



Utlenianie anodowe biostopu Ti6Al4V w aspekcie jego zastosowań w implantacji

Anodic oxidation of Ti6Al4V bioalloy in the aspect of its applications in implantation

Magda Chorzelska, Magdalena Jażdżewska

Katedra Inżynierii Materiałowej i Spajania, Wydział Mechaniczny, Politechnika Gdańska
ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, tel. +48 (58) 347 17 96, e-mail: magchorz@student.pd.edu.pl

Wprowadzenie

Stopy tytanu są często stosowane do wytwarzania implantów długotrwałych, czyli takich, które mogą przebywać w organizmie 20 lat lub dłużej [1]. Charakteryzują się dobrą wytrzymałością na rozciąganie, biokompatybilnością, wysoką odpornością na różne rodzaje korozji (co jest bardzo istotne w agresywnym środowisku, jakim są płyny ustrojowe) oraz względnie niskim modułem Younga. Swoją dobrą odporność na korozję tytan zawdzięcza warstwie tlenków, która wytwarza się na jego powierzchni i oddziela metal od otoczenia [2]. Moduł Younga, czyli moduł sprężystości, powinien być jak najbardziej zbliżony do modułu kości, w którą dany implant jest wszczepiany – zbyt duża różnica między modułami powoduje, iż implant przenosi większe obciążenia, a kość wokół niego ulega resorpcji [3].

Jednym z częściej używanych stopów tytanu jest stop z aluminium i wanadem Ti6Al4V. Odznacza się on dobrymi właściwościami, które przedstawiono w tabeli 1.

Pomimo odpowiednich właściwości stopu zaleca się zaprzestanie jego użytkowania ze względu na zawartość wanadu. Wanad jest niezbędnym pierwiastkiem śladowym w organizmie,

Tabela 1 Porównanie właściwości stopu tytanu Ti6Al4V i czystego tytanu

Rodzaj stopu	Moduł Younga [GPa]	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Wydłużenie procentowe [%]	Gęstość [g/cm ³]
99·Ti	97	240-550	15	4,5
Ti6Al4V	117	869-896	>12	4,4

Źródło: [2].

jednakże w zbyt wysokiej ilości ma on działanie toksyczne [4]. Długotrwały kontakt organizmu z wanadem może nawet prowadzić do poważnych problemów zdrowotnych, jak np. neuropatii obwodowej lub osteomalacji. Badania *in vivo* wykazały, że zawartość V w tkankach okalających implant oraz we krwi wzrasta z czasem przebywania implantu w organizmie [5, 6].

Mimo to stop Ti6Al4V jest wciąż często stosowany w implantologii ze względu na swoje właściwości oraz względnie niski koszt.

Inną istotną cechą wpływającą na jakość implantu jest osteointegracja, czyli tworzenie stałego połączenia między

318

Streszczenie

Stop tytanu z aluminium i wanadem jest jednym z najczęściej używanych stopów tytanu w implantologii. Ti6Al4V charakteryzuje się dobrymi właściwościami i jest względnie tani. Na stopie wytworzono warstwy metodą anodowania, przy zastosowaniu trzech różnych elektrolitów i różnych parametrów procesu. Na wszystkich próbkach otrzymano nanorurki.

Słowa kluczowe: Ti6Al4V, anodowanie, implanty

Abstract

Titanium alloy with aluminum and vanadium is one of the most commonly used titanium alloy in implantology. Ti6Al4V has good properties and is relatively cheap. Oxide layers on the alloy were made by anodising process using three different electrolytes and different process parameters. Nanotubes were obtained on all samples.

Key words: Ti6Al4V, anodic oxidation, implants

otrzymano / received:

11.07.2018

poprawiono / corrected:

14.08.2018

zaakceptowano / accepted:

21.08.2018



implantem a kością i tkankami miękkimi. Na szybkość powstawania i trwałość tego połączenia oddziałuje wiele czynników, m.in. struktura powierzchni (większa chropowatość zwiększa adhezję osteoblastów) i jej skład chemiczny – warstwa tlenkowa korzystnie wpływa na interakcje implantu z tkanką [7].

Cel pracy

Celem pracy było wytworzenie warstwy tlenkowej na powierzchni stopu Ti6Al4V, która mogłaby odizolować wanad od otaczających tkanek, a równocześnie ułatwić osteointegrację.

Materiał i metodyka

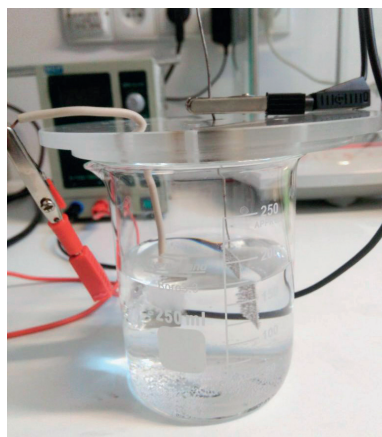
Do badań zastosowano próbki wykonane ze stopu Ti6Al4V o wymiarach 8 mm x 8 mm x 10 mm. Wszystkie próbki przed wykonaniem powłoki tlenkowej zostały zeszlifowane papierami ściernymi o gradacjach od 220 do 2400. Skład chemiczny stopu tytanu Ti6Al4V przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2 Skład chemiczny stopu tytanu Ti6Al4V

Stop	Zawartość pierwiastków [%]							
	Al	V	Fe	N	C	N	H	Ti
Ti6Al4V	5,5	3,5-4,5	<0,30	<0,20	<0,08	<0,05	<0,0015	reszta

Źródło: [8].

Warstwę tlenkową wytworzono za pomocą elektrochemicznej metody – anodowania. Próbkę – anodę [+] umieszczono w roztworze elektrolitu wraz z platynową katodą i podłączono napięcie. Stanowisko przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1 Stanowisko do przeprowadzania anodowania
Źródło: Materiał własny.

Zastosowano trzy elektrolity o różnym składzie i zastosowano odmienne parametry procesu anodowania. Parametry badań przedstawiono w tabeli 3. Próbkę nr 3 została przygotowana dwuetapowo: po pierwszym anodowaniu umieszczono ją w myjce ultradźwiękowej w izopropanolu na 15 minut, a następnie ponownie poddano ją anodowaniu [9].

Badania

Morfologię wytworzonych próbek zbadano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) JEOL SM-7600F, a do analizy składu chemicznego posłużył dodatkowy mikroanalizator EDS.

Tabela 3 Parametry przygotowanych próbek

Nr próbki	Przygotowanie	Skład elektrolitu	Napięcie [V]	Czas [min]
1	- izopropanol – płukanie w myjce ultradźwiękowej przez 10 min - woda destylowana – płukanie w myjce ultradźwiękowej przez 3 min - metanol – płukanie w myjce ultradźwiękowej przez 10 min	- 20 ml H ₃ PO ₄ (st. 85%) - 1,5 ml HF (st. 40%) - 150 ml wody destylowanej	20	30
2	- izopropanol – płukanie przez 10 min - HNO ₃ – płukanie przez 10 min	- 10 ml H ₃ PO ₄ (st. 85%) - 1,2 ml HF (st. 40%) - 150 ml wody destylowanej	20	20
3	- etanol – płukanie w myjce ultradźwiękowej przez 10 min - woda destylowana – płukanie w myjce ultradźwiękowej przez 5 min	- 0,75 ml HF (st. 40%) - 3 ml wody destylowanej - 100 ml C ₂ H ₆ O ₂	60	60 30

Źródło: Opracowanie własne.

Wyniki i ich omówienie

Na rysunkach 2-4 przedstawiono zdjęcia wykonane na SEM. Można zauważyć, że na wszystkich próbkach powstały nanorurki.

Na powierzchniach próbek 1 i 2 nanorurki są rozłożone równomiernie na całym obszarze. Wszystkie nanorurki mają podobną średnicę (ok. 100 nm) i kształt. Na obu warstwach występują drobne nieciągłości o różnych rozmiarach i kształtach, na których nie zaobserwowano wytworzenia się nanorurek, jednakże w porównaniu z całą powierzchnią ubytki te nie są duże.

Próbka 3 charakteryzuje się odmienną morfologią. Jak w przypadku poprzednich próbek, na całej powierzchni powstały nanorurki, ale nie są one uporządkowane. Mimo chaotycznego ułożenia, nanorurki pokrywają całą powierzchnię próbki – miejsca, które nie zostały pokryte przy pierwszym etapie anodowania, zostały osadzone przy drugim. Taka morfologia warstwy została spowodowana przez czyszczenie w myjce ultradźwiękowej pomiędzy etapami.

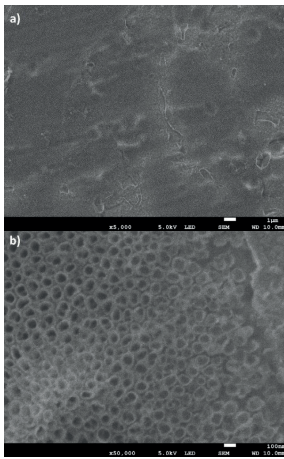
Na rysunkach 5-7 przedstawiono otrzymane widma EDS, a w tabeli 4 procentową zawartość wanadu na powierzchni każdej z próbek.

Tabela 4 Zawartość wanadu na powierzchniach próbek

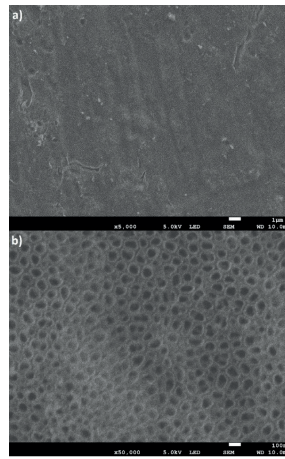
Nr próbki	Ilość wanadu [%]
1	2,13
2	2,05
3	2,14

Źródło: Opracowanie własne.

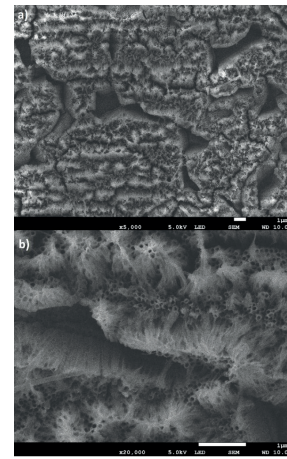
Ilość wanadu na powierzchniach wszystkich próbek jest bardzo do siebie zbliżona i obniżona prawie dwukrotnie w stosunku do stopu Ti6Al4V bez powłoki tlenkowej.



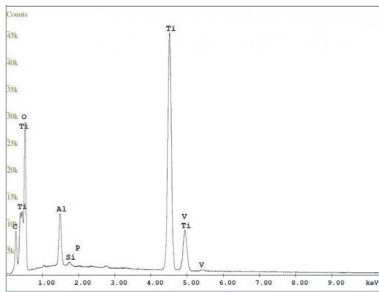
Rys. 2 Mikrostruktura próbki 1 pow. a) 5000x, b) 50 000x
Źródło: Opracowanie własne.



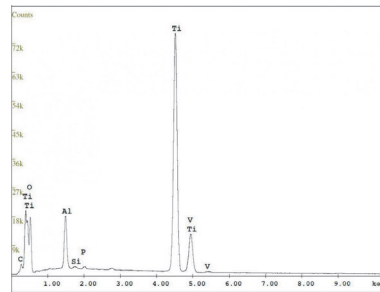
Rys. 3 Mikrostruktura próbki 2 pow. a) 5000x, b) 50 000x
Źródło: Opracowanie własne.



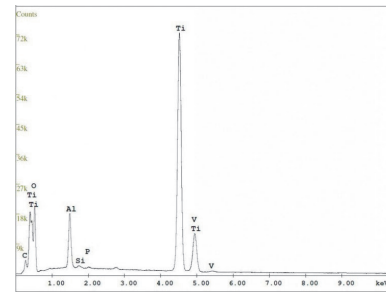
Rys. 4 Mikrostruktura próbki 3 pow. a) 5000x, b) 20 000x
Źródło: Opracowanie własne.



Rys. 5 Widmo EDS dla próbki 1 przy powiększeniu 200x
Źródło: Opracowanie własne.



Rys. 6 Widmo EDS dla próbki 2 przy powiększeniu 200x
Źródło: Opracowanie własne.



Rys. 7 Widmo EDS dla próbki 3 przy powiększeniu 200x
Źródło: Opracowanie własne.

Podsumowanie

Wstępne badania wykazały, że możliwe jest zmniejszenie ilości wanadu, który ma kontakt z tkankami, za pomocą wytworzenia warstwy tlenkowej. Dla różnych rodzajów elektrolitów spadek zawartości V był podobny – na wszystkich próbkach wynosił ok. 2%, czyli prawie dwukrotnie mniej niż na stopie Ti6Al4V bez powłoki. Powłoka z nanorurek, która powstała na wszystkich powierzchniach, ma bardzo korzystny wpływ na osteointegrację. Rozwinięcie powierzchni implantu poprawia jego stabilność i ułatwia osteoblastom adhezję, co znacznie zmniejsza ryzyko odrzucenia wszczepu. Najbardziej równomierne warstwy nanorurek powstały na próbkach nr 1 i 2, które uzyskano w elektrolitach złożonych z wody destylowanej, kwasu fosforowego i fluorowodoru. ^B

Podziękowanie

Autorzy wyrażają podziękowania mgr. inż. Gabrielowi Strugale oraz dr. inż. Grzegorzowi Gajowcowi z Wydziału Mechanicznego Politechniki Gdańskiej za pomoc w wykonaniu badań.

Literatura

1. B. Świczko-Żurek, A. Zieliński, A. Ossowska, S. Sobieszczyk: *Biomateriały*, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, 2009.
2. J.E. Lemons, F. Misch-Dietsh, M.S. McCracken: *Biomaterials for Dental Implants*, Dent. Implant Prosthetics, Elsevier, 2015, 66-94.
3. N. Stoppie, H. Van Oosterwyck, J. Jansen, J. Wolke, M. Wevers, I. Naert: *The influence of Young's modulus of loaded implants on bone remodeling: An experimental and numerical study in the goat knee*, J. Biomed. Mater. Res. Part A., 90A, 2009, 792-803.
4. J. Urban, J. Antonowicz-Juchniewicz, R. Andrzejak: *Wanad – zagrożenia i nadzieje*, Med. Pr., 52(2), 2001, 125-133.
5. Y. Okazaki, E. Gotoh, T. Manabe, K. Kobayashi: *Comparison of metal concentrations in rat tibia tissues with various metallic implants*, Biomaterials, 25, 2004, 5913-5920.
6. C.C. Gomes, L.M. Moreira, V.J.S. V Santos, A.S. Ramos, J.P. Lyon, C.P. Soares, F. V Santos: *Assessment of the genetic risks of a metallic alloy used in medical implants*, Genet. Mol. Biol. 34, 2011, 116-121.
7. S. Daane: *Alloplastic Implantation*, Plast. Surg. Secrets Plus, 2010, 28-32.
8. Norma PN-EN ISO 5832-3:2017-02, Implanty dla chirurgii-Materiały metalowe-Część 3: Stop tytanu 6-aluminium 4-wanad do przeróbki plastycznej, n.d.
9. S.A. Alves, S.B. Patel, C. Sukotjo, M.T. Mathew, P.N. Filho, J.P. Celis, L.A. Rocha, T. Shokuhfar: *Synthesis of calcium-phosphorus doped TiO₂nanotubes by anodization and reverse polarization: A promising strategy for an efficient biofunctional implant surface*, Appl. Surf. Sci., 399, 2017, 682-701.