

Department of Engineering Materials and Biomaterials

Faculty of Mechanical Engineering

Silesian University of Technology

DOCTORAL DISSERTATION

“The influence of hybrid processes of surface microalloying on the structure and properties of surface layers of Ti and Ti alloy-based biomedical materials”

Oktawian Bialas, M.Sc., Eng.

Discipline: Materials Engineering

SUPERVISOR

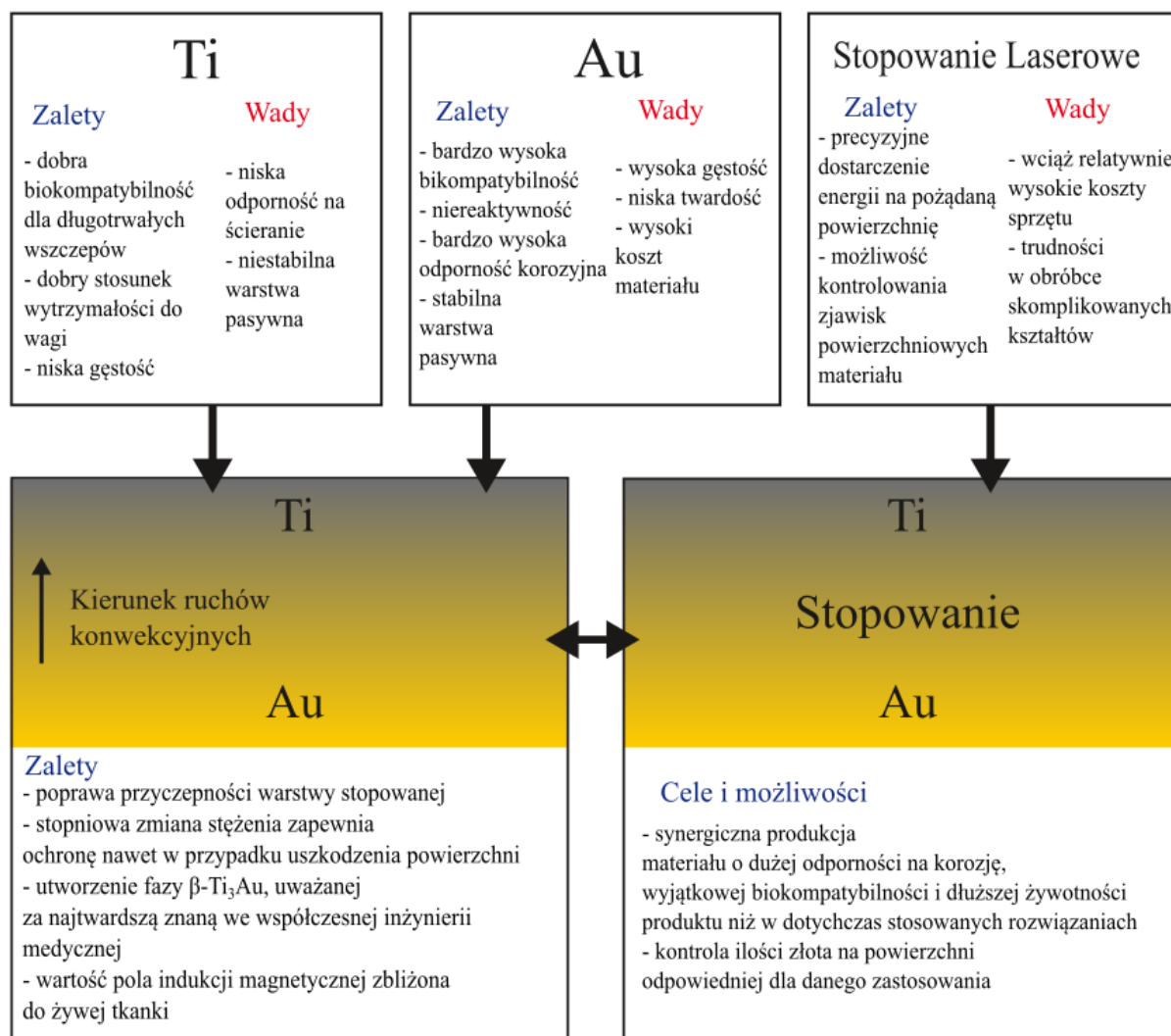
Marcin Adamiak, DSc, Ph.D., Eng.

GLIWICE 2023

Streszczenie poszerzone

Streszczenie zawiera w szczególności odpowiednio: zakres, cele i tezy rozprawy, opis przedmiotu badań, główne wyniki i wnioski, najważniejsze schematy, rysunki, wykresy, tabele.

Przedstawiona praca doktorska skupia się na hybrydowym wytwarzaniu nowoczesnych materiałów mogących znaleźć zastosowanie w sektorze materiałów biomedycznych. Dysertacja koncentruje się na zastosowaniu nakładania elektrochemicznego warstwy złota, a następnie powierzchniowej obróbce laserowej materiału z powłoką w celu wytworzenia na powierzchni mikrostruktury wielofazowej. Zastosowane materiały wyjściowe, tytan Ti Grade II oraz jego stop $Ti_{13}Zr_{13}Nb$ są szeroko stosowanymi materiałami wykorzystywanymi do biomedycznych zastosowań w organizmie ludzkim. Przeprowadzony przegląd literatury wskazuje na szerokie zastosowanie stopów tytanu wynikające z ich dobrej odporności na korozję poprzez szybko tworzącą się (aczkolwiek niestabilną) warstwę pasywną, dobre właściwości mechaniczne w stosunku do gęstości, co pozwala na zmniejszenie masy wyrobów oraz ogólną dobrą biokompatybilność w porównaniu do innych metalicznych materiałów biomedycznych. Wadami stopów tytanu jest natomiast słaba odporność na ścieranie, powodowanie artefaktów w trakcie obrazowania za pomocą rezonansu magnetycznego oraz wymagająca poprawy odporność korozyjna. Złoto jest znanym metalem szlachetnym wykorzystywanym w przemyśle jubilerskim. Złote wypełnienia i elementy protez były również szeroko stosowane w protetyce stomatologicznej w ubiegłym stuleciu. Współcześnie złoto jest również popularne w medycynie jako skuteczny system dostarczania leków. Z punktu widzenia mechaniki protez, główną wadą złota jest jego wysoka gęstość i masa, a także niska twardość. Jednak połączenie złota oraz tytanu w odpowiednich proporcjach z użyciem obróbki laserowej, może doprowadzić do wytworzenia fazy, która będzie charakteryzowała się właściwościami pożądanymi dla potencjalnych implantów długotrwałych, a więc lepszą niż materiał bazowy twardością, niższym zużyciem trybologicznym oraz lepszą odpornością korozyjną przy równocześnie niskiej cytotoksyczności. Najważniejsze wady, zalety a także możliwości płynące z zastosowania podejścia wykorzystanego w pracy doktorskiej zostały przedstawione na rys 1.



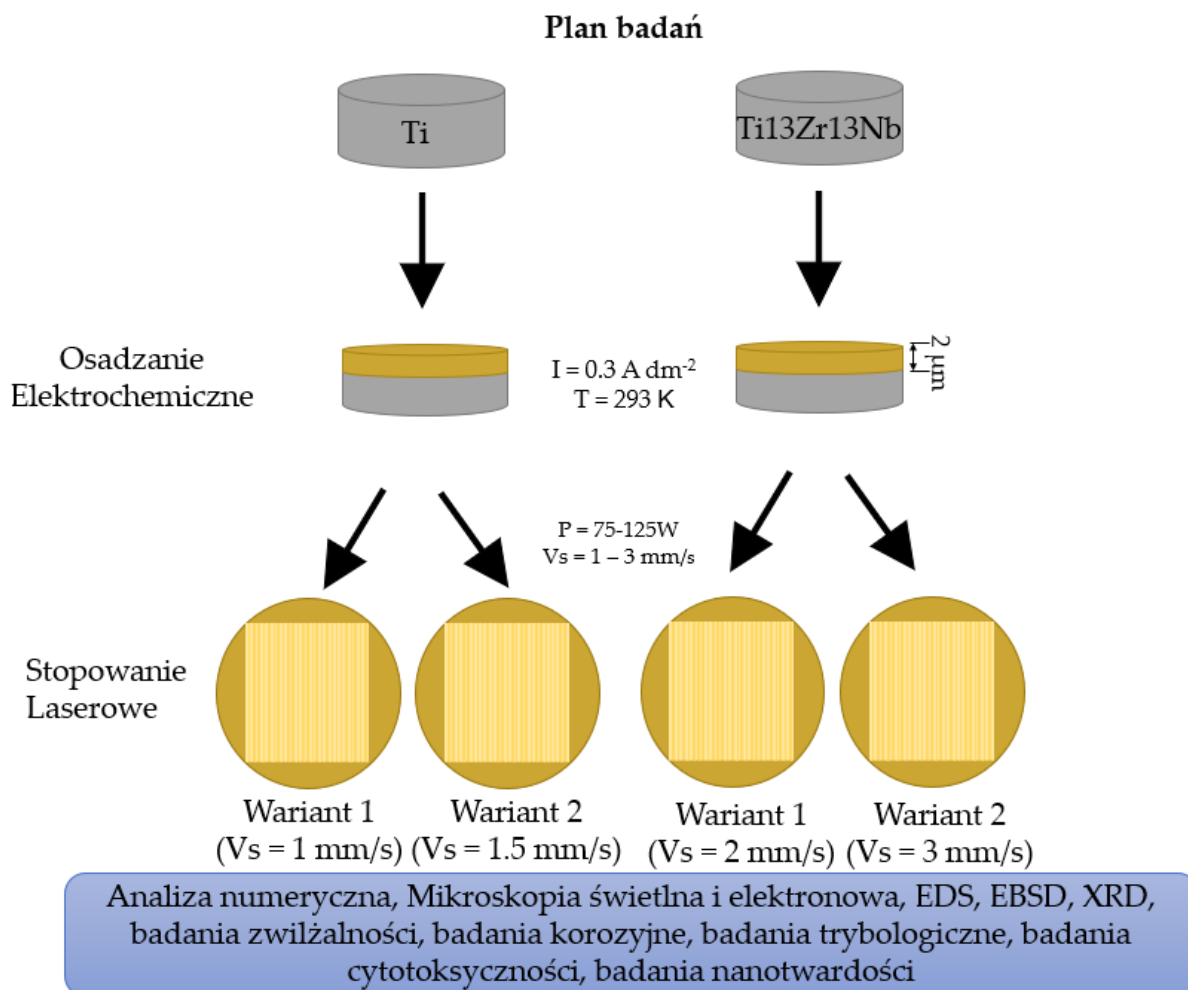
Rysunek 1. Diagram uzasadnienia celów oraz możliwości uzasadniających podjęcie badań w ramach realizowanej pracy

Celem zaplanowanych badań była ocena wpływu stopowania laserowego tytanu Ti oraz jego stopu Ti₁₃Zr₁₃Nb pokrytych mikrometryczną warstwą złota na strukturę i właściwości powierzchni tych materiałów do dalszych zastosowań biomedycznych. W zakres prac badawczych włączono w szczególności, określenie warunków niezbędnych do elektrochemicznego osadzania złota na tytanie i jego stopach, oraz określenie wpływu laserowego stopowania na zjawiska zachodzące w obrębie warstwy wierzchniej, następnie wskazanie warunków pozwalających na wytworzenie oczekiwanego składu fazowego warstwy modyfikowanej. Ocena uzyskanych materiałów odbyła się z wykorzystaniem szeregu technik badawczych wykorzystywanych w dyscyplinie inżynieria materiałowa takich jak, badania

technikami mikroskopii świetlnej, elektronowej oraz sił atomowych, badania dyfrakcji rentgenowskiej, testy odporności na korozję, ocenę właściwości mechanicznych takich jak nanotwardość, chropowatość, zużycie ściernie. Dokonano również oceny cytotoksyczności otrzymanych materiałów. Dodatkowo w celu określenia modelu oddziaływania wiązki lasera z wytworzoną warstwą powierzchniową posłużono się analizą numeryczną.

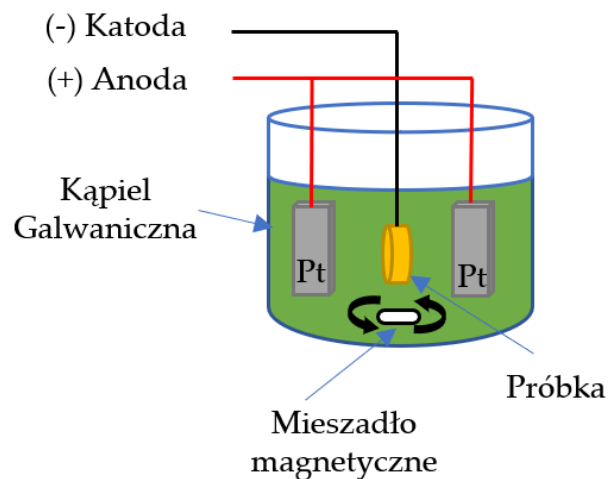
Zaplanowane badania eksperymentalne obejmowały przygotowanie powłoki złota o grubości około 2 μm nałożonej na każdy z materiałów bazowych (Ti i Ti₁₃Zr₁₃Nb) za pomocą procesu elektrochemicznego. Szczegóły procesu osadzania powłoki, takie jak rodzaj elektrolitu czy gęstość prądu, zostały określone i zoptymalizowane, aby uzyskać jednolitą i przylegającą powłokę złota. Po nałożeniu powłoki Au, pokryte materiały zostały poddane mikrostopowaniu laserowemu z zastosowaniem zmiennych parametrów procesu. Parametry i sam proces stopowania laserowego zostały dobrane, aby osiągnąć jednorodną pod względem składu chemicznego i fazowego warstwę wierzchnią materiału wzbogaconego w Au.

Wybrane parametry obróbki laserowej zostały poddane wnikliwej analizie materiałoznawczej. Badania obejmowały analizę numeryczną, mikroskopię świetlną, skaningową mikroskopię elektronową (SEM), transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM), dyfrakcję elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD), dyfrakcję rentgenowską (XRD), testy zwilżalności, odporności na korozję, badania trybologiczne, badania cytotoksyczności i testy nano-twardości. Wyniki tych badań zostały wykorzystane do porównawczej oceny właściwości materiałów w stanie wyjściowym, po nałożeniu powłoki oraz po stopowaniu laserowym. Plan badań w postaci diagramu został przedstawiony na Rys. 2.



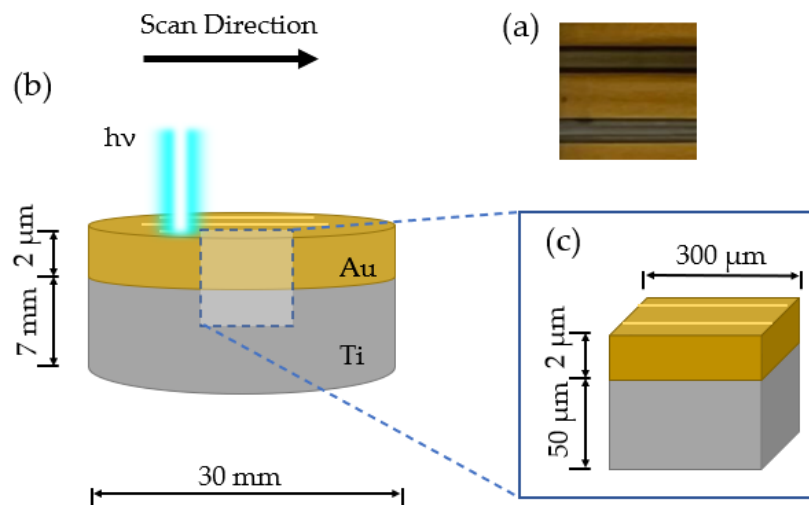
Rysunek 2. Schemat prowadzenia eksperymentu

Odpowiednio przygotowane - wypolerowane, umyte i odtłuszczone próbki tytanu wytrawiono we wrzącym roztworze kwasu solnego (HCl) (50% v/v). Bezpośrednio przed procesem złocenia, wytrawione próbki polaryzowano katodowo przez 10 minut w 1 molowym roztworze kwasu siarkowego (H₂SO₄), w celu całkowitej redukcji tlenku tytanu obecnego na powierzchni próbki. Proces złocenia przeprowadzono przy użyciu prądu stałego o natężeniu 0,3 A dm⁻² w komercyjnej kąpieli galwanicznej z wykorzystaniem urządzenia KIKUSUI PWR 800H (Kikusui, Yokohama, Japonia). Schemat procesu osadzania został przedstawiony na rys. 3



Rysunek 3. Schemat osadzania galwanicznego złota

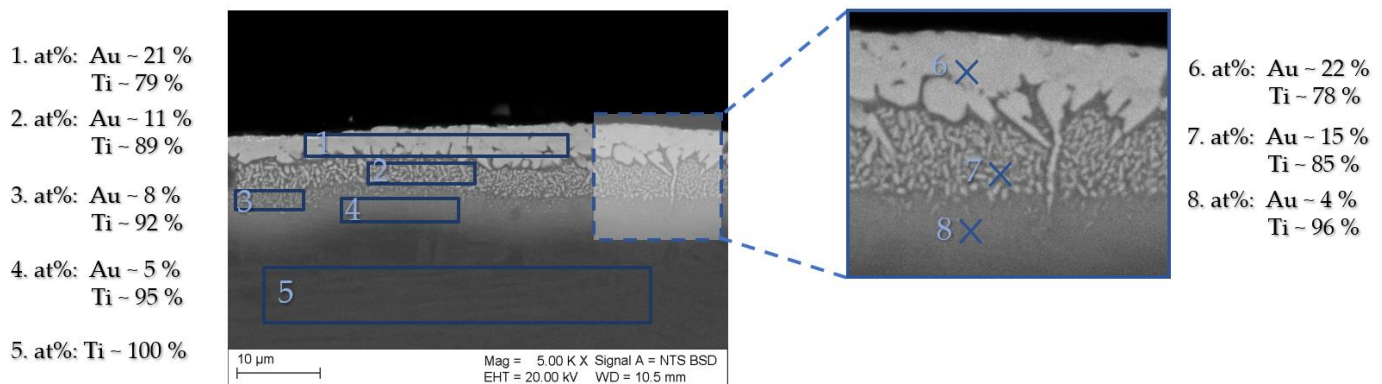
W kolejnym kroku próbki poddano obróbce laserowej. Eksperyment wykonano przy użyciu urządzenia Trumph TruDisk 3302 opartego na neodymowym Nd: Y3Al5O12 laserze o ciągłym modzie pracy z wiązką w kształcie typu flat-top o długości fali 1030 nm. Na podstawie symulacji numerycznej oraz eksperymentalnie dobrano energię wiązki układu, która pozwalała na kontrolowane przetopienie materiału obrabianego. Eksperymenty prowadzono w atmosferze gazu ochronnego - argonu. W celu uzyskania jednolicie przetopionej warstwy (co wymaga stopienia obu składników o różnych temperaturach topnienia, odpowiednio 1668°C dla Ti i 1064°C dla Au) o grubości nieprzekraczającej 10 μm , zastosowano wiązkę rozogniskowaną +10mm. Zastosowanie rozogniskowanej wiązki zmienia rozkład ciepła, a tym samym modyfikuje również zmiany w mikrostrukturze i kinetyce przemian fazowych. Rozogniskowanie powoduje, że próbka nagrzewa się wolniej, na większym obszarze ale na mniejszej głębokości. Z uwagi na fakt, że konwekcja w krystalicznych ciałach stałych charakteryzujących się zwartym wypełnieniem przestrzeni jest utrudniona i zachodzi wyłącznie w jeziorce przetopu, możliwym stało się uformowanie fazy TiAu na pożądanej (kontrolowanej parametrami i rozogniskowaniem wiązki) głębokości. Wyższe stężenia Au było obecne przypowierzchniowo, a w miarę wnikania do rdzenia materiału stężenie Ti wzrastało gradientowo. Schemat procesu obróbki laserowej oraz reprezentatywny model objętościowy wykorzystany do symulacji numerycznej został przedstawiony na Rys 4.



Rysunek 4. Widok próbki Ti-Au: a) powierzchnia po wykonaniu mikrostopowania laserowego b) schemat obróbki laserowej c) reprezentatywny element objętościowy (RVE) próbki do analizy metodą elementów skończonych. Schematy w b i c nie są proporcjonalne (oś pionowa jest znacznie rozciągnięta w stosunku do osi poziomej), aby umożliwić właściwą widoczność pokrytej cienkiej warstwy

Wyniki ilościowych analiz EDS wykonane po przeprowadzeniu eksperymentu potwierdziły zmiany składu chemicznego w wyniku przetopienia próbek na bazie tytanu i oznaczonych TiAu 1 mm/s, TiAu 1,5 mm/s, oraz na bazie stopu tytanu i oznaczonych Ti13Zr13NbAu 2 mm/s oraz Ti13Zr13NbAu 3 mm/s. Na prezentowanych obrazach można wyróżnić kilka głównych obszarów zmian koncentracji. Wyniki otrzymane dla próbki TiAu 1.5 mm/s, gdzie widoczne są cztery obszary o różnych koncentracjach pierwiastków zostały zaprezentowane na Rys. 5. W regionie 1 stosunek koncentracji atomów Ti do Au jest bliski wartości oczekiwanej dla fazy Ti_3Au .

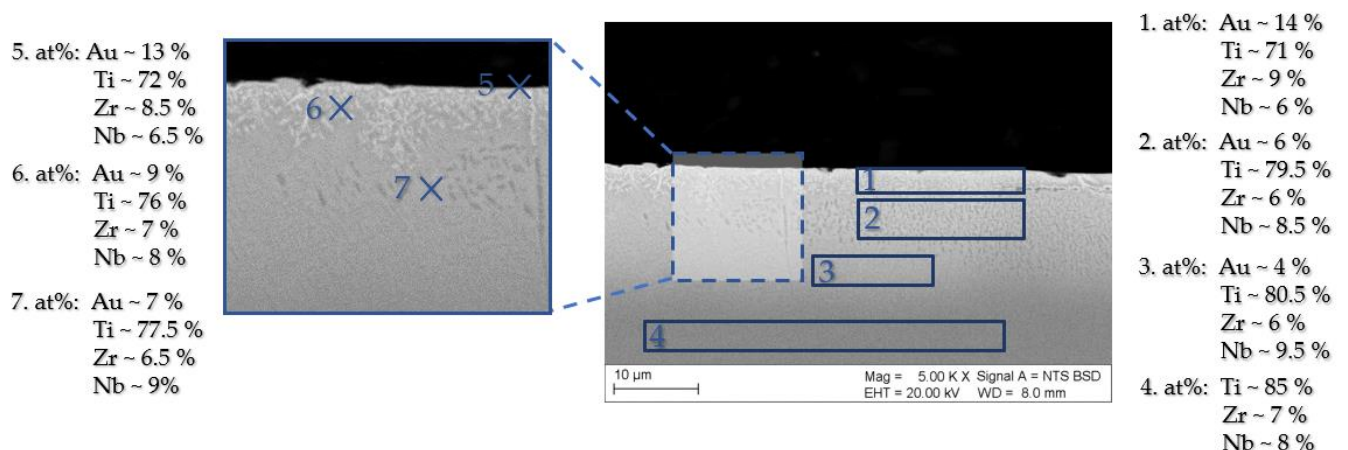
TiAu 1.5mm/s



Rysunek 5. Wyniki ilościowej analizy EDS dla próbki TiAu 1,5 mm/s

W przypadku grupy próbek opartych na Ti13Zr13Nb zmiany są bardziej niejednorodne, a obszary o podobnej koncentracji Au trudniejsze do wyznaczenia. Dla przedstawionej na Rys. 6 próbki Ti13Zr13NbAu 2 mm/s można wyróżnić trzy obszary, w których zawartość Au maleje od wartości maksymalnej (ok. 14 at%) do 4 at%.

Ti13Zr13NbAu 2 mm/s

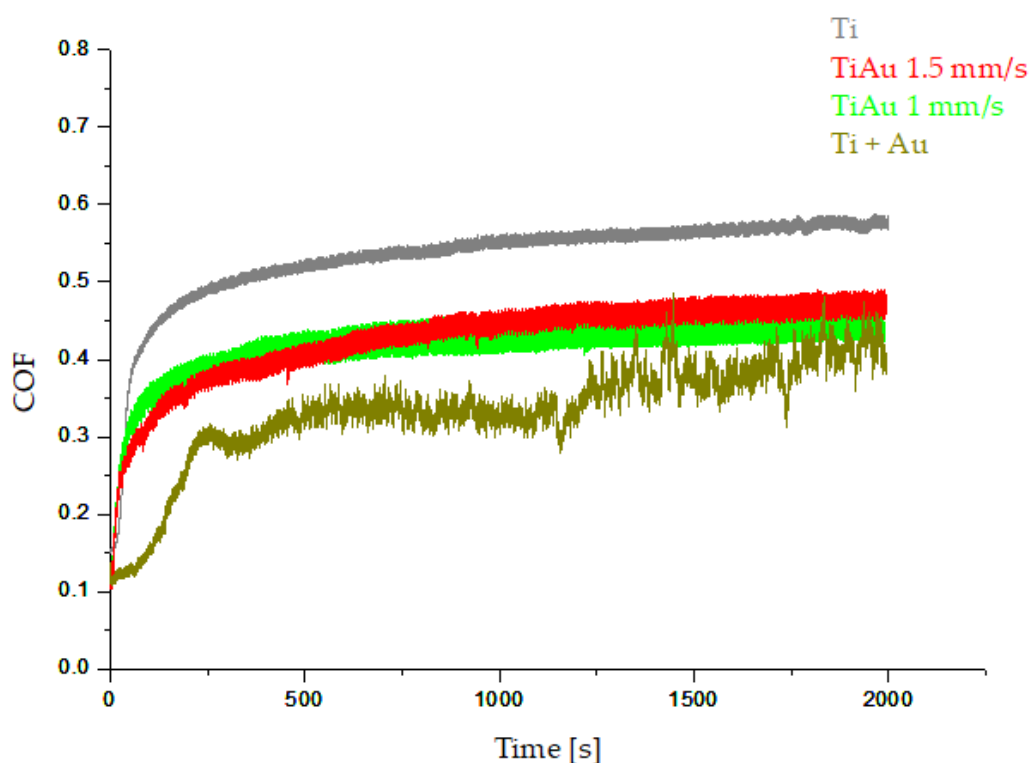


Rysunek 6. Wyniki ilościowej analizy EDS dla próbki TiAu 1,5 mm/s

Do badań odporności tribologicznej użyto tribometru CSM w celu wykonania próby zużycia metodą ball-on-plate. Jako przeciwpróbkę zastosowano kulkę ZrO₂ o średnicy 5,6 mm. Badania

przeprowadzono w roztworze Ringera (NaCl - 8,6 g/cm³, KCl - 0,3 g/cm³, CaCl₂ × 2H₂O - 0,33 g/cm³) w temperaturze pokojowej i pH 7,4. Test zużycia przeprowadzono z amplitudą 4 mm przy obciążeniu 2 N i częstotliwością 1,25 Hz w ilości 2500 cykli i szybkości akwizycji równej 4,0 Hz. Warunki testu zgodnie z literaturą odpowiadały symulacji fizjologicznego chodu. Wartość współczynnika tarcia COF obliczono na podstawie danych, które zostały pobrane podczas eksperymentu.

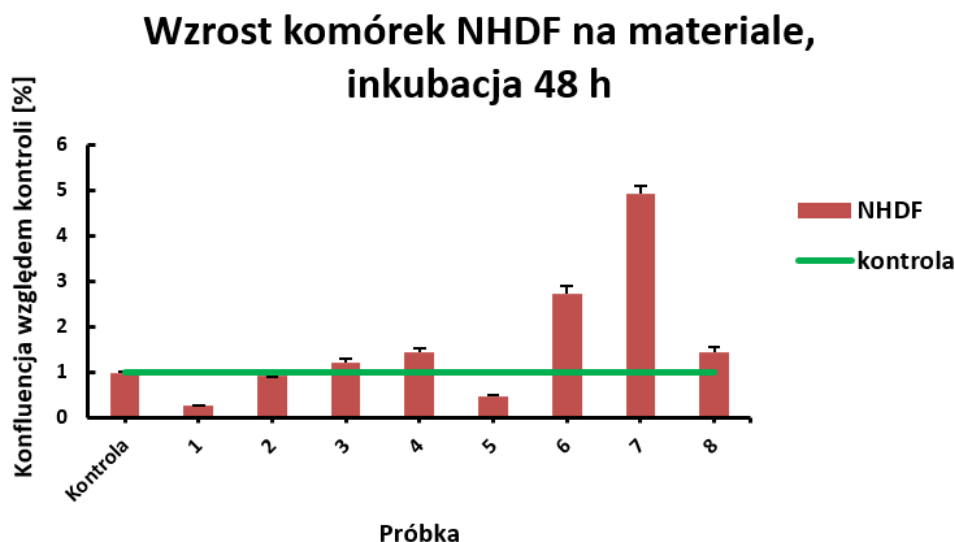
Na rys. 7 odnoszącym się do badania grupy próbek na bazie Ti przy założonych parametrach badania, z wykresów zależności COF od czasu widać, że dla złota osadzonego elektrochemicznie i niepoddanego obróbce laserowej, warstwa złota ściera się po około 250s, po czym COF systematycznie wzrasta, aż do osiągnięcia COF równego 0,35, bliskiego parametrom TiAu 1,0mm/s i 1,5mm/s. Ponadto COF osiągnięty przez czysty Ti jest najwyższy (0,48), co świadczy o szybszym zużyciu materiału. Próbki poddane obróbce laserowej ustabilizowały się na podobnym do siebie poziomie (średnio 0,40).



Rysunek 7. Wykres zależności współczynnika tarcia od czasu dla próbek o podłożu z Ti

Ponad to, w testach cytotoksyczności, większość z badanych materiałów nie wykazała gorszej biokompatybilności od kontrolnej powierzchni plastiku hodowlanego (dołek płytki

polistyrenowej, format 6-well, Sarstedt). Wyjątkiem mogą być próbki oznaczone numerami 1 i 5 (Tab. 1.), gdzie ilość zliczonych komórek na skanowaną powierzchnię była mniejsza od nietraktowanej kontroli (K). Pozostałe materiały wykazują zgodność, co do braku toksyczności wobec prawidłowej linii fibroblastów ludzkich NHDF (Rys. 8).



Rysunek 8. Gęstość komórek NHDF na materiałach, 48 h inkubacji. Wyniki ze zliczeń jąder komórkowych ze skanowanej powierzchni. Wyniki przedstawiono jako procentową zmianę względem populacji kontrolnej; średnia z 3 eksperymentów +/- SD

Tabela 1. Oznaczenie próbek w testach cytotoksyczności

nr	1	2	3	4	5	6	7	8
próbka	Ti	Ti + Au	TiAu 1 mm/s	TiAu 1.5 mm/s	Ti13Zr13Nb + Au	Ti13Zr13NbAu 2 mm/s	Ti13Zr13NbAu 3 mm/s	Ti13Zr13Nb

W 48-godzinnym teście wzrostu i tworzenia biofilmu na materiałach można stwierdzić, że modyfikowane powierzchnie nadają się do aplikacji *in vitro*, ponieważ efekty wzrostu nie zostały obniżone poniżej wartości 70% ilości komórek kontrolnych (hodowanych na polistyrenowych plastikach kontrolnych). Wszystkie czynności i badania wykonywano w warunkach sterylnych, zgodnie z wytycznymi oceny cytotoksyczności wg normy ISO 10993-5 dla biologicznej ewaluacji materiałów medycznych za pomocą testów *in vitro*. W przypadku braku obniżenia frakcji przeżywającej poniżej 70 % kontroli nie uznaje się wpływu badanego materiału jako cytotoksycznego.

Badania zawarte w pracy doktorskiej nad wytworzeniem materiału prezentującego cienką warstwę powierzchniową wzbogaconą w Au na bazie materiału stosowanego w medycynie i kardiologii - Ti i jego stopu nowej generacji Ti₁₃Zr₁₃Nb, pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Tytan i jego stopy mają silną tendencję do tworzenia niejednorodnej, niestabilnej warstwy pasywnej złożonej z tlenków, co wymusza stosowanie trawienia bezpośrednio przed procesem elektrochemicznego osadzania złota.
2. Skład kąpieli trawiącej, czas trawienia oraz temperatura kąpieli mają decydujący wpływ na chropowatość i topografię materiału. W celu zapewnienia odpowiednio niskiej chropowatości (zbyt wysoka chropowatość może spowodować lokalne spowolnienie przepływu krwi i w konsekwencji sprzyjać powstawaniu skrzeplin), dobór parametrów procesu prowadzono tak, aby uzyskać materiał o docelowej chropowatości niższej niż $Ra = 1,04 \mu\text{m}$ - odpowiadającej chropowatości obwodowej naczynia wieńcowego. Elektrochemiczne osadzanie złota skutkuje niewielkim spadkiem Ra dla Ti i wzrostem Ra dla materiału Ti₁₃Zr₁₃Nb, ale nie uwidoczniło wzrostu chropowatości powyżej założonej wartości.
3. Numeryczna analiza przepływu ciepła pozwoliła na wstępną ocenę osiągniętej temperatury podczas obróbki laserowej, pozwalając na stwierdzenie, że przy wybranych parametrach zarówno materiał podłoża, jak i powłoki (Au) znajdowały się w stanie ciekłym, umożliwiając dynamiczną wymianę masy między sobą w wyniku ruchów konwekcyjnych. Zjawisko to potwierdzono w badaniach przy użyciu mikroskopii świetlnej oraz elektronowej.
4. Dobór parametrów procesu z wykorzystaniem obróbki laserowej pozwolił na ustalenie okna parametrów zapewniających dobrą jakość powłoki po przetopieniu (uniknięcie z jednej strony pęknięć pod wpływem naprężeń hartowniczych i zbyt intensywnej konwekcji cząstek złota uniemożliwiającej koncentrację stechiometryczną pozwalającą na krystalizację fazy Ti₃Au, a z drugiej strony zbyt niskiego przetopienia i braku kontroli przetopienia). Wykazano, że najlepszą jakość powłoki uzyskuje się przy mocy wiązki $P = 100 \text{ W}$, prędkości skanowania wiązki $= 1\text{-}3 \text{ mm/s}$ i rozogniskowania wiązki $+ 10 \text{ mm}$.
5. Analiza z wykorzystaniem szerokiej gamy technik mikroskopowych zarówno w postaci obserwacji obrazu, jak i określenia składu fazowego, analiza XRD pozwoliły na ocenę poszczególnych obszarów przekroju poprzecznego uzyskanych warstw. Po obróbce laserowej otrzymano wielowarstwowe warstwy o różnym stężeniu –złota Au. Obecność fazy $\beta\text{-Ti}_3\text{Au}$ w postaci drobnych krystalitów ujawniono również w analizie EBSD i TEM.

6. Badania zwilżalności powierzchni wskazały na wzrost wartości kąta zwilżania w kierunku hydrofobowości po każdym kolejnym etapie obróbki materiału, jednak ostatecznie otrzymana powierzchnia nadal znajduje się w zakresie hydrofilowym, co ma szczególnie pozytywne znaczenie dla możliwości zastosowania materiału do celów biomedycznych.

7. Badania odporności na korozję generalnie wskazywały na poprawę właściwości korozyjnych próbek wzbogaconych w złoto. Badania technikami EOC, analiza krzywych Tafela oraz EIS pozwoliły na korzystną ocenę materiału pod względem zachowania korozyjnego. Należy jednak zwrócić uwagę na spadek odporności korozyjnej w przypadku lokalnych zmian koncentracji złota charakterystycznych dla wariantu Ti13Zr13Nb 3 mm/s, w którym taka zmiana koncentracji prowadzi do powstawania mikroogniw korozyjnych.

8. Badania odporności tribologicznej w warunkach obciążeń imitujących fizjologiczny chód wykazały zmniejszenie współczynnika tarcia COF, dla wariantów próbek z podłożem Ti, jest to niewątpliwie związane z kombinacją obróbki laserowej i obecnością fazy Ti₃Au charakteryzującej się lepszymi właściwościami tribologicznymi oraz wyższą twardością. Natomiast dla próbek z podłożem Ti13Zr13Nb następuje wzrost COF, co nie jest korzystne. Powłoka Au bez obróbki laserowej ściera się po 250 s eksperymentu.

9. Badania nanotwardości, podobnie jak analiza numeryczna nanotwardości, wykazały wzrost twardości dla próbek poddanych obróbce laserowej posiadających w swoim składzie fazy Ti₃Au. Zasadna wydaje się dalsza optymalizacja procesu w celu maksymalizacji udziału Ti₃Au w składzie powłoki.

10. Testy cytotoksyczności nie wykazały toksycznego wpływu materiałów badanych na przeżywalność komórek posianych na ich powierzchni.

Badania przeprowadzone w niniejszej rozprawie pozwalają tym samym na pozytywną ocenę materiału zarówno pod względem właściwości mechanicznych jak i biologicznych oraz otwierają drogę do dalszych analiz zgodnie z normą PN-EN 10993-1:2010, "Biologiczna ocena wyrobów medycznych - Część 1: Ocena i badania w procesie zarządzania ryzykiem".