowej warstwy wierzchniej implantu decydujących o biokompatybilności. Tematyka oraz zakres rozprawy obejmują zagadnienia związane z problemami inżynierii biomedycznej i jest próbą uzyskania odpowiedzi na pytania:

- Jaki wpływ wywiera gięcie na stan warstwy anodowej implantowego stopu tytanu?
- Co dzieje się ze zmienioną w wyniku oddziaływania mechanicznego ochronną warstwą anodową po umieszczeniu w roztworze elektrolitu?
- Jakie znaczenie ma obecność warstwy anodowej na kształtowanym śródoperacyjnie elemencie ze stopu Ti6Al4V ELI na jego zachowanie w środowisku fizjologicznym?

Poznanie poruszanych w pracy zagadnień posiada duże znaczenie aplikacyjne, gdyż pozwala na ocenę zagrożeń związanych z deformacją warstwy anodowej na stopach tytanu po odkształceniu plastycznym. Dostarcza producentom implantów informacji związanych z technologią produkcji implantów (np. wprowadzenie w procesie technologicznym wstępnego kształtowania elementów prętowych, poprzedzającego obróbkę uszlachetniającą powierzchnię przez anodowanie), z projektowaniem narzędzi chirurgicznych (np. konstrukcja ograniczająca kąt gięcia) oraz z budowaniem procedur operacyjnych. Wyniki badań są pomocne lekarzom – ortopedom i neurochirurgom w wyznaczaniu bezpiecznych zakresów mechanicznej ingerencji podczas techniki wszczepiania.

# 1. Analiza stanu zagadnienia

## 1.1. Charakterystyka tytanowych tworzyw implantowych

### 1.1.1. Kryteria jakości biomateriałów

Z definicji przyjętej przez European Society for Biomaterials *biomateriał to substancja inna niż lek lub kombinacje substancji syntetycznych albo naturalnych, która może być użyta w dowolnym czasie jako część lub całość systemu, zastępując tkankę lub organ, bądź pełniąc jego funkcję* [1].

Wyróżnia się kilka podstawowych grup biomateriałów [1, 2]:

- metalowe (np. stale Cr-Ni-Mo, stopy kobaltowe, tytan i jego stopy, tantal, niob),
- ceramiczne (inertne, o powierzchni aktywnej, ulegające resorpcji),
- polimerowe (naturalne i sztuczne),
- węglowe (włókna węglowe, kompozyty węgiel-węgiel),
- kompozytowe.

Obecnie trwają zaawansowane prace nad substytutami kości, materiałami bioresorbowalnymi i hydrożelami [3].

Ogromne zapotrzebowanie na wyroby medyczne z tworzyw implantowych, wynikające ze znacznego postępu i rozwoju różnych dziedzin chirurgii oraz protetyki, stworzyły konieczność ujęcia zagadnień z nimi związanych w formy instytucjonalne i normatywne. Jakość i własności biomateriałów dla potrzeb ortopedii, kardiologii i neurologii są regulowane ustaleniami normatywnymi komitetów [1, 4]:

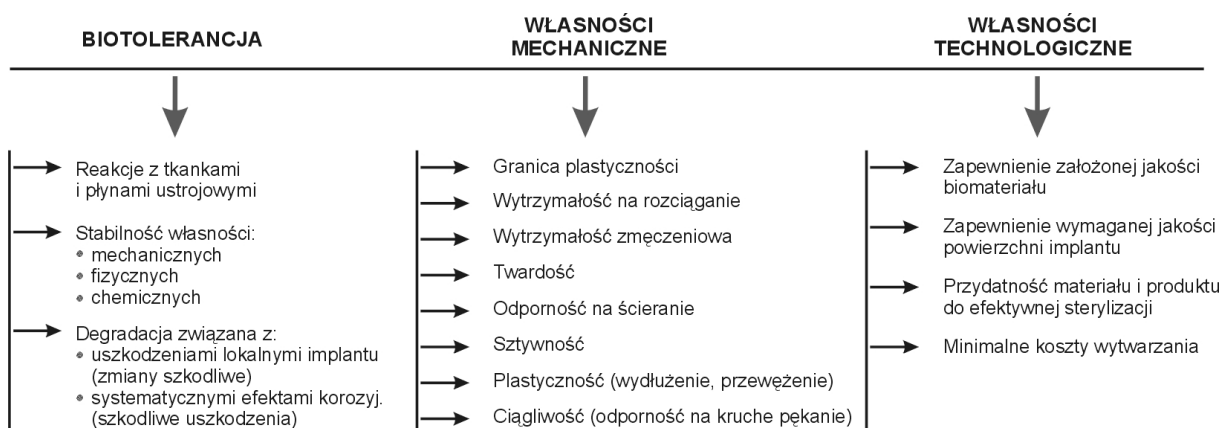
- ASTM (od roku 1962) – Committee F-4 on Medical and Surgical Materials and Devices, obejmującego USA, europejskie komitety normalizacyjne, Australię i Kanadę;
- ISO (od roku 1972) - ISO TC 150 Implants for Surgery o zasięgu międzynarodowym.

Biomateriałom stawia się bardzo wysokie i zróżnicowane wymagania ze względu na specyficzne oraz „odpowiedzialne” zastosowanie w żywym organizmie. Przede wszystkim *własności użytkowe*, trudne do jednoznacznego ustalenia ze względu na złożoność i różnorodność czynników bezpośrednio i pośrednio na nie wpływających, takich jak np.: rzeczywisty stan naprężeń i przemieszczeń w układzie implant-tkanka, scholastyka czynników bioelektronicznych organizmu czy indywidualizm cech osobniczych pacjenta. Ogólnie materiały te muszą charakteryzować się biotolerancją i biofunkcjonalnością [5]. Podstawowe cechy użytkowe biomateriałów wyróżnione przez Marciniaka [1, 4, 6] to:

- zgodność bioelektroniczna (odpowiednie własności półprzewodnikowe, piezoelektryczne i magnetyczne) biomateriału, która powinna zminimalizować niekorzystną inicjację i rozwój procesów korozyjnych i biodegradacji, a w konsekwencji reakcji organizmu (toksykologicznych, alergicznych, pirogennych i kancerogennych);

- odpowiedni zespół własności zapewniających bezpieczną i niezawodną współpracę układu implant-tkanka-płyn ustrojowy, w którym realizowany będzie biofizyczny mechanizm przenoszenia obciążeń.

Podział kryteriów jakości biomateriałów na biotolerancję, własności mechaniczne i technologiczne (rys. 1) z ukierunkowaniem na tworzywa stosowane w alloplastyce, przedstawili w swojej pracy Rack i Long [7]. Dwa pierwsze związane są bezpośrednio z własnościami użytkowymi.



Rys. 1. Kryteria jakości biomateriałów stosowanych w ortopedii [7]

Biorąc pod uwagę złożone stany obciążeń i naprężeń panujące w funkcjonującym organizmie, biomateriały winny posiadać bardzo dobre własności wytrzymałościowe zarówno pod obciążeniami statycznymi, jak i dynamicznymi [8]. Ponieważ wprowadzenie implantu do układu tkanek powoduje zmianę relacji w stanie naprężeń i odkształceń, czy przemieszczeń, z tego powodu rozważane muszą być również własności sprężyste, poddane szerszej analizie przez Będzińskiego [8]. „Sprężystość” biomateriału charakteryzowana modułem Younga, powinna być zbliżona do modułu kości, wówczas korzystnie wpływa na biokompatybilność stabilizacji ortopedycznych [3]. Powstaje wtedy pożądana relacja sztywności na styku implant-kość, przez co zmniejsza się ryzyko negatywnej przebudowy struktury kości (remodelingu), czyli powstawania bezodkształceniowej strefy w rejonie implantu [9, 10]. Zjawiska te odgrywają ogromną rolę w procesie leczenia.

Poza własnościami użytkowymi istnieje aspekt *diagnostyczno-technologiczno-ekonomiczny*. Biomateriał musi cechować się podatnością na różnorodne techniki wytwarzania zapewniające złożoność geometryczną wynikającą z anatomii, wymaganą jakość powierzchniową, przydatność do efektywnej sterylizacji i możliwymi do przyjęcia kosztami wytwarzania. Ponadto nie może utrudniać lub uniemożliwiać stosowania nowoczesnych technik diagnostycznych (np. TK, MRI).

Najważniejszym i podstawowym kryterium stosowania materiałów w procesie leczenia jest ich biotolerancja związana z odpornością korozyjną, czyli obojętność chemiczna i fizyczna w żywym ustroju w stosunku do otaczających tkanek. Biotolerancja implantu w środowisku tkanek i płynów

ustrojowych według [1, 4] jest uzależniona od czynników biochemicznych, biomechanicznych i bioelektrycznych, które inicjują procesy metaboliczne, bakteriologiczne, immunologiczne i onkologiczne (rys. 2).



Rys. 2. Korelacja czynników biotolerancji z procesami zachodzącymi w organizmie [1, 4]

Kasemo w swojej pracy [11] podkreśla znaczenie krwio-kompatybilności, szczególnie pożądaną w przypadku implantów bezpośrednio stykających się z krwią, takich jak np.: sztuczne naczynia krwionośne i wyposażenie do dializ. Można powiedzieć, że krew jest metastabilna i występuje równowaga pomiędzy dwoma przeciwnymi siłami napędowymi: krzepnięciem i antykrzepnięciem. Wprowadzenie biomateriału może zakłócać tę równowagę i doprowadzić do powstawania zakrzepów. Zjawiska te zależą od wielu czynników: miejsce usytuowania w strumieniu krwi, prędkości przepływu i czasu kontaktu powierzchnia implantu/krew oraz od chemiczności powierzchni.

Weryfikacja powyższych czynników i zjawisk związanych z biotolerancją następuje najczęściej podczas badań *in vitro* oraz *in vivo* na zwierzętach. Tylko pozytywne wyniki dają możliwość podjęcia decyzji o wprowadzeniu tworzywa implantowego do użycia na implanty przy akceptowalnym (zminimalizowanym) poziomie zagrożenia.

Wymagania stawiane materiałom na wyroby medyczne są dość zróżnicowane i w chwili obecnej nie ma materiału, który w sposób zadawalający spełniałby wszystkie. Ciągłe jest to swoisty kompromis pomiędzy własnościami technologicznymi a funkcjonalnymi [3]. Postęp w tej dziedzinie wiąże się z poszukiwaniem nowych i lepszych tworzyw oraz technologii wykończenia powierzchni, łączeniem istniejących metod, ale przede wszystkim z modyfikacją aktualnie używanych w implantologii, np. przez wytwarzanie na ich powierzchni warstw o korzystniejszych własnościach użytkowych.



### 1.1.2. Ogólna charakterystyka tytanu i jego stopów

W poszukiwaniu nowych materiałów w zastosowaniach medycznych uwagę skierowano ku materiałom lepiej tolerowanym przez organizm i o znacznie wyższej odporności na korozję w środowisku chlorków, do których należą tytan i jego stopy [5].

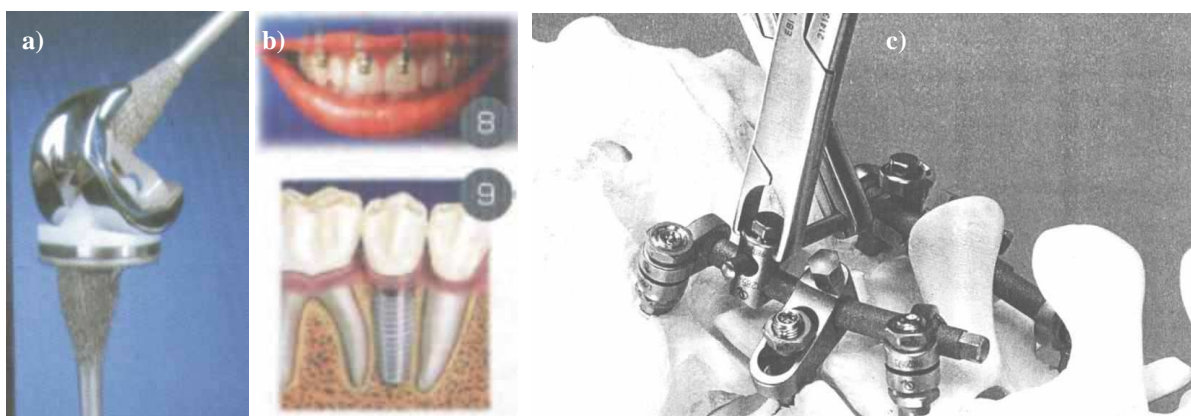
W zastosowaniach przemysłowych, w tym medycznych tytan jest „młodym materiałem”. Jego produkcję na skalę przemysłową rozpoczęto dopiero w latach pięćdziesiątych dwudziestego wieku. Przyczyną były trudności techniczne wynikające z dużego powinowactwa Ti do tlenu, siarki, węgla, azotu i wodoru [12, 13]. Pierwsze próby zastosowania tytanu i jego stopów w medycynie (chirurgii kostnej) sięgają lat czterdziestych ubiegłego stulecia. Początkowo stopy tytanu charakteryzowały się niskimi własnościami mechanicznymi w porównaniu do innych tworzyw metalicznych. Osiągnięcia w zakresie metaloznawstwa i postęp technologiczny dał możliwość kontrolowanego i sterowanego kształtowania ich struktury i przez to uzyskiwania korzystnego zespołu własności użytkowych z przeznaczeniem na wyroby medyczne [1].

Po przedstawieniu w 1960 r. przez Brenemarka implantów tytanowych zaczęły one stopniowo wypierać inne tworzywa metaliczne stosowane w praktyce medycznej. Ich pozytywną cechą jest wysoka wytrzymałość mechaniczna, chemiczna i stabilność biologiczna. Materiały te posiadały zdolność do samorzutnego wytwarzania na powierzchni warstwy tlenku  $TiO_2$  w kontakcie z wodą lub powietrzem. Dzięki temu charakteryzowały się powolnymi procesami korozyjnymi, a produkty korozji nie wywoływały odczynów toksycznych. Zdolność tytanu do pełnienia funkcji nośnych związana była z wytrzymałością, natomiast cały zespół cech złożony ze zdolności tych materiałów do zespalania z kością, brakiem alergicznych i immunologicznych reakcji tłumaczyły duże zainteresowanie tymi tworzywami do zastosowań biomedycznych [14].

Tak więc stopy tytanu charakteryzują się wyższą wytrzymałością, doskonałą odpornością korozyjną i najlepszą biokompatybilnością. Inną korzystną cechą jest ich niższy współczynnik sprężystości w porównaniu ze stalą nierdzewną i stopami Co-Cr [15]. Ponadto tytan wyróżnia mała gęstość (prawie dwukrotnie mniejszy ciężar właściwy w porównaniu ze stopami na osnowie żelaza i kobaltu) oraz możliwość zastosowania nowoczesnych technik diagnostyczno-terapeutycznych, jak MRI [1, 5, 16-19]. Według [15, 16] w przypadkach wymagających przenoszenia dużych obciążeń oraz w warunkach sprzyjających wystąpieniu zmęczenia materiału, tytan i jego stopy okazują się materiałami szczególnie pożądanymi. Wadą stopów tytanu, w porównaniu do innych biomateriałów metalicznych, jest wyższa cena oraz większa podatność na zużycie cierne i korozję frettingową [5, 16, 20].

Tytan i jego stopy znajdują coraz szersze zastosowanie głównie w chirurgii kostnej jako: protezy stawu biodrowego i kolanowego, stabilizatory lub protezy kręgosłupowe, elementy śródszpikowe, implanty stomatologiczne (rys. 3), mostki, zespolenia, aparaty ortodonyjne, w audiologii do mocowania stałych aparatów słuchowych oraz w kardiologii do wytwarzania

mechanicznych elementów zastawek serca, rozruszników, pomp wspomagających pracę serca i podających leki [21].



Rys. 3. Przykłady zastosowania stopów tytanu na implanty: a) proteza stawu kolanowego, b) implanty stomatologiczne, c) stabilizator lędźwiowo-krzyżowy oparty na elementach prętowych [12]

### 1.1.3. Struktura tytanu i jego stopów

Klasyfikację stopów tytanu oparto na kryterium strukturalnym w stanie równowagi. Kształtowanie zmian struktury krystalograficznej przez dodatki stopowe i procesy cieplno-mechaniczne stanowi podstawę rozwoju stopów tytanu i ich własności [12]. Czysty tytan występuje w dwóch odmianach alotropowych:  $\alpha$  (przy temp. przemiany niższej od 882 °C) i  $\beta$  (przy temperaturze przemiany wyższej od 882 °C). Przez dodanie dodatków stopowych i zastosowanie odpowiednio dobranych procesów cieplno-mechanicznych kształtowane są stopy o strukturze jednofazowej  $\alpha$  lub  $\beta$  lub stopy dwufazowe  $\alpha+\beta$  (przykłady podane w tabeli 1).

Tabela 1. Przykłady stopów tytanu [12]

Grupa stopów	Przykłady stopów <sup>1)</sup>
Stopy $\alpha$	TiA15Sn2,5
Stopy zbliżone do $\alpha$	TiA18Mo1V1, TiSn11Zr5Al2, 3Mo1Si, TiA16Zr4Sn2Mo2, TiA15Sn5Zr2Mo2Si, TiAl6Nb2Ta1Mo1, TiAl6Sn2Zr1, 5MolBiSi, TiA16Zr5MoSi, TiA15, 5Sn3, 5Zr3Nb1MoSi, TiA15, 5Sn4, 5Zr4Nb0, 7MoSi
Stopy $\alpha+\beta$	TiMn8, TiA13V2,5, Ti6Al4V, TiA16V6Sn2, TiA17Mo4, TiAl6Mo6Zr4Sn2, TiA16Sn2Zr4Mo2Cr2Si, TiMo5Al4, 5Cr1,5, TiA14Mo4Sn2Si
Stopy $\beta$	TiV13Cr11Al13, TiMo8V8Al13Fe2, TiV8Cr6Mo4Zr4Al3, TiMO11, 5Zr6Sn4,5, TiV10Al13Fe2, TiV15Cr3Al13Sn3, TiA15Mo4Cr4Sn2Zr2
<sup>1)</sup> podane liczby odpowiadają średniemu stężeniu masowemu w % danego pierwiastka w stopie tytanu	

Stosowane pierwiastki stopowe stopów dwufazowych dzieli się na:

- stabilizujące fazę  $\alpha$ , czyli podwyższające temperaturę przemiany  $\alpha \leftrightarrow \beta$ , do nich należą między innymi Al, O, N, C i H;
- stabilizujące fazę  $\beta$ , czyli obniżające temperaturę przemiany  $\alpha \leftrightarrow \beta$  do tego stopnia, że może być ona fazą stabilną w temperaturze otoczenia, np.: V, Mo, Ta i Nb;
- stabilizujące fazę  $\beta$  i powodujące – ze względu na ich malejącą rozpuszczalność z obniżeniem temperatury – wystąpienie przemiany eutektoidalnej, np.: Mn, Fe, Cr, Ni, Cu i Si [13].

Jednym z ograniczeń w szerokim stosowaniu stopów o strukturze  $\alpha$ , charakteryzujących się bardzo dobrą odpornością na korozję, są ich gorsze cechy wytrzymałościowe. W przeciwieństwie do nich, najczęściej stosowane w medycynie stopy dwufazowe  $\alpha + \beta$ , zależnie od składu chemicznego, stosunku ilościowego faz oraz poprzedzających obróbek cieplnej i mechanicznej, wykazują znacznie lepsze własności mechaniczne kosztem pogorszenia cech korozyjnych [16, 22-26]. Skład chemiczny wybranych stopów tytanu przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Skład chemiczny wybranych stopów tytanu [27]

Stop tytanu	Zr	Sn	Nb	Ta	Pd	Al	V	Mo	Fe	O	N	H	C	Ti
Czysty Ti, gat. 2	-	-	-	-	-	-	-	-	0,062	0,078	0,0037	0,0012	0,007	
Ti-6%Al-4%V ELI	-	-	-	-	-	6,42	4,19	-	0,198	0,101	-	0,0052	0,011	
Ti-6%Al-2%Nb-1%Ta	-	-	1,91	0,95	-	5,90	-	0,77	0,214	0,055	0,0047	0,0010	<0,005	
Ti-15%Mo-5%Zr-3%Al	5,12	-	-	-	-	2,92	-	15,19	0,028	0,099	0,009	0,0073	0,007	Reszta
Ti-15%Zr-4%Nb-4%Ta-0,2%Pd-0,2%O-0,05%N	15,24	<0,01	3,90	3,92	0,22	-	-	-	0,022	0,162	0,0480	0,0010	0,002	
Ti-15%Sn-4%Nb-2%Ta-0,2%Pd-0,2%O-0,005%N	0,003	14,77	3,87	1,92	0,20	-	-	-	0,026	0,236	0,0046	0,0080	0,003	

„Fascynacja” stopami tytanu jako materiałami perspektywnymi dla chirurgii ortopedycznej i stomatologicznej, szczególnie stopem Ti6Al4V rozpoczęła się w latach 1996-1998 i z tego okresu pochodzi najwięcej publikacji dotyczących oceny własności mechanicznych, korozyjnych i biotolerancji [7, 27, 28]. Wśród różnych stopów tytanu, obecnie najpowszechniej stosowanym jest stop Ti6Al4V ELI o specjalnym przeznaczeniu na wyroby medyczne, z niską zawartością O, Fe, N i C (norma F136) [24]. Podstawowy pierwiastek stopowy - aluminium zmniejsza ciężar właściwy stopu, umacnia fazę  $\alpha$ , zarówno przy temperaturze pokojowej, jak i podwyższonej oraz ulepsza jego obrabialność i obniża temperaturę przemiany martenzytycznej. Wanad natomiast, jako pierwiastek stabilizujący, wpływa na uzyskiwanie fazy  $\beta$  [1].

#### 1.1.4. Własności elektryczne, technologiczne i wytrzymałościowe

Własności elektryczne tytanu są podobne do własności innych pierwiastków przejściowych. Rezystywność wynosi ok. 0,421  $\mu\Omega\cdot m$  i zwiększa się przy nawet niewielkich dodatkach innych pierwiastków. Tytan jest pierwiastkiem paramagnetycznym [12], a jego mała przewodność elektryczna jest istotna np. w przypadku pacjentów, którzy wymagają stosowania zabiegów fizykoterapii. Własności fizyczne tytanu wg [21] zestawiono w tabeli 3.

Stopy tytanu należą do materiałów trudno obrabialnych w obróbkach ubytkowych. Wynika to z ich własności fizyko-chemicznych oraz tendencji do tworzenia narostu i przylepiania się wiórów podczas skrawania [12]. Na pogorszenie obróbki plastycznej wpływa też aluminium, jeśli występuje w stopie powyżej 6% [1].

Gęstość tytanu w temp. pokojowej wynosi ok. 4,5 g/cm<sup>3</sup> [29]. Tytan i jego stopy charakteryzują się dużą wytrzymałością względną (stosunek wytrzymałości do gęstości) w szerokim zakresie temperatury. Wytrzymałość na rozciąganie stopów tytanu osiąga 1500 MPa, co przy ich gęstości ok. 4,5 g/cm<sup>3</sup> daje wytrzymałość względną równą 33. Największe własności wytrzymałościowe osiągają stopy o strukturze dwufazowej  $\alpha+\beta$ . Uzyskuje się je wykorzystując przemiany fazowe zachodzące w tych stopach podczas obróbki cieplnej [12].

Tabela 3. Własności fizyczne stopów tytanu o przeznaczeniu na wyroby medyczne [21]

Właściwości	Wartości	Jednostki
Temperatura topnienia	1938	K
Temperatura wrzenia	3533	K
Ciepło topnienia	435,8	J/g
Gęstość	4,51	g/cm <sup>3</sup>
Przewodność cieplna (przy 293 K)	0,171	J/cm · K
Liniiowy współczynnik rozszerzalności cieplnej w zakresie temperatur 0-100°C	8,5 · 10 <sup>-6</sup>	K <sup>-1</sup>
Ciepło właściwe (przy 293 K)	0,523	J/g · K
Rezystywność elektryczna	421	n $\Omega\cdot m$
Moduł sprężystości	112	GPa

Własności mechaniczne (wytrzymałościowe i plastyczne) tytanu i jego stopów stosowanych w medycynie przedstawiono w tabeli 4 [28]. Wytrzymałość na rozciąganie jest zależna od rodzaju stopu, ilości dodatków stopowych oraz technologii wytwarzania i w przybliżeniu mieści się w zakresie 500÷1000 MPa. Wydłużenie otrzymane w statycznej próbie rozciągania zawiera się pomiędzy 10 a 20%. Najgorszymi parametrami wytrzymałościowymi charakteryzuje się czysty tytan.

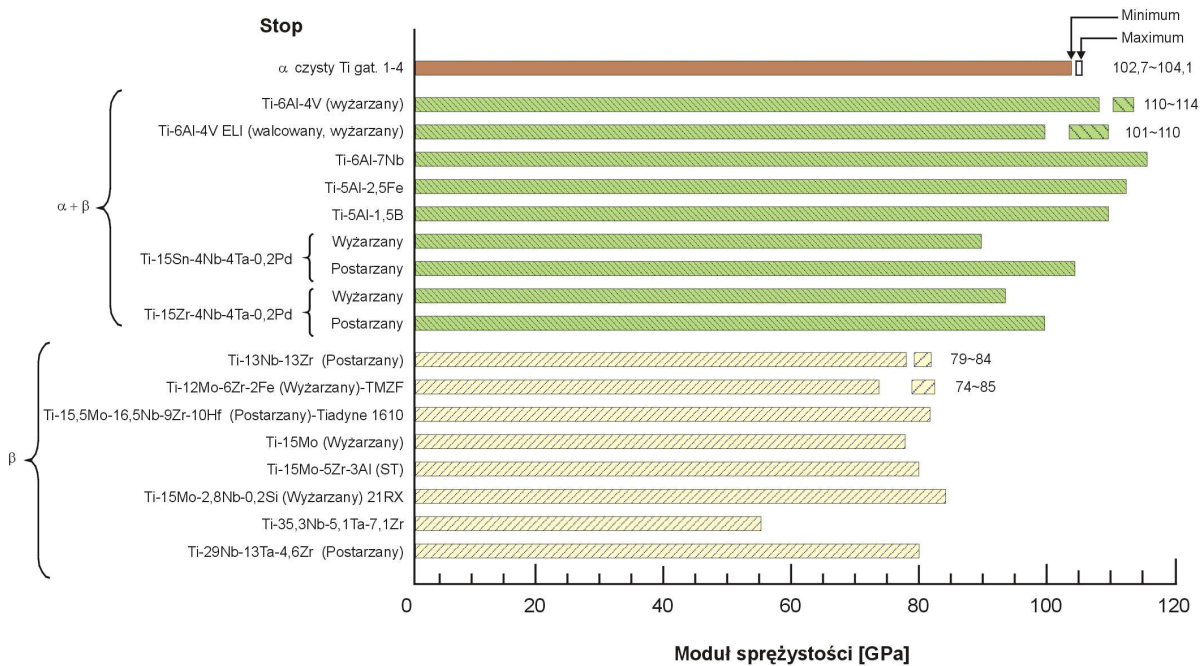
Tabela 4. Własności mechaniczne stopów tytanu o przeznaczeniu na wyroby medyczne [28]

Stop	Wytrzymałość na rozciąganie $R_m$ (MPa)	Granica plastyczności ( $\sigma_y$ )	Wydłużenie (%)	RA (%)	Moduł $E$ (GPa)	Rodzaj stopu
1. Czysty Ti gat. 1	240	170	24	30	102,7	$\alpha$
2. Czysty Ti gat. 2	345	275	20	30	102,7	$\alpha$
3. Czysty Ti gat. 3	450	380	18	30	103,4	$\alpha$
4. Czysty Ti gat. 4	550	485	15	25	104,1	$\alpha$
5. Ti-6Al-4V ELI (walcowany i wyżarzany)	860-965	795-875	10-15	25-47	101-110	$\alpha+\beta$
6. Ti-6Al-4V (wyżarzany)	895-930	825-869	6-10	20-25	110-114	$\alpha+\beta$
7. Ti-6Al-7Nb	900-1050	880-950	8 -15	25-45	114	$\alpha+\beta$
8. Ti-5Al-2,5Fe	1020	895	15	35	112	$\alpha+\beta$
9. Ti-5Al-1,5B	925-1080	820-930	15-17	36-45	110	$\alpha+\beta$
10. Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd wyżarzany	860	790	21	64	89	
postarzany	1109	1020	10	39	103	
11. Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0,2Pd wyżarzany	715	693	28	67	94	$\alpha+\beta$
postarzany	919	806	18	72	99	
12. Ti-13Nb-13Zr (postarzany)	973-1037	836-908	10-16	27-53	79-84	$\beta$
13. TMZF (Ti-12Mo-6Zr-2Fe) (wyżarzany)	1060-1100	100-1060	18-22	64-73	74-85	$\beta$
14. Ti-15Mo (wyżarzany)	874	544	21	82	78	$\beta$
15. Tiadyne 1610 (postarzany)	851	736	10		81	$\beta$
16. Ti-15Mo-5Zr-3Al (ST) (postarzany)	852 1060-1100	838 1000-1060	25 18-22	48 64-73	80	$\beta$
17. 21RX (wyżarzany) (Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Si)	979-999	945-987	16-18	60	83	$\beta$
18. Ti-35,3Nb-5,1Ta-7,1Zr	596,7	547,1	19,0	68,0	55,0	$\beta$
19. Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (postarzany)	911	864	13,2		80	$\beta$
20. Kość	Według [7] $E=10-40$ [GPa], $R_m=90-140$ [MPa]					

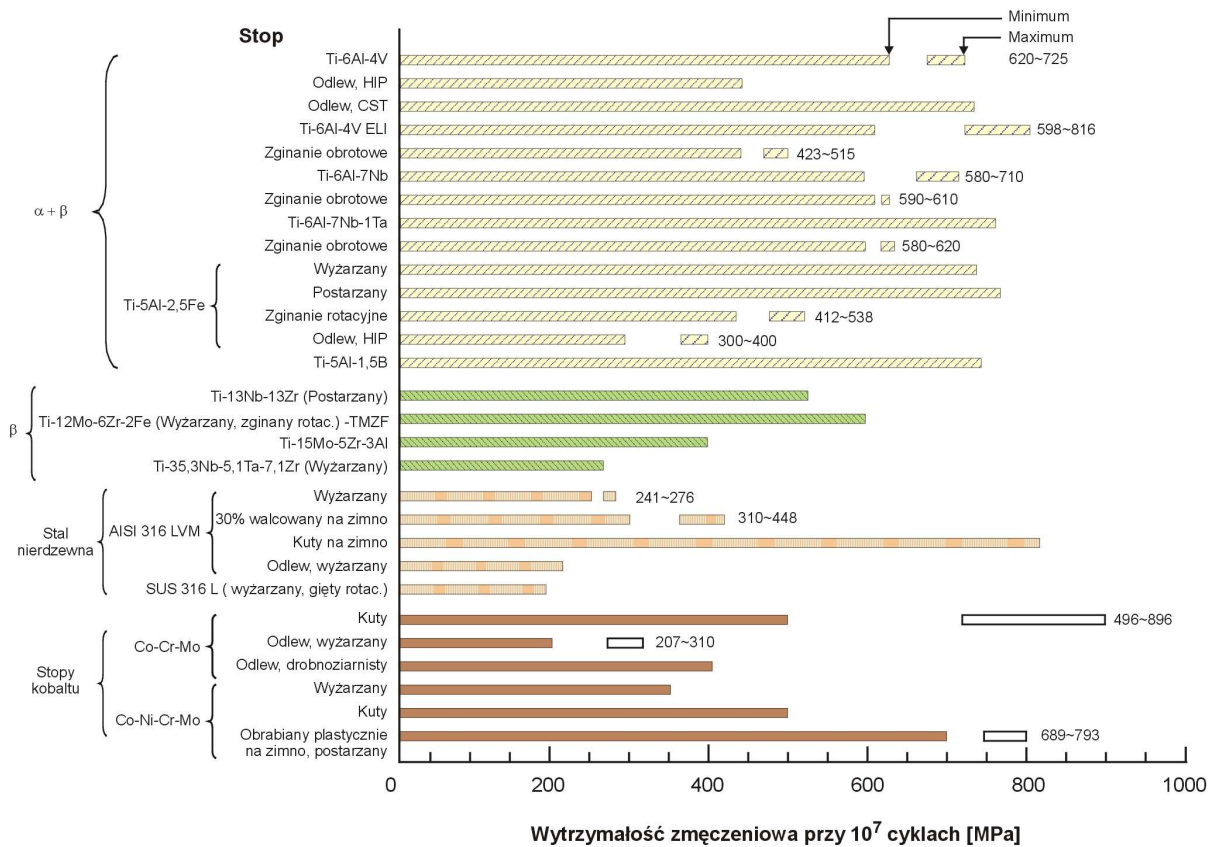
Stopy o strukturze jednofazowej  $\beta$  posiadają najkorzystniejsze wartości modułów sprężystości od 55 do 85 GPa, wśród wszystkich stopów tytanowych stosowanych w medycynie (rys. 4) [28]. Pomimo, że moduł Younga dla tych tworzyw jest o wiele mniejszy od wartości charakteryzujących inne biomateriały metalowe, to w porównaniu z kością (dla kości gąbczastej  $\geq 0,1$  GPa; dla kości korykalnej  $\geq 13$  GPa [3]) jest ciągle kilka razy wyższy.

Stop medyczny Ti6Al4V ELI w odróżnieniu od innych stopów dwufazowych cechuje się małą odkształcalnością [12]. Dzięki temu może on być hartowany w  $880\div 950$  °C i odpuszczany w zakresie  $400-600$  °C, a jego granica wytrzymałości na rozciąganie sięga nawet 1200 MPa [12]. Mała odkształcalność wprowadza ograniczenia w śródoperacyjnym kształtowaniu wyrobów medycznych wykonanych z tego materiału. Wartości parametrów mechanicznych stopów tytanu zmieniają się wraz z temperaturą. Wytrzymałość zmęczeniowa stopów tytanu na tle stali implantowych przedstawiona na rys. 5, osiąga wartości z przedziału od 265 do 816 MPa. Dane dotyczą obciążeń cyklicznych o liczbie cykli  $10^7$  [28]. Badania biomateriałów, w tym stopów tytanu Ti6Al4V oraz Ti6Al7Nb w testach

zmęczeniowych przeprowadzanych w roztworach Hanksa i Ringera wykazały, że anodowane stopy tytanu charakteryzują się największą wytrzymałością zmęczeniową oraz żywotnością [30].



Rys. 4. Wartości modułu sprężystości dla biomedycznych stopów tytanu [28]



Rys. 5. Wytrzymałość zmęczeniowa biomedycznych stopów tytanu obciążanych cyklicznie [28]

### 1.1.5. Odporność korozyjna

Tytan reaguje z wieloma kwasami: siarkowym, fluorowodorowym, solnym, stężonym azotowym i gorącymi zasadami, ale równocześnie jest odporny na czynniki atmosferyczne oraz na korozję w wielu innych bardzo zróżnicowanych środowiskach chemicznych [12, 16]. Tytan wykazuje całkowitą odporność na wilgotny chlor, dwutlenek chloru, kwas podchlorawy, chlorowaną solankę i roztwory chlorków, a także siarczków, siarczanów i podchlorynów sodu. Ponadto jest odporny na działanie wody morskiej, kwasu azotowego o dowolnym stężeniu w różnych temperaturach, siarkowodoru, dwutlenku siarki, amoniaku, nadtlenu wodoru [16]. Równocześnie wykazuje się odpornością na działanie rozcieńczonych roztworów alkalicznych oraz mediów organicznych (także kwasów organicznych) o zawartości wody poniżej 1,5% mas. [31]. Dużym zagrożeniem korozyjnym tytanu jest kruchość wodorowa występująca w środowiskach silnie kwaśnych ( $\text{pH} < 3$ ) i silnie alkalicznych ( $\text{pH} > 12$ ) [16, 32]. Odporność korozyjna uzależniona jest również od przebiegu i efektywności obróbki powierzchniowej [31, 33-36].

Tytan w zastosowaniach medycznych wykazuje bardzo dobrą biotolerancję w środowisku tkanek i początkowo uważany był za pierwiastek obojętny biologicznie [37, 38]. Odporność ta wiąże się przede wszystkim z szybkim tworzeniem się na jego powierzchni cienkiej, pasywnej warstwy tlenków, mocno związanych z osnową metalu podstawowego, uniemożliwiającej bezpośrednią styczność metalu ze środowiskiem [12]. Tytan charakteryzuje się dużym powinowactwem chemicznym do węgla, azotu i tlenu, szczególnie gdy występują one w postaci atomowej, a z kolei azotki, tlenki, węgloazotki i węgliki tytanu – dużą biogodnością [21].

Według [14, 39] szybka odbudowa uszkodzonej warstwy tlenkowej po zetknięciu z tlenem znajdującym się w roztworze powoduje, że tkanka wokół implantu styka się głównie z warstwą tlenkową, a nie z metalem. Jednak dłuższe obserwacje kliniczne wykazały niekorzystne oddziaływanie pewnych postaci uwolnionych jonów, które mogą wywoływać alergię lub reakcję okołowszczepową [40, 41].

Według [21] efekty dotychczasowych prac wskazują, że został już osiągnięty pułap optymalizacji właściwości mechanicznych oraz biogodności tytanu i jego stopów za pomocą doboru składu chemicznego i fazowego oraz metod obróbki plastycznej i cieplnej. Nowe wymagania stawiane biomateriałom tytanowym to przede wszystkim: wzrost ich odporności na korozję biologiczną, a więc wyeliminowanie szkodliwego dla organizmu zjawiska przechodzenia składników stopu tytanu do tkanek (np. w procesie anodowego utleniania) wzrost ich odporności na zużycie przez tarcie oraz kontrolowana biogodność i bioaktywność [21].

## **1.2. Modyfikacja własności warstwy wierzchniej pod kątem zastosowań biomedycznych**

### **1.2.1. Warstwa powierzchniowa, powłoka a warstwa wierzchnia**

W celu prawidłowego scharakteryzowania sposobów modyfikacji powierzchni tytanu i jego stopów konieczne jest poznanie pojęć definiujących warstwę powierzchniową. Uzyskane warstwy powierzchniowe mogą być:

- powłokami, czyli warstwami naniesionymi trwale na powierzchnię podłoża, w celu uzyskania wymaganych własności fizycznych, antykorozyjnych lub dekoracyjnych;
- warstwami wierzchnimi ograniczonymi powierzchnią elementu, obejmującymi obszar materiałów o własnościach różniących się od własności materiałów rdzenia, uzyskanymi w wyniku łącznego działania sił mechanicznych, elektrycznych, ciepła, czynników chemicznych [12].

W klasycznym ujęciu inżynierii powierzchni powłoki definiuje się jako cienkie warstwy materiału o odmiennym od podłoża składzie chemicznym, strukturze i właściwościach. O wartościach użytkowych powłok w zasadniczym stopniu decyduje adhezja, czyli siła ich przylegania do podłoża [42].

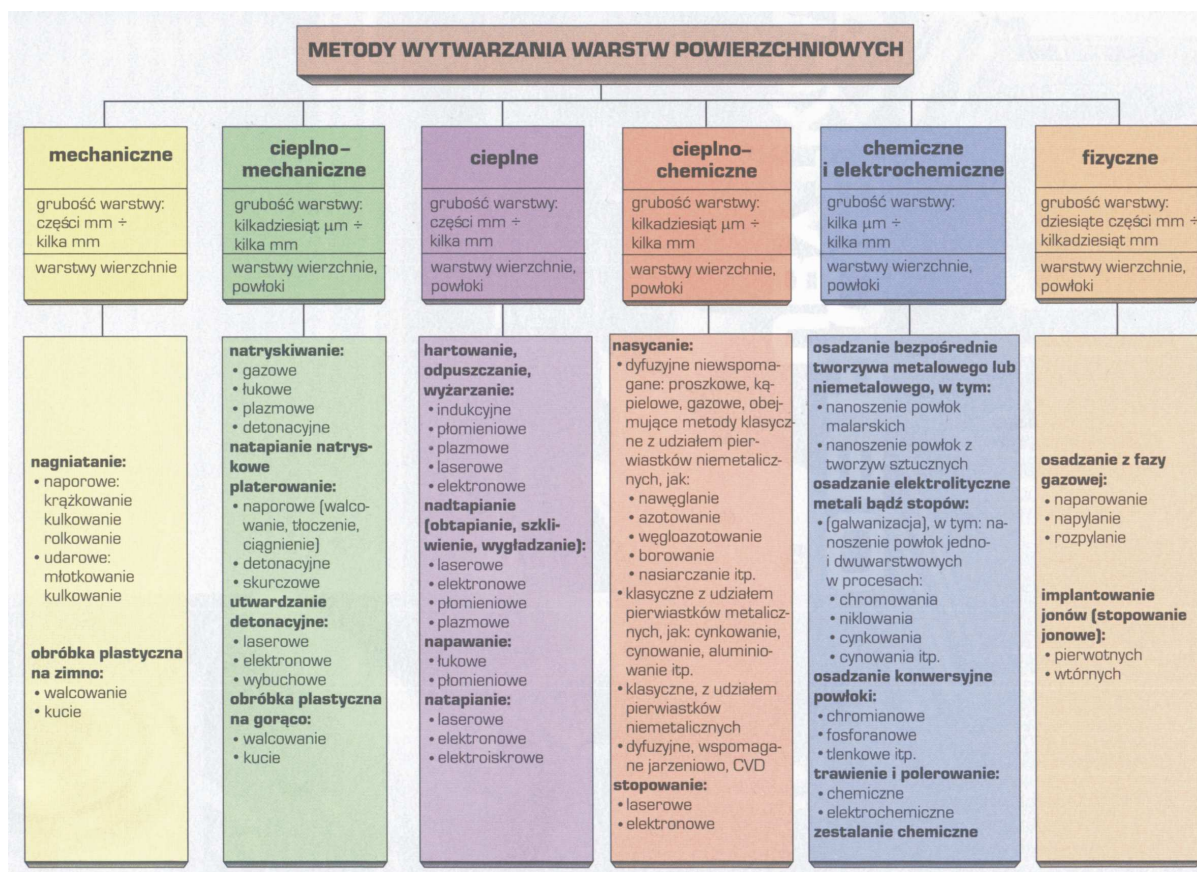
Warstwy wierzchnie, powstające w trakcie modyfikacji osnowy podłoża, są najczęściej stosowaną metodą uszlachetniania powierzchni biomateriałów. W wyniku badań powstało szereg modeli budowy warstwy wierzchniej (WW), między innymi przedstawiane przez R. Kolmana, S. Szulca, M. Hebdę, J. Kaczmarka i innych [43]. WW decyduje o najważniejszych właściwościach użytkowych materiału, co spowodowane jest tym, że [44]:

- w wyniku obróbki i styku z otoczeniem ma inne właściwości fizyczne i chemiczne niż materiał w rdzeniu;
- na granicy zewnętrznej WW następuje przerwanie ciągłości budowy ziarnistej metalu (niezrównoważone siły wiązań atomowych), a tym samym najczęściej pogorszenie własności mechanicznych WW;
- warunki do odkształcenia (generacji i propagacji dyslokacji) są na ogół lepsze w WW niż w rdzeniu;
- zewnętrzna granica WW jest skupiskiem koncentracji naprężeń (mikrokarbów);
- WW styka się bezpośrednio z ośrodkiem, jest tym samym narażona na działanie zewnętrznych obciążeń, ulega ścieraniu i korozyjnemu działaniu ośrodka;
- w niektórych przypadkach oddziaływań mechanicznych w WW występują znacznie większe naprężenia niż w rdzeniu;



- przy cyklicznych obciążeniach następuje zniszczenie zmęczeniowe objawiające się utratą spójności międzycząsteczkowej czyli dekohezji materiału.

W zależności od rodzaju zjawisk przebiegających podczas wytwarzania warstw powierzchniowych wyróżnia się sześć grup metod ich konstruowania (rys. 6), z których każda pozwala na uzyskanie odpowiedniego rodzaju powierzchni o zróżnicowanej grubości i przeznaczeniu [12].



Rys. 6. Podział metod wytwarzania warstw powierzchniowych ze względu na sposób ich powstawania [12]

Z punktu widzenia przedstawionych definicji oraz analizy modeli WW opisywanych w literaturze [43], wytwarzane (samoczynnie lub w procesie anodowania) tlenki na powierzchni tytanu i jego stopów, są częścią warstwy wierzchniej.

### 1.2.2. Cele i metody modyfikacji powierzchni tytanu i jego stopów

Pomimo dobrych właściwości tytanu i jego stopów (rys. 7) w dalszym ciągu trwają prace nad modyfikacją ich powierzchni.

Kiedy udało się opracować prawie „idealny” materiał na implanty, o lepszych własnościach wytrzymałościowych, o module sprężystości zbliżonym do kości oraz o doskonałej biotolerancji, pojawił się problem korozji frettingowej. Zjawisko to było szczególnie niepokojące w alloplastyce

stawów, gdzie w wyniku zużywania ciernego współpracujących elementów (implant-implant, implant-kość), drobiny/jony metalu przedostawały się do tkanek i często dochodziło do powikłań pooperacyjnych. Jak podaje literatura, powikłania dotyczące protez stawu biodrowego wykonanych ze stopu Ti6Al4V sięgały nawet 8,5% [45] i 7,3% [46], a ich konsekwencją była konieczność reoperacji. Stało się to przyczynkiem do rozpoczęcia intensywnych prac nad poszukiwaniem metod utwardzania powierzchni stopów tytanu w celu poprawy ich własności tribologicznych i ograniczenia ilości produktów korozji cierniej. Stosując wybrane metody uszlachetniania powierzchni (np. utlenianie anodowe), zwiększano żywotność materiału oraz wytrzymałość zmęczeniową na obciążenia cykliczne [30].



*Rys. 7. Podstawowe cele modyfikowania powierzchni stopów tytanu stosowanych w medycynie [oprac. na podst. 1, 47-50]*

Jednocześnie zauważono, że istnieje możliwość sterowania bioaktywnością powierzchni przejawiającą się zwiększoną adhezją osteoblastów oraz absorpcją fosforanów, które wpływają korzystnie na proces osteointegracji styku kość-biomateriał [47]. Zjawisko to jest szczególnie pożądane w przypadku implantów długookresowych oraz protez trwale zastępujących część układu kostnego. Koncepcja osteointegracji została zapoczątkowana przez Branemarka i od tego czasu ciągle trwają prace nad modyfikacją powierzchni ukierunkowaną na ten cel [48]. Według [49] wpływ na osteointegrację mogą mieć: konstrukcja implantu (w skali makro) i aspekt relacji pomiędzy właściwościami powierzchni (w skali mikro i nano). Jednak wzajemne powiązania tych właściwości (składu warstwy i jej energii, topografii i chropowatości), sprawiają dużą trudność badaczom w określeniu jaka powłoka/warstwa i/lub modyfikacja powierzchni wywiera wpływ na wyniki końcowe.

W przypadku, gdy nie są wymagane wysoka twardość warstwy wierzchniej i bioaktywność, pokrycie implantów substancjami zaporowymi o cechach dielektrycznych i półprzewodnikowych izoluje je od środowiska tkankowego przyczyniając się do większej ich biotolerancji [1].

Istnieje też aspekt funkcjonalno-kontrolny pokrywania stopów tytanowych powłokami/warstwami o różnym zabarwieniu. Służy to ocenie parametrów warstwy, np. jej grubości, a także jest dużym ułatwieniem dla lekarzy i instrumentariuszek podczas operacji. Przyczynia się do skrócenia czasu wszczepiania i minimalizuje ryzyko popełnienia błędu przy doborze implantu/zespołu

współpracujących implantów o odpowiednich cechach geometryczno-rozmiarowych. W przypadku narzędzi chirurgicznych informuje o poziomie/wielkości ich zużycia [50].

Określanie cech, jakimi powinna się charakteryzować warstwa wierzchnia wymaga ukierunkowanego podejścia, głównie na pełnione przez implant funkcje po wszczępieniu do organizmu. Odpowiednia warstwa na materiale implantowym, to warstwa o parametrach zbliżonych do właściwości tkanek ją otaczających. To, co jest konieczne do bezpiecznego funkcjonowania endoprotez: utwardzona powierzchnia z zachowaniem ciągłego rdzenia, jest wręcz niepożądane w przypadku elementów poddawanych śródoperacyjnemu dopasowywaniu. Osteointegracja wskazana dla wyrobów długoterminowych, pełniących głównie funkcje nośne z powodu ograniczonej żywotności metalu narażonego na różnorodne stany naprężeń i odkształceń (protezy krążka, protezy trzonów kręgowych, trzpienie endoprotez, implanty stomatologiczne, gwoździe śródszpikowe), okazuje się być przeszkodą w prawidłowym funkcjonowaniu implantów, od których wymagana jest ruchomość (sztuczne dyski, stabilizatory międzywyrostkowe). Przerastanie powierzchni tkanką kostną jest również niekorzystne dla wszczepów czasowych, które po spełnieniu swojej funkcji winny być usunięte. Między innymi z tego względu w normach ISO i ASTM [26, 51], jedynym rodzajem wymaganej obróbki stopów tytanu dla celów medycznych jest polerowanie na połysk lustrzany.

Modyfikacja powierzchni na tytanie i jego stopach polega na nanoszeniu powłok lub uszlachetnianiu warstwy wierzchniej metalu (rys. 8) i jest zależna od czasu przebywania wyrobu medycznego w organizmie (implanty krótkotrwałe stosowane do 2 lat i długotrwałe powyżej 2 lat). Celem nanoszenia powłok jest przede wszystkim zwiększenie trwałości eksploatacyjnej implantów. Stosowane głównie w alloplastyce stawów powłoki ceramiczne i szkliste zwiększają odporność na zużycie cierne, zmniejszają współczynnik tarcia i zapewniają właściwą współpracę implantów ze środowiskiem tkankowym o cechach piezoelektryków i półprzewodników organicznych [12]. Zaobserwowane [47] wydzielanie apatytu aktywującego zrost kostny na anodowych warstwach tytanu po zanurzeniu w roztworach płynu fizjologicznego, zapoczątkowało wytwarzanie powłok hydroksyapatytowych, głównie metodami napyłania plazmowego [52, 53] lub zol-żel [54-56].



Rys. 8. Metody uszlachetniania powierzchni implantowych stopów tytanu [oprac. na podst. 47-68]

Podstawową wadą tych powłok jest mechaniczne osłabienie pogranicza tlenek metalu/fosforan wapnia i słaba adhezyjność [56]. Trwają badania nad pozyskiwaniem naturalnego HAp z kości zwierzęcej poprzez np. oddziaływanie gorącym roztworem NaOH [57]. Znane są też próby pokrywania materiałów tytanowych powłokami diamentopodobnymi [58-60].

Według [61] pokrycia TiN/AlN mają wyższą twardość i moduł sprężystości, są mniej podatne na pęknięcia i ścieranie oraz stanowią lepszą barierę dla jonowej dyfuzji w porównaniu z tlenkami. Pokrycia azotkiem tytanu TiN [62, 63] nie wywołują reakcji toksycznych i są dobrze tolerowane przez środowisko biologiczne. Mechaniczne właściwości i zachowanie tych pokryć na materiale oceniano na podstawie próby zginania [64]. Implantacja jonowa (Ti,Al,V)N może być alternatywą dla wytwarzania TiN. Wykazano, że posiada ona większą twardość i adhezję oraz lepsze własności trybologiczne [65]. W badaniach implantów z tytanu i stopu Ti6Al4V prowadzonych na królikach [66], nie stwierdzono różnic w biotolerancji warstw azotowanych i bez azotowania.

Oddzielną grupę stanowią warstwy zbudowane głównie z tlenków. Zestawienia właściwości takich warstw przedstawiono w [67] – tabela 5. Według [7] szczególnie korzystna jest warstwa złożona z tlenków TiO<sub>2</sub>, TiO, ZrO<sub>2</sub> o grubości około 0,2 μm przy grubości warstwy dyfuzyjnej sięgającej 2÷3 μm. Warstwy z ZrO<sub>2</sub> charakteryzują się dobrą adhezją, właściwościami strukturalnymi i morfologią [68], ponadto poprawiają własności trybologiczne i biotolerancję [7].

Istnieje szereg procesów technologicznych modyfikacji warstw/nanoszenia powłok na biomateriałach (tabela 6) [1, 69] między innymi: obróbka w kąpielach solnych [70], stosowanie technik strumieniowych [71, 72], laserowych [73, 74] oraz implantacji jonowej [65, 66, 75]. Procesy wykorzystywane w obróbce implantów tytanowych to głównie: azotowanie, utlenianie, nawęglanie, węgloazotowanie, tlenoazotowanie.

Metodami PVD (*Physical Vapour Deposition*) wytwarza się warstwy złożone z faz międzymetalicznych lub związków chemicznych (np. TiN, TiC, Ti<sub>3</sub>Al, TiAl, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) o grubości kilku μm. W wyniku obróbki cieplno-chemicznej (np. azotowanie, węgloazotowanie) powstaje utwardzona warstwa dyfuzyjna, na powierzchni której mogą tworzyć się warstwy faz międzymetalicznych lub związków chemicznych (np. TiN) [19].

Do wytwarzania polikrystalicznego diamentu wykorzystuje się technologie, w których aktywacja reakcji chemicznych tworzących warstwę powierzchniową zachodzi przy stosowaniu prądów o częstotliwości radiowej RFCVD (*Radio Frequency Chemical Vapour Deposition*) lub mikrofalowej MWCVD (*Microwave CVD*) [21].

Znane są też metody wytwarzania warstw kompozytowych przez stosowanie technik multipleksowych/hybrydowych umożliwiających pełną kontrolę mikrostruktury, składu chemicznego i fazowego wytwarzanych warstw, ich grubości, stanu naprężeń własnych i topografii. Polegają na łączeniu różnych obróbek powierzchniowych, np. połączenie procesów natryskiwania cieplnego hydroksyapatytu z obróbką cieplną, azotowania jarzeniowego z metodą PLD (*Pulsed Laser Deposition*) [21].

Tabela 5. Przegląd metod modyfikacji właściwości tlenków na implantach tytanowych [67]

Obróbka powierzchniowa	Skład chemiczny	Grubość tlenku	Budowa
Implantacja jonów - N	Ti gatunek I, Ti6Al4V	7,5 nm	nieporowaty
Obróbka cieplna	Ti6Al4V	36 nm (AES)	?
Anodowanie + obróbka hydrotermiczna	Tlenek tytanu + hydroksyapatyt	≤10 000 nm (SEM)	porowaty
Utlenianie anodowe	Anodowany w H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4000 nm (SEM)	porowaty
Utlenianie anodowe	Głównie TiO <sub>2</sub>	20-200 nm (AES)	nieporowaty
Implantacja jonów – Ca	Ti, O, Ca-Ti	10 nm	?
Obróbka alkaliczna i cieplna	Ti, O, Na	1000 nm (AES)	porowaty
Obróbka alkaliczna i cieplna	Ti, O, Na	?	porowaty
Anodowanie i/lub obróbka hydrotermiczna	Ti, O, Ca/P, HA	5000 nm (SEM)	porowaty
Obróbka alkaliczna	Ti, O, Na	630 nm (AES)	porowaty
Obróbka alkaliczna i cieplna	Ti, O, Na	1000 nm (AES)	porowaty
Proces mieszania jonów	Osad Ca	Traci złotą barwę 10 nm warstwa jonów Ca	?
Utlenianie anodowe	Ti, O, C, P/S	1000/10 000 nm	porowaty
Utlenianie anodowe	Głównie TiO <sub>2</sub>	200-1000 nm (AES)	nieporowaty, porowaty

Tabela 6. Sposoby modyfikacji powierzchni implantów z tytanu i stopów tytanowych [1, 4, 69]

Grubość warstwy	Proces	Przykładowa technika
1 mm	wtapienie	gazowe, plazmowe
100 μm	napylenie powierzchni	laserowe, wiązką elektronową
3-70 μm	obróbka cieplnochemiczna	azotowanie, obróbka w kąpielach, CVD, HID, hartowanie indukcyjne (<1 μm), utlenianie
10 μm	platerowanie (napawanie)	twardy chrom
1 μm	PVD	napylenie, rozpylenie katodowe, implantacja jonowa
100 nm	implantacja jonowa, utlenianie anodowe, trawienie	implantacja jonów C, N

Różnorodność procesów i technik uszlachetniania powierzchni jest duża. Należy jednak pamiętać o zróżnicowaniu tkanek, warunków oraz funkcji, jakie pełnią poszczególne części organizmu, które mają być zastępowane lub wspomagane biomateriałem i pod tym kątem należy dobierać odpowiednie sposoby modyfikacji powierzchni tytanu i jego stopów. Istotnym mankamentem znacznej liczby technik uszlachetniania tworzyw tytanowych jest niewspółmierność poniesionych nakładów do osiągniętych efektów doskonalenia własności użytkowych [16].

### 1.2.3. Warstwy anodowe na tytanie i jego stopach

#### Pasywność

Pasywności [16] wynika ze znacznego powinowactwa chemicznego tytanu i składników stopowych do tlenu, które pokrywają się naturalną warstwą tlenkową. Metal/stop można wprowadzić w stan pasywny „sztucznie” na drodze polaryzacji anodowej w roztworach wodnych elektrolitów.

Istnieje wiele definicji *pasywności*. Pasywność to taki stan metalu/stopu, w którym zachowuje odporność chemiczną wobec otaczającego środowiska mimo posiadania potencjalnej (termodynamicznej) zdolności do reagowania w danych warunkach [76]. Według definicji Wagnera [77], pasywność to zmiana elektrochemicznych własności metali i stopów, wynikająca z przejścia ze stanu aktywnego w mniej aktywny, zbliżony do metali szlachetnych. Przytaczana jest również definicja mówiąca, że stop uważa się za pasywny, jeśli wykazuje znaczną odporność na korozję w środowisku, w którym z termodynamicznego punktu widzenia obserwuje się znaczne obniżenie energii swobodnej, związanej z przejściem metalu ze stanu metalicznego w odpowiednie produkty korozji [1]. Warstwa pasywna rozpatrywana jest na ogół: jako bariera dla produktów reakcji dyfundujących w głąb roztworu lub zaadsorbowane chemicznie pokrycie metalu [1].

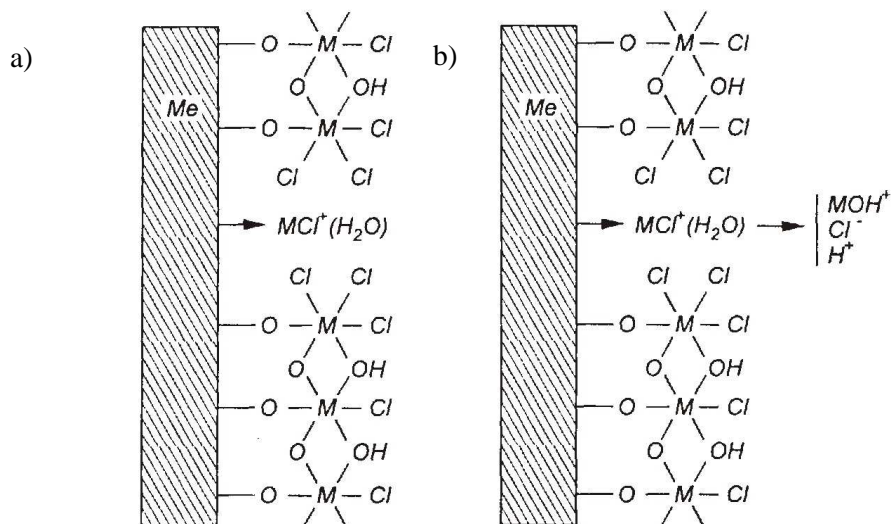
*Teoria warstwy tlenowej* zakłada, że o pasywności metali decyduje szczelna warstwa tlenków lub innych związków tworząca się na powierzchni metalu uniemożliwiająca dyfuzję produktów korozji w głąb metalu [1, 12]. O słuszności tej teorii może świadczyć fakt, że warstewkę tę można oddzielić od podłoża metodami fizycznymi [76].

*Adsorpcyjna teoria pasywności* zakłada, że metal pasywny jest pokryty zaadsorbowaną chemicznie warstwą, np. tlenu, podwyższającą nad napięcie anodowe. Warstwa taka nie stanowi bariery uniemożliwiającej dyfuzję [1, 12], ale ją utrudnia i ogranicza szybkość reakcji metalu z otoczeniem [76].

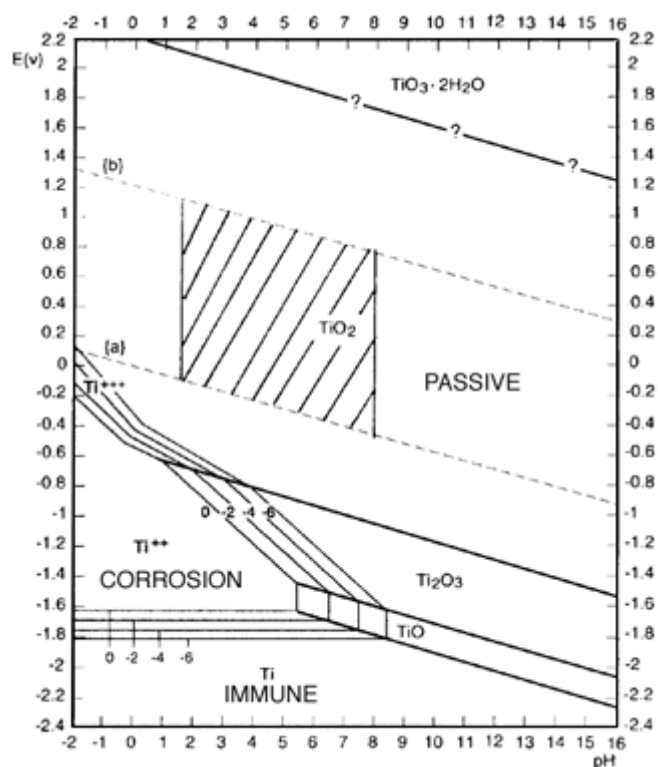
Jednym z modeli budowy warstwy pasywnej jest model Okamoto – rys. 9 [76]. Warstwa pasywna składa się z chemisorbowanej warstwy uwodnionych tlenków metali. Jony chlorkowe występujące w środowisku wypierają częściowo cząsteczki wody z warstwy pasywnej, co powoduje jej uszkodzenie. Jony metalu łączą się z jonami chlorkowymi, co utrudnia ich wbudowanie w warstwę, a ułatwia przechodzenie do roztworu.

Tytan charakteryzuje się dwoma rodzajami pasywności: tlenkową i wodorkową [16]. Pasywność tlenkową metal ten zawdzięcza warstwie bezwodnego dwutlenku tytanu  $TiO_2$  lub uwodnionego dwutlenku tytanu  $TiO_2 \cdot H_2O$ . W elektrolitach tytan może znajdować się w stanie aktywnym (utleniany do jonów  $Ti^{3+}$ ), aktywno-pasywnym i pasywnym (pokrywa się warstwą dwutlenku tytanu  $TiO_2 \cdot H_2O$  lub  $TiO_2$ ) zależnie od wartości potencjałów i przy zmiennym pH, co przedstawiają poglądowe wykresy Pourbaix (rys. 10 i rys. 11).

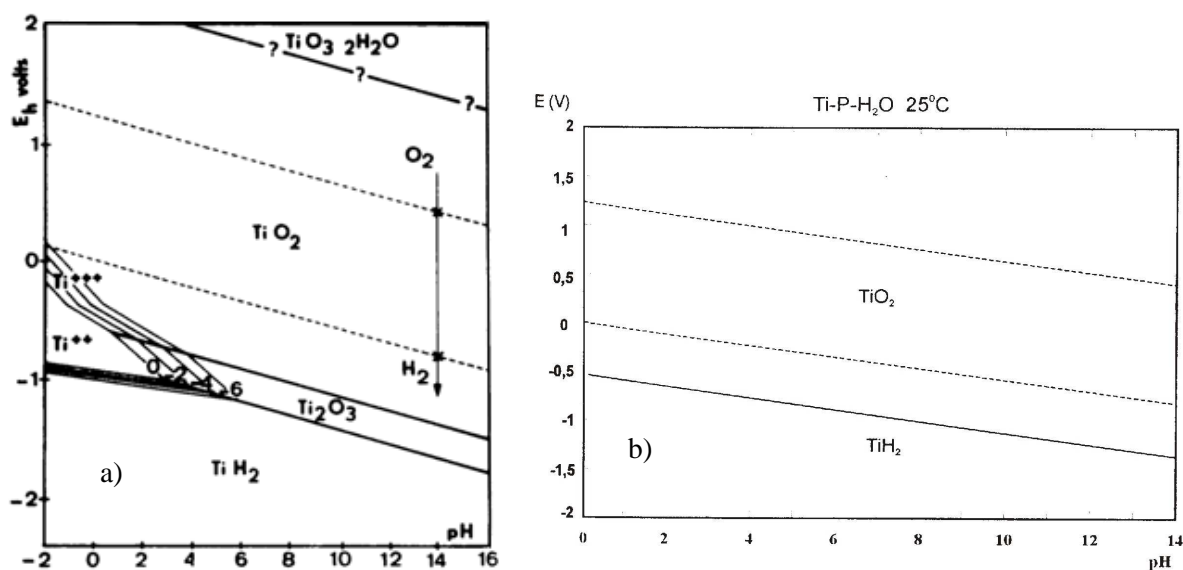
Pogląd o dominującej roli wodorku tytanu w pasywacji tego metalu został zweryfikowany [16] i aktualnie uważa się, że  $TiH_2$  powstaje przy potencjałach niższych od +0,45 V (NEK), a zatem poza zakresem potencjału i pH panujących w organizmie ludzkim.



Rys. 9. Model budowy warstwy pasywnej wg Okamoto (Okamoto Sato, *Corrosion Science* 13 (1973):  
 a) przerwanie warstwy pasywnej w środowisku z jonami chlorkowymi, gdzie cząsteczki wody są zastępowane jonami chlorkowymi; b) jon metalu opuszcza warstwę pasywną [76]



Rys. 10. Wykres Pourbaix dla układu tytan -  $H_2O$  (z zaznaczonym obszarem odpowiadającym warunkom panującym wewnątrz ciała ludzkiego [78])



Rys. 11. Wykres Pourbaix dla układu tytan -  $H_2O$  z zaznaczonym obszarem występowania wodoru: a) [78], b) [79]

### Właściwości anodowych warstw tlenkowych

Właściwości warstwy tlenkowej na tytanie i jego implantowych stopach (skład chemiczny, grubość, morfologia, struktura, obecność zanieczyszczeń) odgrywają istotną rolę w oddziaływaniu implant-środowisko biologiczne. Warstwa tlenkowa odpowiada za odporność korozyjną i biotolerancję, skutecznie hamując anodowe roztwarzanie materiału podłoża [80-82]. Wg Hanawy [83], tlenkowa warstwa wierzchnia jest elementem wstrzymującym (inhibitorem) proces uwalniania jonów i ich przemian w warunkach *in vitro*. Ponadto tlenek sprzyja osteointegracji (zrostowi kostnemu) [48,84,85]. W przypadku warstw tlenkowych o dużej grubości, formowanych np. w NaOH zaobserwowano również polepszenie własności trybologicznych [82].

Samorzutnie tworząca się na powierzchni tytanu i jego stopów warstwa ma grubości od 1,8 do 10 nm i składa się z części wewnętrznej, którą stanowią niestechiometryczne tlenki typu  $TiO_{2-x}$  i zewnętrznej warstwy, którą stanowi amorficzny  $TiO_2$  dwutlenek tytanu. Związek  $TiO_2$  może występować w trzech odmianach krystalograficznych jako: anataz, brukit i najtrwalszy rutyl, o właściwościach podanych w tabeli 7 [21].

Niestabilna, samorzutnie wytworzona warstwa posiada cechy półprzewodnikowe typu n, a szybkość rozpuszczania tlenków w płynach fizjologicznych przy pH 7,4 osiąga wartość  $0,043 \text{ nm}\cdot\text{d}^{-1}$  [1]. W świetle literatury [16, 22] warstwa ta jest cienka i niejednorodna. Zwiększenie grubości warstw tlenkowych uzyskuje się w procesie utleniania anodowego, formując tlenki od kilkunastu do kilkuset nanometrów [21].



Tabela 7. Struktura i wybrane właściwości  $TiO_2$  [21]

	<b>Rutyl</b>	<b>Brokit</b>	<b>Anataz</b>
Układ krystalograficzny	Tetragonalny	Rombowy	Tetragonalny
Stała sieciowa [Å]	a=4,59 c=2,96	a=9,18 b=5,43 c=5,14	a=3,79 c=9,51
Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	4,245	4,119	3,893
Objętość molowa [cm <sup>3</sup> /mol]	18,817	19,393	20,519
Ciepło tworzenia $-\Delta H_{298}$ [kJ/mol]	945	942	939
Siła dielektryczna $\epsilon$	110	78	48
Rozpuszczalność [M], przy pH=7			$3 \times 10^{-6}$
Twardość w skali (Mohsa)	6-6,5	5,5-6	5,5-6

Według [83] powierzchniowa warstwa tlenku na tytanie i stopie Ti6Al4V zawiera  $Ti^{4+}$ ,  $Ti^{3+}$  i  $Ti^{2+}$ . W warstwie występują dodatkowo niewielkie ilości tlenku aluminium. Z termodynamicznego punktu widzenia wytwarzanie  $Ti^{2+}$  jest łatwiejsze. Najwięcej  $Ti^{4+}$  łączy się z atomami tlenu z grupy hydroksylowej  $OH/O^{2-}$ , w wyniku czego powstaje amorficzny i niestechiometryczny  $TiO_2$ , a warstwa wierzchnia staje się twarda i wytrzymała na działanie jonów chlorkowych.

Struktura i właściwości warstw tlenkowych powstałych w wyniku utleniania anodowego zależą od technologii anodowania [21]:

- metody wytwarzania i parametrów procesu (np. ze wzrostem napięcia, struktura zmienia się z amorficznej w krystaliczną),
- rodzaju elektrolitu,
- temperatury,
- czasu utleniania.

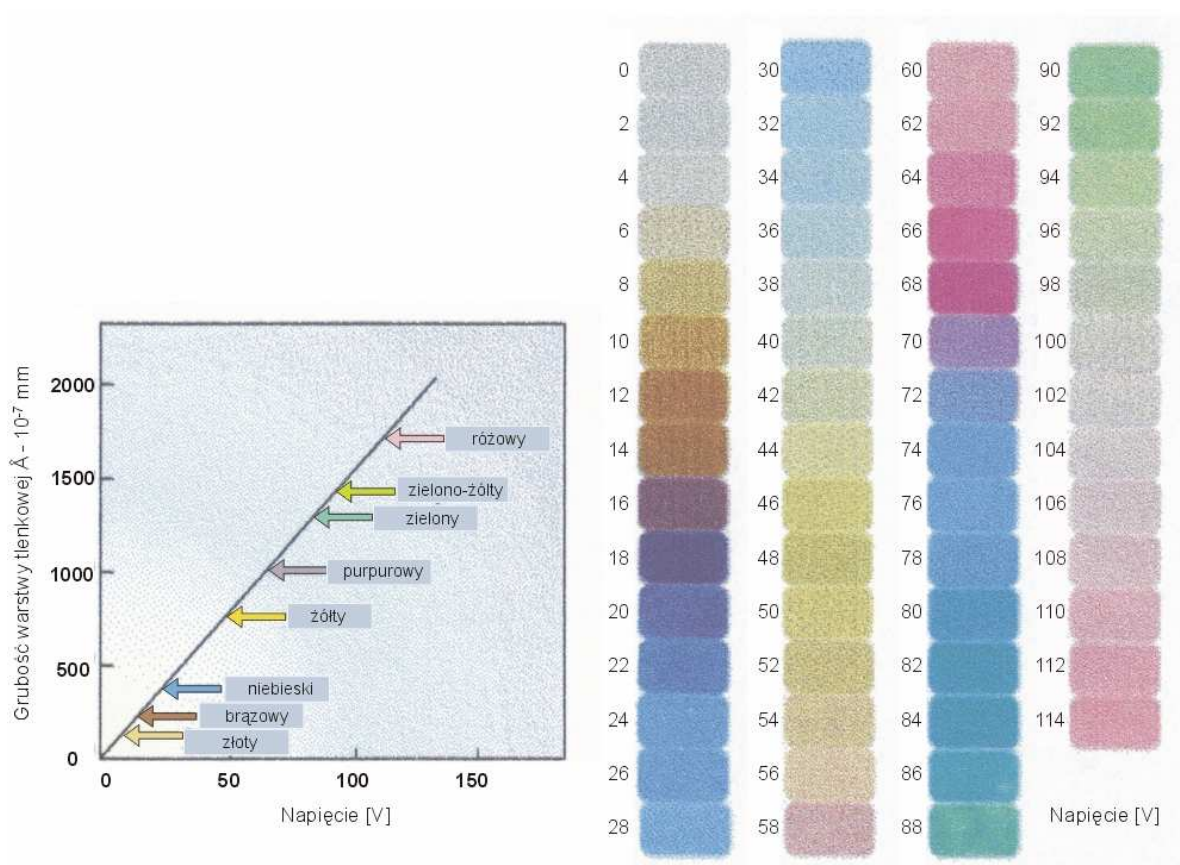
Właściwości zależą również od składu chemicznego metalu/stopu i stanu stereometrycznego powierzchni [16, 22, 36]. W przypadku materiałów o zastosowaniu medycznym, odporność korozyjna jest najistotniejszą cechą, na którą według wielu autorów największy wpływ mają: grubość, morfologia i środowisko stosowane do utleniania. Warstwy pasywne utworzone na powierzchniach gładkich są bardziej odporne na niszczenie korozyjne [76]. W warstwach tlenkowych oprócz tytanu i tlenu, stwierdzono także obecność innych pierwiastków zależnie od stosowanego elektrolitu i podłoża, np. fosforu przy utlenianiu w kwasie fosforowym i  $Al_2O_3$  oraz  $V_2O_5$  przy utlenianiu stopu Ti6Al4V [21].

Grubość warstwy tlenkowej stopu w stanie ustalonym wynika ze zrównoważenia odpowiednich szybkości transportu jonów składników stopowych z szybkościami roztwarzania ich tlenków w elektrolicie. Grubość zmienia się od kilku nanometrów do  $>1 \mu m$  w zależności od napięcia.

Szybkość narastania warstwy zależy od użytego elektrolitu i od parametrów procesu utleniania elektrochemicznego. Ich wpływ na szybkość wzrostu warstwy można uszeregować następująco: gęstość prądu > stężenie elektrolitu > temperatura elektrolitu > szybkość mieszania > skład chemiczny podłoża [21]. Wyróżnia się dwie grupy warstw anodowych: cienkie około 10 nm i grube około 100 μm. Wg [36] zastosowanie elektrochemicznego anodowania powoduje, że grubość warstwy tlenków na powierzchni tytanu i stopu Ti6Al4V wzrasta około 10-krotnie (od 20-40 Å po polerowaniu do 436 Å po pasywacji oraz anodowaniu).

Przy potencjale anodowym metalu wyższym od równowagowego może zachodzić dalsze pogrubianie warstwy barierowej (tlenkowej) z równoczesnym naruszeniem spójności strukturalnej, a przez to jej szczelności. Zjawisku temu towarzyszy wzrost naprężeń wewnętrznych, połączony z pękaniem i rozwarstwieniem od podłoża. Utrata spójności może być także konsekwencją reakcji chemicznych odpowiedzialnych za deformację składników strukturalnych. Każde naruszenie spójności warstewki pogarsza jej zaporowe własności dla transportu jonowego [1].

Dwutlenek tytanu jest przezroczysty, ale w wyniku interferencji promieni odbitych powstaje efekt kolorystyczny. Grubością tlenku determinowany jest kolor powierzchni (rys. 12) [21, 86]. Jak podano w [50], wzrostowi napięcia towarzyszy zwiększenie się grubości warstwy około 2÷3 nm/V.



Rys. 12. Zależność grubości warstwy anodowej oraz barw utlenianej powierzchni tytanu od napięcia prądu [86]

W pracy [82] własności korozyjne oceniano między innymi na utlenianym w kwasie  $H_3PO_4$  implantowym stopie Ti6Al4V. Zastosowane potencjały: 12, 20, 60, i 100 V, odpowiadały różnym kolorom i grubościom tlenku, odpowiednio: żółty (20 nm), niebieski (80 nm), różowy (140 nm) i zielony (210 nm).

W praktyce chirurgicznej zabarwienie ułatwia dobór odpowiednich implantów, wyróżnia je w niewielkim (3÷4 cm) polu operacyjnym od tkanek, ułatwiając procedurę implantacji i ograniczając ryzyko uszkodzenia struktur kostno-mięśniowo-nerwowych. Estetyka wyrobów medycznych związana z różnymi barwami tytanu i jego stopów otrzymywanymi podczas anodowania jest wykorzystywana komercyjnie.

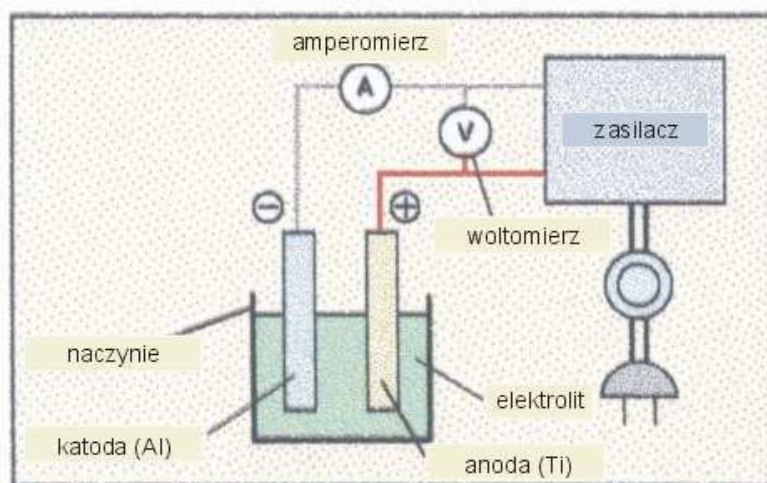
### Anodowanie

Utlenianie anodowe tytanu i jego stopów można przeprowadzić trzema metodami [21]:

- galwanostaticzną (przy stałej gęstości prądu);
- potencjostaticzną (przy stałym potencjale);
- metodą „kombinowaną”.

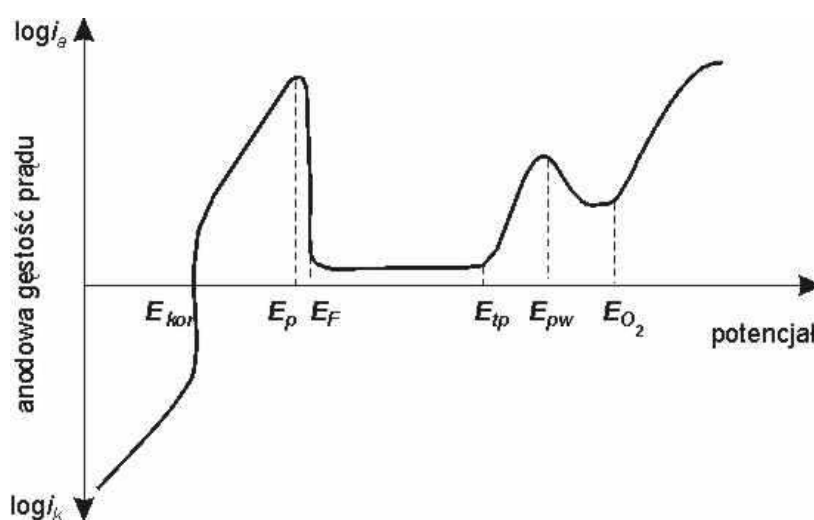
W procesie anodowania siłą napędową i głównym czynnikiem wpływającym na szybkość formowania warstwy jest pole elektryczne o natężeniu odpowiednio wysokim do pokonania barier dyfuzji i migracji jonów w warstwie tlenkowej. Pod wpływem pola elektrycznego, jony metalu przekraczają granicę fazową metal/warstwa i transportowane są poprzez warstwę ku granicy z elektrolitem. Towarzyszy temu przeciwnie skierowany ruch jonów tlenkowych i składników elektrolitu w kierunku anodowanego metalu [16].

Poglądowy schemat utleniania z wykorzystaniem metod elektrochemicznych przedstawiono na rys. 13.



Rys. 13. Schemat procesu anodowania [86]

Przejście metalu w stan pasywny obserwuje się na krzywej polaryzacyjnej (rys. 14). Proces przekształcania zaadsorbowanych hydroksojonów lub wodorotlenków w tlenkowe warstwy fazowe ma zazwyczaj miejsce po osiągnięciu tzw. potencjału Fladego ( $E_F$ ), zbliżonego do potencjału tworzenia tlenku. Zakres pasywny kończy się zwykle z chwilą osiągnięcia przez powierzchnię potencjału przepasywowania (transpasywacji), powyżej którego rozpoczyna się szybkie roztwarzanie tlenku metalu lub stopu, połączone z przechodzeniem do roztworu anionów tlenowych o wysokich stopniach utlenienia metalu. W stanie transpasywnym zależność  $\log i = f(E)$ , podobnie jak w stanie aktywnym ma charakter tafelowski. W przypadku jeszcze silniejszej polaryzacji anodowej pojawia się zakres „wtórnej pasywności” i obserwuje się wydzielanie tlenu [87].



Rys. 14. Typowa sumaryczna krzywa polaryzacji metalu pasywującego się, roztwarzającego się w stanie aktywnym, gdzie:  $E_{kor}$  - potencjał korozyjny,  $E_p$  - krytyczny potencjał pasywacji,  $E_F$  - potencjał Fladego,  $E_{tp}$  - potencjał transpasywacji,  $E_{pw}$  - potencjał wtórnej pasywacji,  $E_{O_2}$  - potencjał wydzielania tlenu [87]

Metody anodowania, charakteryzujące się szerokim zakresem parametrów polaryzacji, różnorodnością stosowanych elektrolitów oraz sposobów przygotowania powierzchni metalu, dają w efekcie warstwy różniące się grubością, budową krystaliczną, stechiometrią, właściwościami dielektrycznymi i mechanicznymi. Często obserwowany synergizm czynników anodowania sprawia, że stan wiedzy na temat utleniania stopów metali jest ciągle niepełny, a przewidywanie efektów obróbki bardzo trudne [16].

### Przegląd metod anodowania















Obróbka elektrochemiczna tytanu i jego stopów przebiega zazwyczaj dwuetapowo. W pierwszym etapie implanty poddaje się procesowi polerowania elektrochemicznego, natomiast w drugim procesowi pasywacji anodowej.

Do anodowania stopów tytanu stosowano głównie roztwory kwasu siarkowego o stężeniu 0,05; 0,5 i 2 molowym, a także roztwory kwasu azotowego i fosforowego o różnym stężeniu z dodatkami kwasu fluorowodorowego, kwasów organicznych oraz rozpuszczalników aprotycznych, w temperaturach pokojowych i podwyższonych. W trakcie anodowania polaryzowano omawiane materiały prądem stałym o bardzo zróżnicowanych parametrach gęstości prądowej przy napięciu w zakresie od 3 V do 230 V.

Z grupy elektrolitów fosforanowych do anodowania tytanu stosowane są najczęściej roztwory  $H_3PO_4$  i jego soli o stężeniu 0,5 M [88, 89], chociaż elektrochemiczne utlenianie tytanu można według [90] prowadzić w roztworach  $H_3PO_4$  o szerokim zakresie stężeń od 1 M do 13 M. W opatentowanej metodzie [88] opisano anodowanie w 5% wag. roztworze kwasu fosforowego  $H_3PO_4$  o temperaturze pokojowej przy zastosowaniu prądu stałego o napięciu 70 V i gęstości prądowej  $15 \text{ mA/cm}^2$ . Szczegółowe badania nad tym sposobem anodowania z określeniem oddziaływania czynników technologicznych (stężenia molowego kwasu  $H_3PO_4$ , parametrów prądowych i in.) na końcowe właściwości warstwy tlenku na tytanie i jego implantowych stopach opisano w monografii [16]. Pasywację elektrochemiczną wg zgłoszenia wynalazczego [91] prowadzi się między innymi w kąpielach zawierających kwas chromowy o stężeniu  $20\div 200 \text{ g/dm}^3$  i w temperaturze  $15\div 50 \text{ }^\circ\text{C}$ , stosując polaryzację anodową tytanu lub jego stopu przy napięciu prądu stałego od  $10\div 100 \text{ V}$ .

Zastosowanie anodowania do zabarwiania stopów tytanu stosowanych w medycynie opisano w [50]. Autorzy proponują wykorzystanie anodowania do pokrywania powierzchni narzędzi chirurgicznych, które są poddawane znacznym naprężeniom w czasie użytkowania ze względu na wysoką częstotliwość ruchu ostrza. Ścieranie barwnej warstwy o ustalonej grubości ma być cenną informacją dla lekarza o poziomie zniszczenia narzędzia. Związek pomiędzy napięciem, grubością a zabarwieniem warstwy anodowej wytworzonej w kwasie siarkowym (165 g/l, temp.  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ ) według [50] przedstawiono w tabeli 8.

Tabela 8. Grubość i zabarwienie warstwy anodowej formowanej w  $H_2SO_4$  [50]

Napięcie [V]	6	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	75
Barwa														
Grubość warstwy [ $\text{\AA}$ ] $\text{\AA} = 10^{-7} \text{ mm}$	241	362	491	586	702	815	926	1036	1147	1246	1319	1410	1573	1769

Zestawienie stosowanych warunków procesu utleniania i uzyskanych struktur warstw tlenkowych przedstawiono w tabeli 9 [21].

Tabela 9. Zestawienie warunków procesu utleniania i uzyskanych struktur warstw tlenkowych [21]

Materiał	Środowisko	Parametry procesu	Struktura
Ti	1N-14N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1N H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0-100 V	<50V mikrokrystaliczny wykazujące symetrię anatazu >50V anataz
			<50 V anataz >50 V anataz + rutil
Ti6Al4V	0,1N-3,6N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +1% H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	1,55-125 mA/cm <sup>2</sup>	<45 V amorficzna >50 V anataz + rutil 140 V rutil
Ti	0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,5-9 V	<6 V amorficzna >6 V anataz
Ti	0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,5 V 303-353 K	303 K amorficzna 333 K anataz 353 K anataz + rutil
Ti Ti6Al4V	kwas chromowy kwas chromowy + HF	5 V, 10 V	amorficzna rutil
TiO <sub>2</sub> ,7Al <sub>10</sub> ,7Mn	1,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3 V, 5V	amorficzna + nanokrystaliczna (rutil + brukit)
Ti6Al4V	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30g/dm <sup>3</sup>	70 V, 90 V	amorficzna + nanokrystaliczna (brukit + anataz)
Ti Ti6Al4V	0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5 mA/cm <sup>2</sup> 7,5-100 V 10 mA/cm <sup>2</sup> 50-100 V	amorficzna + anataz
Ti	0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5 mA/cm <sup>2</sup> 5 V, 10 V, 20 V	amorficzna
Ti	roztwory wodnoorganiczne H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		amorficzna
Ti	95% CH <sub>3</sub> COOH+ 5% HClO <sub>4</sub>	45 V	rutil
Ti6Al4V	alkoholowy roztwór NaNO <sub>3</sub>	5-20 mA/cm <sup>2</sup>	amorficzna
Ti	0,1M CH <sub>3</sub> COOH	100-380 V	grubość warstwy <600nm-amorficzna >600nm-anataz + rutil
Ti	$\beta$ glicerofosfat + octan wapnia	350 V	amorficzna + anataz + rutil
Ti Ti6Al4V	$\beta$ glicerofosfat + octan wapnia	400 V	anataz + rutil

Analiza powyższego materiału literaturowego wskazuje na różnorodność typów warstw/powłok oraz technik ich nanoszenia na biomateriały metalowe stosowane w leczeniu chirurgicznym dysfunkcji układu kostno-mięśniowego. Jednak, jak podaje Marciniak [1], ze względu na nie w pełni udokumentowane i zakończone badania biotolerancji stopów tytanowych, ciągle jeszcze obróbka uszlachetniająca przez dyfuzyjne utlenianie jest korzystniejsza dla jakości finalnej implantów ze stopów tytanowych. Proces utleniania umożliwia wytwarzanie warstwy powierzchniowej na

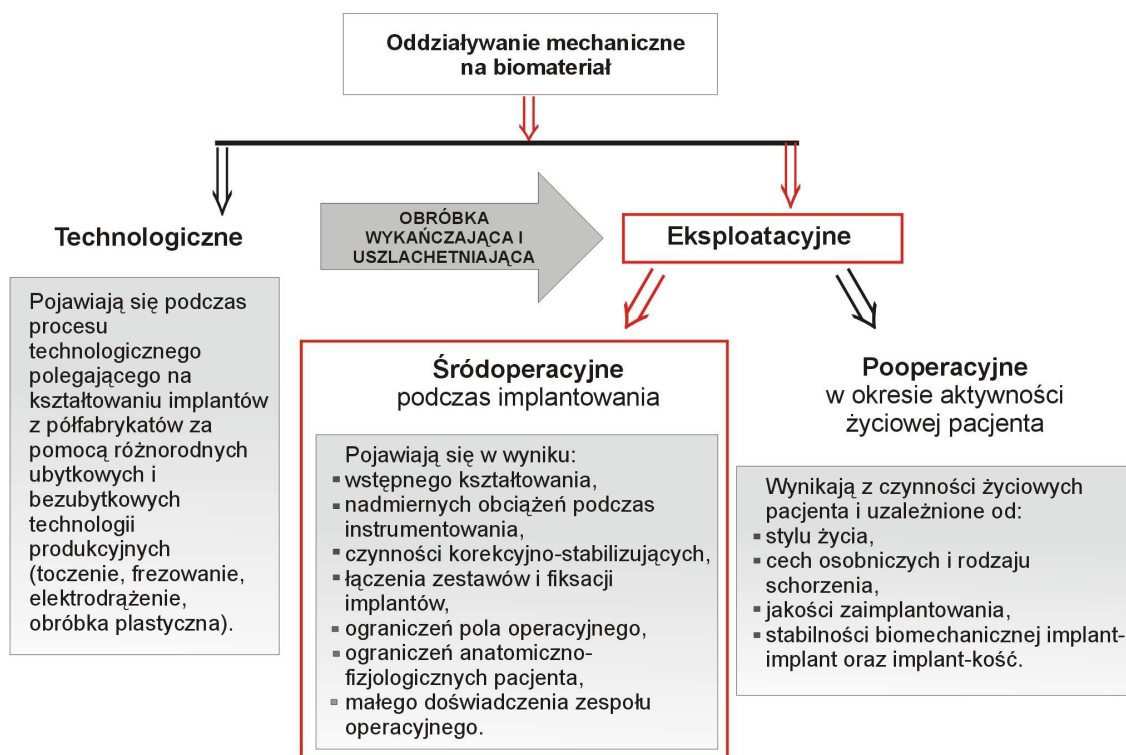
osnowie podłoża, a nie osadzonej na podłożu. Mimo, że już w latach dziewięćdziesiątych wskazywano na powiązanie tytanowej warstwy tlenkowej z poprawą korozyjności i biotolerancji na tytanie i jego stopach, dopiero niedawno badacze zajęli się bliżej tymi zagadnieniami [48].

Jak podano w [21] najlepsze właściwości ochronne (najniższe wartości prądu anodowego w zakresie potencjałów 200÷300 mV tytanu w organizmie) spośród warstw powierzchniowych, wykazują warstwy tlenkowe wytworzone w procesie utleniania anodowego. Anodowanie pozwala na zmianę właściwości powierzchni w szerokim zakresie (skład chemiczny, grubość, mikrostruktura, morfologia). Ponadto metoda ta umożliwia wytworzenie warstw o grubości powyżej 1  $\mu\text{m}$  na implantach o skomplikowanych kształtach. Anodowanie przeprowadza się w celu podwyższenia biogodności, ale czynione są też próby zastosowania anodowanych powierzchni tytanu i jego stopów jako nośników antybiotyków [21].

### 1.3. Wpływ gięcia na stan warstwy wierzchniej

#### 1.3.1. Rodzaje i cel ingerencji mechanicznej

Według autora niniejszej pracy, tlenkowa warstwa wierzchnia tytanu i jego stopów ulega uszkodzeniu w wyniku technologicznego kształtowania implantów oraz śródoperacyjnej (wszczepianie) i pooperacyjnej (użytkowanie) eksploatacji (rys. 15). Szczególne warunki sprzyjające utracie pasywności warstwy wierzchniej implantów tytanowych występują w trakcie śródoperacyjnej i pooperacyjnej eksploatacji. Stąd konieczność poznania rodzajów uszkodzeń, wpływu oddziaływań mechanicznych na stan warstwy anodowej tytanu i jego stopów, a co za tym idzie na biotolerancję, odporność korozyjną i bezpieczeństwo chorego.



Rys. 15. Oddziaływanie mechaniczne na biomateriał [oprac. wł.]

Naruszenie warstwy ochronnej implantów w czasie funkcjonowania w organizmie ludzkim, często w wyniku odkształceń o charakterze zmęczeniowym, pojawia się podczas zwykłych czynności życiowych i jest nieuniknione, a człowiek ma na nie ograniczony wpływ (np. przez zmianę stylu życia). Śródoperacyjne uszkodzenia powierzchni powstają podczas celowego i przemyślanego działania lekarza, który znając konsekwencje i niebezpieczeństwa z tym związane może w sposób świadomy i kontrolowany je minimalizować, decydując tym samym o zdrowiu pacjenta.

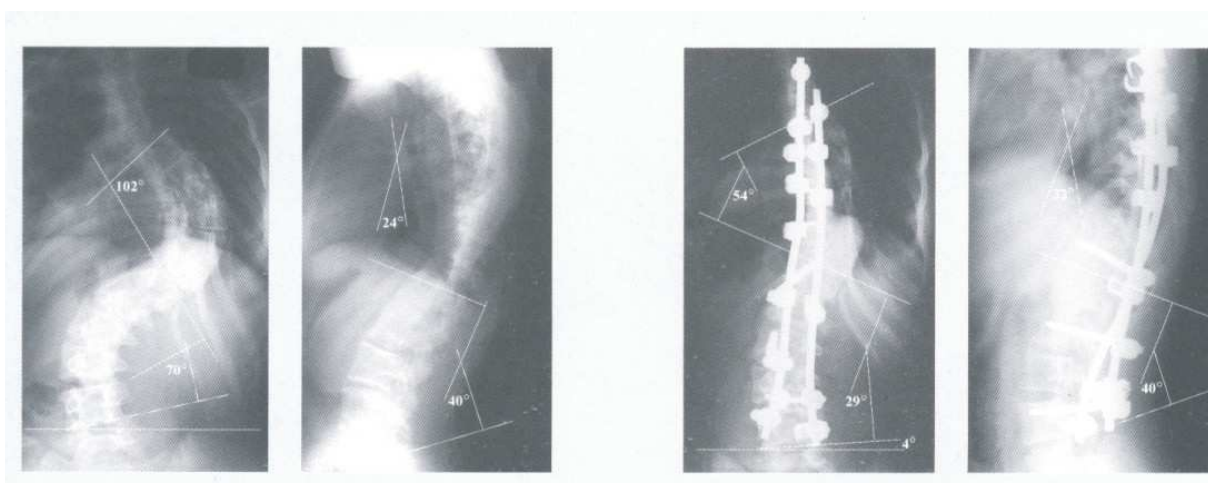
Uszkodzenie warstwy anodowej podczas operacji może wynikać ze wstępnego kształtowania (gięcie, zarysowanie ostrymi narzędziami, miejscowy zgniot), nadmiernych obciążeń mechanicznych podczas



instrumentowania, czynności korekcyjno-stabilizujących (kompresja, dystrakcja, rotacja), fiksacji oraz łączenia zestawów implantów [5].

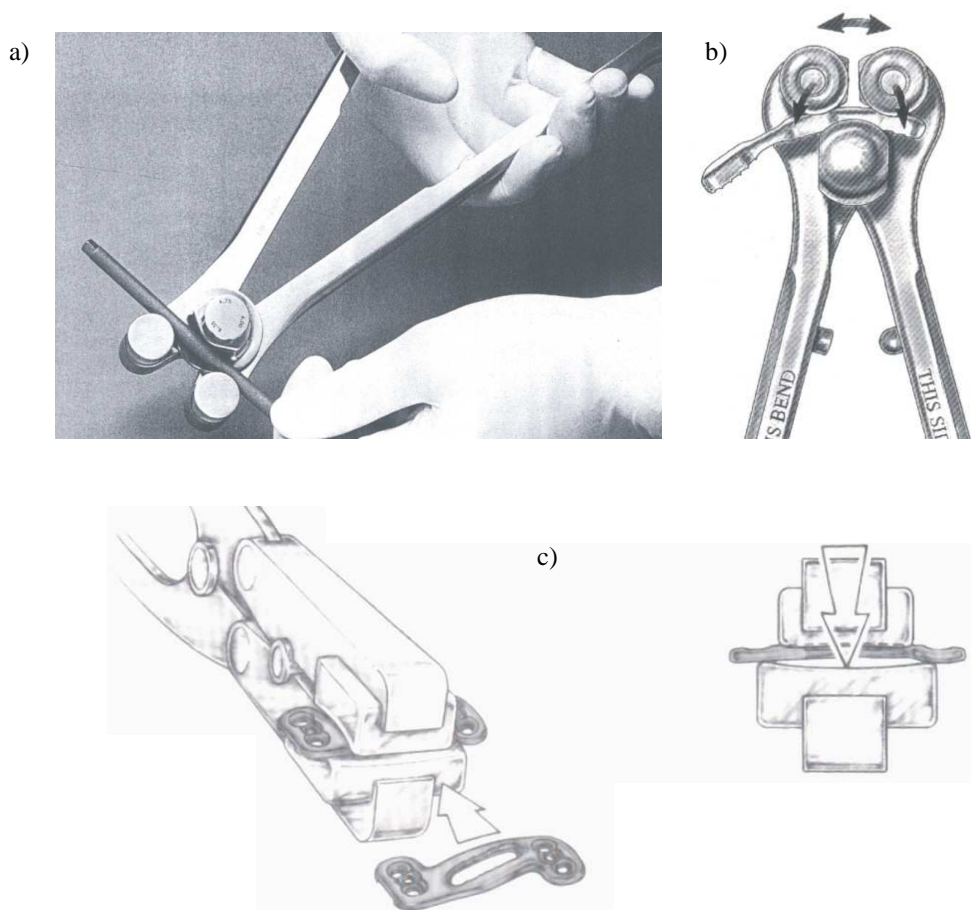
Dopasowywanie mechaniczne wynika głównie z ograniczeń pola operacyjnego, rozległości schorzenia oraz cech anatomicznych pacjenta. Złożoność anatomiczna uzależniona od wieku, płci, trybu życia, rodzaju i rozległości schorzenia oraz brak regularności i powtarzalności budowy poszczególnych struktur kostno-mięśniowo-więzadłowych oraz nerwowych powodują, że współczesna technika nie jest w stanie dać wszczepu „na wymiar” (Custom Design). Dochodzi do tego ograniczona dostępność do nowoczesnych, ale kosztownych technik diagnozowania (MRI, KT), które umożliwiają dokładne zdiagnozowanie rodzaju i rozległości uszkodzeń oraz ułatwiają dobór odpowiednich implantów z typoszeregu wymiarowego, najbardziej geometrycznie i wymiarowo zbliżonych do anatomii danego pacjenta. Są to jednak elementy zbliżone, a nie takie same. W przypadku niektórych schorzeń, np. patologicznych skrzywień kręgosłupa odkształcenia warunkują proces leczenia przez umożliwienie trójpłaszczyznowej korekcji i stabilizacji. Według [92] modelowanie implantów stosowanych w złamaniach poprzecznych daje możliwość sterowania wzrostem kostnym w wyniku optymalizacji wzajemnego kontaktu odłamów kostnych. Stąd częsta konieczność kształtowania wyrobów medycznych do zastosowań ortopedycznych i neurochirurgicznych.

Najczęściej spotykanym oddziaływaniem mechanicznym w technice wszczepiania, często też zalecanym przez producentów implantów w procedurach operacyjnych, jest gięcie. Oprócz gięcia jednokrotnego, spotykane jest czasami gięcie wielokrotne (przebiegię). Przykład choroby deformacyjnej kręgosłupa wspomaganą doginanymi implantami jest przedstawiony na rys. 16, gdzie RTG przedstawia stabilizator prętowy z krzywiznami gięcia w dwóch płaszczyznach: bocznej oraz czołowej.



Rys. 16. Przykłady RTG pacjenta z rozległą i głęboką deformacją kręgosłupa piersiowo-lędźwiowego, zoperowanego z dostępu operacyjnego tylnego przy zastosowaniu stabilizatora hakowo-śrubowego, opartego na dwóch elementach nośnym w postaci prętów kręgosłupowych [93]

W wielu prospektach reklamowych firm pojawiają się wytyczne dotyczące techniki gięcia elementów nośnych oraz instrumentarium do tego celu przeznaczonych (rys. 17), brakuje jednak danych o bezpiecznym zakresie ich użytkowania. Większość narzędzi chirurgicznych do kształtowania/gięcia implantów kręgosłupowych ma podobną budowę, opartą na trzech punktach podparcia. Element umieszcza się pomiędzy trzy rolki lub inne trzy punkty podparcia, a następnie korzystając z siły działającej na długim ramieniu nadaje się elementom odpowiednią krzywiznę.



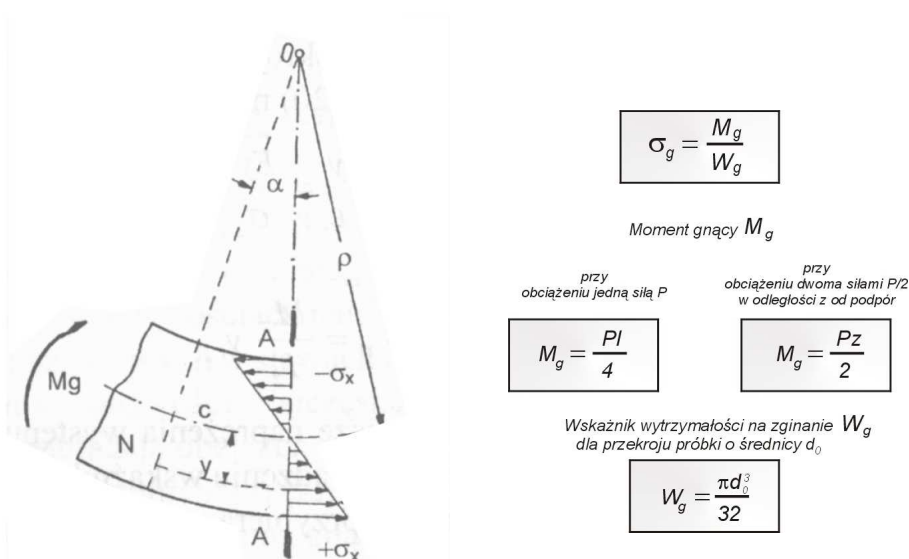
*Rys. 17. Fragmenty procedur operacyjnych dotyczących sposobu doginania stabilizatorów: a) - prętowych [94]; b) i c) – płytkowych [95] i [96].*

Najpowszechniej kształtowanymi przez gięcie implantami są stabilizatory prętowe, które wykorzystuje się w stabilizacjach krótko- oraz długoodcinkowych i wieloelementowych. Implanty płytkowe stosowane w stabilizacjach krótkoodcinkowych gięte są znacznie rzadziej, ponieważ ich wstępne ukształtowanie w procesie technologicznym często okazuje się być wystarczające.

### 1.3.2. Zmiany właściwości warstwy wierzchniej wywołane gięciem

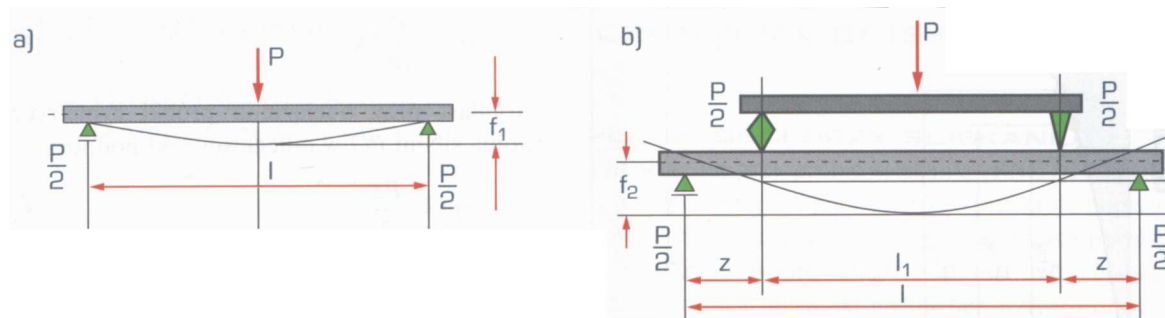
#### Aspekt mechaniczny

Śródoperacyjne odkształcenie plastyczne podczas gięcia prętów wytwarza zmienny na przekroju stan naprężeń i odpowiedni stan odkształceń. Istotą zginania jest powstawanie naprężeń ściskających od strony działającej siły i rozciągających po przeciwnej stronie, które zazwyczaj oznaczane są znakami: „-” „ściskające” i „+” „rozciągające”. Maksymalne wartości naprężeń i odkształceń występują we włóknach skrajnych (czyli w warstwie anodowej) położonych najdalej od osi obojętnej, która w przypadku czystego zginania pokrywa się z osią pręta (rys. 18) [8]. Wartości naprężenia  $\sigma_g$  dla próbek o przekroju symetrycznym wyznacza się ilorazem momentu gnącego  $M_g$  i wskaźnika przekroju przy zginaniu  $W_g$ .



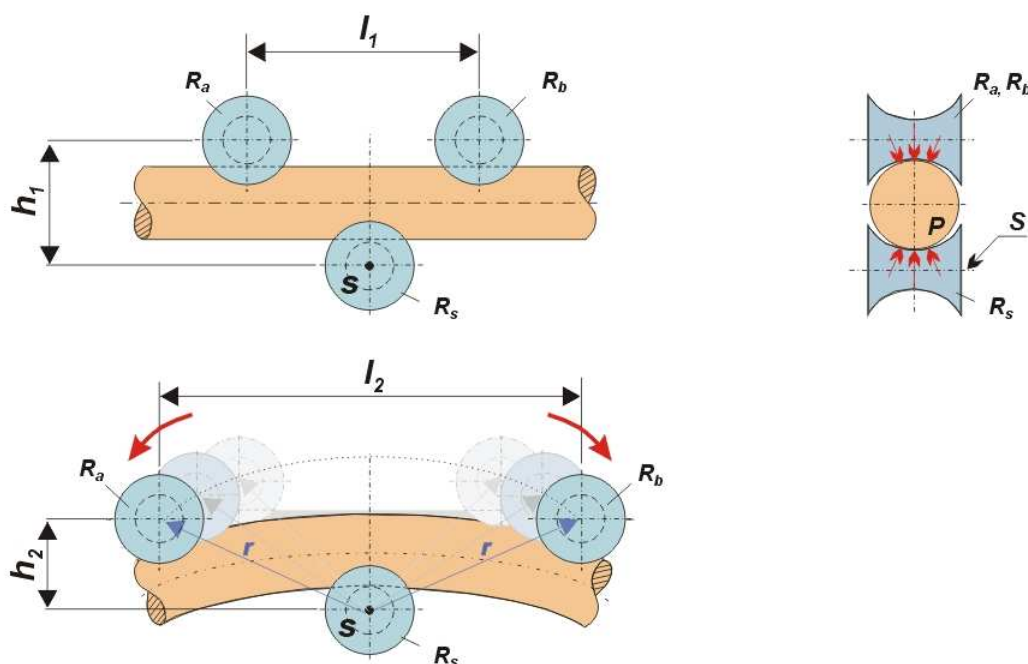
Rys. 18. Obciążenie belki czystym zginaniem wraz z rozkładem naprężeń i wzory do obliczeń wytrzymałościowych [8]

W mechanice klasycznej parametry wytrzymałościowe materiału są ustalane w trój- lub czteropunktowej statycznej próbie zginania według ustaleń normatywnych zawartych w PN-EN ISO 7438 (rys. 19). W trakcie próby rejestrowana jest siła zginająca  $P$  w funkcji strzałki ugięcia  $f$  [12].



Rys. 19. Statyczne próby zginania w układzie: a) trójpunktowym, b) czteropunktowym [12]

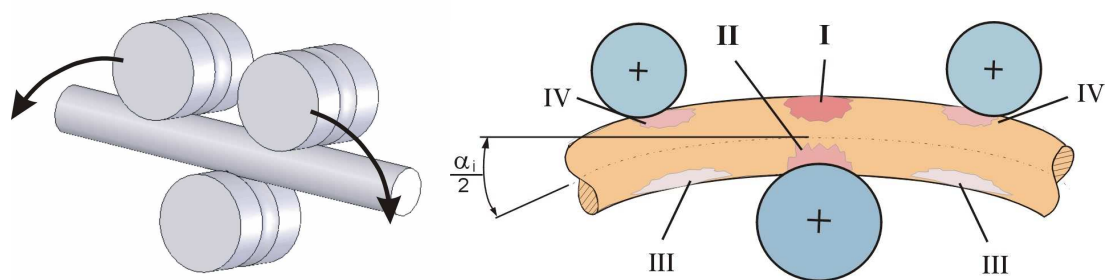
Proces gięcia implantowych elementów prętowych odbiega od wzorców przedstawianych w mechanice klasycznej ze względu na „wędrującą” siłę wywołującą odkształcenia – rys. 20. Również charakterystyczny-wielopunktowy jest obszar styku pomiędzy elementem giętym; prętem ( $P$ ) a elementem zginającym; rolkami ( $R_a$ ,  $R_b$  i  $R_s$ ) przemieszczającymi się wzdłuż łuku. Podczas odkształcenia za pomocą narzędzia zmieniają się wielkości  $l$  i  $h$ . Po zgięciu odległość  $l$  pomiędzy ruchomymi rolkami  $R_a$  i  $R_b$  zwiększa się ( $l_2 > l_1$ ), natomiast odległość pomiędzy rolką ruchomą  $R_a/R_b$  a rolką pełniącą funkcję stałej podpory w środku pręta  $R_s$  maleje ( $h_2 < h_1$ ).



Rys. 20. Proces gięcia za pomocą narzędzia chirurgicznego wraz z zaznaczonym wielopunktowym stykiem narzędzie/pręt;  $S$ -stały punkt obrotu,  $R_s$  – rolka stała,  $R_a$  i  $R_b$  – rolki ruchome,  $h_i$ - odległość pomiędzy rolką stałą a ruchomą,  $l_i$ -odległość pomiędzy rolkami ruchomymi [oprac. wł.]

Analizując proces gięcia pręta za pomocą narzędzia chirurgicznego można wyodrębnić cztery różnorodne strefy odkształceń mechanicznych (rys. 21), w których materiał z warstwą posiada odmienne właściwości mechaniczne, fizykochemiczne oraz strukturalne [97, 98]: I strefa – maksymalnego rozciągania, II strefa –maksymalnego ściskania i zgniotu, III strefa – ściskania oraz IV strefa – rozciągania i zgniotu.

Najbardziej zagrożoną utratą ciągłości warstwy anodowej jest strefa I, gdzie panują maksymalne naprężenia rozciągające. Duże zmiany właściwości nastąpiły również w strefie II, gdzie oprócz działania maksymalnych naprężeń ściskających, wystąpił także zgniot od narzędzia.



Rys. 21. Strefy zmian powierzchniowych wynikających z przedoperacyjnego dopasowywania pręta w procesie gięcia:  
 I – rozciągania, II – ściskania i zgniotu, III – ściskania, IV – rozciągania i zgniotu [97, 98]

Plastyczne odkształcenie powoduje zmianę własności mechanicznych, której wyrazem jest między innymi zmiana twardości [44]. Każdemu odkształceniu plastycznemu towarzyszy umocnienie materiału, zależne od szybkości odkształcenia (wprost proporcjonalnie) oraz temperatury (odwrotnie proporcjonalnie). Zjawisko umocnienia objaśnia się tym, że odkształcenie plastyczne ulega w miarę postępu procesu coraz silniejszemu blokowaniu i dla jego kontynuacji należy przykładąć coraz większe siły w celu pokonania przeszkód, na jakie natrafiają dyslokacje. Zahamowanie ruchu dyslokacji na wskutek wzrostu ich gęstości podczas odkształcenia plastycznego wpływa głównie na umocnienie [43]. Poziom umocnienia w mechanice ocenia się za pomocą twardości/mikrotwardości materiału. Najbardziej rozpowszechniony jest pomiar metodą Vickersa wg PN-EN ISO 6507-1:1999. Odginanie odkształconych wcześniej prętów jest szczególnie niebezpieczne. Gdy umocniony w czasie ściskania obszar warstwy wierzchniej poddany zostaje działaniom naprężeń rozciągających, pojawiają się sprzyjające warunki do wystąpienia mikropęknięć. Lokalny stan umocnienia, jakość metalurgiczna i stan powierzchni decydują o dynamice korozji i jej rozmiarach [1].

Według [44] gięcie powoduje również utratę dokładności geometrycznej, a także gładkości powierzchni elementu, co zalicza się do ujemnych skutków tego rodzaju oddziaływań. Chropowatość powierzchni jest głównym czynnikiem wpływającym na różne mechanizmy korozji, decydującym o ich inicjacji oraz przebiegu. Wygładzanie powierzchni poprzez zmniejszenie wysokości i ilości nierówności, usunięcie uszkodzeń powierzchniowych (rys, mikropęknięć oraz zadziorów będących ogniskami korozji) zmniejsza czynną powierzchnię korodującą, zwiększając tym samym odporność na korozję. Odporność korozyjna z kolei [6] decyduje o podatności implantu na oddziaływanie środowiska płynów i tkanek, a co za tym idzie o biotolerancji. Według [37], im mniejsze ubytki korozyjne oraz wyższy potencjał anodowy, tym większa biotolerancja metalu lub stopu w organizmie. Jakość powierzchni zależy nie tylko od samej chropowatości, ale także od kształtu i rozmieszczenia nierówności [44]. Dla tytanowych elementów implantowych przyjmuje się, że finalna wymagana chropowatość powierzchni nie może przekraczać  $Ra \leq 0,16 \mu\text{m}$  [99].

Chropowatość powierzchni obok ośrodka korozyjnego wywiera najsilniejszy wpływ na eksploatacyjne własności wytrzymałościowe [43, 100-102]. Przykładowo, zwiększenie parametru  $Ra$

powierzchni trących w stanie początkowym od wartości 0,02 do 0,08  $\mu\text{m}$  powoduje niemal dwukrotne zwiększenie współczynnika tarcia [100]. Analogiczne wyniki przedstawiono w [43], gdzie zmniejszenie parametru  $Ra$  z wartości 1,25  $\mu\text{m}$  do 0,16  $\mu\text{m}$  spowodowało zwiększenie odporności na obciążenia dynamiczne o 130 % w temperaturze +20 °C, a przez zmniejszenie chropowatości powierzchni (np.  $Ra$  z 2,5 do 0,16  $\mu\text{m}$ ) można uzyskać poprawę wytrzymałości zmęczeniowej o 25÷100%. Im bardziej gładka powierzchnia, tym na niej mniej karbów i mikrokarbów i tym gorsze warunki do inicjacji mikropęknięć zmęczeniowych. Ważny jest także promień zaokrąglenia wgłębień nierówności: większy promień – większa wytrzymałość zmęczeniowa [43].

### Aspekt strukturalny

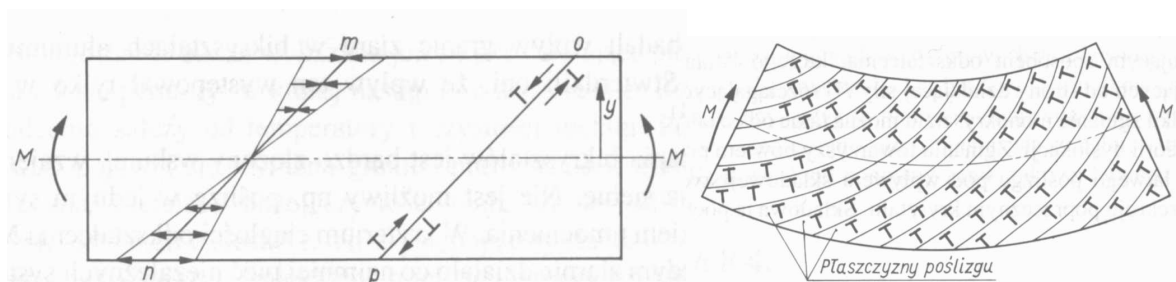
Badania w skali atomowej wykazały, że odkształcenie plastyczne w warstwie wierzchniej może zachodzić przez poślizgi (przesunięcia cienkich warstw ziarn względem siebie w określonym kierunku i płaszczyznach krystalograficznych o najgęstszym upakowaniu atomów-pasma poślizgu) i bliźniakowanie (symetryczne przesunięcie jednej części ziarna) [43, 103].

Zginanie jest zazwyczaj interpretowane na podstawie teorii dyslokacji. Odkształceniu towarzyszy poślizg dyslokacji pod wpływem składowej stycznej naprężenia pochodzącej od momentu zginającego  $M$ , działającego w przekroju poprzecznym [103].

$$\sigma = My / I,$$

gdzie:  $y$  – odległość od osi obojętnej,  $I$  – moment bezwładności przekroju.

Naprężenia zwiększają się proporcjonalnie do odległości  $y$ , są równe zero w osi pręta i maksymalne na powierzchni. W strefie, gdzie naprężenia przekroczyły wartość krytyczną zachodzi ruch dyslokacji w taki sposób, że dyslokacje krawędziowe jednego znaku są spychane ku osi obojętnej, a przeciwnego - kierują się ku powierzchni. Linie  $mn$  i  $op$  na rys. 8 są śladami efektywnych płaszczyzn poślizgu, po których przemieszczają się dyslokacje. Skutkiem tego jest nagromadzenie się na płaszczyznach poślizgu dyslokacji tego samego znaku, których ekstrapłaszczyzny kompensują krzywiznę pręta i są skierowane ku wypukłości – rys. 22 [103].



Rys. 22. Zjawiska zachodzące podczas gięcia: a) rozkład naprężeń w płaszczyźnie poślizgu  $m-n$  z kierunkiem ruchu dyslokacji krawędziowych wzdłuż  $o-p$  wg Reed-Hilla, b) jednoimienne dyslokacje krawędziowe kompensujące krzywiznę gięcia [103]

Wg Cottella istnieje zależność pomiędzy krzywizną gięcia  $r$ , gęstością dyslokacji  $g$  i wektorem dyslokacji Burgersa  $b$ : ze zmniejszaniem się promienia krzywizny próbki coraz więcej dyslokacji gromadzi się na płaszczyznach poślizgu i tym silniej się one wyginają [103].

$$r = 1/\rho b$$

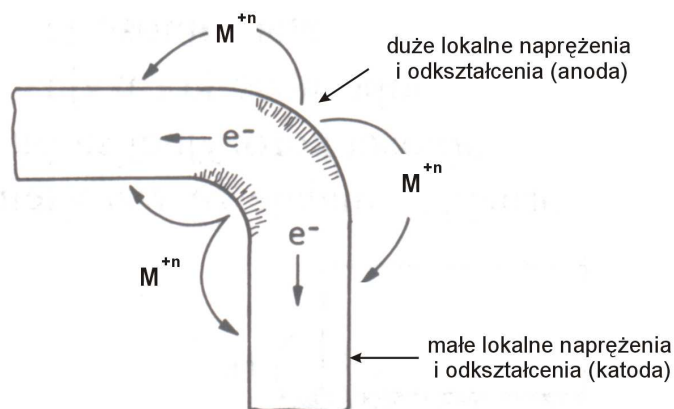
Potwierdza to znaczny przyrost długości po stronie rozciąganej i jej skrócenie po stronie ściskanej [103]. Jest to istotna informacja sugerująca konstruowanie narzędzi - giętarek o możliwie dużym rozstawie elementów wywołujących gięcie.

W wyniku obciążeń cyklicznych powstają kolejno: plastyczne przesunięcia w poszczególnych ziarnach, pasma poślizgu, podział ziarn na bloki, submikroskopowe szczeliny. Może dojść do pęknięcia materiału. Proces pęknięcia skupia się w miejscu, w którym powstaje silna koncentracja naprężeń [43].

### Aspekt elektrochemiczny

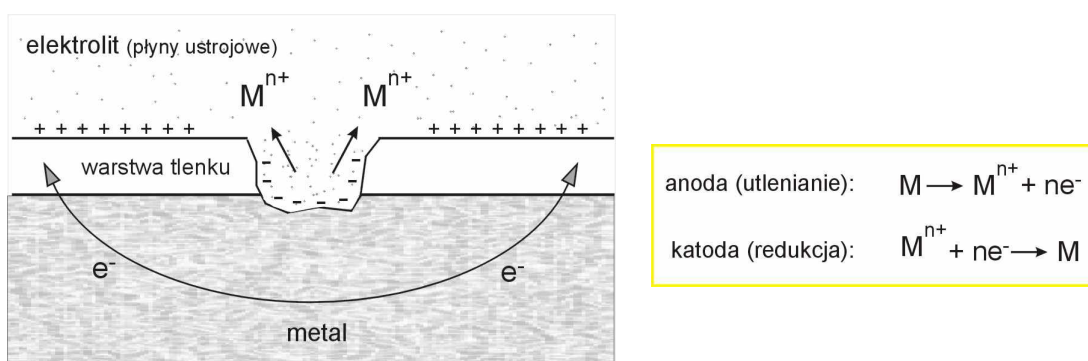
Zmiany własności mechanicznych oraz strukturalnych w odkształconym plastycznie pręcie z warstwą anodową mogą wywierać wpływ na zachowanie ochronne warstwy po wprowadzeniu do elektrolitu, jakim jest środowisko płynów ustrojowych. Aktywowane mechanicznie powierzchnie implantu z nieciągłą lub o zmienionych właściwościach warstwą pasywną, umieszczonego dodatkowo w agresywnym środowisku tkankowym i poddawanego obciążeniom działającym na implant po wszczepieniu, a wynikających z pooperacyjnej aktywności, stwarzają szczególnie podatny grunt do inicjacji i rozwoju zjawisk korozyjnych [104].

W wyniku gięcia stopu tytanu/tytanu pokrytego warstwą tlenkową, między odkształconą i nieodkształconą powierzchnią powstaje różnica potencjałów prowadząca do występowania korozyjnych ogniw naprężeniowych (rys. 23). Obszary o większych naprężeniach lub odkształceniach spełniają w ogniwie korozyjnym rolę anody, natomiast obszary mniej naprężone lub odkształcone – rolę katody [13].



Rys. 23. Elektrochemiczne ogniwo korozyjne powstałe w wyniku różnych napięć i odkształceń w pręcie [13]

Podobny mechanizm obserwuje się w wyniku częściowej depasywacji warstewki ochronnej. Lokalne uszkodzenia powierzchni decydują o zapoczątkowaniu stanu aktywno-pasywnego, wyrażającego się obecnością dużych obszarów pasywnych i wąskich miejsc aktywnych [1]. Również w tym przypadku w wyniku procesów elektrochemicznych powstają miejscowe ogniwa korozyjne z reakcjami utleniania i redukcji (rys. 24), co w obecności płynów ustrojowych może powodować roztwarzanie metalu i przechodzenia jego cząstek do otaczających tkanek.



Rys. 24. Elektrochemiczne ogniwo korozyjne powstałe w wyniku przerwania ciągłości warstwy pasywnej oraz reakcje zachodzące na elektrodach [105]

Utlenianie zachodzi w obszarach o niższym potencjale (na anodzie) i związane jest z przepływem kationów materiału z elektrody do elektrolitu. W obszarach katodowych o wyższym potencjale występuje reakcja związana z redukcją jonów wodorowych, wody lub kationów elektrolitu. Siłą napędową działania ogniwa korozyjnego jest SEM (siła elektromotoryczna) będąca różnicą potencjałów anody i katody [106, 107].

Próbka biomateriału pokrytego warstwą anodową po umieszczeniu w organizmie narażona jest na działanie złożonego stanu obciążeń, często o charakterze cyklicznym wynikającego z funkcji życiowych człowieka oraz na działanie środowiska płynów tkankowych, co może spowodować spadek własności wytrzymałościowych oraz ochronnych związanych z odpornością korozyjną i biotolerancją. W pracy zajęto się analizą wpływu uszkodzeń śródoperacyjnych na zachowanie ochronne warstwy anodowej po umieszczeniu w elektrolicie (badania *in vitro*). Zmiany własności elektrochemicznych anodowanych elementów prętowych wywołane gięciem, w połączeniu ze zmianami stanu odkształceń i naprężeń oraz strukturalnymi, decydują o odporności korozyjnej i biotolerancji w czasie użytkowania, czyli o najważniejszym kryterium jakości biomateriału i bezpieczeństwie funkcjonowania w organizmie ludzkim. W celu określenia zachowania *in vitro* warstw na materiałach implantowych prowadzone są badania elektrochemiczne w roztworach elektrolitów: Hanks'a [80, 108], Tyrode'a [109], Ringera [97, 110] lub w sztucznym płynie fizjologicznym SBF (*Simulated Body Fluid*) symulującym środowisko tkankowe [48, 85]. Własności ochronne oceniane są na podstawie pomiarów potencjałów korozyjnych  $E_{kor}$ , krzywych polaryzacyjnych i impedancyjnych oraz



wykresów Mott-Schottky. W pracach [30, 111] autorzy podkreślają przydatność pomiarów elektrochemicznych do charakteryzowania tworzenia się i rozprzestrzeniania pęknięć na pasywujących się metalach w roztworach solnych podczas cyklicznej deformacji.

Pozostają otwarte pytania: czy elastyczność ochronnej warstwy pasywnej pozwoli na zachowanie jej ciągłości, czy też ulegnie ona przerwaniu? Czy wielkość i rodzaj uszkodzeń wywołanych gięciem pozwoli na zrekonstruowanie warstwy, czy też dojdzie do wystąpienia niebezpiecznych procesów korozyjnych?

## 1.4. Zagrożenia eksploatacyjne wynikające z odkształcenia warstwy wierzchniej

### 1.4.1. Zmiany własności eksploatacyjnych

W literaturze zaznacza się tendencja oceny własności ochronnych warstwy przy przyjęciu warunków uproszczonych: w stanie nienaruszonym warstwy i bez obciążeń zewnętrznych. Niewielu autorów podejmuje analizę własności ochronnych warstwy wierzchniej na jednym elemencie implantowym po oddziaływaniu mechanicznym i po umieszczeniu w środowisku biologicznym. Mechaniczne odkształcenie stopów implantowych wywołuje zmiany w ich elektrochemicznym zachowaniu przejawiające się zróżnicowaną podatnością tych materiałów na korozję lokalną, interpretowaną głównie w testach *in vitro*. Zmiany te są zależne od poziomu odkształceń oraz od ich rodzaju. Badania na stalach austenitycznych wykazały, że naprężenia ściskające zmniejszają podatność, podczas gdy naprężenia rozciągające zwiększają podatność do pękania naprężeniowego i korozji wżerowej [112-115].

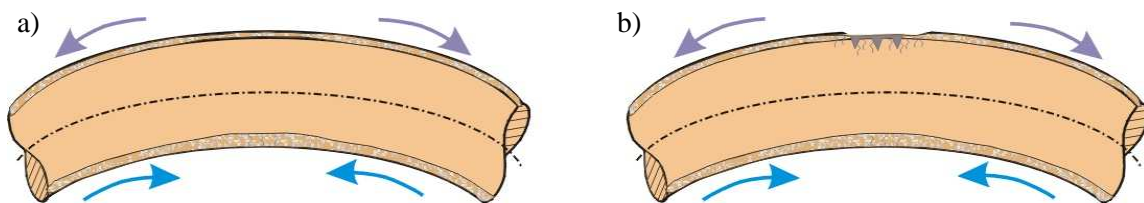
Skład chemiczny warstw pasywnych na stalach typu 302 i 316 zależy od rodzaju (ściskanie i rozciąganie) i poziomu naprężeń [114]. Korzystny wpływ naprężenia ściskającego, przypisywany jest spadkowi grubości warstwy i wzrostowi wydzieleń chromu. W obszarze naprężeń rozciągających powierzchnia była wzbogacona w tlen i grubsza od naturalnej warstwy tlenkowej.

Okazuje się również, że nawet niski poziom naprężeń (poniżej granicy plastyczności) może doprowadzić, w pewnych elektrochemicznych warunkach, do obniżenia zdolności pasywnych warstwy na stali 316 do ochrony podłoża przed korozją lokalną [115]. Wyniki interpretowane na podstawie wykresów Mott-Schottky wskazywały na różnice we właściwościach półprzewodnikowych warstw w obecności naprężeń ściskających oraz rozciągających. Warstwy pasywne uformowane w polu naprężeń rozciągających charakteryzowały się większą koncentracją wakansów w tych obszarach.

Wyniki prac prowadzonych przez Marciniaka i Jakubowicza na stalach implantowych [1] dowodzą, że ochronne własności warstwy wierzchniej są zależne od stopnia jej mechanicznego uszkodzenia, najczęściej podczas zabiegu operacyjnego. Zaobserwowano, że proces niszczenia korozyjnego implantów stalowych miał ścisły związek ze stanem naprężeń i odkształceń. Inicjacja korozji powierzchni rozpoczynała się w miejscach spiętrzenia naprężeń, większą łatwością roztwarzania zaznaczała się na powierzchniach przeginanych.

W wyniku śródoperacyjnego gięcia implantów prętowych z tytanu włókna zewnętrzne z warstwą anodową ulegają maksymalnym odkształceniom. W strefie oddziaływania maksymalnych naprężeń rozciągających można przyjąć dwa warianty stanu warstwy:

- odkształca się plastycznie i zachowuje ciągliwość (rys. 25a);
- ulega przerwaniu, pojawiają się mikropełnięcia sięgające podłoża i odsłania się powierzchnia metalowa (rys. 25b).



Rys. 25. Stan warstwy anodowej na stopie tytanu pod wpływem naprężeń rozciągających: a) odkształcona z zachowaniem ciągłości, b) z miejscową utratą ciągłości [oprac. wł.]

W pierwszym przypadku dochodzi do wystąpienia wysokiego poziomu naprężeń w warstwie i zmiany jej przewodności (zmiana liczby nośników ładunku). Pojawiają się ogniska korozyjne, które przy odpowiednich warunkach elektrochemicznych mogą doprowadzić do wystąpienia korozji lokalnej. Pod wpływem absorpcji wodoru do warstwy mogą pojawić się naprężenia ściskające. W drugim przypadku, przy przerwaniu ciągłości warstwy następuje relaksacja naprężeń. Poza zmianą własności mechanicznych i elektrochemicznych warstwy na biomateriale, ułatwiona jest inicjacja procesów korozyjnych związanych z katodowym wydzielaniem wodoru.

Według [30] podczas występowania naprężeń, pęknięcie warstwy pasywnej jest wysoce prawdopodobne, pomimo braku uszkodzeń w próbce/materialu. Na proces pęknięcia tlenku wpływa:

- struktura i własności warstwy tlenkowej, metalowego podłoża oraz strefy kontaktu tlenek-podłoże,
- moduł sprężystości podłoża i tlenku,
- twardość i grubość warstwy,
- adhezja połączenia tlenku z podłożem.

Autorzy w [61] zwracają szczególną uwagę na zagrożenia związane z niedopasowaniem sieci krystalicznej pomiędzy stopem a tlenkiem oraz na defekty budowy wewnętrznej warstwy tlenkowej. Naprężenia konieczne do pęknięcia tlenków na pasywowanym w kwasie azotowym stopie Ti6Al4V wyniosły 1,97 GPa i były niższe od twardości stopu. To wskazuje, że pęknięcie tlenku na Ti6Al4V poprzedza plastyczne odkształcenia podłoża [61].

Jak podaje [19] obecność cienkiej warstwy o znacznie różniących się właściwościach mechanicznych od właściwości podłoża wpływa na przebieg procesu odkształcania materiału, zmieniając jego właściwości makroskopowe. Ze względu na dużą wartość modułu Younga i bardzo małą podatność na odkształcenia plastyczne, w warunkach działania obciążeń wywołujących naprężenia rozciągające w warstwie pojawiają się mikropęknięcia. Powodują one koncentrację naprężeń, będącą przyczyną lokalnego odkształcenia plastycznego materiału podłoża, które rozpoczyna się przy makroskopowej wartości naprężenia rozciągającego mniejszej od jego granicy plastyczności. Odkształcenie podłoża stanowi dodatkowy czynnik obniżający trwałość warstwy ze

względu na odwarstwienie od podłoża i łuszczenie się. Może to powodować pogorszenie wytrzymałości zmęczeniowej, zwłaszcza w obecności naprężeń rozciągających [19].

W pracy [109] oceniano odporność korozyjną oraz podatność do odkształceń plastycznych warstw pasywnych na powierzchni stopu Ti6Al4V ELI z zastosowaniem elektrochemicznej metody potencjodynamicznej. Badania przeprowadzono w roztworze fizjologicznym Tyrode'a na próbkach poddanych polerowaniu elektrochemicznemu i utlenianiu anodowemu, a następnie zginanych o kąty: 10°, 45° i 90°. Według autorów wyniki badań odporności korozyjnej próbek zgiętych wykazały podatność do odkształceń warstwy pasywnej; chociaż próbki odkształcone nawet pod kątem 90° charakteryzowały się wyższym potencjałem przebicia od próbek tylko polerowanych.

Z powyższej analizy literaturowej wynika, że podstawowymi zagrożeniami eksploatacyjnymi po wprowadzeniu odkształconego biomateriału do środowiska biologicznego jest spadek własności ochronnych warstwy wierzchniej. Największe niebezpieczeństwo utraty tych własności przez odkształcony implant z warstwą pasywną występuje w strefie oddziaływania maksymalnych naprężeń rozciągających.

#### **1.4.2. Korozja naprężeniowa**

Dużym niebezpieczeństwem wynikającym z odkształcenia plastycznego biomateriału po zanurzeniu w elektrolicie jest wystąpienie korozji naprężeniowej spowodowanej współdziałaniem naprężeń rozciągających (własnych lub przyłożonych) i specyficznego środowiska (płynów ustrojowych) [1, 76, 116, 117]. Destrukcyjne działanie tego typu korozji polega na trans- lub międzykrystalicznym pękaniu materiału/stopu. Przy niedostatecznej repasywacji uszkodzeń, może również dojść do wystąpienia korozji wżerowej.

Korozja naprężeniowa jest procesem niszczącym, charakteryzowanym przez parametry chemiczne, elektrochemiczne, mechaniczne i strukturalne. Według [118] występują równocześnie dwie główne reakcje: anodowe powodujące rozpuszczanie i repasywację oraz katodowe wywołujące efekt adsorbowania i absorbowania wodoru do metalicznej struktury. Wzajemna reakcja pomiędzy metalem, środowiskiem i naprężeniami własnymi lub przyłożonymi prowadzi do rozprzestrzeniania się pęknięć w okolicach zakończenia pęknięcia głównego w wyniku działania różnych rodzajów mechanizmów. Autorzy w [118] przytaczają kilka proponowanych w literaturze modeli opisujących te mechanizmy, jak: miejscowe rozpuszczanie warstwy pasywnej, wzajemne powiązania pomiędzy plastycznością i korozją, kruche pęknięcie wywołane adsorpcją wodoru. Zwracają również uwagę na oczywistą rolę odkształceń plastycznych we wszystkich tych mechanizmach.

Według [76] podstawowymi teoriami tłumaczącymi mechanizm powstawania i rozprzestrzeniania się pęknięć jest: elektrochemiczna, mechaniczno-elektrochemiczna, adsorpcyjna i wodorowa.

Mechanizm elektrochemiczny: czoło pęknięcia jest miejscem, gdzie metal znajduje się w stanie aktywnym i ulega intensywnemu anodowemu rozpuszczaniu, a propagacja pęknięć zachodzi wzdłuż aktywnych granic ziaren. Granice ziaren są miejscami anodowymi z powodu segregacji lub ubytków pierwiastków stopowych oraz zanieczyszczeń. Naprężenia utrzymują rozwarcie szczeliny, co umożliwia dostęp do wierzchołka pęknięcia. Zgrupowania dyslokacji powstające na granicy ziaren mogą być również miejscami anodowymi.

Mechanizm mechaniczno-elektrochemiczny: dyslokacje przemieszczające się pod wpływem naprężeń wzdłuż aktywnej płaszczyzny poślizgu wywołują powstanie uskoku na powierzchni. Częściowe rozpuszczanie metalu powoduje wzrost naprężeń na wierzchołku mikropęknięcia, a spasywowanie powierzchni zatrzymuje proces rozpuszczania. Wielokrotne powtarzanie tej sekwencji powoduje rozprzestrzenianie się pęknięcia.

Mechanizm adsorpcyjny: zakłada oddziaływanie między zaadsorbowanymi na wierzchołku pęknięcia jonami a atomami metalu. Jony powodują osłabienie wiązań między atomami metalu w wierzchołku pęknięcia, które może doprowadzić do rozerwania wiązań i w konsekwencji do rozwoju pęknięcia.

Mechanizm wodorowy: rozwój pęknięcia jest wynikiem oddziaływania wodoru, który absorbuje się w metalu i dyfunduje do obszaru o największym naprężeniu (wierzchołek pęknięcia).

Opisywany w [87] proces inicjacji oraz korozyjnego pęknięcia naprężeniowego stopów pasywiających się obejmuje wszystkie z wyżej opisanych teorii, które następują po sobie (rys. 26). Obniżenie pH wewnątrz szczeliny ułatwia korozję metalu/stopu z wytwarzaniem wodoru. Osłabia to więź między atomami w sieci krystalicznej, gdyż z jednej strony powstawać mogą kruche fazy wodorkowe, z drugiej w miejscach dyslokacji sieci zachodzi rekombinacja atomów wodoru do  $H_2$ . Wysokie, lokalne ciśnienie wodoru rzędu  $10^4$  atm może prowadzić do rozerwania materiału [87].



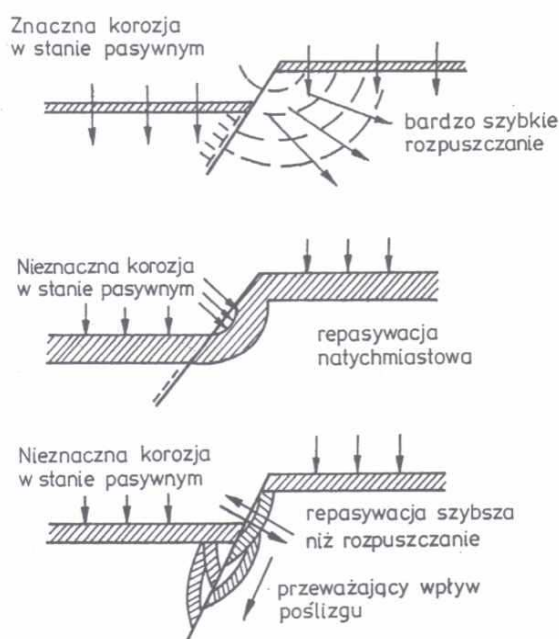
Rys. 26. Etapy inicjacji i rozwoju korozji naprężeniowej [oprac. na podst. 1, 76, 87]

Przytaczana w pracy [1] hipoteza Logana, zakłada lokalne niszczenie warstwy pasywnej przez pasma poślizgu, występujące w ziarnach korzystnie zorientowanych do kierunku działania naprężeń. Proces niszczenia stopów poprzez mechanizm korozji naprężeniowej składa się z dwóch etapów:

- inicjacji uszkodzeń w obszarach cechujących się niejednorodnością odkształceń plastycznych;
- rozprzestrzenianiem się szczeliny.

Pasma wychodzące na powierzchnię, przerywają warstwę i odsłaniają aktywny metal/stop ulegający anodowemu rozpuszczaniu. Naprężenia normalne utrudniają pasywację wierzchołka szczeliny, podczas gdy odciążone ścianki boczne zostają spasywowane. Utworzona warstwa pasywna na bokach szczeliny spełnia rolę katody o stosunkowo dużej powierzchni w stosunku do anodowanego wierzchołka szczeliny. W ten sposób postępuje rozwój szczeliny w głąb materiału [1].

Warunkiem rozprzestrzeniania się szczelin korozyjnych jest umiarkowana szybkość repasywacji metalu/stopu w miejscu uszkodzonej warstwy pasywnej (rys. 27a). Przy dużej szybkości repasywacji następuje natychmiastowe uzupełnienie nieciągłości (rys. 27b), a przy zbyt wolnej repasywacji dochodzi do rozległego rozpuszczania boków szczeliny (rys. 27c) [1].



Rys. 27. Schemat oddziaływania szybkości rozpuszczania anodowego i repasywacji na skłonność stopów do korozji naprężeniowej: a) korozja wżerowa, b) odporność na korozję wżerową i naprężeniową, c) skłonność do korozji naprężeniowej [1]

### 1.4.3. Rola wodoru w niszczeniu korozyjnym

Tytan wykazuje wysoką skłonność do absorpcji wodoru i tworzenia fazy wodorowej. Wodór może pojawić się w implantach podczas ich produkcji i użytkowania (w czasie operacji kucia, procesu sterylizacji, kontaktu z płynami stawowymi). Według [21] występowanie powikłań w postaci zarówno wczesnych, jak i późnych infekcji pooperacyjnych należy łączyć nie tylko z aseptyką i antyseptyką, lecz także z niekorzystnym wydzielaniem się w reakcjach wodoru i pochłanianiem tlenu z tkanek w otoczeniu wszczepu. Istotne jest więc poznanie relacji pomiędzy adsorpcją wodoru a wielkością naprężeń w celu zrozumienia roli anodowanej warstwy tlenkowej tytanu w blokowaniu oddziaływania wodoru w procesie gięcia.

W [118] przedstawiono ocenę wpływu odkształceń plastycznych na rozwój reakcji wodorowej na polikrystalicznym niklu w elektrolicie  $H_2SO_4$  na podstawie pomiarów polaryzacyjnych oraz impedancyjnych. Plastyczne odkształcenie zmienia gęstość dyslokacji, co prowadzi do powstawania dodatkowych miejsc adsorpcji wodoru, a odpowiedzią jest wzrost gęstości prądu w miarę zwiększania odkształcenia do pewnego punktu, który następnie spada do wartości wyższych od tych, notowanych dla próbki nie odkształcanej. Wyższą gęstość prądów katodowych na odkształconej próbce łączy się z obniżeniem jej oporności oraz krótszym czasem relaksacji związanej z adsorpcją, a spadek prądu zmianami geometrycznymi i elektrochemicznymi, które powodują niedostępność i/lub deaktywację niektórych dodatkowych miejsc adsorpcji.

Ogawa i inni [119] zwracają uwagę na niebezpieczeństwo reagowania z wodorem tytanu i jego stopów do zastosowań medycznych. W pracy [120] badano wpływ czasu zanurzenia i przyłożonych naprężeń na wodorową absorpcję na stopie tytanu  $\beta$  w 2% i 0,2% roztworze kwaśnego fluorofosforanu (APF). W czasie 24 h dla 2% APF i 60 h dla 0,2% APF, zaobserwowano wzrost zaabsorbowanego wodoru w czasie przykładania naprężeń, przy czym był on znacznie większy dla roztworu o wyższym stężeniu. Wynikiem były charakterystyczne, pojawiające się z opóźnieniem pęknięcia stopu. Podczas przechowywania w 2% APF, zmiana charakteru pęknięcia od plastycznego/podatnego do kruchej następowała przy przyłożeniu naprężenia poniżej 500 MPa w czasie zanurzenia dłuższym niż 50 h. Dla 0,2% APF w zakresie naprężeń niższych od 500 MPa nie zanotowano pęknięć przez 1000 h [120].

Doniesienia literaturowe wskazują na związek pomiędzy stanem naprężeń, a zmianami właściwości korozyjnych wywołanymi absorpcją wodoru w warstwie pokrywającej zdeformowany biomateriał. W pracach [121] podkreślono wpływ stanu i wartości naprężeń na szybkość wzrostu pęknięcia w stopie Ti6Al4V. Pęknięcia związane z absorpcją wodoru w warstwie wierzchniej powodują na początku odkształcenia zmiękczenie stopu głównie poprzez ruchliwość dyslokacji, a następnie kruchość wodorową. Wyniki badań opisane w [122] dowiodły, że atomy wodoru ułatwiają jednorodną dyslokację. Według [76, 87] naprężenia wpływają na obniżenie pH wewnątrz szczeliny i zwiększenie lokalnego ciśnienia wodoru prowadząc do rozerwania metalu.

Wodór może absorbować na powierzchni metalu podczas procesów elektrochemicznych [32, 76]. Według [32] są dwie drogi przenikania wodoru przez tytan: międzywęzłowo i wzdłuż granicy ziaren. Wystąpienie wodoru warunkowane jest trzema stanami, które zwykle muszą wystąpić jednocześnie: 1) pH musi być mniejsze od 3 lub większe od 12; 2) przyłożone potencjały muszą mieć wartości niższe od  $-0,70$  V i 3) powierzchnia metalu musi być uszkodzona. W zakresie pH 3÷12, warstwa tlenku na tytanie jest trwała i stanowi barierę dla penetracji wodoru. Sytuacja pogarsza się, gdy prądy w zakresie katodowym generują powstawanie wodoru bezpośrednio na powierzchni tytanu. Najistotniejszą kwestią jest stan powierzchniowy materiału wynikający z deformacji warstwy wierzchniej, co jest przedmiotem rozważań przedstawionych w pracy. Według [32, 123, 124] czyste naprężenia ściskające i uszkodzenia tlenków mogą wpływać na wzrost ilości wodoru przy niskich

potencjałach. Mechaniczne rozerwanie warstwy ułatwia dostęp wodoru do znajdującego się pod spodem tytanu bez względu na poziom pH.

Wodór może być również absorbowany w warstwie tlenkowej. W [123] wykazano związek pomiędzy generowaniem naprężeń a absorpcją/desorpcją wodoru w warstwie anodowej na stopie tytanu. Pod wpływem potencjału katodowego (w zakresie od  $-0,2$  do  $-0,75$  V), zaobserwowano w warstwie wzrost naprężeń ściskających w wyniku zmiany składu z  $\text{TiO}_2$  do  $\text{TiO}_{2-x}(\text{OH})_x$  wywołanej reakcją wchłaniania wodoru. Przy zmianie naprężenia następowała zmiana wartości potencjału, odnoszona do odwrotnej przemiany:  $\text{TiO}_{2-x}(\text{OH})_x = \text{TiO}_2 + x\text{H}_{\text{aq}}^+ + xe^-$ .

Wystąpienie naprężeń ściskających tłumaczy się:

- zwiększeniem masy molowej związku  $\text{TiO}_{2-x}(\text{OH})_x$  w porównaniu z  $\text{TiO}_2$ ;
- długością wiązań w budowie atomowej, które dla  $\text{Ti}^{3+}-\text{OH}^-$  są około 10% dłuższe w odniesieniu do  $\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}$ .

W wyniku zwiększenia objętości tlenków dochodzi do podwyższenia naprężeń ściskających w warstwie anodowej. Zauważono liniową zależność pomiędzy zmianami w naprężeniach a ładunkiem elektrycznym pojawiającym się podczas desorpcji wodoru. Przejście od ściskania do rozciągania następowało po przekroczeniu  $-0,8$  V. Nagły wzrost gęstości prądu przy potencjale poniżej  $-0,75$  V tłumaczy się pęknięciem anodowej warstwy tlenkowej w wyniku przekroczenia limitu rozpuszczalności wodoru w warstwie. Wówczas zmienia się charakter reakcji wynikający ze zmiany strefy kontaktu z tlenek/elektrolit na metal/elektrolit [123].

Udowodniono doświadczalnie [123], że największe naprężenia w czasie absorpcji/desorpcji wodoru znajdują się w anodowej warstwie tlenku, a nie w metalicznym podłożu. Procesy te mają miejsce głównie w najwyższych obszarach utlenionej warstwy (powierzchnia styku warstwa/roztwór), gdzie naprężenia mogą być łatwo uwolnione. Według autorów w fazie ustalen jest to, czy naprężenia generowane ilością zaabsorbowanego wodoru występują głównie w warstwie, czy też mogą pojawić się też w podłożu metalu. Dla tytanu bez warstwy zaobserwowano, że przy wchłanianiu wodoru pierwiastek ten został użyty do formowania  $\text{TiH}_x$ , a reakcja ta była nieodwracalna.

W pracy [125] analizowano wpływ naprężeń pojawiających się podczas zginania na zachowanie wodoru w tytanie. Zaobserwowano niejednorodny rozkład tego pierwiastka uzależniony od głębokości i poziomu odkształcenia oraz jego „ruchomość” podczas gięcia związaną z odwodorowaniem w warunkach zginania.

Mimo tak niekorzystnego oddziaływania wodoru na własności ochronne warstwy, wyniki badań przedstawione przez Xie i innych [124] wykazały bardzo korzystny wpływ plazmowej obróbki wodorowej na poprawę bioaktywności powierzchni w wyniku implantacji wodoru w pobliżu uszkodzeń. Po inkubacji w SBF zaobserwowano wytrącenia zarówno kości, jak i hydroksyapatytu.



#### **1.4.4. Wpływ jonów metalicznych na środowisko biologiczne**

##### **Charakterystyka środowiska biologicznego**

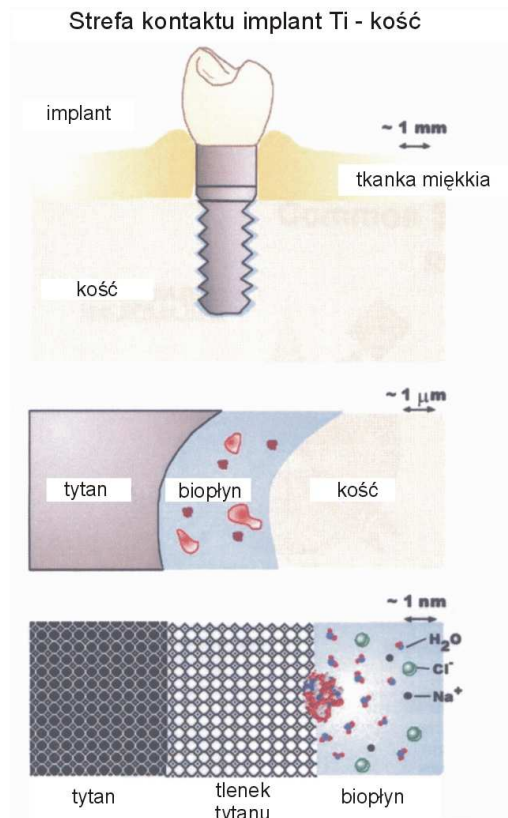
Płyny ustrojowe: krew i płyny pozakomórkowe stanowią silne środowisko korozyjne o wysokim stężeniu jonów chloru wynoszącym odpowiednio 0,113 i 0,117 M. Dodatkowo procesy korozyjne intensyfikuje obecność aminokwasów i białek [83]. Również koncentracja rozpuszczonego tlenu w ludzkich płynach jest niekorzystnie niższa i wynosi  $\frac{1}{4}$  stężenia w powietrzu. Z tego względu regeneracja warstwy tlenku jest opóźniona i w przypadku uszkodzenia warstwy w organizmie występuje większa ilość uwolnionych jonów metalu. Płyn ludzki jest roztworem buforowym o stabilnej wartości pH mieszczącej się w zakresie  $7 \div 7,35$ . Po wszczepieniu tworzywa metalowego do kości, pH w okolicy wszczepu spada do ok. 5,2 i dopiero po 2 tygodniach wraca do normy ( $7,35 \div 7,45$ ). Zmiany pH mogą być wywoływane dysocjacją protein, a także reakcjami na poziomie komórkowym, gdyż komórka jest pewnym rodzajem „ładownego” ciała, które może wpływać na korozję materiałów metalicznych [83, 126].

##### **Reakcje granicy faz warstwa pasywna-środowisko biologiczne**

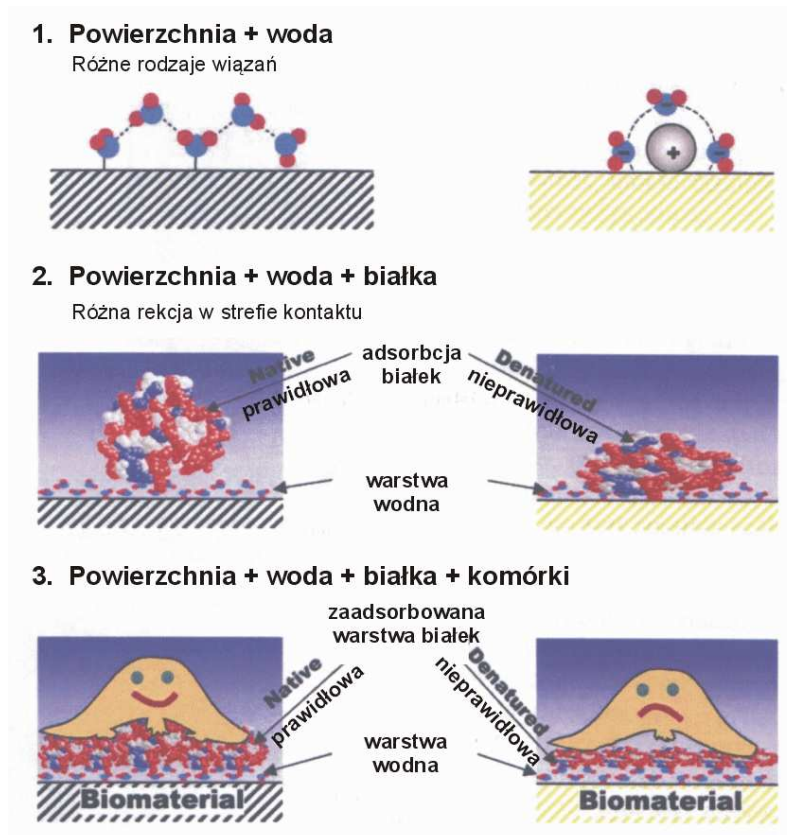
Po umieszczeniu implantu w organizmie, jego zewnętrzna część jest w bezpośrednim kontakcie z tkankami kostno-mięśniowymi oraz płynami ustrojowymi. Z tego powodu powierzchnia wszczepu (w przypadku metali pasywujących się jest to warstwa tlenkowa) winna charakteryzować się „biodopasowaniem” wielkościowym z systemami biologicznymi. Kasemo w pracy [11] porusza istotny aspekt problemu zgodności biopoleceń powierzchni implantu z elementami biopłynów (np. białkami charakteryzowanymi w skali nm) oraz z komórkami (np. kostnymi opisywanymi w skali o rząd wyższej – mm) (rys. 28). Trudność w „biodopasowaniu” warstwy wierzchniej z elementami biologicznymi może wynikać z dużych rozbieżności wymiarowych.

Dlatego projektowanie optymalnej warstwy spełniającej w organizmie wymagania biotolerancji, musi uwzględniać między innymi: własności chemiczne oraz topografię powierzchni, która będzie rozpoznawana przez molekuły.

Według [11] po nagłym zanurzeniu metalowej powierzchni w środowisku biologicznym z komórkami występuje ciąg charakterystycznych, następujących kolejno po sobie reakcji, które zostały zobrazowane na rys. 29. Pierwszymi molekułami stykającymi się z warstwą wierzchnią są molekuły wody (skala czasu: ns), następnie proteiny i na końcu komórki. W wyniku połączenia składników biomateriału z wodą tworzy się na powierzchni wodna powłoka.

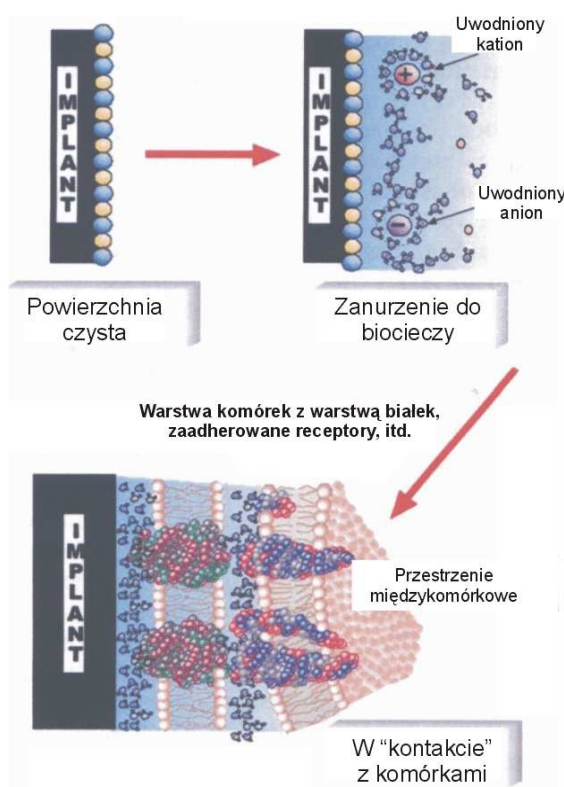


Rys. 28. Schemat połączenia tytanowego implantu dentystycznego pokrytego warstwą tlenkową z kością szczęki przy różnych powiększeniach [11]



Rys. 29. Kolejne reakcje występujące na pograniczu implant-biopłyn po wszczępieniu implantu do organizmu [11]

Uformowana powłoka wpływa na zapoczątkowanie wzajemnych reakcji warstwy wierzchniej z proteinami (skala czasu od mikro- do milisekund). Podczas kontaktu z komórkami, powierzchnię pokrywają już proteiny. Zatem przy omawianiu reakcji komórka-powierzchnia, należy pamiętać, że w rzeczywistości jest to współdziałanie pomiędzy komórkami a powierzchnią białek lub innych biomolekuł (rys. 30). Rysunki 5-6 wskazują na dużą rozbieżność jednostki długości pokrycia biomateriału w porównaniu do wodnych molekuł i małych protein o rozmiarach subnanometrycznych, większych molekuł i komórek membran w zakresie 10 nm oraz komórek w zakresie mikrometrycznym i na końcu tkanek i organów o rozmiarze makroskopowym [11].

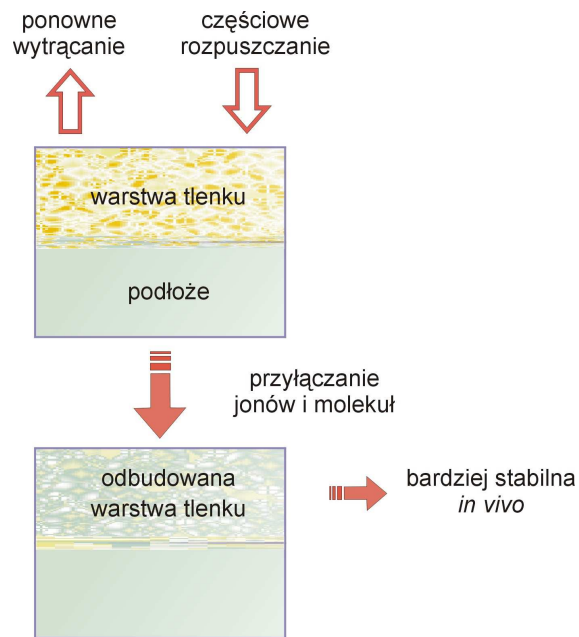


Rys. 30. Zmiany czystej powierzchni implantu w powierzchnię z warstwą utworzoną przez proteiny stykające się z komórkami [11]

### Czynniki wpływające na uwalnianie jonów

Dyskusja o ochronie i biokompatybilności biomateriałów metalicznych powinna uwzględniać także mechanizm uwalniania oraz zachowanie uwolnionych metalicznych jonów [83, 126].

Skład i właściwości warstwy pasywnej zmieniają się w czasie przebywania biomateriału w organizmie i zależą od składu środowiska *in vivo* (rys. 31) [83]. Istotna jest równowaga pomiędzy rozpuszczaniem a wytrącaniem, która nie pozwala na uwolnienie zbyt dużej ilości jonów do organizmu i wywołanie reakcji obronnych.



Rys. 31. Schemat utleniania warstwy na materiale metalowym z procesami częściowego rozpuszczania i ponownego wytrącania jonów w roztworze wodnym [83]

Szczególne warunki sprzyjające uwalnianiu do ciała ludzkiego (tkanek, krwi, organów) metalowych cząstek w różnych postaciach (jony, fragmenty zużycia, tlenki) powstają w trakcie ścierania biomateriałów. Rozerwanie i odkrycie powierzchni świeżego/bazowego metalu może powodować uwolnienie niebezpiecznej ilości jonów [83]. W wyniku uszkodzenia warstwy dochodzi do bezpośredniego kontaktu komórek z powierzchnią metalu. Kontakt ten aktywuje komórki do intensywnego wydzielania mediatorów reakcji zapalnej, czynnika martwicy nowotworu, które są sygnałem dla komórek uczestniczących w nieswoistej odpowiedzi immunologicznej, głównie makrofagów i neutrofilów [21].

Z drugiej strony część prac [112] opisuje możliwości repasywacyjne przerwanych warstw pasywnych, szczególnie na tytanie i jego stopach. Wówczas ilość uwolnionych jonów metalu jest zależna od czasu regeneracji warstwy.

Czas regeneracji warstwy tlenkowej [83] w 0,9% płynie fizjologicznym określony na podstawie pomiarów potencjałów dla stopu Ti6Al4V wynosi 8,2 min, dla stali 316L - 35,3 min, a dla stali Co28Cr6Mo - 12,7 min. Hanawa i inni [127] stwierdzili, że szybkość repasywacji w roztworze Hanksa była wolniejsza od repasywacji tytanu w roztworze 0,9% NaCl przytoczonej powyżej i niezależna od pH roztworu. W celu wyjaśnienia reakcji repasywacji opisali oni zregenerowaną warstwę tlenku i wykryli na powierzchni warstwy znaczącą ilość  $Ti^{2+}$ , co sugerowało formowanie  $TiO$  i bezpośrednie utlenianie do  $Ti_2O_3$ . Zaobserwowano też adsorbowanie przez zregenerowaną warstwę jonów wapnia i fosforu oraz tworzenie fosforanów wapnia oraz fosforanu tytanu, osadzających się na najbardziej zewnętrznej części metalu.

Beck [128] badał elektrochemiczne zachowanie tytanu z pęknięciami w warstwie w 3 i 12 M HCl. W stanie aktywnym następowało rozpuszczanie tytanu według reakcji  $Ti = Ti^{3+} + 3e^-$  oraz wydzielanie wodoru  $2H^+ + 2e^- = H_2$ , które było związane ze zmieniającym się pH.

W pracy [129] zajęto się badaniem zachowania repasywacji Ti6Al4V wykorzystując metodę zadrapań („scratch”). Podczas zanurzenia próbek w buforowych roztworach fosforanu o pH2 i pH7 w warunkach stałego potencjału, zaobserwowano wystąpienie niższych prądów przy wyższym pH roztworu. Jednocześnie założyli, że utlenianie tytanu było reakcją, która kontrolowała elektrochemiczne zachowanie w stanie aktywnym.

Efekt zużycia ciernego dwóch stopów tytanu Ti6Al4V oraz Ti6Al7Nb w roztworze białkowym analizowano w [130]. Odporność korozyjna nienaruszonej warstwy stopu z niobem wzrastała, natomiast stopu z wanadem zmniejszała się. Po wystąpieniu zużycia powierzchniowego zaobserwowano przeciwne wyniki.

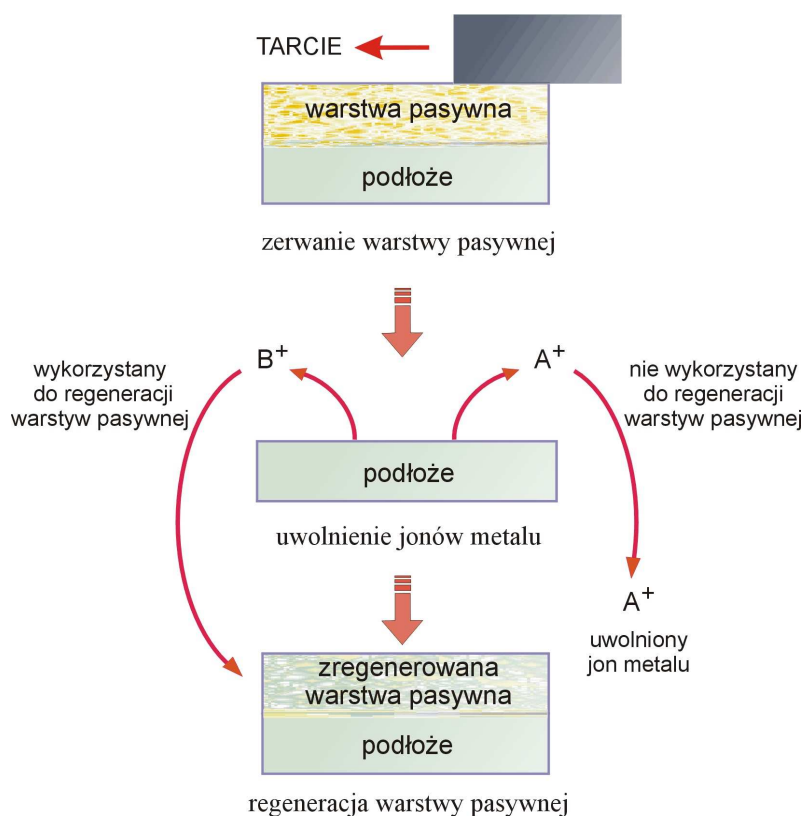
Badania repasywacji przeprowadzone przed, w trakcie i po mechanicznym uszkodzeniu warstwy pasywnej na czystym tytanie oraz stopie Ti6Al4V w nieorganicznym roztworze buforowym (pH od 2 do 12) oraz serum wołowym (pH 4 i 7) opisano w [131]. Stany aktywne wywołane zużyciem ciernym tytanu oraz stopu nie różniły się elektrochemicznie. Czysty tytan wykazywał się szybszą repasywacją, charakteryzowaną niższymi wartościami gęstości prądów.

Podczas testów zmęczenia ciernego stopu Ti6Al4V [83] nie wykryto w tkankach tytanu, który jest podstawowym składnikiem stopu. Analiza pierwiastków wykonana po filtracji roztworu wykazała natomiast występowanie np. żelaza będącego pierwiastkiem śladowym. Zestawienie składu chemicznego oraz koncentracji uwolnionych jonów metalicznych dla Ti6Al4V przedstawiono w tabeli 10.

*Tabela 10. Skład chemiczny i pierwiastki uwalniane do tkanek po implantacji Ti6Al4V [83]*

	<b>Skład chemiczny [%]</b>	<b>Ilość uwolnionych jonów metalowych [µg/L]</b>
Ti	reszta	< 5
Al	6,150	3
V	4,190	< 5
Fe	0,200	4
O	0,143	-
N	0,006	-
C	0,005	-
Y	0,001	-
Cr	-	< 2
Ni	-	25
Mn	-	2

Według [83] pierwiastki charakteryzują się różną skłonnością do uwalniania jonów metalicznych i nawet ich śladowe ilości w składzie stopu nie powinny być pomijane. Ilość i rodzaj uwolnionych ze stopu jonów nie zależy od ilości składników stopowych. Szczególnie trudno uwalniają się składniki tworzące warstwy, np. tytan – rys. 32.



Rys. 32. Mechanizm uwalniania jonów metalowych [83]

Elementami sprzyjającymi uwalnianiu jonów ze stopu tytanu Ti6Al4V po zanurzeniu w roztworze Hanksa są aminokwasy i białka [132]. Uaktywniające się procesy immunologiczne traktują materiał implantowy jako ciało obce i stymulują osadzanie na powierzchni makrofagów, które tworzą aktywne gatunki tlenu o dużej aktywności i większej przenikalności przez błony komórkowe w porównaniu z  $O^2$ . Nagromadzony w miejscach przylegania makrofagów związek  $H_2O_2$ , przyspiesza uwalnianie z powierzchni jonów tytanu. Zjawisko to zostało zaobserwowane klinicznie w tkankach, przy aseptycznych/jałowych obluzowaniach protez [133].

### Reakcje organizmu na uwolnione jony

Początkowo tytan, główny składnik stopowy Ti6Al4V uważany był za pierwiastek obojętny nawet po wprowadzeniu do organizmu stosunkowo dużych dawek. Obecnie uważa się, że tytan może indukować uwalnianie czynników zapalenia, a po długim czasie prowadzić do limfadenopatii. Również aluminium, główny składnik stopów na osnowie tytanu, zaliczany jest do grupy

pierwiastków nie biorących udziału w procesach biologicznych, gdy występuje w postaci  $Al_2O_3$  jest dobrze tolerowane przez organizm [37, 134]. W innej postaci może wpływać na bóle mięśni, rozmięczenie kości, uszkodzenie komórek nerwowych oraz niekorzystnie oddziaływać na aktywność i funkcje enzymów oraz neuroprzekazników, a następnie wywoływać schorzenia mózgu. Wysokie stężenie aluminium w ścianach naczyń krwionośnych powoduje ich stwardnienie i usztywnienie [1, 6, 37]. Wanad, drugi z pierwiastków stopowych stopu Ti6Al4V, może powodować reakcje cytologiczne i w konsekwencji zaburzenia neurogenne [1, 6, 37]. Produkt korozji biologicznej pięciotlenek wanadu  $V_2O_5$  charakteryzuje się wysoką rozpuszczalnością w organizmie, w wyniku czego jony tego pierwiastka przedostają się do tkanek i wywołują reakcje organizmu [21].

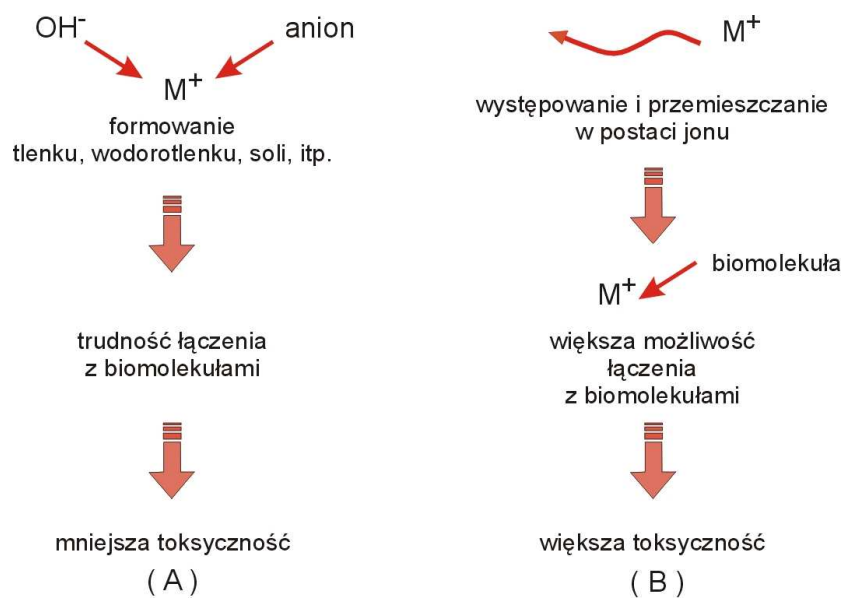
Tworzące się powierzchniowe warstewki tlenkowe nie zabezpieczają w pełni przed przechodzeniem składników stopu do otaczających tkanek, a więc nie eliminują szkodliwego dla organizmu zjawiska metalozy. W tabeli 11 przedstawiono stężenia składników stopowych wchodzących w skład implantu wykonanego ze stopu Ti6Al4V w tkankach pobranych z okolicy wszczepu [1].

*Tabela 11. Stężenie pierwiastków stopowych w tkankach okalających wszczep ze stopu Ti6Al4V [1]*

Pierwiastek stopowy w tkance	Stężenie [ $\mu\text{mol/l g}$ tkanki]		
	Ti	Al	V
Mięśnie	0,19-0,47	0,15-6,00	0,0043
Ti w mięśniach	2,6	-	-
Ti w warstwie korowej	23 (maks. 76)	-	-
Ti, Al., V w warstwie korowej kości	40 (maks. 198)	-	0,34 (maks. 0,81)

Z jednej strony mówi się w literaturze o poważnych konsekwencjach uwalniania jonów metalowych do organizmu [1, 37, 135], z drugiej podkreślane jest małe prawdopodobieństwo współdziałania uwolnionych jonów z biomolekułami i wywoływania reakcji biologicznych. Jak podaje Hanawa [83, 126], jon tytanu jest elementem aktywnym i natychmiast reaguje z molekułą wody lub nieorganicznym anionem (rys. 33). Łatwo łączy się w ludzkich płynach z rodnikami hydroksylowymi, anionami tlenu oraz soli.

Do środowiska tkankowego uwalniane są także jony pierwiastków stopowych, które nie łączą się bezpośrednio z molekułami wody oraz nieorganicznymi anionami. To one mają większą szansę na połączenie z biomolekułami i wywołania toksyczności.



Rys. 33. Toksyczność jonów metalu wynikająca z możliwości łączenia z wodnymi molekułami i anionami [83]



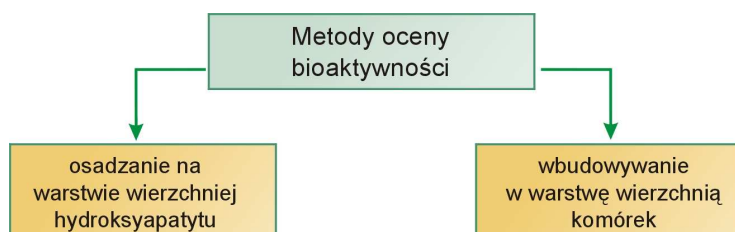
## 1.5. Bioaktywność warstwy wierzchniej

Bioaktywność polega na reakcji powierzchni biomateriału ze środowiskiem tkankowym oraz płynami ustrojowymi, w wyniku której szybciej powstają połączenia substancji nieorganicznych z organicznymi, a więc tworzą się bezpośrednie wiązania implantu z kością. Bioaktywnością można również nazwać pozytywne reakcje warstwy wierzchniej biomateriału w leczeniu układu kostno-mięśniowo-nerwowego. Miarą bioaktywności jest szybkość i rodzaj osteointegracji, czyli powstania prawidłowego połączenia/zespolenia tkanki kostnej z elementem implantowym w metodach chirurgicznego leczenia typu „fusion”. Proces integracji implantów tytanowych z tkanką kostną został zaobserwowany i opisany przez Bränemarka w 1977 r. Według Bränemarka osteointegracja to odpowiedź biologiczna na implant tytanowy; to proces dynamiczny, w którym zachodzą zjawiska zarówno namnażania, jak i resorpcji tkanki kostnej, pozostające we wzajemnej równowadze. Do tworzenia tkanki kostnej dochodzi zarówno na powierzchni kości kontaktującej się z implantem, jak i na powierzchni samego implantu [136].

Bioaktywność często jest oceniana w badaniach *in vitro* na podstawie (rys. 34):

- tendencji powierzchni do pokrywania się związkami P/Ca, w tym hydroksyapatytem;
- wbudowywania komórek ludzkich w kontakcie z warstwą wierzchnią biomateriału.

Oba wymienione wskaźniki są powiązane ze sobą. Jak podaje literatura hydroksyapatyt wpływa na biokompatybilność z ludzkimi komórkami.



Rys. 34. Sposoby oceny bioaktywności tworzyw metalowych z warstwą [oprac. wł.]

### 1.5.1. Wydzielanie hydroksyapatytu

Hydroksyapatyt jest ortofosforanem wapnia, czyli solą trójzasadowego kwasu ortofosforowego –  $H_3PO_4$  o stosunku molowym Ca/P równym 1,667 zawierającym grupy wodorotlenkowe (OH) o wzorze  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ . Oznaczany jest symbolami: HAp, HAP, HA lub OHAp. W klasyfikacji mineralogicznej hydroksyapatyt należy do grupy apatytów. W przyrodzie ożywionej występują tzw. apatyty biologiczne, które stanowią podstawowy składnik kości i zębów oraz wchodzi w skład tkanek patologicznie zwapnionych (np. kamień nazębny, kamienie moczowe). Apatyty kostne stanowią bardzo drobne kryształy o rozmiarach poniżej 20÷30 nm lub, według innych źródeł, są to kryształy iglaste lub płytkowe o długości 40÷60 nm, szerokości 20 nm i grubości 1,5÷5 nm. Kości i zęby składają się z substancji nieorganicznej, organicznej i wody. Faza mineralna

nadaje kościom sztywność i odpowiednią wytrzymałość mechaniczną. W apatytach kostnych zawarty jest również: magnez (ok. 0,7 % mas.), sód (ok. 0,9 % mas.), potas (ok. 0,03 % mas.), chlor (ok. 0,13 % mas.), fluor (ok. 0,03 % mas.) i wiele innych. Substancje organiczne w kościach (25 % mas.), głównie kolagen, proteiny, polisacharydy i lipidy obniżają moduł Younga kości, czynią mniej kruchą i bardziej odporną na zniszczenie pod wpływem przyłożonych naprężeń [137].

W celu poprawy własności użytkowych implantów „tytanowych” pokrywa się ich powierzchnie warstwami [137]/powłokami [21] hydroksyapatowymi. Hydroksyfosforan wapnia (HAp) charakteryzuje się niską wytrzymałością na rozciąganie i dopiero w połączeniu z metalem, stanowiąc jego warstwę powierzchniową, zapewnia dużą biogodność z tkanką kostną. Wymagania dotyczące pokryć hydroksyapatytowych są zawarte w normie ISO 13779-2:2000 E). Hydroksyapatyt jako faza krystaliczna powinien stanowić nie mniej niż 45 %, inne fazy krystaliczne – max. 5 %, resztę zaś faza amorficzna. Większość publikacji potwierdza korzystny wpływ pokryć HAp [137]. Przez wytworzenie powłoki hydroksyapatytu ułatwia się wzrost naturalnej tkanki kostnej, eliminuje się występowanie produktów korozji w wyniku kontaktu implantu metalowego z płynami ustrojowymi. Jak podaje [136], powierzchnią o najlepszych własnościach biokompatybilnych, bioindukcyjnych jest szorstka powierzchnia hydroksyapatytowa, która stanowi najbardziej stabilną formę fosforanu wapnia w środowisku wodnym, temperaturze pokojowej i fizjologicznym pH, a sztucznie wytworzony HAp jest materiałem bioaktywnym.

Implanty metaliczne z powierzchnią hydroksyapatytową mają wyższy potencjał osteokodukacyjny, a przez to lepsze połączenie z kością. Szczególnie porowate implanty pokryte fosforanami wapnia charakteryzują się dobrym wrastaniem tkanki kostnej we wczesnym okresie pooperacyjnym, co jest warunkiem dobrego ich zamocowania i trwałego połączenia z kością. Fosforany wapnia naśladują naturalne cząsteczki macierzy pozakomórkowej wytwarzanej w kościach. Ocena tych pokryć nie jest jednoznaczna. Są też głosy krytyczne i dotyczą między innymi możliwości oddzielania się pokrycia od implantu [137].

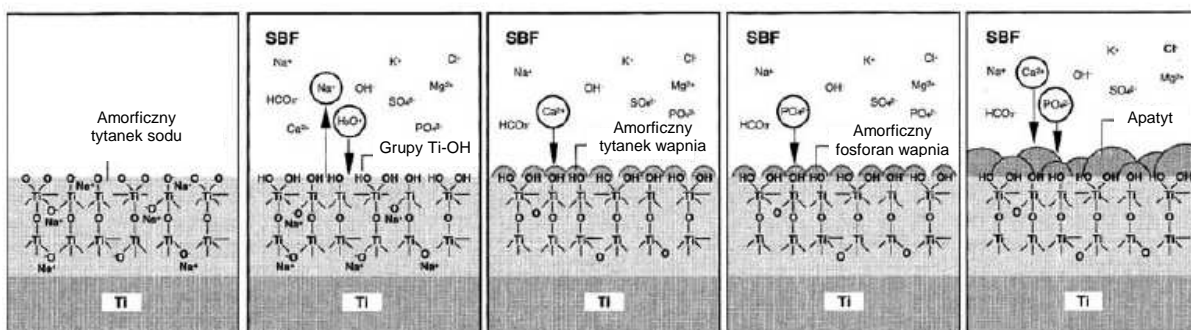
Niedoskonałością HAp są jego bardzo słabe własności mechaniczne, czego konsekwencją jest obserwowana resorpcja materiału w organizmie [138, 139]. Ponadto bakterie mające duże powinowactwo do powierzchni pokrytej hydroksyapatytem mogą przeszkadzać mechanizmom naprawczym [136]. Badania doświadczalne wykazały, że krystaliczny HAp jest stabilny w warunkach biologicznych i pozwala na uzyskanie dobrego zespolenia implantu tytanowego z kością dzięki wytworzeniu mikroszczeliny między implantem a kością [21]. W pracy [140] postawiono zasadnicze pytanie: czy apatyt jest konieczny do osteoindukcji i jakie parametry charakteryzujące apatyt odgrywają istotną rolę w osteoindukcji. Według autorów duży wpływ ma struktura powierzchni, identyfikowana przez komórki, które przyłączając się stymulują wzrost kości.

Podstawową metodą nanoszenia powłok HAp jest technika plazmowa, gdzie wykorzystuje się sproszkowany hydroksyapatyt w postaci drobnych granulek (20÷185 µm). Pokrycia te mogą być też nanoszone metodą zol-żel (grubość < 1 µm), metodami PVD i CVD (grubość 1÷40 µm) i techniką

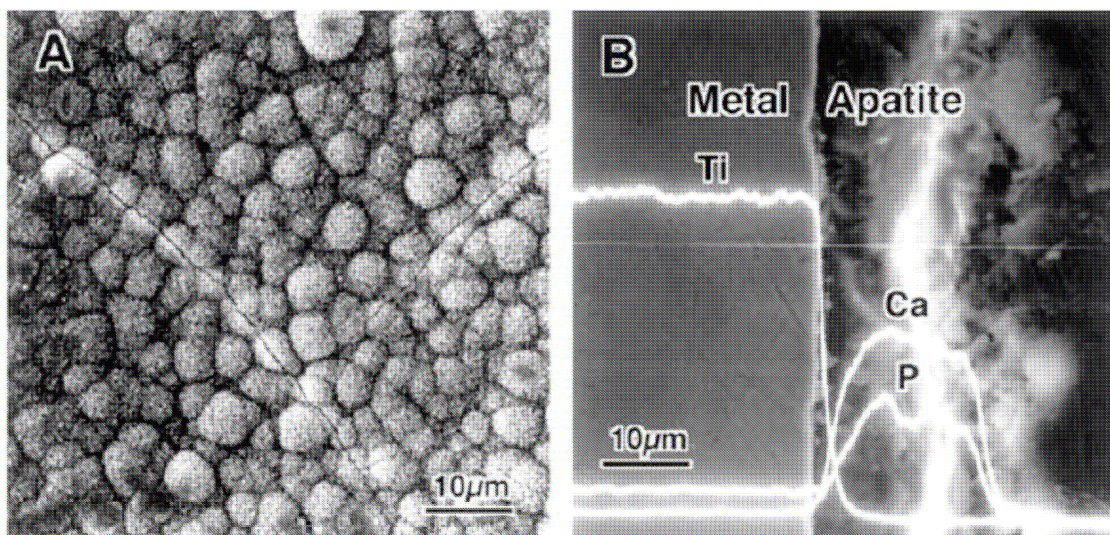
rozkładu termicznego (do 1000  $\mu\text{m}$ ). Możliwe jest też pokrywanie hydroksyapatytem na drodze elektroforezy oraz poprzez rozpylanie jonowe [137].

W literaturze przytacza się teorie mówiące o mechanizmach tworzenia na powierzchni tytanu fosforanów wapnia (porowatego apatytu). Według [141] podczas kontaktu z płynami tkankowymi dochodzi do hydratacji powierzchni tlenkowej (wzrost grup hydroksylowych), a także do interakcji z nieorganicznymi jonami C i P oraz molekułami organicznymi (peptydy, proteiny, lipidy). Stwierdzono także, że wpływ jonów  $\text{Ca}^+$  do powierzchni następuje dzięki przyciąganiu elektrostatycznemu jonów wapniowych przy ujemnie naładowanej powierzchni [142]. Podobny mechanizm opisano w [21, 83]. Według autorów podczas zanurzenia w roztworze fizjologicznym w pierwszym etapie na powierzchni uwodnionego tlenku tytanu zachodzi adsorpcja jonów fosforanowych, które następnie adsorbują jony wapnia. Przemieszczanie jonów wapniowych powoduje wzrost ich stężenia w otoczeniu implantu, przekroczenie iloczynu rozpuszczalności dla fosforanu wapnia oraz podwyższenie pH. Wzrost pH do wartości większej niż 8 sprzyja tworzeniu się hydroksyapatytu. Stosunek Ca/P wzrasta w czasie. Zaobserwowano również włączanie w warstwę wierzchnią nie tylko nieorganicznych jonów, ale również białek [83].

Inny mechanizm tworzenia fosforanów wapnia został opisany w [143]. Tytan i jego stopy po zanurzeniu w roztworze NaOH tworzą tytanowo-sodową warstwę, która w otoczeniu ludzkich płynów może uwalniać jony  $\text{Na}^+$  (rys. 35). Grupy Ti-OH przy pH=7,4 są w SBF naładowane ujemnie, dlatego łączą się samorzutnie z dodatnio naładowanymi jonami  $\text{Ca}^{2+}$  tworząc amorficzny tytanek wapnia. Ponieważ amorficzny fosforan wapnia jest metastabilny w SBF, to według [143] może dojść do przekształcenia w krystaliczny apatyt przez dołączanie jonów wapnia i fosforu z SBF. Powstaje w ten sposób gęsty, jednolity apatyt (*bone-like apatite*) stanowiący warstwę łączącą kość z implantem (rys. 36).



Rys. 35. Reakcje powstawania apatyty na pograniczu tytanu pokrytego warstwą a sztucznym płynem fizjologicznym (SBF) [143]



Rys. 36. Powierzchnia tytanu z apatytem w analizach SEM-EDX po 28 dniach w SBF [143]

W literaturze wymienia się kilka czynników wpływających na bioaktywność warstw wierzchnich do wydzielenia hydroksyapatytu na tytanie i jego stopach i są to między innymi:

- energia powierzchniowa;
- struktura i chropowatość powierzchni,
- grubość tlenku.

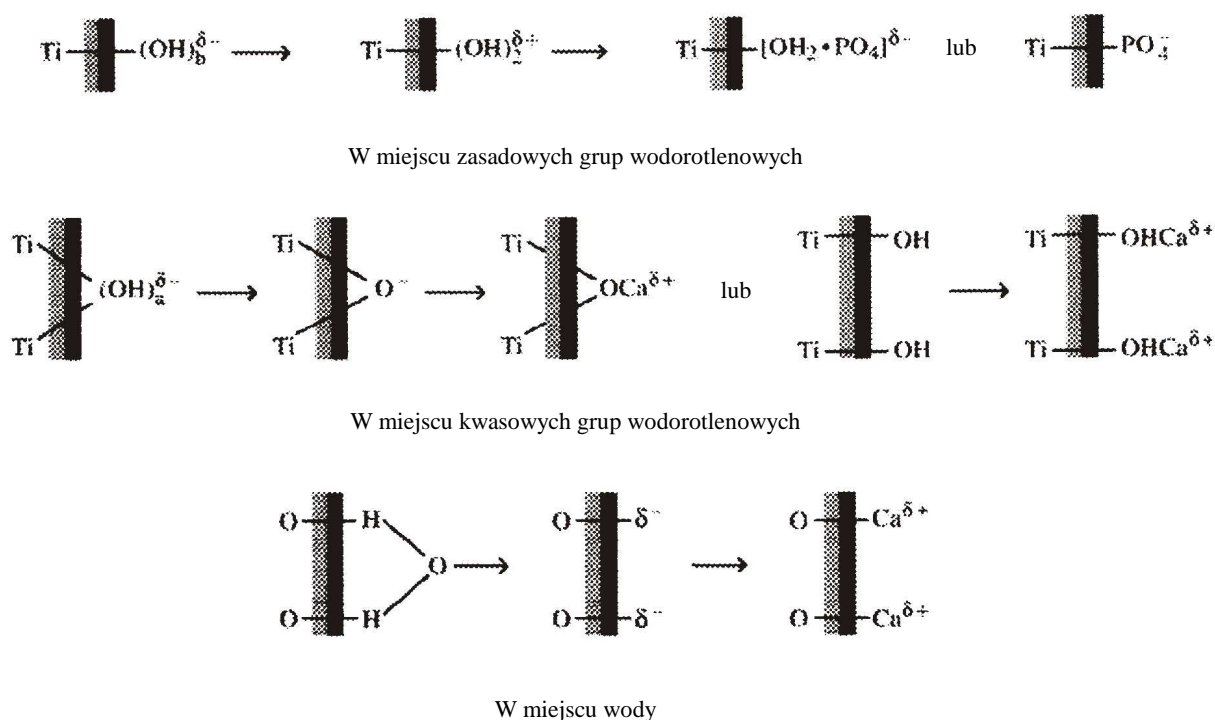
W pracy [144] poszukiwano relacji pomiędzy bioaktywnością tytanu po różnych technikach utleniania przejawiającą się skłonnością do wydzielenia hydroksyapatytu a charakterystyką powierzchni opisywaną energią powierzchniową, chropowatością, składem chemicznym oraz strukturą. Zauważono wpływ energii powierzchniowej na zwiększenie ilości grup hydroksyapatytowych na powierzchni. Próbkę tytanową poddanej obróbce cieplnej, charakteryzującą się najwyższą energią powierzchniową wykazywały najlepszą bioaktywnością. Najgorsze wyniki otrzymano dla obróbki w parze wodnej. Udowodniono [145], że zarówno ujemne, jak i dodatnie ładunki wpływają na wzmocnienie formowania kości, przy czym duże ładunki powierzchniowe prowadzą do koncentracji gradientu wapnia w SBF. Jednocześnie autorzy pracy [145] wskazują na brak zgodności wyników badań w SBF z testami na zwierzętach, zaznaczając jednocześnie, że wyjątek stanowią analizy hydroksyapatytów ceramicznych z dużymi elektrycznymi ładunkami. W [146] podczas analizy wpływu polaryzacji ceramicznego hydroksyapatytu na przyrost kości w sztucznym płynie ustrojowym, stwierdzono formowanie kości w otoczeniu spolaryzowanego hydroksyapatytu, które było bezpośrednim wynikiem adsorpcji protein. Na przyspieszenie zapoczątkowania adsorpcji protein miał wpływ ładunek elektrochemiczny.

Mikropory tytanowej warstwy tlenku według [147] mają wysoką zdolność do formowania apatyty, a przestrzenna porowata struktura jest ważnym czynnikiem nukleacji Ca-P. Udowodniono, że porowata wyżłobiona struktura posiada wysoką zdolność formowania apatyty, podczas gdy jedynie wyżłobiona warstwa tlenkowa na tytanie nieznacznie pobudza wzrost apatyty w SBF. Porowatość

według autorów jest krytycznym warunkiem dla zdolności formowania apatytu na tlenku tytanu, co wiąże się z rozwiniętą powierzchnią biomateriału i energią powierzchniową.

Odmienne wyniki przedstawiono w [148], gdzie w badaniach w SBF dwóch grup próbek wykonanych ze stopu Ti6Al4V ELI: o  $R_{max} < 0,10 \mu\text{m}$  i  $R_{max} < 0,25 \mu\text{m}$  nie zaobserwowano wpływu chropowatości na tworzenie globulek (kulek) Ca-P. Autorzy dowodzą, że nukleacja Ca-P na tytanie była bezpośrednia i nie zależała od topografii powierzchni Ti6Al4V.

Według [144], testy zanurzeniowe w nasyconym roztworze fosforanu wapnia wykazały, że apatyt samorzutnie formował się w nierównościach na warstwie, co wskazywało na aktywność tych części powierzchni. Wyróżniono trzy rodzaje bioaktywności wyrażające się intensywnym formowaniem apatytu w biologicznym środowisku, które przedstawiono na rys. 37. W pracy stwierdza się, z powołaniem na liczną literaturę, że uwodnione powierzchnie tytanu zawierające więcej grup hydroksyapatytowych, poprawiają bioaktywność, a faza krystaliczna  $\text{TiO}_2$  nie sprzyja bioaktywności tytanu. Nie zauważono natomiast zależności pomiędzy bioaktywnością wyżłobionych warstw a ich grubością.



Rys. 37. Prawdopodobne mechanizmy przyciągania jonów wapnia i fosforu przez trzy rodzaje aktywnych miejsc na powierzchni tytanu [144]

Znaczenie grubości warstwy podkreślone jest przez Sula i in. w [149]. Badania wykazały, że wzrost grubości warstwy tlenkowej w zakresie od 3 do 200 nm nie wpływa na proces osteointegracji,

natomiast wzrost grubości warstwy w przedziale od 600 do 1000 nm oraz jednoczesna zmiana porowatości i struktury krystalicznej wpływają korzystnie na osteointegrację.

Jak podaje [21] porowatość lub chropowatość wpływają na jakość połączenia implantu z tkanką. Aby uzyskać całkowitą integrację średnica porów powinna wynosić co najmniej 100  $\mu\text{m}$ .

Według autorów publikacji [150] tlenek o grubości 1-4  $\mu\text{m}$  o średnicy porów  $\sim 1-2 \mu\text{m}$  wywołuje poprawę reakcji kostnych. Porowatość i rozmiar porów powstałych na powierzchni podczas anodowania decyduje o rozpoczęciu reakcji zrostu kostnego i o dalszym formowaniu kości.

Zachowanie warstw w roztworze fizjologicznym jest uwarunkowane składem chemicznym biomateriału, stopu tytanu użytego do badań, zależy od składu chemicznego roztworu i warunków prowadzenia testów stąd rozbieżności wyników, które są często przeciwstawne, a także brak zgodności rezultatów otrzymanych *in vitro* z wynikami badań *in vivo*.

### 1.5.2. Wbudowywanie osteoblastów

Wyróżnia się trzy rodzaje komórek kostnych [8]:

- osteocyty, żywe komórki, które wraz z substancją międzykomórkową tworzą w tkankę kostną;
- osteoblasty, komórki, które odgrywają zasadniczą rolę w formowaniu kości (tworzenie i gojenie), wytwarzają substancje międzykomórkowe tkanki kostnej, a po spełnieniu swojej funkcji i obmurowaniu się w jamie kostnej przekształcają się w osteocyty;
- osteoklasty, tzw. komórki kościogubne towarzyszące procesom resorpcji kości.

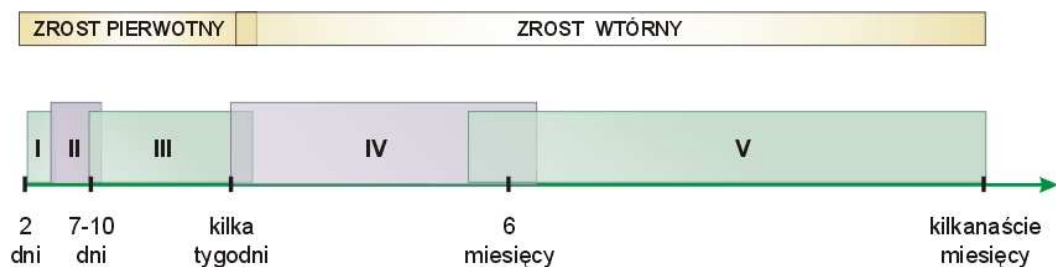
Od przeważającej większości wszczepów chirurgicznych, w tym szczególnie protez, wymagane jest szybkie zespolenie warstwy wierzchniej biomateriału z tkanką kostną. Mniej liczną grupę stanowią biomateriały o zastosowaniu na wszczepy „z zachowaniem ruchu”, gdzie zespolenie kostne strefy powierzchni implantu-tkanka jest niewskazane. Komórkami uczestniczącymi w osteointegracji są przede wszystkim osteoblasty. Pierwszymi, którzy w 1853 roku odkryli istnienie tych komórek w okolicach świeżo utworzonej kości byli Tomes i Morgen. W roku 1864 termin „osteoblast” był po raz pierwszy użyty przez Gegenbura do opisanego ziarnistości cząstek wykrytych we wszystkich rozwijających się kościach jako aktywny czynnik przyrostku kostnego [151]. Osteoblasty, które mają kształt wielokątny lub owalny, z licznymi wypustkami łączącymi się z wypustkami innych komórek, zapoczątkowują osteogenezę przez osiedlanie się na powierzchni istniejącej matrycy i wpływanie na wytwarzanie nowej kości [151]. Etapy formowania tkanki kostnej oraz czas podano w tabeli 12.

Tabela 12. Zjawiska biologiczne związane z osteointegracją wszczepu [21]

Czas	Proces	Komórki biorące udział
0-2 dni	Formowanie i stabilizacja skrzepu	Płytki krwi, komórki odpowiedzi immunologicznej
2-3 dni	Formowanie krwiaka, aktywacja komórek mezenchymalnych	Multipotentne komórki mezenchymalne, progenitorowe komórki kości
3-10 dni	Proliferacja komórek osteoprogenitorowych i ich różnicowanie w osteoblasty, synteza czynników wzrostowych formowanie osteonów	Preosteoblasty Osteoblasty
1-3 tydzień	Dojrzewanie osteonów	Osteoblasty
3-4 tydzień	Dojrzewanie kości	Osteocyty
4 tydzień	Przebudowa kości	Osteocyty Osteoblasty Osteoklasty

Jak podaje [152] wyróżnia się dwa główne etapy gojenia się kości (rys. 38):

- zrost pierwotny z trzema fazami:
  - **I** – krwiaka i odczynu zapalnego (24÷48 godzin); wynaczynienie krwi do okolicy złamania oraz niedokrwienie tkanek wywołuje odczyn zapalny, a obecność krwiaka poprzez uwalnianie cytoklin oraz aktywację płytek daje początek zmian komórkowych;
  - **II** – angiogenezy i organizacji krwiaka (7÷10 dni); wnikanie okolicznych naczyń krwionośnych do krwiaka i tworzenie ziarniny z macierzą chrzęstną;
  - **III** – uwapnienia chrząstki z wytworzeniem kostniny pierwotnej (kilka tygodni);
- zrost wtórny z dwoma fazami:
  - **IV** – wytworzenie niedojrzałej kości tzw. kości tkanek (5÷8 miesięcy),
  - **V** – okres przebudowy w kość dojrzałą (blaszkowatą) ukierunkowaną na działanie obciążenia (kilkanaście miesięcy).



Rys. 38. Fazy zrostu kostnego [152]

Przy sprzyjających warunkach (dobre ukrwienie, stabilność mechaniczna) nawarstwianie nowej kości odbywa się z prędkością 1  $\mu\text{m}$  na dzień. Przy czym czas trwania poszczególnych faz może być różny w zależności od wieku i masy pacjenta, stanu i rodzaju kości, aktywności pacjenta, sposobu stabilizacji [152].

Podstawowymi badaniami *in vitro* biomateriałów są testy pozwalające ocenić cytotoksyczność biologiczną komórek kostnych. Substancje toksyczne (uwalniane lub powstające podczas kontaktu z tkankami) mogą uszkadzać błonę komórkową, zmienić aktywność metaboliczną komórek i uszkadzać materiał genetyczny komórki. Badania w warunkach *in vitro* prowadzi się metodami bezpośrednimi i pośrednimi. Metody bezpośrednie polegają na hodowli komórek w obecności badanego materiału lub bezpośrednio na jego powierzchni, a w metodach pośrednich jest on oddzielony od komórek docelowych materiałem przepuszczalnym, np. filtrem. Podstawowymi parametrami analizowanymi w testach są [21]:

- adhezja komórek (liczba komórek przylegających do powierzchni, liczba wytworzonych przez komórki płytek przylegania, tj. połączeń receptor-białko biofilmu, siła przylegania komórek do powierzchni),
- proliferacja komórek,
- liczba komórek martwych w populacji, które mają kształt okrągły, nie tworzą wypustek, łatwo odklejają się od podłoża, a w cytoplazmie komórkowej widoczne są liczne pęcherzyki.

Liczbę zaadherowanych komórek ocenia się metodami bezpośrednimi, np. przeliczając na jednostkę powierzchni w mikroskopie skaningowym lub w laserowym cytometrze skaningowym (LSC). Płytki przylegania bada się np. metodami immunofluorescencyjnymi lub immunohistochemicznymi. Siłę adhezji ocenia się podczas odklejania komórek od podłoża np. trypsyną (środek enzymatyczny) lub EDTA (środek nieenzymatyczny). Zmieniająca się adhezja komórek na biomateriale może wynikać nie tylko z toksyczności materiału, ale także np. z topografii powierzchni [21].

Proliferacja komórek to parametr pozwalający ocenić toksyczność materiału, jest to zdolność do rozmnażania się komórek przez podział. Komórki prawidłowe mają ograniczoną zdolność do proliferacji, bowiem po przejściu określonej liczby podziałów starzeją się. W hodowlach, przy częstej wymianie medium, komórki dzielą się ok. 50 razy. Profilekcja komórek zostaje zahamowana jeśli komórki zbyt silnie adherują na powierzchni materiału, topografia powierzchni nie pozwala na kontakt pomiędzy sąsiednimi komórkami lub brak jest odpowiednich składników odżywczych w płynie inkubacyjnym. Zahamowanie profilekcji może doprowadzić do śmierci komórki. Na śmierć komórek w strefie kontaktu z biomateriałem mają wpływ substancje szkodliwe uwalniane z powierzchni materiału, substancje toksyczne powstające w strefie kontaktu komórka-materiał, brak adhezji komórek wywołany właściwościami powierzchni materiału, zbyt silna adhezja komórek do



powierzchni uniemożliwiająca poruszanie się komórek i ich proliferację, aktywacja mechanizmów prowadzących do martwicy [21].

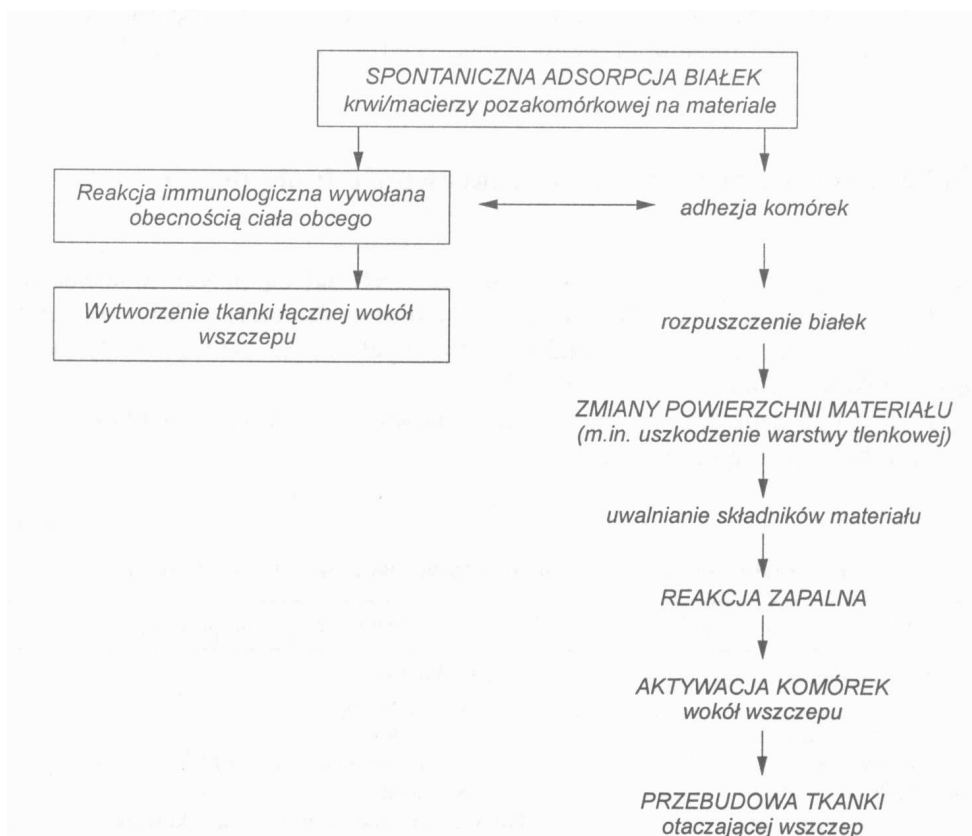
Wykładnikiem proliferacji jest liczba komórek w hodowli, oceniana po różnym okresie inkubacji w porównaniu z proliferacją na materiale kontrolnym. Komórki odkleja się od podłoża za pomocą trypsyny i liczy pod mikroskopem (np. w komorze Burckera) lub za pomocą czytników elektronicznych (np. w cytometrze przepływowym) [153]. Charakterystyczną cechą komórek hodowanych na tytanie jest ich rozpłaszczenie na powierzchni wynikające z bardzo silnego przylegania. Jednak morfologia tych samych komórek jest inna na różnych stopach tytanu.

Reaktywność biologiczną warstwy wierzchniej ocenia się również na podstawie analizy składu białkowego i rozmieszczenia biofilmu wytworzonego na biomateriale, początkowo zbudowanego z białek obecnych w płynie inkubacyjnym, a następnie zmieniającego się na skutek syntezy i uwalniania białek przez zaadherowane komórki. Właściwości powierzchni tytanu wpływające na powstawanie biofilmu / cechy biologiczne powierzchni [21]:

- energia powierzchniowa/ hydrofobowość,
- ładunek/duża reaktywność,
- potencjał korozyjny/wiązanie jonów,
- wiązanie jonów wodoru/wiązanie białek miejscami wiążącymi wodór,
- wiązanie wody,
- tlenki/powstawanie mostków dwusiarczkowych,
- zanieczyszczenia/specyficzne wiązanie z receptorami białek.

Pierwszym zjawiskiem występującym w odpowiedzi na wprowadzenie biomateriału do środowiska biologicznego jest wytworzenie biofilmu na jego powierzchni – rys. 39, dla biomateriałów tytanowych kontaktujących się z krwią wykazano, że proces ten trwa 5 s. Biofilm łączy się z warstwą tlenkową materiału tytanowego tworząc wraz z zaadsorbowanymi i/lub wbudowanymi w nią jonami strefę reaktywną. Rozmieszczenie i grubość biofilmu zależą od właściwości powierzchni, głównie od: składu chemicznego, topografii, energii powierzchniowej i ładunku elektrycznego [154]. Skład, rozmieszczenie i grubość biofilmu zmienia się w czasie kontaktu materiału z komórkami/tkankami. Jej grubość jest rzędu  $1\div 10$  nm i zależy od składu chemicznego warstwy wierzchniej materiału, sposobu jej przygotowania, czyszczenia i sterylizacji.

Właściwości biofilmu wytworzonego na powierzchni biomateriału wprowadzonego do organizmu decydują o tym, jakie komórki go zasiedlą. Białka obecne w biofilmie mogą aktywować komórki do syntezy i uwalniania prozapalnych cyklin (mediatorów reakcji zapalnej) i czynników wzrostu regulujących m. in. proliferację komórek. Konsekwencją tych procesów jest aktywacja dalszego łańcucha reakcji immunologicznych. Szybkie wygaszenie tych reakcji decyduje o dobrej integracji biomateriału z tkankami [21].



Rys. 39. Łańcuch reakcji zachodzących na styku materiał-komórki/tkanka [21]

Mimo intensywnych badań wpływu topografii powierzchni na biologię komórek nie ustalono jednoznacznie kryteriów opisujących cechy topografii biomateriału, optymalnych dla wzrostu i proliferacji określonego typu komórek. Bordji i in. [155] wykazali, że od topografii powierzchni zależy żywotność i proliferacja ludzkich fibroblastów i osteoblastów. Według [156] badania adhezji osteoblastów i fibroblastów hodowanych na stopie tytanu, stopie kobaltowo-chromowo-molibdenowym oraz polietylenie wykazały, że te pierwsze charakteryzowały się największą liczbą przylegających płytek. W pracy [157] wykazano, że liczba płytek przylegania do powierzchni stalowych i tytanowych, wytworzone przez komórki koreluje z chropowatością. Jednocześnie wiadomo, że komórki rosnące na gładkich powierzchniach tytanu można odkleić przez jednorazowe działanie trypsyny, podczas gdy hodowane na porowatym tytanie wymagają co najmniej dwukrotnej ekspozycji [158].

Generalnie uważa się, że tytan i jego stopy charakteryzuje bardzo dobra adhezja komórkowa, szczególnie dobrze adherują na rozwiniętej powierzchni tych materiałów makrofagi, chondrocyty i osteoblasty [159]. Osteoblasty silnie adherują na powierzchniach tytanu i stopu Ti6Al4V o większej chropowatości [160], gdy  $R_a$  jest w zakresie  $0,2 \div 7 \mu\text{m}$  [161]. Zauważono, że powierzchnie tytanu o rozwiniętej topografii lub porowate intensyfikują syntezę kolagenu i sprzyjają mineralizacji kości [161]. Zaobserwowano także, że komórki hodowane na rowkowanych powierzchniach

biomateriałów tytanowych poruszają się dwa razy szybciej wzdłuż rowków niż po powierzchni gładkiej [162]. Zjawisko to wykorzystano w praktyce klinicznej do naprowadzania komórek do obszary regenerującej tkanki kostnej. Wykazano, że rowkowane wszczepy tytanowe przyspieszają proces regeneracji kości. Osteoblasty kontaktujące się z rowkowanym podłożem wytwarzają znacznie więcej zawiązków kości niż komórki umieszczone na gładkim podłożu [163]. W procesach związanych z regeneracją kości i chrząstki ważną rolę odgrywają kształt i wielkość wszczepionego elementu [164].

Należy pamiętać, że badania biologiczne *in vitro* na komórkach kostnych nie odtwarzają naturalnego środowiska organizmu i dlatego nie pozwalają ocenić łańcucha reakcji zachodzących w obecności biomateriału pod wpływem działania zmiennych czynników, występujących w żywym organizmie. W warunkach hodowli komórki poruszają się we wszystkich kierunkach, podczas gdy w organizmie poddawane są działaniu różnych bodźców, jak: stężenie substancji chemicznych, potencjał elektryczny, struktura tkanki oraz składniki substancji pozakomórkowej.

## 2. Cel, tezy, zakres pracy

GŁÓWNYM CELEM niniejszej pracy jest wyznaczenie własności mechaniczno-elektrochemicznych oraz ocena zachowania *in vitro* anodowej warstwy wierzchniej stopu Ti6Al4V ELI po zgięciu, w obszarze maksymalnych odkształceń plastycznych.

### CELE DODATKOWE:

1. Określenie własności anodowej warstwy wierzchniej stopu Ti6Al4V ELI w strefach działania maksymalnych naprężeń ściskających oraz maksymalnych naprężeń rozciągających.
2. Ustalenie wpływu przegięcia na zmianę własności anodowej warstwy wierzchniej stopu Ti6Al4V ELI.

WYNIKI UZYSKANE PODCZAS BADAŃ POWINNY POTWIERDZIĆ NASTĘPUJĄCE TEZY:

1. Odkształcenie plastyczne spowodowane gięciem obniża własności mechaniczno-elektrochemiczne anodowej warstwy wierzchniej stopu Ti6Al4V ELI stosowanego na implanty chirurgiczne.
2. Procesy elektrochemiczne towarzyszące gięciu powodują takie zmiany w zachowaniu *in vitro* warstwy anodowej stopu Ti6Al4V ELI, które nie pogarszają jego własności korozyjnych, ale mogą poprawić bioaktywność sprzyjającą osteointegracji.

CELEM POTWIERDZENIA POSTAWIONYCH TEZ ZOSTAŁ ZAPROPONOWANY ZAKRES BADAWCZY OBEJMUJĄCY:

1. Opracowanie teoretyczne tematu
2. Opracowanie planu badań
3. Przygotowanie do badań próbek z pręta o średnicy  $\phi 6$  mm (stop Ti6Al4V ELI):
  - obróbka wykańczająca i anodowanie,
  - gięcie z zachowaniem analogii do śródoperacyjnego kształtowania,
  - wykonanie zgładów metalograficznych,
  - wykonanie próbek do statycznej próby rozciągania
4. Badania własności mechanicznych i strukturalnych próbek przed gięciem oraz po odkształceniu

- porównanie zgodności cech materiału z wymaganiami normy ASTM F 136-84 obejmujące sprawdzenie własności:
    - mechanicznych w oparciu o statyczną próbę rozciągania,
    - strukturalnych w oparciu o badania metalograficzne mikroskopowe;
  - badania wpływu anodowania oraz odkształcenia na:
    - mikrotwardość,
    - chropowatość,
    - wygląd powierzchni (SEM)
5. Badania własności elektrochemicznych po anodowaniu i po odkształceniu:
- przygotowanie roztworu Ringera oraz sztucznego płynu fizjologicznego SBF,
  - przeprowadzenie testów elektrochemicznych
    - potencjały korozyjne  $E_{kor}$ ,
    - krzywe potencjodynamiczne,
    - elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS)
6. Ocena kierunków zmian własności użytkowych *in vitro* odkształconego materiału:
- na podstawie parametrów elektrochemicznych, podczas przechowywania w SBF / roztworze Ringera
    - potencjały korozyjne  $E_{kor}$ ,
    - krzywe potencjodynamiczne,
    - elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS),
  - w kontakcie z komórkami ludzkimi – osteoblastami,
  - na podstawie obserwacji mikroskopowych (SEM) i analiz (EDS),
  - na podstawie badań strukturalnych (FT-IR) i fazowych (XRD) wydzielen
7. Opracowanie wyników badań i dyskusja

#### ZAŁOŻENIA DO TEMATYKI BADAWCZEJ

Do realizacji niniejszej pracy za przedmiot badawczy przyjęto stop tytanu Ti6Al4V ELI o szerokim zastosowaniu medycznym w postaci pręta o średnicy  $\phi 6$  mm, z którego wykonano próbki o długości 40 mm. Materiał pokrywano warstwą anodową o grubości około 200 nm w procesie elektrochemicznego utleniania w 5% wag. roztworze  $H_3PO_4$  w czasie 5 minut (według patentu PL 185176). Spośród różnych śródoperacyjnych „oddziaływań” mechanicznych na warstwę wierzchnią wybrano gięcie, które jest najczęstszym sposobem kształtowania śródoperacyjnego, a wynika z konieczności dopasowania elementów prętowych do anatomii pacjenta. Próbkę odkształcano o kąty

10°, 20°, 30° i 20°x2, a maksymalny kąt gięcia był związany z możliwym zakresem mechanicznego odkształcenia prętów za pomocą narzędzia.

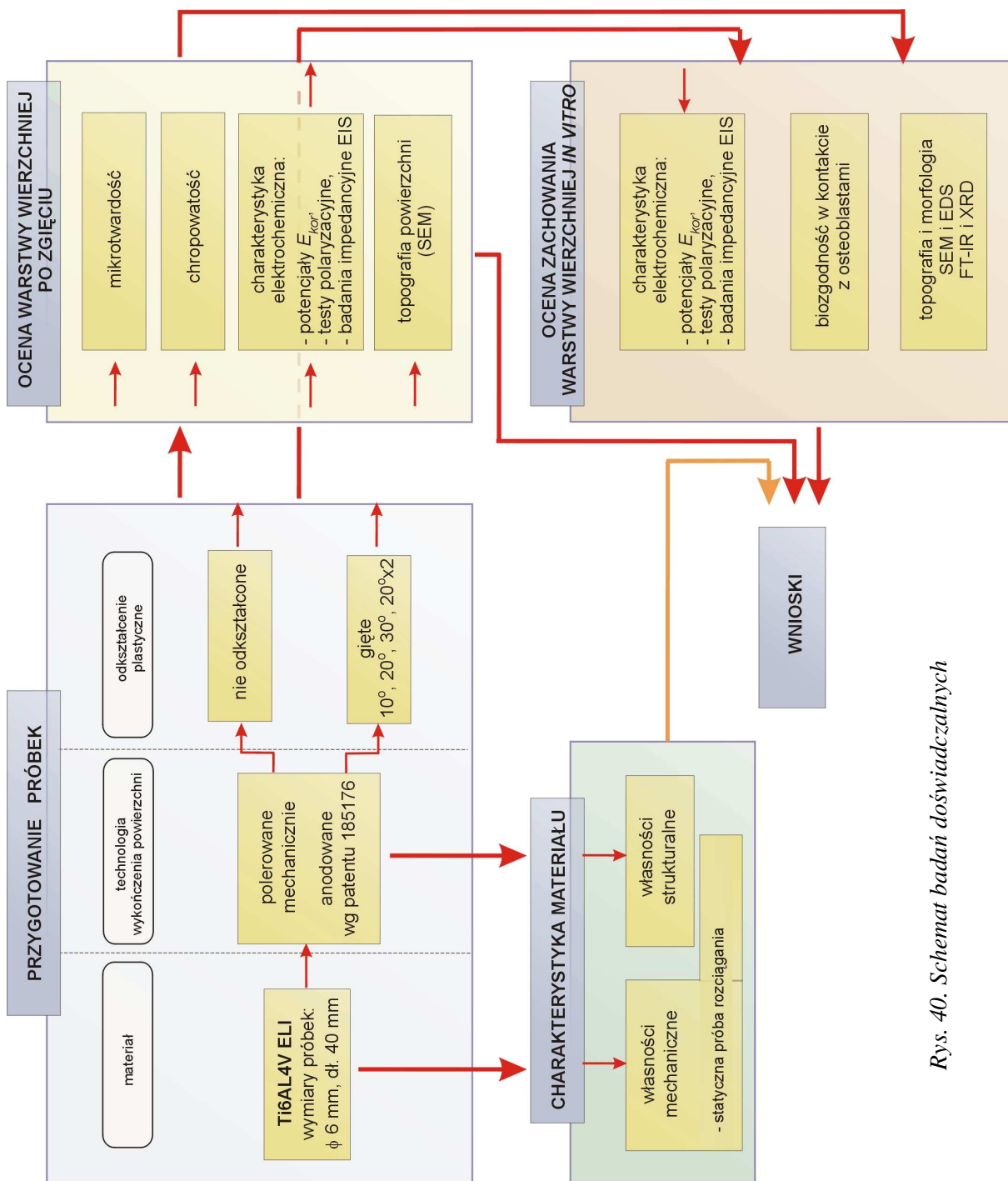
Badania prowadzono w stanie bez obciążeń zewnętrznych, a analizom poddano obszary występowania maksymalnych naprężeń rozciągających oraz ściskających i zgniotu.

W badaniach elektrochemicznych przyjęto stosować roztwór Ringera oraz SBF (*Simulated Body Fluid*) jako elektrolity symulujące środowisko płynów fizjologicznych, natomiast do testów biologicznych wytypowano osteoblasty, czyli komórki odgrywające zasadniczą rolę w formowaniu kości.

### 3. Badania

#### 3.1. Program badań

Plan badań w formie graficznej został przedstawiony na rysunku poniżej.



Rys. 40. Schemat badań doświadczalnych

### 3.2. Materiał badawczy

#### 3.2.1. Przedmiot badań

Przedmiotem badań był implantowy stop tytanu Ti6Al4V ELI w postaci pręta o średnicy 6 mm, z którego wykonano próbki o długości 40 mm. Implanty prętowe o takiej średnicy są najczęściej wykorzystywane w stabilizacjach długoodcinkowych i poddawane odkształceniom śródoperacyjnym. Długość próbek przyjęto na podstawie rozstawu rolek w gietarkach chirurgicznych. Skład chemiczny (tabela 13) oraz własności mechaniczne (tabela 14) stopu podawane przez producenta, odpowiadały zaleceniom normatywnym zawartym w ISO 5832-3 oraz ASTM F 136.

Tabela 13. Skład chemiczny (wg producenta) stopu Ti6Al4V ELI % (mas.)

C	N	Fe	O	Al	V	Ti
0,01	0,01	0,20	0,10	6,05	3,97	reszta

Tabela 14. Własności mechaniczne (wg producenta) stopu Ti6Al4V ELI

Wytrzymałość na rozciąganie $R_m$ , MPa	Granica plastyczności $R_{p0.2}$	Wydłużenie A, %	Wytrzymałość zmęczeniowa $Z_{go}$ , MPa	Moduł sprężystości wzdłużnej E, GPa	Współczynnik Poissona $\nu$
971	828	19	500	108	0,3

#### 3.2.2. Przygotowanie próbek

Proces przygotowania próbek do badań polegał na polerowaniu mechanicznym papierami ściernymi o grubości ziarna od 400 do 1000, co 200, a następnie anodowaniu grupy próbek według metody zastrzeżonej patentem nr 185176 [88].

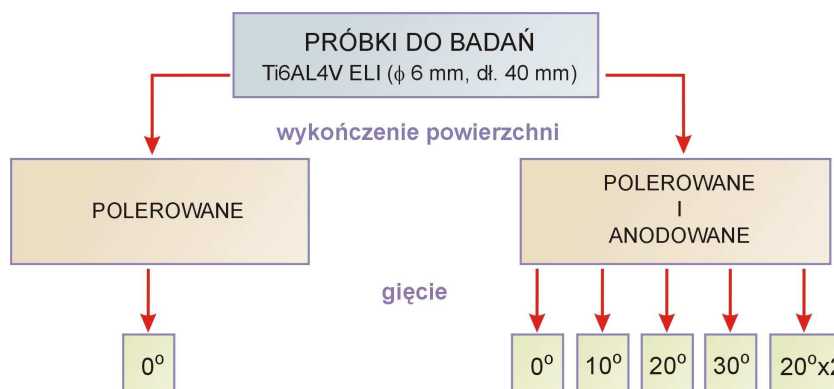
Czynności objęte technologią anodowania:

- odtłuszczenie wyrobów kolejno w : 0,5÷1,5 molowym roztworze NaOH (temperatura 330K, czas  $t = 1 \div 2$  min),
- zanurzenie w wodzie destylowanej,
- zanurzenie w 20÷30 % (wag.) roztworze HNO<sub>3</sub> (temperatura 330 K, czas  $t = 2 \div 5$  min),
- zanurzenie w wodzie destylowanej,
- anodowanie z zastosowaniem potencjostatu w 5% (wag.) roztworze H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> przy parametrach:
  - temperatura pokojowa (~20 °C),



- gęstość prądu  $5 \div 20 \text{ mA/cm}^2$ ,
- napięcie  $65 \div 75 \text{ V}$ ,
- czas  $t=5 \text{ min}$ .

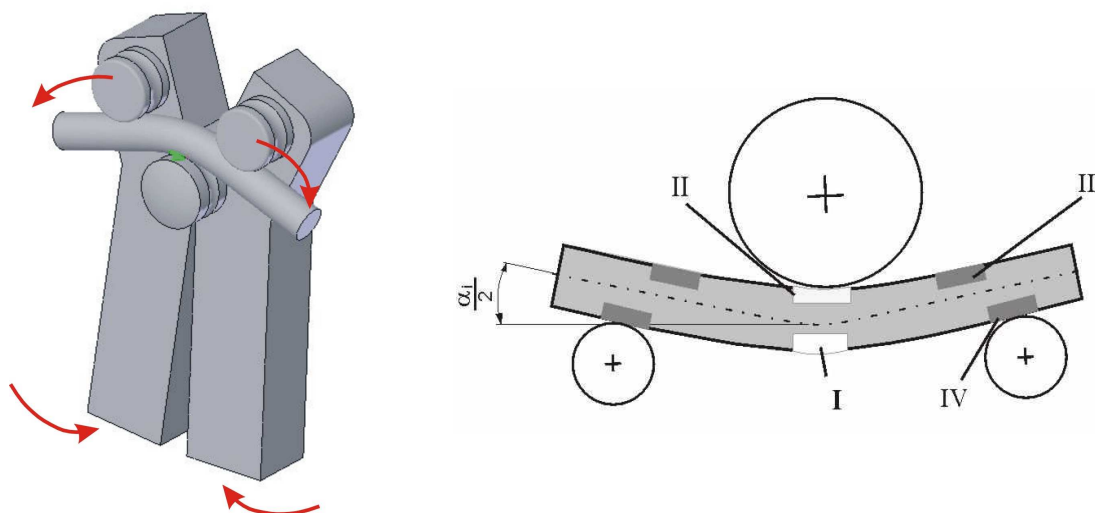
Część próbek pozostawiono w stanie nieodkształconym, natomiast drugą część próbek poddano jednokrotnemu gięciu o kąty ( $10^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $30^\circ$ ) lub dwukrotnemu gięciu o kąt  $20^\circ$  (rys. 41). Gięcie miało na celu wywołanie odkształceń plastycznych analogicznych do takich, jakie powstają podczas śródoperacyjnego kształtowania prętów.



Rys. 41. Grupy próbek przygotowanych do badań

Badaniom poddano obszary na przecię o największej ingerencji mechanicznej (rys. 42):

- I – strefę działania maksymalnych naprężeń rozciągających (dla wszystkich giętych próbek),
- II – strefę działania maksymalnych naprężeń ściskających oraz zgniotu (dla wytypowanego kąta gięcia  $20^\circ$ ).



Rys. 42. Metoda gięcia próbek oraz pręt z charakterystycznymi strefami powstałymi po odkształceniu: I – max. rozciągania, II – max. ściskania i zgniotu, III - ściskania, IV – rozciągania i zgniotu [97, 98]

Dodatkowo, na zglądach poprzecznych pobranych z pręta o średnicy  $\phi 6$  mm prowadzono badania mikrotwardości oraz badania metalograficzne (struktury). Przekroje poprzeczne próbek szlifowano oraz polerowano mechanicznie kolejno na papierach ściernych od nr 400 do 1000, a następnie na tarczy (polerka metalograficzna typ PM-3) nasączonej tlenkiem glinu  $Al_2O_3$ . W kolejnym kroku powierzchnie zglądu trawiono, przemywano w  $H_2O$  i suszono w gorącym powietrzu.

### 3.2.3. Wyposażenie badawcze

Tabela 15. Wykaz użytej do badań aparatury

Rodzaj pomiarów	Aparatura	
	nazwa	opis
Mikrotwardość	Mikrotwardościomierz PMT-3Y 4.2;	pomiar z wykorzystaniem mikrotwardościomierza połączonego z mikroskopem; twardość według metody Vickers'a,
Chropowatość	profilografometr PGM – 1C, wersja TOPO 01; wzorce chropowatości	możliwość pomiarów 2D i 3D, analiza stereometryczna; oprogramowanie, pełna automatyczna rejestracja i analiza danych
Pomiary elektrochemiczne: <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ polaryzacyjne</li> <li>▪ impedancyjne</li> </ul>	zestaw elektrochemiczny ATLAS 9831	automatyczna rejestracja oraz analiza danych; oprogramowanie Pol-99 i IMP-99
Obserwacje mikroskopowe	mikroskop skaningowy JSM-5600 z przystawką do mikroanalizy (SEM + EDS 2000); kamera AVT-HORN	możliwość ilościowej i jakościowej analizy pierwiastków i badań mikrostruktury, nowoczesny przyrząd z kompatybilnym oprogramowaniem
Skład fazowy (AGH-Kraków)	dyfraktometr X`Pert firmy Philips ; spektrometr fourierowski BioRad: MIR-FTS60v	możliwość identyfikacji fazowej materiałów krystalicznych w formie proszkowej, litej oraz cienkich warstw na różnorodnych podłożach (XRD); FT IR- nieniszcząca metodą umożliwiającą badanie powłok, zarówno krystalicznych jak i amorficznych, na różnorodnych podłożach
Badania wytrzymałościowe	maszyna wytrzymałościowa Zwick Z050	możliwość przeprowadzania podstawowych prób wytrzymałościowych

### 3.3. Metodyka badań

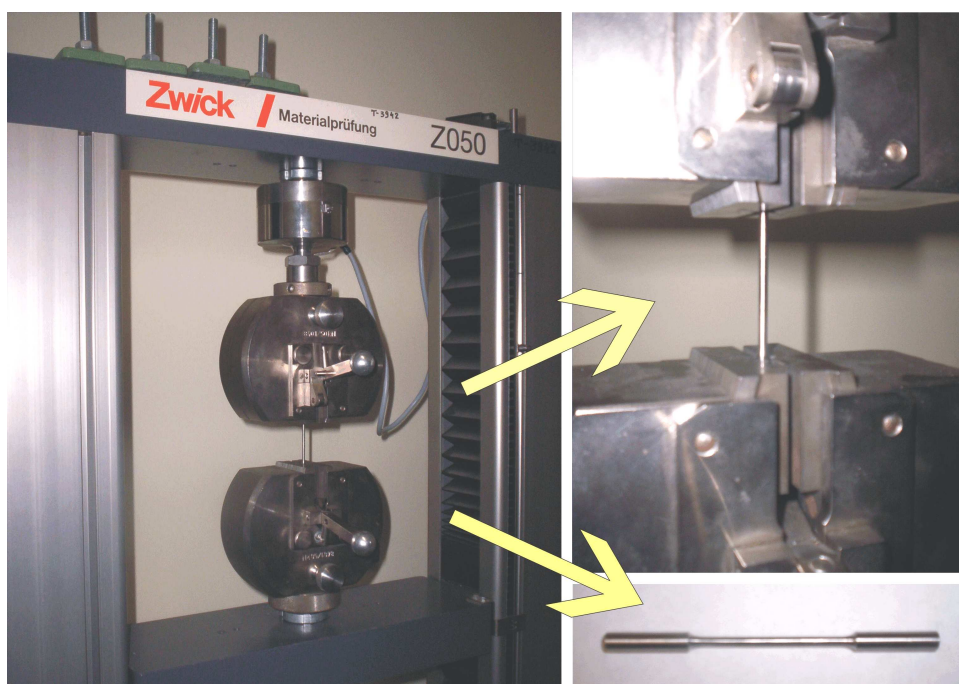
#### 3.3.1. Badania własności mechanicznych stopu Ti6Al4V ELI (PN-EN 10002-1:2001)

##### Cel badania

Celem badań jest wyznaczenie właściwości mechanicznych stanu wyjściowego materiału Ti6Al4V ELI o średnicy  $\phi$  6 mm na podstawie statycznej próby rozciągania wg PN-EN 10002-1:2001 [12, 165] oraz porównanie wyników z wymaganiami normatywnymi ISO 5832-3:1996(E) i ASTM F 136-96.

##### Aparatura

Do pomiarów użyto maszynę wytrzymałościową firmy Zwick Z050 (rys. 43).



Rys. 43. Maszyna wytrzymałościowa Zwick Z050 podczas statycznej próby rozciągania próbki walcowej o średnicy  $\phi$ 6 mm wykonanej ze stopu Ti6Al4V ELI

Tabela 16. Wymiary próbek użytych w próbie rozciągania (pręt  $\phi$ 6 mm)

k	d mm	S <sub>0</sub> mm <sup>2</sup>	L <sub>0</sub> mm	L <sub>c</sub> mm	L <sub>t</sub> mm
11,3	3 ± 0,06	7,1	30 ± 0,25	50	90

gdzie: k – współczynnik proporcjonalności dla próbki dziesięciokrotnej  
d – średnica części równoległej próbki okrągłej  
S<sub>0</sub> – początkowe pole przekroju poprzecznego części równoległej próbki  
L<sub>0</sub> – początkowa długość pomiarowa  
L<sub>c</sub> – długość części równoległej  
L<sub>t</sub> – długość całkowita próbki

### Metoda pomiaru

W czasie statycznej próby rozciągania rejestrowano siłę rozciągającą w funkcji wydłużenia próbki w temperaturze pokojowej.

Materiałem wyjściowym do przygotowania próbek były pręty o średnicy  $\phi 6$  mm o odpowiednio dobranych wymiarach podanych w tabeli 16. Próbę powtórzono trzykrotnie.

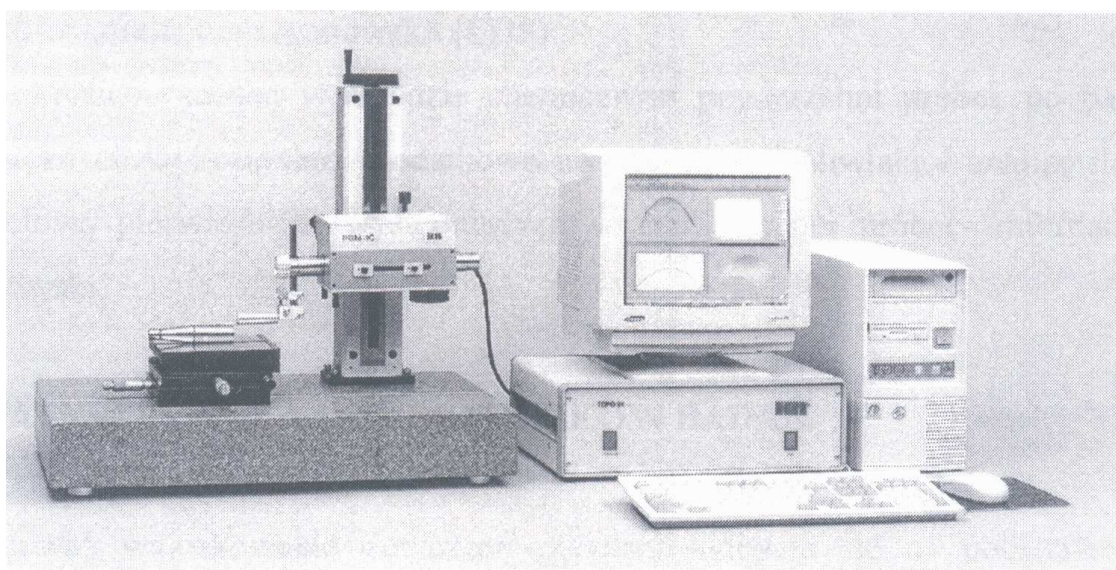
### **3.3.2. Badania chropowatości (PN-EN ISO 4287:1998, PN-87/M-04256)**

#### Cel badania

Pomiary chropowatości miały na celu określenie wpływu anodowania oraz odkształceń plastycznych przez gięcie na zmianę stanu anodowej warstwy wierzchniej.

#### Aparatura

W celu określenia chropowatości liniowej oraz zmian stanu stereometrycznego powierzchni zastosowano profilometrię stykową i wykonano pomiary liniowe 2D oraz powierzchniowe 3D (pomiar stereometrii). Do pomiarów użyto profilografometru PGM-1C (rys. 44) wersja TOPO 01 (producent: Instytut Obróbki Skrawaniem-Kraków 2001) o szerokich możliwościach pomiarowych (pomiar powierzchni płaskich cylindrycznych, zewnętrznych, wewnętrznych) i dokładności wskazań 5%. Wyniki pomiarów były automatycznie rejestrowane z wykorzystaniem specjalnego programu PROFILOGRAFOMETR. Analizę danych wykonywano przy pomocy programu o nazwie TOPOGRAFIA.



*Rys. 44. Profilografometr PGM-1C*

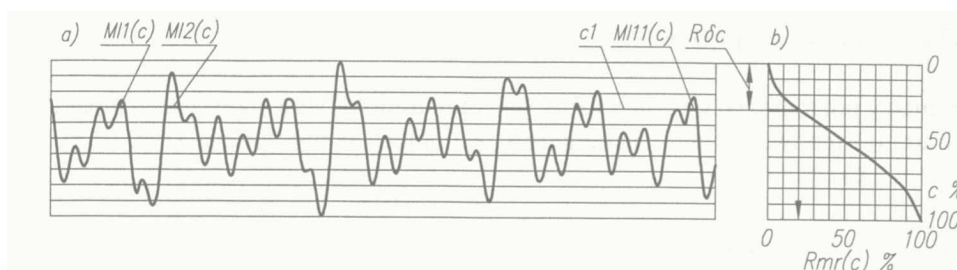
## Metoda pomiaru

Parametry chropowości zgodnie z wytycznymi zawartymi w normach (PN-ISO 4288:1997) wyznaczano na podstawie estymacji z 5 odcinków elementarnych o długości  $lr=0,25$  mm. Pomiarów powtarzano pięciokrotnie.

Do zdefiniowania struktury geometrycznej warstwy wierzchniej użyto następujących parametrów pionowych (amplitudowych) wyznaczanych w oparciu o wartości rzędnych:

- $R_p$  - wysokość najwyższego wzniesienia profilu (ang. *maximum profile peak height*) wewnątrz odcinka elementarnego  $lr$ ;
- $R_v$  - głębokość najniższego wgłębienia profilu (ang. *maximum profile valley depth*) wewnątrz odcinka elementarnego  $lr$ ;
- $R_z$  – największa wysokość profilu (ang. *maximum height of profile*) wewnątrz odcinka elementarnego  $lr$ ;
- $R_a$  – średnia arytmetyczna rzędnych profilu (ang. *arithmetical mean deviation of the assessed profile*) wewnątrz odcinka elementarnego  $lr$  [166].

Z uwagi na to, że powierzchnie o tej samej chropowości mogą mieć różny kształt nierówności, wyznaczano także udział nośny SGP (w %) określony stosunkiem powierzchni nośnej do powierzchni reszkowej [44, 101, 102, 166]. Graficznym zobrazowaniem SGP jest krzywa udziału materiałowego (nośności) (krzywa Abbott`a-Firestone`a) – rys. 45.



Rys. 45. Krzywa udziału materiałowego (nośności) jako funkcja wysokości cięcia [101]

Pomiary chropowości za pomocą profilografometru przeprowadzono dla próbek:

- bez warstwy anodowej (polerowanej mechanicznie),
- anodowanych,
- anodowanych i giętych jednokrotnie oraz przeginanych (w strefie (I) działania maksymalnych naprężeń rozciągających).

Przyrząd nie pozwalał na określenie parametrów chropowości w strefie (II) działania naprężeń ściskających i zgniotu, dlatego w tych obszarach przybliżone parametry  $R_a$  i  $R_z$  określono za pomocą wzorców chropowości TGL 04763 MASSI.

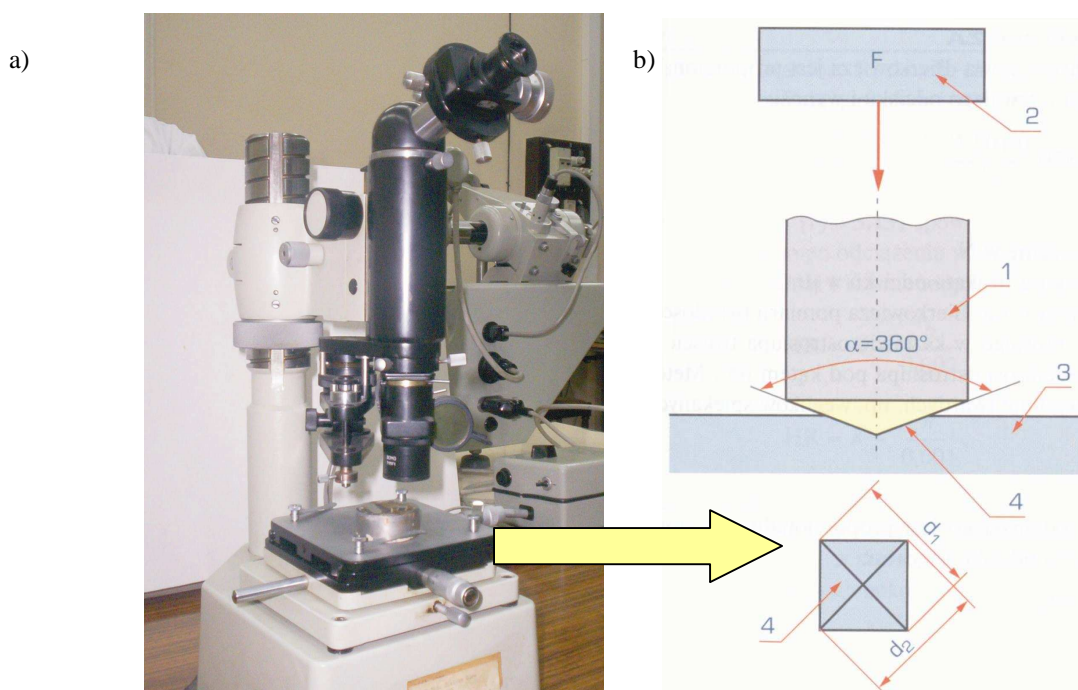
### 3.3.3. Badania mikrotwardości (PN-EN ISO 6507, PN-71/H-04361)

#### Cel badania

Celem badań mikrotwardości (oznaczanej  $\mu\text{HV}$ ) było określenie stopnia umocnienia stopu Ti6Al4V ELI wywołanego anodowaniem oraz odkształceniem plastycznym.

#### Przyrząd pomiarowy

Próby wytrzymałościowe w postaci pomiaru twardości/mikrotwardości, obok próby statycznego rozciągania, ściskania, ścinania czy skręcania, należą do najbardziej precyzyjnych sposobów wyznaczania własności mechanicznych materiałów. Do badania użyto mikrotwardościomierza typu PMT-3, połączonego z mikroskopem pomiarowym (rys. 46a). Zastosowano wgłębnik Vickersa o kącie nachylenia przeciwległych ścian równym  $136^\circ \pm 20'$  (PN-71/H-04361) (rys. 46b), który był wciskany w powierzchnię za pomocą obciążenia o wartości 0,196 N (0,02 kG).



Rys. 46. Widok ogólny twardościomierza typu PMT - a) oraz schemat pomiaru twardości metodą Vickersa - b) (gdzie, 1-wgłębnik, 2-siła obciążająca, 3-próbka, 4-odcisk) [12]

#### Metoda pomiaru

Badania mikrotwardości ( $\mu\text{HV}$ ) prowadzono na przekrojach poprzecznych specjalnie przygotowanych próbek (patrz p.3.2.2). W celu uniknięcia wzajemnego wpływu odcisków, pomiary zgodnie z wytycznymi zawartymi w normach wykonywano w takich odstępach, aby odległość od środka jednego odcisku do brzegów sąsiedniego nie była mniejsza niż podwójna długość przekątnej odcisku. Z tego samego względu odległość odcisku od brzegu próbki była co najmniej równa

podwójnej długości przekątnej odcisku. Dla zachowania zbliżonych warunków pomiarowych na miejsce odcisku wybierano centralne części ziaren, z zachowaniem porównywalnej prędkości wciskania węgelnika w materiał.

Wartości mikrotwardości po uwzględnieniu prawa Meyera [12, 167] wyznaczone z poniższej zależności odczytywano z tabel [168].

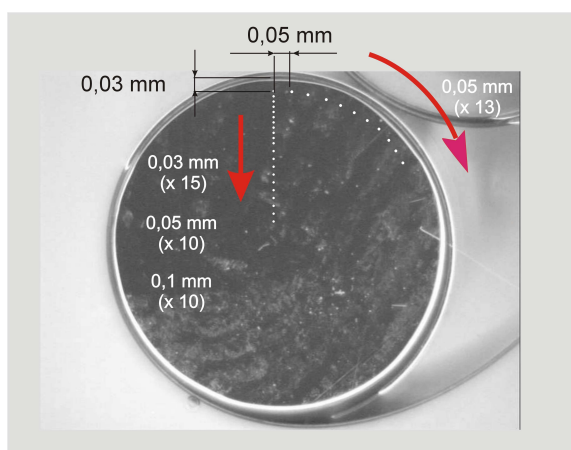
$$\mu HV = 0,1891kd^{n-2}, \text{ gdzie:}$$

$$d = (d_1 + d_2) / 2 - \text{średnia arytmetyczna przekątnych jednego odcisku w } \mu m,$$

$k$  – stała.

Badania prowadzono na przekrojach poprzecznych próbek ze stopu Ti6Al4V ELI. Pomiarów przeprowadzono „po promieniu” i „po obwodzie próbki”, jak na rys. 47. Wykonano 13 pomiarów wzdłuż obwodu, począwszy od miejsc o największym odkształceniu, co 0,05 mm w odległości 0,03 mm od powierzchni. Pomiarów mikrotwardości „po promieniu” materiału obejmowały:

- 15 punktów pomiarowych co 0,03 mm w obszarze najbliższym powierzchni próbki,
- 10 punktów pomiarowych co 0,05 mm,
- 10 punktów pomiarowych co 0,1 mm.



Rys. 47. Rozmieszczenie punktów pomiarowych mikrotwardości na zglądzie poprzecznym próbki

Mikrotwardość badano:

- dla próbek: anodowanej i bez anodowania (ocena wpływu anodowania na wartość  $\mu HV$ );
- dla próbek giętych pod różnymi kątami 10°, 20°, 30° (ocena wpływu kąta gięcia na  $\mu HV$ )
- dla próbek giętych pod kątem 20°: jednokrotnie oraz dwukrotnie (ocena wpływu przeginięcia na  $\mu HV$ );
- dla próbki giętej pod kątem 20° porównano  $\mu HV$  w strefach maksymalnego rozciągania (I) oraz maksymalnego ściskania (II).

### 3.3.4. Badania elektrochemiczne *in vitro*

#### Cel badania

Celem badań elektrochemicznych była ocena wpływu zmian mechanicznych anodowej warstwy wierzchniej wywołanych gięciem na własności elektrochemiczne oraz określenie elektrochemicznego zachowania zdeformowanego stopu Ti6Al4V ELI z warstwą anodową podczas przechowywania w środowisku płynów fizjologicznych.

Własności warstwy wierzchniej interpretowano na podstawie:

- pomiarów polaryzacyjnych:
  - wartości potencjałów korozyjnych ( $E_{kor}$ );
  - przebiegu krzywych potencjodynamicznych;
- charakterystyk impedancyjnych z zastosowaniem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS).

Pomiary polaryzacyjne są metodami służącymi do monitorowania procesów zachodzących na granicy metal-elektrolit. Potencjał korozyjny  $E_{kor}$  to podstawowy parametr mierzony w warunkach bezprądowych, a będący rezultatem bilansowania się reakcji anodowego roztwarzania metalu i/lub pokrywającej go warstwy z zachodzącą na metalu reakcją katodową [16]. Wyższe wartości  $E_{kor}$  świadczą o niższej szybkości procesów anodowych (roztwarzania i przechodzenia metalu w postaci jonów do elektrolitu) i większym udziale procesów związanych z adsorpcją. Celem rejestracji krzywych polaryzacji anodowej jest natomiast badanie zachowania korozyjnego przy wzrastającej wartości potencjału elektrycznego.

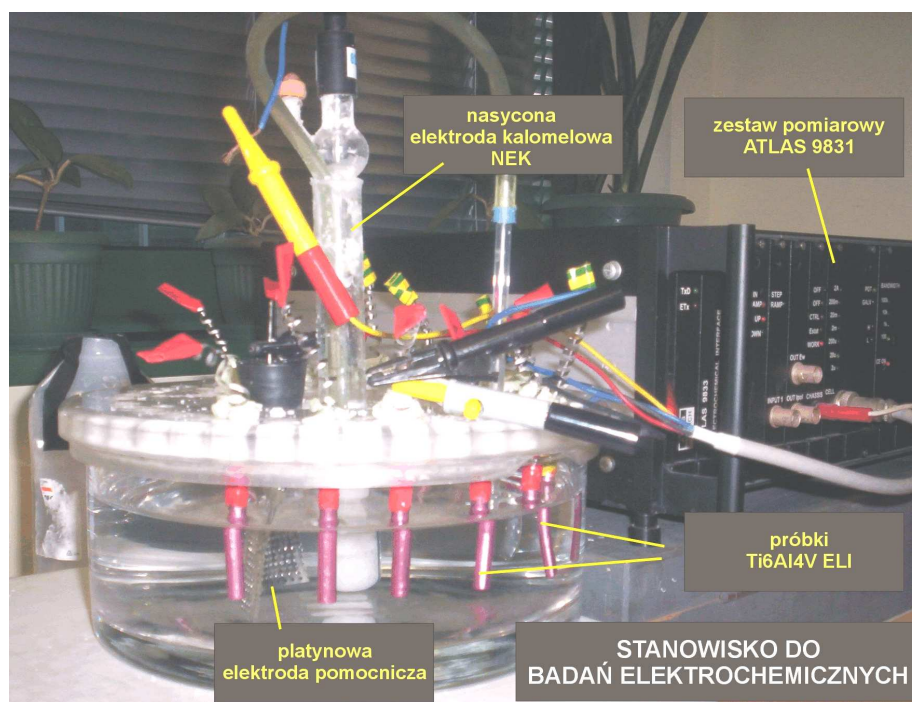
Analiza impedancyjna warstw anodowych (EIS) polega na wyznaczeniu widm impedancyjnych badanego układu i dopasowania danych pomiarowych do układu zastępczego oraz wartości liczbowych oporności i pojemności tego układu. Widma impedancyjne określają zmiany impedancji badanego układu w funkcji częstotliwości impulsu prądu zmiennego i są najczęściej przedstawiane w postaci tzw. wykresów Nuquista w układzie  $Z_{im}=f(Z_{Re})$  dla różnych wartości częstotliwości lub wykresów Bode'a w układzie  $\log |Z| = f(\log F)$  oraz  $\theta = f(\log F)$  [87]. Wartości parametrów zastępczego obwodu elektrycznego umożliwiają interpretację procesów i zjawisk zachodzących na granicy z elektrolitem, charakteryzują cechy strukturalne warstw anodowych, takie jak: grubość, porowatość warstw powierzchniowych oraz dostarczają informacji na temat nieszczelności i defektów, reaktywności podłoża, występowania własności barierowych w stosunku do elektrolitu [16, 87].

#### Przyrząd pomiarowy

Badania elektrochemiczne (potencjału korozyjnego  $E_{kor}$ , rejestracja krzywych anodowych oraz charakterystyk impedancyjnych) przeprowadzono z wykorzystaniem zestawu elektrochemicznego ATLAS 9831 z oprogramowaniem. Dane pomiarowe przetwarzano za pomocą programów POL-99 oraz IMP-99 do zdejmowania i analizy charakterystyk polaryzacyjnych i impedancyjnych. Testy



elektrochemiczne wykonywano w układzie trójelektrodowym, z platynową elektrodą pomocniczą oraz nasyconą elektrodą kalomelową (NEK) jako elektrodą odniesienia– rys. 48.



Rys.48. Stanowisko do badań elektrochemicznych anodowej warstwy wierzchniej stopu Ti6Al4V ELI

### Metoda pomiaru

Badania elektrochemiczne prowadzono w dwóch etapach:

- 1) ocena trwałości odkształconej warstwy anodowej po 1 godzinie (potencjał korozyjny  $E_{kor}$ ) oraz po 1 dniu i 37 dniach przechowywania próbek w roztworze Ringera na podstawie  $E_{kor}$ , krzywych polaryzacyjnych oraz EIS;
- 2) ocena bioaktywności naruszonej podczas gięcia warstwy anodowej po 1 godzinie, a następnie po 1, 3, 6, 9 i 12 dniach od zanurzenia w sztucznym płynie fizjologicznym SBF na podstawie  $E_{kor}$  oraz EIS.

W drugim etapie nie prowadzono rejestracji krzywych polaryzacyjnych z powodu wpływu polaryzacji próbek na stan warstwy i jej parametry, wyznaczone w krótkich odstępach czasowych. Okres ~37 dniowy jest czasem wytworzenia kostniny pierwotnej [21, 152].

Elektrochemiczną charakterystykę tlenkowej warstwy na próbkach nie odkształczanych oraz po odkształceniu plastycznym o  $10^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $20^\circ \times 2$  i  $30^\circ$  w strefach (I) działania maksymalnych naprężeń rozciągających oraz (II), gdzie występowały maksymalne naprężenia ściskające przeprowadzono w roztworze Ringera (tabela 17) oraz w płynie fizjologicznym SBF (tabela 18); o pH z przedziału  $7,3 \div 7,5$  i temperaturze  $37 \pm 1$  °C. Do pomiarów eksponowano  $0,3 \text{ cm}^2$  powierzchni (w strefie występowania maksymalnych naprężeń), zabezpieczając pozostałą część próbki przez pokrycie podwójną warstwą lakieru.

Tabela 17. Skład roztworu Ringera (wg producenta- Wytwórnia Płynów Infuzyjnych w Kutnie)

	g / l	Jony	mmol / 100 ml
Chlorek sodowy	8,6	Na <sup>+</sup>	14,72
Chlorek potasowy	0,3	K <sup>+</sup>	0,4
Chlorek wapniowy	0,243	Ca <sup>2+</sup>	0,22
Woda	-	Cl <sup>-</sup>	15,56

Tabela 18. Skład sztucznego płynu fizjologicznego na 1000 ml SBF zgodnie z [169]

Odczynnik	Ilość	Czystość (%)
NaCl	8,035 g	99,5
NaHCO <sub>3</sub>	0,355 g	99,5
KCL	0,225 g	99,5
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0,231 g	99,0
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,311 g	98,0
1,0 M – HCl	39 ml	-
CaCl <sub>2</sub>	0,292 g	95
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,072 g	99
Tris	6,118 g	99
1,0 M - HCl	0-5 ml	-

Anodowe krzywe polaryzacyjne wyznaczano od potencjału korozyjnego do potencjału 5,5 V (NEK), przy szybkości skaningu 3 mVs<sup>-1</sup>. Charakterystyki impedancyjne rejestrowano dla sygnału 5 mV w zakresie częstotliwości od 10<sup>5</sup> Hz ÷ 0,18 Hz. Otrzymane spektra EIS interpretowano po dopasowaniu metodą najmniejszych kwadratów do zastępczego układu elektrycznego.

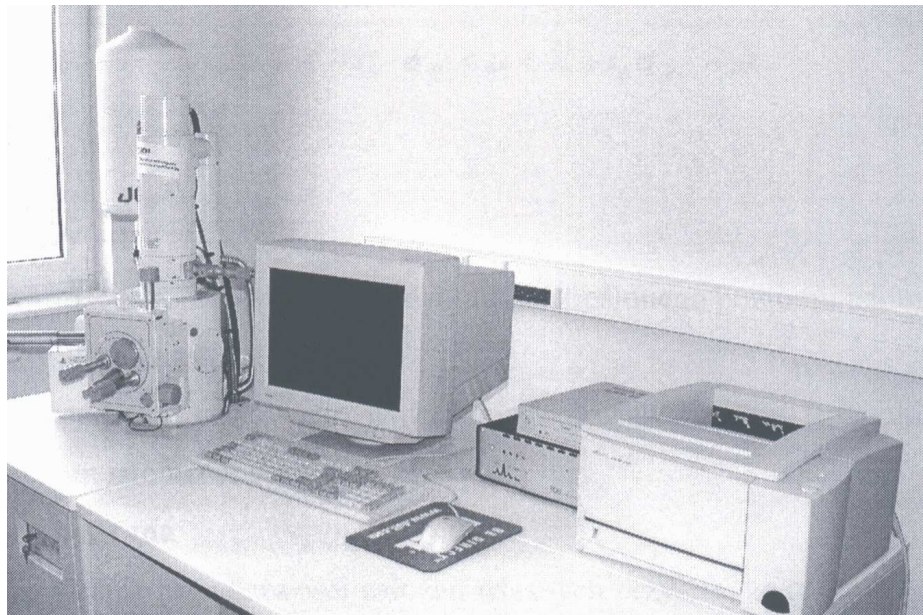
### 3.3.5. Badania topografii i morfologii

#### Cel badania

Celem badań było określenie zmian powierzchniowych wywołanych gięciem oraz ocena jakościowo-ilościowa wydzielenia po różnym czasie przechowywania w płynie fizjologicznym SBF.

## Aparatura

Do charakterystyki zmian powierzchni wywołanych gięciem oraz oceny wydzieliń wykorzystano mikroskop elektronowy JSM-5600 z mikroanalizatorem rentgenowskim EDS 2000 – rys. 49 oraz kamerę AVT-HORN.



*Rys. 49. Mikroskop skaningowy JSM-5600LV wraz z mikroanalizatorem rentgenowskim EDS 2000*

Badania strukturalne i fazowe wydzieliń wykonano w Akademii Górniczo-Hutniczej (Kraków) w Katedrze Chemii Krzemianów i Związków Wielocząsteczkowych. Do wyznaczenia widm FT IR w podczerwieni wykorzystano spektrometr Bio-Rad MIR-FTS60V, działający w zakresie środkowej podczerwieni. Analizę fazową XRD przeprowadzono z użyciem dyfraktometru X'Pert firmy Philips (stosowane jest promieniowanie monochromatyczne o długości fali 1.5418 Å, odpowiadające linii  $\text{CuK}_{\alpha}$ , detekcja - licznik scyntylicyjny).

## Metoda pomiaru

Obserwacjom mikroskopowym poddano próbki bezpośrednio po anodowaniu, zgięciu oraz po różnych czasach przechowywania w SBF. Określono skład chemiczny wydzieliń występujących na anodowej warstwie wierzchniej za pomocą analizy wybranych obszarów oraz powierzchniowego rozkładu koncentracji pierwiastków (SEM+EDS). Za pomocą spektroskopii w podczerwieni (FT IR) przeprowadzono analizę fazową warstwy na podłożu stopu Ti6Al4V ELI, dokonano identyfikacji np. ugrupowań  $\text{OH}^-$  i  $\text{H}_2\text{O}$  oraz grup węglanowych wbudowanych w strukturę powierzchni, itd. Testy prowadzono w zakresie  $4000 \div 500 \text{ cm}^{-1}$ .

Pomiary metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) umożliwiły identyfikację fazową warstwy na podłożu metalicznym. Do badania wykorzystano zespół optyki wiązki równoległej (GID), w skład którego wchodzi szczeliny Sollera oraz monochromator na wiązce ugiętej. Wydłużenie drogi wiązki w warstwie poprzez zastosowanie stałego, niskiego ( $\omega=1-3^\circ$ ) kąta padania, pozwoliło na polepszenie

stosunku intensywności refleksów związanych z samą warstwą do intensywności refleksów związanych z podłożem, a tym samym na identyfikację fazową materiału warstwy w przypadku jej niskiej krystaliczności.

### **3.3.6. Badania bioaktywności w kontakcie z osteoblastami**

Badania biologiczne *in vitro* przeprowadzono w hodowli osteoblastów ludzkich w Instytucie „Pomnik-Centrum Zdrowia Dziecka” w Zakładzie Patologii.

#### Cel badania

Bioaktywność prętów wykonanych ze stopu tytanu poddanych obróbce w różnej procedurze w porównaniu z próbkami kontrolnymi stopu tytanu badano w hodowli z ludzkimi osteoblastami linii Saos2 (ATCC, USA). Próbkę sterylizowano promieniami UV.

#### Metodyka badań

Do badań stosowano osteoblasty uzyskane z czwartego pasażu hodowli komórkowych. Na każdą próbkę nakładano  $1,2 \times 10^5$  komórek zawieszonych w 1 ml medium do hodowli McCoy (ATCC, USA) zawierającym 15% surowicę cielęcą (Sigma). Komórki hodowano na próbkach przez 1, 2 lub 6 dni w temperaturze 37 °C i atmosferze zawierającej 5% CO<sub>2</sub>.

Po zakończonej hodowli adherowane komórki odklejano za pomocą 0,05% trypsyny zawierającej 0,6 mM EDTA (Sigma). Następnie testem MTT oceniano ich żywotność. Jest to test polegający na pomiarze aktywności dehydrogenaz mitochondrialnych, obecnych w żywych komórkach w oparciu o przemianę soli tetrazolowej w formazan. Stężenie formazanu mierzono spektrofotometrycznie przy długości fali 545 nm.

W medium zbieranym w czasie hodowli osteoblastów oznaczano poziom fosfatazy zasadowej (ALP). Jest to enzym, który hydrolizuje estry, tym samym dostarcza reszt fosforanowych niezbędnych do tworzenia kryształów hydroksyapatytu. Poziom ALP koresponduje ze stymulacją komórek osiedlonych na próbkach. W przeprowadzonym teście fosfataza aktywowała przeniesienie reszty fosforanowej p-nitrofenylofosforanu na p-nitrofenol. Pomiar absorbancji próby wywołanej powstawaniem p-nitrofenolu wykonywano analizatorem Dimension Ar przy długości fali 405 nm.

### 3.3.7. Dobór metod statystycznych

Przedstawione w następnych częściach pracy wyniki badań opracowano statystycznie zgodnie z literaturą z zakresu analizy statystycznej [170, 171] oraz normami:

- PN-83 N-01052.02 Statystyka matematyczna. Badania statyczne. Estymacja i test istotności dla wartości średniej;
- PN-83 N-01052.04 Statystyka matematyczna. Badania statyczne. Estymacja i test istotności dla wariancji i odchylenia średniego.

Podczas opracowywania wyników badań stosowano niżej przedstawione zależności:

- średnia arytmetyczna 
$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

- odchylenie standardowe z próby 
$$S_x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} ,$$

- odchylenie standardowe średniej 
$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} ,$$

- współczynnik zmienności 
$$v_x = (S_x / \bar{x}) \times 100 \quad \text{lub} \quad v_{\bar{x}} = (S_{\bar{x}} / \bar{x}) \times 100 ,$$

gdzie:  $x_i$  - kolejny wynik

$n$  - liczba wyników (pomiarów)

Dla próby bardzo małej ( $n \leq 10$ ) odchylenie standardowe średniej arytmetycznej podlega rozkładowi t – Studenta i wyraża się wzorem:

$$S_{kt} = t_{n,\alpha} S_{\bar{x}} ,$$

gdzie:  $t_{n,\alpha}$  – wartość krytyczna rozkładu t-Studenta o  $k=n-1$  stopniach swobody.

W pracy przyjęto standardowy poziom istotności  $\alpha_{\text{ist}}=0,01$ .

Niepewności pomiarów bezpośrednich oszacowano w zależności od oceny niepewności systematycznych i przypadkowych:

- 1) w przypadku dominującego wpływu niepewności przypadkowych ( $\Delta x \ll x_{\max} - x_{\min}$ ), odchylenie standardowe średniej obliczono z zależności:  $S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$ ,
- 2) jeśli dominowały niepewności systematyczne ( $\Delta x \gg x_{\max} - x_{\min}$ ) pochodzące od działki elementarnej ( $\Delta_d x$ ), klasy przyrządu ( $\Delta_k x$ ), dokładności odczytu ( $\Delta_o x$ ) lub niepewność eksperymentatora ( $\Delta_e x$ ), wówczas maksymalną niepewność systematyczną obliczono:

$$\Delta_x = \Delta_d x + \Delta_k x + \Delta_o x + \Delta_e x,$$

a odchylenie standardowe:

$$S_{\bar{x}_s} = \frac{1}{\sqrt{3}} \sqrt{(\Delta_d x)^2 + (\Delta_k x)^2 + (\Delta_o x)^2 + (\Delta_e x)^2},$$

- 3) natomiast, gdy  $\Delta x \approx x_{\max} - x_{\min}$  to uwzględniono wszystkie występujące rodzaje niepewności i obliczono odchylenie standardowe uwzględniające niepewności przypadkowe według zależności oraz niepewności systematyczne z równania:

$$S_{\bar{x}_s} = \sqrt{S_{\bar{x}}^2 + \frac{1}{3} \sum_v (\Delta_v x)^2},$$

gdzie:  $v$  - oznacza wszystkie występujące typy niepewności systematycznych.

Liczbę wymaganych pomiarów obliczono po wykonaniu serii pomiarów próbnych zgodnie z zależnością:

$$n = \frac{t_{n,\alpha}^2 S_{\bar{x}}^2}{\delta^2} n',$$

gdzie:  $t_{n,\alpha}$  - wartość krytyczna rozkładu  $t$  – Studenta,

$S_{\bar{x}}$  - odchylenie standardowe wyników próbnych,

$\delta$  - błąd,

$n'$  - liczba pomiarów serii próbnej.

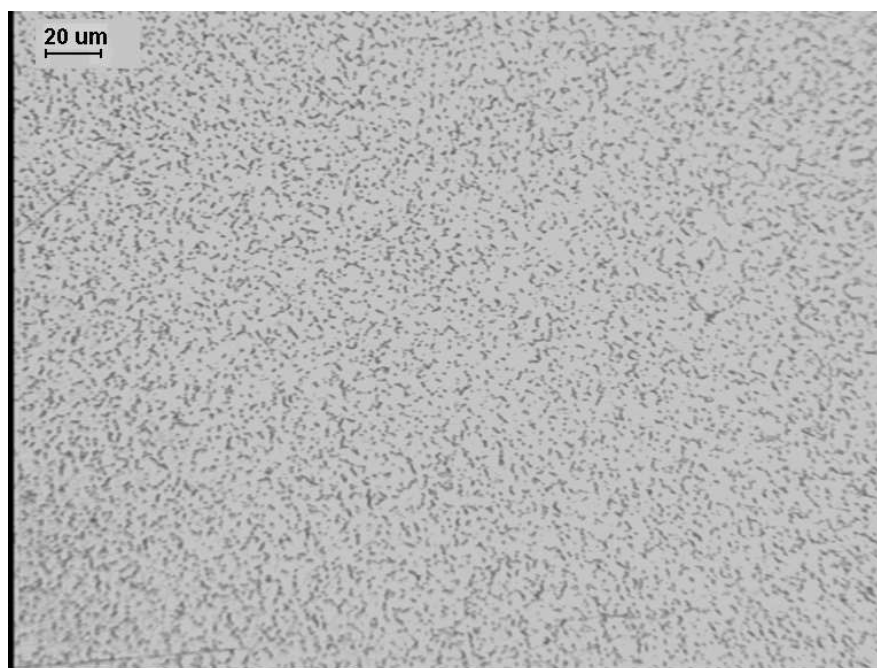
W przypadku wielkości mierzonych pośrednio przyjęto 5% niepewność pomiaru.

### 3.4. Omówienie wyników badań

#### 3.4.1. Charakterystyka strukturalno-mechaniczna stopu Ti6Al4V ELI

##### Wyniki badań strukturalnych

Obserwacje struktury wykonano na wytrawionych poprzecznych szlifach metalograficznych. Zaobserwowaną strukturę zglądów próbek wykonanych z pręta o średnicy  $\phi 6$  mm przedstawiono na rys. 50. Wyniki badań metalograficznych mikroskopowych wykazały obecność struktury dwufazowej  $\alpha+\beta$  o dużym stopniu dyspersji. Zdjęcia przedstawiają strukturę z jasnymi komórkowo rozmieszczonymi wydzieleniami fazy  $\beta$  na tle szarej fazy  $\alpha$ . Ciemna osnowa stopu to wzbogacona w aluminium faza  $\alpha$ , natomiast jasna to faza  $\beta$  wzbogacona w wanad. Pierwiastki stopowe: aluminium stabilizuje fazę  $\alpha$ , a wanad stabilizuje fazę  $\beta$  w stopie Ti6Al4V ELI. Podczas obserwacji nie stwierdzono występowania wtrąceń niemetalicznych. Struktura analizowanych próbek stopu Ti6Al4V ELI odpowiadała wymaganiom przewidzianym w normie ASTM F 136-96.



Rys. 50. Mikrostruktura stopu Ti6Al4V ELI w przekroju poprzecznym pręta  $\phi 6$  mm, SEM

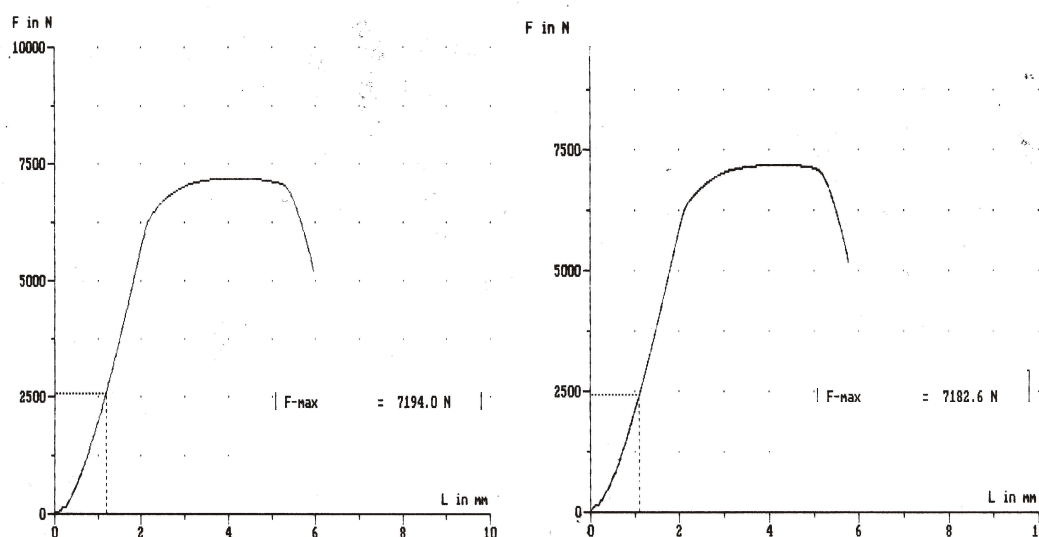
## Wyniki badań własności mechanicznych na podstawie statycznej próby rozciągania

Stop tytanu Ti6Al4V ELI charakteryzowano na podstawie podstawowych parametrów wytrzymałościowych, podawanych również w normach przedmiotowych: wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$  i umownej granicy plastyczności  $R_{p0,2}$ , a własności plastyczne na podstawie wydłużenia  $A$ . Otrzymane podczas prób jednoosiowego rozciągania wyniki własności mechanicznych zestawiono w tabeli zamieszczonej poniżej.

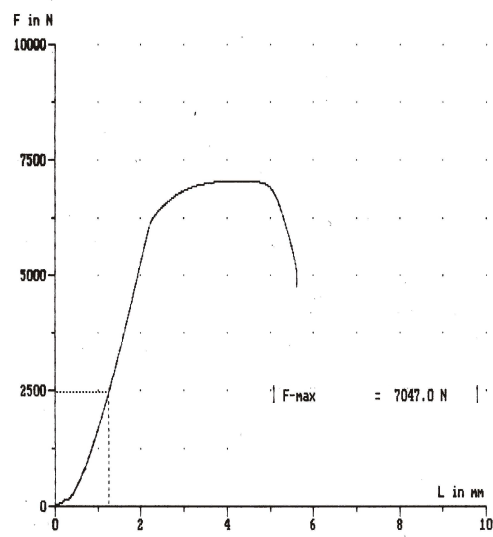
Tabela 19. Wyniki pomiarów wybranych parametrów mechanicznych w statycznej próbie rozciągania

Lp.	Wymiary próbki			$R_m$ [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	A [%]
	$d_0$	$A_0$	$L_0$			
1.	3,0	7,1	30±0,25	1017,7	862	14,7
2.				1016,1	848	13,8
3.				996,9	810	11,6
Wartości średnie				1010,2	840	13,4
Wg ASTM F 136-96				min 860	min 795	min 10
Wg ISO 5832-3				min 860	min 780	min 10

Wykonano trzy próby statycznego rozciągania, a uzyskane wyniki potwierdzają spełnienie wymagań dotyczących własności mechanicznych zawartych w normach. Wykresy zależności przyrostu długości do siły rozciągającej przedstawia rys. 51.







*Rys. 51. Wyniki trzech prób statycznego rozciągania próbek walcowych o średnicy  $\phi 6$  mm, Ti6Al4V ELI*

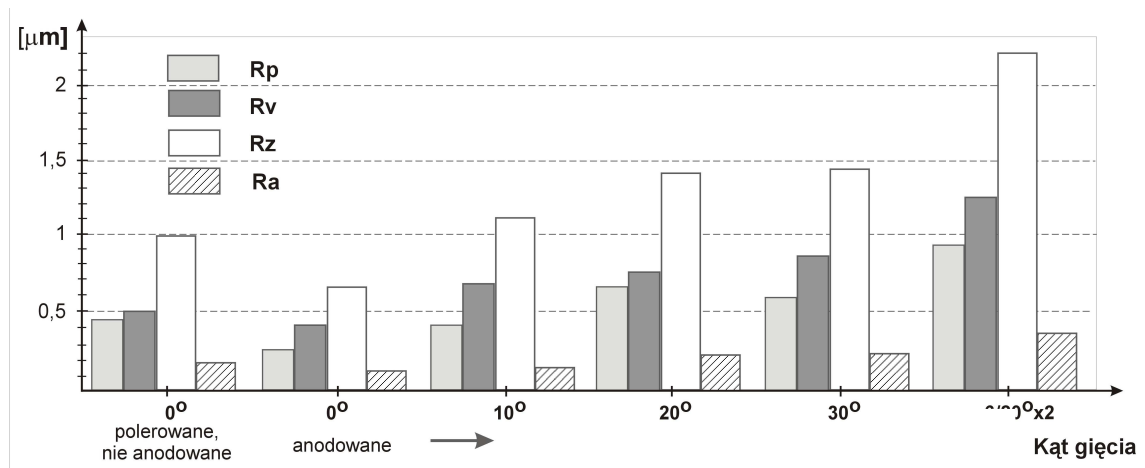
Na podstawie wyników badań materiałowych (strukturalnych) oraz własności mechanicznych można stwierdzić, że stop Ti6Al4V ELI stosowany w badaniach spełnia wymagania norm dotyczących materiałów dopuszczonych do zastosowań medycznych.

### 3.4.2. Wyniki badań chropowatości

Stan stereometryczny powierzchni próbek oceniano na podstawie charakterystyk w układach 2D oraz 3D i przebiegu krzywych udziału nośnego oraz wybranych parametrów chropowatości:  $R_p$ ,  $R_v$ ,  $R_z$ ,  $R_a$  wg PN-EN ISO 4287. Prezentowane w tabeli 20 oraz na rys. 52 wyniki są wartościami średnimi z pięciu prób, z których każdą rejestrowano na długości 1,25 mm, w odstępnie 0,2  $\mu\text{m}$  i przy szybkości skaningu 0,2 mm/s.

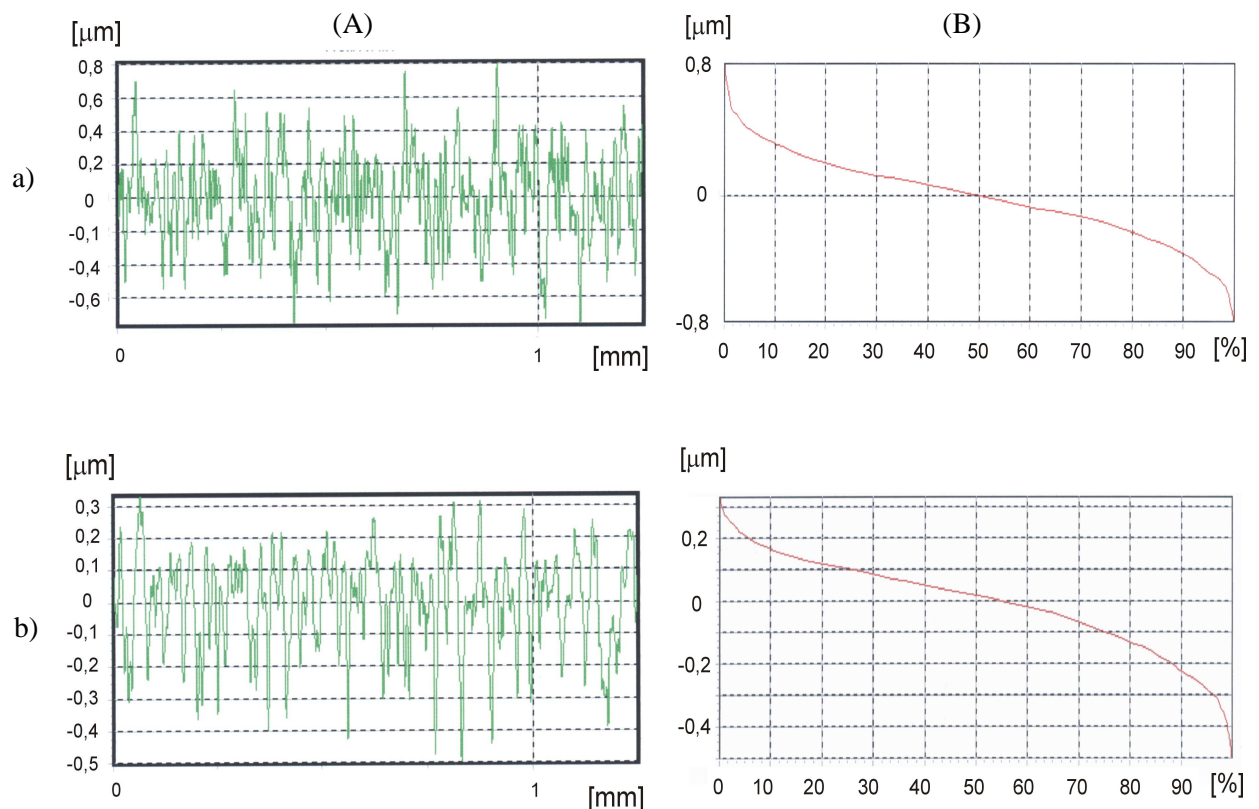
Tabela 20. Wybrane parametry chropowatości powierzchni próbek; dla próbek odkształconych - mierzone w strefie (I) - działania maksymalnych naprężeń rozciągających

Charakterystyka próbki						
Obróbka wykańczająca	Bez anodowania	Po anodowaniu				
Kąt gięcia	0°	0°	10°	20°	30°	20°x2
Parametr chropowatości [ $\mu\text{m}$ ] 2D						
$R_p$	0,4634 $\pm 0,0933$	0,2669 $\pm 0,0910$	0,4263 $\pm 0,0458$	0,6478 $\pm 0,0710$	0,5731 $\pm 0,0524$	0,9308 $\pm 0,0741$
$R_v$	0,5037 $\pm 0,0244$	0,4053 $\pm 0,0765$	0,6795 $\pm 0,0975$	0,7484 $\pm 0,0759$	0,8276 $\pm 0,0771$	1,2276 $\pm 0,0926$
$R_z$	0,9672 $\pm 0,0655$	0,6722 $\pm 0,0711$	1,1058 $\pm 0,1394$	1,3961 $\pm 0,0655$	1,4007 $\pm 0,0484$	2,1583 $\pm 0,2496$
$R_a$	0,1451 $\pm 0,0912$	0,1171 $\pm 0,0311$	0,1618 $\pm 0,0280$	0,2318 $\pm 0,0841$	0,2381 $\pm 0,0686$	0,3840 $\pm 0,0808$
Parametr chropowatości [ $\mu\text{m}$ ] 3D						
$SR_p$	0,8334 $\pm 0,0283$	0,6240 $\pm 0,0440$	1,0667 $\pm 0,0774$	1,2700 $\pm 0,0842$	1,3139 $\pm 0,1601$	1,4071 $\pm 0,1158$
$SR_v$	0,9322 $\pm 0,1036$	1,2560 $\pm 0,2305$	1,1473 $\pm 0,1062$	1,4128 $\pm 0,0594$	1,3240 $\pm 0,1955$	2,1864 $\pm 0,3577$
$SR_z$	1,7656 $\pm 0,3976$	1,8800 $\pm 0,3078$	2,2140 $\pm 0,1302$	2,6828 $\pm 0,1772$	2,6379 $\pm 0,2098$	3,5935 $\pm 0,4479$
$SR_a$	0,1312 $\pm 0,0630$	0,0888 $\pm 0,0453$	0,1623 $\pm 0,0211$	0,2170 $\pm 0,0188$	0,2459 $\pm 0,0863$	0,2976 $\pm 0,0883$
<p><i>Uwaga: wyniki są wartościami średnimi z 5 prób</i>  <math>R_p</math> [<math>\mu\text{m}</math>] - wysokość najwyższego wzniesienia profilu  <math>R_v</math> [<math>\mu\text{m}</math>] - głębokość najniższego wgłębienia profilu  <math>R_z</math> [<math>\mu\text{m}</math>] - największa wysokość profilu  <math>R_a</math> [<math>\mu\text{m}</math>] - średnia arytmetyczna rzędnych profilu</p>						



Rys. 52. Parametry chropowatości próbek z uwzględnieniem technologii wykończenia powierzchni oraz odkształcenia przez gięcie

Analizując wyniki uzyskane dla próbek nie poddanych mechanicznemu odkształceniu plastycznemu przez gięcie ( $0^\circ$ ), a po różnych technologiach ostatecznego wykończenia powierzchni: polerowanie mechaniczne oraz anodowanie w kwasie  $\text{H}_3\text{PO}_4$  można stwierdzić, że warstwa wierzchnia po procesie anodowania charakteryzuje się lepszymi - niższymi parametrami chropowatości (tabela 20, rys. 52, rys. 53).



Rys. 53. Chropowatość w układzie 2D (A) oraz udział nośny (B) próbek nie odkształconych, po różnych metodach wykończenia powierzchni: a) polerowana mechanicznie, bez anodowania, b) polerowana mechanicznie i anodowana; przykłady

Proces ten wyraźnie wpływa na wygładzenie powierzchni. Największe spadki (ok.  $0,29 \mu\text{m}$ ) notowano dla wysokości profilu  $Rz$ , przy czym wielkości zmian dla  $Rp$  (ok.  $0,20 \mu\text{m}$ ) i dla  $Rv$  (ok.  $0,10 \mu\text{m}$ ), mogą wskazywać na rozpuszczanie wierzchołków nierówności podczas anodowania.

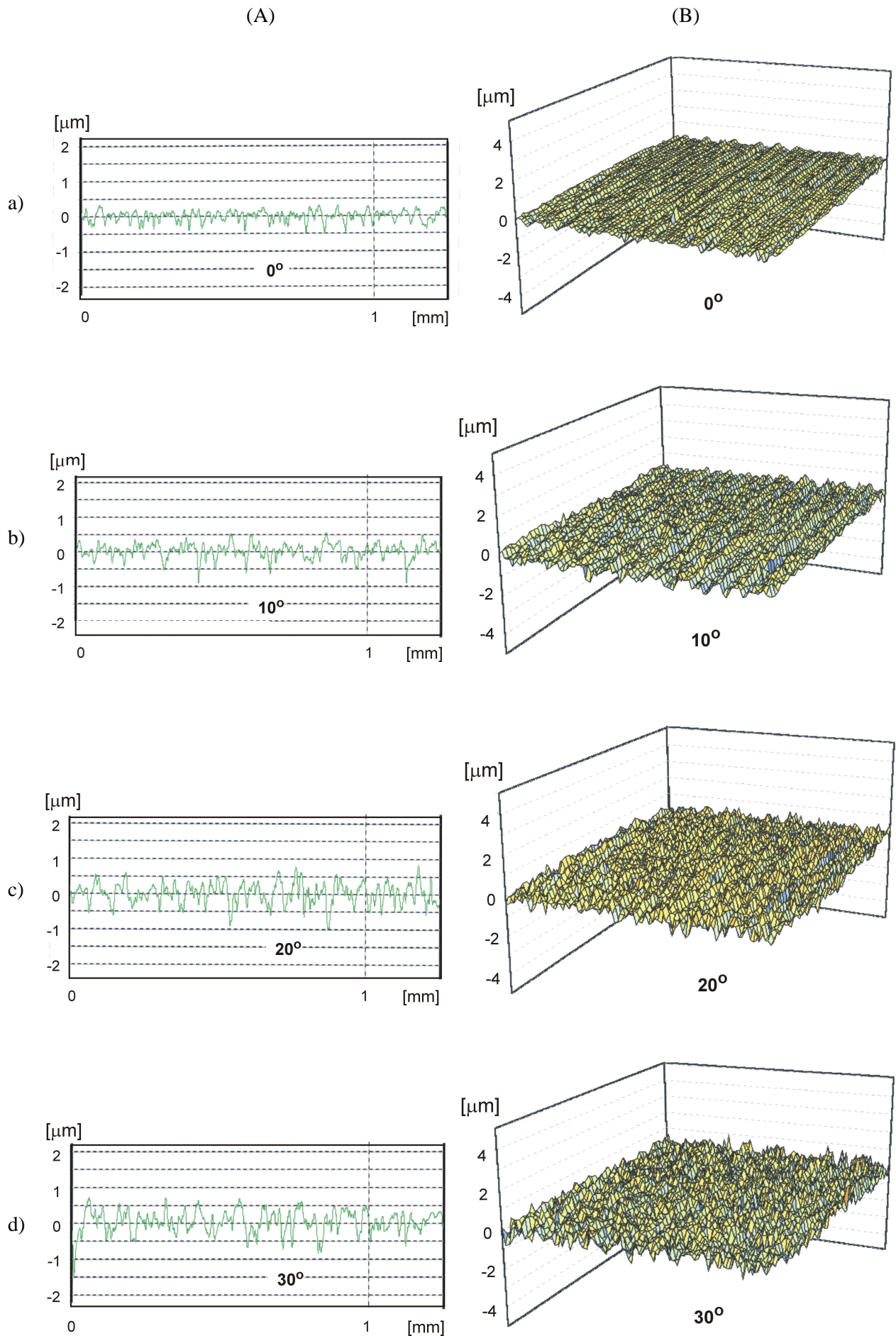
Obróbka przez anodowanie wpływa także na zmianę charakterystyki profilu (rys. 53). Na krzywej udziału nośnego zwiększyła się procentowa objętość materiału w przekrojach poprzecznych, co również może świadczyć o rozpuszczaniu wierzchołków nierówności lub/i wypłycaaniu wgłębień w wyniku pokrywania powierzchni stopu Ti6Al4V ELI warstwą tlenków.

Średnie wartości parametrów chropowatości zestawione w tabeli 20 i na rys. 52 oraz przykłady odwzorowania warstwy wierzchniej przedstawione w formie graficznej na rys. 54 wskazują, że zwiększaniu kąta gięcia towarzyszy podwyższanie chropowatości anodowanej powierzchni stopu Ti6Al4V ELI, przy czym nie jest to tendencja proporcjonalna. Większy wzrost notowano dla kątów gięcia do  $20^\circ$  i na przykład:

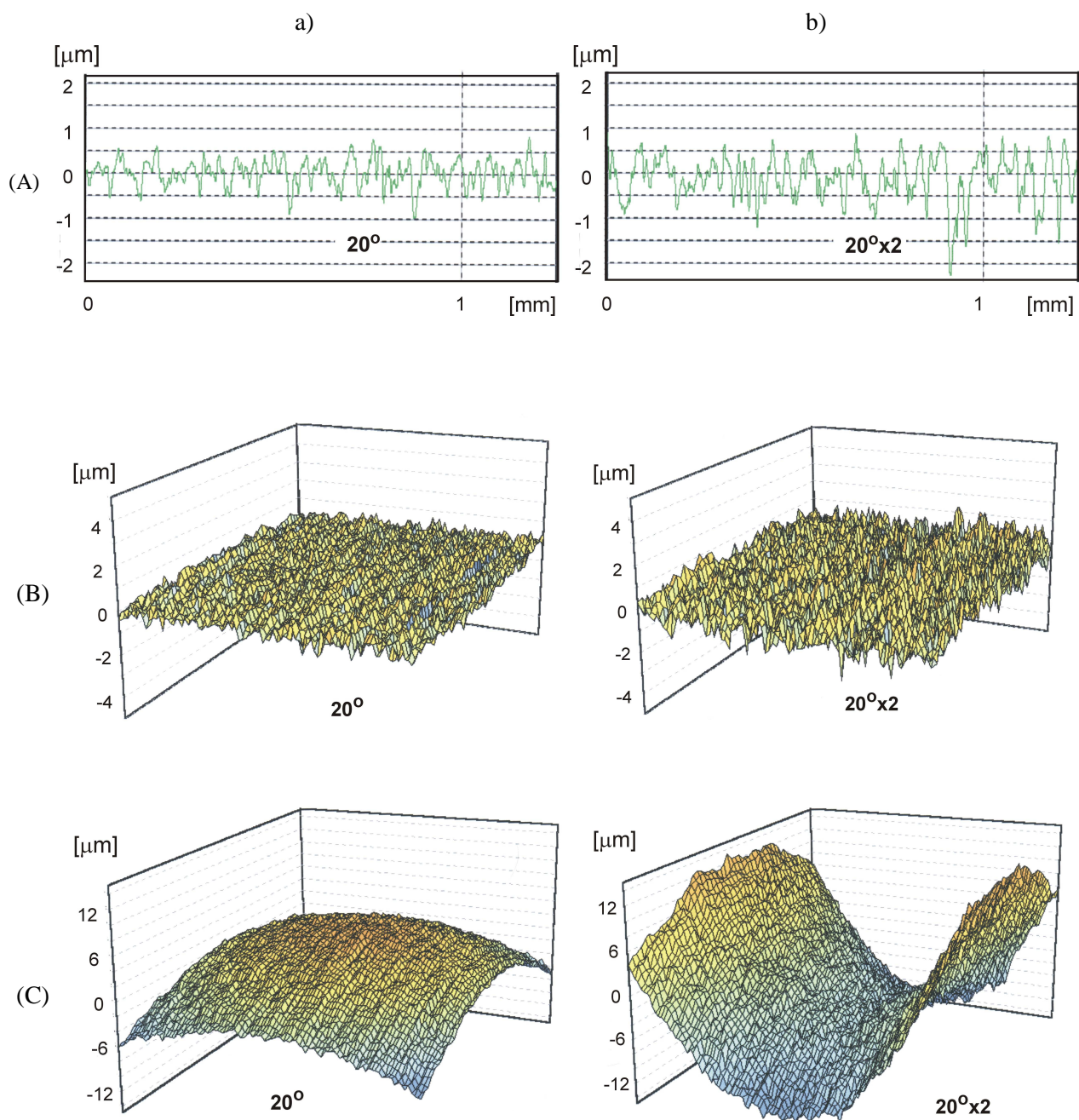
- wzrost  $Rz_{0^\circ-10^\circ} = 0,43 \mu\text{m}$ ,  $Rz_{10^\circ-20^\circ} = 0,29 \mu\text{m}$ ,  $Rz_{20^\circ-30^\circ}$  mniejszy niż  $0,01 \mu\text{m}$ ;
- wzrost  $Ra_{0^\circ-10^\circ} = 0,04 \mu\text{m}$ ,  $Ra_{10^\circ-20^\circ} = 0,07 \mu\text{m}$ ,  $Ra_{20^\circ-30^\circ}$  mniejszy niż  $0,01 \mu\text{m}$ .

Skany 3D (rys. 54) wykonane na odcinku pomiarowym  $1,25 \text{ mm}$  potwierdzają wzrost chropowatości powierzchni wraz ze wzrostem kąta odkształcenia. Wpływ gięcia na chropowatość powierzchni, nawet o najmniejszy badany kąt równy  $10^\circ$ , jest na tyle duży, że charakterystyczne parametry przyjmują wyższe wartości niż w przypadku próbek jedynie polerowanych mechanicznie, nie poddanych procesowi anodowania.

W wyniku zastosowania gięcia dwukrotnego (przeгинania) zanotowano dalszy wzrost parametrów chropowatości oraz zmianę charakterystyki nierówności, świadczące o niekorzystnym wpływie przeгинania elementów prętowych podczas śródoperacyjnego kształtowania (tabela 20, rys. 52). Skany 2D i 3D obu próbek ( $20^\circ$  i  $20^\circ \times 2$ ) wskazują na różnice w stereometrii powierzchni, w obszarach występowania największych naprężeń rozciągających - strefa I (rys. 55). Odmiennosc obserwowana dla próbki giętej dwukrotnie wynika z oddziaływania elementu gnącego w pierwszym etapie gięcia (patrz p.1.3.2 pracy), powodującego trwałe odkształcenie powierzchni w wyniku zgniotu, która w kolejnym etapie (przeгинanie) poddana zostaje rozciąganiu. Przebieg krzywej nośności dla próbki przeгинanej wskazuje na zmianę charakterystyki nierówności w odniesieniu do próbki giętej jednokrotnie, z profilu o równomiernym rozkładzie nierówności na profil z głębokimi pojedynczymi pikami biegnących w głąb materiału, które mogą być mikropęknięciami warstwy anodowej sięgającymi metalicznego podłoża; schematy charakterystycznych powierzchni według [101] (rys. 56).



Rys. 54. Chropowatość w układach 2D (A) oraz 3D (B) warstwy wierzchniej próbek anodowanych: a) nie odkształconej-  $0^\circ$  i po odkształceniu przez gięcie o kąt: b)  $10^\circ$ , c)  $20^\circ$ , d)  $30^\circ$ ; przykłady



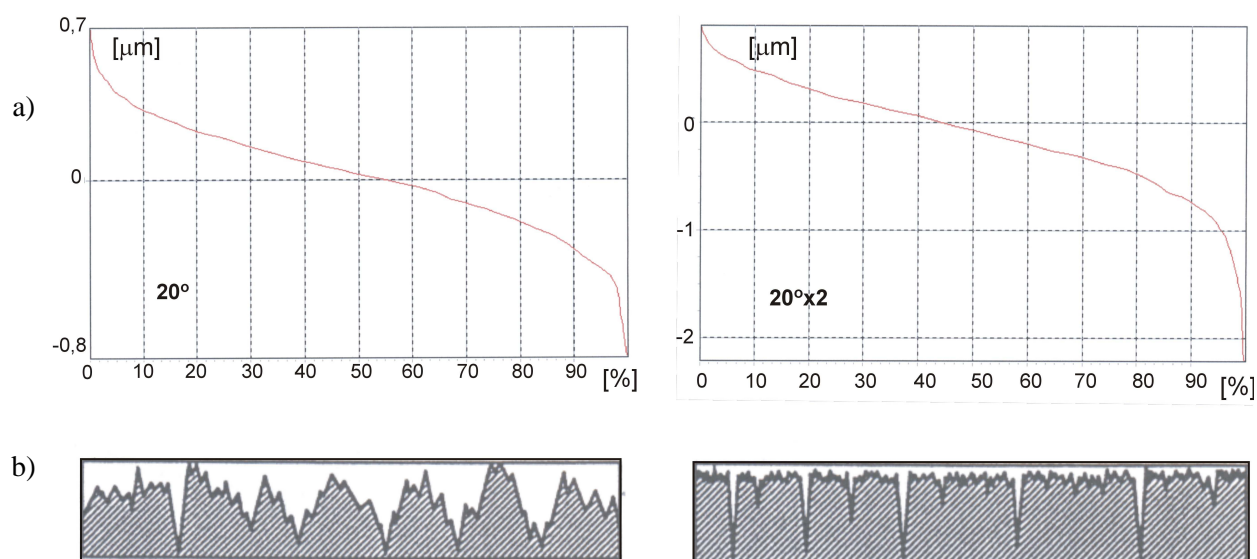
Rys. 55. Chropowatość w układach 2D (A) oraz 3D (B, C) warstwy wierzchniej próbki giętej:  
 a) jednokrotnie ( $20^\circ$ ) oraz b) dwukrotnie (przełamanie  $20^\circ \times 2$ ); przykłady

Dodatkowy skaning na długości 4 mm strefy działania maksymalnych naprężeń rozciągających (strefa I) dla próbki przełamanie, obejmujący obszary zgniotu i wolne od zgniotu ujawnił wystąpienie na powierzchni pęknięcia (rys. 57).

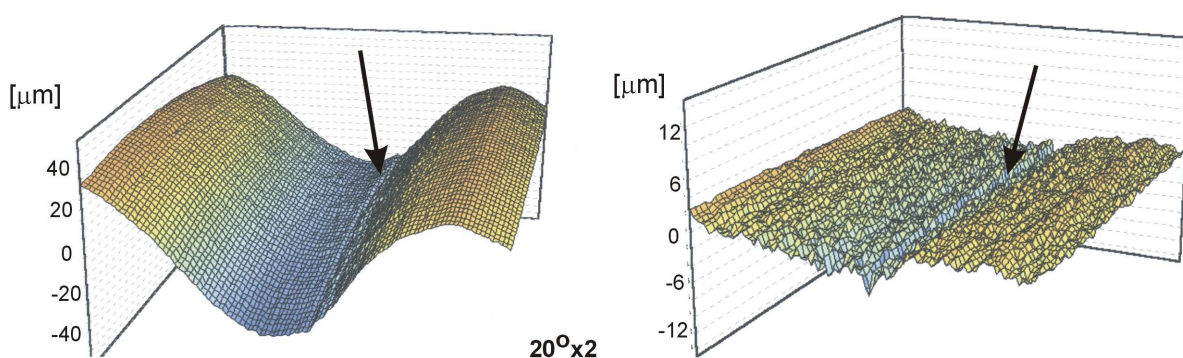
Przybliżone parametry chropowatości  $R_a$  i  $R_z$  dla próbki giętej pod kątem  $20^\circ$  w strefie (II) działania naprężeń ściskających i zgniotu, określone za pomocą wzorców TGL 04763 MASSI,

wyniosły odpowiednio ok.  $0,86 \mu\text{m}$  i ok.  $0,09 \mu\text{m}$ . Wyniki wskazują na wygładzenie powierzchni, wynikające z oddziaływania elementu gnącego.

Rezultaty badań (ocena stanu stereometrycznego powierzchni wg PN-EN ISO 4287) dowodzą, że śródoperacyjne kształtowanie elementów prętowych wykonanych ze stopu Ti6Al4V ELI wpływa na znaczny wzrost parametrów chropowatości oraz zmianę charakterystyki nierówności, a w przypadku przekroczenia kąta  $20^\circ$  oraz gięcia dwukrotnego (przeгинania) na przerwanie ciągłości warstwy i pojawienie się mikropęknięć, które mogą powodować degradację materiału podczas eksploatacji pooperacyjnej w ciele pacjenta. W strefie działania maksymalnych naprężeń rozciągających (strefa I) występują lepsze warunki do rozwoju elektrochemicznych procesów korozyjnych w porównaniu ze strefą działania maksymalnych naprężeń ściskających oraz zgniotu (strefa II) wpływającego na poprawę chropowatości anodowej warstwy wierzchniej odkształconego stopu Ti6Al4V ELI.



Rys. 56. Chropowatość warstwy wierzchniej próbki giętej jednokrotnie ( $20^\circ$ ) oraz dwukrotnie (przeгинanej  $20^\circ \times 2$ ): a) udział nośny i b) odpowiadające charakterystyki powierzchni [101]; przykłady



Rys. 57. Skan 3D na długości 4 mm próbki przeгинanej  $20^\circ \times 2$  z pęknięciem na powierzchni, przykład

Na podstawie przeprowadzonych badań chropowatości stwierdzono, że:

- wytworzenie na powierzchni warstwy anodowej powoduje jej wygładzenie;
- ze wzrostem kąta gięcia wzrasta chropowatość powierzchni;
- podwójne gięcie powoduje wzrost parametrów chropowatości i zmianę charakterystyki nierówności potwierdzając uszkodzenie warstwy powierzchniowej;
- uszkodzenie anodowej warstwy powierzchniowej na próbkach przeginanych potwierdzają otrzymane obrazy 3D.



### 3.4.3. Wyniki badań mikrotwardości

Gięcie może powodować zmiany własności mechanicznych stopu tytanu Ti6Al4V ELI, w tym jego anodowej warstwy wierzchniej, przejawiające się także zmianą stopnia umocnienia materiału charakteryzowanego mikrotwardością ( $\mu\text{HV}$ ). Badania mikrotwardości prowadzono według metodologii opisanej w rozdziale 3.3.4 niniejszej pracy (PN-EN ISO 6507, PN-71/H-04361), a wartości obliczono na podstawie średniej arytmetycznej długości przekątnych odcisku wgłębnika Vickersa. Wartości średnie uzyskanych wyników pomiarów zestawiono w postaci tabelarycznej - tabela nr 21 i 22.

Tabela 21. Mikrotwardość ( $\mu\text{HV}$ ) „po obwodzie” próbek ze stopu Ti6Al4V ELI po różnych technologiach wykończenia powierzchni oraz różnych poziomach odkształceń plastycznych

		Charakterystyka próbki					
Punkt pomiaru	Nie anodowana	Po anodowaniu					
	0°	0°	strefa (I)				strefa (II)
			10°	20°	30°	20°x2	20°
[mm]	0°	0°	10°	20°	30°	20°x2	20°
( $\mu\text{HV}$ 0,02) mierzona po obwodzie na przekroju poprzecznym próbki, w odległości 0,03 mm od powierzchni							
0	330	411	356	324	307	378	438
0,05	350	402	364	324	290	411	290
0,1	330	411	356	312	301	411	429
0,15	356	411	356	330	301	296	402
0,2	350	402	371	330	318	364	386
0,25	371	411	364	330	330	364	386
0,3	378	411	343	324	312	343	386
0,35	364	394	350	324	330	343	386
0,4	378	411	356	343	336	364	364
0,45	343	411	364	343	318	386	364
0,50	386	411	356	312	312	378	386
0,55	371	394	343	224	296	343	411
0,60	371	411	343	330	301	364	438

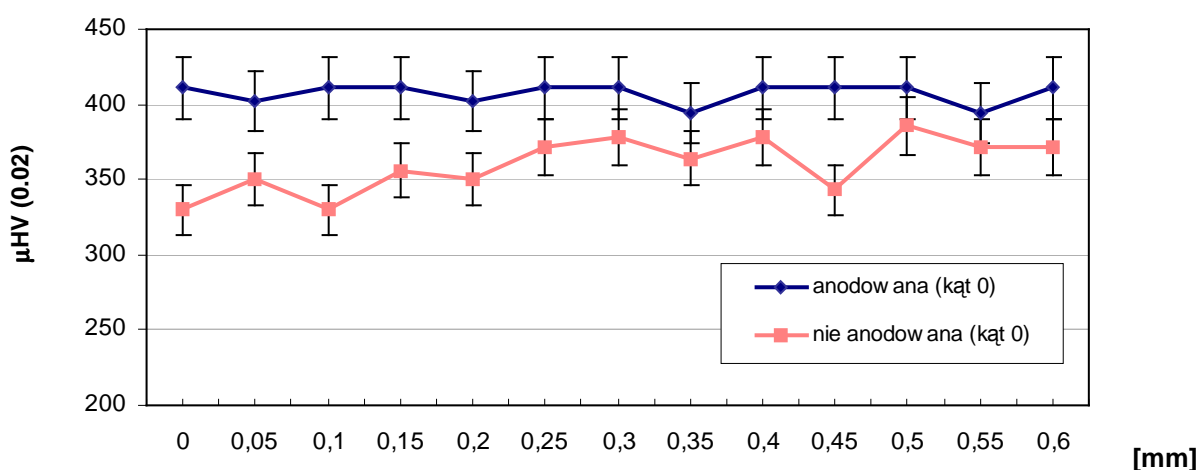
Tabela 22. Mikrotwardość ( $\mu HV$ ) „wzdłuż promienia” próbek ze stopu Ti6Al4V ELI po różnych technologiach wykończenia powierzchni oraz różnych poziomach odkształceń plastycznych

Punkt pomiaru [mm]		Charakterystyka próbki							
		Nie anodowana	Po anodowaniu						
			0°	0°	strefa (I)				strefa (II)
					10°	20°	30°	20°x2	20°
( $\mu HV$ 0,02) mierzona wzdłuż promienia, w przekroju poprzecznym próbki									
15 punktów pomiarowych co 0,03 mm	0,03	340	411	356	324	307	378	438	
	0,06	386	364	356	343	307	343	364	
	0,09	386	386	371	343	301	195	411	
	0,12	386	386	364	343	312	343	386	
	0,15	364	402	371	343	296	343	364	
	0,18	343	386	371	364	262	343	411	
	0,21	343	364	350	290	276	350	290	
	0,24	343	364	343	290	301	343	364	
	0,27	343	364	350	307	296	343	179	
	0,3	324	343	350	307	296	343	343	
	0,33	343	343	350	343	296	343	343	
	0,36	343	343	336	343	301	343	343	
	0,39	364	324	336	343	296	262	324	
	0,42	364	324	330	324	318	343	324	
	0,45	290	324	343	330	318	290	324	
10 punktów co 0,05 mm	0,5	411	343	336	343	301	290	324	
	0,55	386	324	318	324	290	290	324	
	0,6	386	386	318	324	330	364	237	
	0,65	364	343	330	324	290	223	324	
	0,7	364	343	330	343	280	276	324	
	0,75	364	343	336	307	285	343	324	
	0,8	307	364	330	324	271	343	324	
	0,85	307	312	330	276	280	343	290	
	0,9	307	324	324	307	262	324	307	
	0,95	290	324	336	324	312	307	290	
10 punktów co 0,1 mm	1,05	223	324	318	324	301	213	307	
	1,15	276	262	318	307	285	276	307	
	1,25	290	343	330	307	307	307	307	
	1,35	276	343	318	307	301	237	249	
	1,45	324	343	318	307	301	307	276	
	1,55	324	343	330	307	290	343	276	
	1,65	290	307	318	290	280	324	249	
	1,75	290	307	301	307	280	307	276	
	1,85	364	307	312	290	276	324	262	
	1,95	364	324	312	290	280	307	276	

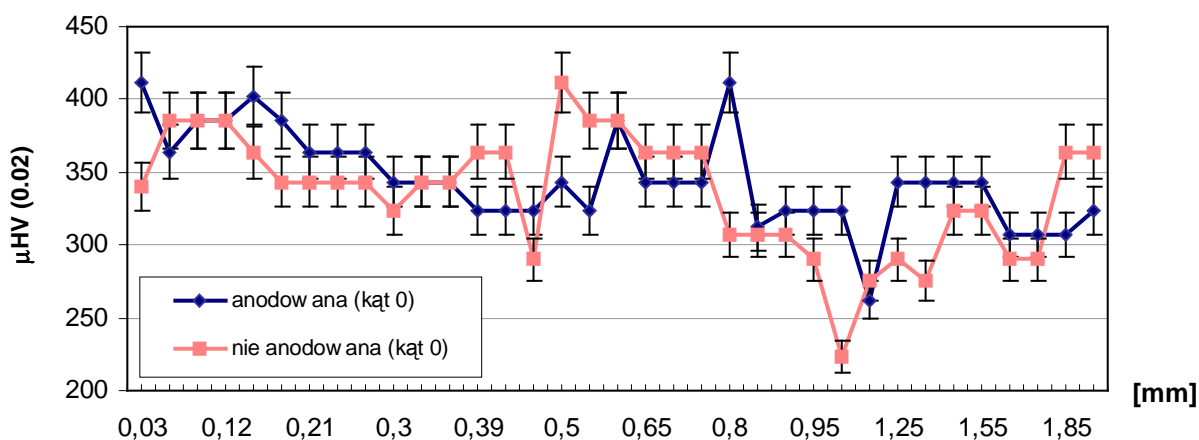
Na rys. 58 i 59 przedstawiono wyniki mikrotwardości ( $\mu\text{HV}$ ) otrzymane w przekrojach poprzecznych próbek po różnych technologiach wykończenia powierzchni, które nie zostały poddane odkształceniom plastycznym (kąt gięcia  $0^\circ$ ).

Wyniki badań rejestrowane „po obwodzie” (rys. 58) materiału w odległości 0,03 mm od powierzchni (13 odcisków wykonanych co 0,05 mm) ujawniły wpływ anodowania na podwyższenie  $\mu\text{HV}$  obszaru przypowierzchniowego, średnio o 47  $\mu\text{HV}$  (tabela 3), co stanowi  $\sim 13\%$ . Ponadto proces ten spowodował wyrównanie wartości w całym zakresie pomiarowym, które mieszczą się w przedziale od 386 do 411  $\mu\text{HV}$ .

W pomiarach prowadzonych „wzdłuż promienia” (rys. 59) materiału obserwowano tendencję spadkową  $\mu\text{HV}$  w miarę przemieszczania się do środka/centrum próbki. Przypowierzchniowe utwardzenie próbki po anodowaniu występowało do głębokości ok. 0,33 mm, po przekroczeniu tej wartości nie notowano wyraźnych zależności/różnic związanych z technologią wykończenia powierzchni.



Rys. 58. Rozkłady  $\mu\text{HV}$  „po obwodzie” dla próbek nie odkształconych, po różnych technologiach wykończenia powierzchni



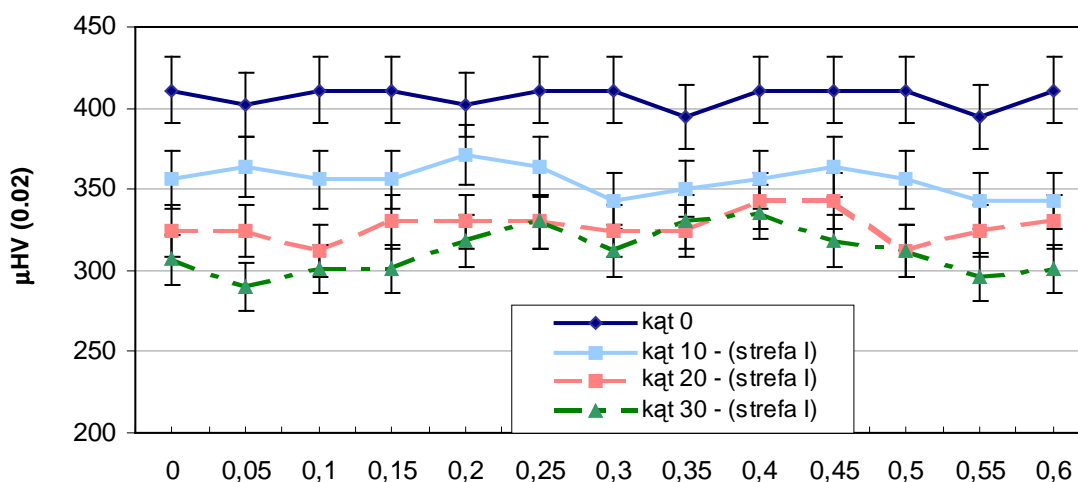
Rys. 59. Rozkłady  $\mu\text{HV}$  „po promieniu” dla próbek nie odkształconych, po różnych technologiach wykończenia powierzchni

Obróbka wykańczająca powierzchnię stopu Ti6Al4V ELI, obejmująca proces elektrochemicznego anodowania wpływa na utwardzenie warstwy wierzchniej, obserwowane zarówno w badaniach „po obwodzie”, jak i „wzdłuż promieniu” materiału.

Tabela 23. Analiza statystyczna wyników  $\mu\text{HV}$  dla próbek po różnych technologiach wykończenia powierzchni

	Wartość średnia $\bar{x}$	$R=x_{\max}-x_{\min}$	Odchylenie standardowe $S_{tk}$	Współczynnik zmienności $v_x\%$
0°	407	17	6,6	1,6
0° bez anodowania	360	56	18,3	5,1

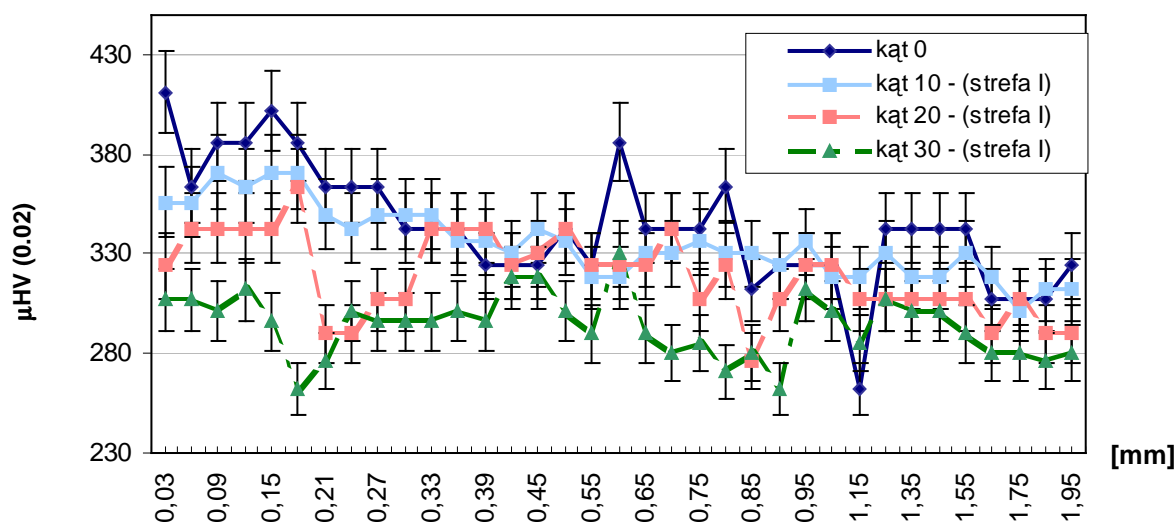
Kolejne rysunki 60 i 61 są graficzną formą przedstawiającą wyniki mikrotwardości otrzymane dla próbek anodowanych, a następnie plastycznie odkształczanych pod różnymi kątami: 10°, 20° i 30°. Mikrotwardość przypowierzchniowa spada ze wzrostem odkształcenia, szczególnie wyraźnie w obszarach, które zostały poddane maksymalnym odkształceniom wynikającym z rozciągania (strefa I) i wynosi odpowiednio: 356  $\mu\text{HV}$  dla 10°, 324  $\mu\text{HV}$  dla 20° i 307 dla 30° (rys. 60).  $\mu\text{HV}$  dla próbek giętych pod wyższymi kątami: 20° i 30° kształtuje się na poziomie wartości otrzymanych dla próbek nie poddanych procesowi anodowania i nie odkształczanych. Największe „zakłócenia” we własnościach mechanicznych warstwy wierzchniej obserwowane są w odległości 0,15÷0,2 mm od miejsc występowania włókien poddanych maksymalnym naprężeniom rozciągającym.



Rys. 60. Rozkład  $\mu\text{HV}$  „po obwodzie” dla próbek giętych pod kątami 10°, 20° i 30° (strefa I) na tle próbki anodowanej i nie odkształcanej

Analizy wyników „wzdłuż promienia” ujawniają wyraźne zmiany własności stopu Ti6Al4V ELI, zależne od kąta gięcia, w odległości ok. 0,15÷0,21 mm od powierzchni próbki (rys. 61). Dalej, w głąb materiału następuje wyrównywanie  $\mu\text{HV}$  dla próbek odkształconych i ich niewielki spadek

w miarę przemieszczania się do centrum rdzenia próbki. Obserwowane różnice w wartościach mikrotwardości dotyczą prawdopodobnie warstwy wierzchniej, która może osiągać grubość kilku dziesiątych milimetra [43, 44], wyrównywanie następuje w rdzeniu materiału o odmiennych własnościach mechaniczno-fizyko-chemicznych od strefy przypowierzchniowej.

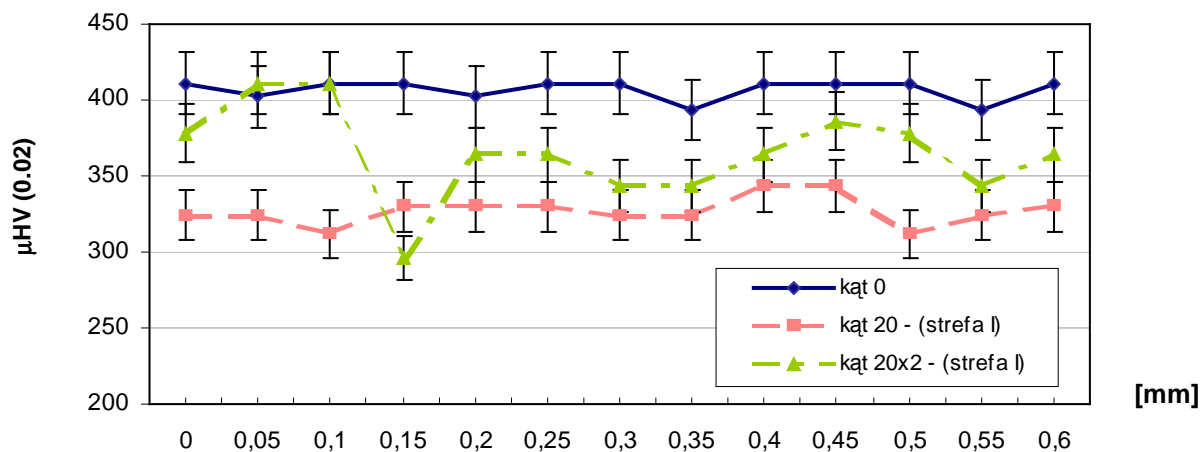


Rys. 61. Rozkład  $\mu\text{HV}$  „wzdłuż promienia” dla próbek giętych pod kątami  $10^\circ$ ,  $20^\circ$  i  $30^\circ$  (strefa I) na tle próbki anodowanej i nie odkształconej

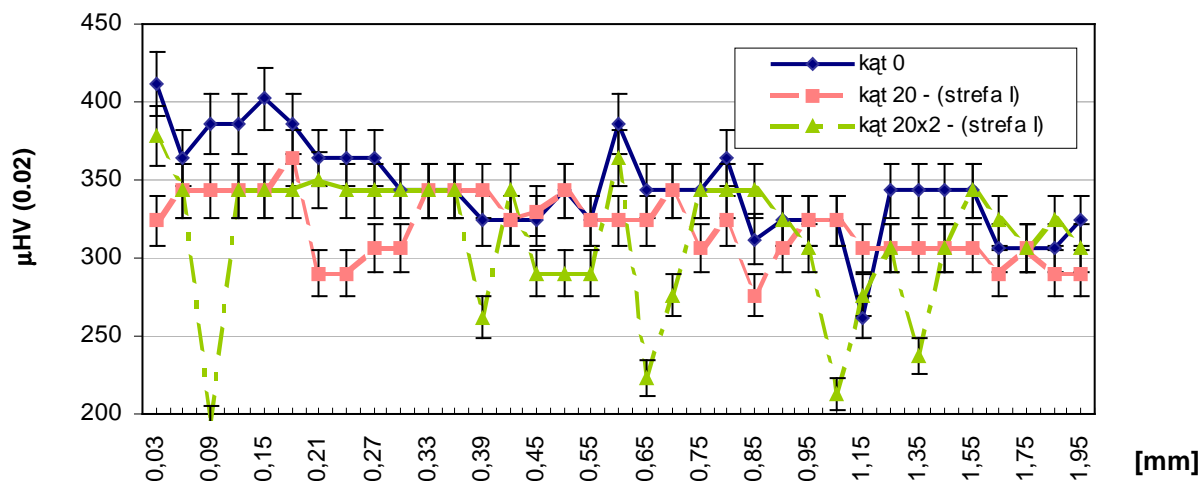
Wyniki pomiarów mikrotwardości dla próbek giętych pod kątem  $20^\circ$ : jednokrotnie oraz dwukrotnie (przeгинanych) przedstawiono w formie graficznej na rys. 62 („po obwodzie” próbki) oraz na rys. 63 („wzdłuż promienia” materiału) na tle wyników otrzymanych dla próbki z nienaruszoną mechanicznie warstwą anodową.

Podwójne gięcie wpłynęło na powierzchniowe umocnienie materiału w obszarze włókien poddanych maksymalnemu ściskaniu, a następnie rozciągnięciu do poziomu obserwowanego dla próbki anodowanej i nie odkształconej (ok.  $400 \mu\text{HV}$ ) – rys. 62. Charakterystyczne znaczne spadki mikrotwardości w przypadku próbki giętej dwukrotnie, nawet o ponad  $100 \mu\text{HV}$  w odległości ok.  $0,15 \text{ mm}$  od miejsca działania maksymalnych naprężeń rozciągających, mogą wskazywać na występowanie mikropęknięć i/lub lokalnego nierównomiernego oddziaływania elementu uczestniczącego w gięciu podczas pierwotnego ściskania i jednoczesnego zgnięcia tej części próbki.

Mikrotwardość mierzona „wzdłuż promienia” (rys. 63) w przekrojach poprzecznych tych samych próbek również wykazuje tendencję spadkową. Dla próbki giętej dwukrotnie w odległości ok.  $0,1 \text{ mm}$  od powierzchni notowano wyraźne spadki wartości, sięgające  $150 \mu\text{HV}$ , które potwierdzają wcześniejsze hipotezy o uszkodzeniach warstwy wierzchniej badanego stopu i wystąpieniu mikropęknięć.

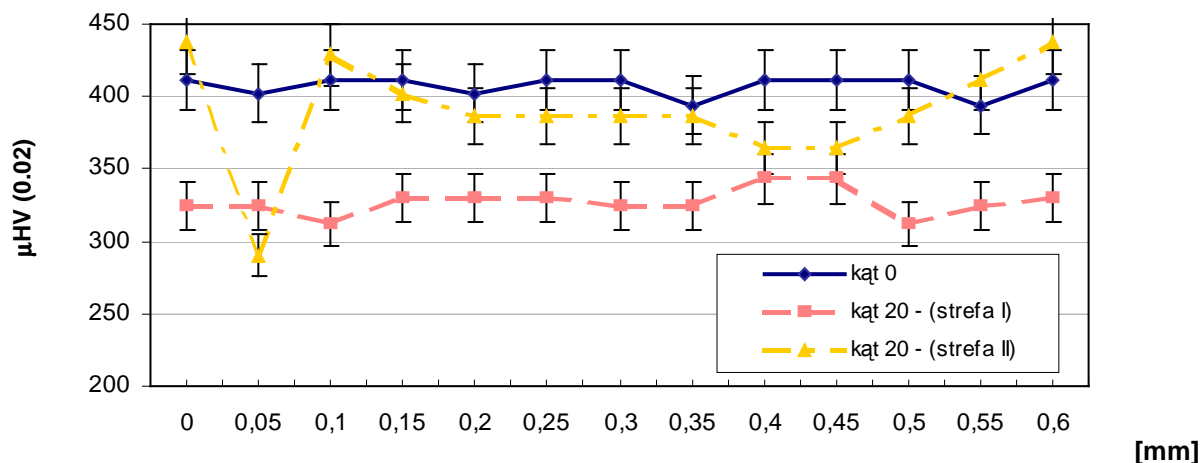


Rys. 62. Rozkład  $\mu HV$  „po obwodzie” dla próbek giętych jednokrotnie i dwukrotnie pod kątem  $20^\circ$  (strefa I) na tle próbki anodowanej i nie odkształcanej



Rys. 63. Rozkład  $\mu HV$  „wzdłuż promienia” dla próbek giętych jednokrotnie i dwukrotnie pod kątem  $20^\circ$  (strefa I) na tle próbki anodowanej i nie odkształcanej

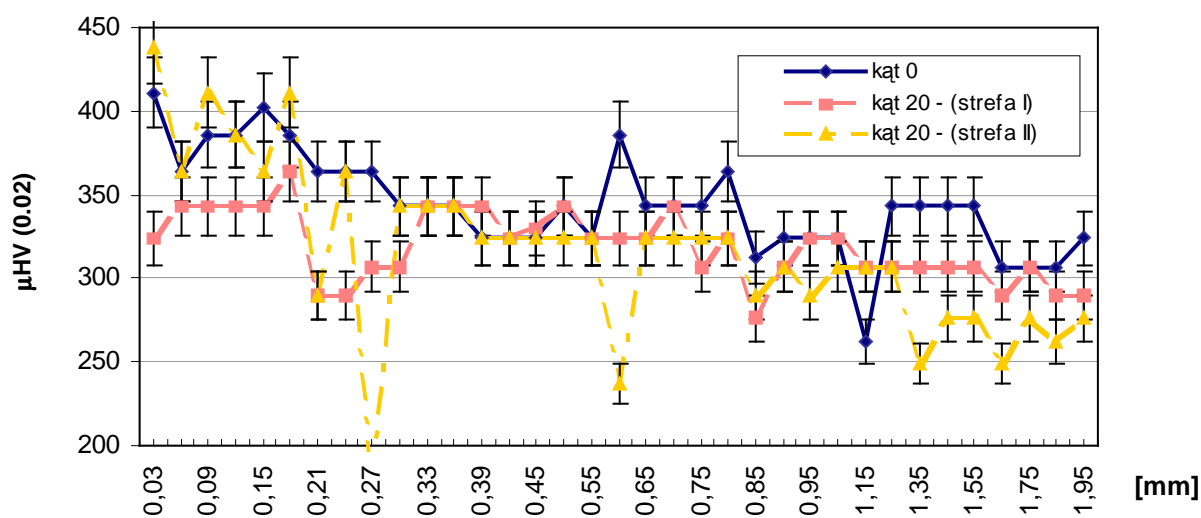
Dodatkowe analizy mikrotwardości stref: (I) - maksymalnie rozciąganej oraz (II) - maksymalnie ściskanej wykonane dla próbki giętej pod kątem  $20^\circ$  wykazały, że ściskanie i zgniot od elementu gnącego (strefa II) wpływa na przypowierzchniowe umocnienie materiału (rys. 64 i rys. 65). Analiza  $\mu HV$  mierzonej przy powierzchni próbek (w odległości 0,03 mm) wskazuje, że obszar, w którym występują naprężenia rozciągające (strefa I) charakteryzuje się niższymi wartościami mikrotwardości ( $\sim 324 \mu HV$ ) w odniesieniu do obszarów z oddziaływaniem naprężeń ściskających i zgniotu ( $\sim 440 \mu HV$ ) oraz do powierzchni w stanie nienaruszonym mechanicznie ( $\sim 410 \mu HV$ ) - (rys. 64).



Rys. 64. Rozkład  $\mu HV$  „po obwodzie” dla próbki giętej pod kątem  $20^\circ$  w strefie (I) i (II) na tle próbki anodowanej i nie odkształcanej

Wartości  $\mu HV$  spadają w miarę przemieszczania się w głąb próbki (rys. 65). Umocnienie materiału wywołane naprężeniami ściskającymi i zgniotem (II) jest obserwowane do głębokości ok. 0,18 mm od powierzchni. Po przekroczeniu 0,33 mm wartości  $\mu HV$  wyrównują się i wahają się w granicach, otrzymanych dla próbki nie poddanej gięciu.

Miejscowe, gwałtowne spadki wartości obserwowane głównie w strefie (II) ( $>150 \mu HV$ ), wskazują na duży wpływ elementu gnącego na uszkodzanie warstwy wierzchniej i świadczą o niejednorodności własności mechanicznych anodowanego stopu  $Ti6Al4V$  ELI poddanego śródoperacyjnemu odkształcaniu przez gięcie.



Rys. 65. Rozkład  $\mu HV$  „wzdłuż promienia” dla próbki giętej pod kątem  $20^\circ$  w strefie (I) i (II) na tle próbki anodowanej i nie odkształcanej

Na podstawie przeprowadzonych badań mikrotwardości stwierdzono, że:

- anodowanie utwardza i wyrównuje twardość materiału w strefie przypowierzchniowej;
- mikrotwardość  $\mu\text{HV}$  spada ze wzrostem odległości od obszarów występowania maksymalnych naprężeń rozciągających - strefa (I);
- $\mu\text{HV}$  spada w miarę przemieszczania się „wzdłuż promienia” w kierunku rdzenia materiału;
- gięcie dwukrotne (przebieganie) wpływa na znaczne miejscowe spadki  $\mu\text{HV}$  obserwowane w badaniach zarówno „wzdłuż promienia”, jak i „po obwodzie” przekroju poprzecznego próbek świadczące o głębokich uszkodzeniach wynikających ze zgniotu lub/i mikropęknięć strefy przypowierzchniowej w miejscach występowania dużych naprężeń rozciągających;
- obszary ściskane i poddane zgniotowi przez element gnący w strefie (II) są twardsze od obszarów rozciąganych (I) i charakteryzują się dużą rozbieżnością wartości  $\mu\text{HV}$  (gwałtowne, miejscowe spadki  $\mu\text{HV}$ ).

Obserwowane spadki wartości mikrotwardości związane z kątem gięcia dotyczą głównie warstwy wierzchniej, sięgającej w głąb materiału do kilku dziesiątych milimetra. Świadczy to o różnicach we własnościach strefy przypowierzchniowej w porównaniu do rdzenia materiału.

Ograniczenia pomiarowe metodą Vickersa (np. wymagana podwójna długość przekątnej odcisku od brzegu próbki) uniemożliwiły pomiar warstwy anodowej o grubości około 200 nm, która według 8-strefowego modelu stanowi IV strefę warstwy wierzchniej. Wyżej przedstawione wyniki  $\mu\text{HV}$  charakteryzują strefy VI i VII warstwy wierzchniej oraz w przypadku pomiarów wykonywanych „wzdłuż promienia” również materiał rdzenia stopu Ti6Al4V ELI.



### 3.4.4. Wyniki badań elektrochemicznych *in vitro*

#### 3.4.4.1. Potencjał korozyjny $E_{kor}$

##### A. Wyniki otrzymane w roztworze Ringera

Badania elektrochemiczne wykonywano w układzie trójelektrodowym, z platynową elektrodą pomocniczą oraz nasyconą elektrodą kalomelową (NEK) jako elektrodą odniesienia. Potencjał elektrochemiczny  $E_{kor}$  mierzono w warunkach bezprądowych w roztworze Ringera i sztucznym płynie fizjologicznym (SBF) o temp.  $37 \pm 1$  °C, pH  $7,3 \div 7,5$ . Przyjęto błąd pomiaru równy 5%.

W tabeli 24 zestawiono wartości  $E_{kor}$  rejestrowane dla próbek przechowywanych w roztworze Ringera, na podstawie których sporządzono wykresy przedstawione na rys. 66 i 67.

Tabela 24. Potencjał korozyjny  $E_{kor}$  próbek ze stopu Ti6Al4V ELI po 1-godzinnym, 1-dniowym oraz 37-dniowym przechowywaniu w roztworze Ringera

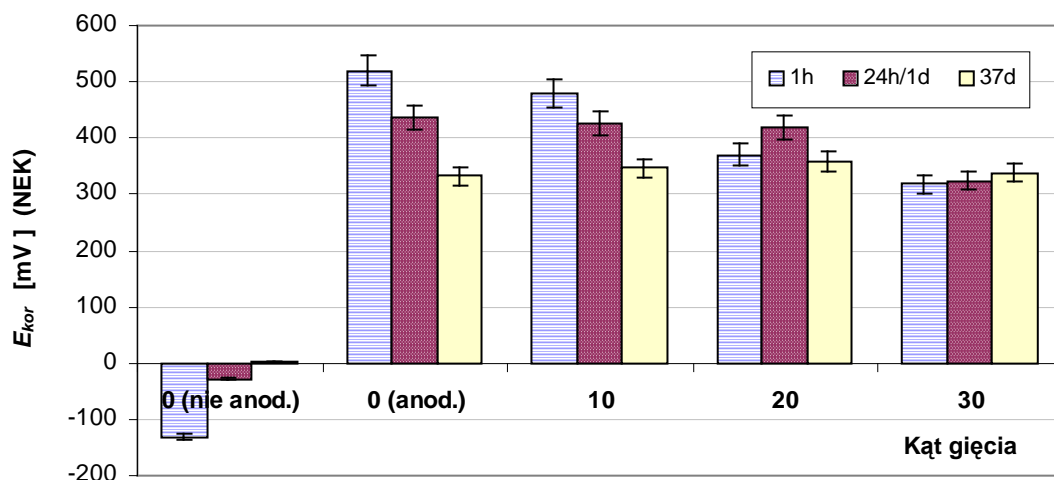
		Charakterystyka próbki					
Czas pomiaru godz. h /dni d	Nie anodowana	Po anodowaniu					
	0°	0°	strefa (I)				strefa (II)
			10°	20°	30°	20°x2	20°
$E_{kor}$ (NEK) mV							
1 h	-131	520	480	370	319	344	459
1 d	-28	436	427	420	323	437	445
37 d	4	332	346	357	338	362	437

Wartości  $E_{kor}$  (rys. 66) mierzone po godzinie od momentu zanurzenia próbek w roztworze Ringera uzależnione były bardzo wyraźnie od kąta gięcia i malały wraz ze wzrostem kąta od 520 mV dla próbki nie odkształconej do 319 mV dla próbki giętej pod największym kątem (30°).

Niższe wartości potencjału korozyjnego próbek poddanych większemu odkształceniu plastycznemu (większy kąt gięcia) i przeginianiu wskazują na pogarszające się właściwości ochronne warstwy wierzchniej. Może to być wywołane nie tylko naruszeniem jej spistości i odkryciem podłoża, ale także wstąpieniem mikropęknięć samego stopu.

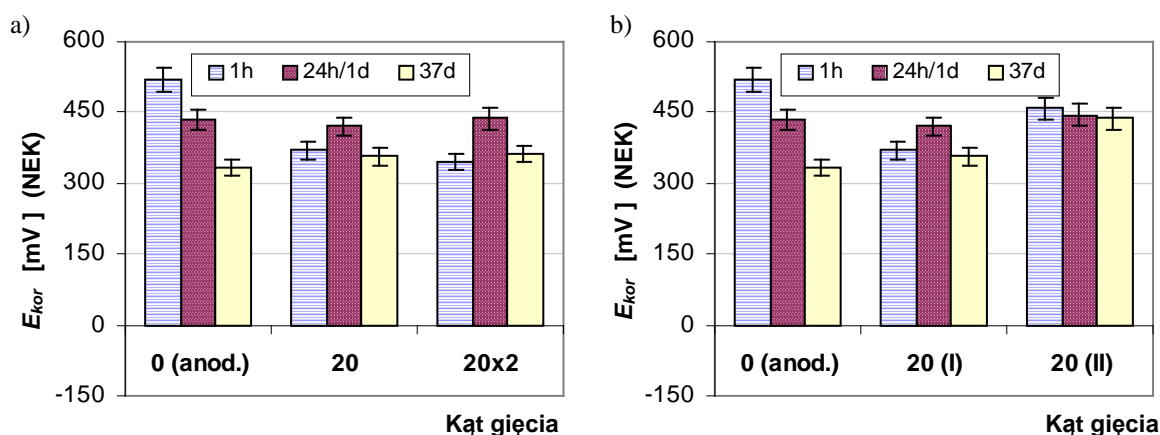
Jednak po 1 dniu zaobserwowano wyrównywanie się wartości potencjałów korozyjnych wszystkich anodowanych próbek, co oznaczało spadek  $E_{kor}$  dla elementów nie odkształczanych oraz giętych pod niższym kątem (10°) oraz wzrost  $E_{kor}$  w kierunku potencjałów bardziej elektrododatnich dla elementów giętych pod wyższymi kątami (20°, 30°). Po 37 dniach przechowywania wszystkie próbki pokryte warstwą anodową wykazywały  $E_{kor}$  w zakresie 332÷357 mV (NEK), niezależnie od kąta gięcia. Próbka nie anodowana początkowo charakteryzowała się potencjałem o ujemnej wartości

względem NEK,  $E_{kor} < -130$  mV. W trakcie przechowywania w roztworze Ringera potencjał ten wzrastał i po upływie 37 dni od momentu zanurzenia przyjmował niewielkie wartości dodatnie (~5 mV).



Rys. 66. Potencjał korozyjny  $E_{kor}$  dla próbek ze stopu Ti6Al4V ELI: anodowanej i nie anodowanej, odkształconych i nie giętych podczas przechowywania w roztworze Ringera

Podwójne gięcie początkowo wywołało większy spadek potencjału korozyjnego w porównaniu do próbki odkształconej jednokrotnie pod tym samym kątem (rys. 67a). Jednak podczas przechowywania w roztworze Ringera zanotowano wzrost  $E_{kor}$ : do wartości 437 mV po 24h i 362 mV po 37 dniach. Zaobserwowano też korzystny wpływ oddziaływania naprężeń ściskających i zgniotu wywołanego elementem uczestniczącym w gięciu (II) w odniesieniu do obszarów działania dużych naprężeń rozciągających (I) na wartość potencjałów  $E_{kor}$  – rys. 67b. Po 37 dniach przechowywania w elektrolicie strefy (II) charakteryzowały się najwyższymi wartościami potencjałów korozyjnych ~440 mV (NEK).



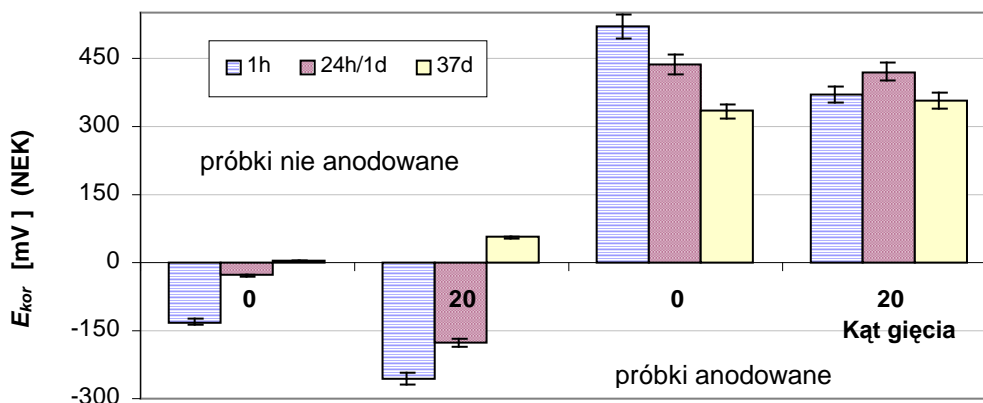
Rys. 67. Potencjał korozyjny  $E_{kor}$  dla próbek ze stopu Ti6Al4V ELI giętych pod kątem 20°: a) jednokrotnie i dwukrotnie, b) w strefie (I) i (II) na tle próbki nie odkształconej, podczas przechowywania w roztworze Ringera

Wyższe wartości  $E_{kor}$ , wykazywane przez próbki gięte po 37-dniowym przechowywaniu w elektrolicie, mogą sugerować korzystne oddziaływanie zniekształconej warstwy wierzchniej na proces ujednociania charakteru warstwy wierzchniej w wyniku pokrywania powierzchni składnikami elektrolitu.

Wyniki potencjałów korozyjnych otrzymane dla dwóch grup próbek: polerowanych oraz dodatkowo anodowanych przedstawiono w tabeli 25 i na rys. 68. Po 1 dniu przechowywania powierzchnie nie odkształcane różniły się wyraźnie wartościami potencjałów korozyjnych  $E_{kor}$ . Otrzymane wartości wyniosły: ok. -30 mV dla warstwy naturalnej, ok. +510 mV dla warstwy anodowanej. W wyniku mechanicznego naruszenia powierzchni przez gięcie, zaobserwowano spadki  $E_{kor}$ : o ok. 150 mV dla próbki z naturalną warstwą tlenkową oraz o ok. 90 mV dla próbki z warstwą anodową. Przechowywanie w środowisku korozyjnym (37d) wpłynęło na pojawienie się dwóch różnych zachowań warstw, zależnych od metody wykończenia powierzchni. Potencjały  $E_{kor}$  dla próbek nie anodowanych wzrosły do +4 mV (0°) i +55 mV (20°), natomiast dla powierzchni anodowanych spadły do +332 mV (0°) i +356 mV (20°).

Tabela 25. Potencjał  $E_{kor}$  dla próbek ze stopu Ti6Al4V ELI: nie anodowanych i anodowanych, nie odkształconych i giętych pod kątem 20° przechowywanych w roztworze Ringera

Czas pomiaru godz. h /dni d	Charakterystyka próbek			
	Nie anodowane		Po anodowaniu	
	0°	20°	0°	20°
$E_{kor}$ (NEK) mV				
<b>1 h</b>	-131	-255	520	370
<b>1 d</b>	-28	-175	509	420
<b>37 d</b>	4	55	332	357



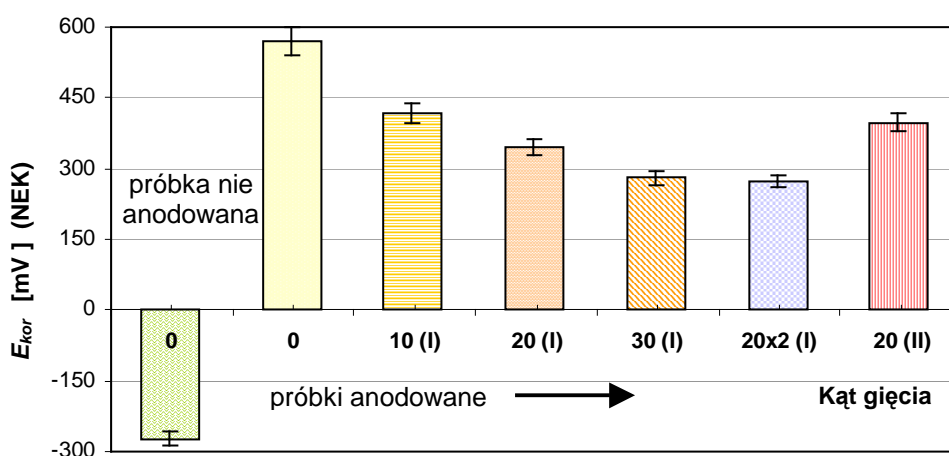
Rys. 68. Potencjał korozyjny  $E_{kor}$  dla próbek ze stopu Ti6Al4V ELI nie anodowanych i anodowanych przechowywanych w roztworze Ringera

## B. Wyniki otrzymane w SBF

Tabela 26 przedstawia wartości średnie wyników pomiarów  $E_{kor}$  dla próbek przechowywanych w sztucznym płynie fizjologicznym (SBF). Na podstawie powyższych wyników sporządzono wykresy, które przedstawiono na rys. 69÷73.

Tabela 26. Potencjał  $E_{kor}$  dla próbek ze stopu Ti6Al4V ELI przechowywanych SBF

Czas pomiaru godz. h /dni d	Charakterystyka próbki							
	Nie anodowana	Po anodowaniu						
		0°	0°	strefa (I)				strefa (II)
				10°	20°	30°	20°x2	20°
$E_{kor}$ (NEK) mV								
1 h	-273	570	419	344	280	272	398	
1 d	-257	469	404	311	248	281	419	
3 d	-239	451	393	328	286	310	425	
6 d	-206	430	387	338	309	332	423	
9 d	-187	418	388	334	341	347	408	
12 d	-107	412	387	342	350	349	406	

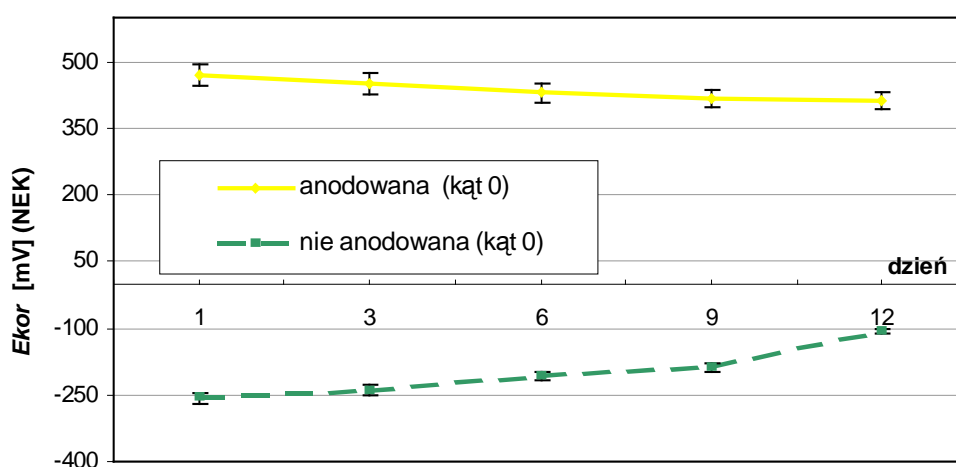


Rys. 69. Potencjał korozyjny  $E_{kor}$  dla próbek ze stopu Ti6Al4V ELI po godzinie od zanurzenia w SBF

Bezpośrednio po zanurzeniu próbek w SBF (1h) zanotowano zróżnicowanie potencjałów korozyjnych, związane z technologią wykończenia powierzchni, kątem gięcia i rodzajem strefy (I, II) – rys. 69. Próbkę nie anodowaną i nie odkształconą przyjmowały najniższe wartości  $E_{kor} \approx -270$  mV (NEK). Naruszenie warstwy wierzchniej w wyniku gięcia przejawiało się spadkiem potencjałów

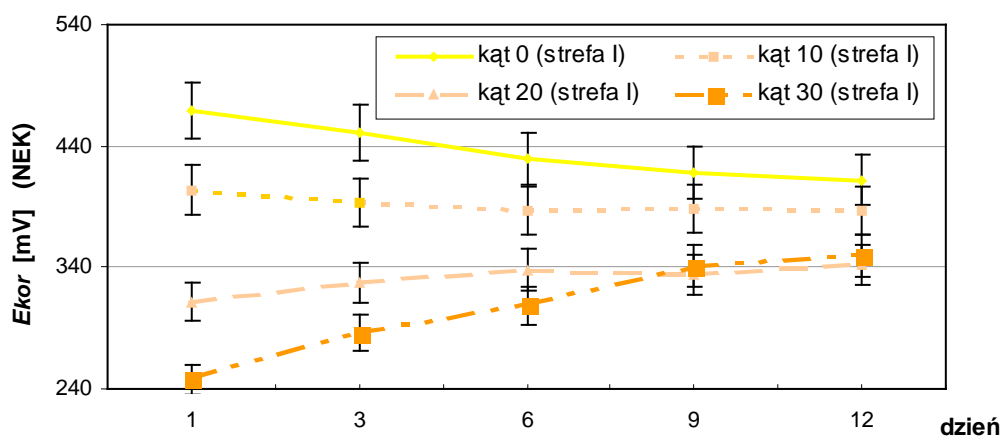
korozyjnych: od 570 mV (NEK) dla anodowanej próbki bez gięcia do 419÷280 mV (NEK) dla próbek odkształconych jednokrotnie (strefa I oddziaływania największych naprężeń rozciągających), zależnym od kąta gięcia. Najniższe wartości  $E_{kor}$  zanotowano w próbce giętej pod kątem 30°. Dwukrotne gięcie (20°x2) wpłynęło na obniżenie  $E_{kor}$  o 72 mV (NEK) w odniesieniu do próbki giętej jednokrotnie (20°). Obszary rozciągane (I) próbki giętej pod kątem 20° miały niższe wartości  $E_{kor}$  w porównaniu do stref ściskanych i zgniotu (II).

W trakcie przechowywania w SBF zaobserwowano tendencję do wyrównywania potencjałów korozyjnych próbek anodowanych, które po 12 dniach mieściły się w zakresie 412÷342 mV (NEK). Jedynie próbka nie odkształcona i nie anodowana nie osiągnęła w czasie pomiaru (12 dni) dodatnich wartości  $E_{kor}$  (rys. 70).



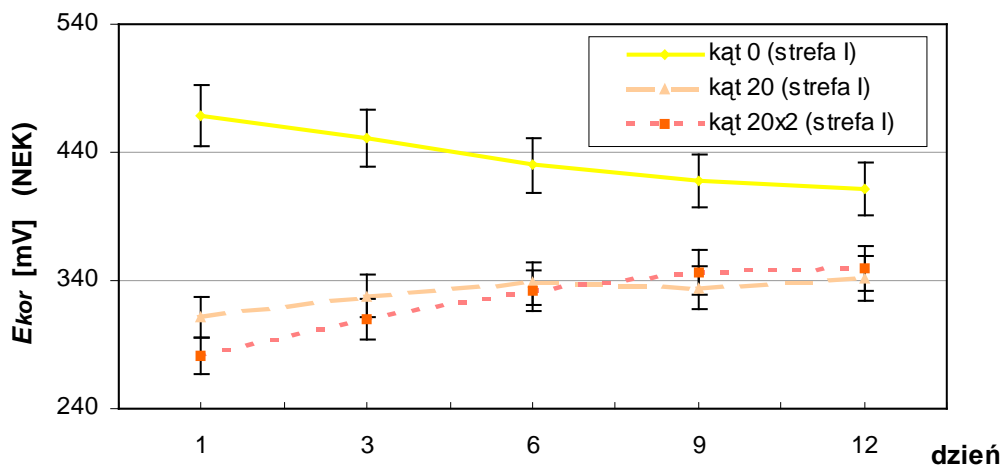
Rys. 70. Potencjał korozyjny  $E_{kor}$  dla próbek nie odkształconych po różnych technologiach wykończenia powierzchni w czasie przechowywania w SBF

Jak widać na rys. 71, zmiany potencjału próbek oznaczały odpowiednio: obniżenie  $E_{kor}$  dla próbki anodowanej (0°) i zgiętej o kąt 10° oraz wzrost dla próbek zgiętych pod wyższymi kątami (20°, 30°).



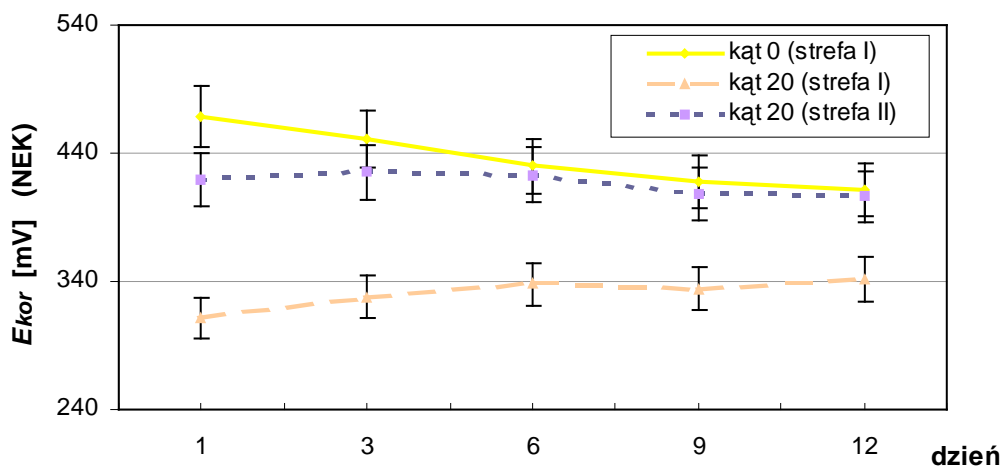
Rys. 71. Potencjał korozyjny  $E_{kor}$  dla próbek giętych pod kątami 10°, 20° i 30° (strefa I) na tle próbki nie odkształconej w czasie przechowywania w SBF

Poddanie próbek przeginianiu (rys. 72) powoduje, w pierwszych dniach przechowywania w SBF, znaczne spadki  $E_{kor}$ . Jednak już po 6 dniach potencjały korozyjne rosną i osiągają wartość  $\sim 350$  mV (NEK).



Rys. 72. Potencjał korozyjny  $E_{kor}$  dla próbek giętych jednokrotnie i dwukrotnie pod kątem  $20^\circ$  (strefa I) na tle próbki nie odkształcanej w czasie przechowywania w SBF

Porównanie potencjałów korozyjnych próbek giętych pod kątem  $20^\circ$ , w różnych strefach (I) i (II) (rys. 73) wskazuje na wyższą odporność korozyjną obszarów występowania maksymalnych naprężeń ściskających połączonych ze zgniotem. Próbki w strefie (II) przyjmują wartości  $E_{kor}$  zbliżone do tych, otrzymanych dla warstwy wierzchniej nie odkształcanej plastycznie.



Rys. 73. Potencjał korozyjny  $E_{kor}$  dla próbki giętej pod kątem  $20^\circ$  w strefie (I) i (II) na tle próbki nie odkształcanej w czasie przechowywania w SBF

Jak wynika z przeprowadzonej serii badań:

- proces anodowania znacząco wpływa na podwyższenie potencjałów korozyjnych  $E_{kor}$ ;
- próbki bardziej odkształcone (zgięte o wyższy kąt lub przeginane) charakteryzują się niższymi potencjałami korozyjnymi  $E_{kor}$  w porównaniu do próbek nie odkształconych;
- w strefie naprężeń ściskających oraz zgniotu (II) nie stwierdzono tak znaczącego obniżenia  $E_{kor}$ , jak w przypadku strefy naprężeń rozciągających (I);
- w czasie przechowywania w roztworze Ringera/SBF próbki nie anodowane osiągają potencjały o wartościach zbliżonych do 0 mV (NEK);
- podczas przechowywania w roztworze Ringera/SBF stwierdzono wyrównywanie potencjałów korozyjnych wszystkich anodowanych próbek;
- zakresy potencjałów korozyjnych badanych próbek wykluczają ryzyko wystąpienia w warstwie anodowej koncentracji zaabsorbowanego wodoru z powodu obniżenia  $E_{kor}$  (rozdział 1.4.3 pracy, warunek:  $E_{kor} < -700$  mV [32]).

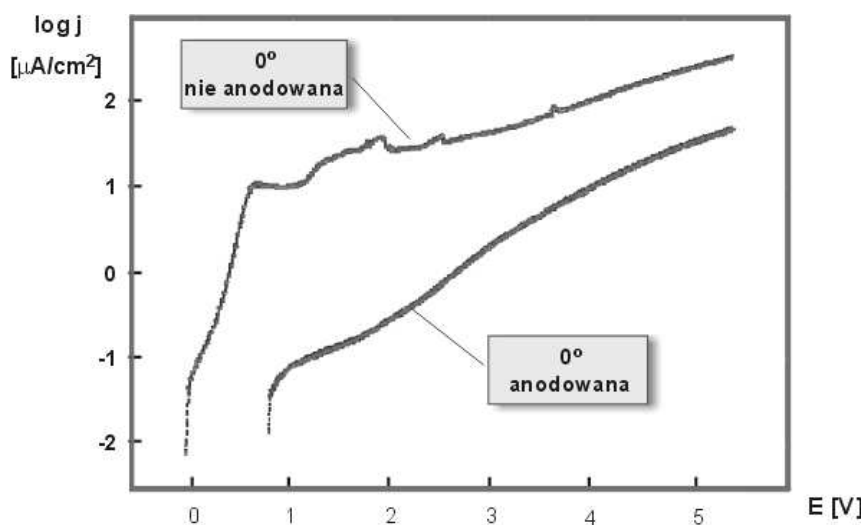
### 3.4.4.2. Polaryzacja anodowa

W badaniach polaryzacji anodowej prowadzonych w roztworze Ringera, potencjał elektrody był zadawany od potencjału korozyjnego  $E_{kor}$  do potencjału 5,5 V (NEK) i zmieniany z szybkością 3 mV/s. Przykładowe potencjodynamiczne krzywe polaryzacyjne przedstawiono na rysunkach:

- dla próbek nie odkształconych – rys. 74 (po 1 dniu) i rys. 78 (po 37 dniach przechowywania);
- dla próbek odkształconych pod różnymi kątami – rys. 75 (po 1 dniu) i rys. 79 (po 37 dniach przechowywania);
- dla próbek odkształconych jednokrotnie i dwukrotnie pod kątem  $20^\circ$  - rys. 76 (po 1 dniu) i rys. 80 (po 37 dniach przechowywania);
- dla próbek giętych pod kątem  $20^\circ$  w strefach (I) i (II) - rys. 77 (po 1 dniu) i rys. 81 (po 37 dniach przechowywania).

#### A. Wyniki otrzymane po 1 dniu przechowywania w roztworze Ringera

Na krzywej dla próbki nie pokrytej warstwą anodową (rys. 74) po 1 dniu przechowywania w roztworze Ringera występuje charakterystyczny pik zakresu przejściowego (aktywno-pasywnego) przy potencjale ok. +0,5 V (NEK), który najprawdopodobniej jest związany z utlenianiem i formowaniem warstwy tlenkowej na powierzchni. Obszar przejściowy oddziela zakres aktywny (w postaci liniowego odcinka szybkiego wzrostu gęstości prądu od ujemnej wartości  $E_{kor}$  do ok. +0,5 V NEK) od zakresu pasywnego charakteryzującego się niewielkim wzrostem gęstości prądu (od ok. +0,5 V do +5,5 V NEK). Próbka anodowana charakteryzuje się szerokim zakresem pasywnym (od dodatniej wartości  $E_{kor}$ ) bez pików formowania warstwy oraz znacznie niższymi gęstościami prądu w całym przebiegu, które wskazują na trwałe pasywne zachowanie. Ciągły wzrost wartości prądu w zakresie pasywnym wskazuje na dalszy, powolny wzrost grubości warstwy tlenkowej.

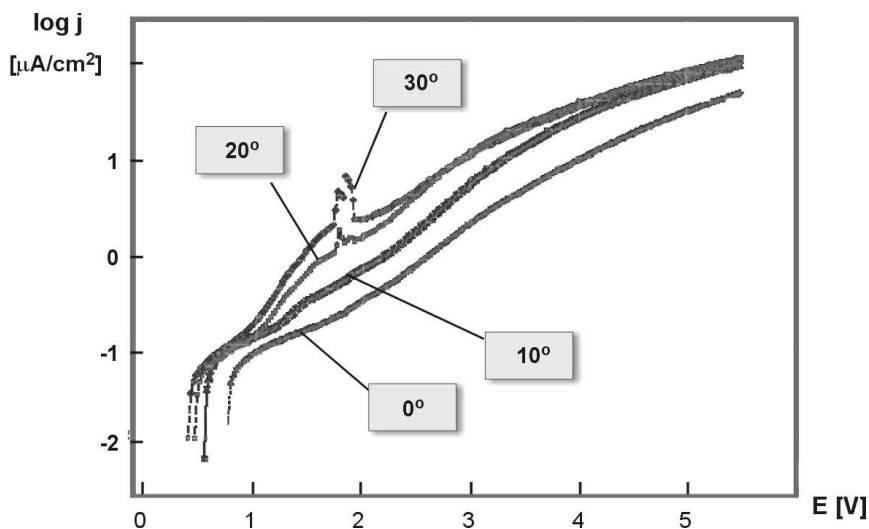


Rys. 74. Krzywe polaryzacyjne dla próbek nie odkształconych po 1 dniu przechowywania w roztworze Ringera, przykłady



Na wszystkich wykresach dla próbek odkształconych (rys. 75÷77), po 1-dniowym przechowywaniu w roztworze Ringera widoczny jest charakterystyczny pik wzrostu gęstości prądu przy potencjale ok. +1,8 V (NEK), którego brak na krzywej dla próbki anodowanej i nie odkształcanej. Zauważa się również, że wszystkie próbki wykazują stan pasywny w całym zakresie zastosowanego potencjału, od  $E_{kor}$  do 5,5 V (NEK).

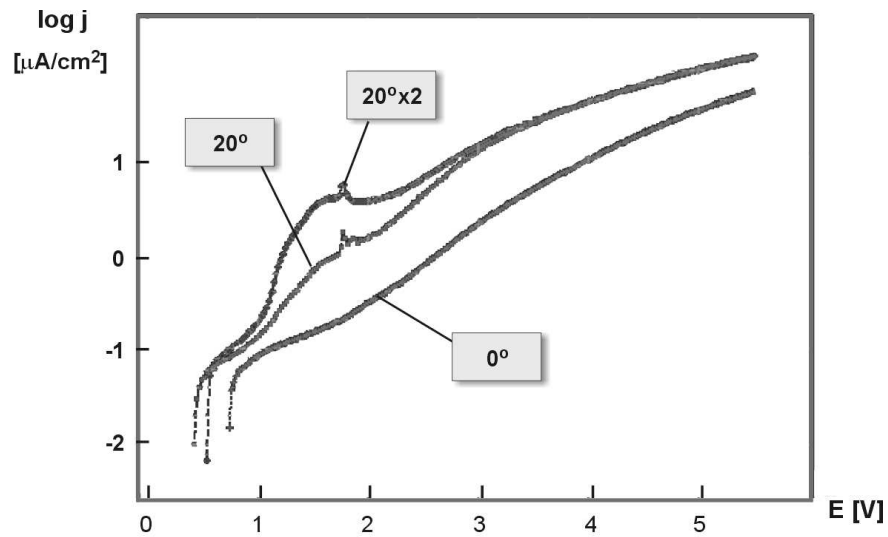
W przebiegu krzywych na rys. 75 występuje związek pomiędzy odkształceniem a gęstością prądu, która niekorzystnie wzrasta ze wzrostem kąta gięcia.



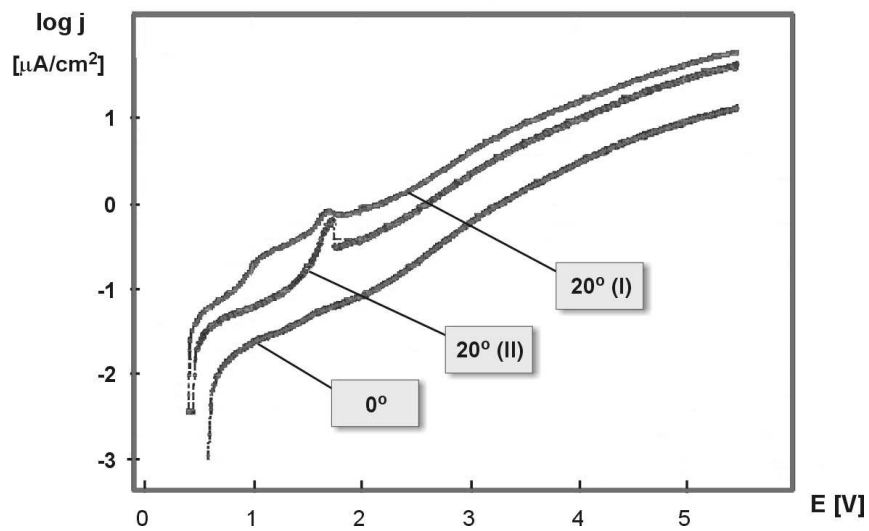
Rys. 75. Krzywe polaryzacyjne dla próbek odkształconych pod różnymi kątami na tle próbki bez gięcia po 1 dniu w roztworze Ringera, przykłady

Przebieg krzywych dla próbek odkształconych pod kątem 20° po jedno- i dwukrotnym gięciu (rys. 76) rejestrowanych po 1 dniu przechowywania w roztworze Ringera, wskazuje na niekorzystny wpływ przeginania anodowanych elementów implantowych wykonanych ze stopu Ti6Al4V ELI. Próbką poddana dwukrotnemu odkształceniu cechuje się największymi gęstościami prądu w zakresie potencjału do 3 V (NEK), które po przekroczeniu tej wartości pokrywają się następnie z wynikami otrzymanymi dla próbki odkształconej jednokrotnie. Charakterystyczny jest również rozszerzony obszar wydzielania tlenu i wzrostu grubości warstwy już od ok. 1,2 V.

Na rys. 77 przedstawiono krzywe polaryzacyjne dla próbek odkształconych pod kątem 20° w strefach: (I) i (II) (patrz rozdz. 1.3.2 i 3.2.2 niniejszej pracy). Gorszymi własnościami odporności korozyjnej charakteryzuje się strefa rozciągana (I) opisywana wyższymi gęstościami prądów. Można przypuszczać, że wyższa gęstość prądu dla powierzchni rozciąganej (I) w zakresie potencjału od około +0,5 V (NEK) wskazuje na utlenianie odsłoniętego metalu, w efekcie czego pik przy 1,8 V (NEK) jest mniejszy od tego, obserwowanego dla powierzchni ściskanej (II).



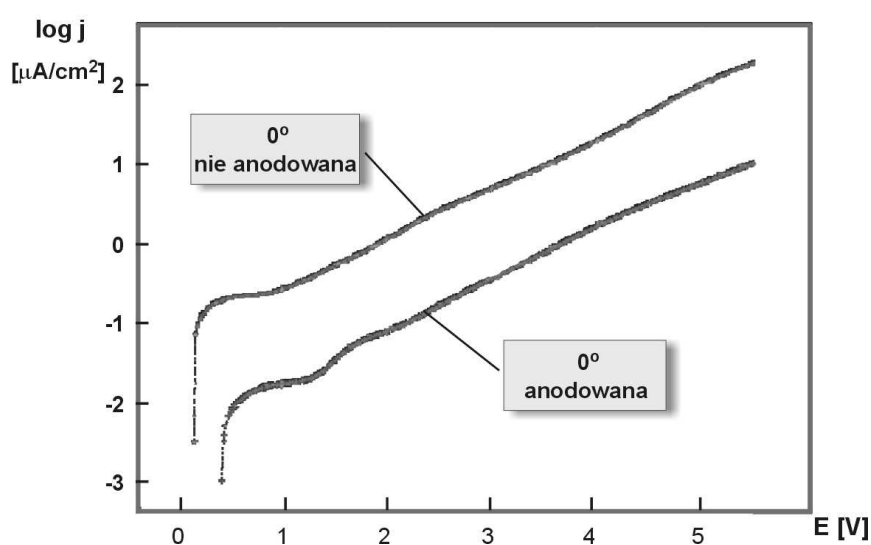
Rys. 76. Krzywe polaryzacyjne dla próbek odkształconych jednokrotnie i dwukrotnie pod kątem  $20^\circ$  na tle próbki bez gięcia po 1 dniu w roztworze Ringera, przykłady



Rys. 77. Anodowe krzywe polaryzacyjne dla próbek giętych pod kątem  $20^\circ$  w strefach oddziaływania max. naprężeń rozciągających (I) oraz ściskających (II) na tle próbki bez gięcia po 1 dniu w roztworze Ringera, przykłady

### C. Wyniki otrzymane po 37 dniach przechowywania w roztworze Ringera

Przechowywanie w roztworze Ringera próbek nie odkształconych (rys. 78) wpływa na polepszenie własności odporności korozyjnej próbki nie anodowanej w wyniku przyciągania jonów z roztworu Ringera i zwiększania grubości powierzchniowego tlenku. Przejawia się to brakiem zakresu przejściowego oraz wyraźnym obniżeniem gęstości prądu w całym zakresie pomiarowym obejmującym dodatnie wartości potencjałów. Nieznaczne pogorszenie własności zaobserwowano w przypadku próbki anodowanej. Objawiało się ono przesunięciem potencjału korozyjnego w stronę niższych wartości w porównaniu do wyników otrzymanych po 1 dniu.

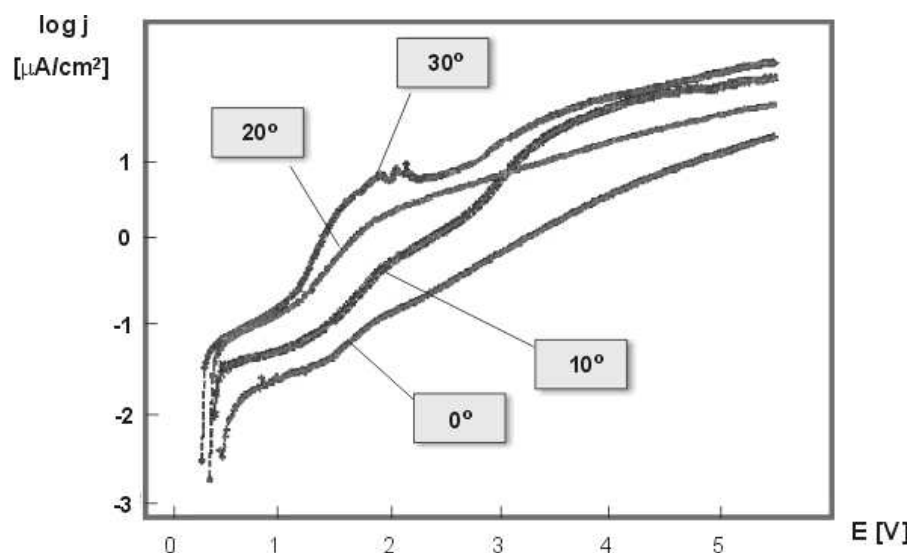


Rys. 78. Krzywe polaryzacyjne dla próbek nie odkształconych po 37 dniach w roztworze Ringera, przykłady

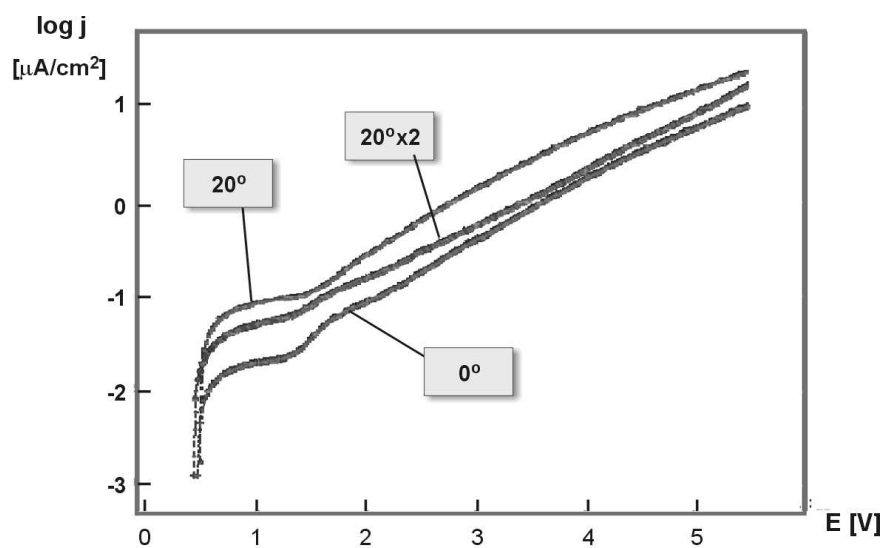
Podczas przechowywania w roztworze Ringera dochodzi do ujednocnienia wartości potencjałów korozyjnych, które dla próbek odkształconych pod różnymi kątami (rys. 79), przeginanych (rys. 80) oraz analizowanych w obszarach występowania różnych naprężeń (rys. 81) mieszczą się w przedziale  $\sim 0,3 \div 0,4$  V (NEK). Wyrównywanie potencjałów korozyjnych wszystkich analizowanych próbek obserwowane podczas przechowywania nie wpływa tak jednoznacznie na zawężanie zakresu gęstości prądów pasywnych. Przesunięcie charakterystyk próbek w kierunku niższych gęstości prądów podczas przechowywania wskazuje na poprawę własności korozyjnych w wyniku pogrubienia warstwy tlenkowej.

Występowanie pasywności w całym badanym zakresie, brak wahań gęstości prądu lub znaczne obniżenie piku prądowego i dla  $30^\circ$  przesunięcie do potencjału 2 V (NEK) (rys. 78÷81) wskazują na ujednorodnienie własności powierzchni oraz na osiągnięcie równowagi pomiędzy formowaniem i rozpuszczaniem warstwy w wyniku długookresowego kontaktu ze składnikami

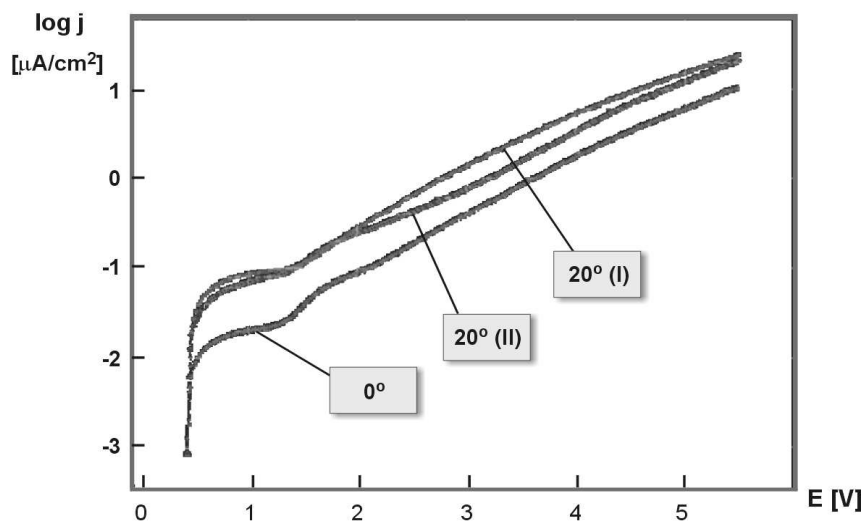
roztworu Ringera. Po osiągnięciu potencjału korozyjnego próbki odkształcone i bez gięcia szybko wchodzi w zakres pasywny, bez wyraźnych zachowań aktywnych lub aktywno/pasywnych.



Rys. 79. Krzywe polaryzacyjne dla próbek odkształconych pod różnymi kątami na tle próbki bez gięcia po 37 dniach przechowywania w roztworze Ringera, przykłady



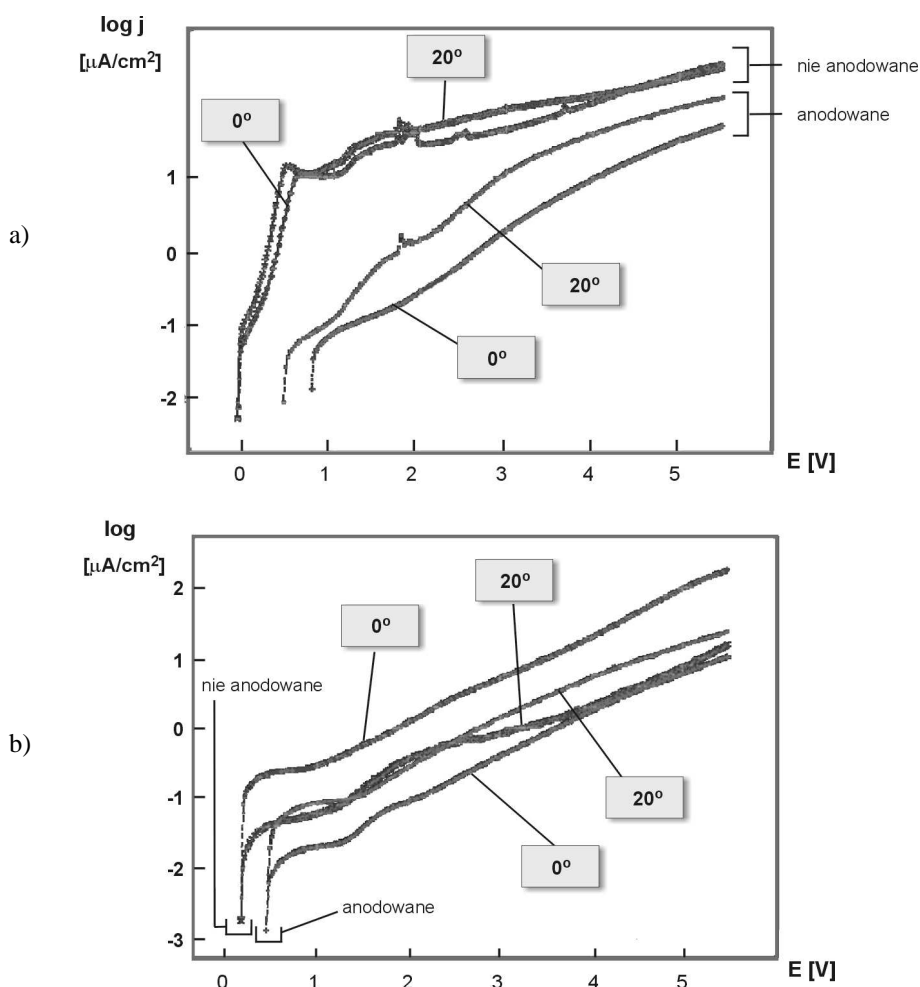
Rys. 80. Krzywe polaryzacyjne dla próbek odkształconych jednokrotnie i dwukrotnie pod kątem  $20^\circ$  na tle próbki bez gięcia po 37 dniach przechowywania w roztworze Ringera, przykłady



Rys. 81. Anodowe krzywe polaryzacyjne dla próbek giętych pod kątem 20° w strefach oddziaływania max. naprężeń rozciągających (I) oraz ściskających (II) na tle próbki bez gięcia po 37 dniach przechowywania w roztworze Ringera, przykłady

Przeprowadzono także dodatkowe testy porównujące wpływ gięcia na powierzchnię z naturalną warstwą pasywną dla kąta  $20^\circ$  (rys. 82).

Krzywe polaryzacyjne można podzielić na dwie grupy. Do pierwszej należą zbliżone charakterystyki dla próbek nie anodowanych:  $0^\circ$  i  $20^\circ$  o znacznie wyższych gęstościach prądu w zakresie pomiarowym, a więc gorszych właściwościach odporności korozyjnej. W ich przebiegu widać liniowy odcinek wzrostu prądu (zakres aktywny) zakończony pikiem formowania warstwy, po czym występuje zakres pasywny, a odkształcenie przez gięcie nie wpływa znacząco na zmianę wielkości polaryzacyjnych. Do drugiej grupy należą próbki anodowane:  $0^\circ$  i  $20^\circ$ . Ich krzywe różnią się wartościami prądów pasywnych: próbka odkształcona była opisywana wyższą gęstością prądu w całym zakresie pomiarowym. Dłuższe przechowywanie w roztworze ujawnia jednak różnice we właściwościach próbek nie anodowanych. Gięcie korzystnie wpływa na odporność korozyjną próbki nie anodowanej powodując znaczne obniżenie gęstości prądu pasywnego, która w zakresie  $E < 2,5$  V (NEK) kształtuje się na poziomie dla próbki anodowanej i odkształconej, natomiast dla  $E > 2,5$  V (NEK) spada do poziomu prądu rejestrowanego dla próbki anodowanej i nie odkształconej.



Rys. 82. Krzywe polaryzacyjne dla próbek anodowanych i bez anodowania, odkształconych pod kątem  $20^\circ$  i bez gięcia: a) po 1 dniu, b) po 37 dniach przechowywania w roztworze Ringera, przykłady

Warto zwrócić uwagę na zjawiska, które mogą pojawiać się w pierwszych godzinach/dniach od zanurzenia, bowiem one decydują o rodzaju reakcji organizmu na umieszczone w nim ciało obce w postaci stopu implantowego. Piki wzrostu gęstości prądu występujące na krzywych dla próbek z naruszoną warstwą wierzchnią ( $>10^\circ$ ), notowane po 1 dniu przechowywania w roztworze Ringera zawsze przy potencjale 1,8 V (NEK), bez względu na krotność gięcia oraz rodzaj odkształcenia mogą świadczyć o wydzielaniu tlenu. Anodowy pik prądowy najprawdopodobniej dotyczy wydzielania tlenu bez transpasywnego rozpuszczania stopu tytanu. Brak takich pików na nie odkształconych próbkach z warstwą anodową oraz ich występowanie na próbkach bez warstwy anodowej sugeruje, że tlen wydziela się w obszarach występowania naturalnego tlenku pokrywającego powierzchnię. W przypadku gięcia pod kątem co najmniej  $20^\circ$  są to świeżo uformowane warstwy tlenkowe pokrywające mikropęknięcia pojawiające się w wyniku odkształcenia plastycznego. Hipoteza ta wymaga jednak dodatkowych badań.

Po przekroczeniu 2 V (NEK) gęstość prądu wolno zwiększa się, dzięki czemu następuje wzrost grubości tlenku. Krzywe w dalszym przebiegu do 5,5 V (NEK) nie wykazują transpasywnego zachowania.

Według literatury [16, 172] anodowy pik obejmuje najpierw przemianę fazową w warstwie tlenków przy potencjale 2 V (NEK), a następnie powyżej 2,2 V (NEK), wydzielanie tlenu na pokrytej warstwą tlenkową elektrodzie tytanowej. W tym zakresie potencjałów, termodynamicznie dopuszczalne jest powstawanie jonów  $\text{TiO}_2^{+2}$ , które w środowisku wodnym ulegają jednak redukcji utleniając wodę, co prowadzi do wydzielania tlenu. Potencjał równowagowy stanowiący sumę potencjałów tlenku tytanu (+1,23 V) oraz elektrody odniesienia NEK (+0,241 V) wynosi 1,5 V, czyli jest niższy od wartości otrzymanej w badaniach (1,8 V NEK). Różnice te mogą wynikać z odmiennych warunków prowadzenia badań (np. temperatura, pH) oraz rodzaju użytego elektrolitu.

Po przeprowadzeniu badań zaobserwowano, że:

- wszystkie badane próbki wykazują stan pasywny w całym zakresie zastosowanego potencjału (od  $E_{kor}$  do 5,5 V NEK);
- powierzchnie nie anodowane wykazują ujemny potencjał korozyjny względem NEK oraz trzy różne etapy przebiegu krzywych: aktywny, aktywno-pasywny z charakterystycznym pikiem zakresu przejściowego związanym z formowaniem warstwy tlenkowej na powierzchni oraz pasywny;
- anodowanie obniża gęstość prądu w zakresie pasywnym;
- gięcie powoduje wzrost prądów pasywnych i wystąpienie pików (przy ok. 1,8 V NEK) związanych z wydzielaniem tlenu;
- podwójne gięcie również wpływa na niekorzystny wzrost prądów pasywnych;
- strefy występowania naprężeń ściskających i zgniotu (II) cechują się lepszymi własnościami w porównaniu do obszarów rozciąganych (I);

- przechowywanie w roztworze Ringera wpływa na zanik obszaru przejściowego aktywno-pasywnego z pikem wydzielania tlenu;
- spadek gęstości prądów anodowanych dla próbek przechowywanych w elektrolicie, wyraźny w przypadku próbek nie anodowanych wskazuje na wzrost grubości warstwy.



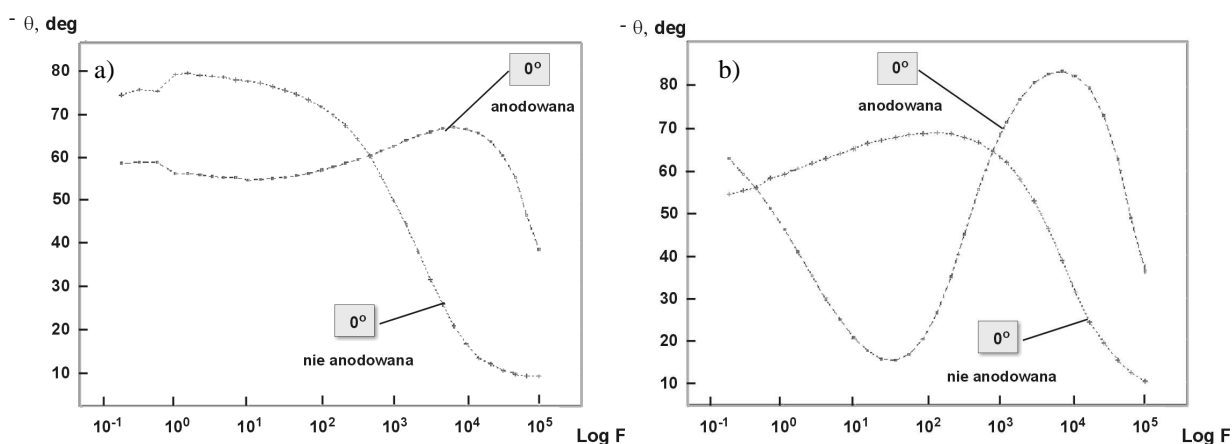
### 3.4.4.3. Elektrochemiczna Spektroskopia Impedancyjna (EIS)

Celem wyznaczania charakterystyki impedancyjnej (EIS) było uzyskanie informacji o strukturze anodowej warstwy wierzchniej na stopie Ti6Al4V ELI: nieszczelnościach, defektach, własnościach barierowych oraz porowatości. Badania EIS prowadzono w roztworze Ringera (ocena trwałości warstwy) oraz w sztucznym płynie fizjologicznym (ocena skłonności warstwy do pokrywania się powierzchni składnikami SBF). Pomiary w roztworze Ringera wykonywano po 1 i 37 dniach, natomiast badania w SBF przeprowadzono bezpośrednio po zanurzeniu oraz po 1, 3, 6, 9 i 12 dniach przechowywania. Do oceny impedancji warstw wierzchnich badanego stopu tytanu posłużyły wykresów Nyquista i dwa rodzaje diagramów Bode'a. Głównie jednak wykorzystano diagramy Bode'a ( $-\theta=f(\log F)$ ) z uwagi na ich informacyjny charakter i przydatność w ocenie struktury warstwy.

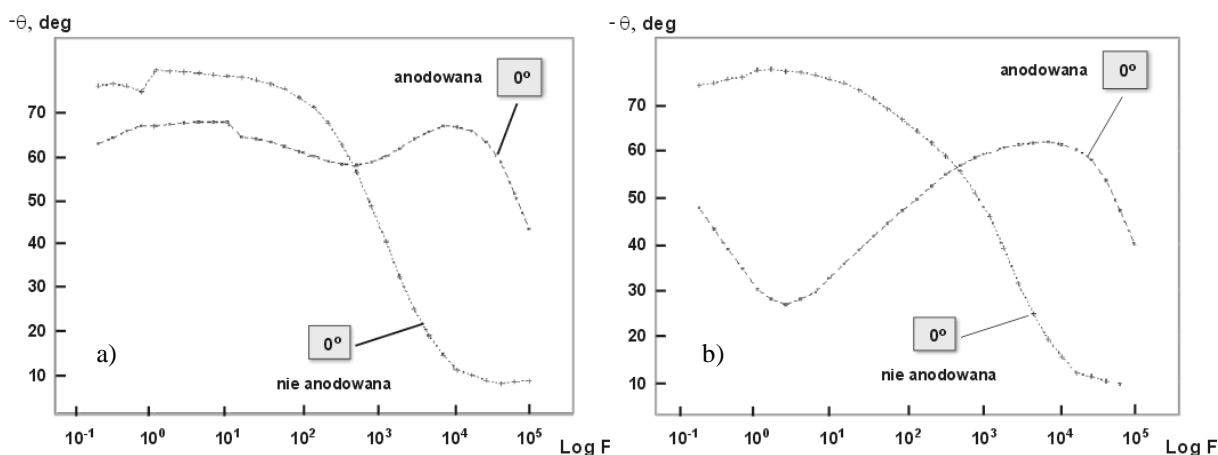
#### Charakterystyki impedancyjne

Na poniższych rysunkach przedstawiono charakterystyki Bode'a ( $-\theta=f(\log F)$ ) warstw wierzchnich na próbkach nie giętych po 1 dniu przechowywania: w roztworze Ringera (rys. 83a) oraz w SBF (rys. 84a). Zastosowanie anodowania wpływa na pojawienie się dodatkowej zewnętrznej warstwy z mikroporami, charakteryzowanej na wykresie Bode'a dodatkowym przegięciem oraz na zwiększenie kąta fazowego w zakresie najwyższych częstotliwości. Wszystkie te zmiany wskazują na wzrost oporu warstwy wierzchniej, a przez to na poprawę jej własności ochronnych.

Diagramy Bode'a uzyskane po 37-dniowym przechowywaniu w roztworze Ringera (rys. 83b) potwierdzają, że nie zmieniły się własności ochronne warstwy anodowej. Wartości kąta  $-\theta$  w zakresie najniższej i najwyższej częstotliwości oraz przegięcie krzywej wskazują, że warstwa anodowa posiada ten sam opór i mniejszą chropowatość w wyniku pokrycia jej powierzchni dodatkową warstwą wodorotlenków z roztworu [16, 80]. Jednopoziomą strukturą nadal charakteryzuje się próbka z naturalną warstwą tlenkową. Podobne rezultaty otrzymano dla próbek badanych po 12-dniowym przechowywaniu w SBF (rys. 84b).



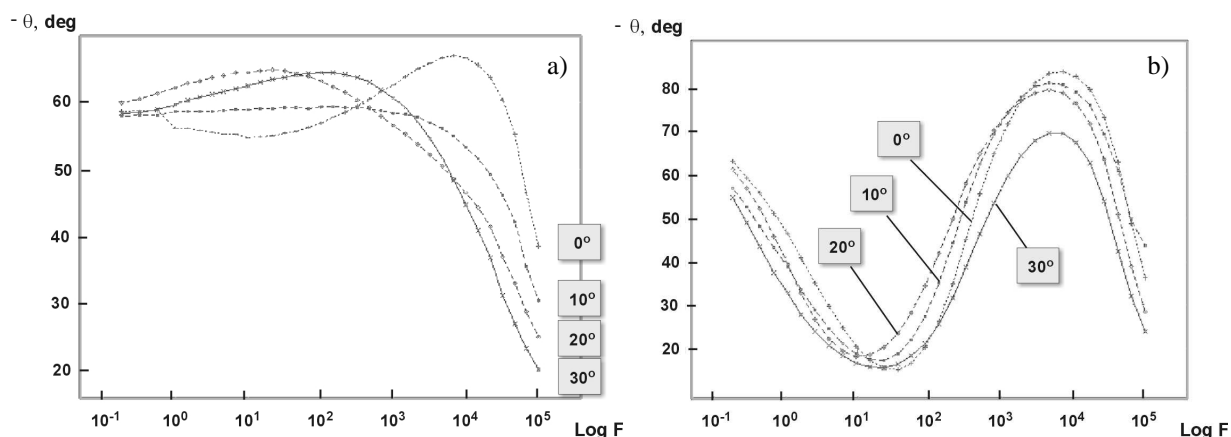
Rys. 83. Diagramy Bode'a  $-\theta=f(\log F)$  dla próbek nie odkształconych po: a) 1 dniu, b) 37 dniach przechowywania w roztworze Ringera, przykłady



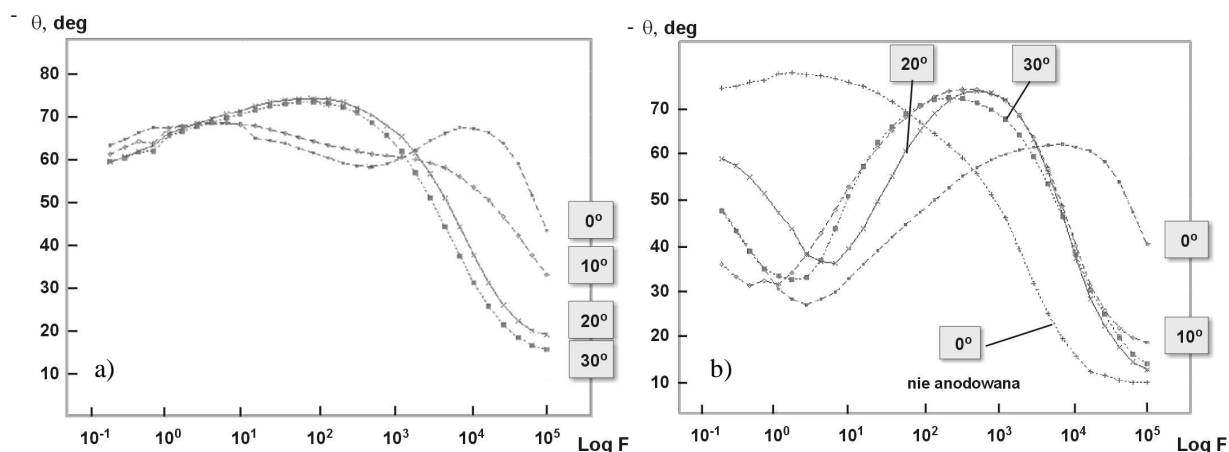
Rys. 84. Diagramy Bode'a  $-\theta=f(\log F)$  dla próbek nie odkształconych po: a) 1 dniu, b) 12 dniach przechowywania w SBF, przykłady

Analiza diagramów Bode'a ( $-\theta=f(\log F)$ ) przeprowadzona dla różnych kątów gięcia w roztworze Ringera (rys. 85) wskazuje na zróżnicowanie warstw spowodowane odkształceniem. Krzywa Bode'a dla próbki anodowanej i nie odkształconej plastycznie charakteryzuje się dwiema stałymi czasowymi (dwupoziomowa struktura warstwy). Charakterystyki Bode'a mniej wyraźnie dla próbek giętych pod mniejszym kątem ( $10^\circ$ ), a następnie bardziej wyraźnie dla próbek giętych pod większymi kątami ( $20^\circ$ ,  $30^\circ$ ), przechodzą w krzywe o jednej stałej czasowej (jak dla próbki bez warstwy anodowej) (rys. 85a). Wskazuje to na przerwanie warstwy tlenkowej, kontakt metalu z elektrolitem i porowaty charakter warstwy w rejonie odkształcenia. Ze wzrostem kąta gięcia zanotowano także spadki kątów fazowych w zakresie najniższych częstotliwości. Zmiany własności warstw wierzchnich charakteryzowane przebiegiem krzywych w roztworze Ringera są zbliżone do zmian rejestrowanych dla odpowiadających próbek, badanych w roztworze fizjologicznym SBF (rys. 86a).

Po 37 dniach przechowywania w roztworze Ringera (rys. 85b), wszystkie próbki wykazują tę samą, dwupoziomą strukturę warstwy, podobnie jak po 12 dniach w SBF (rys. 86b).

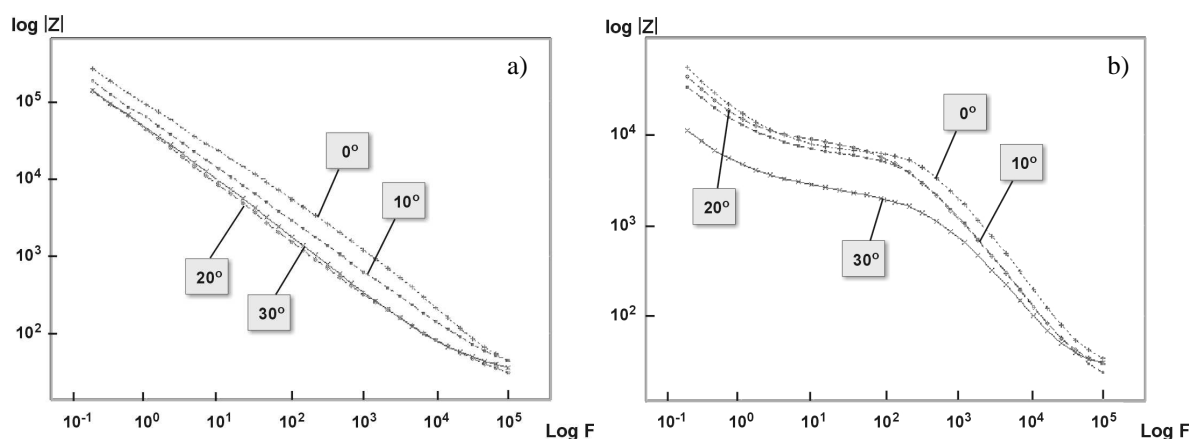


Rys. 85. Diagramy Bode'a  $-\theta=f(\log F)$  dla próbek anodowanych, nie odkształconej oraz giętych pod kątami  $10^\circ$ ,  $20^\circ$  i  $30^\circ$  po: a) 1 dniu, b) 37 dniach przechowywania w roztworze Ringera, przykłady



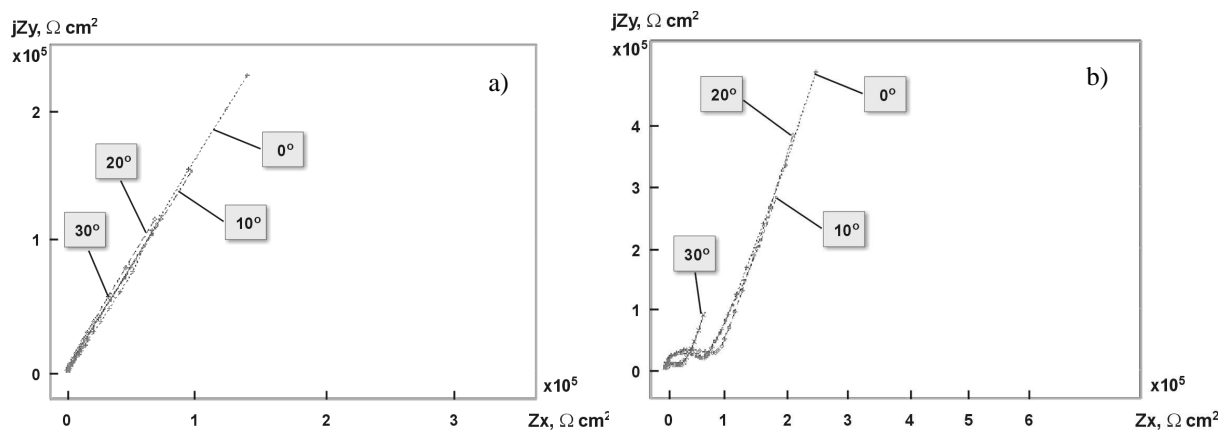
Rys. 86. Diagramy Bode`a  $-\theta=f(\log F)$  dla próbek anodowanych, nie odkształconej oraz giętych pod kątami  $10^\circ$ ,  $20^\circ$  i  $30^\circ$  po: a) 1 dniu, b) 12 dniach przechowywania w SBF, przykłady

Analiza diagramów Bode`a  $\log |Z|=f(\log F)$  - rys. 87 oraz Nyguista – rys. 88 dla próbek przechowywanych w roztworze Ringera również wskazuje na zróżnicowanie warstw w wyniku gięcia. Wszystkie próbki po 1 dniu charakteryzują się nachyleniem ( $\log |Z|$ ) bliskim 1 w całym zakresie zmian częstotliwości, co według [16, 80] oznacza pojemnościowy charakter warstw na metalu (rys. 87a). Duże wartości impedancji  $|Z| > 10^5$  w zakresie najniższych częstotliwości wskazują na dobre własności dielektryczne i ochronne. Obserwowane spadki ( $\log |Z|$ ) w miarę wzrostu kąta gięcia świadczą o pogorszeniu własności ochronnych. Przechowywanie w elektrolicie wpływa na zmianę charakteru warstwy, przejawiającą się przede wszystkim zmianą kąta nachylenia ( $\log |Z|$ ) obserwowaną w zakresie częstotliwości poniżej  $10^2$  Hz (rys. 87b).



Rys. 87. Diagramy Bode`a  $\log |Z|=f(\log F)$  dla próbek anodowanych, nie odkształconej oraz giętych pod kątami  $10^\circ$ ,  $20^\circ$  i  $30^\circ$  po: a) 1 dniu, b) 37 dniach przechowywania w roztworze Ringera, przykłady

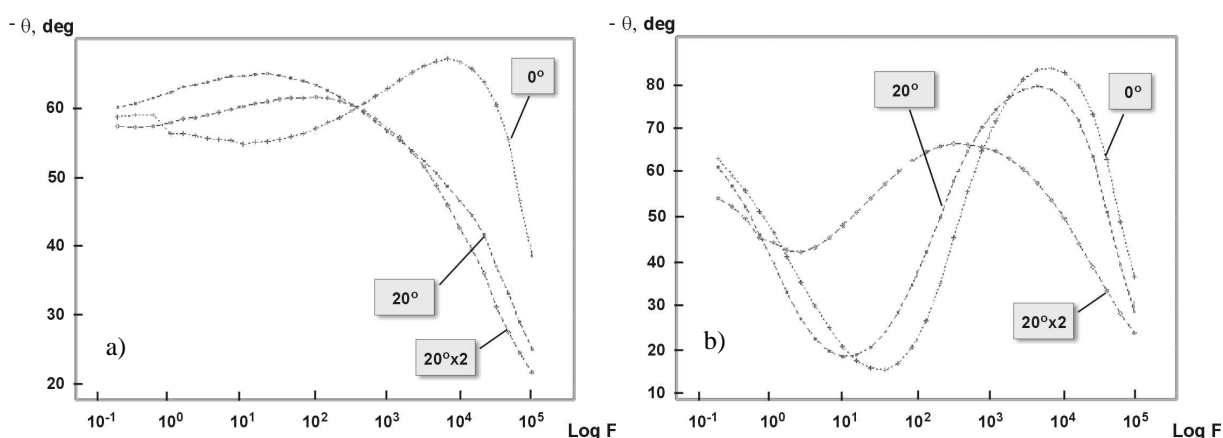
Na wykresach Nyquista (rys. 88) najwyższe wartości impedancji  $Z \Omega \text{cm}^2$ , niezależnie od czasu przechowywania, wykazują warstwy nie odkształcane. Ze wzrostem kąta gięcia impedancja  $Z \Omega \text{cm}^2$  maleje. Dla wszystkich badanych próbek po 1 dniu przechowywania w roztworze Ringera zaobserwowano typowe, opisywane również w literaturze [16, 80], odpowiedzi pojemnościowe/impedancyjne w postaci dużych niepełnych półokręgów charakterystycznych dla cienkich warstw tlenkowych (rys. 88a). Przechowywanie wpływa na zamknięcie półokręgów, co potwierdza zmianę charakterystyki warstw spowodowaną kontaktem z elektrolitem (rys. 88b).



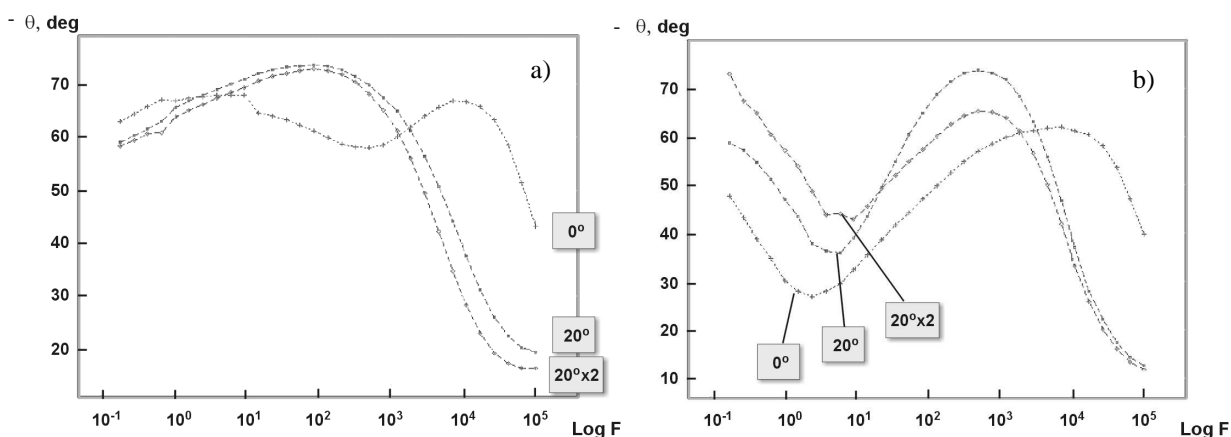
Rys. 88. Wykresy Nyquista dla próbek anodowanych, nie odkształconej oraz giętych pod kątami  $10^\circ$ ,  $20^\circ$  i  $30^\circ$  po: a) 1 dniu, b) 37 dniach przechowywania w roztworze Ringera, przykłady

Rysunki 89 i 90 ilustrują wpływ przeginania. Podwójne gięcie, bez względu na rodzaj użytego elektrolitu, zmienia strukturę warstwy z dwupoziomowej na jednopoziomową (rys. 89a i 90a). Obserwowane jest również dalsze obniżenie kąta fazowego w zakresie najniższych częstotliwości świadczące o wzroście porowatości warstwy poddanej pierwotnie ściśnięciu i zgniotowi, a następnie rozciągnięciu.

Przechowywanie w roztworze Ringera/SBF przywraca utraconą w wyniku odkształcenia, dwupoziomową strukturę warstw na wszystkich próbkach zgiętych pod kątem 20° (rys. 89b i 90b). W czasie kontaktu z elektrolitem uwypukla się różnica w charakterystykach warstw, wynikająca ze składu chemicznego użytego roztworu/płynu.



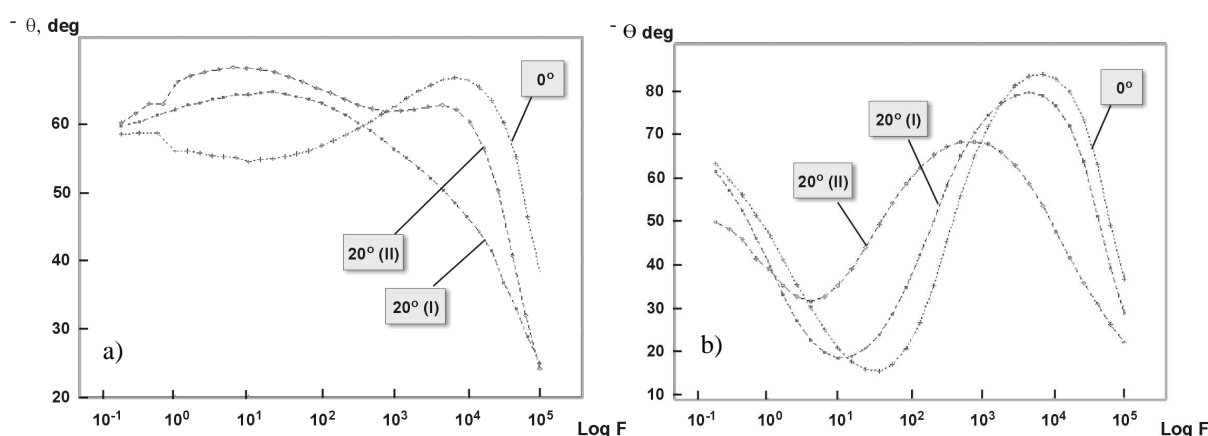
Rys. 89. Diagramy Bode`a  $-\theta=f(\log F)$  dla próbek odkształconych jednokrotnie oraz dwukrotnie pod kątem  $20^\circ$  na tle próbki bez gięcia po: a) 1 dniu, b) 37 dniach przechowywania w roztworze Ringera, przykłady



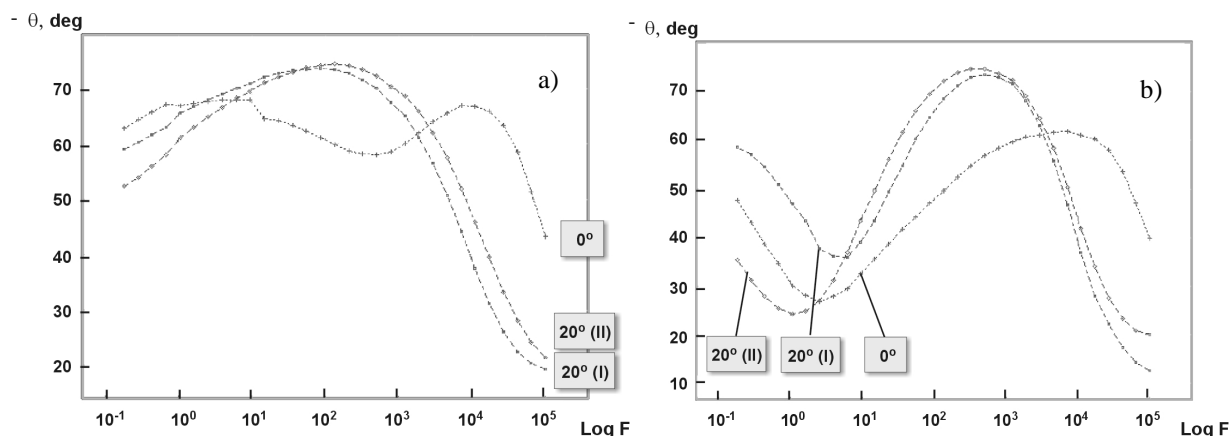
Rys. 90. Diagramy Bode`a  $-\theta=f(\log F)$  dla próbek odkształconych jednokrotnie i dwukrotnie pod kątem  $20^\circ$  na tle próbki bez gięcia po: a) 1 dniu, b) 12 dniach przechowywania w SBF, przykłady

Rys. 91a i 92a ujawniają różnice w charakterystykach dwóch stref: (I) - największych naprężeń rozciągających i (II) - największych naprężeń ściskających i zgięciu próbek odkształconych pod kątem 20°. W wyniku odkształcenia plastycznego zmniejsza się opór warstw. Charakter zmian jednak jest większy w przypadku rozciągania niż ściskania. W badaniach prowadzonych w roztworze Ringera (rys. 91a) warstwa, w której występują naprężenia ściskające (II) cechuje się zbliżoną charakterystyką do warstwy nie odkształconej, podczas gdy na krzywej dla obszarów rozciąganych (I) obserwowana jest jedna stała czasowa. W przypadku testów prowadzonych w SBF obie strefy (I) i (II) charakteryzują się jednopoziomową strukturą warstwy (rys. 92a)

Przechowywanie w roztworze Ringera/SBF przywraca dwupoziomową strukturę warstwy anodowej, bez względu na rodzaj naprężeń w warstwie (rys. 91b i 9b).

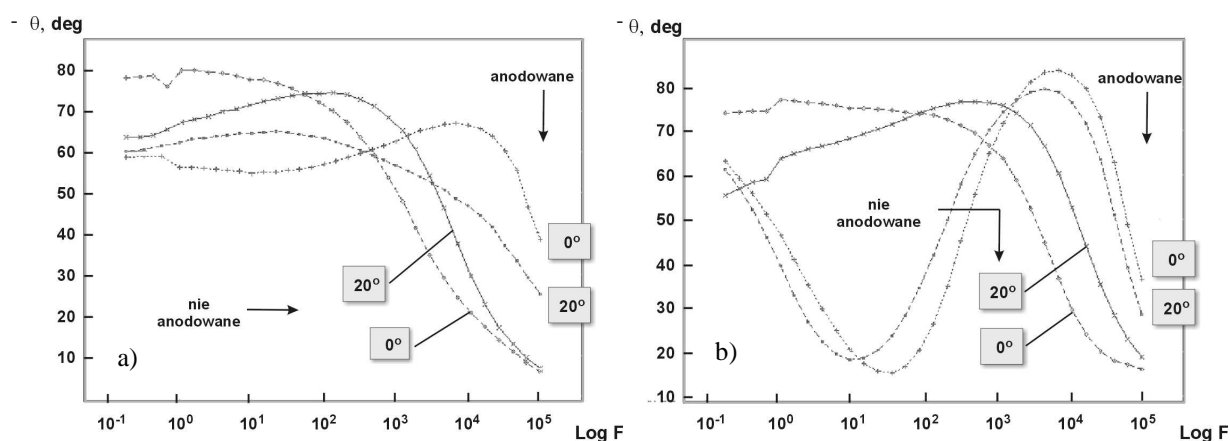


Rys. 91. Diagramy Bode'a  $-\theta=f(\log F)$  dla próbek giętych pod kątem 20° w strefach oddziaływania max. naprężeń rozciągających (I) oraz ściskających (II) na tle próbki bez gięcia po: a) 1 dniu, b) 37 dniach przechowywania w roztworze Ringera, przykłady



Rys. 92. Diagramy Bode'a  $-\theta=f(\log F)$  dla próbek giętych pod kątem 20° w strefach oddziaływania max. naprężeń rozciągających (I) oraz ściskających (II) na tle próbki bez gięcia po: a) 1 dniu, b) 12 dniach przechowywania w SBF, przykłady

Na rys. 93÷95 zilustrowano wpływ obecności warstwy anodowej na charakterystykę warstw wierzchnich po odkształceniu w roztworze Ringera. Gięcie wyraźniej wpływa na zmianę charakterystyki w przypadku powierzchni anodowanej. Naruszenie warstwy wywołuje spadek kąta fazowego przy  $10^5$  Hz oraz zmianę struktury z dwu- na jednopoziomową. Zakres zmian spowodowanych odkształceniem próbki pokrytej jedynie naturalną warstwą tlenkową jest mniejszy. Kąty fazowe próbek bez warstwy anodowej ( $0^\circ$  i  $20^\circ$ ), charakteryzujących się jednopoziomową strukturą, w zakresie najwyższych częstotliwości mają zbliżone wartości, natomiast różnią się wyraźnie (o ok.  $15^\circ$ ) w zakresie częstotliwości najniższych (rys. 93a), co wskazuje na zwiększenie porowatości. Ta tendencja w zmianach struktury warstwy utrzymuje się także po 37 dniach przechowywania w roztworze Ringera (rys.93b). Warty odnotowania jest jednak charakter zmian kątów fazowych tych próbek. Spadek kąta fazowego przy niskich częstotliwościach oraz wzrost przy  $10^5$  Hz, większy dla próbki odkształconej wskazuje na zachodzące reakcje „naprawcze” w strefie kontaktu metal/elektrolit.

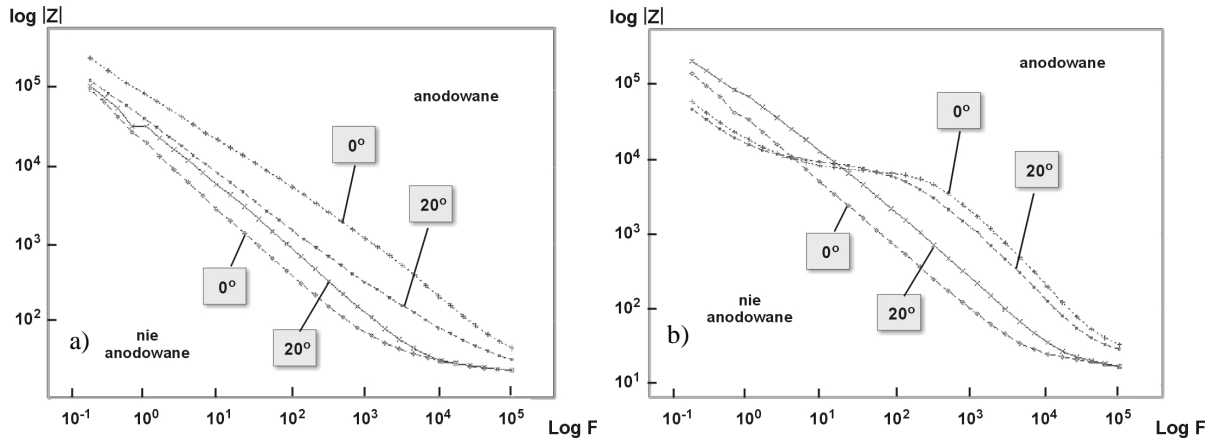


Rys. 93. Diagramy Bode`a  $-\theta=f(\log F)$  dla próbek anodowanych i bez anodowania, odkształconych pod kątem  $20^\circ$  i bez gięcia po: a) 1 dniu, b) 37 dniach przechowywania w roztworze Ringera, przykłady

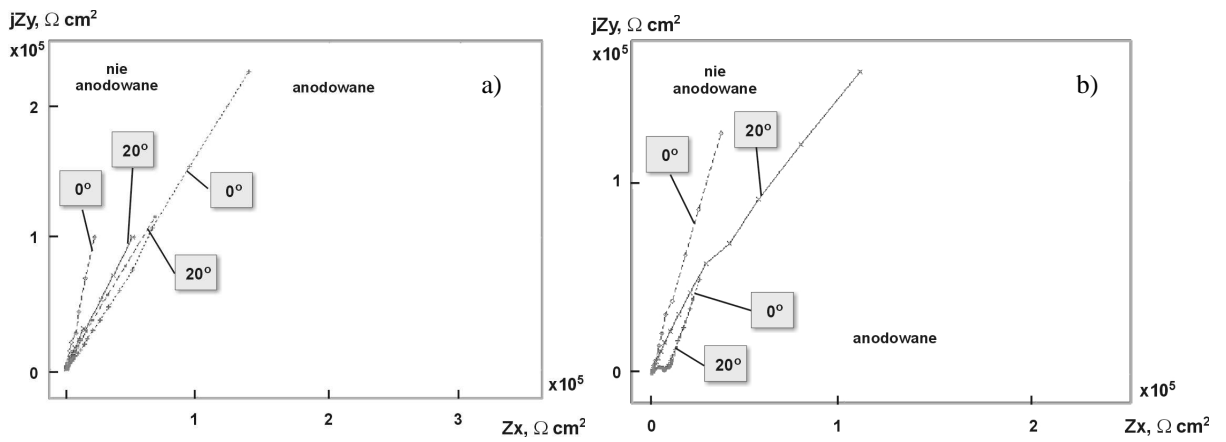
Kierunkom zmian obserwowanych na krzywych Bode`a  $-\theta=f(\log F)$  odpowiadają zmiany na pozostałych wykresach: Bode`a  $\log |Z| = f(\log F)$  oraz Nyquista. Najniższe wartości  $\log |Z|$  na wykresach Bode`a  $\log |Z| = f(\log F)$  wykazują krzywe rejestrowane dla próbek nie pokrytych warstwą anodową, przy czym kierunki zmian wywołanych gięciem: spadek  $\log |Z|$  dla próbki anodowanej i wzrost dla nie anodowanej, wskazują na tendencję ujednocnienia charakteru naruszonej warstwy (rys.94a). Na wykresach Nyquista (rys. 95a) próbki nie poddane procesowi anodowania charakteryzują się niższymi wartościami pojemności elektrycznej.

Przechowywanie w roztworze Ringera uwypukla różnice we własnościach obu rodzajów warstw. Pojawiające się na krzywych Bode`a „przebiegi” przy częstotliwości  $10^1 \div 10^2$  Hz (rys. 94b) oraz zamknięcie półokręgów na wykresach Nyquista (rys. 95b) obserwowane jedynie dla próbek

z warstwą anodową odpowiadają strukturze z dwoma czasami relaksacji na wykresach Bode'a w funkcji  $-\theta=f(\log F)$ .



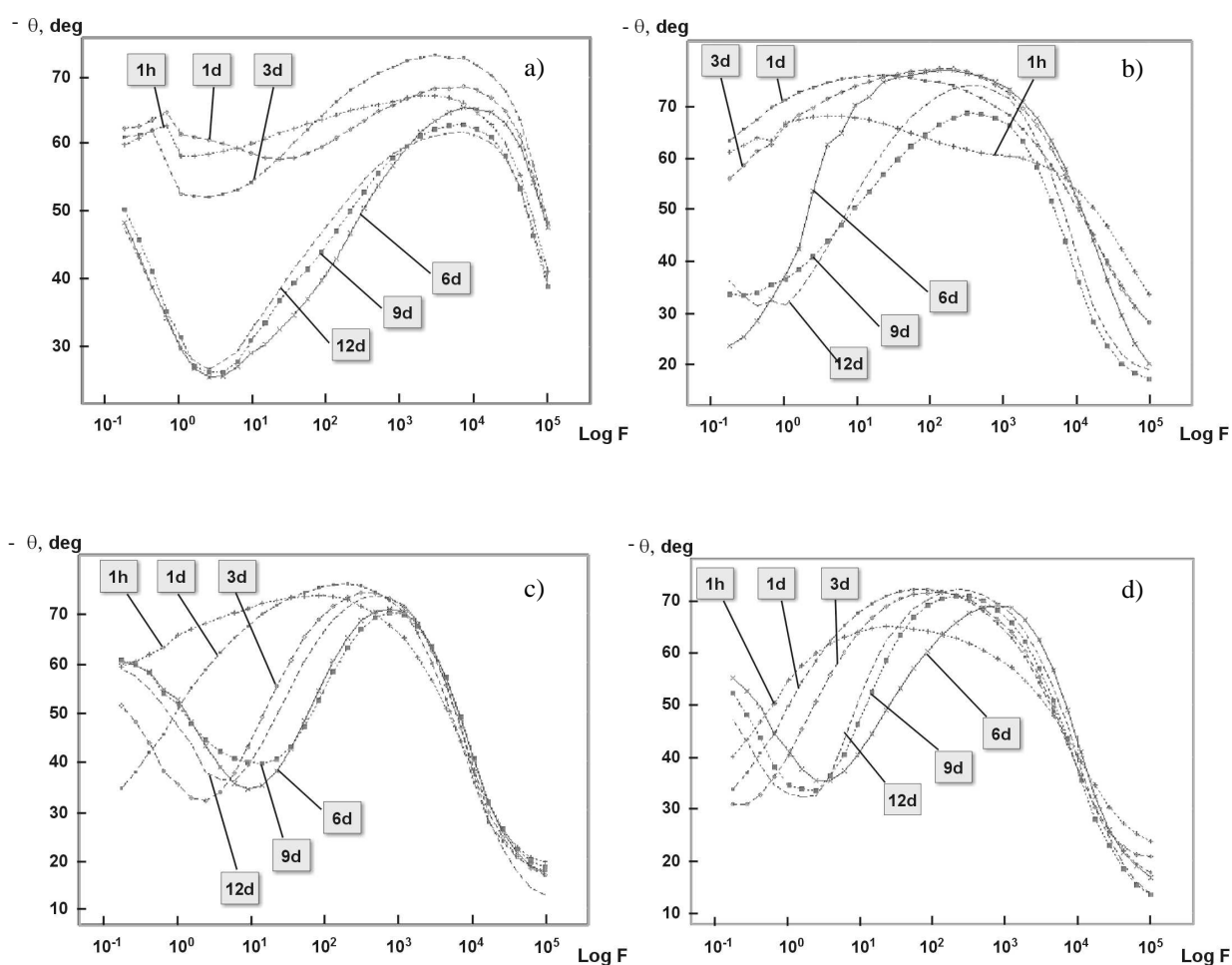
Rys. 94. Diagramy Bode'a  $\log |Z|=f(\log F)$  dla próbek anodowanych i bez anodowania, odkształconych pod kątem  $20^\circ$  i bez gięcia po: a) 1 dniu, b) 37 dniach przechowywania w roztworze Ringera, przykłady



Rys. 95. Wykresy Nyquista dla próbek anodowanych i bez anodowania, odkształconych pod kątem  $20^\circ$  i bez gięcia po: a) 1 dniu, b) 37 dniach przechowywania w roztworze Ringera, przykłady



Aktywne zachowanie *in vitro* warstw anodowanych na wybranej grupie próbek: nie odkształconej oraz giętych pod kątami 10°, 20° i 30° po różnych czasach przechowywania w sztucznym płynie fizjologicznym SBF przedstawiono na rys. 96. W czasie przechowywania, odkształcone warstwy wierzchnie już po ok. 3÷6 dniach od momentu zanurzenia wykazują przebieg odpowiadający strukturze dwupoziomowej, a po 12 dniach w SBF każda z badanych próbek charakteryzuje się bardzo wyraźnie taką strukturą. Najszybciej dwupoziomową charakterystykę odzyskuje próbka odkształcony pod kątem 20° (rys. 96c), czyli powierzchnia, która w badaniach potencjałów korozyjnych wykazywała własności najbliższe „stanowi równowagowemu”.



Rys. 96. Diagramy Bode'a  $-\theta=f(\log F)$  otrzymane dla próbek anodowanych podczas przechowywania w SBF: a) nie odkształconej 0° oraz zgiętych o kąt b) 10°, c) 20° i d) 30°, przykłady

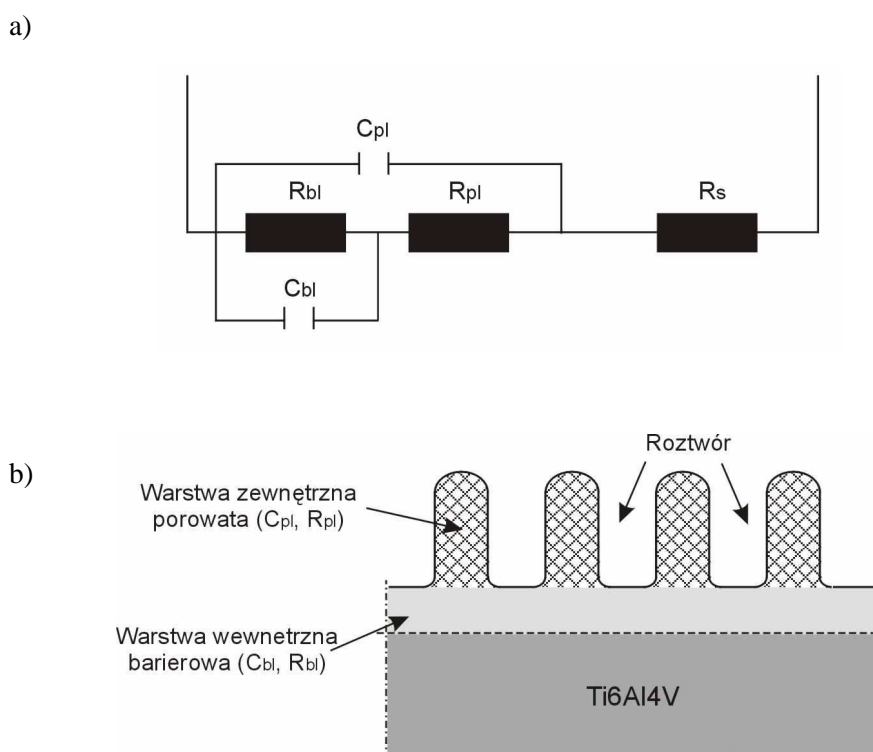
Analizując wyniki można stwierdzić, że różnicom w wartościach potencjałów korozyjnych próbek towarzyszą różnice ich charakterystyk impedancyjnych Bode'a  $-\theta=f(\log F)$ :

- anodowanie wpływa na zmianę struktury warstwy metal/tlenek z jednopoziomowej (jedna stała czasowa) na dwupoziomową (dwie stałe czasowe);
- wraz z kątem gięcia maleje kąt przesunięcia fazowego  $\theta$  oraz zanika dwupoziomowa struktura warstwy;
- gorsze własności wykazują strefy rozciągane (I) w porównaniu do stref poddanych ścisnaniu i zgniotowi;
- przeginięcie anodowych warstw wierzchnich wpływa na dalsze obniżenie ich własności ochronnych.

Zmiany na pozostałych wykresach: Bode'a  $\log |Z| = f(\log F)$  oraz Nyquista potwierdzają wcześniejsze obserwacje o cechach strukturalnych odkształconych warstw wierzchnich.

## Analiza wielkości elektrycznych

Spektra otrzymane w badaniach impedancyjnych były interpretowane przez porównanie do zastępczego układu elektrycznego przedstawionego na rys. 97a, który jest również proponowany w literaturze. Zgodnie z literaturą [16, 80, 173] ten typ modelu oraz przebieg wykresów Bode'a wskazują na występowanie warstwy anodowej złożonej z dwóch subwarstw: zwartej wewnętrznej i porowatej zewnętrznej zbudowanych głównie z tlenku tytanu  $TiO_2$ . Wielkości  $R_{bl}$  i  $C_{bl}$  reprezentują odpowiednio opór i pojemność warstwy zwartej pokrywającej metal (*barrier layer*), natomiast wielkości  $R_{pl}$  i  $C_{pl}$  reprezentują opór i pojemność warstwy porowatej (*porous layer*). Wielkość  $R_s$  jest oporem elektrolitu na powierzchni i pomiędzy porami warstwy (rys. 97b). Badania wykonywano dla podwójnych próbek, powtarzając każdy pomiar trzykrotnie (wielkość błędu nie przekraczała 5%).



Rys. 97. Analiza własności warstwy tlenkowej na stopie  $Ti6Al4V$  ELI: a) zastosowany model elektryczny, b) schemat podwójnej warstwy z sub-warstwą porowatą opisywaną oporem  $R_{pl}$  i pojemnością  $C_{pl}$  [80]

Dla charakterystyk impedancyjnych przeprowadzono analizę wielkości elektrycznych opisujących przyjęty model, których wartości zestawiono w tabelach: w tabeli 27 dla pomiarów wykonywanych w Roztworze Ringera oraz w tabeli 28 dla pomiarów w SBF. Otrzymane wartości sum najmniejszych w granicach:  $R^2=0,011 \div 0,095$  dla próbek przechowywanych w roztworze Ringera

oraz  $R^2=0,006\div 0,065$  dla próbek badanych w SBF, wskazują na dobre dopasowanie do proponowanego modelu warstwy.

#### A. Wyniki otrzymane w roztworze Ringera

Parametry elektryczne otrzymane podczas testów wykonywanych w roztworze Ringera przedstawiono w tabeli 27 oraz na rys. 98÷102, kolejno dla  $R_s$ ,  $C_{bl}$ ,  $C_{pl}$ ,  $R_{bl}$  i  $R_{pl}$ .

Tabela 27. Wartości parametrów analizy EIS dla próbek przechowywanych w roztworze Ringera

obróbka wykańczająca	kąt		$R_s$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$C_{bl} \cdot 10^{-6}$ [F·cm <sup>-2</sup> ]	$C_{pl} \cdot 10^{-6}$ [F·cm <sup>-2</sup> ]	$R_{bl} \cdot 10^4$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$R_{pl} \cdot 10^4$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	
nie anodowane	0°	1d	39,2	6,0	10,01	103	4,40	
		37d	24,4	28,7	4,43	264	0,90	
	20°	1d	37,4	6,8	23,7	125	2,06	
		37d	22,5	27,5	3,55	582	0,18	
	anodowane	0°	1d	34,0	0,2	0,08	1310	27,2
			37d	26,3	18,1	0,07	2790	0,63
10°		1d	35,9	1,1	0,39	275	12,1	
		37d	24,1	8,3	0,32	900	0,57	
20°		1d	36,2	1,8	0,70	156	8,99	
		37d	23,0	4,3	0,23	888	0,27	
30°		1d	38,9	1,8	0,77	145	6,90	
		37d	26,7	0,9	0,13	189	0,16	
20°x2		1d	40,7	1,7	0,83	89,1	6,19	
		37d	22,8	1,8	0,06	558	0,11	
20° (II)	1d	33,8	1,1	0,61	558	7,26		
	37d	23,1	1,2	0,22	902	0,35		

Po 1 dniu przechowywania (1d) najmniejszymi wartościami  $R_s$  (opór elektrolitu pomiędzy porami) charakteryzują się próbki anodowane, które nie zostały poddane gięciu. Ze zwiększaniem kąta gięcia zaobserwowano wzrost  $R_s$ . Podwójne odkształcanie próbek spowodowało kolejny wzrost  $R_s$  w odniesieniu do gięcia jednokrotnego i podobne wartości do wyników otrzymywanych dla próbek bez anodowania.

Anodowanie w znaczący sposób wpływa na obniżenie  $C_{bl}$  (pojemność warstwy barierowej), co wskazuje na zwiększenie oporu i grubości warstwy ochronnej. Jednakże wzrost  $C_{bl}$  połączony ze wzrostem  $R_s$  (tendencje zaobserwowane dla próbek giętych pod coraz to większymi kątami), dowodzą, że odkształcenia plastyczne powodują uwodnienie warstwy barierowej i przerwanie ciągłości warstwy tlenku tytanu. Warto zauważyć także, że mimo wzrostu  $C_{bl}$  w miarę zwiększania się kąta gięcia wartości te nie przekraczają  $C_{bl}$  dla próbek bez anodowania ( $0^\circ$  i  $20^\circ$ ). Wskazuje to, że niszczenie warstwy anodowej ma charakter lokalny.

Podobne tendencje zauważono dla  $C_{pl}$  (pojemność warstwy porowatej). Gięcie wpływa niekorzystnie na stan warstwy porowatej. Ze wzrostem kąta gięcia wartość  $C_{pl}$  wzrasta, czyli następuje jej przerwanie. Najwyższe wartości  $C_{pl}$  zanotowano dla próbek przeginanych, co wskazuje na destrukcyjny wpływ tego typu oddziaływań (zgniot, uszkodzenia od nacisku elementów gnących) na zewnętrzną warstwę tlenów. Gięcie elementów bez warstwy anodowej również wpływa na wzrost  $C_{pl}$ , ale wpływ tego oddziaływania jest mniejszy

Porównując  $C_{bl}$  (pojemność warstwy barierowej) oraz  $C_{pl}$  (pojemność warstwy porowatej) przypuszcza się, że obie składają się z tych samych tlenków, ale większą grubością charakteryzuje się warstwa porowata (mniejsze wartości  $C_{pl}$ ). Można to również powiązać ze zwiększającą się chropowatością powierzchni w wyniku gięcia: wyższymi wierzchołkami nierówności  $Zp_i$  i niższymi wgłębieniami nierówności  $Zv_i$  (gdzie  $i$  - kolejne wzniesienie lub wgłębienie na odcinku pomiarowym).

Niekorzystny wpływ gięcia na stan warstwy pasywnej i jej własności ochronnych przejawia się również spadkami wartości parametru  $R_{bl}$  (opór warstwy barierowej) ze wzrostem gięcia. Najniższe wartości zanotowano dla próbek giętych dwukrotnie, czyli próbki te charakteryzowały się najniższym oporem korozyjnym i największymi defektami w warstwie. W wyniku anodowania następowało wyraźne zwiększenie  $R_{bl}$ , warstwa stawała się grubsza i bardziej jednorodna. Warty podkreślenia jest fakt mniejszego negatywnego skutku odkształcenia obserwowanego w przypadku analizowania wyników dla strefy (II) występowania naprężeń ściskających. Obszary te po 1 dniu przechowywania są charakteryzowane niższymi wartościami  $R_s$ ,  $C_{bl}$  i  $C_{pl}$  oraz wyższym oporem  $R_{bl}$ .

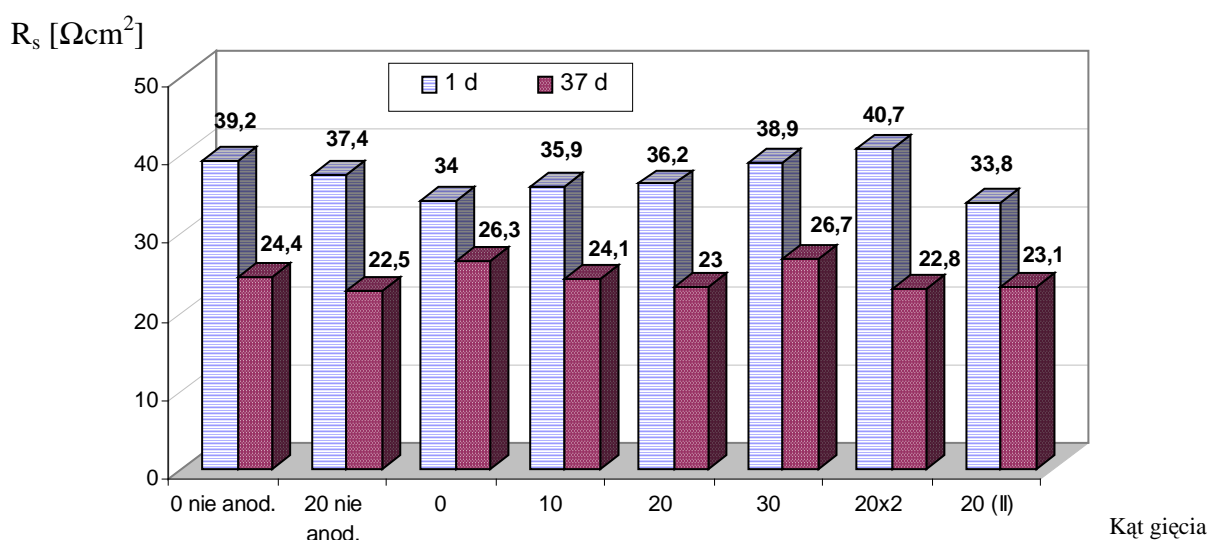
Najwyższe opory warstwy porowatej  $R_{pl}$  wykazywały próbki nie odkształcane plastycznie i bez anodowania. Proces anodowania obniżył  $R_{pl}$ , co można powiązać z obniżaniem parametrów chropowatości w wyniku tego procesu (rozpuszczanie wierzchołków nierówności, wygładzanie zewnętrznej warstwy). Każde odkształcenie plastyczne, bez względu na rodzaj obróbki wykańczającej wywoływało spadek  $R_{pl}$ . Najmniejsze wartości oporów warstwy barierowej zanotowano dla próbki przeginanej oraz dla nie pokrytych warstwą anodową.

Zdecydowanie wyższe wartości  $R_{bl}$  (opór warstwy barierowej) w odniesieniu do  $R_{pl}$  (opór warstwy porowatej) dla wszystkich badanych próbek wskazują na większy udział w ochronie przed korozją przylegającej wewnętrznej warstwy tlenków.

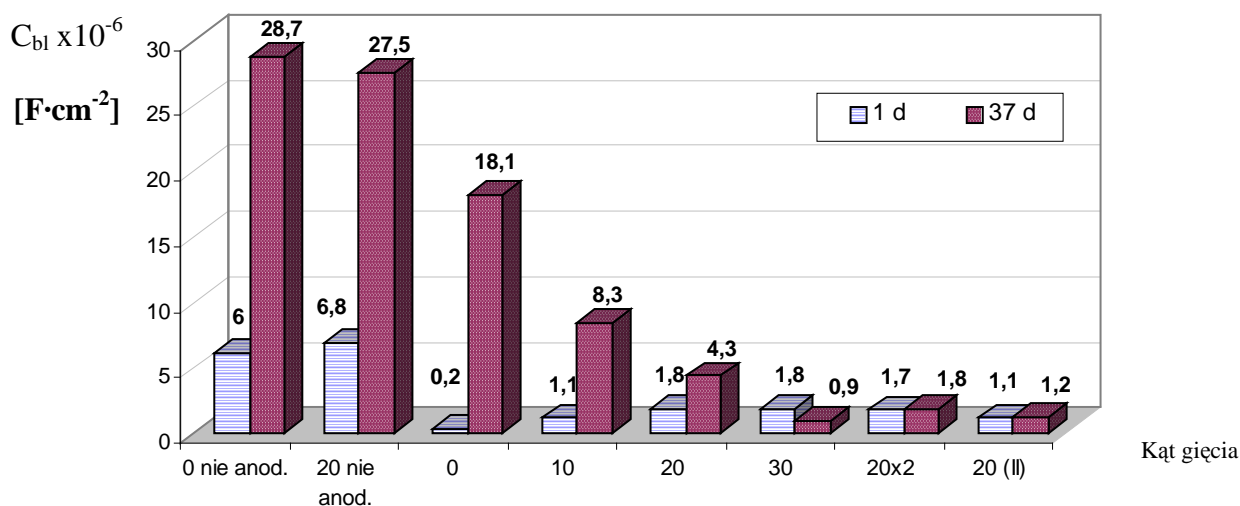
Podczas 37-dniowego przechowywania w roztworze Ringera (37d) wartości  $R_s$  ulegają obniżeniu i kształtują się w zakresie  $22,5 \div 26,7$  [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]. Zachowanie takie wskazuje na ujednoczenie

i poprawę własności ochronnych warstwy wierzchniej. Potwierdza to także wzrost oporu warstwy barierowej  $R_{bl}$  i spadek pojemności  $C_{bl}$  (dla większości badanych próbek) oraz  $C_{pl}$  w przypadku wszystkich analizowanych powierzchni.

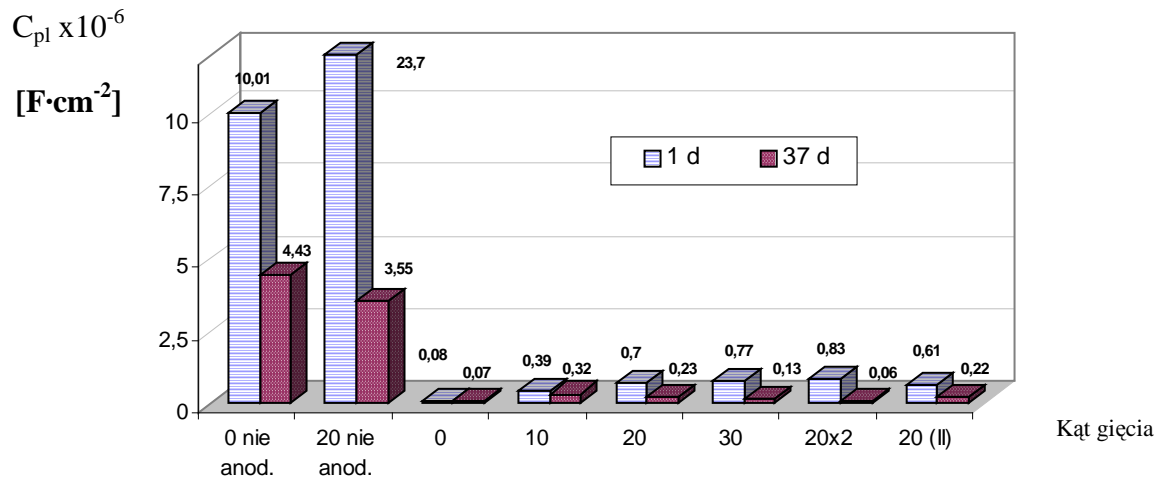
Ciekawym zjawiskiem występującym podczas przechowywania w roztworze Ringera (37d) jest obniżenie oporu warstwy porowatej  $R_{pl}$  i ujednoczenie wartości  $R_{pl}$ , które mieszczą się w przedziale  $0,16 \div 0,9$  [ $F \cdot cm^{-2}$ ], bez względu na rodzaj wykończenia powierzchni oraz wielkość odkształcenia plastycznego. Wskazuje to na ujednorodnienie własności zewnętrznej warstwy porowatej, najprawdopodobniej w wyniku pokrywania mikronierówności lub/i mikropęknięć składnikami roztworu Ringera, wypierającymi elektrolit z porów tej warstwy (spadek  $R_s$ ).



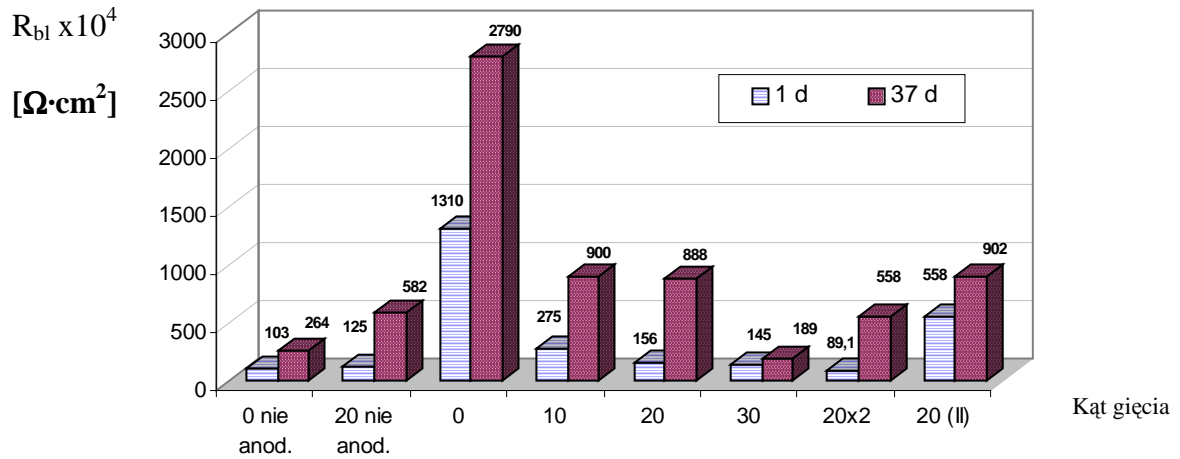
Rys. 98. Parametry  $R_s$  otrzymane w czasie przechowywania w roztworze Ringera



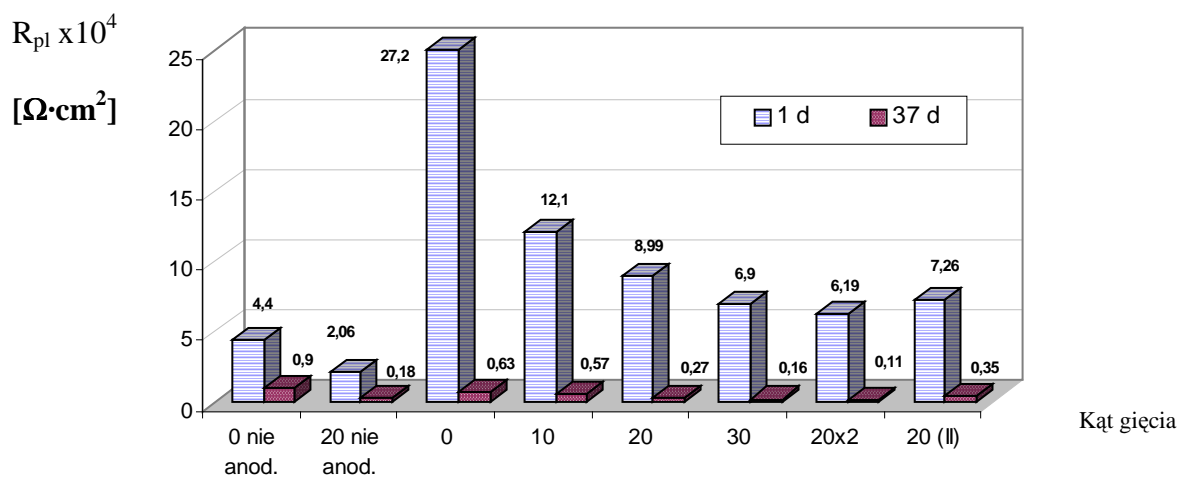
Rys. 99. Parametry  $C_{bl}$  otrzymane w czasie przechowywania w roztworze Ringera



Rys. 100. Parametry  $C_{pl}$  otrzymane w czasie przechowywania w roztworze Ringera



Rys. 101. Parametry  $R_{bl}$  otrzymane w czasie przechowywania w roztworze Ringera



Rys. 102. Parametry  $R_{pl}$  otrzymane w czasie przechowywania w roztworze Ringera

## B. Wyniki otrzymane w sztucznym płynie fizjologicznym (SBF)

W tabeli 28 zamieszczono wartości parametrów elektrycznych opisujących warstwę na próbkach przechowywanych w SBF, które w postaci graficznej przedstawiono na rys. 103÷107, kolejno dla  $R_s$ ,  $C_{bl}$ ,  $C_{pl}$ ,  $R_{bl}$  i  $R_{pl}$ .

Tabela 28. Wartości parametrów analizy EIS dla próbek przechowywanych w SBF

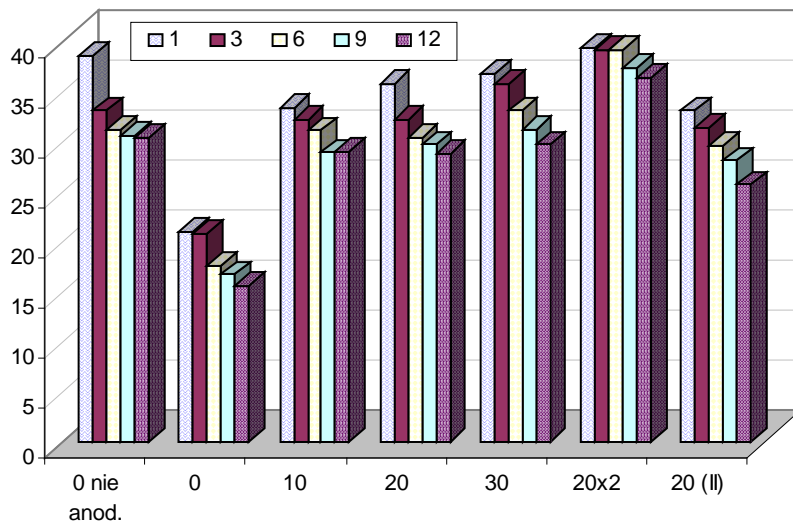
obróbka wykańczająca	kąt	$R_s$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$C_{bl} \cdot 10^{-6}$ [F·cm <sup>-2</sup> ]	$C_{pl} \cdot 10^{-6}$ [F·cm <sup>-2</sup> ]	$R_{bl} \cdot 10^4$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$R_{pl} \cdot 10^4$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]		
nie anodowana	0°	1d	38,4	0,1	12,0	118	46,2	
		3d	33,0	0,1	10,3	325	27,5	
		6d	31,1	0,5	10,8	346	250	
		9d	30,5	1,7	11,5	171	93,6	
		12d	30,3	1,5	13,8	196	82,9	
	anodowane	0°	1d	20,9	1,2	0,3	$19,3 \cdot 10^{16}$	7,0
			3d	20,7	1,4	0,5	$90,5 \cdot 10^{15}$	1,8
			6d	17,5	1,7	1,0	$11,5 \cdot 10^{15}$	1,5
			9d	16,6	24,5	1,8	$63,0 \cdot 10^{13}$	1,3
			12d	15,5	24,6	2,0	$14,9 \cdot 10^{11}$	1,5
10°		1d	33,3	16,0	2,5	246,0	0,4	
		3d	32,1	16,9	2,0	112,0	0,3	
		6d	31,0	16,9	1,4	86,6	0,2	
		9d	28,8	16,9	2,3	70,3	0,3	
		12d	28,9	17,6	2,4	91,0	0,2	
20°	1d	35,7	23,2	1,8	33,8	5,0		
	3d	32,1	22,9	1,7	42,0	1,4		
	6d	30,3	20,9	1,7	50,3	0,5		
	9d	29,6	21,3	1,8	58,2	0,4		
	12d	28,7	19,4	1,8	68,7	0,8		
30°	1d	36,7	25,5	3,1	7,6	12,1		
	3d	35,7	23,5	2,9	14,5	7,4		
	6d	33,0	25,0	2,8	21,7	5,4		
	9d	31,1	25,3	2,7	28,6	2,1		
	12d	29,6	24,4	2,5	30,5	1,5		
20°x2	1d	39,3	25,8	6,1	27,8	1,5		
	3d	39,1	21,2	5,6	55,2	1,4		
	6d	39,0	20,5	5,1	148,0	1,3		
	9d	37,2	20,0	4,8	472,0	0,9		
	12d	36,3	15,7	4,9	971,0	0,5		
20° (II)	1d	33,0	2,18	1,7	81,0	52,6		
	3d	31,3	1,45	1,2	325,0	30,6		
	6d	29,5	1,52	1,0	382,0	15,9		
	9d	28,0	1,48	1,0	436,0	12,2		
	12d	25,6	1,71	1,1	166,0	10,6		



Rezultaty badań, podobnie jak podczas przechowywania w roztworze Ringera, wskazują niekorzystny wpływ naprężeń rozciągających na stan warstwy anodowej bezpośrednio po gięciu (1d). Przejawia się to, wzrostem oporu elektrolitu pomiędzy porami  $R_s$  oraz obu pojemności  $C_{bl}$  i  $C_{pl}$ , a także obniżeniem oporu warstwy barierowej  $R_{bl}$  w miarę zwiększania kąta gięcia. Dla próbki giętej dwukrotnie (ściśniętej, a następnie poddanej rozciąganiu) zanotowano najwyższe wartości oporu elektrolitu pomiędzy porami  $R_s$  (1d), które są zbliżone do wartości otrzymanej dla próbki z naturalną warstwą tlenkową. O niekorzystnym wpływie przeginięcia świadczy także wzrost obu pojemności oraz spadek obu oporów w odniesieniu do wielkości otrzymanych dla próbki odkształconej jednokrotnie. Porównując strefy (I) i (II) próbek odkształconych pod kątem  $20^\circ$ , lepszymi parametrami charakteryzują się obszary ściskane o niższych wartościach  $C_{pl}$  i  $C_{bl}$  oraz wyższych oporach  $R_{pl}$  i  $R_{bl}$ . Tendencje te są zgodne z kierunkami zmian dla odpowiednich próbek badanych w roztworze Ringera. W trakcie przechowywania w SBF opory  $R_s$  wykazują tendencję spadkową, natomiast pojemności  $C_{bl}$  wzrastają w przypadku próbek nie odkształconych oraz giętych pod kątem  $10^\circ$ , co wskazuje na zjawiska pogarszające jakość warstwy barierowej. Dla próbek giętych pod wyższymi kątami ( $20^\circ$ ,  $30^\circ$ ) zanotowano nieznaczne zmiany pojemności  $C_{bl}$  oraz wzrost oporu  $R_{bl}$ , co z kolei świadczyć może o zwiększeniu grubości wewnętrznej warstwy barierowej lub poprawie jej szczelności przez pokrywanie tlenkami lub/i składnikami roztworu. Powyższe tendencje odpowiadają kierunkom zmian wartości  $E_{kor}$  przedstawionych wcześniej (patrz p.3.4.5 niniejszej pracy). Przechowywanie w SBF próbek giętych pod kątem  $20^\circ$  wpływa na obniżenie ich pojemności  $C_{pl}$  i  $C_{bl}$  oraz oporu warstwy porowatej  $R_{pl}$  i wzrost oporu warstwy barierowej  $R_{bl}$ , szczególnie wysoki w przypadku przechowywania próbki odkształconej dwukrotnie. Kierunki tych zmian świadczą o zwiększaniu grubości zewnętrznej warstwy porowatej (spadek  $C_{bl}$ ) w wyniku pokrywania się składnikami SBF, wypierającymi elektrolit z porów (spadek  $R_s$ ), które nie decydują o poprawie własności ochronnych warstwy (spadek  $R_{bl}$ ); tak, jak to ma miejsce w przypadku pokrywania się powierzchni tlenkami w procesie anodowania.

Zmiany parametrów elektrycznych (1d) świadczą o pogarszających się własnościach ochronnych warstwy anodowej wraz ze wzrostem kąta i jego krotności z możliwym występowaniem procesów o charakterze dyfuzyjnym: wzrost  $R_s$ ,  $C_{bl}$  i  $C_{pl}$  oraz spadek  $R_{bl}$  i  $R_{pl}$ . Potwierdzeniem tych wyników są zwiększające się parametry chropowatości wskazujące na występowanie mikropęknięć, czyli miejsc sprzyjających penetracji elektrolitu. Przechowywanie wpływa na poprawę własności ochronnych warstwy bezpośrednio przylegającej do materiału, o czym świadczy spadek  $C_{bl}$  i wzrost  $R_{bl}$ . Spadkom parametrów charakteryzujących zewnętrzną warstwę porowatą  $C_{pl}$  i  $R_s$  nie towarzyszy wzrost oporu tej warstwy  $R_{pl}$ , co wskazuje na tworzenie się nowej powierzchniowej warstwy ze składników elektrolitu, która nie wpływa na poprawę własności korozyjnych badanego stopu tytanu Ti6Al4V ELI.

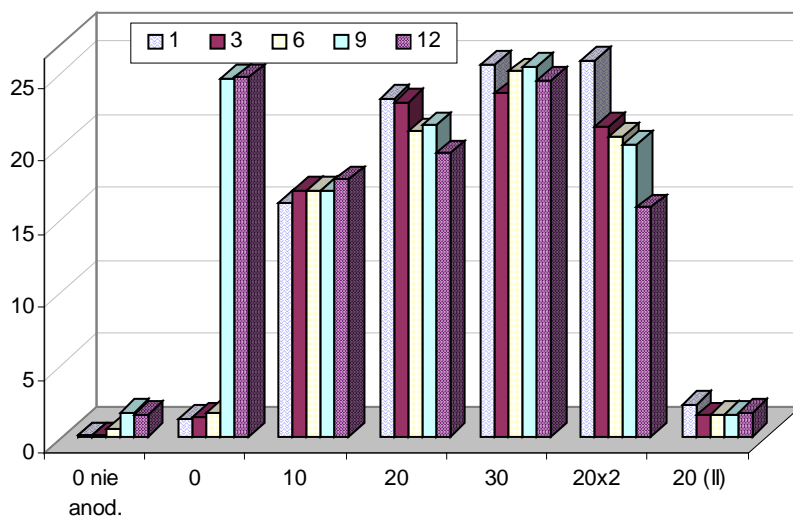
$R_s$  [ $\Omega\text{cm}^2$ ]



Kąt gięcia

Rys. 103. Parametry  $R_s$  otrzymane w czasie przechowywania w SBF

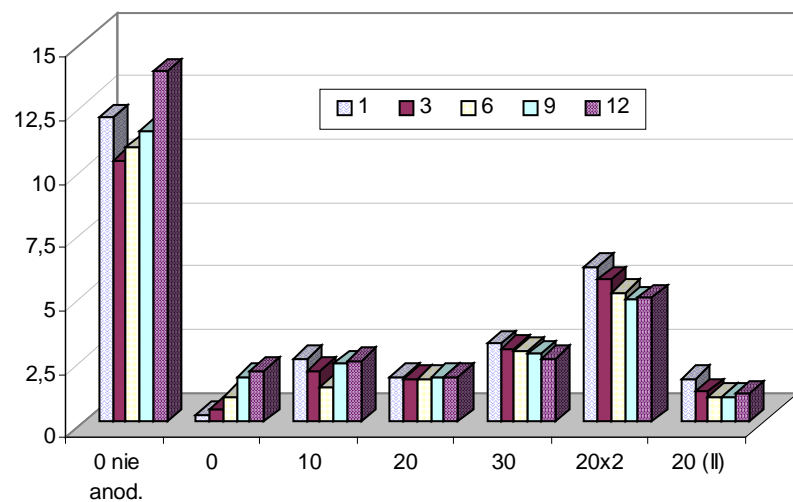
$C_{bl} \times 10^{-6}$   
[ $\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ]



Kąt gięcia

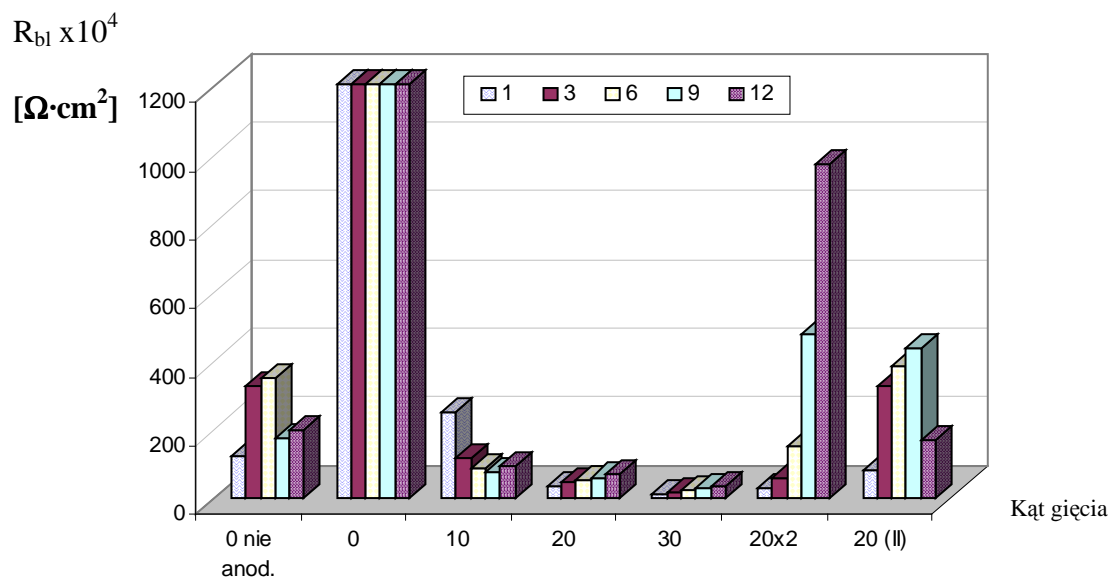
Rys. 104. Parametry  $C_{bl}$  otrzymane w czasie przechowywania w SBF

$C_{pl} \times 10^{-6}$   
[ $\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ]

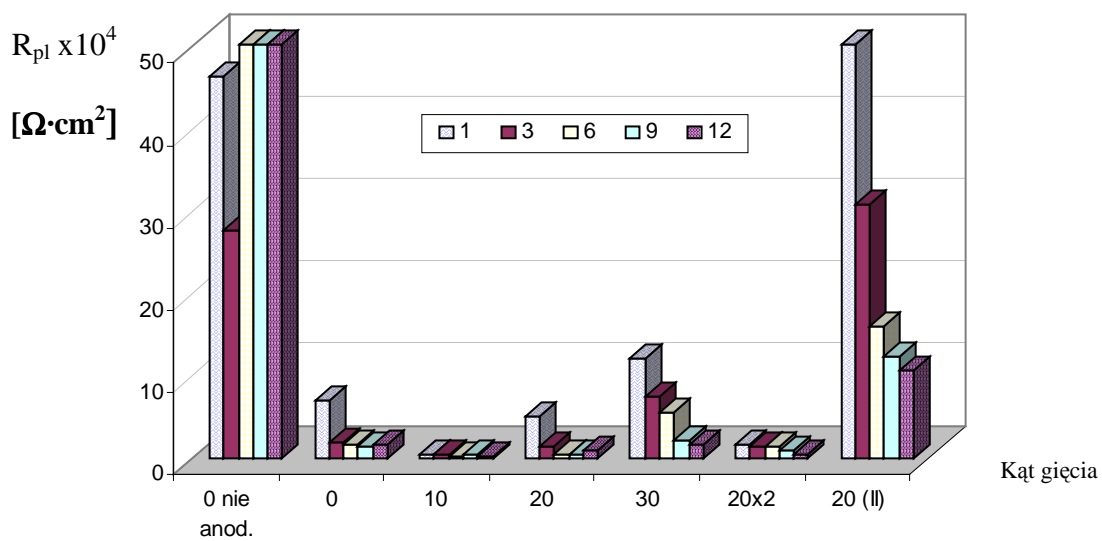


Kąt gięcia

Rys. 105. Parametry  $C_{pl}$  otrzymane w czasie przechowywania w SBF



Rys. 106. Parametry  $R_{bl}$  otrzymane w czasie przechowywania w SBF

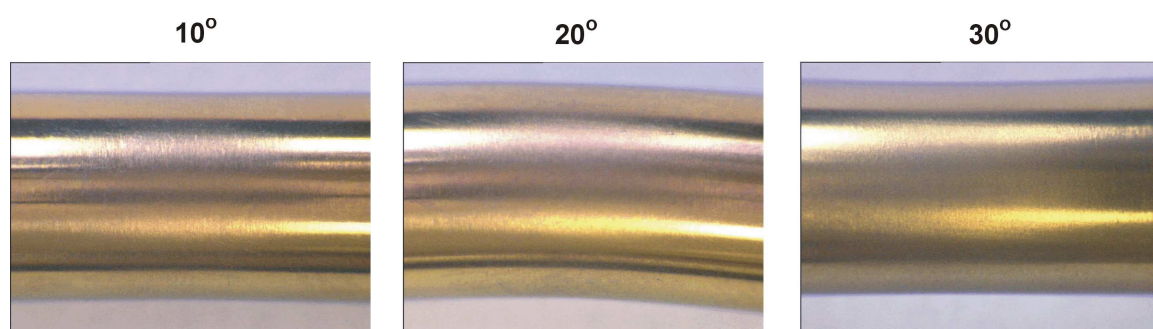


Rys. 107. Parametry  $R_{pl}$  otrzymane w czasie przechowywania w SBF

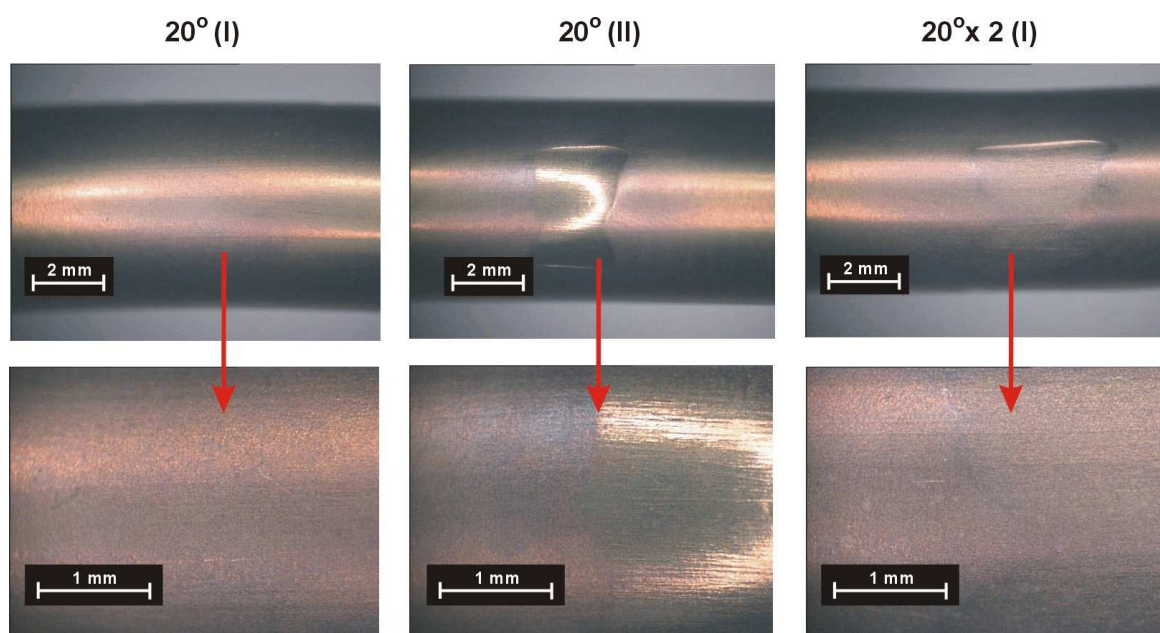
### 3.4.5. Wyniki badań topograficznych i morfologicznych

#### 3.4.5.1. Obserwacje SEM i analizy EDS warstwy wierzchniej

Zdjęcia powierzchni wykonane bezpośrednio po zgięciu próbek, ujawniają powierzchniowe zmiany wywołane odkształceniem plastycznym. Na rys. 108 przedstawiono obraz anodowych warstw wierzchnich w strefie (I) – działania największych naprężeń rozciągających. Na rys. 109 zestawiono zdjęcia warstw wierzchnich próbek odkształconych pod kątem  $20^\circ$  dla naprężeń rozciągających i ściskających (strefy I i II) oraz przeginanych. Wszystkie obrazy ujawniają związek z wielkością odkształcenia. Dla strefy (II), gdzie występowały największe naprężenia ściskające i zgniot oraz dla strefy (I) próbki zgiętej dwukrotnie  $20^\circ \times 2$ , widoczne jest naruszenie warstwy wierzchniej wywołane oddziaływaniem elementu narzędzia uczestniczącego w odkształcaniu.



Rys. 108. Obrazy powierzchni próbek ze stopu Ti6AL4V ELI po zgięciu w strefie rozciąganej (I), przed zanurzeniem w SBF (kamera AVT-HORN)



Rys. 109. Obrazy powierzchni próbek ze stopu Ti6AL4V ELI po zgięciu (kąt  $20^\circ$ ), jednokrotnym oraz dwukrotnym, w strefie poddanej rozciąganiu (I) oraz ściskaniu i zgniotowi (II) (kamera AVT-HORN)

Szczególnie narażoną na utratę ciągłości warstwy i wystąpienia mikropeknięć jest strefa (I) próbki przeginanej, która pierwotnie została poddana ściśnięciu i zgniotowi, a następnie rozciągnięciu.

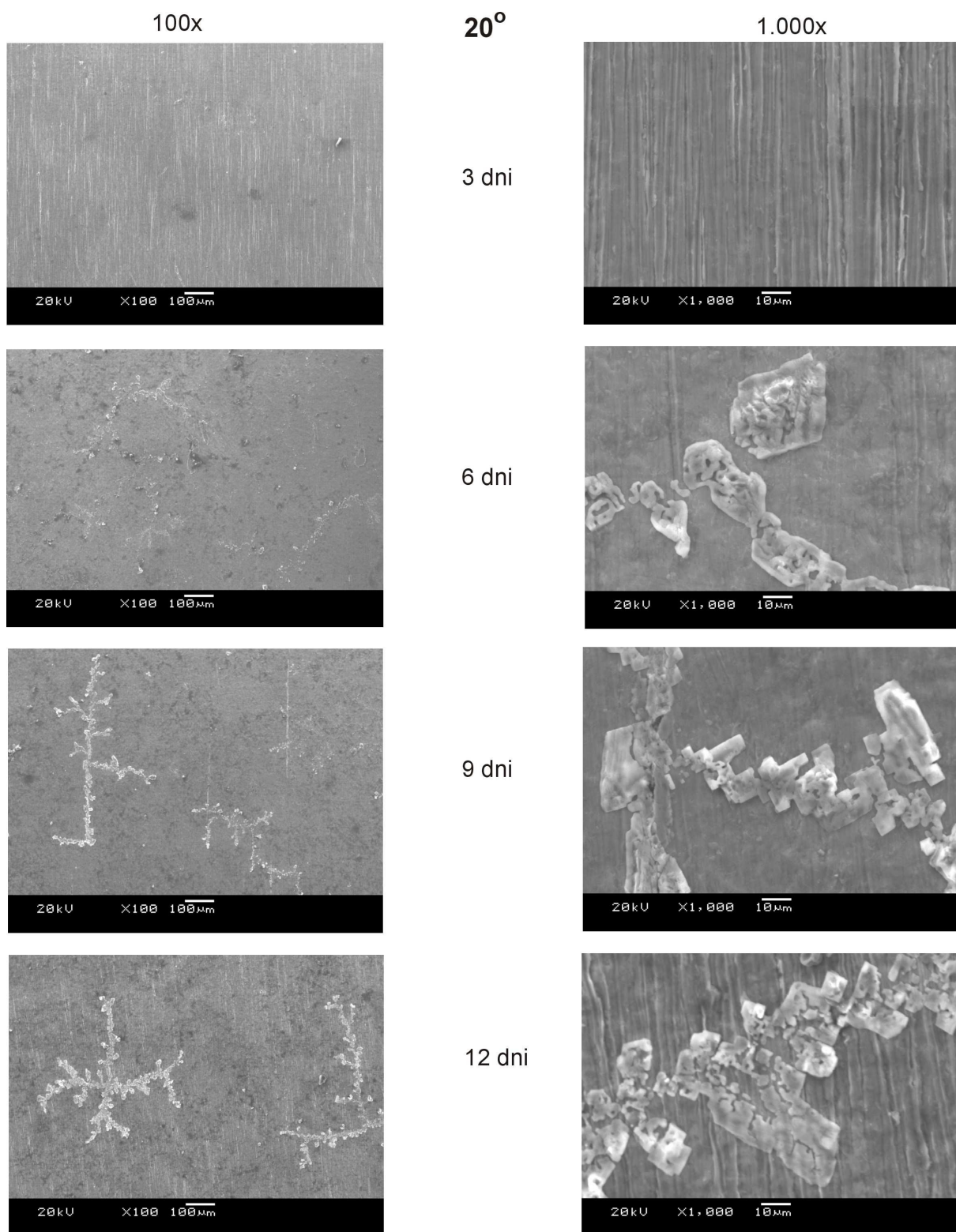
Badania mikroskopowe SEM i analizy pierwiastków EDS wykonywane po określonym w programie badań czasie przechowywania w sztucznym płynie fizjologicznym (SBF), dotyczą obszarów występowanie największych naprężeń rozciągających (strefa I). Ograniczenia wynikające z budowy i działania mikroskopu skaningowego uniemożliwiły przeprowadzenie obserwacji w obszarach działania naprężeń ściskających (strefa II).

Do oceny szybkości wydzielania składników elektrolitu użyto próbki zgiętej pod kątem  $20^\circ$  (strefa I). Obserwacje prowadzono po 3, 6, 9 i 12 dniach przechowywania w SBF (rys. 110). Po pierwszych trzech dniach nie zanotowano obecności wydzielen na analizowanych powierzchniach, jednakże już sześciodniowe przechowywanie ujawniło występowanie wydzielen, których ilość wzrastała wraz ze wzrostem czasu kontaktu odkształconej warstwy wierzchniej z elektrolitem. Otrzymane rezultaty badań charakteryzują się analogią do badań elektrochemicznych, potwierdzając odzyskiwanie przez elementy implantowe poddane gięciu dobrych własności ochronnych w pierwszych dniach przechowywania w SBF w wyniku pokrywania naruszonej anodowej warstwy wierzchniej składnikami elektrolitu symulującego tkankowe płyny ustrojowe.

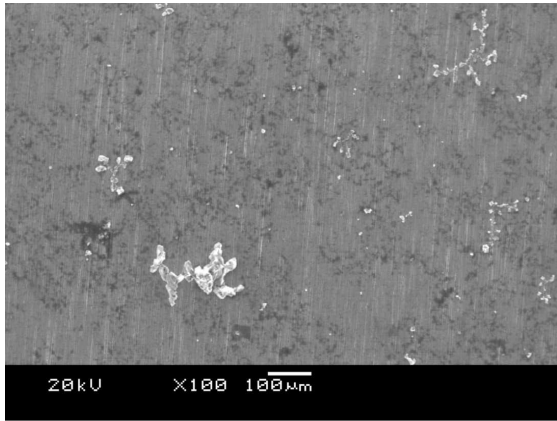
Na rys. 111 przedstawiono obserwacje mikroskopowe dla badanych próbek po 12 dniach przechowywania w SBF. Warstwy wierzchnie poddane dużym odkształceniom plastycznym ( $20^\circ$  i  $30^\circ$ ) oraz gięciu dwukrotnemu  $20^\circ \times 2$ , charakteryzowały się największą ilością wydzielen nierównomiernie rozmieszczonych na powierzchni. Nieliczne wydzielenia obserwowano dla próbek nie odkształconych.

Przykład analizy pierwiastków wykonanej dla próbki zgiętej pod kątem  $10^\circ$  po 12 dniach w SBF przedstawiono na rys. 112. Ciemne obszary warstwy widoczne na zdjęciu były złożone głównie ze składników stopowych badanego biomateriału: tytanu, aluminium i wanadu, natomiast w jasnych strefach zanotowano niewielką koncentrację wapnia i fosforu.

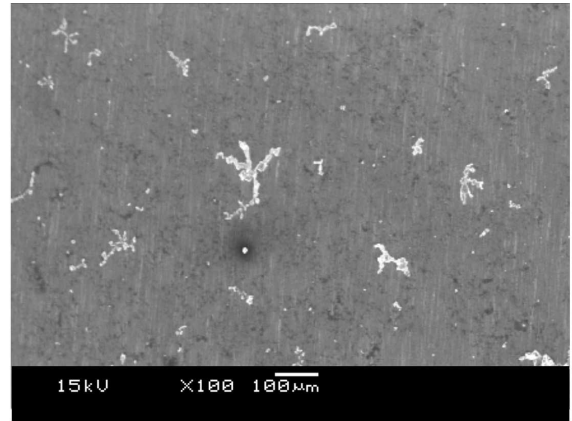
Kolejne rysunki 113÷115 przedstawiają wyniki badań mikroskopowych (obserwacje SEM i analizy EDS), przeprowadzonych dla warstwy wierzchniej próbek w strefie działania maksymalnych naprężeń rozciągających, po ich 37-dniowym przechowywaniu w SBF. Na powierzchniach stwierdzono liczne i nierównomiernie rozmieszczone wydzielenia Ca-O-P (EDS), których ilość wyraźnie zależała od kąta i krotności gięcia. Najmniej osadów obserwowano na próbkach nie odkształconych i giętych pod kątem  $10^\circ$ . Próbka przeginana charakteryzowała się największą liczbą wydzielen pokrywających anodową warstwę wierzchnią w obszarach o dużej ingerencji mechanicznej.



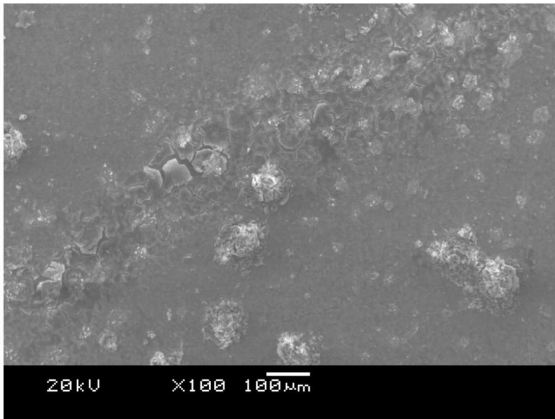
*Rys. 110. Mikrofotografie SEM próbki zgiętej pod kątem 20° (100x i 1000x) po różnych czasach przechowywania w SBF*



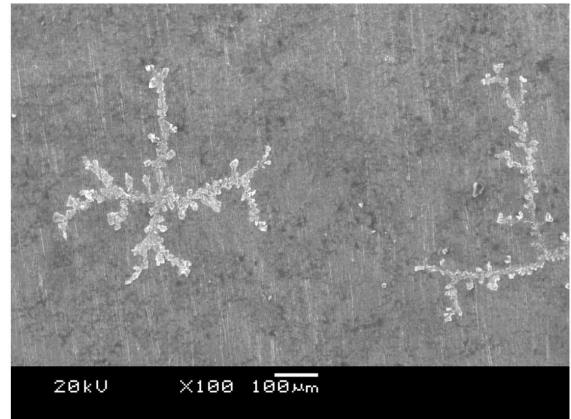
0°  
nie anodowana



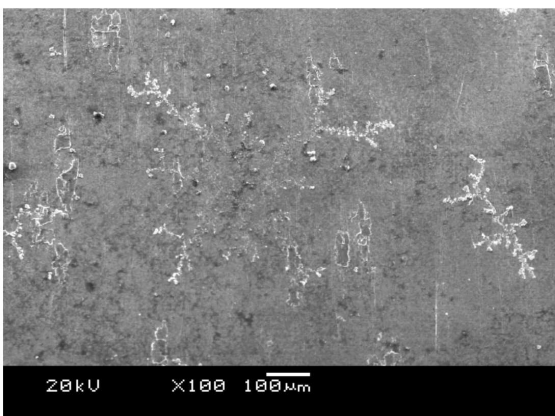
0°  
po anodowaniu



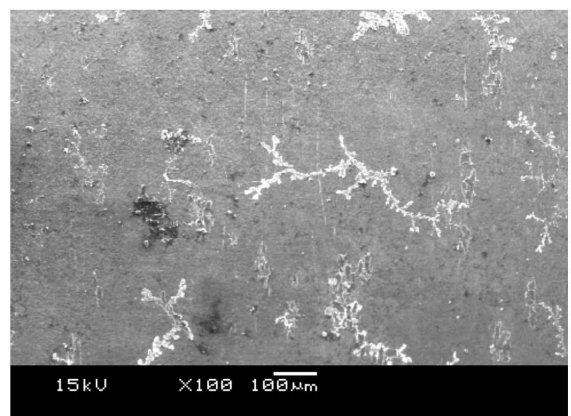
10°



20°

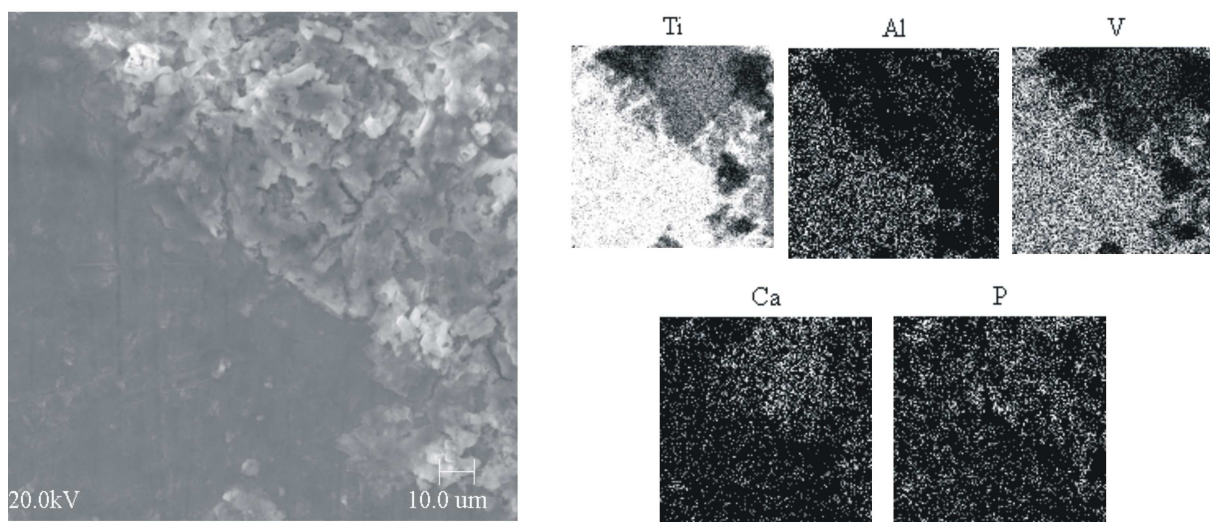


30°



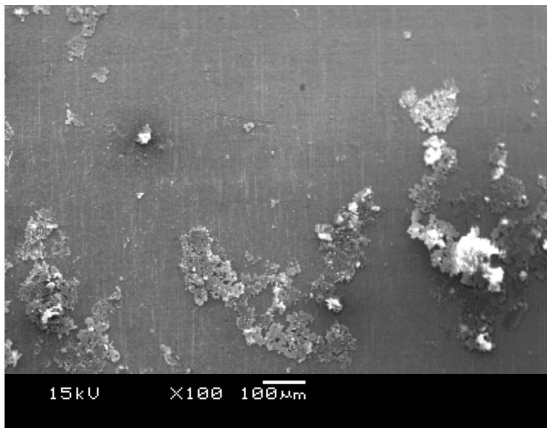
20°x2

Rys. 111. Mikrofotografie SEM próbek ze stopu Ti6Al4V ELI w strefie (I) po 12 dniach w SBF (100x)

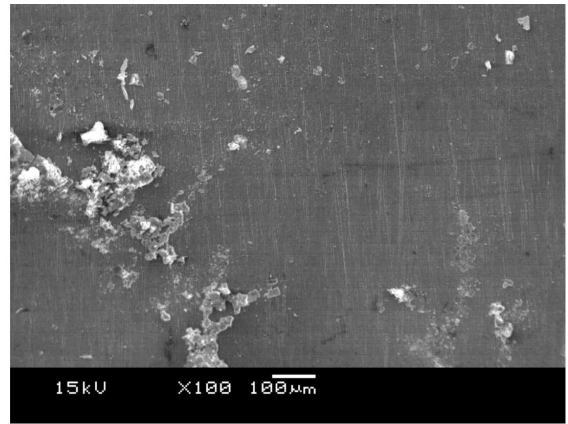


*Rys. 112. Mikrofotografie SEM i analiza EDS dla próbki zgiętej pod kątem  $10^\circ$  po 12 dniach w SBF (1000x)*

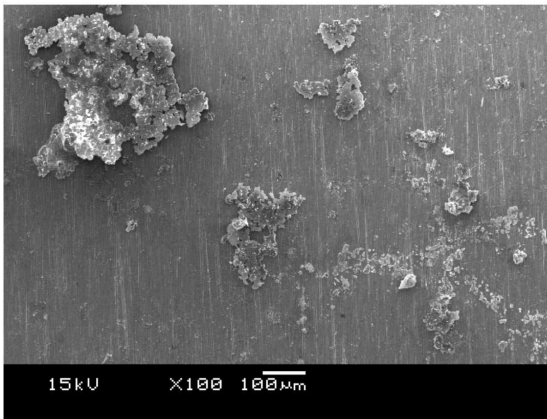




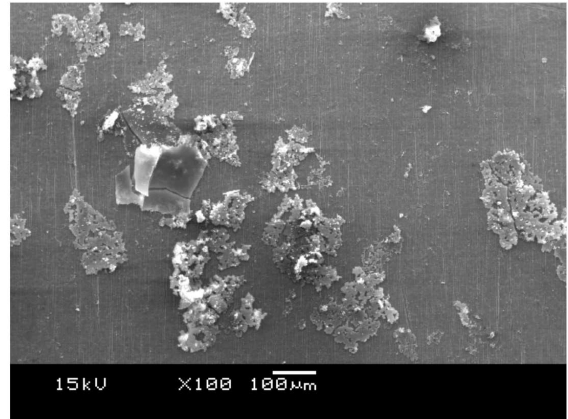
0°  
nie anodowana



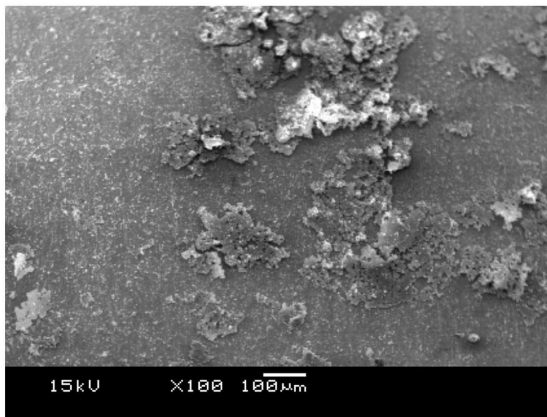
0°  
po anodowaniu



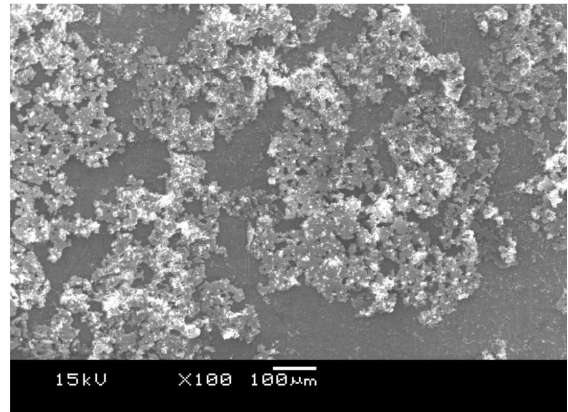
10°



20°



30°



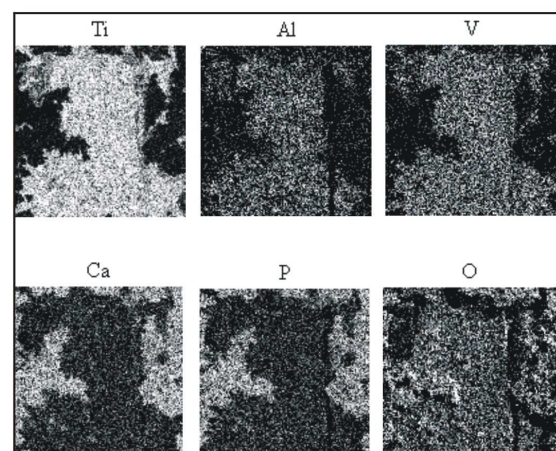
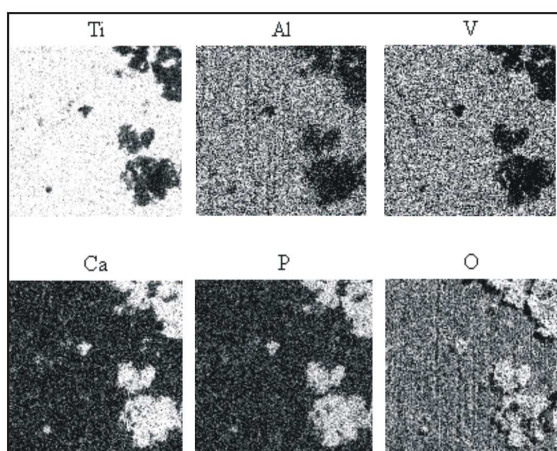
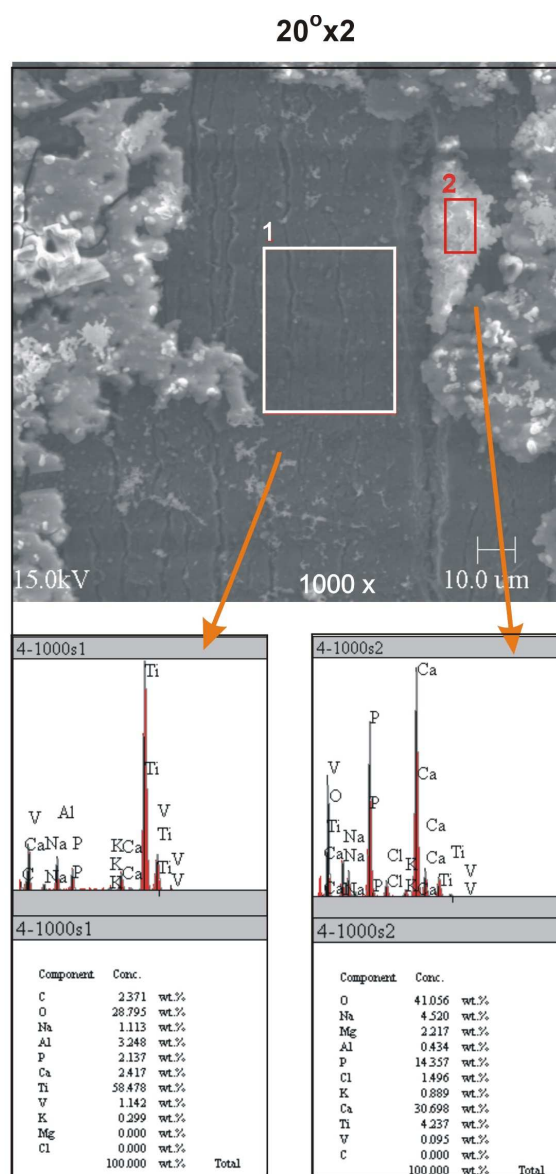
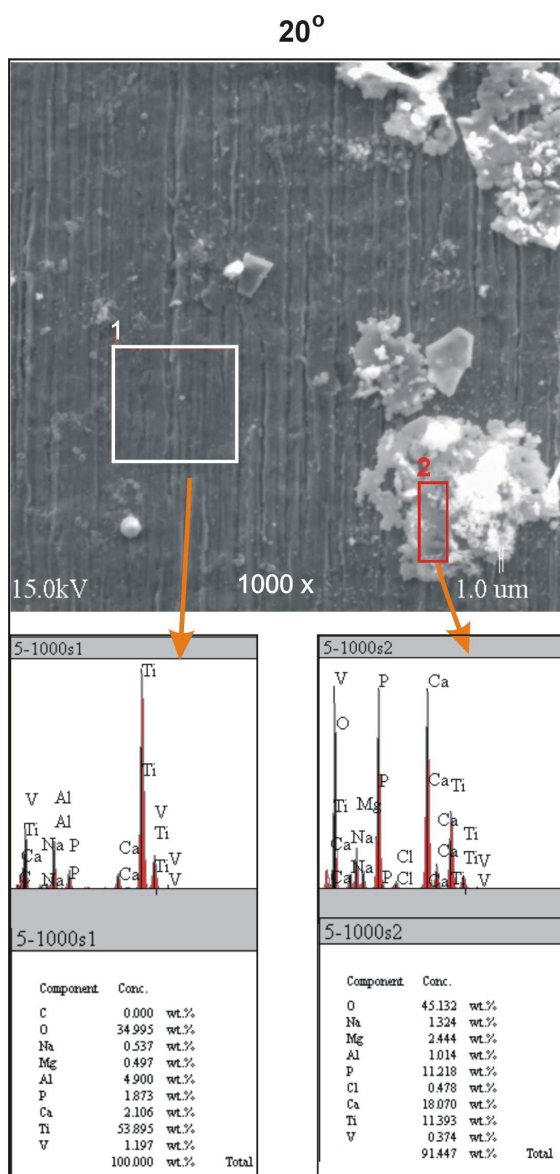
20°x2

Rys. 113. Mikrofotografie SEM próbek ze stopu Ti6AL4V ELI w strefie (I) po 37 dniach w SBF (100x)

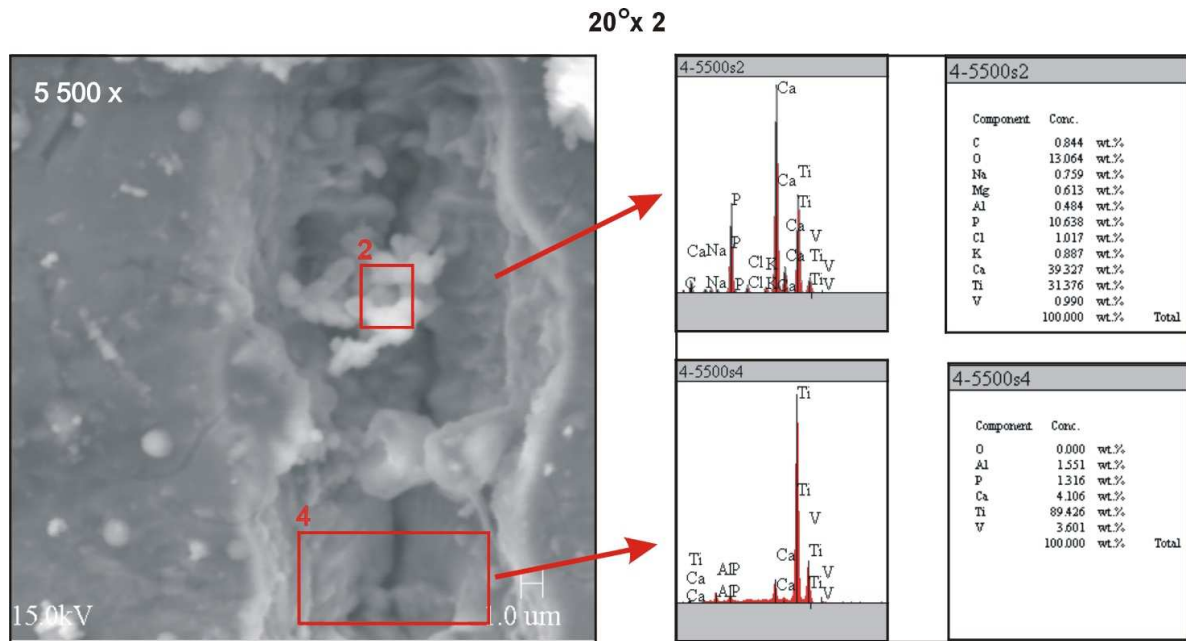
Analiza wykonana przy powiększeniu 1000x próbek anodowanych po gięciu jednokrotnym (20°) oraz dwukrotnym (20°x2) (rys. 114) ujawniła różnice w wyglądzie warstwy wierzchniej zależnie

od krotności gięcia. W warstwie anodowej na próbce przeginanej zaobserwowano koncentrację wydzielen w obszarze mikropęknięć. Ciemne obszary, podobnie jak w analizach EDS prowadzonych po 12 dniach w SBF, składały się głównie ze składników stopowych badanego stopu tytanu o ilości procentowej odpowiednio: tytan (Ti >53%), aluminium (Al >3,2 %) i wanad (V >1,1%). Przy czym większą ilość Al i V [%] zanotowano dla próbki odkształconej jednokrotnie, natomiast Ti – o ok. 5% - dla próbki przeginanej. Jasne strefy na zdjęciach to związki złożone głównie z Ca-O-P. W analizowanym obszarze wapń (Ca) stanowi ~18% (dla 20°) i ~30% (dla 20°x2); tlen ~45% (dla 20°) i ~29% (dla 20°x2); fosfor ~11% (dla 20°) i 14% (dla 20°x2). Dokładna analiza EDS przeprowadzona przy powiększeniu 5500x wskazała, że boczne powierzchnie mikropęknięć oraz wewnątrz szczeliny również wypełniają związki złożone z Ca-O-P (rys. 115).

Deformacja plastyczna anodowej warstwy wierzchniej stopu Ti6Al4V ELI zmienia topografię powierzchni, własności elektrochemiczne oraz energię powierzchniową, które z kolei wpływają na zwiększenie aktywności biologicznej w SBF. Aktywność warstwy wierzchniej przejawia się między innymi szybkością i ilością osadzania na powierzchni składników płynu fizjologicznego, głównie związków Ca-O-P wchodzących w skład hydroksyapatytu.



Rys. 114. Mikrofotografie SEM i analiza EDS dla próbek zgiętych pod kątem: 20° i 20°x2 (1000x)



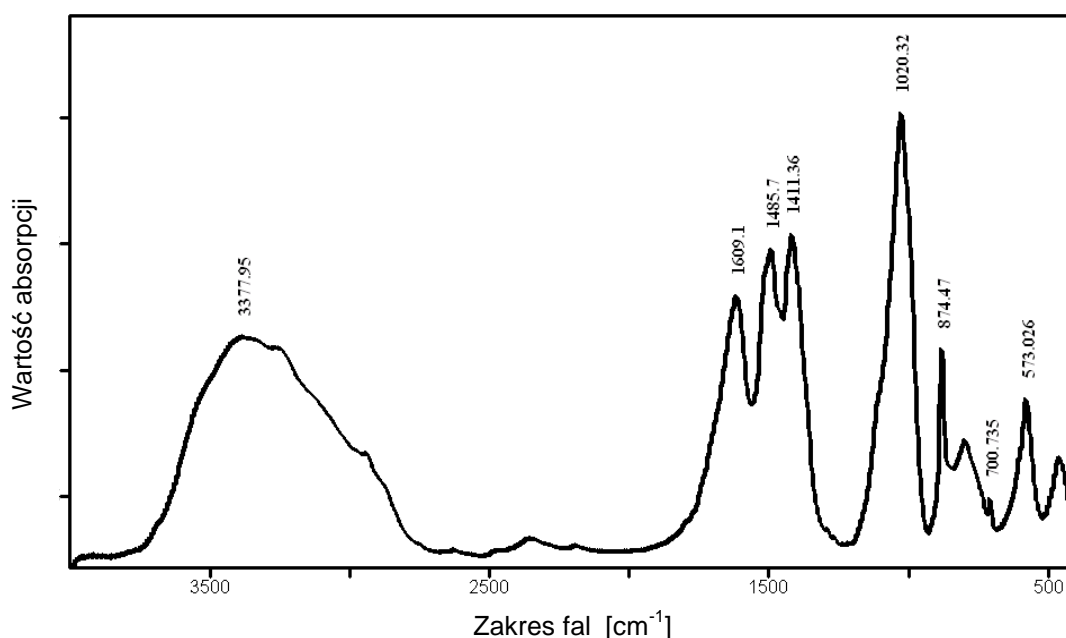
Rys. 115. Mikrofotografie SEM i analiza EDS ze składnikami Ca-O-P w mikropęknięciu próbki przeginanej (20°x2) po 37 dniach w SBF (5500x)

Jak wykazała obserwacja mikroskopowa (SEM) oraz mikroanaliza (EDS):

- gięcie wpływa na zmianę wyglądu powierzchni z warstwą anodową; w przypadku gięcia dwukrotnego na wystąpienie mikropęknięć w strefie działania największych naprężeń rozciągających (strefa I);
- naruszone mechanicznie warstwy po około 6 dniach przechowania w sztucznym płynie fizjologicznym (SBF) pokrywają się składnikami elektrolitu, którymi są głównie związki złożone z Ca-O-P;
- bioaktywność powierzchni rozciąganych (strefa I) zależy wyraźnie od wielkości odkształcenia i jest najintensywniejsza dla próbek giętych pod kątami  $\geq 20^\circ$  oraz przeginanych (20°x2) szczególnie w obszarach z mikropęknięciami;
- najmniejszą bioaktywność wykazują próbki nie odkształcone oraz gięte pod niskimi kątami 10°, gdzie najprawdopodobniej nie doszło do przerwania warstwy anodowej.

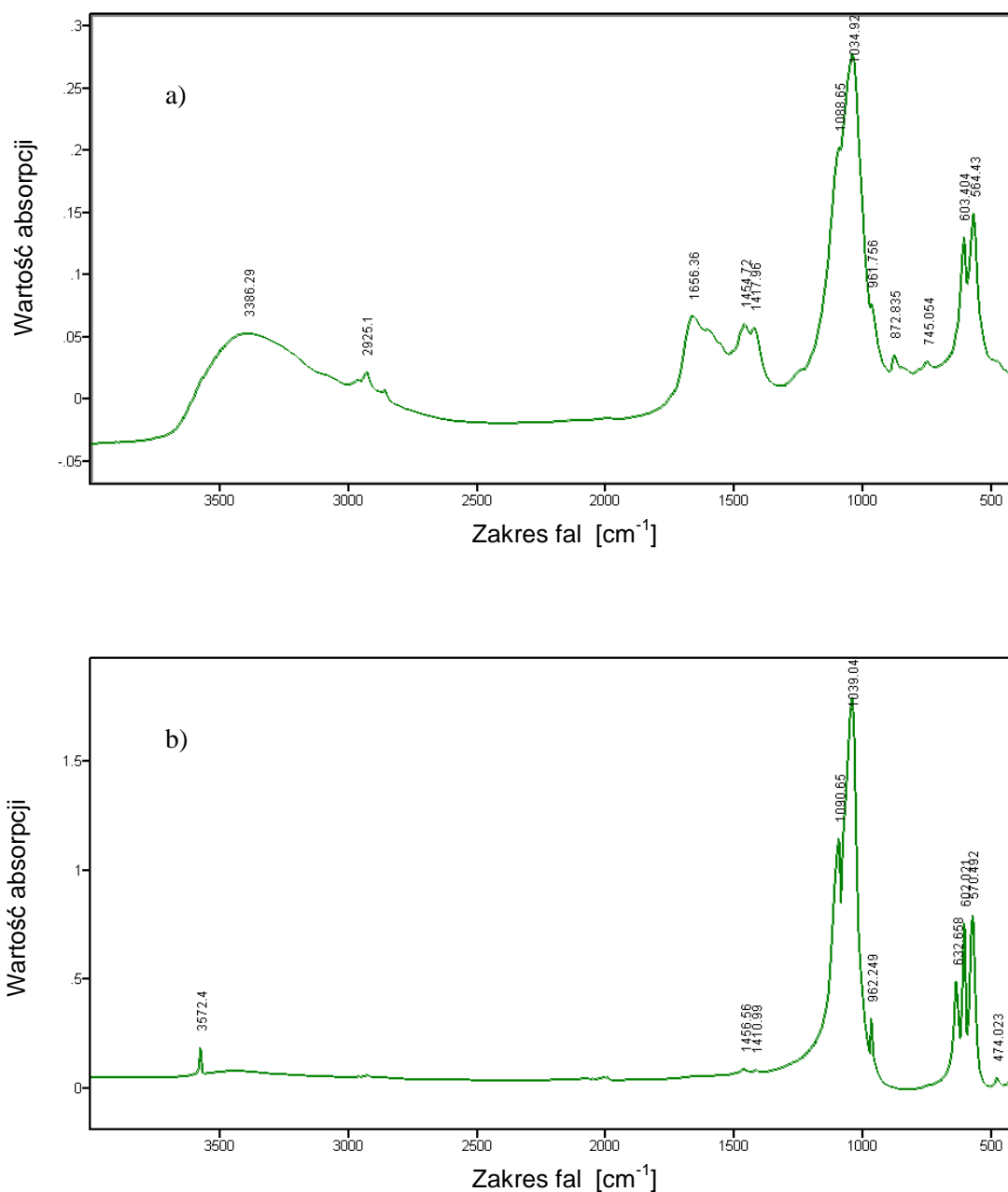
### 3.4.5.2. Badania strukturalne (FT-IR) i fazowe (XRD) wydzieliń

Na rys. 116 przedstawiono wyniki widma wydzieliń na powierzchni stopu Ti6Al4V ELI po przechowywaniu w SBF. Widmo wydzieliń było rejestrowane w zakresie środkowej podczerwieni (FT MIR) od 4000 do 500  $\text{cm}^{-1}$ . Wykres zawiera piki sugerujące, że badana próbka posiada fazę fosforanową w formie zamorfizowanej (piki ok. 1020 i ok. 573  $\text{cm}^{-1}$ ), węglanową – najprawdopodobniej węglan wapnia (piki ok. 1410 i 1485  $\text{cm}^{-1}$ ) oraz dużą ilość wody (nie grup OH) (piki przy 1640 i szerokie pasmo przy 3500  $\text{cm}^{-1}$ ). Oprócz wymienionych faz próbka zawierała najprawdopodobniej domieszkę fazy organicznej, na co wskazuje np. charakterystyczny ostry pik przy ok. 874  $\text{cm}^{-1}$ . Układ pasm sugeruje, że faza organiczna zawiera wiązania N-H, C-O i C-C.



Rys. 116. Widmo wydzieliń na powierzchni stopu Ti6Al4V ELI po przechowywaniu w SBF

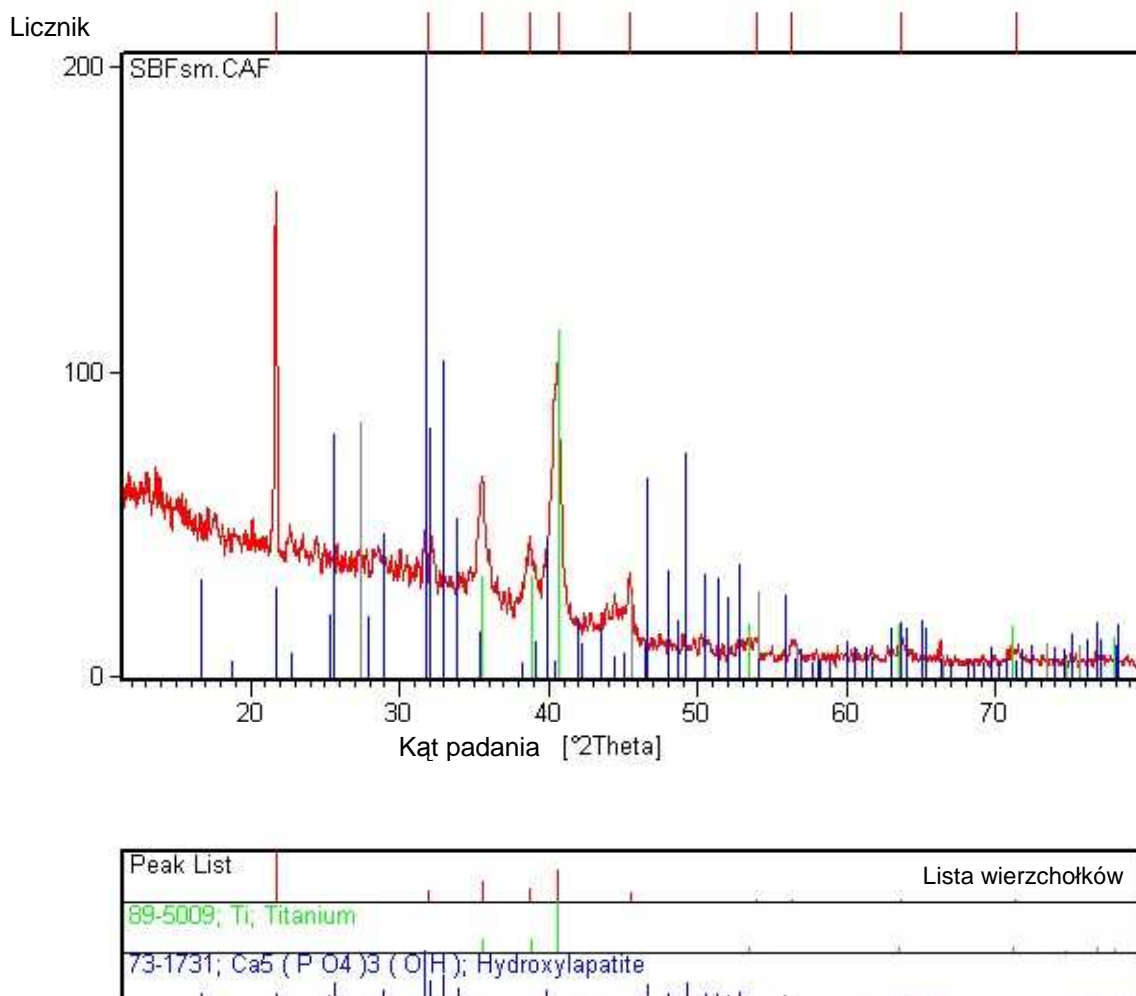
Poniżej (rys. 117), dla porównania, zamieszczono widma apatyty naturalnego (węglanowego) oraz syntetycznego.



Rys. 117. Przykładowe widma: a) apatyty naturalnego (węglanowego) [ząb ludzki] i b) apatyty syntetycznego, handlowego [Elektromed, Rzeszów]

Porównując przedstawione powyżej wykresy, zauważa się dużą zgodność widma wydzieleń na stopie Ti6Al4V ELI z widmem naturalnego apatyty.

Rentgenogram próbki przechowywanej w SBF (czerwony) z naniesionymi liniami najbardziej prawdopodobnych faz zamieszczono na rys. 118. Wyraźne są piki związane odpowiadające składowi fazowemu materiału podłoża (Ti6Al4V ELI). Pozostałe piki wskazują na obecność w próbce zaczątków bardzo drobnokrystalicznego hydroksyapatytu (lub innego apatyty o zbliżonym dyfraktogramie).



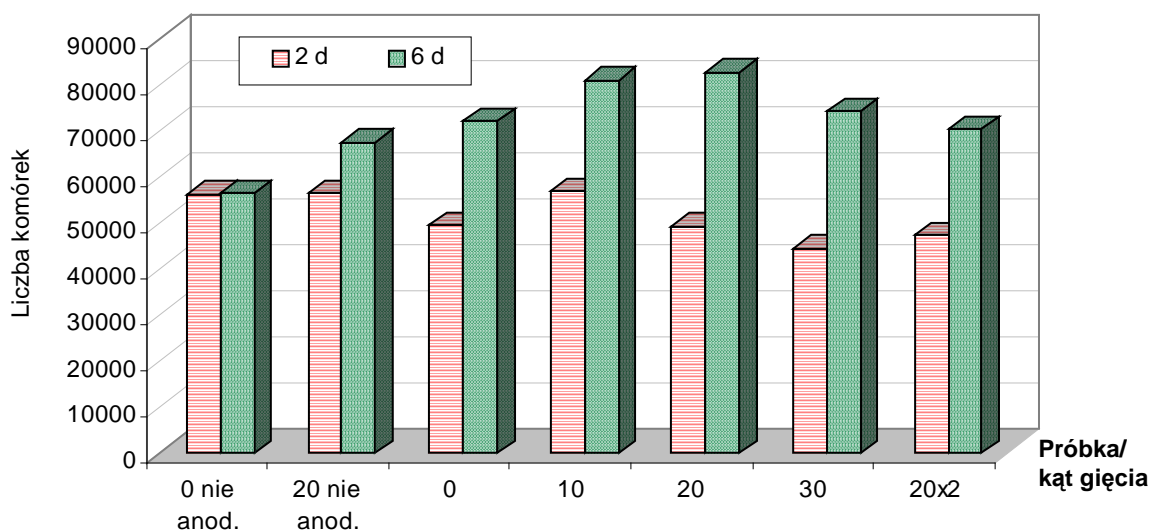
Rys. 118. Rentgenogram powierzchni stopu Ti6Al4V ELI po przechowywaniu w SBF z wydzieleniami hydroksyapatytu

### 3.4.6. Wyniki badań na komórkach ludzkich

W tabeli 29 oraz na rys. 119 zestawiono wyniki badań biologicznych, polegających na wyznaczeniu liczby osiedlonych osteoblastów na powierzchni stopy Ti6Al4V ELI. W okresie 2-dniowej inkubacji komórek na badanych próbkach nie obserwowano istotnych różnic w ilości osiedlonych osteoblastów badanych testem MTT. Po 6 dniach hodowli najmniejszą liczbą osiedlonych komórek charakteryzowały się powierzchnie nie pokryte warstwą anodową. Najlepiej proliferowały osteoblasty hodowane na próbkach anodowanych, które zostały odkształcone pod kątem 10° i 20°. Spośród odkształconych próbek, najmniej komórek zaadherowało na powierzchni odkształconej dwukrotnie, gdzie głębokie mikropęknięcia warstwy mogły utrudniać wzajemny ich kontakt, konieczny do proliferacji.

Tabela 29. Ilość komórek osiedlonych na badanych próbkach ze stopu Ti6Al4V ELI po 2 i 6 dniach wyliczona na podstawie wyników pomiarów testem MTT

Czas pomiaru	Charakterystyka próbki						
	Nie anodowane		Po anodowaniu				
	0°	20°	0°	10°	20°	30°	20°x2
<i>Liczba osiedlonych komórek</i>							
Po 2 dniach	55962,5 ±1033	56212,5 ±1294	49275 ±1747,5	56587,5 ±1266	49150 ±2449,5	44275 ±1433	47150 ±1165
Po 6 dniach	56350 ±2449,5	67225 ±2812,5	71912,5 ±904	80787,5 ±1294	82412,5 ±2128,5	73975 ±1959,5	70100 ±1832,5



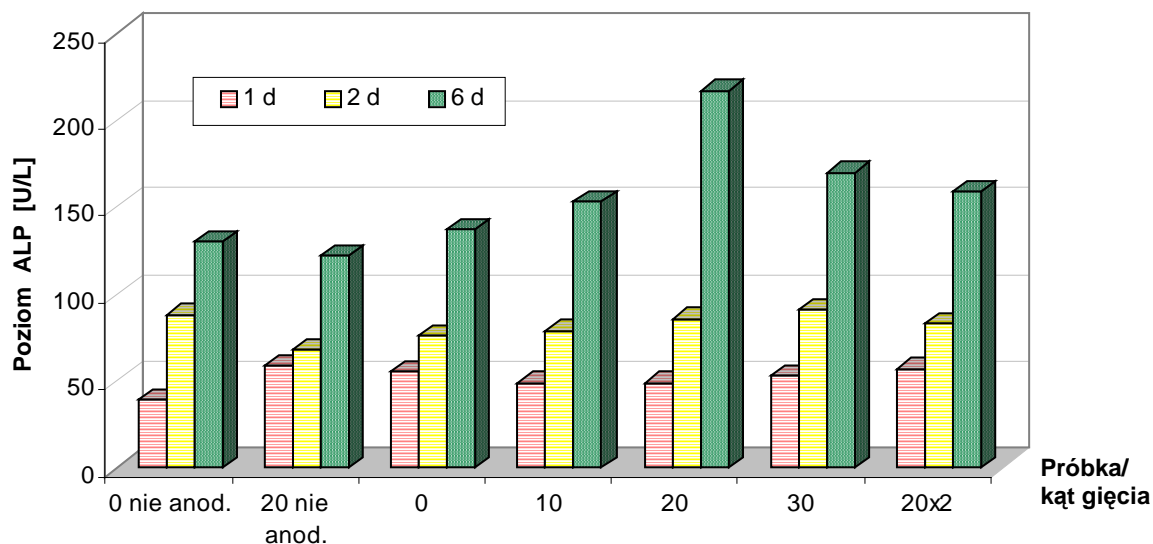
Rys. 119. Liczba komórek zaadherowanych na badanych biomateriałach kalkulowana na podstawie wyników pomiarów MTT po 2 i 6 dniach



W kolejnej tabeli 30 zestawiono wyniki aktywność ALP warstw wierzchnich w medium inkubacyjnym z hodowli osteoblastów, które w sposób graficzny przedstawiono na rys. 120. Po 1 dniu nie obserwowano różnic w aktywności ALP. Przechowywanie w medium wpłynęło na wzrost ALP wszystkich badanych próbek.

Tabela 30. Poziom aktywności zasadowej fosfatazy (ALP) w medium z hodowli osteoblastów na próbkach tytanowych

Czas pomiaru	Charakterystyka próbki						
	Nie anodowane		Po anodowaniu				
	0°	20°	0°	10°	20°	30°	20°x2
<i>Poziom ALP [U/L]</i>							
Po 1 dniu	39	59	55	49	49	53	57
Po 2 dniach	88	68	76	79	86	91	83
Po 6 dniach	130	122	170	153	217	137	159



Rys. 120. Aktywność ALP w medium inkubacyjnym z hodowli osteoblastów na badanych próbkach ze stopu Ti6Al4V ELI po 1, 2 i 6 dniach

Po 2 dniach największą bioaktywność wykazywały powierzchnie nie odkształcone, z naturalną warstwą tlenkową. Zaobserwowano także wzrost ALP związany ze wzrostem kąta gięcia. Po 6 dniach różnice były wyraźne. Najwyższa aktywność fosfatazy zasadowej charakteryzowała medium

inkubacyjne zebrane z hodowli osteoblastów na anodowej warstwie wierzchniej próbki odkształconej pod kątem 20°, najniższa z hodowli na próbkach z naturalną warstwą tlenkową.

Wyniki badań wskazują na korzystny wpływ anodowania i odkształcenia warstwy anodowej oraz przechowywania w medium na poprawę proliferacji komórek oraz wzrost aktywności ALP. Pod tym względem w obu testach *in vitro* najkorzystniejszymi własnościami charakteryzowała się warstwa anodowa na próbce odkształconej pod kątem 20°. Badania prowadzone na komórkach ludzkich potwierdzają rezultaty z badań elektrochemicznych, gdzie własności zgiętej pod kątem 20° próbki były najbliższe „stanowi równowagi” panującemu w środowisku biologicznym.

#### 4. Dyskusja wyników i podsumowanie

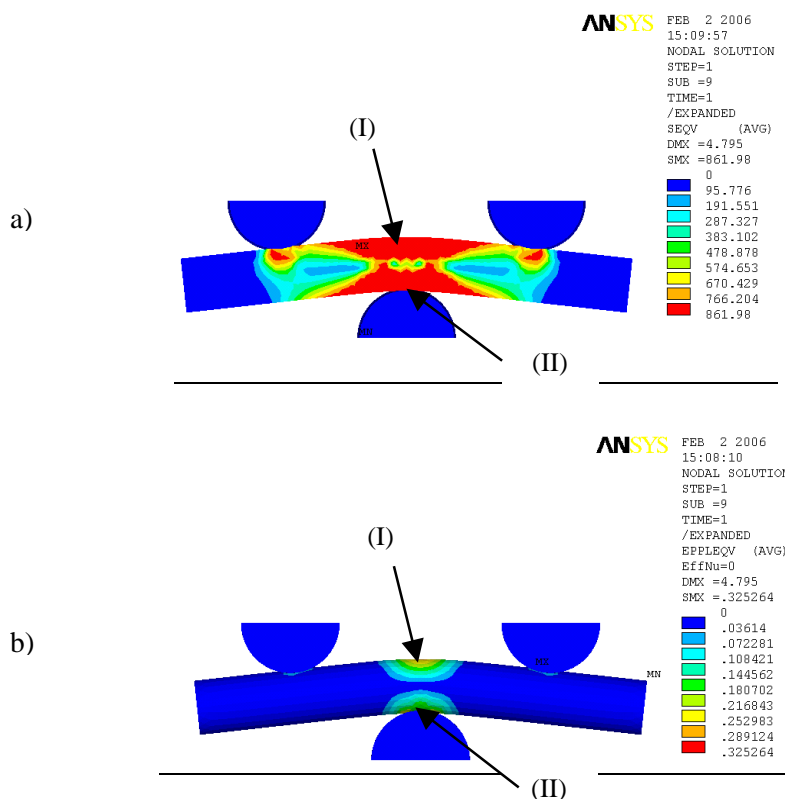
Anodowanie tytanu i jego stopów to proces, którego zadaniem jest wytworzenie na powierzchni biomateriału bardziej spójnej, jednorodnej, charakteryzującej się dobrymi własnościami ochronnymi warstwy tlenkowej. Warstwa tlenkowa odpowiada za odporność korozyjną i biotolerancję hamując anodowe roztwarzanie materiału podłoża [80-82]. Według [83] jest inhibitorem procesu uwalniania jonów i ich przemian w warunkach *in vitro*, ponadto tlenek ten sprzyja osteointegracji [84, 85].

Efektom anodowania stopu Ti6Al4V ELI są zmiany własności mechanicznych (mikrotwardość, chropowatość) oraz elektrochemicznych (potencjał korozyjny  $E_{kor}$ , charakterystyki polaryzacyjne i impedancyjne EIS) warstwy wierzchniej. Anodowanie wpływa na utwardzenie strefy powierzchniowej oraz jej wygładzenie w wyniku rozpuszczania wierzchołków nierówności i/lub pokrywania wgłębień tlenkami. Dla próbek anodowanych notuje się także poprawę własności ochronnych, przejawiającą się wzrostem potencjału korozyjnego, obniżeniem prądów korozyjnych oraz uzyskaniem dwupoziomowej struktury warstwy, barierowej na metalu i porowatej na powierzchni. Próbki nie anodowane (gięte i nie odkształcone) mimo przechowywania w elektrolicie nie uzyskują tego typu struktury, co wskazuje na niską bioaktywność naturalnych, samorzutnie pojawiających się warstw tlenkowych na stopach Ti6Al4V ELI.

Ochroniające działanie anodowej warstwy wierzchniej może być zaburzone w wyniku jej mechanicznego uszkodzenia i braku ciągłości [1]. Z jednej strony mówi się w literaturze o poważnych konsekwencjach uwalniania jonów metalowych do organizmu [1, 37, 135], z drugiej o dobrych własnościach „naprawczych” warstw anodowych na stopach tytanu. Uszkodzona powierzchnia pokrywa się tlenkami, najpierw w powietrzu, potem tlenkiem występującym w płynach ustrojowych, którego ilość w ludzkich płynach wynosi ¼ stężenia w powietrzu [83]. Ilość uwolnionych jonów metalu zależy od czasu repasywacji warstwy, który na przykład według [83] dla stopu Ti6Al4V w 0,9% płynie fizjologicznym wynosi 8,2 min. Jak podaje [14, 39] szybka odbudowa warstwy po zetknięciu z tlenem znajdującym się w roztworze powoduje, że tkanka wokół implantu styka się głównie z warstwą tlenkową, a nie z metalem. Z tego względu można mówić o dużym znaczeniu upływu czasu pomiędzy odkształceniem elementu z warstwą anodową a jego umieszczeniem w środowisku biologicznym. Podkreśla się także małe prawdopodobieństwo współoddziaływania uwolnionych jonów z biomolekułami i wywoływania reakcji biologicznych. Jon tytanu jest elementem aktywnym i natychmiast reaguje z molekułą wody lub nieorganicznym anionem [83, 126]. W wyniku połączenia składników biomateriału z wodą tworzy się na powierzchni wodna powłoka (skala czasu: ns), która wpływa na reakcje warstwy wierzchniej z proteinami (w skali czasu od mikro- do milisekund), a następnie dopiero z komórkami [11].

Odkształcanie anodowanych elementów ze stopu tytanu, wynikające często z konieczności śródoperacyjnego modelowania i dopasowywania do cech anatomiczno-fizjologicznych pacjenta, jest

przyczyną uszkodzeń anodowej warstwy wierzchniej, szczególnie w strefie występowania największych odkształceń [30]. W przypadku zginania prętów są to strefy występowania największych naprężeń rozciągających (I) oraz ściskających (II) – rys. 121.



Rys. 121. Stany naprężeń i odkształceń wg von Misesa w przecie ze stopu Ti6Al4V ELI odkształconym o kąt 20°: a) naprężenia zredukowane, b) odkształcenia plastyczne [98]

Przeprowadzone badania świadczą o zróżnicowaniu własności powierzchni pręta ze stopu tytanu Ti6Al4V ELI, który został poddany gięciu, zależnie od wielkości kąta i rodzaju naprężenia (ściskające/rozciągające). Dla strefy (I), gdzie panowały maksymalne naprężenia rozciągające zaobserwowano obniżenie twardości materiału na przekrojach poprzecznych (tabela 21 i tabela 22) i obniżenie potencjałów korozyjnych  $E_{kor}$  (tabela 24 i tabela 26) świadczące o pogorszeniu się odporności korozyjnej. Krzywe polaryzacyjne dla materiału w strefie (I) przebiegały w wyższych zakresach prądów anodowych (rys. 74-77), a miejsce struktury dwupoziomowej obserwowanej dla powierzchni nie odkształconej, zajęła jednopoziomowa warstwa porowata z mikropełnięciami sięgającymi podłoża materiału (rys. 85 i 86). Rozciąganie wiązało się także z lokalnym wzrostem chropowatości (tabela 20), a tym samym wzrostem czynnej powierzchni korodującej [44], liczby wakansów [115], wzbogacenia powierzchni w tlen [113, 114], a w określonych warunkach także adsorpcji wodoru [121]. Mniej zagrożonymi korozją są strefy (II),

w których działały maksymalne naprężenia ściskające połączone ze zgniotem od narzędzia pomiarowego, powodujące umocnienie materiału. Przejawiało się to wzrostem twardości i mniejszymi skutkami negatywnymi wywołanymi odkształceniem (wyższe  $E_{kor}$ , niższe prądy anodowe).

Zaobserwowano związek pomiędzy wielkością odkształcenia opisywanego kątem gięcia, a zakresem zmian wielkości elektrochemicznych w obszarze występowania maksymalnych naprężeń rozciągających (I) po zanurzeniu w roztworze Ringera i sztucznym płynie fizjologicznym SBF. Gięcie wpływało pierwotnie na pogorszenie właściwości ochronnych warstw prowadząc do obniżenia potencjału korozyjnego, wzrostu gęstości prądu pasywnego z wystąpieniem pików wydzielania tlenu (przy ok. 1,8 V NEK) oraz zmiany struktury warstwy na powierzchni anodowanych próbek stopu Ti6Al4V. Warstwa ta składająca się z wewnętrznej szczelnej warstwy tlenków i zewnętrznej warstwy porowatej przyjmowała strukturę jednopoziomową z mikropęknięciami. Charakterystyczne piki prądowe (przy potencjale 1,8 V (NEK) dla próbek odkształconych pod kątem co najmniej 20° wskazują na wydzielanie tlenu w rejonach mikropęknięć na odsłoniętym metalu. Brak takich pików na próbkach 0° i 10° z warstwą anodową sugeruje, że tlen wydziela się na pokrytych tlenkiem obszarach warstwy anodowej. Zakres zmian pozwala na wyodrębnienie dwóch różnych rodzajów stanów warstwy (tabela 31):

- warstwa anodowa odkształca się, ale zachowuje ciągłość - dla próbek giętych pod kątem <20°;
- warstwa ulega przerwaniu, występują mikropęknięcia i dochodzi do odsłonięcia metalu - dla próbek odkształconych pod wyższymi kątami 20°, 30° oraz zgiętych dwukrotnie (20°x2).

Tabela 31. Charakterystyka mechaniczno-elektrochemiczna anodowej warstwy wierzchniej na próbkach ze stopu tytanu Ti6Al4V ELI po zgięciu [oprac. wł.]

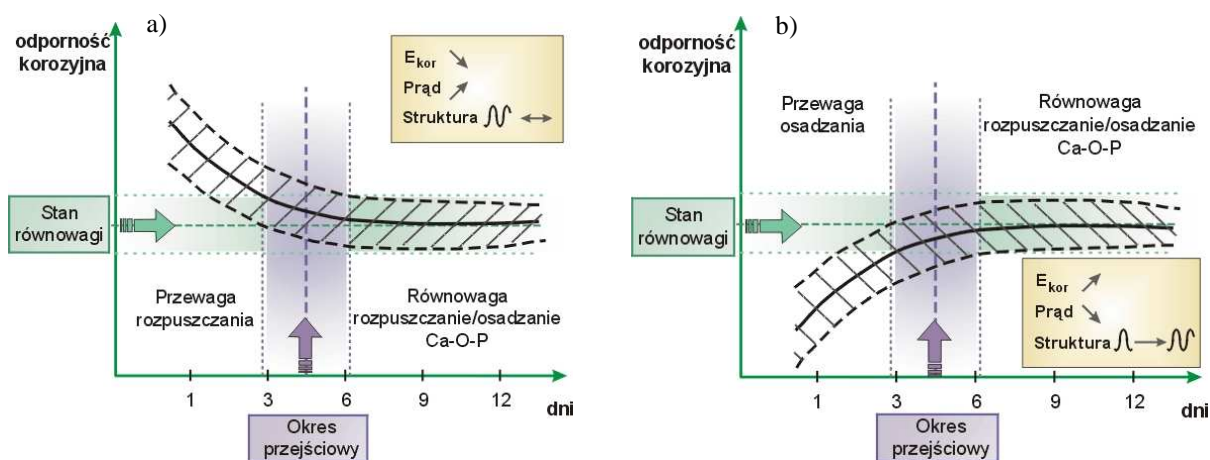
0°, 10°	20°, 30° i 20°x2
Zachowana ciągłość warstwy	Przerwanie ciągłości warstwy
Wyższa i równomierna mikrotwardość strefy przypowierzchniowej	Niższa mikrotwardość z miejscowymi dużymi spadkami $\mu$ HV
Niższa chropowatość $R_z < 1,11 \mu\text{m}$ $R_a < 0,17 \mu\text{m}$	Wyższa chropowatość $R_z > 1,39 \mu\text{m}$ $R_a > 0,22 \mu\text{m}$
Wysokie wartości potencjałów korozyjnych ( $E_{kor} > 410 \text{ mV NEK}$ )	Niskie wartości potencjałów korozyjnych ( $E_{kor} < 350 \text{ mV NEK}$ )
Niskie prądy zakresu pasywnego, brak pików prądowych przy 1800 mV (NEK)	Wysokie prądy w zakresie pasywnym, charakterystyczny pik prądowy przy 1800 mV (NEK)
Struktura dwupoziomowa (EIS)	Struktura jednopoziomowa (EIS)

W trakcie przechowywania w roztworze Ringera/SBF ujawnia się występowanie różnych zachowań próbek w zależności od kąta gięcia. Dochodzi do wyrównywania  $E_{kor}$ , prądów korozyjnych oraz odzyskiwania dwu-poziomowej struktury warstwy (tabela 32). Wiąże się to ze spadkiem  $E_{kor}$  i wzrostem prądów anodowych dla próbek  $0^\circ$  i  $10^\circ$  oraz zjawiskami odwrotnymi dla próbek odkształconych pod kątem  $>20^\circ$  i przeginanych ( $20^\circ \times 2$ ).

Tabela 32. Charakterystyka elektrochemiczna anodowej warstwy wierzchniej na próbkach ze stopu tytanu Ti6Al4V ELI podczas przechowywania w elektrolicie [oprac. wł.]

$0^\circ, 10^\circ$	$20^\circ, 30^\circ$ i $20^\circ \times 2$
Repasywacja uszkodzeń	
Wyrównywanie potencjałów korozyjnych $E_{kor}$ ( $\sim 380$ mV NEK)	
Obniżenie prądów anodowych, brak pików prądowych przy 1800 mV (NEK)	
Ujednolicanie charakteru warstwy – struktura dwupoziomowa (EIS)	

W środowisku płynu fizjologicznego SBF/roztworu Ringera występuje wymiana jonów w strefie kontaktu elektrolit/biomateriał w dwóch przeciwnych procesach: roztwarzanie warstwy tlenku i osadzenie składników elektrolitu. O dominacji procesów po zanurzeniu decyduje stan warstwy po odkształceniu (rys. 122). Kierunki zmian badanych parametrów elektrochemicznych wskazują na dążenie warstw tlenkowych do osiągnięcia charakterystycznej dla układu „równowagi”.



Rys. 122. Zachowanie *in vitro* anodowych warstw wierzchnich: a) dla próbek  $0^\circ$  i  $10^\circ$ , b) dla próbek  $20^\circ$ ,  $30^\circ$  i  $20^\circ \times 2$  ( $\uparrow$ rośnie,  $\downarrow$ maleje,  $\leftrightarrow$  bez zmian,  $\rightarrow$  zmienia się na ...) [oprac. wł.]

Stan ten odpowiada warunkom panującym w środowisku tkankowym, na przykład wartościom potencjałów membranowych tkanek występujących w organizmach żywych, które wynoszą  $0,2 \pm 0,45$  V (NEK). Zauważono, że najszybciej stan równowagi odzyskiwały próbki odkształcone pod kątem  $20^\circ$ . Szybkość zmian obserwowanych w ciągu około 6 dni od momentu zanurzenia, wskazuje na dynamizm reakcji strefy kontaktu: anodowa warstwa wierzchnia/elektrolit. Powierzchnia na próbce zgiętej pod kątem  $20^\circ$ , po 6 dniach w środowisku biologicznym, charakteryzowała się również najwyższą aktywnością ALP w medium inkubacyjnym z hodowli osteoblastów oraz osiedliło się na niej najwięcej komórek (rys. 119 i 120).

Dużym zagrożeniem dla tytanu i jego stopów o zastosowaniu medycznym wynikającym z odkształcenia plastycznego jest korozja naprężeniowa powiązana z adsorbowaniem i absorbowaniem wodoru do metalicznej struktury. Destrukcyjne działanie tego typu korozji polega na trans- lub międzykrystalicznym pękaniu stopu/materiału [1, 76, 117]. Doniesienia literaturowe [76, 87, 121, 122] wskazują na związek pomiędzy stanem naprężeń, a zmianami właściwości korozyjnych wywołanymi absorpcją wodoru w warstwie pokrywającej biomateriał. Wodór może absorbować na powierzchni metalu także podczas procesów elektrochemicznych [32, 76]. Według [32] wystąpienie wodoru warunkowane jest trzema stanami, które zwykle muszą wystąpić jednocześnie: 1) pH musi być mniejsze od 3 lub większe od 12; 2) przyłożone potencjały muszą mieć wartości niższe od  $-0,70$  V i 3) powierzchnia metalu musi być uszkodzona [32]. W zakresie wartości pH w tkankach wynoszącym  $7 \pm 7,37$  lub w okolicach wszczepu ok. 5,2 [83], warstwa tlenku na tytanie jest trwała i stanowi barierę dla penetracji wodoru. Zakres zmian potencjałów korozyjnych zarejestrowanych podczas badań elektrochemicznych, które w wyniku gięcia obniżyły się maksymalnie do wartości  $\sim +280$  mV dla próbek giętych pod największym kątem, wyklucza również ryzyko niszczenia wodorowego. Pozostaje jeszcze kwestia uszkodzeń mechanicznych, związana ze szybkością repasywacji uszkodzeń.

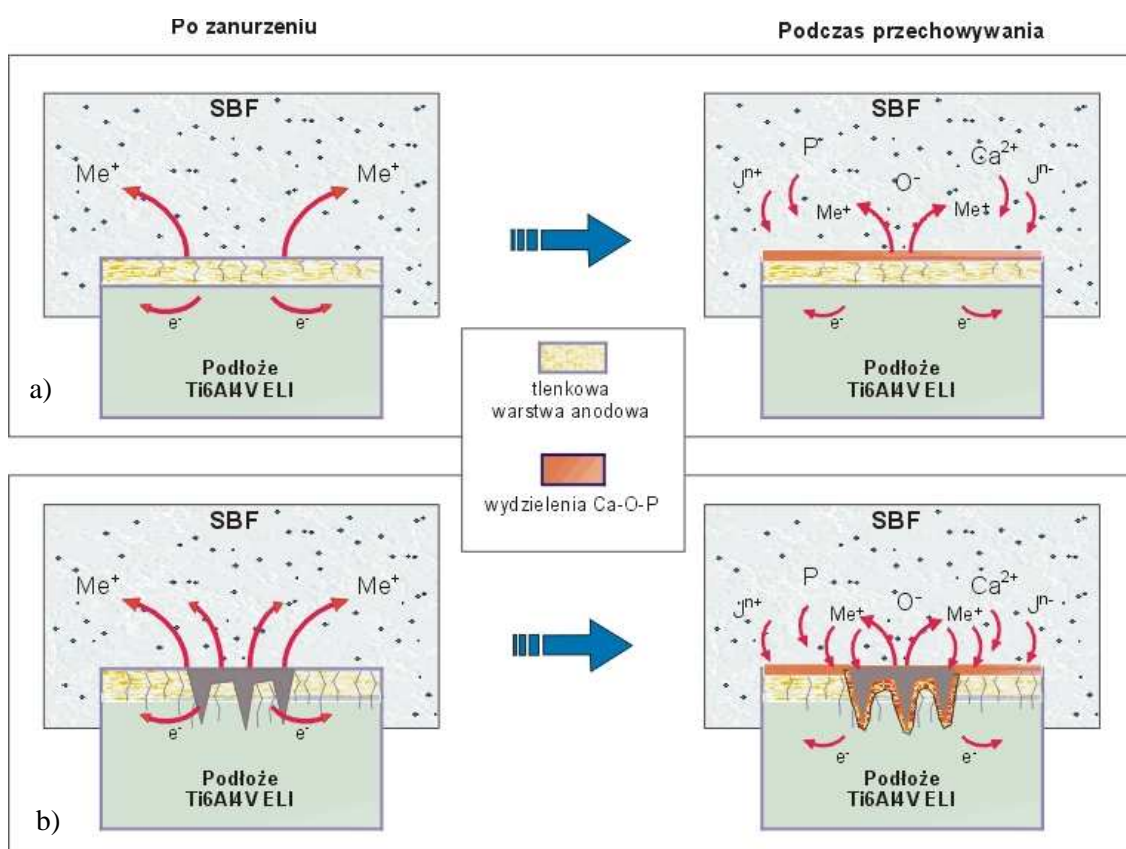
W literaturze wymienia się kilka czynników wpływających na bioaktywność warstw wierzchnich do wydzielenia hydroksyapatytu na tytanie i jego stopach i są to między innymi [144]:

- energia powierzchniowa,
- struktura i chropowatość powierzchni,
- grubość tlenku.

Podwyższenie energii powierzchniowej stopu tytanu wynika między innymi z obróbki wykańczającej (polerowanie, anodowanie z polerowaniem elektrochemicznym). Powierzchnie tytanowe charakteryzujące się najwyższą energią powierzchniową wykazują najlepszą bioaktywność [144]. Jak podano w [147] porowatość jest krytycznym warunkiem dla zdolności formowania apatyty na tlenku tytanu, co wiąże się z rozwiniętą powierzchnią biomateriału i energią powierzchniową. Mikropory tytanowej warstwy tlenku mają wysoką zdolność do formowania apatyty, a przestrzenność porowata struktura jest ważnym czynnikiem nukleacji Ca-P [147]. Do uzyskania całkowitej integracji średnica

porów powinna wynosić co najmniej 100  $\mu\text{m}$  [21]. Według Sula i in. w [149] wzrost grubości warstwy w przedziale od 600 do 1000 nm oraz jednoczesna zmiana porowatości i struktury krystalicznej wpływają korzystnie na osteointegrację, a jak podano w [150] tlenek o grubości 1÷4  $\mu\text{m}$  o średnicy porów ~1÷2  $\mu\text{m}$  wywołuje poprawę reakcji osteoblastów, czyli komórek, które odgrywają zasadniczą rolę w formowaniu kości [8]. Jednocześnie autorzy pracy [145] wskazują na brak zgodności wyników badań w SBF z testami na zwierzętach.

Obserwacje SEM i analizy EDS badanych próbek po przechowywaniu w SBF dowiodły obecności licznych wydzielen Ca-O-P w miejscach deformacji stopu Ti6Al4V ELI, a ich ilość oraz lokalizacja wskazały na wyraźniejszą tendencję aktywowanej mechanicznie powierzchni metalu do pokrywania się składnikami roztworu w porównaniu do warstw na próbkach nie zginanych. Zachowanie anodowej warstwy wierzchniej na próbkach po umieszczeniu i przechowywaniu w SBF z uwzględnieniem jej stanu po zgięciu (zachowanie ciągłości/przerwanie warstwy) zostało przedstawione na rys. 123.

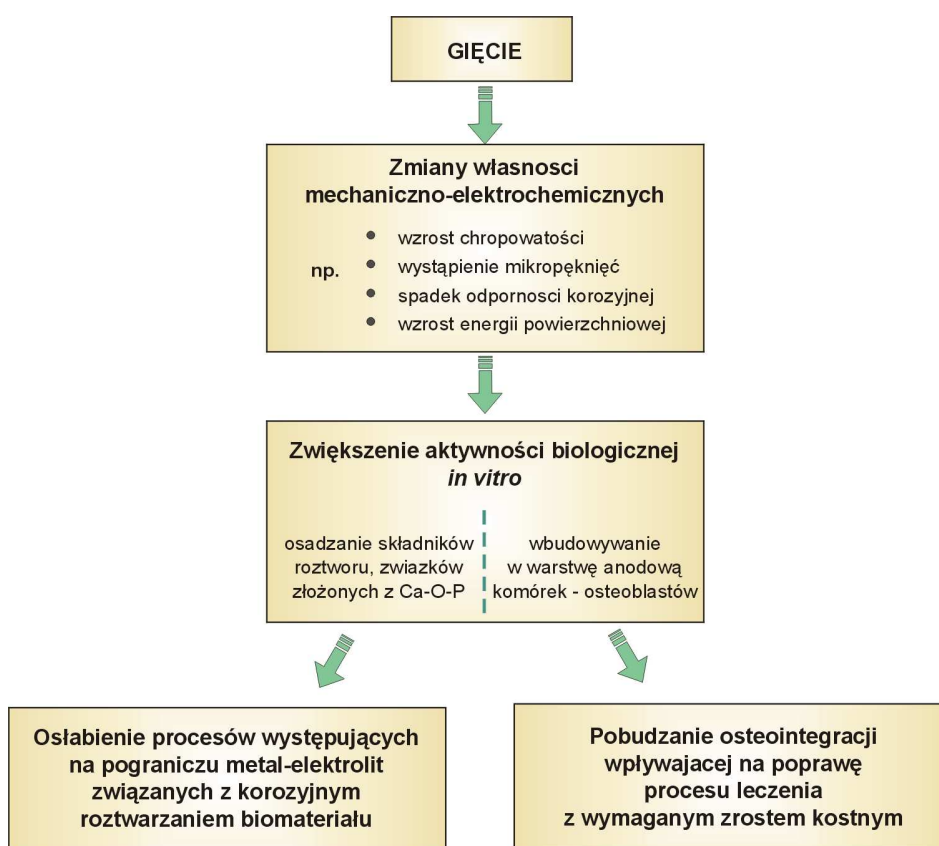


Rys. 123. Zachowanie warstw podczas zanurzenia i przechowywania w SBF:  
a) dla próbek  $0^\circ$  i  $10^\circ$ , b) dla próbek  $20^\circ$ ,  $30^\circ$  i  $20^\circ \times 2$  [oprac. wł.]

Stymulujący skutek polaryzacji zdeformowanej powierzchni (bardziej ujemna niż na próbkach nieodkształconych) i topografii wyrażał się ilością i lokalizacją osadów składników SBF



i formowaniem Ca-O-P na mechanicznie aktywowanej powierzchni stopu. Po indukowaniu procesu wydzielania Ca-O-P w roztworze SBF, w miarę upływu czasu i osiągnięcia równowagi pobudzające oddziaływanie aktywacji mechanicznej powierzchni zanikło. Nowe pokrycie z wydzielen Ca-O-P nie stanowi efektywnej warstwy przeciwkorozyjnej i jedynie w ograniczonym stopniu powstrzymuje elektrochemiczne procesy występujące w strefie kontaktu: elektrolit - metalowy implant. Zmniejsza jednak szkodliwe skutki deformacji implantowego stopu tytanu, w wyniku blokowania porów/mikronierówności przez osady Ca-O-P, którymi jest drobnokrystaliczny hydroksyapatyt. Pojawiająca się powierzchniowa warstwa wydzielen staje się dodatkową barierą przeciwdziałającą rozpuszczaniu metalu w środowisku tkankowym, a także wpływa na zwiększenie ilości osteoblastów, które stymulują osteointegrację biomateriału z tkanką kostną (rys. 124).



Rys. 124. Wpływ gięcia na zachowanie *in vitro* anodowej warstwy wierzchniej stopu Ti6Al4V ELI [oprac. wł.]

Czas repasywacji uszkodzeń warstwy stopu Ti6Al4V ELI, wynoszący około 6 dni świadczy o dobrych właściwościach „naprawczych” uszkodzonej mechanicznie warstwy tlenkowej podczas przechowywania w sztucznym płynie fizjologicznym SBF. Jeśli w ciągu tak krótkiego okresu nie dojdzie w organizmie do zjawisk niepożądanych (odczyny alergiczne, metaloza) [1, 37, 135], to warstwa wierzchnia osiągnie potencjały bliskie stanowi równowagowemu, co wiąże się z bezpieczeństwem pełnienia wyznaczonych mu funkcji.

Warto się zastanowić nad wprowadzeniem do procedury operacyjnej etapu związanego z postępowaniem śródoperacyjnym. Sugeruje się, aby przed wprowadzeniem do organizmu, naruszony mechanicznie stop tytanu umieszczać z zachowaniem zasad czystości i sterylności w np. w środowisku sztucznego płynu fizjologicznego SBF o dużej zawartości jonów o korzystnym działaniu na proces repasywacji uszkodzeń. Proces ten można również wykorzystać do wprowadzania w anodową warstwę wierzchnią np. leków sterujących leczeniem, w tym osteointegracją.

Należy również pamiętać, że osteointegracja w leczeniu chirurgicznym z użyciem biomateriałów nie zawsze jest zjawiskiem pożądanym. Od dużej grupy implantów, będących głównie endoprotezami stawów wymagane jest zachowanie ruchu. Zatem dyskusja na temat pobudzania wzrostu kostnego wymaga ukierunkowanego podejścia na pełnione w organizmie funkcje przez implant oraz okres stosowania implantu - do 2 lat – krótkotrwałe, powyżej 2 lat – długotrwałe [1].

Rezultaty badań potwierdzają tezy pracy. Odkształcenie plastyczne spowodowane gięciem wpływa początkowo na pogorszenie własności mechaniczno-elektrochemicznych warstwy anodowej stopu Ti6Al4V ELI. Jednakże przechowywanie w środowisku biologicznym wywołuje takie zmiany w zachowaniu *in vitro* warstwy, które nie pogarszają jej własności korozyjnych, ale wpływają na poprawę bioaktywności sprzyjającej osteointegracji.

## 5. Wnioski końcowe oraz wytyczne dalszych kierunków badań

1. W wyniku odkształcenia plastycznego przez gięcie prętów ze stopu Ti6Al4V ELI, pokrytych warstwą anodową stwierdzono wzrost chropowatości, obniżenie mikrotwardości, obniżenie potencjału korozyjnego, wzrost gęstości prądu w zakresie pasywnym i zmianę struktury warstwy anodowej, zwłaszcza w strefach oddziaływania maksymalnych naprężeń rozciągających.
2. Zaobserwowane zmiany, uzależnione od kąta gięcia, krotności odkształcenia przez gięcie oraz rodzaju występujących naprężeń w warstwie świadczyły o pogorszeniu własności mechaniczno-elektrochemicznych warstw tlenkowych.
3. Zmiany własności mechaniczno-elektrochemicznych wskazały na przerwanie ciągłości anodowej warstwy wierzchniej materiału przy gięciu próbek pod kątem co najmniej 20 stopni .
4. Podczas przechowywania w sztucznym płynie fizjologicznym SBF dochodzi do wydzielanie składników elektrolitów na powierzchni odkształconych próbek, w wyniku czego już po upływie 6 dni od momentu zanurzenia osiągają one stan równowagi elektrochemicznej bez względu na wielkość kąta oraz krotność gięcia.
5. Deformacja anodowej warstwy na implantowym stopie tytanu Ti6Al4V ELI powoduje takie zmiany we własnościach mechaniczno-elektrochemicznych warstwy wierzchniej, które stymulują wzrost aktywności biologicznej *in vitro* i pokrywanie uszkodzonych warstw składnikami SBF, tworzącymi porowaty hydroksyapatyt - korzystny czynnik rozwoju osteoblastów i wzrostu tkanki kostnej.
6. Obserwowane zmiany wskazują, że parametry elektrochemiczne ( $E_{kor}$ , C, R) oraz struktura warstwy (chropowatość, EIS) na próbce zgiętej pod kątem 20 stopni są najkorzystniejsze z punktu widzenia bioaktywności.

Wykonana praca stanowi wkład w problemy związane z śródoperacyjnym oddziaływaniem mechanicznym na pręty chirurgiczne wykonane ze stopu Ti6AL4V ELI i pokryte warstwą anodową oraz ich zachowaniem w warunkach klinicznych. Planowane jest prowadzenie dalszych badań nad zagadnieniami uszkodzeń warstwy wierzchniej materiałów stosowanych we wspomaganie chirurgicznym układu kostno-mięśniowego człowieka w kierunku:

- poznania zjawisk i procesów elektrochemicznych związanych z trwałością i zachowaniem warstwy wierzchniej stopów tytanu w warunkach obciążeń dynamicznych;
- oceny wpływu gięcia na zmianę własności wytrzymałościowych tytanowych elementów implantowych z warstwą bioaktywną w układach biomechanicznych implant-implant, implant-kość;
- badań *in vivo* na zwierzętach.

## Streszczenie

**Cel:** Celem pracy było wyznaczenie własności mechaniczno-elektrochemicznych oraz ocena zachowania *in vitro* anodowej warstwy wierzchniej stopu Ti6Al4V ELI po zgięciu, w obszarze maksymalnych odkształceń plastycznych.

**Materiały i metody:** W badaniach zastosowano próbki o średnicy 6 mm, które pokrywano warstwą anodową w roztworze H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> wg patentu PL 185176, a następnie odkształcano z zachowaniem analogii do sposobu śródoperacyjnego kształtowania prętów. Stan warstwy wierzchniej charakteryzowano mikrotwardością i chropowatością powierzchni. Zmiany własności elektrochemicznych oceniano na podstawie pomiarów potencjałów korozyjnych  $E_{kor}$ , charakterystyk polaryzacyjnych oraz elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Trwałość warstwy anodowej badano w roztworze Ringera, natomiast bioaktywność *in vitro* oceniano podczas przechowywania w sztucznym płynie fizjologicznym (SBF) oraz w hodowli z ludzkimi osteoblastami. Obserwacje mikroskopowe (SEM), mikroanalizę pierwiastków (EDS) oraz analizę fazową (FT-IR, XRD) wykorzystano do oceny wpływu odkształcenia na pokrywanie się powierzchni składnikami roztworu SBF

**Wyniki:** Wyniki badań wskazywały na przerwanie ciągłości warstwy anodowej oraz wystąpienie mikropęknięć w obszarach występowania maksymalnych naprężeń rozciągających po przekroczeniu kąta gięcia 20°. Początkowo (w pierwszym dniu) odpowiadało to takim zmianom elektrochemicznym (obniżenie wartości potencjału korozyjnego  $E_{kor}$ , wzrost prądów anodowych) i impedancyjnym (zanik dwu-poziomowej struktury warstwy), które świadczyły o spadku odporności korozyjnej oraz własności ochronnych warstwy. Podczas przechowywania w roztworze Ringera/SBF (ok. 6 dni) dochodziło do odzyskiwania charakterystycznej dwu-poziomowej struktury oraz wyrównywania potencjałów  $E_{kor}$  i prądów anodowych do wartości odpowiadającym własnościom elektrochemicznym próbki z warstwą anodową odkształconej pod kątem 20°. Zachowanie takie wskazywało na dążność naruszonych mechanicznie warstw anodowych do osiągnięcia „stanu równowagowego”.

Badania biologiczne na komórkach ludzkich oraz obserwacje SEM wskazywały na zwiększoną skłonność aktywowanej mechanicznie powierzchni metalu do proliferacji osteoblastów, do wzrostu poziomu enzymu sprzyjającego tworzeniu kryształków hydroksyapatytu (ALP) oraz do licznych wydzielen, którymi były związki Ca-O-P.

**Podsumowanie:** Deformacja anodowej warstwy wierzchniej na implantowym stopie tytanu Ti6Al4V ELI wpływa na poprawę bioaktywności *in vitro*, przejawiającej się zwiększoną ilością osiedlonych/zaadherowanych osteoblastów i pokrywaniem mikronierówności powierzchni składnikami roztworu (hydroksyapatytem), działającymi stymulująco na przyrost tkanki kostnej i przyspieszającymi w ten sposób proces leczenia z wymaganym wzrostem kostnym.

**Słowa kluczowe:** stop tytanu, gięcie, warstwa anodowa, elektrochemia, bioaktywność *in vitro*

## Abstract

**Purpose:** The aim of the research work was to evaluate the mechanical and electrochemical properties and the behaviour *in vitro* of the anodic surface layer on the Ti6Al4V ELI alloy, deformed by bending. The evaluation is based on the changes of surface bioactivity and protective properties in the maximum plastic strains zone.

**Materials and methods:** In the investigation the specimens of 6mm in diameter were used, which were anodized in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  solution according to the patent PL 185176. Bending was performed by analogy with intra-surgical procedures applied during shaping of implant rods. The deformed surface layers were characterized by a surface roughness and microhardness. Changes of the electrochemical properties were evaluated on the basis of the measurement of the corrosion potential values, polarization characteristics and by the electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Protective properties of the anodic layer were tested in Ringer's solution, whereas bioactivity *in vitro* was estimated after immersing in simulated body fluid (SBF) and in contact with human osteoblasts. The microscopic observation (SEM), the microanalysis of elements (EDS) and the phase analysis (FT-IR, XRD) were used to evaluate an effect of the deformation on coating of the surface layer with SBF solution component deposits.

**Results:** Test results pointed out that there was an interruption in continuity of the anodic layer and an occurrence of microcracks in the maximum tensile stress zones after exceeding the bending angle of  $20^\circ$  was observed. Initially (1<sup>st</sup> day), it corresponded with those electrochemical changes (lowering of the corrosion potential values  $E_{kor}$ , an increase of the anodic currents) and changes of impedance parameters (a disappearance of the two-layered structure of anodic film) which evidenced of the drop in the corrosion resistance and protective properties. However, when immersed in Ringer's solution/SBF for ~6 days the two-layer structure was reconstructed, the samples showed the similar values of both the corrosion potential  $E_{corr}$  and anodic currents, and finally corresponded with the electrochemical properties of the anodic layer sample deformed at a  $20^\circ$  angle. This demonstrated that mechanically disturbed anodic layer strive to achieve "the state of balance".

Biological research on human cells and SEM observation showed that mechanically activated surface of the alloy has an increased tendency toward proliferation of osteoblasts, towards the growth of enzymes level which is conducive to the formation of hydroxyapatite crystals (ALP), and toward numerous Ca-O-P deposits.

**Findings:** Deformation of anodic surface layer on implant titanium alloy induces the increase of bioactivity *in vitro*, manifesting itself in increased quantity of settled osteoblasts and in coating of deformed area by SBF components, which stimulate faster growth of bone tissue and accelerate the healing process with required consolidation.

**Keywords:** titanium alloy, bending, anodic layer, electrochemistry, bioactivity *in vitro*

## Zestawienie rysunków i tabel

- Rys. 1. Kryteria jakości biomateriałów stosowanych w ortopedii [7]
- Rys. 2. Korelacja czynników biotolerancji z procesami zachodzącymi w organizmie [1,4]
- Rys. 3. Przykłady zastosowania stopów tytanu na implanty: a) proteza stawu kolanowego, b) implanty stomatologiczne, c) stabilizator lędźwiowo-krzyżowy oparty na elementach prętowych [12]
- Rys. 4. Wartości modułu sprężystości dla biomedycznych stopów tytanu [28]
- Rys. 5. Wytrzymałość zmęczeniowa biomedycznych stopów tytanu obciążanych cyklicznie [28]
- Rys. 6. Podział metod wytwarzania warstw powierzchniowych ze względu na sposób ich powstawania [12]
- Rys. 7. Podstawowe cele modyfikowania powierzchni stopów tytanu stosowanych w medycynie [oprac. na podst. 1, 47-50]
- Rys. 8. Metody uszlachetniania powierzchni implantowych stopów tytanu [oprac. na podst. 47-68]
- Rys. 9. Model budowy warstwy pasywnej wg Okamoto (Okamoto Sato, Corrosion Science 13 (1973) 471: a) przerwanie warstwy pasywnej w środowisku z jonami chlorkowym, gdzie cząsteczki wody są zastępowane jonami chlorkowymi; b) jon metalu opuszcza warstwę pasywną [76]
- Rys. 10. Wykres Pourbaix dla układu tytan -  $H_2O$  (z zaznaczonym obszarem odpowiadającym warunkom panującym wewnątrz ciała ludzkiego [78])
- Rys. 11. Wykres Pourbaix dla układu tytan -  $H_2O$  z zaznaczonym obszarem występowania wodoru: a) [78], b) [79]
- Rys. 12. Zależność grubości warstwy anodowej oraz barw utlenianej powierzchni tytanu od napięcia prądu [86]
- Rys. 13. Schemat procesu anodowania [86]
- Rys. 14. Typowa sumaryczna krzywa polaryzacji metalu pasywującego się, roztworzającego się w stanie aktywnym, gdzie:  $E_{kor}$  - potencjał korozyjny,  $E_p$  - krytyczny potencjał pasywacji,  $E_F$  - potencjał Fladego,  $E_{tp}$  - potencjał transpasywacji,  $E_{pw}$  - potencjał wtórnej pasywacji,  $E_{o_2}$  - potencjał wydzielania tlenu [87]
- Rys. 15. Oddziaływanie mechaniczne na biomateriał [oprac. wł.]
- Rys. 16. Przykłady RTG pacjenta z rozległą i głęboką deformacją kręgosłupa piersiowo-lędźwiowego, zoperowanego z dostępu operacyjnego tylnego przy zastosowaniu stabilizatora hakowo-śrubowego, opartego na dwóch elementach nośnym w postaci prętów kręgosłupowych [93]
- Rys. 17. Fragmenty procedur operacyjnych dotyczących sposobu doginania stabilizatorów: a) prętowych [94]; b) i c) - płytkowych [95] i [96].
- Rys. 18. Obciążenie belki czystym zginaniem wraz z rozkładem naprężeń i wzory do obliczeń wytrzymałościowych [8]
- Rys. 19. Statyczne próby zginania w układzie: a) trójpunktowym, b) czteropunktowym [12]
- Rys. 20. Proces gięcia za pomocą narzędzia chirurgicznego wraz z zaznaczonym wielopunktowym stykiem narzędzie/pręt;  $S$ -stały punkt obrotu,  $R_s$  - rolka stała,  $R_a$  i  $R_b$  - rolki ruchome,  $h_i$  - odległość pomiędzy rolką stałą a ruchomą,  $l_i$  - odległość pomiędzy rolkami ruchomymi [oprac. wł.]
- Rys. 21. Strefy zmian powierzchniowych wynikających z przedoperacyjnego dopasowywania pręta w procesie gięcia: I - rozciągania, II - ściskania i zgniotu, III - ściskania, IV - rozciągania i zgniotu [97,98]
- Rys. 22. Zjawiska zachodzące podczas gięcia: a) rozkład naprężeń w płaszczyźnie poślizgu m-n z kierunkiem ruchu dyslokacji krawędziowych wzdłuż o-p wg Reed-Hilla, b) jednoimienne dyslokacje krawędziowe kompensujące krzywiznę gięcia [103]
- Rys. 23. Elektrochemiczne ogniwo korozyjne powstałe w wyniku różnych napięć i odkształceń w pręcie [13]
- Rys. 24. Elektrochemiczne ogniwo korozyjne powstałe w wyniku przzerwania ciągłości warstwy pasywnej oraz reakcje zachodzące na elektrodach [105]
- Rys. 25. Stan warstwy anodowej na stopie tytanu pod wpływem naprężeń rozciągających: a) odkształcona z zachowaniem ciągłości, b) z miejscową utratą ciągłości [oprac. własne]

- Rys. 26. *Etapy inicjacji i rozwoju korozji naprężeniowej [oprac. na podst. 1, 76, 87]*
- Rys. 27. *Schemat oddziaływań szybkości rozpuszczania anodowego i repasywacji na skłonność stopów do korozji naprężeniowej: a) korozja wżerowa, b) odporność na korozję wżerową i naprężeniową, c) skłonność do korozji naprężeniowej [1]*
- Rys. 28. *Schemat połączenia tytanowego implantu dentystycznego pokrytego warstwą tlenkową z kością szczęki przy różnych powiększeniach [11]*
- Rys. 29. *Kolejne reakcje występujące na pograniczu implant-bioptyn po wszczępieniu implantu do organizmu [11]*
- Rys. 30. *Zmiany czystej powierzchni implantu w powierzchnię z warstwą utworzoną przez proteiny stykające się z komórkami [11]*
- Rys. 31. *Schemat utleniania warstwy na materiale metalowym z procesami częściowego rozpuszczania i ponownego wytrącania jonów w roztworze wodnym [83]*
- Rys. 32. *Mechanizm uwalniania jonów metalowych [83]*
- Rys. 33. *Toksyczność jonów metalu wynikająca z możliwości łączenia z wodnymi molekułami i anionami [83]*
- Rys. 34. *Sposoby oceny bioaktywności tworzyw metalowych z warstwą [oprac. własne]*
- Rys. 35. *Reakcje powstawania apatytu na pograniczu tytanu pokrytego warstwą a sztucznym płynem fizjologicznym (SBF) [143]*
- Rys. 36. *Powierzchnia tytanu z apatytem w analizach SEM-EDX po 28 dniach w SBF [143]*
- Rys. 37. *Prawdopodobne mechanizmy przyciągania jonów wapnia i fosforu przez trzy rodzaje aktywnych miejsc na powierzchni tytanu [144]*
- Rys. 38. *Fazy zrostu kostnego [152]*
- Rys. 39. *Łańcuch reakcji zachodzących na styku materiał-komórki/tkanka [21]*
- Rys. 40. *Schemat badań doświadczalnych*
- Rys. 41. *Grupy próbek przygotowanych do badań*
- Rys. 42. *Metoda gięcia próbek oraz pręt z charakterystycznymi strefami powstałymi po odkształceniu: I – max. rozciągania, II – max. ściskania i zgniotu, III - ściskania, IV – rozciągania i zgniotu [97, 98]*
- Rys. 43. *Maszyna wytrzymałościowa Zwick Z050 podczas statycznej próby rozciągania próbki walcowej o średnicy  $\phi 6$  mm wykonanej ze stopu Ti6Al4V ELI*
- Rys. 44. *Profilografometr PGM-1C*
- Rys. 45. *Krzywa udziału materiałowego (nośności) jako funkcja wysokości cięcia [101]*
- Rys. 46. *Widok ogólny twardościomierza typu PMT - a) oraz schemat pomiaru twardości metodą Vickersa - b) (gdzie, 1-wgłębnik, 2-siła obciążająca, 3-próbka, 4-odcisk) [12]*
- Rys. 47. *Rozmieszczenie punktów pomiarowych mikrotwardości na zglądzie poprzecznym próbki*
- Rys. 48. *Stanowisko do badań elektrochemicznych anodowej warstwy wierzchniej stopu Ti6Al4V ELI*
- Rys. 49. *Mikroskop skaningowy JSM-5600LV wraz z mikroanalizatorem rentgenowskim EDS 2000*
- Rys. 50. *Mikrostruktura stopu Ti6Al4V ELI w przekroju poprzecznym pręta  $\phi 6$  mm, SEM 500x*
- Rys. 51. *Wyniki trzech prób statycznego rozciągania próbek walcowych średnicy  $\phi 6$  mm, Ti6Al4V ELI*
- Rys. 52. *Parametry chropowatości próbek z uwzględnieniem technologii wykończenia powierzchni oraz odkształcenia przez gięcie*
- Rys. 53. *Chropowatość w układzie 2D (A) oraz udział nośny (B) próbek nie odkształconych, po różnych metodach wykończenia powierzchni: a) polerowana mechanicznie, bez anodowania, b) polerowana mechanicznie i anodowana; przykłady*
- Rys. 54. *Chropowatość w układach 2D (A) oraz 3D (B) warstwy wierzchniej próbek anodowanych: a) nie odkształconej-  $0^\circ$  i po odkształceniu przez gięcie o kąt: b)  $10^\circ$ , c)  $20^\circ$ ; d)  $30^\circ$ ; przykłady*
- Rys. 55. *Chropowatość w układach 2D (A) oraz 3D (B, C) warstwy wierzchniej próbki giętej: a) jednokrotnie ( $20^\circ$ ) oraz b) dwukrotnie (przeginanej  $20^\circ \times 2$ ); przykłady*
- Rys. 56. *Chropowatość warstwy wierzchniej próbki giętej jednokrotnie ( $20^\circ$ ) oraz dwukrotnie (przeginanej  $20^\circ \times 2$ ): a) udział nośny i b) odpowiadające charakterystyki powierzchni [101]; przykłady*
- Rys. 57. *Skan 3D na długości 4 mm próbki przeginanej  $20^\circ \times 2$  z pęknięciem na powierzchni, przykład*
- Rys. 58. *Rozkłady  $\mu$ HV „po obwodzie” dla próbek nie odkształconych, po różnych technologiach wykończenia powierzchni*



- Rys. 59. Rozkłady  $\mu HV$  „po promieniu” dla próbek nie odkształconych, po różnych technologiach wykończenia powierzchni
- Rys. 60. Rozkład  $\mu HV$  „po obrzeżu” dla próbek giętych pod kątami  $10^\circ$ ,  $20^\circ$  i  $30^\circ$  (strefa I) na tle próbki anodowanej i nie odkształcanej
- Rys. 61. Rozkład  $\mu HV$  „w głąb” dla próbek giętych pod kątami  $10^\circ$ ,  $20^\circ$  i  $30^\circ$  (strefa I) na tle próbki anodowanej i nie odkształcanej
- Rys. 62. Rozkład  $\mu HV$  „po obwodzie” dla próbek giętych jednokrotnie i dwukrotnie pod kątem  $20^\circ$  (strefa I) na tle próbki anodowanej i nie odkształcanej
- Rys. 63. Rozkład  $\mu HV$  „wzdłuż promienia” dla próbek giętych jednokrotnie i dwukrotnie pod kątem  $20^\circ$  (strefa I) na tle próbki anodowanej i nie odkształcanej
- Rys. 64. Rozkład  $\mu HV$  „po obwodzie” dla próbki giętej pod kątem  $20^\circ$  w strefie (I) i (II) na tle próbki anodowanej i nie odkształcanej
- Rys. 65. Rozkład  $\mu HV$  „wzdłuż promienia” dla próbki giętej pod kątem  $20^\circ$  w strefie (I) i (II) na tle próbki anodowanej i nie odkształcanej
- Rys. 66. Potencjał korozyjny  $E_{kor}$  dla próbek ze stopu Ti6Al4V ELI: anodowanej i nie anodowanej, odkształconych i nie giętych podczas przechowywania w roztworze Ringera
- Rys. 67. Potencjał korozyjny  $E_{kor}$  dla próbek ze stopu Ti6Al4V ELI giętych pod kątem  $20^\circ$ : a) jednokrotnie i dwukrotnie, b) w strefie (I) i (II) na tle próbki nie odkształcanej, podczas przechowywania w roztworze Ringera
- Rys. 68. Potencjał korozyjny  $E_{kor}$  dla próbek ze stopu Ti6Al4V ELI nie anodowanych i anodowanych przechowywanych w roztworze Ringera
- Rys. 69. Potencjał korozyjny  $E_{kor}$  dla próbek ze stopu Ti6Al4V ELI po godzinie od zanurzenia w SBF
- Rys. 70. Potencjał korozyjny  $E_{kor}$  dla próbek nie odkształconych po różnych technologiach wykończenia powierzchni w czasie przechowywania w SBF
- Rys. 71. Potencjał korozyjny  $E_{kor}$  dla próbek giętych pod kątami  $10^\circ$ ,  $20^\circ$  i  $30^\circ$  (strefa I) na tle próbki nie odkształcanej w czasie przechowywania w SBF
- Rys. 72. Potencjał korozyjny  $E_{kor}$  dla próbek giętych jednokrotnie i dwukrotnie pod kątem  $20^\circ$  (strefa I) na tle próbki nie odkształcanej w czasie przechowywania w SBF
- Rys. 73. Potencjał korozyjny  $E_{kor}$  dla próbki giętej pod kątem  $20^\circ$  w strefie (I) i (II) na tle próbki nie odkształcanej w czasie przechowywania w SBF
- Rys. 74. Krzywe polaryzacyjne dla próbek nie odkształconych po różnych technologiach wykończenia powierzchni: a) po 1 dniu, b) po 37 dniach przechowywania w roztworze Ringera, przykłady
- Rys. 75. Krzywe polaryzacyjne dla próbek odkształconych pod różnymi kątami na tle próbki bez gięcia: a) po 1 dniu, b) po 37 dniach przechowywania w roztworze Ringera, przykłady
- Rys. 76. Krzywe polaryzacyjne dla próbek odkształconych jednokrotnie i dwukrotnie pod kątem  $20^\circ$  na tle próbki bez gięcia: a) po 1 dniu, b) po 37 dniach przechowywania w roztworze Ringera, przykłady
- Rys. 77. Anodowe krzywe polaryzacyjne dla próbek giętych pod kątem  $20^\circ$  w strefach oddziaływania max. naprężeń rozciągających (I) oraz ściskających (II) na tle próbki bez gięcia: po 1 dniu, b) po 37 dniach przechowywania w roztworze Ringera, przykłady
- Rys. 78. Krzywe polaryzacyjne dla próbek nie odkształconych po 37 dniach w roztworze Ringera, przykłady
- Rys. 79. Krzywe polaryzacyjne dla próbek odkształconych pod różnymi kątami na tle próbki bez gięcia po 37 dniach przechowywania w roztworze Ringera, przykłady
- Rys. 80. Krzywe polaryzacyjne dla próbek odkształconych jednokrotnie i dwukrotnie pod kątem  $20^\circ$  na tle próbki bez gięcia po 37 dniach przechowywania w roztworze Ringera, przykłady
- Rys. 81. Anodowe krzywe polaryzacyjne dla próbek giętych pod kątem  $20^\circ$  w strefach oddziaływania max. naprężeń rozciągających (I) oraz ściskających (II) na tle próbki bez gięcia po 37 dniach przechowywania w roztworze Ringera, przykłady
- Rys. 82. Krzywe polaryzacyjne dla próbek anodowanych i bez anodowania, odkształconych pod kątem  $20^\circ$  i bez gięcia: a) po 1 dniu, b) po 37 dniach przechowywania w roztworze Ringera, przykłady
- Rys. 83. Diagramy Bode'a  $-\theta=f(\log F)$  dla próbek nie odkształconych po: a) 1 dniu, b) 37 dniach przechowywania w roztworze Ringera, przykłady

- Rys. 84. Diagramy Bode'a  $-\theta=f(\log F)$  dla próbek nie odkształconych po: a) 1 dniu, b) 12 dniach przechowywania w SBF, przykłady
- Rys. 85. Diagramy Bode'a  $-\theta=f(\log F)$  dla próbek anodowanych, nie odkształconej oraz giętych pod kątami  $10^\circ$ ,  $20^\circ$  i  $30^\circ$  po: a) 1 dniu, b) 37 dniach przechowywania w roztworze Ringera, przykłady
- Rys. 86. Diagramy Bode'a  $-\theta=f(\log F)$  dla próbek anodowanych, nie odkształconej oraz giętych pod kątami  $10^\circ$ ,  $20^\circ$  i  $30^\circ$  po: a) 1 dniu, b) 12 dniach przechowywania w SBF, przykłady
- Rys. 87. Diagramy Bode'a  $\log |Z| = f(\log F)$  dla próbek anodowanych, nie odkształconej oraz giętych pod kątami  $10^\circ$ ,  $20^\circ$  i  $30^\circ$  po: a) 1 dniu, b) 37 dniach przechowywania w roztworze Ringera, przykłady
- Rys. 88. Wykresy Nyquista dla próbek anodowanych, nie odkształconej oraz giętych pod kątami  $10^\circ$ ,  $20^\circ$  i  $30^\circ$  po: a) 1 dniu, b) 37 dniach przechowywania w roztworze Ringera, przykłady
- Rys. 89. Diagramy Bode'a  $-\theta=f(\log F)$  dla próbek odkształconych jednokrotnie oraz dwukrotnie pod kątem  $20^\circ$  na tle próbki bez gięcia po: a) 1 dniu, b) 37 dniach przechowywania w roztworze Ringera, przykłady
- Rys. 90. Diagramy Bode'a  $-\theta=f(\log F)$  dla próbek odkształconych jednokrotnie i dwukrotnie pod kątem  $20^\circ$  na tle próbki bez gięcia po: a) 1 dniu, b) 12 dniach przechowywania w SBF, przykłady
- Rys. 91. Diagramy Bode'a  $-\theta=f(\log F)$  dla próbek giętych pod kątem  $20^\circ$  w strefach oddziaływania max. naprężeń rozciągających (I) oraz ściskających (II) na tle próbki bez gięcia po: 1 dniu, b) 37 dniach przechowywania w roztworze Ringera, przykłady
- Rys. 92. Diagramy Bode'a  $-\theta=f(\log F)$  dla próbek giętych pod kątem  $20^\circ$  w strefach oddziaływania max. naprężeń rozciągających (I) oraz ściskających (II) na tle próbki bez gięcia po 1 dniu, b) 12 dniach przechowywania w SBF, przykłady
- Rys. 93. Diagramy Bode'a  $-\theta=f(\log F)$  dla próbek anodowanych i bez anodowania, odkształconych pod kątem  $20^\circ$  i bez gięcia po: a) 1 dniu, b) 37 dniach przechowywania w roztworze Ringera, przykłady
- Rys. 94. Diagramy Bode'a  $\log |Z| = f(\log F)$  dla próbek anodowanych i bez anodowania, odkształconych pod kątem  $20^\circ$  i bez gięcia po: a) 1 dniu, b) 37 dniach przechowywania w roztworze Ringera, przykłady
- Rys. 95. Wykresy Nyquista dla próbek anodowanych i bez anodowania, odkształconych pod kątem  $20^\circ$  i bez gięcia po: a) 1 dniu, b) 37 dniach przechowywania w roztworze Ringera, przykłady
- Rys. 96. Diagramy Bode'a  $-\theta=f(\log F)$  otrzymane dla próbek anodowanych podczas przechowywania w SBF: a) nie odkształconej  $0^\circ$  oraz zgiętych o kąt b)  $10^\circ$ , c)  $20^\circ$  i d)  $30^\circ$ , przykłady
- Rys. 97. Analiza własności warstwy tlenkowej na stopie Ti6Al4V ELI: a) zastosowany model elektryczny, b) schemat podwójnej warstwy z sub-warstwą porowatą opisywaną oporem  $R_{pl}$  i pojemnością  $C_{pl}$  [80]
- Rys. 98. Parametry  $R_s$  otrzymane w czasie przechowywania w roztworze Ringera
- Rys. 99. Parametry  $C_{bl}$  otrzymane w czasie przechowywania w roztworze Ringera
- Rys. 100. Parametry  $C_{pl}$  otrzymane w czasie przechowywania w roztworze Ringera
- Rys. 101. Parametry  $R_{bl}$  otrzymane w czasie przechowywania w roztworze Ringera
- Rys. 102. Parametry  $R_{pl}$  otrzymane w czasie przechowywania w roztworze Ringera
- Rys. 103. Parametry  $R_s$  otrzymane w czasie przechowywania w SBF
- Rys. 104. Parametry  $C_{bl}$  otrzymane w czasie przechowywania w SBF
- Rys. 105. Parametry  $C_{pl}$  otrzymane w czasie przechowywania w SBF
- Rys. 106. Parametry  $R_{bl}$  otrzymane w czasie przechowywania w SBF
- Rys. 107. Parametry  $R_{pl}$  otrzymane w czasie przechowywania w SBF
- Rys. 108. Obrazy powierzchni próbek ze stopu Ti6Al4V ELI po zgięciu w strefie rozciąganej (I), przed zanurzeniem w SBF (kamera AVT-HORN)
- Rys. 109. Obrazy powierzchni próbek ze stopu Ti6Al4V ELI po zgięciu (kąt  $20^\circ$ ), jednokrotnym oraz dwukrotnym, w strefie poddanej rozciąganiu (I) oraz ściskaniu i zgniotowi (II) (kamera AVT-HORN)
- Rys. 110. Mikrofotografie SEM próbki zgiętej pod kątem  $20^\circ$  ( $100x$  i  $1000x$ ) po różnych czasach przechowywania w SBF
- Rys. 111. Mikrofotografie SEM próbek ze stopu Ti6Al4V ELI w strefie (I) po 12 dniach w SBF ( $100x$ )

- Rys. 112. Mikrofotografie SEM i analiza EDS dla próbki zgiętej pod kątem  $10^\circ$  po 12 dniach w SBF (1000x)
- Rys. 113. Obserwacje SEM próbek ze stopu Ti6Al4V ELI w strefie (I) po 37 dniach w SBF (100x)
- Rys. 114. Mikrofotografie SEM i analiza EDS dla próbek zgiętych pod kątem:  $20^\circ$  i  $20^\circ \times 2$  (1000x)
- Rys. 115. Mikrofotografie SEM i analiza EDS ze składnikami Ca-O-P w mikropęknięciu próbki przeginanej ( $20^\circ \times 2$ ) po 37 dniach w SBF (5500x)
- Rys. 116. Widmo wydzieleni na powierzchni stopu Ti6Al4V ELI po przechowywaniu w SBF
- Rys. 117. Przykładowe widma: a) apatyty naturalnego (węglanowego) i b) apatyty syntetycznego
- Rys. 118. Rentgenogram powierzchni stopu Ti6Al4V ELI po przechowywaniu w SBF z wydzieleniami hydroksyapatytu
- Rys. 119. Liczba komórek osiedlonych na badanych biomateriałach kalkulowana na podstawie wyników pomiarów MTT po 2 i 6 dniach
- Rys. 120. Aktywność ALP w medium inkubacyjnym z hodowli osteoblastów na badanych próbkach ze stopu Ti6Al4V ELI po 1, 2 i 6 dniach
- Rys. 121. Stany naprężeń i odkształceń wg von Misesa w pręcie ze stopu Ti6Al4V ELI odkształconym o kąt  $20^\circ$ : a) naprężenia zredukowane, b) odkształcenia plastyczne [98]
- Rys. 122. Zachowanie *in vitro* anodowych warstw wierzchnich: a) dla próbek  $0^\circ$  i  $10^\circ$ , dla próbek  $20^\circ$ ,  $30^\circ$  i  $20^\circ \times 2$  ( $\uparrow$ rośnie,  $\downarrow$ maleje,  $\leftrightarrow$  bez zmian,  $\rightarrow$  zmienia się na ...) [oprac. wł.]
- Rys. 123. Zachowanie warstw podczas zanurzenia i przechowywania w SBF: dla próbek  $0^\circ$  i  $10^\circ$ , b) dla próbek  $20^\circ$ ,  $30^\circ$  i  $20^\circ \times 2$  [oprac. wł.]
- Rys. 124. Wpływ gięcia na zachowanie *in vitro* anodowej warstwy wierzchniej stopu Ti6Al4V ELI [oprac. wł.]

- Tabela 1. Przykłady stopów tytanu [12]
- Tabela 2. Skład chemiczny wybranych stopów tytanu [27]
- Tabela 3. Własności fizyczne stopów tytanu o przeznaczeniu na wyroby medyczne [21]
- Tabela 4. Własności mechaniczne stopów tytanu o przeznaczeniu na wyroby medyczne [28]
- Tabela 5. Przegląd metod modyfikacji właściwości tlenków na implantach tytanowych [67]
- Tabela 6. Sposoby modyfikacji powierzchni implantów z tytanu i stopów tytanowych [1,4,69]
- Tabela 7. Struktura i wybrane właściwości  $TiO_2$  [21]
- Tabela 8. Grubość i zabarwienie warstwy anodowej formowanej w  $H_2SO_4$  [50]
- Tabela 9. Zestawienie warunków procesu utleniania i uzyskanych struktur warstw tlenkowych [21]
- Tabela 10. Skład chemiczny i pierwiastki uwalniane do tkanek po implantacji Ti6Al4V [83]
- Tabela 11. Stężenie pierwiastków stopowych w tkankach okalających wszczep ze stopu Ti6Al4V [1]
- Tabela 12. Zjawiska biologiczne związane z osteointegracją wszczepu [21]
- Tabela 13. Skład chemiczny (wg producenta) stopu Ti6Al4V ELI % (mas.)
- Tabela 14. Własności mechaniczne (wg producenta) stopu Ti6Al4V ELI
- Tabela 15. Wykaz użytej do badań aparatury
- Tabela 16. Wymiary próbek użytych w próbie rozciągania (pręt  $\phi 6$  mm)
- Tabela 17. Skład roztworu Ringera (wg producenta- Polfa Lublin)
- Tabela 18. Skład sztucznego płynu fizjologicznego na 1000 ml SBF zgodnie z [169]
- Tabela 19. Wyniki pomiarów wybranych parametrów mechanicznych w statycznej próbie rozciągania
- Tabela 20. Wybrane parametry chropowatości powierzchni próbek; dla próbek odkształconych mierzone w strefie (I) - działania maksymalnych naprężeń rozciągających
- Tabela 21. Mikrotwardość ( $\mu HV$ ) „po obwodzie” próbek ze stopu Ti6Al4V ELI po różnych technologiach wykończenia powierzchni oraz różnych poziomach odkształceń plastycznych
- Tabela 22. Mikrotwardość ( $\mu HV$ ) „wzdłuż promienia” próbek ze stopu Ti6Al4V ELI po różnych technologiach wykończenia powierzchni oraz różnych poziomach odkształceń plastycznych
- Tabela 23. Analiza statystyczna wyników  $\mu HV$  dla próbek po różnych technologiach wykończenia powierzchni

- Tabela 24. Potencjał korozyjny  $E_{kor}$  próbek ze stopu Ti6Al4V ELI po 1-godzinnym, 1-dniowym oraz 37-dniowym przechowywaniu w roztworze Ringera
- Tabela 25. Potencjał  $E_{kor}$  dla próbek ze stopu Ti6Al4V ELI: nie anodowanych i anodowanych, nie odkształconych i giętych pod kątem  $20^\circ$  przechowywanych w roztworze Ringera
- Tabela 26. Potencjał  $E_{kor}$  dla próbek ze stopu Ti6Al4V ELI przechowywanych w SBF
- Tabela 27. Wartości parametrów analizy EIS dla próbek przechowywanych w roztworze Ringera
- Tabela 28. Wartości parametrów analizy EIS dla próbek przechowywanych w SBF
- Tabela 29. Ilość komórek osiedlonych na badanych próbkach ze stopu Ti6Al4V ELI po 48 godzinach i 6 dniach wyliczona na podstawie wyników pomiarów testem MTT
- Tabela 30. Poziom aktywności zasadowej fosfatazy (ALP) w medium z hodowli osteoblastów na próbkach tytanowych
- Tabela 31. Charakterystyka mechaniczno-elektrochemiczna anodowej warstwy wierzchniej na próbkach ze stopu tytanu Ti6Al4V ELI po zgięciu
- Tabela 32. Charakterystyka elektrochemiczna anodowej warstwy wierzchniej na próbkach ze stopu tytanu Ti6Al4V ELI podczas przechowywania w elektrolicie

## Wykaz ważniejszych publikacji autora rozprawy

Kierzkowska A., Krasicka-Cydzik E., Behavior of Ti6Al4V implant alloy *in vitro* after plastic deformation by bending. Surface and Interface Analysis. Interscience.wiley, 2007; *w druku*.

Krasicka-Cydzik E., Kierzkowska A., Głazowska I., Effect of bending on anodized Ti6Al4V alloy. Behavior *in vitro*. International Journal of Microstructure and Materials Properties. www.inderscience.com/browse/index.php?journalCODE=ijmmp, 2007; *w druku*.

Kierzkowska A., Krasicka-Cydzik E., Bioaktywność *in vitro* zdeformowanej przez gięcie anodowej warstwy wierzchniej stopu Ti6AL4V ELI. Inżynieria Biomateriałów 58-60 (2006), 136-139.

Kierzkowska A., Malinowski M., Krasicka-Cydzik E., Effect of bending on anodized Ti6Al4V alloy - surface layers characteristics. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Vol. 18, 1-2 (2006), 139-142.

Krasicka-Cydzik E., Kierzkowska A., Głazowska I., Effect of bending on anodized Ti6Al4V alloy: II. Behavior *in vitro*. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Vol. 17, 1-2 (2006), 89-92.

Lechosław C., Cęcek I., Gunzburg R., Kierzkowska A., Szpalski M., Ocena biomechaniczna funkcji korekcyjno-stabilizującej polimerowo-poliestrowego stabilizatora międzywyrostkowego. Inżynieria Biomateriałów 58-60 (2006), 32-34.

Sterna J., Ciupik L., Chłopek J., Dobkiewicz A., Kierzkowska A., Pieniążek J., Ocena wielofunkcyjnego stabilizatora międzywyrostkowego typu "non fusion"; badania na zwierzętach – kozy. Inżynieria Biomateriałów 58-60 (2006), 28-31.

Ciupik L., Kierzkowska A., Jędrych Ł., Biomateriały stosowane na implanty DERO: historia, współczesność, przyszłość. Spondyloimplantologia zaawansowanego leczenia kręgosłupa systemem DERO / red. L. F. Ciupik, D. Zarzycki, Zielona Góra, 2005.

Kierzkowska A., Krasicka-Cydzik E., Jenek M., Charakterystyka warstwy wierzchniej stopu Ti6Al4V po odkształceniu przez gięcie. Inżynieria Biomateriałów 47-53 (2005), 146-148.

Kierzkowska A., Krasicka-Cydzik E., Zastosowanie pomiarów elektrochemicznych do oceny wpływu gięcia na właściwości warstwy anodowej implantowego stopu tytanu Ti6Al4V. Przegląd Mechaniczny 9 (2005), 215-217.

Krasicka-Cydzik E., Kierzkowska A., Głazowska I., Michalski M., Właściwości warstwy powierzchniowej tytanu po anodowaniu w roztworach kwasu fosforowego. Tytan i jego stopy : VIII Ogólnopolska Konferencja, Warszawa – Serock, 2005, 143-150.

## Literatura

1. Marciniak J., Biomateriały. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej Gliwice 2002 r.
2. Pod red. M. Naęczca, Biocybernetyka i inżynieria biomedyczna 2000, tom 4 Biomateriały. Akademicka Oficyna Wydawnicza Exit, Warszawa 2003.
3. Ciupik L., Kierzkowska A., Jędrych Ł., Biomateriały stosowane na implanty DERO: historia, współczesność, przyszłość. Spondyloimplantologia zaawansow. leczenia kręgosłupa systemem DERO. Z. Góra, 2005, 37-46.
4. Marciniak J., Biomateriały metaliczne. Biomateriały tom 4, Biocybernetyka i inżynieria biomedyczna 2000. Akademicka Oficyna Wydawnicza Exit, W-wa 2003.
5. Krasicka-Cydzik E., Mstowski J., Ciupik L.F., Materiały implantowe: stal a stopy tytanu. System DERO: rozwój technik operacyjnego leczenia kręgosłupa. Zielona Góra 1997.
6. Marciniak J., Perspektywy stosowania biomateriałów metalicznych w chirurgii rekonstrukcyjnej. Inżynieria Biomateriałów 1 (1997), 12-19.
7. Long M., Rack H. J., Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective. Biomaterials 19, 1998, 1621–1639.
8. Będziński R. Biomechanika inżynierska. Politechnika Wrocławska, 1997.
9. Turner C. H., Three Rules for Bone Adaptation to Mechanical Stimuli. Bone 5, vol.23 (1998), 399-407.
10. Albert K., Schledjewski R, Harbaugh M, Bleser S, Jamison R, Friedrich K., Characterization of wear in composite material orthopaedic implants, Part 2. The implant/bone interface. Biomedical Materials Eng. (1994), 199-211.
11. Kasemo B., Biological surface science. Surface Science 500 (2002), 656-677.
12. Dobrzański L.A., Podstawy nauki o materiałach i materiałoznawstwo. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Gliwice-Warszawa 2002.
13. Blicharski M., Wstęp do inżynierii materiałowej. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001.
14. Effah E.A.B., Bianco P.D., Ducheyne P., Crystal structure of the surface oxide layer on titanium and its changes arising from immersion. Journal of Biomed.Materials Research 29 (1995), 73-80.
15. Toshikazu Akahori, Mitsuo Ninomi, Kei-Ichi Fukunaga, An Investigation of the Effect of Fatigue Deformation on the Residual Mechanical Properties of Ti-6Al-4V ELI. Metallurgical and Materials Transaction, 2000, vol. 31A, 8, 1937-1948.
16. Krasicka-Cydzik E., Formowanie cienkich warstw anodowych na tytanie i jego implantowych stopach w środowisku kwasu fosforowego. Uniwersytet Zielonogórski, Zielona Góra 2003.
17. Rupp R., Ebraheim N.A., Savolaine E., Jackson W.T., Magnetic Resonance Imaging Evaluation of the Spine With Metal Implants – General safety and Superior Imaging With Titanium. Spine 18, 3 (1993), 379.

18. Scuderi G.J., Greenberg S. S, Cohen D.S., Latta L.L., Eismont F. J., A Biomechanical Evaluation of Magnetic Resonance Imaging-Compatible Wire in Cervical Spine Fixation. *Spine* 18, 14 (1993), 1991.
19. Ziaja W., Sieniawski J., Motyka M., Odkształcenie i pękanie stopu tytanu z utwardzoną warstwą wierzchnią, *Tytan i jego stopy*. Warszawa, 2005, 319-324.
20. Hoepfner D.W., Chandrasekaran, Fretting orthopaedic implants – a review. *Wear* 173 (1994), 189.
21. Wierzchoń T., Czarnowska E., Krupa D., Inżynieria powierzchni w wytwarzaniu biomateriałów tytanowych. Oficyna Wydawnicza PW, Warszawa 2004.
22. Fraker A.C., Ruff A.W., Sung P., A.C. Van Orden, Speck K.M., Surface preparation and corrosion behaviour of titanium alloys for surgical implants. *Titanium Alloys in Surgical Implants* (ed. Luckey H.A., Kubli Jr F.), ASTM STP 796 (1981) 206.
23. ISO 5832-2. Implants for surgery – Metallic material. Part 2. Unalloyed titanium. ASTM F67 – Standard Specification for Unalloyed Titanium for Surgical Implant Application.
24. ISO 5832-3, Implants for surgery – Wrought titanium-6 aluminium-4 vanadium alloy. ASTM F-136 – Specification for Titanium –6Al-4V ELI Alloy for Surgical Implant Applications.
25. ISO 5832-11, Implants for surgery – Wrought titanium-6 aluminium-7 niobium alloy. ASTM F-1295 – Specification for Titanium –6Al-7Nb ELI Alloy for Surgical Implant Applications.
26. ASTM F 86-84, Standard Practice for Surface Preparation and Marking of Metallic Surgical Implants BS 7254. Part 2, 1990, Specification for general requirements for materials and finish.
27. Okazaki Y., Rao S., Ito Y., Tateishi T., Corrosion resistance, mechanical properties, corrosion fatigue strength and cytocompatibility of new Ti alloys without Al and V. *Biomaterials* 19 (1998), 1197-1215.
28. Niinomi M., Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials science and Engineering A243* (1998), 231-236.
29. Michalik R., Łaskawiec J., Liberski P., Perspektywy i kierunki rozwoju zastosowania stopów tytanu w medycynie. *Tytan i jego stopy*, 2001.
30. Leinenbach Ch., Eifler D., Fatigue and cyclic deformation behaviour of surface-modified titanium alloys in simulated physiological media. *Biomaterials* 27 (2006), 1200-1208.
31. Koike M., Fuji H., The corrosion resistance of pure titanium in organic acids. *Biomaterials* 22 (2001), 2931.
32. TIMET Ltd, UK, Informator, 2000, [www.timet.com](http://www.timet.com).
33. Krasicka-Cydzik E., Effect of surface finishing on polarization-corrosion of Ti-6Al-4V alloy. *Proc. 10<sup>th</sup> Int. Conf., Univ. of Zilina, Slovak Rep.* (1998), 24-45.
34. Krasicka-Cydzik E., Wpływ obróbki powierzchniowej na odporność korozyjną wybranych stopów tytanu. *Mat. VII Międzynarodowej Konf., Polit. Ziel., KBM PAN Poznań*, 1998, 35.

35. Sitting C., Hahner G., Marti A., Textor M., Spencer N.D., Hauert R., The implant material, Ti6Al7Nb: surface microstructure, composition and properties. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 10 (1999), 191.
36. Ong J.L., Lucas L.C., Raikar G.N., Gregory J.C., Electrochemical corrosion analyses and characterization of surface-modified titanium. *Appl. Surf. Sci.*, 72 (1993), 7.
37. Marciniak J., Paszenda Z., Biotolerancja biomateriałów metalicznych. *Spondyloimplantologia zaawansowanego leczenia kręgosłupa systemem DERO*. Z. Góra, 2005, 133-142.
38. Geschwend N., Allergologische Probleme in der Orthopädie. *Orthop.* 1977; 6:193-196.
39. Elingsen J.E., A study on the mechanism of protein adsorption to TiO<sub>2</sub>. *Biomaterials* 12 (1991), 593-596.
40. Healy K.E., Ducheyne P., Passive dissolution kinetics of titanium in vitro. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 4 (1993), 117.
41. Wisbey E., Effect of surface treatment on the dissolution of titanium-based implant materials. *Biomaterials*, 12 (1991), 470.
42. Kula P., *Inżynieria warstwy wierzchniej*. Politechnika Łódzka, Łódź 2000.
43. Burakowski T., Wierzchoń T., *Inżynieria powierzchni*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1995.
44. Laber S., *Analiza współzależności pomiędzy stanem warstwy wierzchniej a właściwościami użytkowymi żeliwnych elementów maszyn obrabianych nagiataniem*. WSI, Zielona Góra 1985.
45. Jabłoński T., Serafin J., Kowalski M., *Analiza porównawcza endoprotezoplastyki cementowej i bezcementowej biodra w aspekcie obłuzowania aseptycznego*. Pod red. T. Karskiego, *Chirurgia Narządów Ruchu i ortopedia polska*, Tom LXI, Supl. 3A, Lublin 1996, 107.
46. Serafin J., Szulc W., Jabłoński T., Kowalski M., Purski K., Penconek W., *Wyniki realloplastyki biodra*. Pod red. T. Karskiego, *Chirurgia Narządów Ruchu i ortopedia polska*, Tom LXI, Supl. 3A, Lublin 1996, 89.
47. Hanawa T., Mamoru Ota, Calcium phosphate naturally formed on titanium in electrolyte solution. *Biomaterials* 12 (1991), 767.
48. De Sena L.A., Rocha N.C.C., Andrade M.C., Soares G.A., Bioactivity assessment of titanium sheets electrochemically coated with thick oxide film. *Surface and Coating Technology* 166 (2003), 254-258.
49. Jones F.H., Teeth and bones: applications of surface science to dental materials and related biomaterials. *Surface Science Reports* 42 (2001), 75-205.
50. Beaupre J.M., Color treated condition-indicating ultrasonic surgical device and method, US 2005/273126.
51. BS 7254 Part 3.1990, Recommendation for care and handling.



52. Oh Ik-H., Nomura N., Chiba A., Murayama Y., Masahashi N, Byong-Taek Lee, Hanada S., Mirostructures and bond strengths of plasma-sprayed hydroksyapatite coatings on porous titanium substrate. *Materials in Medicine* 16 (2005), 635-640.
53. Tong W., Chen J., Zhang X., Amorphization and recrystallization during plasma spraying of hydroxyapatite. *Biomaterials* 16 (1995), 829-832.
54. Krupa D., Błaszkiwicz J., Kozubowski J.A., Barcz A., Sobczak J.W., Biliński A., Lewandowska-Szumieł, Rajchel B., Effect of calcium-ion implantation on the corrosion resistance and biocompatibility of titanium. *Biomaterials* 22 (2001), 2139.
55. Naomi T., Kamiya A., Nagama K., Kameyana T., Implantation of hydroxyapatite granules into superplastic titanium alloy for biomaterials. *Materials Sci. and Engineering C*, 6 (1998), 281.
56. Piveteau L.-D., Girona M. I., Schlapbach L., Barboux P., Boilot J.-B, Gasser B., Thin films of calcium phosphate and titanium dioxide by a sol-gel route: a new method for coating medical implants. *Materials in Medicine*, 10 (1999), 161-167.
57. Haberko K., Bućko M., Haberko M., Mozgawa W., Pyda A., Zarębski J., Hydroksyapatyt naturalny-preparatyka, właściwości. *Inżynieria Biomateriałów* 30-33 (2004), 32-37.
58. Mitura S., Niedzielski S., Jachowicz D., Langer M., Marciniak J., Stanishevsky A., Tichisky E., Louda P., Couvrat P., Denis M., Lourdin P., Influence of carbon coatings origin on the properties important for biomedical application. *Diamond and Related Materials* 5 (1996), 1185.
59. Fan W.D., Jagannadham, Narayan J., Adhesion of Diamond film on Ti6Al4V alloys. *Surface and Coatings Technology* 91 (1997) 32.
60. Mitura S., Bąkowicz K., Nanokrystaliczny diament dla medycyny. *Inżynieria Materiałowa* 3, 2000, 120.
61. Goldberg J.R., Gilbert J.L., The electrochemical and mechanical behavior of passivated and TiN/AlN-coated CoCrMo and Ti6Al4V alloys. *Biomaterials* 25 (2004), 851-864.
62. Czarnowska E., Wierzchoń T., Maranda-Niedbała A., Properties of the surface layers on titanium alloy and their biocompatibility in vitro tests. *Journal of Materials Processing Technology* 92-93 (1999), 190-194.
63. Wilson A., Matthews J., Housden R., Turner B., Garside A., A comparison of the wear and fatigue properties of plasma-assisted physical vapour deposition TiN, CrN and duplex coatings on Ti-6Al-4V. *Surface and Coatings Technology* 62 (1994), 600.
64. Oettel H., Bertram T., Weihnacht V., Wiedemann R., Zitzewitz S.v, Mechanical behaviour of TiN coatings. *Surface and Coatings Technology* 97 (1997), 785-789.
65. Grant D. M., Lo W.J., Parker K. H., Parker T. L., Biocompatible and mechanical properties of low temperature deposited quaternary (Ti, Al, V) N coatings on Ti6Al4V titanium alloy substrates. *Materials in Medicine* 7 (1996), 576-584.

66. Johannsson C.B., Lausmaa J., Rostlund T., Thomsen P, Commercially pure titanium and Ti6Al4V implants with and without nitrogen-ion implantation: surface characterization and quantitative studies in rabbit cortical bone. *Journal of Materials Science* 4 (1993), 132-141.
67. Sul Young-Taeg, The significance of the surface properties of oxidized titanium to the bone response: special emphasis on potential biochemical bonding of oxidized titanium implant. *Biomaterials* 24 (2003), 3893-3907.
68. Yang Y., Ong J.L., Tian J., Deposition of highly adhesive ZrO<sub>2</sub> coating on Ti and CoCrMo implant materials using plasma spraying. *Biomaterials* 24 (2003), 619-627.
69. Streicher R.M., Weber H., Schon R., Smelitsch M., New surface modification for Ti-6Al-7Nb alloy: oxygen diffusion hardening (ODH). *Biomaterials* 12 (1991), 125-129.
70. Lai F.D., Surface modification of Ti6Al4V alloy by salt cyaniding and nitriding. *Surface and Coatings Technology* 58 (1993), 79.
71. Wierzchoń T., Fleszar A., Świdorska-Środa, J. Wyrzykowski, Właściwości warstw azotowanych wytwarzanych na stopach tytanu w warunkach wyładowania jarzeniowego. *Inżynieria Materiałowa* 3 (1997), 91.
72. Nan H., Yuanru C., Guangjun C., Chenggang L., Zhongguang, Guo Y., Huehe S., Xianghuai L., Zhihong Z., Research on the fatigue behaviour of titanium based biomaterials coated with titanium nitride film by ion-beam enhanced deposition. *Surface and Coatings Technology* 88, 1-3 (1997), 127-131.
73. Akgun O.V., Inal O.T., Laser surface modification of Ti6Al4V alloy. *Journal of Materials Science* 29 (1994), 1159.
74. Malakondaiah G., Nicolas T., The influence of laser glazing on fatigue crack growth in Ti24Al11Nb. *Metallurgical and Materials Science Trans A* 25A (1994), 183.
75. Buchanan R.A., Lee In-S., Williams J. M., Surface modification of biomaterials through noble metal ion implantation. *Journal of Biomedical Materials Research* 24 (1990), 309-318.
76. Baszkiewicz J., Kamiński M.: *Podstawy korozji materiałów*. Oficyna Wyd. Polit. Warszawskiej, W-wa 1997.
77. Wlangen G., *Podstawy korozji i ochrony metali*. W-wa, PWN 1985.
78. Wood D. J., *The Characterization of Particulate Debris Obtained from Failed Orthopedic Implants. A Research Report Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for Materials Engineering, 198B, San José State University* (1993).
79. Roine A., HSC Chemistry Software, Ver.2 03, Outkumpu Research Oy, Pori, Finland, 1994.
80. Lavos-Valereto I.C., Wolyneć S., Electrochemical impedance spectroscopy characterization of passive film formed on implant Ti-6Al-7Nb alloy in Hank's solution, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 15 (2004) 55-59.

81. González J.E.G., Mirza-Rosca J.C., Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications. *Journal Electroanalytical Chemistry* 471 (1999) 109-115.
82. Cigada A., Cabrini M., Pedefferri P., Increasing of the corrosion resistance of the Ti6Al4V alloy by high thickness anodic oxidation. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 3 (1992) 408-412.
83. Hanawa T., Metal ion release from metal implants. *Materials Science and Engineering C* 24 (2004) 745-752.
84. Lavos-Valereto I.C., König B., Rossa C., Marcantonio E., Zavaglia A.C., A study of histological responses from Ti-6Al-7Nb alloy dental implants with and without plasma-sprayed hydroxyapatite coating in dogs. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 12 (2001) 273-276.
85. Yang B., Uchida M., Kim H-M., Zhang X., Kokubo T., Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment. *Biomaterials* 25 (2004) 1003-1010.
86. [www.kobelco.co.jp/english/titan/fiks/details.pdf](http://www.kobelco.co.jp/english/titan/fiks/details.pdf)
87. Bala H., *Korozja materiałów-teoria i praktyka. Inżynieria materiałowa nr 5. Wydawnictwo WIPM i FS, Politechnika Częstochowska, 2002 r.*
88. Krasicka-Cydzik E., Sposób wytwarzania powłoki anodowej na wyrobach z tytanu i jego stopów, Uniwersytet Zielonogórski, Patent 185176, 2003; [www.uprp.pl](http://www.uprp.pl).
89. Krasicka-Cydzik E., Uniwersytet Zielonogórski, Zgłoszenie patentowe P 367557, 2004; [www.uprp.pl](http://www.uprp.pl).
90. Singh V.B., Hosseini S.M.A., Corrosion behaviour of Ti-6Al-4V i phosphoric acid. *Journal of Applied Electrochemistry* 24 (1994), 250-255.
91. Marciniak J., Nawrat G. i in., Sposób obróbki elektrochemicznej implantów z tytanu i jego stopów, Politechnika Śląska, zgłoszenie wynalazcze nr 353833, 2002; [www.uprp.pl](http://www.uprp.pl).
92. Ganesh, V.K., Ramakrishna K., Ggista D.N., Biomechanics of bone-fracture fixation by stiffness-graded plates in comparison with stainless-steel plates. *Biomed Eng Online*, 2005; 4:46.
93. Prospekt reklamowy, Spine endocorrector-fixator, Medbiotech, 1998 .
94. Prospekt reklamowy, Omega 21- Spine System, Biomet Merck Company 1998.
95. Prospekt reklamowy, Codman- Anterior Cervical Plate System, Johnson & Johnson, 1996.
96. Prospekt reklamowy. Orion – Anterior Cervical Plate System, Sofamor Danek 1995.
97. Krasicka-Cydzik E., Kierzkowska A., Wpływ efektu gięcia na zachowanie stopu tytanu Ti6Al4V w badaniach *in vitro*. *Inżynieria Biomateriałów* 37 (2004), 53-56.
98. Kierzkowska A., Malinowski M., Krasicka-Cydzik E., Effect of bending on anodized Ti6Al4V alloy – Surface layers characteristics. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 18 (2006), 139-142.
99. Eisenbarth E., Velten D., Breme J., Biomimetic implant coatings. *Biomol. Eng.*24 (2007), 27-32.

100. Kruszyński B., Surface integrity in grinding. Politechnika Łódzka, 2001.
101. Oczó K.E., Liubimov V., Struktura geometryczna powierzchni. Oficyna Wyd. Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2003.
102. Nowicki B., Chropowatość i falistość powierzchni. WNT, Warszawa 1991.
103. Przybyłowicz K., Podstawy teoretyczne metaloznawstwa. WNT, W-wa 1999.
104. Ciupik L., Krasicka-Cydzik E., Mstowski J., Zarzycki D., Metalowe implanty kręgosłupowe, techniczne aspekty biotolerancji. Praca zbiorowa pod red. D. Zarzyckiego i L. Ciupika: System DERO: rozwój technik operacyjnego leczenia kręgosłupa, cz.2, Zielona Góra 1997.
105. Erndt A., Podstawy chemii ogólnej i nieorganicznej. PWN, W-wa 1986.
106. Praca zbiorowa pod red. Krasickiej-Cydzik E., Materiały konstrukcyjne i ich własności użytkowe. WSI, Zielona Góra, 1995.
107. Dobrzański L., Metaloznawstwo z podstawami nauki o materiałach. WNT, Warszawa 1996.
108. Chang E., Lee T.M., Effect of surface chemistries and characteristics of Ti6Al4V on the Ca and P adsorption and ion dissolution in Hank's ethylene diamine tetra-acetic acid solution. *Biomaterials* 23 (2002), 2917-2925.
109. Marciniak J., Chrzanowski W., Żak J., Modyfikacja struktury warstwy powierzchniowej stopu Ti6Al4V ELI. *Inżynieria Biomateriałów*, 30-33 (2003), 56-58.
110. Popa M.V., Demetrescu I., Vasilescu E, Drob P., Lopez A.S., Mirza-Rosca S., Vasilescu C., Ionita D., Corrosion susceptibility of implant materials Ti-5Al-4V and Ti-6Al-4Fe in artificial extra-cellular fluids. *Electrochimica Acta* 49 (2004), 2113-2121.
111. Leinenbach Ch., Fleck C., Eifler D., The cyclic deformation behaviour and fatigue induced damage of the implant alloy TiAl6Nb7 in simulated physiological media, *Electrochimica Acta* 49 (2004), 4563-4576.
112. Peyre P., Scherpereel, Berthe L., Carboni C., Fabbro R., Béranger G., Lemaitre C., Surface modifications induced in 316L steel by laser peening and shot-peening. Influence on pitting corrosion resistance. *Materials Science and Engineering A* 280 (2000), 294-302.
113. Navai F., Electrochemical behaviour of a type 302 stainless steel in a stress field. *Journal of Materials Science* 35 (2000), 5921-5925.
114. Navai F., Debbouz O., AES study of passive films formed on a type 316 austenitic stainless-steels in a stress field. *Journal of Materials Science* 34 (1999), 1073-1079.
115. Vignal V., Valot C., Oltra R., Verneau M., Coudreuse L. Analogy between the effects of a mechanical and chemical perturbation on the conductivity of passive films. *Corrosion Science* 44 (2002), 1477-1496.
116. Encyklopedia Techniki, Metalurgia, Wydaw. Śląsk, Katowice 1985.
117. Flis J., Korozja naprężeniowa stali konstrukcyjnych w roztworach azotanów. Wodorowe i korozyjne niszczenie metali. PWN W-wa 1979.

- 118.El Alami H., Creus J., Feaugas X., Influence of the plastic strain on the hydrogen evolution reaction on polycrystalline nickel electrodes in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Electrochimica Acta* 51 (2006) 4716-27.
- 119.Ogawa T. Yokoyama K., Asaoka K., Sakai J., Hydrogen absorption behavior of beta titanium alloy in acid fluoride solutions. *Biomaterials* 25 (2004), 2419-2425.
- 120.Kaneko K., Yokoyama K., Moriyama K., Asaoka K., Sakai J., Nagumo M., Delayed fracture of beta titanium orthodontic wire in fluoride aqueous solutions. *Biomaterials* 24 (2003), 2113-2120.
- 121.Zieliński A., Niszczenie wodorowe metali nieżelaznych i ich stopów. Gdańsk 1999.
- 122.Barnoush A., Vehoff H., Electrochemical nanoindentation: A new approach to probe hydrogen/deformation interaction. *Scripta Materialia* 55 (2006), 195-198.
- 123.Kim J.-D., Pyun S.-I., Seo M., Effect of hydrogen on stress in anodic oxide film on titanium. *Electrochimica Acta* 48 (2003), 1123-1130.
- 124.Xie Y., Liu X, Huang A., Ding Ch., Chu P.K., Improvement of surface bioactivity on titanium by water and hydrogen plasma immersion ion implantation. *Biomaterials* 26 (2005), 6129-6135.
- 125.Grambole D., Wang T., Herrmann F., Eichhorn F., Hydrogen redistribution in titanium due to bending stress studied by micro ERDA. *Nuclear instrumentes and methods in physical Research section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 210 (2003), 526-530.
- 126.Hanawa T., Evaluation techniques of metallic biomaterials in vitro. *Science and Technology of Advanced Materials* 3 (2002), 289-295.
- 127.Hanawa T., Asami K., Asaoka K., Repassivation of titanium and surface oxide film regenerated in simulated bioliquid. *J. Biomed. Mater. Res.* 40 (1998), 530-538.
- 128.Beck T.R., Electrochemistry of freshly-generated titanium surfaces—II. Rapid fracture experiments. *Electrochimica Acta* 18 (1973), 815-827.
- 129.Gilbert J.L., Buckley C.A., Lautenschlager E.P., in: Brown S.A., Lemons J.E. (Eds.), *Medical Application of Titanium and Its Alloys: The Material and Biological Issues*, ASTM STP 1272, American Society for Testing and Materials, 1996.
- 130.Kahn M.A., Williams R.L., Williams D.F., Conjoint corrosion and wear in titanium alloys. *Biomaterials* 20 (1999), 765-772.
- 131.Contu F., Elsener B., Böhni H., A study of the potentials achieved during mechanical abrasion and the repassivation rate of titanium and Ti6Al4V in inorganic buffer solutions and bovine serum. *Electrochimica Acta* 50 (2004), 33-41.
- 132.Bruneel N., Helsen J.A., In vitro simulation of biocompatibility of Ti-Al-V. *Journal of Biomedical Materials Research* 22 (1988), 203-214.
- 133.Nicole R., Metaaschädigung bei Osteosynthesen. *Chir. Acta, Suppl.*1947; 3:1-20.
- 134.Marciniak J., Zagrożenia naturalnego środowiska elektromagnetycznego. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2000.

135. Grant D. M., Lo W.J., Parker K. H., Parker T. L., Biocompatible and mechanical properties of low temperature deposited quaternary (Ti, Al, V) N coatings on Ti6Al4V titanium alloy substrates. *Materials in Medicine* 7 (1996), 576-584.
136. Nowakowska J., Pancierz-Łoś M., Bereznowski Z., Wpływ rodzaju powierzchni wszczepów na proces osteointegracji. *Implantoprotetka VI* nr 1/2005, 13-18.
137. Ślósarczyk A., Biomateriały ceramiczne. *Biomateriały tom 4, Biocybernetyka i inżynieria biomedyczna 2000*, pod red. M. Nałęcz. Akademicka Oficyna Wydawnicza Exit, W-wa 2003.
138. Buser D i inni, Influence of surface characteristics on bone integration of titanium implants, a histomorphometric study in miniature pigs. *Journal of Biomedical Materials Research* 25, 7 (1991), 899-902.
139. Gottlander M., Johansson C., Albrektsson T., Short and long term animal studies with a plasma sprayed calcium phosphate-coated implant. *Clin. Oral Implants Res.*, 8, 5 (1997), 345-351.
140. Fan H.S., Lu W.W., Cheng J.C.Y. et al., Surface bone-like apatite characteristic and the osteoinduction of calcium phosphate ceramics.
141. Heally K.E., Ducheyne P., Hydration and preferential molecular adsorption on titanium in vitro. *Biomaterials* 13, 8 (1992), 279-290.
142. Ellingsen J.E., A study of the mechanism of protein adsorption to TiO<sub>2</sub>. *Biomaterials* 12, 6 (1991), 593-596.
143. Kakubo T., Kim H.-M., Kawashita M, Nakamura T., Bioactive metals: preparation and properties. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 15 (2004), 99-107.
144. Feng B., Chen J.Y., Qi S.K., He L., Zhao J.Z., Zhang X.D., Characterization of surface oxide films on titanium and bioactivity. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 13 (2002), 457-464.
145. Nakamura S., Nakamura M., Shinohara K., Handa K., Obata A., Sekiyama Y., Kabayashi T., Yamashita K., Apatite formability attributed to calcium phosphate concentration gradient induced by huge surface charges of hydroxyapatite ceramic electrets. 7<sup>th</sup> World Biomaterials Congress, Sydney, May 2004, 626.
146. Nakamura M., Sekijma Y., Kobayashi T., Nakamura S., Yamashita K., In vitro enhanced bioactivity transmitted through adsorbed proteins from electrical charges induced surfaces of polarized hydroxyapatite ceramics. 7<sup>th</sup> World Biomaterials Congress, Sydney, May 2004, 239.
147. Cao Y., Wang L.P., Zhang B., Yang B.C., Bao C.Y., Chen J.Y, Feng J.M. Zhang X.D., Structural dependence of apatite formation on titanium oxide film in simulated body fluid. 7<sup>th</sup> World Biomaterials Congress, Sydney, May 2004, 1100.
148. Barrere F., Snel M.M.E., van Blitterswijk C.A., de Groot K., Layrolle P., Nano-scale study of the nucleation and growth of calcium phosphate coating on titanium implants. *Biomaterials* 25 (2004), 2901-2910.

- 149.Sul Y.T., Johansson C.B., Jeong Y., et. Al., Oxide implants and their influence on the bone response. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 12 (2001), 1025.
- 150.Byon E., Sul Y.T., Jeong Y., Albrektsson T., Pore characteristics and oxide thickness of the surface oxides of the titanium implants electrochemically formed in a mixed electrolyte. 7<sup>th</sup> World Biomaterials Congress, Sydney, May 2004, 785.
- 151.Praca doktorska; Jun Chen, Osteoblasts Response to Anodized Commercially Pure Titanium in vitro, promotor prof. Dr J. Geis-Gerstorfer, Chiny 2005.
- 152.Hakało J., Ciupik L., Łabędzka A., Zarzycki D., Biomechaniczna charakterystyka zrostu kostnego przy użyciu stabilizatora. *Acta of Bioengineering and Biomechanics* vol. 3, Suppl. 1 (2001) 97-103.
- 153.Lopes M.A. Knowles J.C., Kuru L. et all, Flow cytometry for assessing biocompatibility. *J.Biomed. Mater.Res.* 41 (1998), 649.
- 154.Gristina A.G., Implant failure and the immuno-incomponent fibro-inflammatory zone. *Clinical Orthop. Related Research* 298 (2004),106.
- 155.Bordji K., Jouzeau J.Y., Mainard D. et all, Cytocompatibility of Ti6Al4V and Ti-5Al-2.5Fe alloys according to three surface treatments using human fibroblasts and osteoblasts. *Biomaterials* 17 (1996), 929.
- 156.Hunter A., Archer C.W., Walker P.S., Blunn G.W., Attachment and proliferation of osteoblasts and fibroblasts on biomaterials for orthopaedic use. *Biomaterials* 16 (1995), 287.
- 157.Richards R.G., Owen G.R.H, Rahn B.A., Gwynn I., A quantitative method of measuring cell-substrate adhesion areas. *Cell Materials* 7 (1997), 15.
- 158.Boyan B.D., Hummert T.W., Kieswetter K. et all, Effect of titanium surface on chondrocytes and osteoblasts in vitro. *Scan. Electron Microsc. (Cell and Materials)* 5 (1995), 323.
- 159.Boyan B.D., Sylvia V.L. Liu Y., Sagun R. et all, Surface roughness mediates its effect on osteoblasts via protein kinase A and phospholipase A2. *Biomaterials* 20 (1999), 2305.
- 160.Keller J.C, Stanford C.M., Wightman J.P. et all, Characterization of titanium implant surface III. *Journal of Biomedical Materials Research* 28 (1994), 939.
- 161.Martin J.Y., Schwartz, Z., Hummert T.W. et all, Effect of titanium surface roughness on proliferation, differentiation, and protein synthesis of human osteoblasts-like cells. *Journal of Biomedical Materials Research* 29 (1995) 389.
- 162.Chehroudi B., McDonnel D., Brunette D.M., The effect of micromachined surface on formation of bonelike tissue on subcutaneous implants as assessed by radiography and computer image processing. *Journal Biomedical of Materials Science* 34 (1997), 279.
- 163.Chroudi B., Ratkay J., Brunette D.M., The role of implant surface geometry on mineralization in vivo and in vitro, a transmission and scanning electron microscopic study. *Cells Materials* 2 (1991), 89.
- 164.Riehle M., Ferris D., Hamilton D., Curtis A., Cell behavior in tubes. *Exp. Biol. Online* 3 (1998)2.

165. Walicki E., Ratajczak M., Ratajczak P., Michalski D., Wytrzymałość materiałów: I. Wprowadzenie teoretyczne do laboratorium, Oficyna Wyd. UZ, Zielona Góra 2003.
166. Jakubiec W., Malinowski J., Metrologia wielkości geometrycznych, WNT, Warszawa 2004.
167. Katarzyński S., Kocańda S., Zakrzewski M.: Badania własności mechanicznych stali, WNT, Warszawa 1976.
168. Błazewski S., Mikoszewski J., Pomiary twardości metali. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, W-wa 1981.
169. Kokubo T., Takadama H., How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials* 27 (2006), 2907-2915.
170. Szydłowski H., Pracownia fizyczna. PWN, Warszawa 1999.
171. Walkowiak J., Modyfikacja termiczna półwyrobów z polipropylenu a stabilność wymiarowa wyrobów formowanych w stanie stałym. Praca doktorska, promotor: dr hab. inż. J. Maćkiewicz, prof. UZ, Uniwersytet Zielonogórski, Zielona Góra 2001.
172. Di Quatro F., Piazza S., Sunseri C., *Electrochim. Acta*, 35 (1990), 99.
173. Venugopalan R., Weimer J.J., George M.A., Lucas L.C., The effect of nitrogen diffusion hardening on the surface chemistry and scratch resistance of Ti6Al4V alloy. *Biomaterials* 21 (2000), 1669.