

Roksana KURPANIK¹, Patrycja ROGOWSKA¹, Sara SARRAJ¹, Witold WALKE²

¹Studenckie Koło Naukowe „Synergia”, Katedra Biomateriałów i Wyrobów Medycznych, Wydział Inżynierii Biomedycznej, Politechnika Śląska, Zabrze

²Katedra Biomateriałów i Wyrobów Medycznych, Wydział Inżynierii Biomedycznej, Politechnika Śląska, Zabrze

WPLYW PRZYGOTOWANIA POWIERZCHNI ORAZ PARAMETRÓW PROCESU UTLENIANIA ANODOWEGO NA ZWILŻALNOŚĆ I ODPORNOŚĆ KOROZYJNĄ TYTANU CP-TI GRADE 2

Streszczenie: Reakcje zachodzące na granicy implant-tkanka kostna determinują sukces procesu implantacji. Są one ściśle związane z cechami powierzchni biomateriału. Badania wskazują, że implanty stosowane w ortopedii i traumatologii powinny się wyróżniać właściwościami osteokonduktywnymi. Według doniesień literaturowych ma na to wpływ odpowiednia chropowatość i zwilżalność powierzchni. Stąd też celem pracy było określenie zależności pomiędzy chropowatością i zwilżalnością powierzchni wytworzonych warstw oraz wartością napięcia prądu (40 – 85V) w procesie ich kształtowania.

Słowa kluczowe: cpTi, obróbka wibracyjno-ścierna, polerowanie elektrochemiczne, utlenianie anodowe, zwilżalność powierzchni, odporność na korozję wżerową

1. WSTĘP

Aktualnym problemem związanym ze schorzeniami układu mięśniowo szkieletowego jest wzrost liczby zaburzeń zrostu kostnego, głównie w postaci stawu rzekomego i zrostu opóźnionego. Anatomiczne ustawienie odłamów kostnych jest warunkiem koniecznym, ale niewystarczającym do uzyskania prawidłowego zrostu kostnego. Dane wskazują, że źródłem zaburzeń prawidłowego zrostu kostnego jest często źle dobrany biomateriał wykorzystany na elementy stabilizatora, nieodpowiednia jakość powierzchni oraz błędy lekarza.

Tytan jako materiał do zastosowań biomedycznych został zastosowany już w latach 40 minionego wieku [1]. Ze względu na swoją wysoką odporność na korozję oraz biotolerancję w środowisku tkankowym jest powszechnie wybieranym materiałem na implanty oraz instrumentarium chirurgiczne. Zastosowanie tego materiału na stabilizatory kostne umożliwia wykonanie zespolenia charakteryzującego się kontrolowanym odkształceniem w zakresie sprężystym. Jednakże złożony kształt elementów stabilizatora stwarza problemy w trakcie jego implantacji. Oznaczanie elementów stabilizatorów wykorzystywanych w chirurgii kostnej poprzez proces utleniania anodowego przy różnych wartościach napięcia jest częstym zabiegiem ułatwiającym pracę chirurga podczas operacji. Warstwy wierzchnie otrzymane tą metodą nie pozostają bez znaczenia podczas reakcji zachodzących na granicy faz biomateriał - środowisko tkankowe. Metodą utleniania anodowego uzyskuje się warstwy tlenkowe o grubości od kilkunastu do kilkuset nanometrów charakteryzujące się specyficznymi

właściami optycznymi, zróżnicowaną strukturą (amorficzną, krystaliczną), morfologią oraz odpornością korozyjną w roztworze symulującym płyn ustrojowy człowieka. W wyniku interferencji promieni odbitych powstaje efekt kolorystyczny, natomiast barwa powstałej powłoki zależy od grubości warstwy tlenkowej. Skalę barw warstw tlenkowych w zależności od grubości opisał Velten i inni [2]. Struktura warstw tlenkowych wytworzonych w procesie utleniania zależy przede wszystkim od zastosowanego napięcia i wraz z jego wzrostem zmienia się z amorficznej w krystaliczną. Wiele autorów wskazuje, że odporność korozyjna warstw tlenkowych zależy przede wszystkim od grubości i morfologii, natomiast chropowatość czy porowatość powierzchni wpływają na jakość połączenia implantu z tkanką [3],[4]. Stwierdzono także, że czynnik sterylizujący (np. para wodna pod ciśnieniem) ma wpływ na zmianę kąta zwilżania oraz zmniejszenie proliferacji komórek (kościotwórczych linii SAOS-2) co potwierdziła między innymi w swoich badaniach Bociąga [5]. Inni badacze wskazują, że implanty stosowane w ortopedii i traumatologii powinny się wyróżniać właściwościami osteokonduktywnymi. Według doniesień literaturowych ma na to wpływ odpowiednia chropowatość i zwilżalność powierzchni [3]. Stąd też celem pracy było określenie zależności pomiędzy uzyskaną chropowatością i zwilżalnością powierzchni warstw wierzchnich otrzymanych w wyniku wstępnej obróbki powierzchniowej poprzedzającej proces utleniania anodowego i sterylizacji parowej, obejmującą obróbkę strumieniowo-ścierną i polerowanie elektrochemiczne. Utlenianie anodowe implantów tytanowych zapewniające uzyskanie warstwy o dobrych właściwościach osteokonduktywnych przeprowadza się przy niskich wartościach napięcia prądu (40-100V). Uzyskana w ten sposób struktura powstałej warstwy tlenkowej oraz grubość jest różna i może mieć wpływ na zmianę odporności korozyjnej. Dlatego też w ramach pracy zostały przeprowadzone również badania potencjodynamiczne, na podstawie których określono właściwości ochronne powstałych warstw wierzchnich w środowisku symulującym płyn fizjologiczny człowieka – roztworze Ringera w temperaturze $T=37^{\circ}\text{C}$.

2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Do badań wytypowano krążki z tytanu cpTi (Grade2), o średnicy $d = 13,0$ mm i grubości $g = 2,5$ mm. Skład chemiczny oraz właściwości mechaniczne były zgodne z zaleceniami normy ISO 5832-2:2018 [6]. Próbki ($n=36$) podzielono na 3 grupy badawcze. Pierwszą stanowiły próbki poddane procesowi polerowania elektrochemicznego (roztwór E-395 firmy POLIGRAT, $\text{pH} = 2,1-2,6$, temperatura elektrolitu $25-35^{\circ}\text{C}$, czas polerowania 7 min, napięcie 6–8 V, gęstość prądu $10-30\text{A}/\text{dm}^2$). Drugą i trzecią grupę próbki poddane mechanicznej obróbce strumieniowo-ściernej z wykorzystaniem piaskarki Dentalfarm Micra 2 firmy Marrodent odpowiednio z wykorzystaniem dyszy $\varnothing 0,5$ mm ($50\ \mu\text{m}$ – piasek korundowy firmy Ardsand) oraz dyszy $\varnothing 3,0$ mm, ($350\ \mu\text{m}$ – piasek korundowy firmy Ardsand). Następnie wszystkie grupy poddano procesowi utleniania anodowego (elektrolit Titan Color firmy POLIGRAT, $\text{pH} = 0,5-0,6$, temperatura elektrolitu $20\pm 2^{\circ}\text{C}$, czas utleniania 3 min, gęstość prądu do $1\text{A}/\text{dm}^2$ przy zróżnicowanych wartościach napięcia prądu, które wynosiły 40–85 V z gradacją 15 V. W ostatnim etapie przygotowania próbki poddano procesowi sterylizacji medycznej parą wodną pod ciśnieniem w autoklawie nastołowym HMT FA/-MA/-MB firmy HMC-EUROPE (parametry procesu: $T=135^{\circ}\text{C}$, $t=7\text{min}$, $p = 0,21\text{MPa}$).

2.1. Pomiary chropowatości powierzchni

Pomiary chropowatości przygotowanych powierzchni przeprowadzono z wykorzystaniem metody stykowej zgodnie z normą PN-ISO 4288:2011 [7]. W tym celu wykorzystano profilometr Sutronic 3+ firmy Taylor/Hobson. Wyznaczoną wartością był

parametr chropowatości powierzchni określający średnie arytmetyczne odchylenie profilu od linii średniej – R_a , μm . Dokładność pomiarowa wynosiła $\pm 0,02 \mu\text{m}$. Długość odcinka pomiarowego $L_c = 0,8 \text{ mm}$. Wykonano po 5 pomiarów dla każdej próbki, a następnie obliczono średnią arytmetyczną.

2.2. Pomiary kąta zwilżania

W celu określenia zwilżalności powierzchni próbek przeprowadzono pomiar kąta zwilżania z zastosowaniem metody siedzącej kropli. Badanie przeprowadzono z wykorzystaniem goniometru SURFTENS UNIVERSAL firmy OEG, zgodnie z zaleceniami normy EN 828:2013 [8]. System pomiarowy składał się z komputera z oprogramowaniem SurfTens 4.5 do analizy zarejestrowanego obrazu kropli, goniometru oraz strzykawki wypełnionej płynem wzorcowym o określonym napięciu powierzchniowym. Pomiary wykonywano z wykorzystaniem wody destylowanej firmy Pol-Aura Odczynniki Chemiczne. Na powierzchnię każdej z badanych próbek upuszczono 5 kropli płynu wzorcowego, każda o objętości 1 μl . Czas trwania jednego pomiaru wynosił 60 s z częstotliwością próbkowania 1 Hz.

2.3. Badania odporności na korozję

W ramach badań potencjodynamicznych przeprowadzono badanie odporności na korozję wżerową zgodnie z zaleceniami normy PN-EN ISO 10993-15 [9]. Stanowisko do badań odporności na korozję zbudowane było z potencjostatu VoltaLab PGP201 firmy Radiometer, komputera wraz z oprogramowaniem VoltaMaster 4, celi elektrochemicznej z podwójną ścianką i termostatu umożliwiającego utrzymanie stałej temperatury ($T = 37 \pm 1^\circ\text{C}$) w trakcie badań oraz zestawu elektrod. Do zastosowanych elektrod należały nasycona elektroda chlorosrebrowa, elektroda platynowa oraz anoda – badana próbka. Próbkę symulującą środowisko korozyjne stanowił roztwór Ringera (250ml) firmy B.Braun o $\text{pH} = 6,8 \pm 0,2$.

W trakcie badań wyznaczono fragment krzywej polaryzacji, która stanowiła podstawę do wyznaczenia takich parametrów jak: E_{kor} , mV; R_p , $\text{k}\Omega\text{cm}^2$; j_{pas} , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ oraz j_{kor} , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

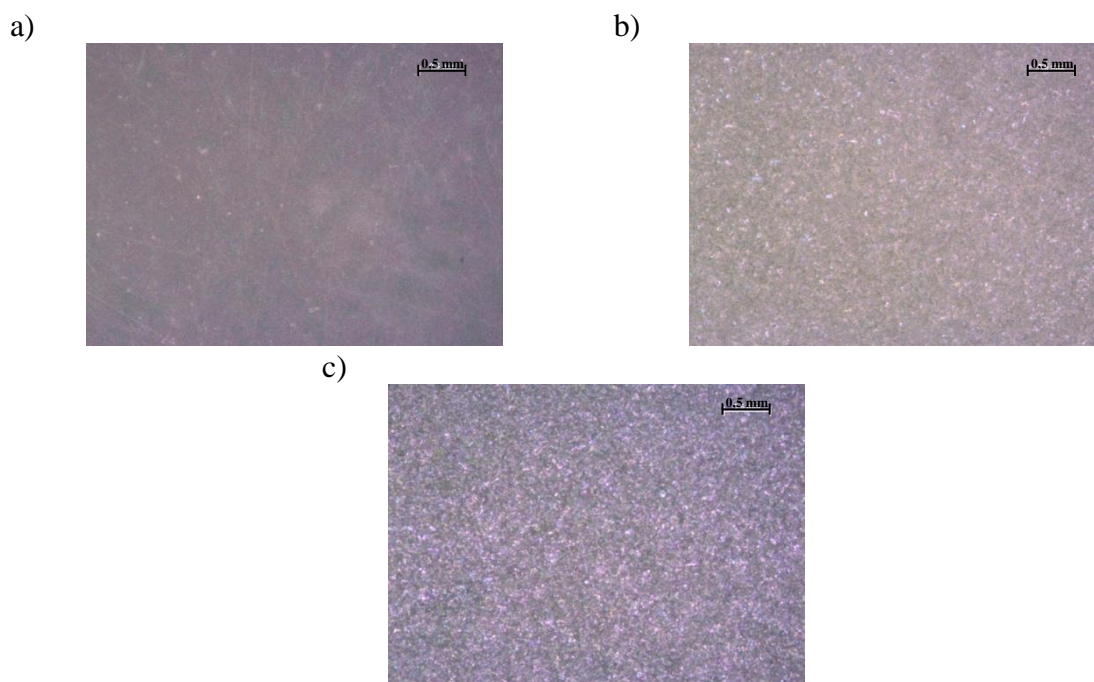
3. WYNIKI BADAŃ

Średnie wartości chropowatości powierzchni wyrażone parametrem R_a uzyskane po procesie polerowania elektrochemicznego oraz obróbce strumieniowo-ścierniej z wykorzystaniem piasku o gradacji 50 i 350 μm zestawiono w tabeli 1.

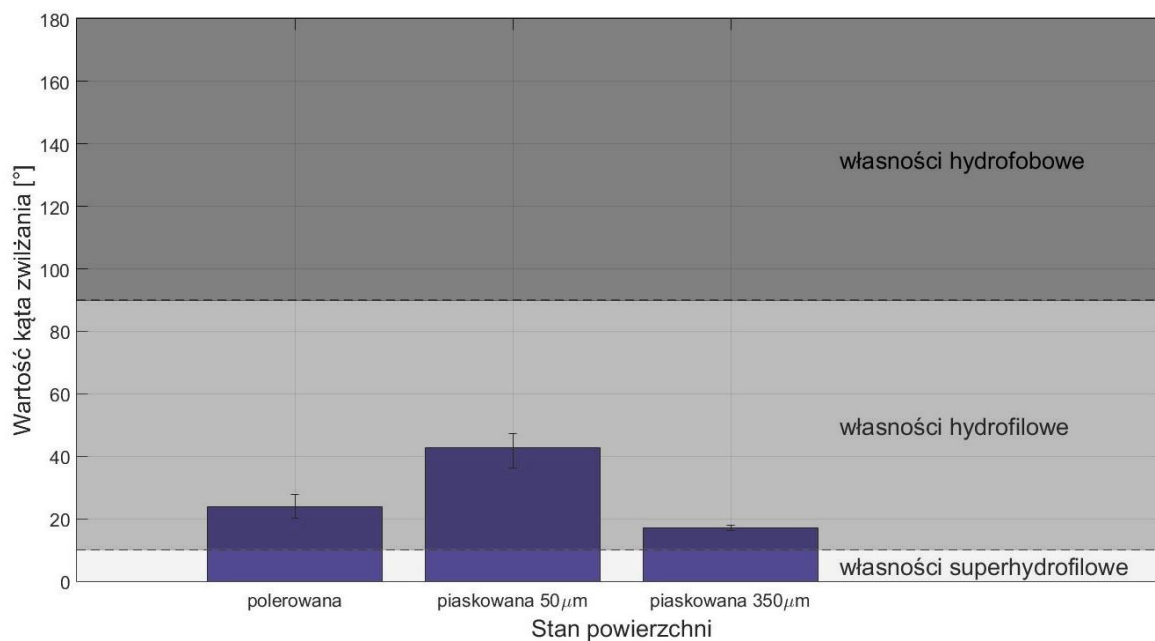
Tabela 1. Średnie wartości R_a uzyskane dla zmodyfikowanych powierzchni

| Metoda modyfikacji powierzchni | R_a [μm] |
|--------------------------------------------------|-------------------------|
| Polerowanie elektrochemiczne | 0,12 ($\pm 0,017$) |
| Obróbka strumieniowo-ścierna – 50 μm | 0,25 ($\pm 0,034$) |
| Obróbka strumieniowo-ścierna – 350 μm | 2,10 ($\pm 0,016$) |

Niezależnie od rodzaju metody modyfikacji podłoża tytanowego, wszystkie warstwy powierzchniowe miały charakter hydrofilowy – rys.2.



Rys. 1. Przykładowy obraz powierzchni próbek cpTi Grade 2 po utlenianiu anodowym prowadzonym przy wartości napięcia 85 V poprzedzonym: a) polerowaniem elektrochemicznym, b) obróbką strumieniowo-ścierną - 50 μm , c) obróbką strumieniowo-ścierną - 350 μm ;



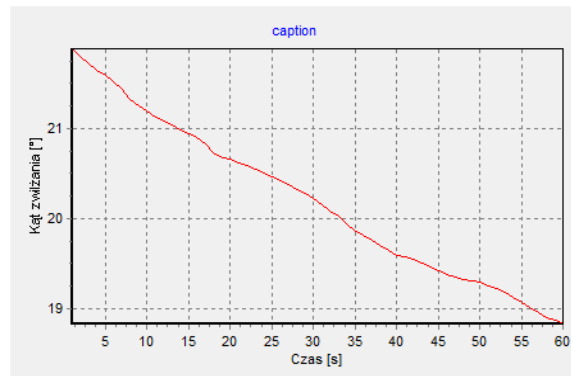
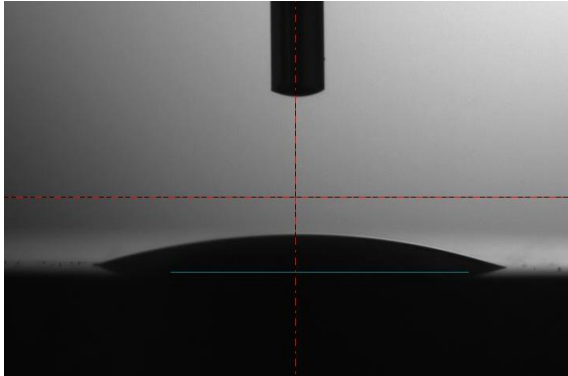
Rys. 2. Wyniki pomiarów kąta zwilżania

Przykładowy przebieg zmian kąta zwilżania w funkcji czasu dla warstw wierzchnich wytworzonych w procesie utleniania przedstawiono na rysunku 3.

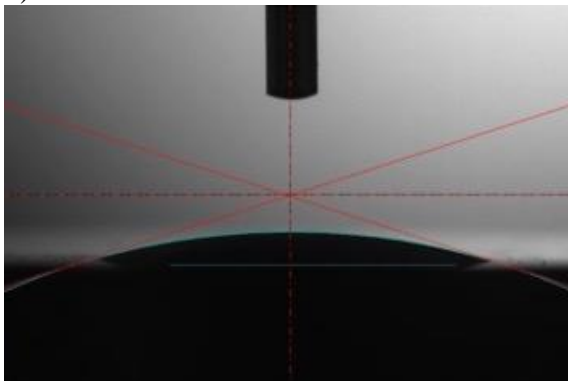
Wyniki badania odporności na korozję wykazały nieznaczne zróżnicowanie odporności korozyjnej próbek z cpTi (Grade 2) w zależności od sposobu przygotowania powierzchni – rys.4 i tabela 2. Jedynie w przypadku próbek po obróbce strumieniowo-ścierną piaskiem o średnicy 350 μm stwierdzono dodatnie wartości potencjału korozyjnego E_{kor} oraz niższą wartość oporu polaryzacyjnego R_p niezależnie od zastosowanego napięcia. Wyznaczone wartości gęstości prądu pasywacji J_{pas} przy potencjale $E=+90$ mV (potencjał komórkowy)

również przyjmowały najniższe wartości dla próbek po obróbce strumieniowo-ścierniej 350 μm . W przypadku próbek po procesie polerowania elektrochemicznego oraz po obróbce strumieniowo-ścierniej piaskiem o średnicy 50 μm uzyskane wartości parametrów elektrochemicznych były zbliżone.

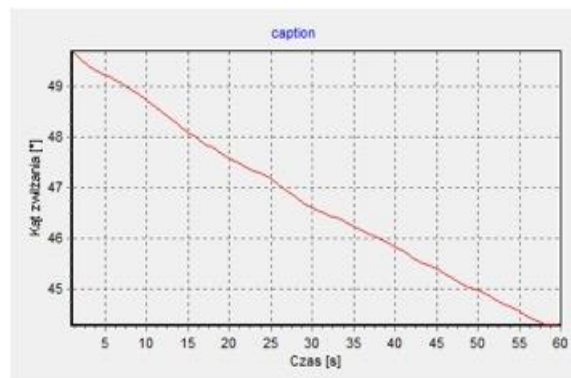
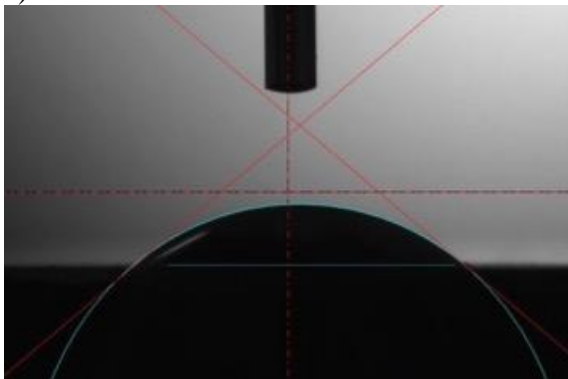
a)



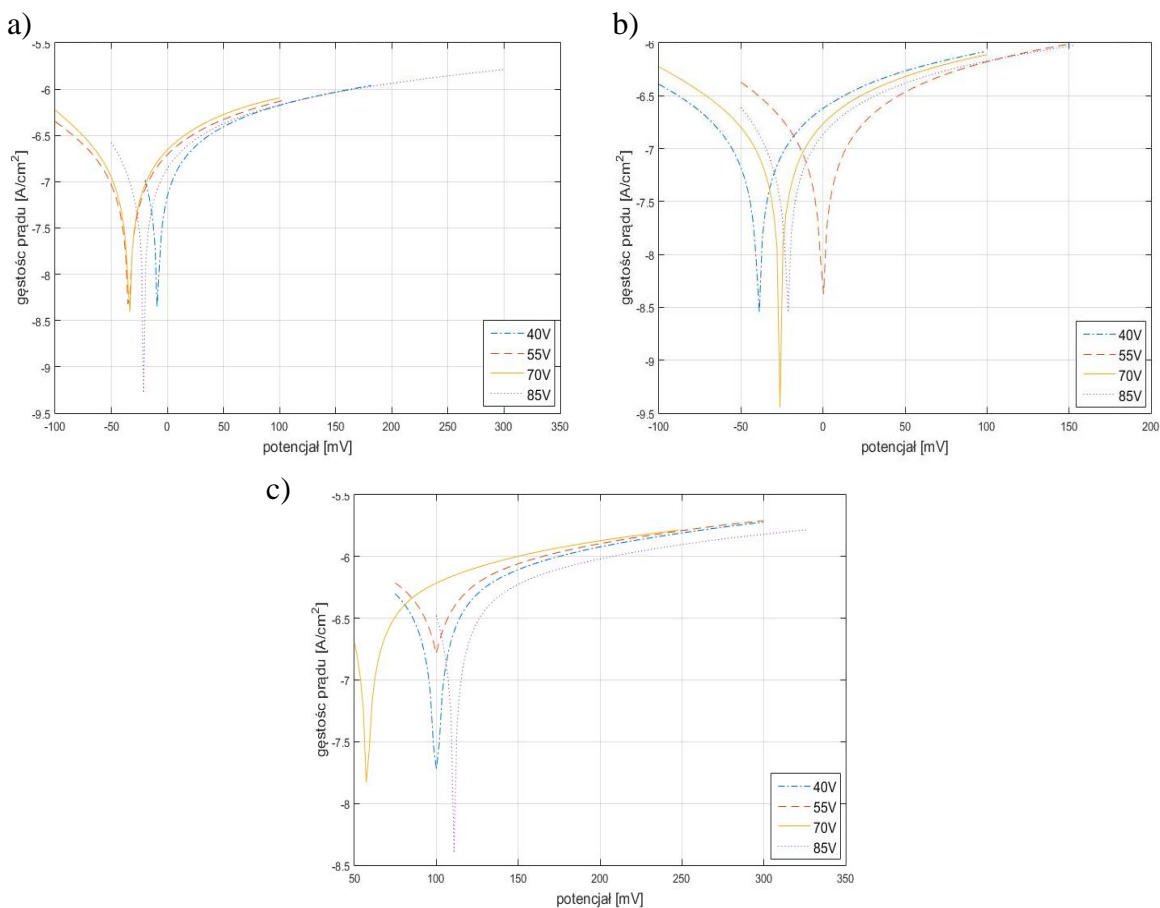
b)



c)



Rys.3. Zmiana kąta zwilżania w funkcji czasu dla cpTi Grade 2: a) po polerowaniu elektrochemicznym i utlenianiu anodowym, b) po obróbce strumieniowo-ścierniej - 50 μm i utlenianiu anodowym, c) po obróbce strumieniowo-ścierniej - 350 μm i utlenianiu anodowym;



Rys. 4. Krzywe polaryzacji zarejestrowane dla cpTi Garde 2: a) po polerowaniu elektrochemicznym i utlenianiu anodowym, b) po obróbce strumieniowo-ścierniej - 50 μm i utlenianiu anodowym, c) po obróbce strumieniowo-ścierniej - 350 μm i utlenianiu anodowym;

Tabela 2. Wartości oznaczonych parametrów odporności korozyjnej

| Stan powierzchni | Napięcie [V] | E_{kor} [mV] | R [$k\Omega\text{cm}^2$] | J_{pas} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$] ($E=+90\text{mV}$) | J_{kor} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$] |
|------------------------------|--------------|----------------|----------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Polerowana | 40 | -2 | 90 – 110 | 0,566 | 0,289 – 0,236 |
| | 55 | -26 | | 0,665 | |
| | 70 | -26 | | 0,723 | |
| | 85 | -13 | | 0,589 | |
| Piaskowana 50 μm | 40 | -31 | 100 – 110 | 0,698 | 0,260 – 0,236 |
| | 55 | +9 | | 0,528 | |
| | 70 | -17 | | 0,658 | |
| | 85 | -14 | | 0,577 | |
| Piaskowana 350 μm | 40 | +106 | 55 – 65 | <0,001 | 0,473 – 0,400 |
| | 55 | +100 | | <0,001 | |
| | 70 | +59 | | 0,435 | |
| | 85 | +109 | | <0,001 | |

4. Dyskusja i wnioski

W pracy wykazano, że warstwy wierzchnie wytworzone na podłożu cpTi Grade 2 przy założonych parametrach procesu (polerowanie elektrochemiczne, obróbka strumieniowo-ścierna - piasek o średnicy 50 μm , utlenianie anodowe) charakteryzują się chropowatością

oraz zwilżalnością powierzchni, które powinny zapewnić im dobre właściwości osteokonduktywne. Przeprowadzony proces utleniania anodowego nie wpływa w dużym stopniu na jakość powierzchni uzyskanej w wyniku obróbki mechanicznej, niezależnie od wartości napięcia tego procesu. Zmiana wartości napięcia podczas procesu utleniania anodowego nie wpływała na wartość kąta zwilżania. Widoczne różnice w wartościach kąta zwilżania spowodowane były zastosowaną obróbką wstępną, która determinowała chropowatość powierzchni. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że najmniejszą wartością kąta zwilżania charakteryzowała się powierzchnia poddana obróbce strumieniowo-ścierną piaskiem o średnicy 350 μm , z kolei największą piaskiem o średnicy 50 μm . Według doniesień literaturowych [10],[11] dla utlenianego anodowo tytanu właściwościami tymi charakteryzuje się powierzchnia o chropowatości (R_a poniżej 0,3 μm) oraz o dużej zwilżalności (kąta zwilżania 20°–55°), co wykazał Yamamoto [12],[13]. Zbliżone wartości parametrów wyznaczonych dla obydwu wariantów podczas badań korozyjnych, jak również chropowatość powierzchni umożliwiają wykorzystanie tego rodzaju metody obróbki do modyfikacji powierzchni elementów stabilizatora kostnego nie obniżając jego odporności korozyjnej. Natomiast w przypadku próbek cpTi Grade 2 zastosowanie obróbki strumieniowo-ścierną piaskiem o średnicy 350 μm zmienia charakterystykę elektrochemiczną materiału zwiększając jego potencjał korozyjny oraz obniżając wartość oporu polaryzacji. Zjawisko to związane jest ze zwiększoną chropowatością powierzchni uzyskaną w trakcie obróbki.

Analiza wyników badań pozwala stwierdzić, że chropowatość powierzchni uzyskana poprzez obróbkę strumieniowo-ścierną piaskiem o średnicy 50 μm przeprowadzoną przed utlenianiem anodowym i sterylizacją parową ogranicza stężenie jonów tytanu przenikających do środowiska zewnętrznego. Jest to efektem wytworzenia na powierzchni warstwy pasywnej dodatkowej warstwy porowatej stanowiącej barierę zabezpieczającą cpTi Grade 2 przed działaniem środowiska korozyjnego. Ograniczenie lub obniżenie ilości jonów metalu przenikających do tkanki czy płynów ustrojowych człowieka nie powoduje reakcji okołowszczepowych w międzywarstwie implant – tkanka kostna oraz reakcji alergicznych.

Reasumując, przeprowadzone w artykule badania jednoznacznie wykazały, że sposób znakowania implantów kolorami poprzez utlenianie anodowe nie wpływa w sposób istotny na obniżenie odporności korozyjnej stabilizatorów tytanowych w przypadku, gdy chropowatość powierzchni poszczególnych jego elementów uzyskana bez względu na rodzaj obróbki wstępnej (elektrochemiczna, mechaniczna) nie przekracza R_a na poziomie 0,3 μm . W przypadku zwiększonej wartości chropowatości uzyskanej poprzez obróbkę strumieniowo-ścierną piaskiem o średnicy 350 μm uzyskane wartości potencjału korozyjnego są wyższe o ponad 100 mV, co może powodować tworzenie się ogniwa galwanicznego w kontakcie z elementami o niższej chropowatości, a tym samym inicjować procesy korozyjne.

Ze względu na fakt, że przeprowadzone badania nie uwzględniły czasu inkubacji próbek w środowisku symulującym warunki rzeczywiste nie oddają w pełni charakterystyki zachowania implantu w organizmie. W kontekście powyższych uwag, autorzy pracy zalecają dalsze badania próbek po przetrzymywaniu ich w roztworze Ringera. Biorąc pod uwagę możliwość wykorzystania różnych parametrów procesu utleniania anodowego dla znakowania poszczególnych elementów należących do systemu implantacyjnego zalecane jest przeprowadzenie dodatkowych badań odporności na korozję szczelinową oraz galwaniczną.

LITERATURA

- [1] Gao A., Hang R., Bai L., Tang B., Chu P. K.: Electrochemical surface engineering of titanium-based alloys for biomedical application, *Electrochim. Acta*, vol. 271, 2018, pp. 699–718.

- [2] Velten D., Biehl V., Aubertin F., Valeske B., Possart W., Breme J.: Preparation of TiO₂ layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization, *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 59, no. 1, 2002, pp. 18–28.
- [3] Sul Y. T., Johansson C. B., Jeong Y., Röser K., Wennerberg A., Albrektsson T.: Oxidized implants and their influence on the bone response, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 12, no. 10–12, 2001, pp. 1025–1031.
- [4] Krupa D., Baszkiewicz J., Sobczak J. W., Biliński A., Barcz A.: Modifying the properties of titanium surface with the aim of improving its bioactivity and corrosion resistance, in *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 143–144, no. 1, 2003, pp. 158–163.
- [5] Bociąga D., Jastrzębski K., Olejnik A., Świątek L., Marchwicka M.: Influence of the multiple sterilization process on the biomaterial properties. *Eng. of Biomat.*, vol. 136, 2016 pp. 11-20.
- [6] PN-EN ISO 5832-2:2018: Implanty dla chirurgii - Materiały metalowe - Część 2: Tytan niestopowy.
- [7] PN-EN ISO 4288:2011: Specyfikacje geometrii wyrobów (GPS) - Struktura geometryczna powierzchni: Metoda profilowa - Zasady i procedury oceny struktury geometrycznej powierzchni.
- [8] PN-EN 828:2013: Kleje - Zwilżalność - Oznaczanie zwilżalności przez pomiar kąta zwilżania i powierzchniowej energii swobodnej powierzchni ciała stałego.
- [9] PN-EN ISO 10993-15: Biologiczna ocena wyrobów medycznych - Część 15: Identyfikacja i oznaczanie ilościowe produktów degradacji metali i stopów.
- [10] Yamamoto D., Kawai I., Kuroda K., Ichino R., Okido M., Seki A.: Osteoconductivity and hydrophilicity of TiO₂ coatings on Ti substrates prepared by different oxidizing processes, *Bioinorg. Chem. Appl.*, vol. 2012, 2012.
- [11] Yamamoto D., Kawai I., Kuroda K., Ichino R., Okido M., Seki A.: Osteoconductivity of Anodized Titanium with Controlled Micron-Level Surface Roughness, *Mater. Trans.*, vol. 52, no. 8, 2011, pp. 1650–1654.
- [12] Yamamoto D. et al.: Surface Hydrophilicity and Osteoconductivity of Anodized Ti in Aqueous Solutions with Various Solute Ions, *Mater. Trans.*, vol. 53, no. 11, 2012, pp. 1956–1961.
- [13] Yamamoto D., Kuroda K., Ichino R., Okido M.: Hydrophilicity and Osteoconductivity of Ti Anodized in Various Aqueous Solutions, 2012.

IMPACT OF SURFACE MODIFICATION AND PARAMETERS OF ANODIC OXIDATION ON WETTABILITY AND CORROSION RESISTANCE OF TITANIUM cpTi Grade 2

Abstract: Reactions occurring on the implant-bone tissue border determine the success of the implantation process. They are closely related to the surface characteristics of the biomaterial. Research indicates that implants used in orthopedics and traumatology should be distinguished by osteoconductive properties. According to literature reports, it is affected by the appropriate surface roughness and wettability. Therefore, the purpose of the work was to determine the relationship between the roughness and wettability of the surface of the produced layers and the value of current voltage (40 – 85V) in the process of shaping them.