



Politechnika Śląska

Wydział Inżynierii Biomedycznej

ROZPRAWA DOKTORSKA

„Kształtowanie właściwości użytkowych warstwy  
powierzchniowej protez szkieletowych wykonanych  
technologią przyrostową”

mgr inż. Agata Sambok-Kielbowicz

Promotor: dr hab. inż. Witold Walke prof. PŚ

Promotor pomocnicza: dr inż. Anna Ziębowicz

Zabrze 2023



## Spis treści

WPROWADZENIE .....	5
PRZEGLĄD PIŚMIENICTWA	
1.1. Problematyka środowiska układu stomatognatycznego .....	6
1.2. Współczesne biomateriały konstrukcyjne w protetyce stomatologicznej .....	12
1.2.1. Problematyka interakcji biomateriałów metalowych z tkankami .....	18
1.2.2. Stopy kobaltu w technologiach addytywnych .....	25
1.3. Rola powłok na protezach szkieletowych .....	29
1.4. Podsumowanie przeglądu piśmiennictwa .....	35
BADANIA WŁASNE	
2.1. Cel i teza pracy .....	37
2.2. Materiał do badań .....	37
2.3. Metodyka badań	
2.3.1. Badania mikrostrukturalne i składu chemicznego podłoża i warstwy powierzchniowej .....	39
2.3.2. Badania własności elektrochemicznych .....	40
2.3.3. Badania własności fizycznych .....	41
2.3.4. Badania własności biologicznych .....	43
2.4. Wyniki badań	
2.4.1. Badania mikrostrukturalne i składu chemicznego podłoża i warstwy powierzchniowej .....	43
2.4.2. Badania własności elektrochemicznych .....	51
2.4.3. Badania własności fizycznych .....	57
2.4.4. Badania własności biologicznych .....	66
OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ .....	68
WNIOSKI .....	76
BIBLIOGRAFIA .....	77
STRESZCZENIE .....	88



## WPROWADZENIE

Współczesna medycyna i stomatologia, zgodnie z postulatem Światowej Organizacji Zdrowia, swoimi działaniami powinna dążyć do zapewnienia człowiekowi zdrowia fizycznego oraz psychicznego. Doświadczenia pokazują, że poprawa stanu zdrowia społeczeństwa nigdy nie będzie osiągalna, gdy stosowane będą jedynie metody leczenia i rehabilitacji. Możliwe jest to wyłącznie dla jednostek, natomiast w skali masowej jedynym rozwiązaniem jest wdrożenie metod zapobiegania chorobom. Sukces obecnej medycyny jest oparty o harmonijne uzupełnianie się profilaktyki, leczenia oraz rehabilitacji [1] [2].

Rozwiązaniem może być obserwowany w ostatnich latach zdecydowany rozwój interdyscyplinarnej współpracy pomiędzy środowiskiem medycyny oraz technik inżynierskich. Ma on ogromny wpływ na rozwój każdej z tych dziedzin. Działania ukierunkowane na wzajemną implementację osiągnięć badań nad materiałami inżynierskimi, biomateriałami, inżynierią powierzchni wraz z badaniami nad reakcjami organizmu na implantację pozwalają na powstanie korzystnych jakościowo rozwiązań technologicznych. Rosnące zainteresowanie taką współpracą widoczne jest również w stomatologii oraz protetyce stomatologicznej. Materiały charakteryzujące się wysoką biotolerancją i neutralną reakcją na kontakt ze środowiskiem jamy ustnej są niezwykle potrzebne oraz mogą zapewnić powodzenie zarówno profilaktyki jak i leczenia oraz rehabilitacji jamy ustnej [3].

Rozwój nowoczesnych materiałów pozwala spojrzeć inaczej na uzupełnienia protetyczne, które od dekad wykorzystywane są w stomatologii. Jednym z nich jest proteza częściowa szkieletowa. Wydawać by się mogło, że w dobie innowacyjnych rozwiązań implantologicznych tego typu sposób uzupełnienia braków uzębienia może być przestarzały i coraz mniej wykorzystywany. Jednakże, współczesna inżynieria materiałowa niesie ze sobą możliwości, które rozwiązują problemy wpływające na taki sposób myślenia, a pacjenci posiadający przeciwwskazania do leczenia implantologicznego lub ograniczenia finansowe również będą mogli sobie pozwolić na komfortowe uzupełnienie protetyczne wysokiej jakości.

## PRZEGLĄD PIŚMIENICTWA

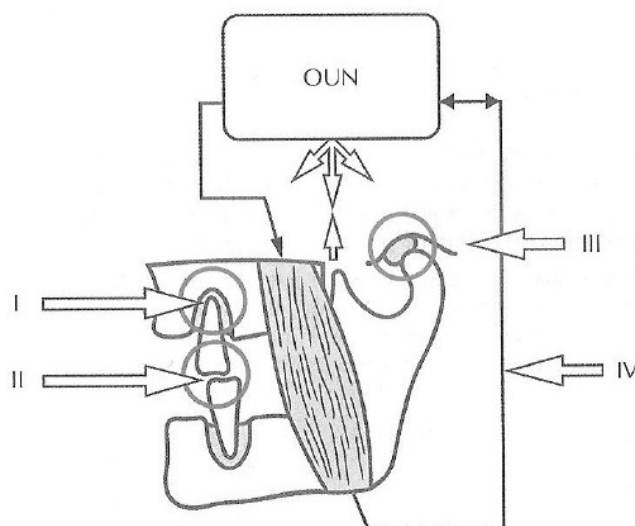
### 1.1. Problematyka środowiska układu stomatognatycznego

Układ stomatognatyczny jest zespołem morfologiczno-czynnościowym, w którego skład wchodzi wzajemnie współdziałające ze sobą tkanki i narządy w obrębie jamy ustnej i twarzoczaszki. Uczestniczy m.in. w procesie żucia, gryzienia i połykania pokarmów, jednak od niego zależy również proces artykulacji dźwięków, oddychania oraz mimika [1].

W jego skład wchodzi:

- zespół zębowo-zębodołowy (I),
- zespół zębowo-zębowy (II),
- zespół stawowy (III),
- pozostałe tkanki i narządy jamy ustnej i twarzy (IV).

Natomiast za zapewnienie prawidłowości współdziałania wszystkich elementów układu stomatognatycznego odpowiedzialny jest ośrodkowy układ nerwowy.



Rys. 1. Schemat układu stomatognatycznego: I - zespół zębowo-zębodołowy, II – zespół zębowo-zębowy, III zespół stawowy, IV – pozostałe tkanki i narządy jamy ustnej [4].

Zaburzenia mogące wystąpić w którymkolwiek z zespołów niewątpliwie przyczynią się na stan pozostałych elementów układu stomatognatycznego, a nieraz i całego organizmu. Wzajemna współzależność wszystkich zespołów powoduje ściśle ich oddziaływanie na siebie, dlatego znajomość anatomii oraz fizjologii w obrębie jamy ustnej oraz okolicznych tkanek i narządów jest pomocna dla prawidłowej diagnozy i leczenia.

Złożoność biofizyczna i fizykochemiczna środowiska samej jamy ustnej tworzy skomplikowany układ elektrochemiczny. W jej obrębie wyróżnić można układ zębowy,

tkanki miękkie oraz środowisko płynne, tworzone przez ślinę wraz z florą mikrobiologiczną. Naturalna flora bakteryjna jamy ustnej zostaje określona już w wieku dziecięcym, jednak stopniowo wraz z wiekiem zmienia się pod wpływem różnych czynników. Są one uwarunkowane od predyspozycji anatomicznych, płci, klimatu, pory dnia oraz ściśle zależne od spożywanych pokarmów i płynów, które różnią się zarówno wskaźnikiem pH, konsystencją jak i m.in. temperaturą. Wpływa to na kondycję nie tylko zębów, ale także błony śluzowej dziąseł, języka oraz kości, a także stawu skroniowo-żuchwowego. Wraz z upływem lat dochodzi do ilościowego oraz jakościowego rozwoju flory bakteryjnej jamy ustnej [5].

Ślina to płynna wydzielina produkowana przez gruczoły ślinowe znajdujące się w jamie ustnej. Jako jeden z soków trawiennych prócz wstępnego trawienia pokarmu, ułatwiania jego połykanie. Ślina pełni również funkcję ochronną dla zębów oraz śluzówki jamy ustnej. Zabezpiecza tkanki twarde zębów przed nadmiernym zużyciem ścierny, również w przypadku obecności protez czy implantów, a dzięki czynnikom antybakteryjnym, chroni w pewnym stopniu przed infekcjami bakteryjnymi [6].

Skład i charakterystyka fizykochemiczna śliny może być odmienna w zależności od gruczołu, który ją wytwarza. Wyróżniamy trzy duże sparowane ślinianki: przyuszne, podjęzykowe, podżuchwowe oraz setki małych gruczołów rozmieszczonych w błonie śluzowej. Płyn występujący w jamie ustnej człowieka nazywany jest śliną mieszaną, ponieważ oprócz śliny właściwej zawiera płyn dziąsłowy, przesięk surowicy krwi, resztki pokarmowe, bakterie, leukocyty, a także wydzieliny z nosa czy gardła [7]. Średnia wartość pH śliny to około 6,6. Zawartość wody to 94-99,5%, natomiast ilość części stałych wynosi mniej więcej 6 g/dm<sup>3</sup> i jest zależna od warunków wydzielania - sekrecji. Zalicza się do nich składniki białkowe, zwłaszcza glikoproteiny, białka osocza, substancje grupowe krwi, enzymy, a także przeciwciała [8]. Mikroflora jamy ustnej bogata jest także w różnego rodzaju bakterie, wirusy, grzyby i pierwotniaki, których rodzaj oraz ilość zmienna jest okresowo. Rozgraniczenie fazy obojętnej od patogennej jest trudne i zależne od predyspozycji organizmu człowieka. W związku z dużą różnorodnością oraz ilością makrocząsteczek (około 300 białek) występujących w mikroflorze jamy ustnej i śliny jej dokładny skład chemiczny nie został w pełni poznany. Ponadto ślina to medium, które nawet u tej samej osoby może zmieniać swój skład chemiczny i właściwości, a wpływ na to ma stan zdrowia, spożyty posiłek lub pory dnia [9][10].

Przebiegające w środowisku jamy ustnej procesy tribologiczne i korozyjne są ściśle związane ze składem chemicznym oraz właściwościami śliny. Obecne w ślinie mucyny, glikoproteiny uczestniczące w pierwszym etapie formowania biofilmu, pełnią funkcję

warstwy granicznej, która ogranicza skutki tarcia powodujące nadmierne ścieranie tkanki twardej zębów. Mechanizm powstawania wspomnianej warstwy polega na adsorpcji organicznych składników śliny, a następnie zasiedlenie przez dużą ilość mikroorganizmów znajdujących się w jamie ustnej. Mucyny odpowiadają również za odpowiednią lepkość śliny [11] [12].

Za wstępne trawienie pokarmów przez ślinę odpowiedzialna jest amylaza, która zapoczątkowuje rozkład cukrów złożonych, w tym jednego z głównych składników odżywczych - skrobi. W ślinie obecna jest także spora ilość jonów wapniowych i fosforanowych, które w istotny sposób przyczyniają się do utrzymania równowagi między demineralizacją i remineralizacją szkliwa. Z kolei jony wodorowęglanowe regulują pH, m.in. dzięki neutralizacji działania kwasów organicznych, które mogą rozpuszczać szkliwo [13].

Niektóre ze składników śliny pomocne są w diagnostyce medycznej, a ich stężenie może określać skuteczność np. farmakoterapii. Nieinwazyjny, bezpieczny oraz wygodny wymaz z jamy ustnej pobierany jest m.in. przy badaniach chorób autoimmunologicznych, zatruc, chorób infekcyjnych oraz zmian kardiologicznych i endokrynologicznych [14].

W warunkach fizjologicznych, całkowita dzienna objętość wydzielanej śliny u dorosłego człowieka waha się od 0,5 do 1 litra, w tym 80% jest stymulowana zapachem oraz smakiem pokarmu. Regulacja odbywa się za pośrednictwem autonomicznego układu nerwowego. Zaburzenia w ilości sekrecji (hiposaliwacja lub sjalopenia), a także w składzie chemicznym powodują nieprawidłowości w odpowiednim funkcjonowaniu śliny. Wpływ na to ma np. przyjmowanie niektórych leków, odwodnienie, ostre i kwaśne pokarmy, palenie papierosów, problemy psychiczne, radioterapia, cukrzyca, czy choroby neurologiczne. O ile nadmierne wytwarzanie śliny rzadko powoduje większe dolegliwości przy prawidłowym odruchu jej połykania, to podczas długotrwałego ślinotoku może dochodzić do maceracji skóry wokół kącików ust, a u chorego może powodować dyskomfort ze względów estetycznych. Natomiast zmniejszona ilość śliny skutkuje suchością w jamie ustnej, która predysponuje do rozwoju próchnicy i zapaleń jamy ustnej. Brak dostatecznego nawilżenia zwiększa zużycie w obrębie twardych tkanek zębów, protez oraz elementów systemów implantologicznych [15][16].

Kolejnym z aspektów wpływającym na pracę układu stomatognatycznego jest jego biomechanika. Jednak mimo złożoności układu stomatognatycznego należy mieć na uwadze, że jest to narząd jednolity, gdzie jedynie prawidłowe oddziaływanie wszystkich elementów umożliwi spełnianie odpowiednich funkcji. Istotnym faktem jest uleganie układu ciągłym dynamicznym przemianom, przez które elementy wchodzące w jego skład mogą



niekorzystnie wpływać na siebie. Przemiany te wynikają m.in.: z działających sił w trakcie procesu żucia lub z procesu starzenia się organizmu. Wpływają one na pogorszenie się kondycji całego układu i jego nieprawidłową biomechanikę. Funkcjonowanie układu stomatognatycznego określane jest przez więzadła oraz powierzchnie stawowe, a przede wszystkim strukturę układu mięśniowego [17]. Ukształtowanie poszczególnych elementów stawu skroniowo-żuchwowego jest zależne m.in.: od budowy uzębienia, czy charakterystyki zwarcia. Czynniki te warunkują również ruchy stawów oraz kierunki ruchów żuchwy. Anatomia stawów skroniowo-żuchwowych i mięśni żucia jest podporządkowana funkcjom fizjologicznym układu stomatognatycznego [18] [19].

U człowieka możemy wyróżnić trzy kierunki ruchów stawu skroniowo-żuchwowego:

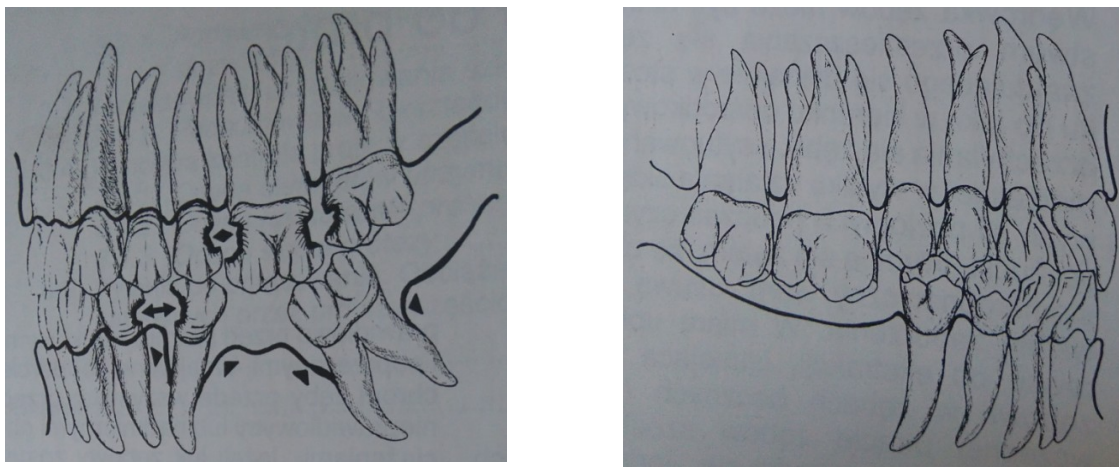
- wysuwanie i cofanie żuchwy – ruch saneczkowy (ślizgowy);
- unoszenie i opuszczanie żuchwy – ruchy zawiasowe i ślizgowe, polegające na otwieraniu i zamykaniu ust;
- ruchy boczne.

Podczas procesu żucia pokarm zostaje przemieszczany dzięki językowi w stronę żyjących zębów bocznych, następnie jest rozdrabniany i rozmięczany na skutek działania enzymów zawartych w ślinie. Ilość niezbędnych cykli żucia potrzebnych do rozdrobnienia pokarmu wzrasta z poziomem trudności jego obróbki. Pokarm, który ulegnie odpowiedniemu stopniowi rozdrobnienia i rozmięczenia zostaje przesunięty przez język w kierunku ustnej części gardła i ulega połknięciu. Żucie jest wynikiem skurczu mięśni szkieletowych, powodujących naprzemienne odwodzenie i przywodzenie żuchwy połączone z niewielkimi ruchami ku przodowi do tyłu i na boki. Za całość procesu odpowiada tzw. dynamiczny układ żucia, w skład którego wchodzi: łuki zębowe, szczęki, stawy skroniowo-żuchwowe, mięśnie żucia, mięśnie mimiczne, gruczoły ślinowe [20].

Zaburzenia w procesie żucia mogą skutkować wystąpieniem zmian w obrębie mięśni żucia. Z kolei one mogą powodować powstanie nieprawidłowych nawyków tzw. para funkcji, czyli nieświadomych nawyków ruchowych. Czynniki wywołującymi wspomniane patologie mogą być m.in.: zaburzenia zwarcia (przemieszczanie lub utrata zębów, wady zgryzu), bruksizm, zmiany w stawie skroniowo-żuchwowym, stany zapalne, nieprawidłowa utrwalona pozycja podczas snu lub zaburzenia na tle psychogennym. Istotne jest, aby odpowiednią terapię wprowadzić jak najszybciej ponieważ długotrwałe i nieleczone zaburzenie w obrębie układu czaszkowo-żuchwowego z czasem będzie oddziaływać dolegliwościami bólowymi w coraz bardziej odległych miejscach organizmu poprzez dekompensację struktur pierwotnych. Ból może promieniować poprzez mięśnie i powięzi na

odcinek szyjny, górny piersiowy kręgosłupa i okolice górnych żeber. Natomiast z upływem czasu może nawet objąć pozostałe odcinki kręgosłupa, kończyny, a także narządy wewnętrzne [21] [22] [23].

Częstą z negatywnych przemian, na które narażony jest układ stomatognatyczny to uszkodzenie lub utrata zęba bądź ich większej ilości na skutek zmian chorobowych, czy urazów mechanicznych. Ubytek próchnicowy na powierzchni stycznej lub brak w uzębieniu powoduje utratę punktu stycznego, który w konsekwencji prowadzi m.in. do przesunięcia się zęba sąsiadującego w kierunku wolnej przestrzeni [24].



Rys. 2. Zmiany biomorfotyczne w układzie zwarciowym wynikające z braków zębowych [25].

Brak w uzębieniu wymaga odtworzenia nie tylko ze względów morfologicznych, czy estetycznych. Powoduje on cały szereg zmiany biomorfotycznych mających charakter postępowy lub wsteczny, prowadzący do zaburzenia okluzji dlatego niezwykle ważne jest, aby rehabilitacja protetyczna była podjęta jak najwcześniej. Wśród wskazań, które również niewątpliwie wymagają interwencji protetycznej można wyróżnić m.in. [26]:

- znaczny ubytek tkanek twardych korony,
- nieciągłość łuku zębowego,
- odtworzenie powierzchni zwarciowych (kontaktów okluzyjnych) startych patologicznie,
- leczenie parafunkcji i złych nawyków zwarciowych.

Biomechaniczne warunki narządu żucia charakteryzowane są na podstawie analizy okluzji, stanu napięcia i pracy mięśni oraz dynamiki stanów artykulacyjnych żuchwy. Przyjmuje się, że optymalny model okluzji pod względem biomechanicznym to stan, pod czas którego dochodzi do maksymalnego i równoczesnego kontaktu powierzchni zwarciowych

zębów przy minimalnym napięciu mięśni [27]. Biomechanika w przypadku normy fizjologicznej tj. z pełnymi łukami zębowymi i bez zaburzeń funkcji układu stomatognatycznego, ulega radykalnym przemianom na skutek całkowitej lub częściowej utraty uzębienia. Podłoże kostne oraz tkanki miękkie u pacjentów bezzębnych ulegają zmianom zanikowym. Dochodzi również do zaburzeń funkcji układu mięśniowo-nerwowego i stawów skroniowo-żuchwowych. Powodem jest brak mechanicznych bodźców czynnościowych związanych z procesem żucia. Z punktu widzenia biomechaniki planowaną rekonstrukcję uzębienia dodatkowo może komplikować utrata warunków stabilizujących wzajemne relacje przestrzenne szczęki i żuchwy oraz dysproporcja w kształtowaniu wyrostków zębodołowych [28] [29] [30].

Naprzeciw zaburzeniom układu stomatognatycznego wychodzi rozwój protetyki stomatologicznej, który poprzez innowacyjne biomateriały oraz konstrukcje protez, czy implantów odtwarza utracone lub zniszczone elementy zębów, układu kostnego twarzoczaszki, a nawet tkanek miękkich.

a)



b)



c)



Rys. 3. Przykłady zastosowań biomateriałów w obrębie twarzoczaszki a) implanty podkostnowe, b) płytki kostne i aparat ortodontyczny, c) epitaza nosa [31][32][33].

## 1.2. Współczesne biomateriały konstrukcyjne w protetyce stomatologicznej

Na przestrzeni lat rozwój w zakresie protetyki stomatologicznej obejmował głównie nowoczesne rozwiązania konstrukcyjne oraz innowacyjne materiały, które spełniałyby jak największą ilość wymagań stawianych aplikacjom medycznym. Indywidualne podejście do każdego przypadku klinicznego, prócz analizy stomatologiczno-protetycznej, powinno obejmować również dobór materiału przeznaczonego na konkretne uzupełnienie. Współcześnie stosowane w stomatologii biomateriały powinny posiadać specyficzny zespół własności mechanicznych, fizycznych i biologicznych, determinowany warunkami anatomicznymi oraz fizjologicznymi, a także sposobem wytwarzania i użytkowania konkretnej postaci protezy, czy implantu stomatologicznego (wszczepu śródkostnego). Konstrukcja powinna zapewniać odpowiednią wytrzymałość na siły występujące podczas procesu żucia oraz w odpowiedni sposób przenosić je na podłoże kostne. W tym celu należy poprawie dokonać oceny biomechanicznej i dobrać materiał o odpowiednich własnościach mechanicznych, aby w jak najbardziej naturalny sposób zapewnić odtworzenie pierwotnych warunków pracy układu stomatognatycznego. Specyficzne środowisko jamy ustnej istotnie wpływa na interakcje użytego biomateriału z żywą tkanką, dlatego konieczne jest zapewnienie odpowiedniej analizy biozgodności, która określi wpływ układu biologicznego na wprowadzoną protezę. O biokompatybilności implantu w otoczeniu tkanek i płynów fizjologicznych decydują czynniki biochemiczne, biomechaniczne i bioelektryczne, które trudno rozdzielić od siebie. Procesy metaboliczne, bakteriologiczne, immunologiczne oraz onkologiczne powodują reakcję, które należy rozpatrywać w odniesieniu do wprowadzonego do organizmu ciała obcego. W dobie niezwykle często występującej przypadłości jaką jest alergia, podczas doboru materiału należy także wziąć pod uwagę preferencje pacjenta również w tym zakresie, aby zapobiec ewentualnym negatywnym reakcją tkankowym [34][35].

W celu odtworzenia prawidłowego funkcjonowania całego układu stomatognatycznego protetyka stomatologiczna zapewnia szereg możliwości, które dostosowywane są indywidualnie dla konkretnego pacjenta. Dokonanie wyboru typu protezy jest etapem planowania leczenia protetycznego. Stomatolog musi podporządkować koncepcję przywrócenia prawidłowego stanu uzębienia do wyników badań, ustalonego rozpoznania oraz indywidualnej analizy klinicznej. Trudności wynikające z doboru odpowiedniej protezy są uzależnione od wielu czynników jakimi są m.in. [26]:

- obciążenie jakim poddane zostaną zęby filarowe,
- stan oraz ochrona pozostałego uzębienia resztkowego,

- stan przyzębia i podłoża śluzówkowo-kostnego,
- łatwość zachowania higieny,
- cena uzupełnienia oraz zabiegu.

Skomplikowana budowa oraz szereg przytoczonych aspektów biomechanicznych, jakie charakteryzują układ stomatognatyczny wymaga od wykonanych uzupełnień protetycznych spełnienia wielu funkcji jednocześnie. Powinny w takim stopniu upodabniać się do naturalnego uzębienia, aby w jak najlepszy sposób odwzorować środowisko panujące w jamie ustnej. Zadaniem użytkowanej przez pacjenta protezy jest stworzenie najwłaściwszych warunków umożliwiających bezurazowe oddziaływanie sił żucia na podłoże. Próba przywrócenia uszkodzonych lub utraconych funkcji narządu żucia pacjenta determinuje różnorodność rozwiązań protetycznych, które wymagają indywidualnego sposobu postępowania leczniczego. Ze względu na szeroki zakres możliwości istnieje wiele podziałów uzupełnień protetycznych, jednak żaden z nich nie zawiera wszystkich parametrów potrzebnych do dokonania wszechstronnej klasyfikacji. Najbardziej podstawowy podział protez dotyczy sposobu ich mocowania w jamie ustnej na protezy ruchome i stałe [36][37].

Protezy ruchome charakteryzują się możliwością ich zakładania i wyjmowania przez pacjenta w razie konieczności. Uwzględniając zakres obszaru wymagającego rekonstrukcji, czyli rozległość braków, protezy ruchome można podzielić na całkowite, odbudowujące całe uzębienie łuku zębowego oraz częściowe, odbudowujące część łuku zębowego. Jednym z rodzajów protez częściowych jest proteza szkieletowa. Metalowy szkielet, zaopatrzony w klamry retencyjne przenosi siły żucia na kość przez okostną oraz przez ozębną zębów filarowych. Płyta podstawowa protezy jest maksymalnie ograniczona. Dąży się do tego, aby płyta protezy szkieletowej pokrywała jak najmniejszą powierzchnię błony śluzowej, jednak musi ona być na tyle rozległa, by zapewniać wystarczającą sztywność całej konstrukcji. Proces jej projektowania planuje się na podstawie badania klinicznego i analizy paralelometrycznej, a także dzięki analizie zdjęć rentgenowskich w odniesieniu do warunków podłoża kostnego i stanu zębów pozostałych oraz ich przyzębia, zwłaszcza przewidzianych jako filarowe dla planowanego rozwiązania [38].

Uzupełnienia ruchome są alternatywnym rozwiązaniem w sytuacji, kiedy ilość i jakość pozostałych zębów nie daje możliwości wykonania uzupełnień stałych. Protezy ruchome dzięki płycie protezy leżącej na wyrostkach zębodołowych rozkładają siły powstające przy żuciu i gryzieniu na większy obszar, odciążając tym samym słabe lub nieliczne zęby. Własności biofizyczne tkanek miękkich są niezwykle istotne dla powodzenia leczenia

protetycznego. Nabłonek, błona śluzowa i podśluzowa są głównym oparciem dla protezy. Za ich pośrednictwem na kość przenoszone są obciążenia powstające podczas żucia [39] [40].

a)



b)



Rys. 4. Rodzaje konstrukcji protez ruchomych a) całkowite b) częściowa szkieletowa [41].

Z kolei protezy stałe to konstrukcje protetyczne, które są trwale mocowane w jamie ustnej pacjenta, odtwarzając twarde tkanki zębów naturalnych. Protezy stałe różnią się od protez ruchomych tym, że pacjenci nie są w stanie sami ich wyjąć z jamy ustnej, ponieważ takie uzupełnienia są na stałe cementowane na zębach filarowych. W razie konieczności taką czynność wykonuje lekarz w gabinecie. W przypadku odbudowy zębów za pomocą implantów najlepszym rozwiązaniem jest przykręcanie uzupełnienia bezpośrednio do implantu, bez stosowania cementów protetycznych. Ich klasyfikacja obejmuje uzupełnienia jednoczłonowe lub wieloczłonowe, w zależności od ilości odbudowywanych ubytków. Wkłady koronowe, koronowo-korzeniowe oraz korony i licówki należą do uzupełnień jednoczłonowych, z kolei do wieloczłonowych zaliczamy mosty [2].

a)



b)



c)



d)



Rys. 5. Protezy stałe: a) wkład koronowo-korzeniowy, b) licówki, c) korona, d) most [42][43].

Stałe uzupełnienia protetyczne są uważane za najbardziej estetyczne i praktyczne, głównie ze względu na swoją konstrukcję i sposób mocowania. Ich zaletą jest również możliwość szerokiego wyboru materiału, z jakiego zostaną wykonane. Należy jednak pamiętać, że ich zastosowanie wiąże się z ingerencją w tkanki pacjenta. Determinuje to konieczność przeanalizowania wielu aspektów, m.in. szereg przeciwwskazań związanych z reakcjami alergicznymi, odpowiednia biomechanika konstrukcji, komfort pacjenta, a także jeden z ważniejszych jakim jest koszt wykonania protezy oraz przeprowadzenia zabiegu implantacji.

W grupie podstawowych biomateriałów dedykowanych na uzupełnienia stomatologiczne oraz implanty występują zarówno tworzywa metaliczne, jak i niemetaliczne, do których można zaliczyć ceramikę, polimery, tworzywa węglowe oraz kompozytowe. Jednak ze względu na możliwości kształtowania szerokiego zakresu odpowiednich własności najliczniejszą grupę stanowią biomateriały metalowe. Znalazły one zastosowanie zarówno w protetyce, implantoprotetyce jak i ortodoncji oraz chirurgii szczękowej.

Tabela 1. Bio materiały konstrukcyjne stosowane w protetyce stomatologicznej [44]

Grupa tworzyw	Rodzaj biomateriału
Metale i stopy	<ul style="list-style-type: none"> <li>• stopy metali szlachetnych na osnowie:               <ul style="list-style-type: none"> <li>- złota</li> <li>- palladu</li> <li>- srebra</li> </ul> </li> <li>• stopy metali nieszlachetnych na osnowie:               <ul style="list-style-type: none"> <li>- niklu (z dodatkami Cr, Mo, Nb)</li> <li>- kobaltu (z dodatkami Cr, Mo)</li> <li>- tytanu (czysty Ti, stopy z dodatkami Al, V, Nb, Ta)</li> <li>- żelaza (z dodatkami Cr, Ni, Mo)</li> </ul> </li> </ul>
Tworzywa sztuczne	<ul style="list-style-type: none"> <li>• polimetakrylan metylu (PMMA)</li> <li>• mieszaniny polimerów (PMMA/chlorek winylu/winyloacetat)</li> <li>• kompozyty BiS-CiMA z pirogennym SiO<sub>2</sub></li> </ul>
Ceramika mineralna	<ul style="list-style-type: none"> <li>• skałń potasowy bez kaolinu</li> <li>• ceramika szklano-krystaliczna</li> <li>• ceramika szklista</li> <li>• rdzeniowa ceramika glinowa</li> <li>• ceramika leucytowa</li> </ul>

Pierwszymi stopami wykorzystywanymi w stomatologii były stopy zawierające metale szlachetne, czyli metale odporne chemicznie, do których zalicza się głównie platynowce

(platynę, pallad) oraz miedziowce (złoto, srebro). Charakteryzują się wysoką wytrzymałością i zdolnością do absorpcji naprężeń. Wyróżnić można trzy grupy stopów w zależności od ich stężenia.

Stopy zawierające co najmniej 60% metali szlachetnych to: złoto-platyna-pallad, złoto-pallad-srebro i złoto-pallad. W celu wzmocnienia stopów używano miedzi, a dobór srebra wraz z palladem korzystnie wpływa na odporność stopu na korozję. Minimalna wartość obecności złota w tego typu stopach nie jest sprecyzowana jednak głównym celem producentów było dążenie do obniżenia jego zawartości, a co za tym idzie do obniżenia kosztów.

Do stopów zawierających minimum 25% metali odpornych chemicznie zaliczamy: pallad-srebro, pallad-miedź-gal, pallad-gal. Niewielka ilość złota i wysoka zawartość palladu nie ma wpływu na właściwości stopu, ale znacząco przyczynia się do obniżenia ceny.

We współczesnej stomatologii najczęściej stosowanymi stopami są te, w skład których wchodzi maksymalnie 25% metali wysokoodpornych chemicznie. Są to najczęściej stopy chromowo-niklowe lub chromowo-kobaltowe. Ich wytrzymałość na zginanie wynosi 260 MPa do 807 MPa, a twardość zawiera się w granicach od 175-335 HV, gdzie dla porównania twardość złota to jedynie 50-52 HV. Jedną z zalet tych stopów jest podwyższony współczynnik sprężystości w porównaniu ze stopami metali szlachetnych oraz utrzymanie wysokiej retencji. Wybór konkretnego stopu z tej grupy zależy głównie od zastosowań klinicznych, gdyż późniejsza obróbka, taka jak polerowanie i dostosowywanie np. korony, wymaga obniżonej twardości i wytrzymałości na zginanie. Istotne są również objawy alergiczne pacjenta. Ze względu na potencjalny problem z obecnością niklu, zwłaszcza u kobiet, możliwe stało się zastosowanie stopów kobaltowo-chromowych i odwrotnie.

Skład stopów niklowo-chromowych określony jest w aktach normatywnych, zgodnie z którymi Ni + Co + Cr stanowi około 85%, nikiel jako składnik główny, chrom to min. 20%, a molibden min. 4%. Dodatek berylu, stanowiący ok. 2%, poprawia leżność stopu obniżając temperaturę topnienia oraz podwyższając twardość. Natomiast głównymi cechami stopu Ni-Cr są odporność korozyjna, duży moduł sprężystości i relatywnie wysoka wartość granicy plastyczności. Wytrzymałość na zginanie to wartości powyżej 515 MPa. Odlewnicze stopy niklu, tak jak stopy kobaltu wykazują małą przewodność cieplną co powoduje, że pacjent nie jest narażony na zmiany temperatury uzupełnienia.

Stopy kobaltu zawierają ok. 60% kobaltu, 30% chromu, 6-8% molibdenu. Pierwszym stopem tego typu przeznaczonym dla chirurgii stomatologicznej był stop Vitallium wytworzony w USA w roku 1929. Jest on jednym z najtwardszych stopów dentystycznych



(260-380 HV), a podatnością do odkształceń przewyższa nawet stop złoto-płatyna. Charakteryzuje się wysoką odpornością na korozję wżerową i szczelinową. Posiada zdolność do repasywacji w roztworach fizjologicznych. Homogeniczna i drobnoziarnista struktura stopów przerabianych plastycznie w porównaniu z odlewniczymi definiuje ich lepszą odporność korozyjną. Dodatki stopowe chromu i molibdenu zwiększają odporność na działanie kwasów utleniających i nieutleniających. Własności mechaniczne tych stopów zależą nie tylko od składu chemicznego, ale również od techniki wytwarzania. Wytrzymałość i ciągliwość kształtowane są zarówno przez zabiegi obróbki cieplnej, jak i obróbkę plastyczną. Jest to najbardziej popularny stop komercyjnie wykorzystywany przy wykonawstwie szkieletów protez ruchomych, koron oraz mostów [45].

Stal chromowo-niklową cechuje większa niż w przypadku stopów złota spoistość, dzięki czemu po wypolerowaniu jej powierzchnia uzyskuje trwałą, lustrzaną połyśk. Obecnie znajduje zastosowanie do wyrobu drutu kłamrowego, łuków podjęzykowych i tłoczonych płyt podniebiennych. Wykazuje wysoką odporność korozyjną dzięki wysokiemu potencjałowi elektrycznemu, dodatkową zaletą jest również odpowiednia plastyczność [46].

Późne lata 70. to czas kiedy rozpoczęto badania na temat stopów tytanu jako potencjalnego materiału odlewniczego. Wysoka temperatura topnienia ( $1668^{\circ}\text{C}$ ) oraz silna tendencja do utleniania i reagowania z innymi materiałami stwarza problemy podczas odlewania. Z tego powodu konieczne jest stosowanie odśrodkowych próżniowych urządzeń odlewniczych. Obecnie tytan i jego stopy mają coraz większe znaczenie ze względu na odpowiednie właściwości w zastosowaniach stomatologicznych, przy stosunkowo niskiej gęstości ( $4,5\text{ g/cm}^3$ ) w porównaniu ze złotem ( $19,3\text{ g/cm}^3$ ), czy palladem ( $12,0\text{ g/cm}^3$ ). Tytan charakteryzuje się bardzo dobrą biokompatybilnością, brakiem reakcji galwanicznych oraz wysoką odpornością na korozję, którą zapewnia cienka, lepka warstwa powierzchniowa tlenku tytanu. Stopami tytanu najczęściej stosowanymi w stomatologii są stopy tytanu z glinem i wanadem (Ti-6Al-4V), glinem i niobem (Ti-6Al-4-9Nb) glinem, niobem i tantalem (Ti-6Al-3-6Nb-1-6Ta) palladem (Ti-3Pd). Sam tytan wykazuje zdecydowanie niższe właściwości mechaniczne, zwłaszcza odporność zmęczeniową dlatego wskazane jest zastosowanie dodatków stopowych. Problemy z obróbką materiału w warunkach laboratoryjnych (obróbka mechaniczna, odlewanie, lutowanie) ogranicza stosowanie tytanu w protetyce jednak doskonałe właściwości mechaniczne i fizykochemiczne pozwalają zaliczyć go do biomateriałów niezwykle istotnych przy wytwarzaniu głównie wszczepów stomatologicznych [47][48].

Coraz szerzej stosowaną grupą materiałów metalowych są stopy z pamięcią kształtu. Swoje szczególne własności zawdzięcza odwracalnej, termosprężystej przemianie martenzytycznej, zachodzącej w wyniku działania temperatury, naprężenia lub pola magnetycznego. Efekt pamięci kształtu można zaobserwować m.in. w stopach NiTi, CuZnAl, czy CuAlNi. W stomatologii najczęstsze zastosowanie ma stop NiTi, który dzięki odpowiednim własnościom wytrzymałościowym, obniżoną gęstością oraz korzystnym modulem sprężystości wykorzystywany do w ortodoncji na łuki aparatów [49].

### 1.2.1. Problematyka interakcji biomateriałów metalowych z tkankami

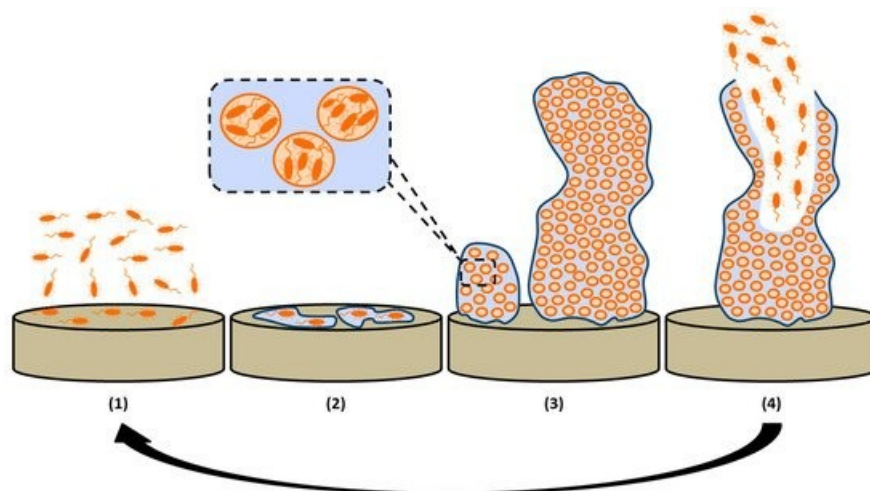
Szereg zalet jakimi charakteryzują się stopy metali sprawiają, że nadal są one najczęściej stosowanymi biomateriałami na uzupełnienia protetyczne. Specyfika środowiska układu stomatognatycznego określa jednak wiele wymagań, jakie powinny spełniać materiały stomatologiczne. Często występujące alergie oraz stomatopatie narzucają konieczność poszukiwać takich rozwiązań materiałowych, które charakteryzują się wysoką biokompatybilnością, odpornością na korozję wżerową i szczelinową oraz korzystnymi własnościami fizykochemicznymi i mechanicznymi [50]. Powinny również umożliwić pacjentowi komfortowy sposób dbania o higienę zarówno jamy ustnej jak i protezy, w celu zminimalizowania możliwości osiedlenia się bakterii, drobnoustrojów i grzybów.

Utrzymanie wysokiego poziomu higieny jamy ustnej jest kluczowe podczas stosowania ruchomych uzupełnień protetycznych. Niedostateczna dbałość o jej zapewnienie może przyczynić się do rozwoju stanu zapalnego. Główną rolę w patogenezie zakażeń odgrywa zdolność bakterii i grzybów do tworzenia biofilmu, którego obecność ma ścisły związek z występowaniem stomatopatii protetycznych. Biofilmem nazywane są przylegające do powierzchni zorganizowane struktury m.in. bakterii, otoczone warstwą zewnątrzkomórkowych polisacharydów. Powierzchnie protez znajdujących się w jamie ustnej stanowią sprzyjające warunki dla kolonizacji drobnoustrojów. U około od 37 do 67% pacjentów użytkujących protezy szkieletowe występują stany zapalne błony śluzowej jamy ustnej. Na protezie metalowej zazwyczaj tworzy się warstwa powierzchniowa białka, która jest krytycznym składnikiem biokompatybilności. Uważa się, że za powstawanie stomatopatii protetycznych w głównej mierze odpowiedzialne są bakterie *Streptococcus mutans*, czy grzyby z rodzaju *Candida albicans*, jednakże etiologia stanów zapalnych jest bardzo złożona i wpływa na nią zarówno ogólny stan zdrowia pacjenta jak i czynniki miejscowe. Skład biofilmu jest zbliżony do płytki nazębnej, występują w nim martwe komórki otoczone warstwą egzopolisacharydu, komórki drobnoustrojów, glikoproteiny śliny, białka surowicy,

martwe komórki nabłonka. Wykazuje adhezję zarówno do powierzchni zębów, jak i powierzchni materiału protetycznego. Biofilm jamy ustnej jest nie tylko patogenezą próchnicy zębów i paradontozy, ale także próchnicy wtórnej i periimplantitis, co może skutkować niepowodzeniem terapii protetycznej. Mikroorganizmy mnożące się w populacji biofilmu są znacznie mniej wrażliwe na działanie antybiotyków, antyseptyków oraz mechanizmów autoimmunologicznych. Często może powodować to problemy o charakterze przewlekłym i nawracającym. Protezy ruchome działają również jako rezerwuaria dla patogenów układu oddechowego [51] [52] [53].

Jama ustna jest złożonym środowiskiem, w którym wysoka wilgotność, umiarkowana temperatura i obfitość składników odżywczych sprzyjają rozwojowi mikroflory. Powstawanie biofilmu jest wieloetapowe i uwarunkowane od właściwości tworzącego go mikroorganizmów oraz od budowy i parametrów powierzchni, którą kolonizuje [54].

Formowanie biofilmu rozpoczyna się w momencie adhezji mikroorganizmów do powierzchni. Początkowe wiązania są słabe, niespecyficzne i odwracalne. Jeżeli komórki nie zostaną usunięte z powierzchni, wtedy mogą przyczepiać się do podłoża za pomocą białek adhezyjnych. Odpowiednio długie przyleganie komórek drobnoustrojów do podłoża sprawia, że połączenie staje się nieodwracalne. W tej fazie dochodzi do przytwierdzenia pozakomórkowej substancji polisacharydowej EPS zwanej macierzą zewnątrzkomórkową, która spójnie utrzymuje biofilm. Po związaniu się z podłożem dochodzi do namnażania i różnicowania drobnoustrojów. Tempo i zakres jest zależny od zawartości czynników odżywczych, szybkości przepływu cieczy w środowisku, pH, zawartości tlenu. Po rozpoczęciu kolonizacji, biofilm rozwija się poprzez podziały komórek oraz przyłączanie się kolejnych. W końcowym etapie dochodzi również do odczepiania się uformowanej struktury i przemieszczania się jej wraz z płynami jamy ustnej na nowe powierzchnie dając początek nowemu biofilmowi [55].



Rys. 6. Etapy formowania biofilmu: 1. tworzenie się osłonki nabytej, 2. adhezja bakterii pionierskich, 3. dojrzewanie biofilmu, 4. dyspersja biofilmu [56].

Odpowiednio dobrany zespół własności powinien zabezpieczyć tworzywo przed niekorzystnym procesem jego niszczenia, a w konsekwencji minimalizować reakcje odczynowe i ogólne oraz drażnienie okolicznych tkanek [57].

Mimo szeroko rozpatrywanego zagadnienia tworzenia biofilmu, w dalszym ciągu to zagadnienie korozji jest najczęściej poruszane w przypadku stosowania materiałów metalowych.

Tabela 2. Wybrane stopy stosowane na wyroby protetyczne [44][58].

Rodzaj wyrobu	Rodzaj biomateriału metalowego
Korony i mosty	stopy na bazie: złota (AuAgCu) palladu (PdAgAu) srebra (AgPd) kobaltu (CoCrMo) niklu (NiCr)
Aparaty ortodontyczne	stopy z pamięcią kształtu (NiTi) stopy tytanu (Ti6Al4V) stale austenityczne (CrNiMo) stopy kobaltu (CoCrMo)
Wszczepy stomatologiczne	tytan technicznie czysty (CpTi) stopy tytanu (Ti-Al-V lub Ti-Al-Nb) stopy kobaltu (CoCrMo)
Protezy (całkowite, częściowe, szkieletowe)	stale (CrNiMo) stopy kobaltu (CoCrMo, CoNiCrMo) stopy tytanu (Ti6Al4V)

Korozja implantów, wyrobów protetycznych i ortodontycznych występuje głównie w związku z agresywnym charakterem środowiska śliny i płynów ustrojowych. Obecne w ślinie drobnoustroje oraz jony chlorkowe sprzyjają korozji elektrochemicznej. Degradacja biomateriałów istotnie wpływa na obniżenie ich własności wytrzymałościowych, ale może także niekorzystnie oddziaływać na organizm. Na skutek korozji, pierwiastki (głównie glinu, niklu, wanadu i chromu) przedostają się do środowiska tkankowego w postaci jonów metali lub produktów korozji, wykazują działanie toksyczne i powodują miejscową lub ogólnoustrojową odpowiedź organizmu. W przypadku ich lokalnego oddziaływania mogą doprowadzić również do powstania metalozy i przebarwiania okolicznych tkanek. Przebarwienia błony śluzowej w okolicach zastosowania materiału metalowego wpływają nie tylko na estetykę, ale mogą również przyczynić się do zmian nowotworowych [59].

Współcześnie stosowane materiały odpowiednią odporność korozyjną osiągają dzięki powstającej na powierzchni warstwie tlenków, która jest inhibitorem procesów korozyjnych. Ograniczenie prędkości procesów niszczących wiąże się z wytworzeniem cienkiej warstwy pasywnego biofilmu. Podstawowymi reakcjami zachodzącymi w przypadku korozji są reakcje anodowe i katodowe. Aniony to głównie chlorki, fosforany, siarczany i wodorowęglany, zaś kationy to jony sodu, potasu, wapnia i magnezu. Za inicjację i rozprzestrzenianie procesów korozyjnych jest najczęściej odpowiedzialna obecność chlorków. Reakcja anodowa przyczynia się do utleniania powierzchni materiału przekazując do otoczenia jony metali, natomiast reakcja katodowa uzależniona jest od elektrolitu. Wywołuje ona procesy redukcji, wykorzystując do tego elektrony generowane w procesach anodowych. Równowaga pomiędzy procesami anodowymi i katodowymi powoduje korzystne warunki elektrochemiczne dla wystąpienia korozji. Odporność metalu zależna jest od jego potencjału elektrochemicznego, im jest on wyższy, tym metal jest mniej podatny na zachodzące w środowisku pracy procesy korozyjne. Wśród zmian wynikających z wystąpienia korozji może wyróżnić [60] [61] [62]:

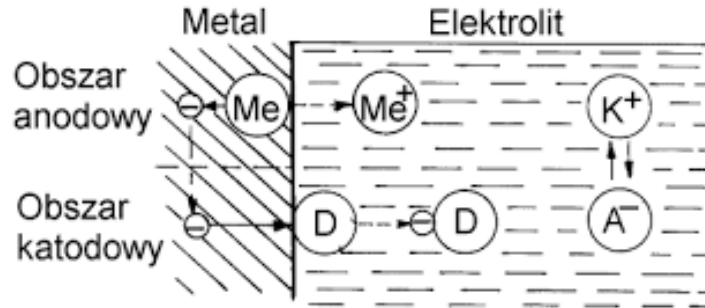
- ograniczenie okresu pracy protezy w jamie ustnej, ze względu na zmniejszenie możliwości przenoszenia wymaganych obciążeń,
- wystąpienia niepożądanych reakcji biologicznych, mogących mieć działanie toksyczne poprzez uwalnianie do otaczających tkanek jony metali,
- możliwość wystąpienia bólu w wyniku generowanych do otaczających tkanek produktów korozji.

Ponadto środowisko biologiczne jamy ustnej wyróżniają zachodzące w nim procesy życiowe, a więc biologiczne reakcje przemiany materii. Obecne są tu zjawiska przewodzenia

bioprądów, różnice biopotencjałów oraz półprzewodnictwo i piezoelektryczność materiału organicznego. Masa biologiczna transportowana jest tu w skali molekularnej i submolekularnej – w postaci ruchu elektronów, protonów, jonów, wolnych rodników, czy białek, co jest charakterystyczne dla półprzewodników organicznych. Chcąc jednak prawidłowo odwzorować model bioelektrochemiczny środowiska tkankowego należy mieć na uwadze stochastykę zmian wielkości prądów inicjowanych w jamie ustnej, ich częstotliwość wynikającą z budowy narządu żucia oraz aktywności ruchowej oraz nierównowagowy charakter elektrochemicznych zjawisk membranowych. Istotnym faktem jest również dynamiczny stan naprężeń i odkształceń, a także zmienny odczyn tkankowy. W warunkach normalnych odczyn kwasowości organizmu wynosi około 7,4, z kolei pH śliny waha się w zakresie 6,6 – 7,5. Stan infekcji może zmienić odczyn nawet do około 9.

Dotychczasowa interpretacja zmian zachodzących w środowisku jamy ustnej nie pozwala na jednoznaczny pogląd na kwestię niszczenia korozyjnego uzupełnień protetycznych. Zmienność parametrów odpowiedzialnych za inicjację i rozwój korozji jest na tyle specyficzny, że obraz uszkodzeń uzyskany podczas symulowanych warunków laboratoryjnych jest często odmienny od tych w środowisku układu stomatognatycznego. Różnice te wynikają głównie z poprawnego ustalenia stochastyki procesów elektromagnetycznych, napięć i oddziaływań, a także parametrów naprężeń i odkształceń w układzie biomechanicznym narządu żucia. Należy pamiętać, że środowisko tkankowe jest dużo bogatsze i bardziej skomplikowane niż możliwe do odtworzenia warunki laboratoryjne [58].

Wiadomo, że w problematyce korozji biomateriałów metalowych wyróżnić można korozję dotyczącą samego materiału oraz korozję związaną ze specyfiką danej konstrukcji protezy. Przypadek konstrukcji protetycznych i ortodontycznych można uogólnić jako korozję elektrochemiczną w środowisku wodnym. Warstwa powierzchniowa materiału metalowego traktowana jest jako zbiór dodatnich i ujemnych elektrod tworzących mikroogniwa, między którymi występuje różnica potencjałów. Proces korozji elektrochemicznej można przedstawić jako elementarny proces anodowego utleniania i katodowej redukcji [63].



Rys. 7. Schemat korozji elektrochemicznej [64].

Do oddziaływania korozyjnego dochodzi zawsze w obszarze anodowym. W trakcie pracy ogniwa korozyjnego w metalu przepływa prąd, a bieguny ogniwa ulegają polaryzacji. Polaryzacja elektrod hamuje procesy katodowy i anodowy, co skutkuje zahamowaniem procesu korozyjnego, więc jest zjawiskiem pożądanym. Jednak korozji elektrochemicznej towarzyszą depolaryzatory takie jak np. tlen z powietrza lub jony wodorowe. Reakcja anodowa prowadzi do utleniania powierzchni metalu oddającego elektrony walencyjne do roztworu w postaci jonów. Z kolei reakcja katodowa jest zależna od występującego elektrolitu. Wykorzystywane są w niej elektrony generowane w procesach anodowych. W procesach korozyjnych najistotniejsze są dwie reakcje katodowe. Pierwsza to depolaryzacja wodorowa polegająca na redukcji jonu wodorowego do wodoru gazowego. Łatwo zachodzi w środowiskach kwaśnych, znacznie wolniej w środowiskach obojętnych i alkalicznych. Natomiast druga to depolaryzacja tlenowa polegająca na reakcji tlenu cząsteczkowego, rozpuszczonego w elektrolicie do jonu wodorotlenkowego. Przebiega w roztworach obojętnych i alkalicznych, przy swobodnym dostępie powietrza. W znacznej ilości przypadków korozji elektrochemicznej mamy do czynienia z depolaryzacją obu rodzajów jednak zależne są od pH środowiska [65][66].

Proces korozji elektrochemicznej zachodzi w warunkach równowagi między procesami anodowymi i katodowymi. Jednak w sytuacji kiedy potencjał elektrochemiczny metalu zbliżony jest do wartości dodatnich, wtedy materiał wykazuje lepszą odporność korozyjną. Intensywność oraz sam mechanizm procesów korozyjnych zależy głównie od składu chemicznego i fazowego materiału. Istotne znaczenie ma również naruszenie spójności i przyczepność pasywnej warstwy wierzchniej. Rozpatrując zjawiska korozyjne protez w jamie ustnej, musimy mieć na uwadze, że występują tam szczególne warunki, które sprzyjają rozwojowi korozji. Uszkodzona powierzchnia metalowego szkieletu protezy może doprowadzić do lokalnej inicjacji procesów niszczących m.in. korozji wżerowej, szczelinowej, naprężeniowej, zmęczeniowej [61][67].

W miejscach niejednorodnego składu chemicznego lub fazowego protezy, zwykle dominującym procesem jest korozja wżerowa. Przebiega ona na powierzchni metali pokrytych warstwą tlenkową, a czynnikiem warunkującym jej wystąpienie jest powstanie potencjału przebicia, który jest inicjatorem wżerów. Korozja wżerowa oraz korozja szczelinowa charakteryzują się podobnym mechanizmem rozwoju, dlatego często są porównywane. Jednakże najistotniejszą różnicą jest wpływ specyfiki geometrii, która warunkuje miejsce powstania korozji szczelinowej. W przypadku korozji szczelinowej obszary w szczelinach posiadają ograniczony i nierównomierny dostępem tlenu, a jego uzupełnienie możliwe jest jedynie na drodze utrudnionej dyfuzji [68].

Pęknięcie korozyjne wynikające z korozji naprężeniowej i zmęczeniowej jest powodowane jednoczesnym działaniem środowiska korozyjnego i naprężeń, zwłaszcza rozciągających stałych lub zmiennych. Naprężenie rozciągające powodujące korozję może być wywołane poprzez naprężenie zewnętrzne lub, wywołane obróbką plastyczną lub cieplną, naprężenie wewnętrzne. Naprężenia powodujące mechanizm odkształcenia w wyniku korozji są znacznie mniejsze od granic plastyczności i wytrzymałości metali i stopów [69] [66].

Gdy w środowisku zawierającym elektrolit znajdują się dwa odmienne metale bądź stopy o różnym potencjale elektrycznym, może dojść do inicjacji korozji galwanicznej. Metale szlachetne wykazują bardzo dobrą odporność korozyjną, jednakże w zestawieniu z metalem nieszlachetnym o niższym potencjale elektrochemicznym tworzy ogniwo galwaniczne, w którym metal nieszlachetny stający się anodą ulega niszczeniu korozyjnemu. Środowisko jamy ustnej sprzyja rozwojowi tego typu korozji, przykładem może być wszczep zębowy z domieszką metali szlachetnych [70].

Odporność na korozję wżerową i szczelinową to podstawowe cechy jakimi powinny charakteryzować się materiały stosowane w protetyce stomatologicznej. Jednak rozpatrując zagadnienie procesów korozyjnych w środowisku jamy ustnej należy mieć na uwadze ogół parametrów wpływających na ich występowanie. Zarówno fakt obecności elektrolitu w postaci m.in. śliny, niejednorodny skład chemiczny i fazowy stopu oraz konstrukcja protezy pogarsza jej odporność korozyjną. Złożoność konstrukcji szkieletowych protez ruchomych może istotnie wpłynąć na ich podatność na niszczenie korozyjne. Standardowa technika wykonywania szkieletów polegająca na ich odlewaniu, lutowaniu i spawaniu nie zapewnia odpowiedniego zabezpieczenia materiału przed szkodliwym działaniem środowiska, możliwością segregacji chemicznej i fazowej oraz nie zapewnia wystarczającego stopnia dokładności dopasowania do anatomii jamy ustnej pacjenta [71]. Z tego względu istotnym zagadnieniem stało się znalezienie nowoczesnej techniki wytwarzania szkieletów,



która zapewni zarówno wysoką odporność korozyjną modelowanego stopu jak i wysoki stopień odwzorowania szczegółów błony śluzowej.

### 1.2.2. Stopy kobaltu w technologiach addytywnych

Wzrastająca ilość osób wymagających leczenia protetycznego jest w dużej mierze podyktowana wydłużeniem okresu ludzkiego życia oraz coraz większą liczbą sytuacji powodujących problemy z układem stomatognatycznym już od najmłodszych lat, m.in. chemizacja żywności, nowotwory, wypadki komunikacyjne. Istotna jest również większa świadomość pacjentów na temat własnego zdrowia oraz wysokie oczekiwania związane z korzystaniem z prywatnych usług stomatologicznych. Celem odbudowy niepełnego uzębienia jest obecnie nie tylko przywrócenie właściwego funkcjonowania układu stomatognatycznego i estetyki, ale również działanie profilaktyczne mające na celu jak najdłuższe zachowanie naturalnych warunków biologicznych i równowagi biomechanicznej. Powyższe czynniki wpłynęły na rozwój stomatologii i protetyki, a wraz z nimi także technologii wytwarzania uzupełnień protetycznych oraz modyfikacji dotychczas funkcjonujących konstrukcji i technik zabiegowych [72] [73].

Różnorodność zalet materiałów metalowych sprawia, że wciąż jest to główna grupa materiałowa wykorzystywana na uzupełnienia protetyczne. W zastosowaniach biomedycznych dobre właściwości mechaniczne i korozyjne zależą od właściwego doboru materiałów. W przypadku metalowych szkieletów protez ruchomych najczęściej wykorzystywanym materiałem są stopy kobaltu. Powszechnie stosowane w stomatologii i protetyce dentystycznej grupy stopów Co-Cr-Mo występujące pod różnymi nazwami handlowymi są modyfikacją klasycznego stopu odlewniczego Vitallium. Posiadają one odpowiednie właściwości mechaniczne, odporność korozyjną, gładkość powierzchni i mały moduł sprężystości, co sprawia, że są to jedne z najbardziej przydatnych materiałów do wykonywania protez ruchomych. Stomatologiczne stopy kobaltu charakteryzują się niską zawartością węgla. Dodatek węgla, choć ilościowo niewielki, ma bardzo istotny wpływ na właściwości mechaniczne, a szczególnie na plastyczność. Węgiel w ilości do 0,35% zwiększa wytrzymałość i odporność na pełzanie. Obecność węglotwórczych dodatków stopowych przy znacznej zawartości węgla powoduje tworzenie się podczas obróbki cieplnej węglików o strukturze złożonej typu  $M_{23}C_6$  rozmieszczonych w przestrzeniach międzydendrytycznych. Z kolei chrom tworzy z kobaltem roztwór stały, poprawia odporności korozyjną i utlenianie ze względu na zdolność do pasywacji. Tworzy węgliki typu  $M_7C_3$  i  $M_{23}C_6$  oraz  $M_3C_2$ . Zawartość chromu powyżej 30%, utrudnia podatność stopu do odlewania. Przyczyną jest

tworzenie się w stopie kruchej fazy  $\sigma$ , dlatego stosowane w stomatologii odlewnicze stopy nieszlachetne nie powinny zawierać więcej niż 29% chromu. Molibden i wolfram zapewniają umocnienie roztworu stałego oraz tworzenie węglików typu  $M_6C$ ,  $MC$  oraz tworzenie fazy międzymetalicznej  $Co_3M$ . Molibden zapewnia drobnoziarnistą strukturę stopu oraz zwiększa odporność na korozję wżerową. Jego wadą, rozpatrując pod względem dodatku stopowego, może być obniżenie podatności do przeróbki plastycznej. Poprawa lejności stopu możliwa jest dzięki dodatkowi krzemu i manganu [74][75].

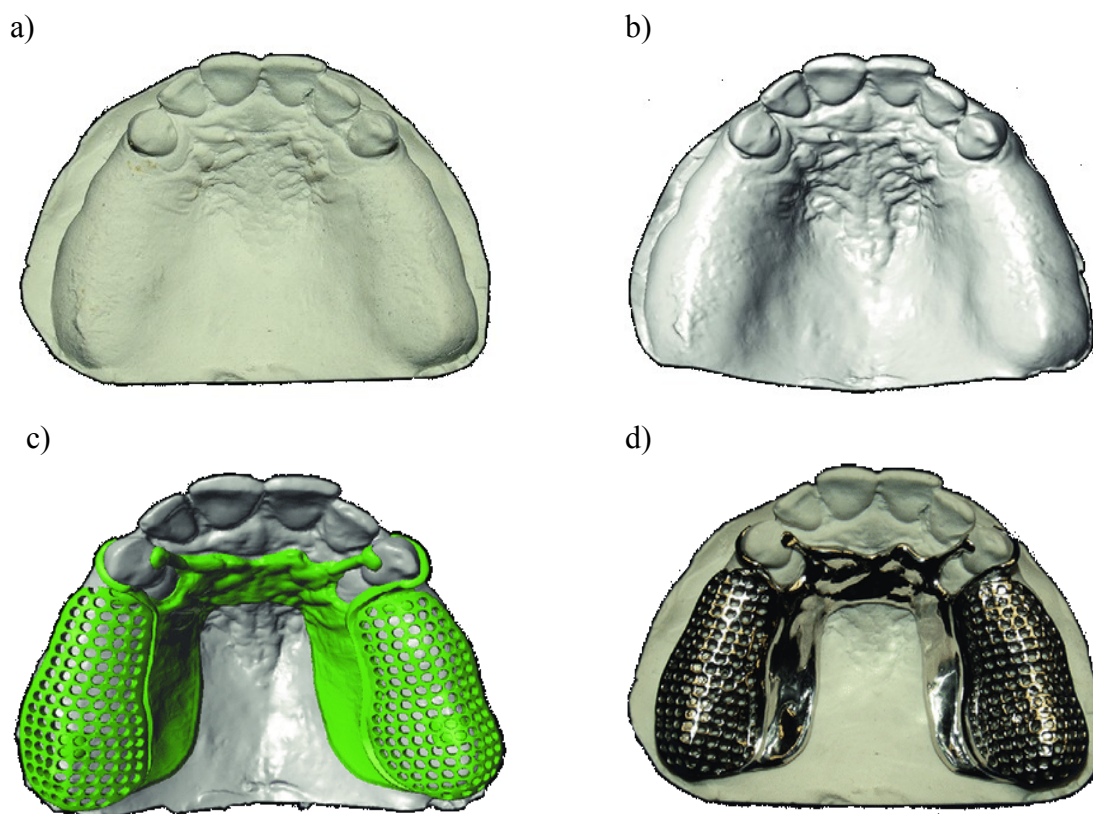
Dotychczasowy sposób wytwarzania protez szkieletowych polega na tradycyjnej technice odlewania metodą traconego wosku. Woskowy model pokrywany jest ceramicznym materiałem ogniotrwałym - gęstwą (zawiesina krzemionki w roztworze ortokrzemianu etylowego), która tworzy kompletną formę. Po jej wysuszeniu, wosk wytapiany jest w piecu przy temp. 100-150°C. Po usunięciu resztek wosku i gazów forma wypełniana jest ciekłym stopem grawitacyjnie lub odśrodkowo. Forma osiąga temperaturę około 800-1000°C natomiast temperatura ciekłego stopu to około 1350-1400°C. Temperatury formy ma wpływ na wielkość ziarna odlewu, przy wyższych temperaturach powstaje struktura bardziej gruboziarnista, co osłabia wytrzymałość konstrukcji. Wysoka temperatura procesu może również powodować obniżeniem kruchości materiału poprzez tworzenie się dużych węglików z większymi odległościami pomiędzy nimi. Jednakże uzyskuje się dobrą zależność pomiędzy wytrzymałością i ciągliwością [76].

Chociaż stopy kobaltowo-chromowe są powszechnie używane w wytwarzaniu szkieletów protez ruchomych to zdarza się, że ich właściwości fizykochemiczne przyczyniają się do zniekształceń konstrukcji podczas użytkowania. Z biegiem czasu metalowe klamry i zaczepy ulegając powstającym naprężeniom odkształcają się powodując, brak pożądanego dopasowania protezy do ukształtowania powierzchni błony śluzowej pacjenta. Klamer protez wykonanych ze stopów kobaltu podczas analizy MES ujawniają wzorce rozkładu naprężeń i odkształceń podczas użytkowania, które negatywnie wpływają na całą konstrukcję protezy. Właściwości fizykochemiczne materiału ograniczają jego możliwości do wieloletniego stosowania w postaci klamrach retencyjnych [77].

Złe dopasowanie szkieletu protezy do anatomicznego kształtu błony śluzowej pacjenta może być jedną z przyczyn stomatopatii protetycznych. Prawidłowe odwzorowanie wypukłości tkanek okołowierchołkowych oraz fałdów błony śluzowej znacząco wpływa na komfort użytkowania protezy. Wytworzenie użytecznej i wygodnej protezy szkieletowej wymaga starannej diagnozy, planowania i właściwego wykonania. Wcześniejsze przypadki niepowodzeń odbudowy przy pomocy protez szkieletowych pomogły dojść do wniosku,

że są one szkodliwe dla tkanek przyzębia i mogą przyczyniać się do powstawania zmian próchnicowych. Jednak dotyczy to głównie pacjentów, utrzymujących złą higienę jamy ustnej i/lub ich proteza była nieodpowiednio zaprojektowana i niedopasowana. Brak właściwego projektu protezy może nasilać problemy z namnażaniem płytki nazębnej, dlatego lekarz dentysta oraz technik protetyk zaangażowani w wykonanie protezy powinni zawsze brać pod uwagę indywidualne podejście do projektu protezy częściowej, który nie wpłynie negatywnie na zęby filarowe i bezzębne wyrostki. Pacjent powinien być pouczony o konieczności utrzymania wysokiej higieny jamy ustnej oraz zaopatrzony w odpowiednie produkty mogące mu w tym pomóc [78] [79].

Proces leczenia braków w uzębieniu dzięki protezie szkieletowej obejmuje ocenę zębów filarowych (zębów na których oparte będą kłamry retencyjne), umiejscowienie zębów filarowych, ewentualne ich przeleczenie, dopasowanie projektu metalowego szkieletu, powiązanie obszarów bezzębnych z metalową ramą, wykonanie protezy w laboratorium protetycznym oraz edukację pacjenta w zakresie higieny domowej i konsekwencji jej braku, a także poinformowanie go o konieczności regularnych wizyty kontrolnych w gabinecie stomatologicznym. Ponieważ pacjenci wymagający leczenia protetycznego mogli stracić zęby w wyniku złej higieny jamy ustnej istotne jest, aby zostali uświadomieni o konsekwencjach braku dbałości o uzębienie resztkowe. Leczenie zmian próchnicowych oraz właściwe użytkowanie protezy, są istotne dla zminimalizowania przyszłych powikłań. Dokładny proces zaplanowania i wykonania protezy szkieletowej dla każdego pacjenta jest kluczowym elementem sukcesu leczenia. Zmienne, takie jak anatomia tkanek twardych i miękkich, relacje zwarciove, pozycja zębów oraz wymagania pacjenta dotyczące estetyki i komfortu, powinny być kluczowe dla projektu protezy, która musi spełniać indywidualne potrzeby pacjenta. Konieczność uzyskania wysokiego stopnia precyzji dopasowania protezy szkieletowej przyczyniło się do poszerzenia badań na temat znalezienia technologii mogącej zapewnić lepsze parametry. Technologia, która znalazła na przestrzeni lat znalazła zastosowanie również w innych obszarach protetyki oraz stomatologii jest druku 3D [80].



Rys. 8. Etapy wykonawstwa szkieletu protezy ruchomej a) gipsowy model, b) cyfrowy model, c) zaprojektowana proteza, d) proteza wydrukowana [81].

Wśród wielu metod wytwarzania addytywnego, w wykonawstwie szkieletów protez ruchomych, jedną z kluczowych okazała się metoda SLM (Selective Laser Melting). Polega ona na selektywnym topieniu sproszkowanego metalu za pomocą wiązki lasera o dużej mocy i tworzeniu w sposób warstwowy elementów trójwymiarowych. Każda stopiona warstwa ma kształt przekroju modelu 3D wytwarzanego przedmiotu. Selektyny proces topienia laserowego umożliwia tworzenie złożonych geometrii, takich jak kształt kości, zębów, czaszki i niestandardowe implanty [82]. Nowe, dynamicznie rozwijające się techniki produkcji protez stomatologicznych, m.in. SLM umożliwiają produkcję jednorodnego, zwarteo i nieporowatego stopu na bazie Co o niskiej zawartości węgla. Jednak jedną z najważniejszych zalet stosowania tych technik jest możliwość wykonania detali o skomplikowanych kształtach. W porównaniu z technologią odlewania, SLM może formować części bez użycia matryc lub urządzeń pomocniczych. Wykonana w ten sposób proteza szkieletowa gwarantuje idealne odwzorowanie oryginalnego modelu. Celem stosowania technologii CAD/CAM jest przyspieszenie i uproszczenie dotychczasowego procesu wytwarzania protez. Proces rozpoczyna się od pobrania wycisku podłoża

protetycznego w sposób tradycyjny – przy pomocy elastomerowych mas, lub przy pomocy skanera wewnątrzustnego, który dzięki systemowi kamer w sposób cyfrowy zapisuje anatomię jamy ustnej w postaci chmury punktów. Następnie na podstawie wycisku wykonywany jest model roboczy, na którym zostaje zaprojektowane uzupełnienie. W przypadku tradycyjnego wycisku odlana dzięki niemu model gipsowy jest skanowany, aby uzyskać jego cyfrową wersję. Proces projektowania prowadzony jest na cyfrowym wycisku uzębienia pacjenta zapisanym w pliku stl (ang. stereolithography), powszechnie używanym jako standard w metodach szybkiego prototypowania. Projekt protezy przesyłany jest do maszyny drukującej, która spieka kolejne warstwy gotowej konstrukcji [51][83][84]. W metodzie SLM zastosowana moc lasera powoduje całkowite stopienie drobin proszku metalowego kolejnych warstw modelu. Uzyskany w ten sposób obiekt posiada wszystkie właściwości mechaniczne danego stopu oraz jednorodną budowę wewnętrzną, pozbawioną jam skurczowych lub domieszek produktów spalania, typowych dla klasycznego procesu odlewania. Dalsza obróbka wykonanej struktury metalowej polega na jej odprężaniu. Zdejmowana część platformy produkcyjnej z wytworzoną protezą jest umieszczana w odpowiednim piecu o temperaturze 650°C. W ciągu 12 minut temperaturę podnosi się do 800°C i utrzymuje przez 15 minut. Następnie temperaturę obniża się w ciągu 15 min do 550°C. Po odprężeniu i schłodzeniu platformy uzupełnienie usuwa się przy pomocy np. przecinarki rotacyjnej. Kolejną z kluczowych zalet tej technologii są niskie koszty wytworzenia ponieważ około 99% niewykorzystanego proszku metalu można użyć ponownie. Dalszy proces wytwórczy protezy polega na jej obróbce powierzchniowej. Szlifowanie wykonywane jest przy pomocy wiertel z węglika wolframu. Z kolei do polerowania używa się gumek polerskich i szczotek wraz z odpowiednią pastą polerską. Tak uzyskana konstrukcja protezy ruchomej zwykle jest gotowa do użytkowania przez pacjenta [85]. Niestety metalowy szkielet w żaden sposób nie jest odizolowany od wilgotnego środowiska jamy ustnej. Jak opisano wcześniej, kontakt materiału metalowego ze niekorzystnym środowiskiem niesie ze sobą wiele negatywnych skutków, które mogą zostać zahamowane lub zminimalizowane przez zastosowanie właściwej bariery m.in. w postaci naniesionej odpowiedniej warstwy powierzchniowej.

### 1.3. Rola powłok na protezach szkieletowych

Materiały w zastosowaniach protetycznych powinny charakteryzować się wysoką biokompatybilnością i biofunkcyjnością. Jednak obecnie produkowane biomateriały nie są całkowicie odporne na niekorzystne warunki panujące w agresywnym środowisku jamy

ustnej. Pacjent narażony jest m.in. na tworzenie się biofilmu bakteryjnego na protezie oraz błonie śluzowej i zębach, który jest jedną z przyczyn stomatopatii, a także na działanie skutków procesów korozyjnych m.in. w postaci uwalniania jonów do błony śluzowej. Dlatego zasadne wydaje się, że tworzywo wchodzące w kontakt z organizmem powinno być odizolowane od tkanek pacjenta lub przynajmniej zabezpieczone w taki sposób, aby minimalizować wzajemne interakcje. Nowe strategie profilaktyki tworzenia biofilmu bakteryjnego opierają się m.in. na hamowaniu jego powstawania już w początkowej fazie tworzenia, usuwaniu biofilmu oraz na modyfikacji biomateriałów lub ich powierzchni. Działania te mają na celu zwiększenie odporności na korozję, przebarwienia, adhezję bakterii i reakcje niepożądane, które wpływają na bezpieczeństwo biologiczne i skuteczność materiałów dentystycznych w zastosowaniach klinicznych [86][87].

Spowolnieniu lub nawet zatrzymaniu tworzenia biofilmu służy ingerencja w geny odpowiedzialne za kolonizację. W tym celu stosowane są przeciwciała lub związki niskocząsteczkowe. Przeciwciała kierowane są przeciwko makrocząsteczkom błony komórkowej drobnoustrojów. Natomiast związki niskocząsteczkowe, na przykład kwas cis-2-decylenowy produkowany przez *P. aeruginosa* posiada zdolność rozpuszczania dojrzałego biofilmu bakterii i grzybów z gatunku *S. mutans*, *C. albicans*, *E. coli*, *K. Pneumonie*, *S. Diogenes*, *S. aurelius*. Innym przykładem takich związków są aminokwasy, które hamują tworzenie się biofilmu przez *S. aureus* i *P. aeruginosa* [52] [88] [89].

Podstawową metodą usuwania biofilmu bakteryjnego jest utrzymanie właściwej higieny uzupełnienia protetycznego. Wśród zaleceń dotyczących użytkowania protezy ruchomej jest jej mycie i szczotkowanie miękką szczoteczką z użyciem odpowiednich środków czyszczących. Proces ten powinien być przeprowadzony w sposób delikatny, aby nie uszkodzić lub zarysować elementów protezy. Ruchome uzupełnienia protetyczne nie powinny być zatrzymywane w ustach pacjenta podczas snu nocnego, wpływa to na częstszą ilość występowania stomatopatii oraz namnażaniu się drobnoustrojów. Proteza powinna być wyczyszczona mechanicznie i odłożona w suche miejsce lub zanurzona w wodzie z tabletką musującą z nadtlenkiem alkalicznym. Należy jednak pamiętać, że skuteczność utrzymania czystości protezy jest wypadkową takich czynników jak: rodzaj zastosowanego materiału, jego gładkości, rodzaju środka czyszczącego oraz jego stężenia [90][91].

Obecnie znane fizykochemiczne metody modyfikacji własności powierzchni biomateriałów opierają się na nanoszeniu powłok o działaniu antybakteryjnym, zmianie ładunku powierzchniowego struktury, jej chropowatości, aktywności chemicznej oraz zwilżalności [92]. Korzystną własnością wpływającą na zmniejszoną adhezję

drobnoustrojów jest hydrofobowość powierzchni oraz niska energia powierzchniowa. Z kolei wysoka chropowatość powierzchni przyczynia się do większego przylegania bakterii w porównaniu z gładkimi, polerowanymi powierzchniami[93]. Zdolność do kolonizacji powierzchni o różnym stopniu gładkości jest jednak zależne od rodzaju bakterii lub grzybów [94].

Obiecującą strategią poprawiającą biokompatybilność powierzchni ruchomych protez szkieletowych oraz zwiększającą komfort ich użytkowania może być modyfikacja ich powierzchni powłokami bakteriostatycznymi i grzybobójczymi. Kluczowym jest znalezienie materiału, który wpłynie również na poprawę utrzymania wysokiej higieny jamy ustnej, ze względu na jej istotny wpływ na uzębienie resztkowe.

Ciekawym rozwiązaniem wydaje się być modyfikowanie powierzchni protez dodatkiem leków. Do tej pory w zastosowaniach protetycznych próbowano wytwarzać protezy z akrylamidu uwalniające antybiotyk Amfoterycynę B z specjalnych mikrokapsulek. Takie rozwiązanie jest pomocne głównie wśród pacjentów, którzy samodzielnie nie mogą zadbać o higienę jamy ustnej [95]. Kolejnym ze sposobów zwalczania biofilmu jest stosowanie leków skojarzonych przeciwgrzybiczych oraz antybiotyku działającego na bakterie gram dodatnie, na przykład synergizm Amfoterycyny B z doksycykliną lub synergizm antybiotyku z substancjami mukolitycznymi. To rozwiązanie skuteczne jest głównie przeciw *Candida albicans*. Należy jednak pamiętać, że długotrwałe działanie antybiotyków, może prowadzić do rozwoju szczepów wieloopornych, co może przeważać nad ewentualnymi korzyściami stosowania tej metody [96].

Od dawna wykorzystywany w medycynie, a w ostatnich latach często lansowany związek przeciwbakteryjny to srebro. Jest ono szeroko stosowane jako preparat antyseptyczny pod postacią amalgamatów czy azotanu srebra. Obecnie największym zastosowaniem cieszą się nano-cząstki srebra, które charakteryzują się jednorodnością, stabilnością i funkcjonalnością. Produkty ze nano-srebrem polecane są m.in. w endodoncji gdzie Jak wiadomo, jedną z najczęstszych przyczyn niepowodzeń jest niecałkowite usunięcie beztlenowej flory bakteryjnej z kanału zębowego. Z tego względu preparaty z nanokoloidalnym srebrem stosuje się do ostatecznego płukania kanałów korzeniowych, po zastosowaniu podchlorynu sodu [97]. Jednak pomimo udowodnionego działania bakteriobójczego, związki srebra, mogą wpływać na występowanie licznych działań niepożądanych od przebarwień błony śluzowej lub jej oparzeń po zmiany nowotworowe na skutek powstawania dimetylonitrozaminy [98].

W przeciwieństwie do nanocząstek srebra, nanozłoto nie wykazuje cytotoksyczności. Zdolność do utrudniania kolonizacji bakterii, złoto zawdzięcza zaobserwowanemu zjawisku powierzchniowego rezonansu plazmonowego. Wywołuje on wzbudzenie nanocząstek złota przez co zostają one akceptorami elektronów. Elektrony oddechowe błony bakteryjnej przenoszą się na nanocząstki złota, co powoduje, że bakterie stale tracą elektrony aż do ich śmierci [99]. Stabilność chemiczna i wysoka biokompatybilność czynią ze złota bardzo dobry materiał pod kątem zastosowań w zwalczaniu bakterii. Niestety koszt związany z zastosowaniem metali szlachetnych oraz niedostateczne własności mechaniczne wpływają na konieczność poszukiwania innych materiałów służących jako odpowiednia powłoka na protezy szkieletowe.

Obecnie także inne metale oraz ich tlenki, służą modyfikacji powierzchni biomateriałów są to głównie tytan, miedź i cynk. Badania prowadzone są głównie pod kątem ich aktywności przeciwbakteryjnej oraz własności mechanicznych i wytrzymałościowych [100].

Szereg zalet jakimi charakteryzuje się tytan pozwoliły mu na szerokie stosowanie w medycynie i stomatologii. Oprócz wysokiej biokompatybilności, wykazuje również bardzo dobre działanie antybakteryjne. Jego odporność na korozję wynika z wysokiego powinowactwa Ti do tlenu, co skutkuje powstaniem cienkiej i stabilnej pasywnej warstwy tlenku, chroniącej materiał. Warstwa tlenkowa utworzona na stopach Ti zazwyczaj składa się z  $TiO_2$ , ale może współistnieć z innymi tlenkami tytanu, takimi jak  $TiO$  i  $Ti_2O_3$ . Grubość utworzonej warstwy tlenku wynosi  $< 10$  nm i zapewnia wysoką odporność na różne reakcje chemiczne, dzięki czemu implanty na bazie tytanu są wysoce odporne na korozję w środowisku jamy ustnej [101]. Czysty tytan wykazuje niski stopień wchłaniania przez tkanki jednak szkodliwość uwalnianych cząstek zużycia korozyjnego – zwłaszcza tlenku tytanu  $TiO_2$ , jest dużo wyższa. Niewielkie dawki tytanu stymulują różnicowanie osteoklastów i działają na ich aktywność, co jest korzystną cechą w zastosowaniach na wszczepy stomatologiczne [102] [103].

Badania wpływu powłoki  $CuO$  na adhezję kolonii bakterii *E. coli*, *S. flexneri* i *S. aureus* do powierzchni potwierdziły jej korzystne działanie antybakteryjne. Uwalnianie jonu  $Cu^{2+}$  do otaczającego środowiska zmienia ładunek otaczającego ośrodka, co prowadzi do pękania i rozrywania błon ściany komórkowej drobnoustrojów. Jony zakłócają również procesy biologiczne wewnątrz komórek, co prowadzi do ich śmierci. Miedź charakteryzuje się wysoką aktywnością przeciwbiofilmową, jednak także stosunkowo wysoką toksycznością, stąd przydatność tego metalu do powlekania implantów jest ograniczona [104, 105].



Cynk spełnia istotną rolę dla człowieka, gdyż jest obecny w wielu enzymach, np. polimerazy DNA i RNA, wpływa na syntezę białek, hormonów i krwinek czerwonych, prawidłowe funkcjonowanie skóry i błon śluzowych [106]. Wykazuje dobrą lejność oraz łatwość obróbki mechanicznej. Pod względem medycznym charakteryzuje się dobrą biokompatybilnością, odpornością korozyjną i działaniem przeciwbakteryjnym. Dzięki tym własnościom ZnO jest szeroko stosowaną powłoką w dziedzinie biomedycyny, a  $Zn^{2+}$  może zwiększać proliferację i adhezję zdrowych komórek tkankowych oraz hamować czynności cyklu życiowego bakterii. Tlenek cynku jest prawdopodobnie zdolny do przerywania ciągłości ścian komórkowych zarówno bakterii Gram-dodatnich, jak i Gram-ujemnych, co prowadzi do wycieku cytoplazmy do środowiska i w rezultacie do śmierci komórki drobnoustroju [107]. W zastosowaniach stomatologicznych jest popularną metodą leczniczą w przypadku głębokich zmian próchnicowych. Tlenek cynku wykazuje szereg właściwości sprzyjających cofnięciu się procesu próchnicowego w dniu ubytku. Działa remineralizująco na zdemineralizowane przez próchnicę rejonu zęba. Sprawia, że miazga zęba cofa się, zmniejszając ryzyko obnażenia i ewentualnego leczenia kanałowego dzięki działaniu bakteriobójczemu na bakterie próchnicowe [108]. Zgodnie z literaturą ZnO można również uznać za optymalną powłokę implantów zarówno pod względem aktywności przeciwdrobnoustrojowej, jak i biokompatybilności. Wykazuje minimalną toksyczność [109].

Już od lat 70 XX wieku swoją obecność w stomatologii i protetyce znajduje jeden z najbardziej popularnych przedstawicieli ceramiki - tlenek cyrkonu, a wskazania do jego stosowania stale się poszerzają. Aktualnie jest uważany za najbardziej estetyczny, funkcjonalny i biokompatybilny materiał dentystyczny, obojętny dla organizmu [110]. Tlenek cyrkonu charakteryzuje się wysoką wytrzymałością podczas występowania sił w trakcie procesu żucia, natomiast posiada ograniczoną odporność na rozciąganie i ściskanie co eliminuje go w przypadku rozpoznania bruksizmu. Posiada niski współczynnik przewodzenia ciepła i bardzo dobrą odporność chemiczną i korozyjną. Wykazuje dużą twardość, wytrzymałość mechaniczną oraz dobre własności izolacyjne [111]. Występuje w trzech odmianach alotropowych: jednoskośnej, tetragonalnej i regularnej. Najbardziej korzystną postacią alotropową z punktu widzenia biomechaniki jest faza tetragonalna, która wymaga ustabilizowania w temperaturze pokojowej dodatkami stabilizatorów. Dużą zaletą ceramiki cyrkonowej jest wysoka granica wytrzymałości na zginanie, mieszcząca się w przedziale 1200-1400 GPa dzięki czemu tlenek cyrkonu jest z powodzeniem stosowany w bocznych odcinkach łuków zębowych. Uzupełnienia z tlenku cyrkonu są często wybierane przez pacjentów głównie ze względu na estetykę, istotnym faktem jest również brak odczynów

alergicznym w trakcie stosowania go w jamie ustnej, więc jest materiałem polecanym dla alergików. Wykazuje tendencję do zmniejszania akumulacji płytki nazębnej co tłumaczyłoby jego możliwość zastosowanie na powłoki protez szkieletowych. Wadą tlenku cyrkonu jest jego sztywność/moduł sprężystości, który dla zastosowań protetycznych powinien być jak najbardziej zbliżony do kości, aby zapobiec efektowi ścierania zębów przeciwstawnych. Dlatego warto rozważyć proces domieszkowania tlenku cyrkonu innym materiałem antybakteryjnym np. tlenkiem cynku, które wspólnie stworzą kompozyt służący wykonaniu korzystnej powłoki naniesionej na metalowy szkielet protez zębowych.

Powyżej opisane materiały mogą zostać naniesione na powierzchnię biomateriału metalowego w różnymi technikami. Wśród wielu metod modyfikacji powierzchni polegających na osadzaniu powłok można wyróżnić: zol-żel, PVD (ang. Physical Vapour Deposition), CVD (ang. Chemical Vapour Deposition) i ALD (ang. Atomic Layer Deposition). Na ich tle, jedną z bardziej obiecujących technologii umożliwiających nakładanie cienkich warstw tlenkowych jest ALD. Zapewnia wysoką jednorodność, dokładne pokrycie i przyczepność warstwy [112]. Jest to odmiana metody CVD, w której gazowe reagenty (prekursory) są wprowadzane do komory reakcyjnej w celu utworzenia pożądanego materiału poprzez chemiczne reakcje powierzchniowe. Charakterystyczną cechą ALD jest to, że prekursory są „pulsowane”, czyli wprowadzane w sposób pulsacyjny, naprzemiennie, po jednym na raz, i oddzielane przez przedmuchiwanie komory gazem obojętnym w celu uniknięcia reakcji w fazie gazowej. Kolejne, samokończące się reakcje powierzchniowe reagentów umożliwiają kontrolowany wzrost pożądanego materiału. Powłoki o grubości kilku nanometrów nakładane są określoną ilością cykli po jednej warstwie atomowej. Grubość poszczególnej warstwy to około 0,01 - 0,3 nm. Unikalny samoograniczający się mechanizm wzrostu zapewnia doskonałą konformację i jednolitość grubości warstwy [113]. Zakres temperaturowy procesów zachodzących podczas wykorzystywania metody ALD to 25-500°C. Dobranie właściwej temperatury jest istotny ponieważ musi być odpowiednio wysoka, aby zaszła reakcja między prekursorami, ale odpowiednio niska, aby uniknąć ich rozkładu. Każdy cykl składa się z wprowadzenia do komory reakcyjnej prekursora, przepłukanie komory gazem obojętnym, wprowadzeniem drugiego prekursora i ponowne przepłukanie komory. Wśród zalet metody ALD niewątpliwie jest możliwość dostosowania grubości powłoki regulując ją ilością naniesionych pełnych cykli. Ważną cechą jest także zdolność dziedziczenia topografii powierzchni, tzn. że zadana wcześniej chropowatość nie ulegnie zmianie po naniesieniu powłoki. Jest to jedyna metoda technologiczna osadzania warstw powierzchniowych, która również charakteryzuje się możliwością równomiernego pokrycia

ze wszystkich stron złożonych geometrycznych elementów, w przeciwieństwie do PVD, czy zol-żel. Niewątpliwie jest to istotna zaleta w zastosowaniach protetycznych biorąc pod uwagę rodzaj skomplikowania konstrukcji szkieletów protez ruchomych [114][115].

#### 1.4. Podsumowanie przeglądu piśmiennictwa

Obecnie prowadzone badania wykazują, że jednym z kierunków metod uzupełniania braków w uzębieniu są próby odbudowy pojedynczego zęba lub ich większej ilości, bez konieczności wszczepiania implantów zębowych. Pozwala to na przywrócenie estetyk i funkcjonalności układu stomatognatycznego pacjentom posiadającym przeciwwskazania do podjęcia leczenia implantologicznego jakimi są m.in.:

- schorzenia przewlekłe, które wpływają na układ kostny lub odporność takie jak osteoporoza, paradontoza, epilepsja, zaburzenia krzepnięcia krwi, czy cukrzyca,
- wiek pacjenta – zalecane jest aby pacjent posiadał więcej niż 25 lat,
- bruksizm,
- nałogowe palenie papierosów,
- niektóre leki.

Istotnym aspektem jest również możliwość znaczącego obniżenia kosztów leczenia co jest niewątpliwie sporą zaletą w przypadku korzystania z prywatnej opieki medycznej.

Jedną z kluczowych nieinwazyjnych metod odtworzenia brakującego uzębienia jest zastosowanie protezy szkieletowej. Tego rodzaju rozwiązanie należy do grupy uzupełnień protetycznych ruchomych. Konstrukcja takiej protezy zawiera metalowy szkielet z kłami retencyjnymi, akrylową imitację dziąsła oraz sztuczne korony zębów. Najbardziej powszechnymi materiałami, z których wykonywany jest szkielet są stop kobaltu. Proteza uwzględnia komfort pacjenta, a także posiada szeroki zakres dostępnych rozwiązań. Pomimo wielu zalet tego typu protez, nadal nierozwiązanym problemem pozostaje niedostatecznie dobra obróbka powierzchniowa metalowego szkieletu, która zapewniałaby jej bezpieczne funkcjonowanie w środowisku jamy ustnej. Aktualnie podstawowymi zabiegami mającymi wpływ na właściwości fizykochemiczne warstwy wierzchniej protezy są piaskowanie, szlifowanie i polerowanie ręczne. Jednak takie metody modyfikacji powierzchni nie chronią przed uwalnianiem się jonów pierwiastków pochodzących z podłoża metalowego (Co, Cr, Ni) do błony śluzowej pacjenta. Ich obecność ma negatywny wpływ na uzębienie reszkowe oraz na możliwość powstania metalozy. Materiał metalowy wprowadzony do jamy ustnej człowieka pozostaje w kontakcie ze śliną i substancjami o właściwościach elektrolitycznych. Zagadnienie korozji szkieletu powinno być rozpatrywane w odniesieniu do korelacji

między środowiskiem, w którym został umieszczony, a zespołem jego własności mechanicznych oraz własności fizykochemicznych powierzchni. Charakterystyka stanu wyjściowego powierzchni może ulec zmianie już w czasie zabiegu technologicznego wykonywania protezy poprzez lokalne uszkodzenie warstwy powierzchniowej szkieletu. Stąd też aktualnie prowadzone prace skupiają swoją uwagę na wytworzeniu warstwy powierzchniowej o takiej morfologii i właściwościach fizykochemicznych, które zapewnią bezpieczne użytkowanie tego typu wyrobów, zapewni biokompatybilność oraz pomoże w utrzymaniu higieny jamy ustnej.

Wprowadzenie technologii druku 3D spowodowało, że technologia ta znalazła zastosowanie również w produkcji szkieletów. Mimo iż szkielety wykonane tą metodą charakteryzują się lepszym dopasowaniem do cech anatomicznych pacjenta, to w dalszym ciągu wyzwaniem stanowi sposób przygotowania powierzchni, chociażby ze względu na skomplikowany kształt konstrukcji. Projektując finalną postać warstwy powierzchniowej dla tego typu wyrobów wykonanych za pomocą techniki druku 3D należy uwzględnić przede wszystkim morfologię podłoża, a także warunki w jakich będzie ona funkcjonowała. Jedną z metod umożliwiających nakładanie powłok na wyroby o skomplikowanych kształtach jest metoda ALD. Umożliwia ona wytwarzanie warstwy powierzchniowej o założonej grubości i składzie chemicznym, nie wpływając istotnie na topografię powierzchni podłoża. Za pomocą tej metody możliwe jest uzyskanie powłok z udziałem takich pierwiastków jak cyrkon, czy cynk, mających właściwości bakteriostatyczne i przeciwgrzybiczne. Dodatkową zaletą tej metody jest niska temperatura procesu. Wciąż jednak nierozwiązanym problemem pozostaje dobór odpowiednich parametrów wytwarzania tego typu powłok, jak i kompleksowych badań pokazujących pełną charakterystykę zachowania powłoki w warunkach dalszego procesu technologicznego (polimeryzacji żywicznych imitacji dziąseł wraz zębami) oraz długotrwałego kontaktu z agresywnym środowiskiem jamy ustnej człowieka podczas użytkowania protezy.

## BADANIA WŁASNE

### 2.1. Cel i teza pracy

Celem zrealizowanych badań było opracowanie warunków nanoszenia warstwy powierzchniowej metodą ALD o własnościach bakteriostatycznych i przeciwgrzybiczych, stanowiących skuteczną barierę dla przenikania jonów metalicznych do środowiska jamy ustnej człowieka, na powierzchnię szkieletu protezy ruchomej wykonanej ze stopu CoCr w technologii druku 3D.

Opracowanie wytwarzania powłok antybakteryjnych nanoszonych na stopy kobaltu do zastosowaniach stomatologicznych znajduje się w obszarze zagadnień inżynierii biomedycznej. Osiągnięcie założonego celu wymagało odpowiedniego przygotowania powierzchni materiału podłoża oraz odpowiednie ukształtowanie własności powłoki, które pozwoliłyby na jej zastosowanie w środowisku jamy ustnej. W ramach pracy sformułowano następującą tezę badawczą:

Warstwa powierzchniowa z udziałem powłoki cynkowo-cyrkonowej na podłożu stopu CoCr kształtowana określonymi warunkami technologicznymi procesu o morfologii i właściwościach fizykochemicznych dostosowanych do fizycznych i chemicznych uwarunkowań układu stomatognatycznego poprawia antybakteryjność szkieletu protezy częściowej w środowisku jamy ustnej oraz stanowi skuteczną barierę dla przenikania jonów metalicznych głównych pierwiastków stopowych co pomoże w utrzymaniu higieny uzębienia resztkowego.

Weryfikacja przyjętej tezy wymagać będzie zrealizowania odpowiedniego zakresu badań, który pozwoli na pełną charakterystykę zachowania się powłok ZnO + ZrO<sub>2</sub> w symulowanych warunkach użytkowania odzwierciedlających kontakt ze środowiskiem jamy ustnej.

### 2.2. Materiał do badań

Materiał do badań stanowił stop CoCr występujący pod nazwą handlową EOSCobaltChrome RPD w postaci krążków o średnicy  $d = 13$  mm i grubości  $= 3$  mm. Skład chemiczny oraz własności mechaniczne były zgodne z normą ISO 22674:2022 [116] oraz zostały podane w tabelach 3 i 4.

Tabela 3. Skład chemiczny stopu EOSCobaltChrome RPD.

Pierwiastek	Stężenie masowe [%]
Co	63,8
Cr	24,7
Mo	5,1
W	5,4
Si	1,0
Fe	max. 0,5
Mn	max. 0,1
Brak obecności Ni, Be i Cd zgodnie z normą ISO 22674	

Tabela 4. Własności mechaniczne stopu EOSCobaltChrome RPD.

Gęstość	8,60 g/cm <sup>3</sup>
Granica plastyczności	550 MPa
Wydłużenie	7 %
Moduł Young'a	200 GPa
Wytrzymałość na rozciąganie	1100 MPa
Twardość Vickers'a	370 HV
Temperatura topnienia	1410 - 1450°C

Modyfikację powierzchni przeprowadzono wykonując polerowanie elektrochemiczne w roztworze dedykowanym dla stopów dentystycznych CoCr (Elektrol) przy parametrach: gęstość prądu 2A, temperatura 30°C, czas 4 min.. Po procesie polerowania elektrochemicznego naniesiono powłokę ZnO + ZrO<sub>2</sub> w proporcjach 10:90, 50:50 oraz 90:10 w konfiguracji naprzemiennej, z wykorzystaniem niskotemperaturowej metody Atomic Layer Deposition (ALD).

## 2.3. Metodyka badań

### 2.3.1. Badania mikrostrukturalne i składu chemicznego podłoża i warstwy powierzchniowej

#### *Badania SEM*

Charakterystykę mikrostruktury warstwy powierzchniowej przeprowadzono z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego SUPRA 35, firmy ZEISS wyposażonego w spektrometr EDS do analizy składu chemicznego. Do obrazowania wykorzystano detektor BSE (Back Scattered Electrons) elektronów wstecznie rozproszonych, który ujawnia kontrast chemiczny.

#### *Badania TEM*

Uzupełniająco wykonano badania z użyciem transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Analizę wykonano przy użyciu mikroskopu THEMIS o napięciu przyspieszającym 200kV, firmy ThermoFisher. Cienką folię do obserwacji przygotowano techniką zogniskowanej wiązki jonów galu (FIB) na mikroskopie typu DualBeam SCIOS II, firmy ThermoFisher. Analizę dokonano w jasnym polu obserwacji (TEM BF). Jakościową analizę chemiczną przeprowadzono metodą spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii EDS.

#### *Badania XPS*

Badania przeprowadzono przy użyciu wielofunkcyjnego spektrometru elektronów firmy Physical Electronics PHI5700/660. Zastosowano spektroskopię fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) przy użyciu monochromatycznego promieniowania  $AlK\alpha$  o energii 1486,6 eV. Badania przeprowadzono na próbkach ze stopu kobaltu z powłoką Zn-ZrO<sub>2</sub> wydrukowanych w technologii SLM. Dla próbek przeprowadzono pomiar widma fotoelektronów w szerokim zakresie energii wiązania od 0 do 1400 eV oraz dokładne pomiary linii widmowych poszczególnych pierwiastków składowych z warstwy powierzchniowej. Dla zastosowanej energii wzbudzenia można było określić średnią drogę swobodną fotoelektronów w zakresie około 5 Å do 20 Å. Informacja o składzie chemicznym uzyskana z widm dotyczy warstwy powierzchniowej o takiej grubości. Skład chemiczny został wyznaczony przez całkowanie odpowiednich linii fotoemisyjnych przy użyciu programu MULTIPAK firmy Physical Electronics.

### 2.3.2. Badania własności elektrochemicznych

#### *Badania odporności na korozję wżerową*

W ramach badań potencjodynamicznych przeprowadzono badanie odporności na korozję wżerową zgodnie z normą EN ISO 10993-15. W tym celu wykonano stanowisko pomiarowe wyposażone w potencjostat VoltaLab PGP201 firmy Radiometer, zestaw elektrod: odniesienia - nasycona elektroda kalomelowa SCE typu KP-113, pomocniczej w postaci drutu platynowego, anody – badana próbka oraz komputera PC z oprogramowaniem VoltaMaster 4. Próbkę podczas badania zanurzono w roztworze sztucznej śliny o składzie chemicznym zgodnym z normą PN EN ISO 10993-15 – tabela 5, oraz temperaturze  $37 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Tabela 5. Skład chemiczny sztucznej śliny [117]

Składnik	NaCl	KCl	CaCl <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> O	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> *H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> S*9H <sub>2</sub> O	mocznik	H <sub>2</sub> O
zawartość	0,4 g	0,4 g	0,795 g	0,780 g	0,005 g	1 g	1000 ml

Badania rozpoczęto od ustalenia potencjału obwodu otwartego  $E_{OCP}$  w warunkach bezprądowych, a następnie została przeprowadzona rejestracja krzywych polaryzacji. Wartość potencjału początkowego równa była  $E_{pocz} = E_{OCP} - 100 \text{ mV}$ . Próbkę polaryzowano w kierunku anodowym z szybkością zmian potencjału  $1 \text{ mV/s}$ . Po uzyskaniu gęstości prądu anodowego  $1 \text{ mA/cm}^2$  zmieniono kierunek polaryzacji rejestrując tym samym krzywą powrotną. Na podstawie otrzymanych krzywych wyznaczono charakterystyczne wielkości określające odporność na korozję wżerową. Na podstawie badań wyznaczony został potencjał korozyjny, potencjał przebiccia lub transpasywacji, potencjał repasywacji i opór polaryzacji (met. Sterna).

#### *Badania z wykorzystaniem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej*

Własności elektrochemiczne badanych powierzchni zostały scharakteryzowane z wykorzystaniem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej EIS. Analizę przeprowadzono z wykorzystaniem układu pomiarowego AutoLab PGSTAT 302N wyposażonego w moduł FRA2 (Frequency Response Analyser). W badaniach zastosowano ten sam układ elektrod, co w badaniach potencjodynamicznych. Umożliwił on prowadzenie badań w zakresie częstotliwości  $10^4 - 10^{-3} \text{ Hz}$ . Amplituda napięcia sinusoidalnego sygnału pobudzającego wynosiła  $10 \text{ mV}$ . W badaniach wyznaczono impedancyjne widma układu i dopasowano uzyskane dane pomiarowe do układu zastępczego. Widma impedancyjne



badanego układu przedstawiono w postaci wykresów Nyquista dla różnych wartości częstotliwości oraz w postaci diagramów Bode. Badania przeprowadzono w 250 ml roztworu sztucznej śliny – tabela 5, o temperaturze  $37\pm 1^\circ\text{C}$  i pH 5,2 - 5,5.

#### *Badania przenikania jonów*

Badania przenikania jonów do roztworu sztucznej śliny po 28 dniach ekspozycji wykonano z wykorzystaniem metody atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie ICP-AES. W tym celu zastosowano spektrometr emisyjny z plazmą wzbudzoną indukcyjnie JY 2000 firmy Jobin-Yvon. Krzywe wzorcowe opracowano dla materiałów wzorcowych firmy Merck. W badaniach analizowano stężenie dla pierwiastków: Co, Cr, Zr, Zn, Mo i W.

### 2.3.3. Badania własności fizycznych

#### *Badania grubości powłok*

W celu określenia grubości naniesionej powłoki przeprowadzono badania techniką elipsometrii spektroskopowej. Pomiary zrealizowano z wykorzystaniem elipsometru spektralnego typu SE850 firmy SENTECH, w zakresie widmowym 280 nm – 2300 nm.

#### *Badania adhezji powłok do podłoża*

Skuteczność adhezji naniesionych powłok do podłoża została zweryfikowana dzięki metodzie zarysowania scratch test przy użyciu Platformy Otwartej wyposażonej w Micro-Combi-Tester firmy CSM zgodnie z normą PN-EN 1071-3. Diamentowy wgłębnik Rockwella przemieszczał się po powierzchni badanej próbki ze stałą prędkością przy stale wzrastającym obciążeniu. Siła krytyczna, będąca miarą adhezji, to najmniejsza siła normalna powodująca utratę adhezji powłoki z podłożem. Do oceny wartości siły krytycznej  $L_c$  posłużył zapis zmian sygnałów emisji akustycznej, siły tarcia i współczynnika tarcia oraz obserwacje mikroskopowe wykonane na mikroskopie optycznym, stanowiącym integralną część Platformy. Badania wykonano przy narastającej sile obciążającej od 0,03÷30 N i przy następujących parametrach pracy:

- szybkość obciążania 10N/min,
- prędkość przesuwu stolika 1 mm/min,
- długość rysy ~3mm.

### *Badania odporności na ścieranie*

Badania tribologiczne naniesionej powłoki przeprowadzono na tribometrze MCR firmy Anton Paar wykorzystując metodę ball on disc z użyciem kulki ze stali nierdzewnej magnetycznej typu AISI 420-C o średnicy 6,35 mm jako przeciwpróbki. Prędkość liniowa przeciwpróbki wynosiła 3 cm/s, a obciążenie 10 N dla maksymalnej liczby cykli 1000. Testy wykonano w roztworze sztucznej śliny w temperaturze 37°C. Uzyskana średnica wytarcia wynosiła 6 mm. Do oceny odporności na ścieranie badanych próbek przeanalizowano uzyskany współczynnik tarcia  $\mu$ .

### *Badania zwilżalności powierzchni i energii powierzchniowej*

W celu określenia charakteru chemicznego badanych materiałów wykonano pomiary kąta zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej SFE z wykorzystaniem metody Owensa-Wendta. Badania wykonano na stanowisku badawczym z goniometrem Surfens Universal firmy OEG, kamerą rejestrującą obraz kropeł cieczy pomiarowych oraz komputerem PC z oprogramowaniem Surfens 4.5 do analizy zarejestrowanego obrazu kropli. Jako ciecz pomiarową zastosowano wodę destylowaną i diiodometan, na powierzchni próbek umieszczano kroplę o objętości 1  $\mu\text{m}$ . Pomiaru dokonano po 20 s, od momentu naniesienia kropli. Czas trwania jednego pomiaru wynosił  $t = 60$  s. Badania prowadzono w temperaturze pokojowej  $T = 23 \pm 1^\circ\text{C}$ . Dla badanych próbek wykonano pięć pomiarów i wyznaczono wartość średnią.

### *Badania topografii powierzchni*

Do badań wykorzystano mikroskop sił atomowych AFM XE-100 firmy Park Systems w trybie pracy bezkontaktowej. Siła działająca na sondę jest określana przez detekcję amplitudy lub częstotliwości, co pozwala na obserwację topografii powierzchni. Odległość sondy od powierzchni waha się od kilku do kilkudziesięciu nanometrów. W celu opisanie powierzchni próbek wyznaczono współczynniki chropowatości  $R_a$ ,  $R_z$  oraz  $R_q$  wyrażone w nanometrach. Parametry chropowatości powierzchni obliczono w programie XEI zintegrowanym z mikroskopem AFM, będącym narzędziem do edycji uzyskanych obrazów i ich obróbki. Obserwacje prowadzono na obszarze  $10 \times 10 \mu\text{m}$ .

#### 2.3.4. Badania własności biologicznych

##### *Badanie adhezji bakterii*

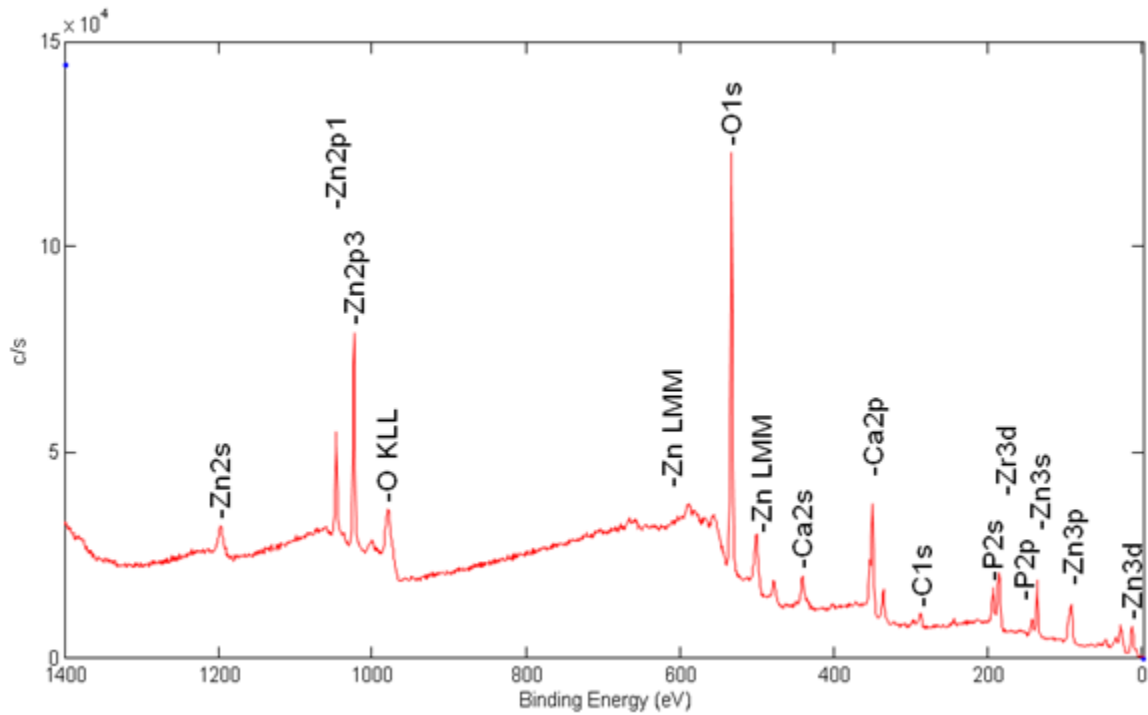
Testy adhezji bakteryjnej przeprowadzono przy użyciu szczepu bakteryjnego *Streptococcus mutans* (ATCC 25175). Przed badaniem, inokulowane bakterie inkubowano przez 18 godzin w temperaturze 37°C w 30 cm<sup>3</sup> bulionu Bacto™ Tryptic Soy Broth (TSB) (Becton Dickinson). Następnie badane próbki umieszczono na płytkach 24-dółkowych. Na ich powierzchni dodano 1 ml zawiesiny bakteryjnej ( $\sim 5 \cdot 10^6$  CFU·cm<sup>-3</sup>) i próbki inkubowano w 37°C przez 4 godziny. Po tym czasie medium hodowlane odciągnięto, a próbki przemyto sterylnym roztworem PBS (8,0 g·L<sup>-1</sup> NaCl, 0,2 g·L<sup>-1</sup> KCl, 1,44 g·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 0,24 g·L<sup>-1</sup> KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>). Aby usunąć przylegające bakterie, próbki umieszczono na nowych 24-studzienkowych płytkach i zalano 1 ml 0,25% trypsyny w wodzie. Próbki intensywnie wytrząsano w roztworze przez 30 s. Pobrano 100 µl roztworu bakterii i trypsyny, a następnie zmieszano z 0,9% NaCl w stężeniach 1:1000, 1:10 000 i 1:100 000. 100 µl przygotowanych roztworów rozprowadzono na płytkach agarowych. Płytki agarowe inkubowano w 37°C przez 18 godzin. Następnie zliczono żywe kolonie bakterii.

#### 2.4. Wyniki badań

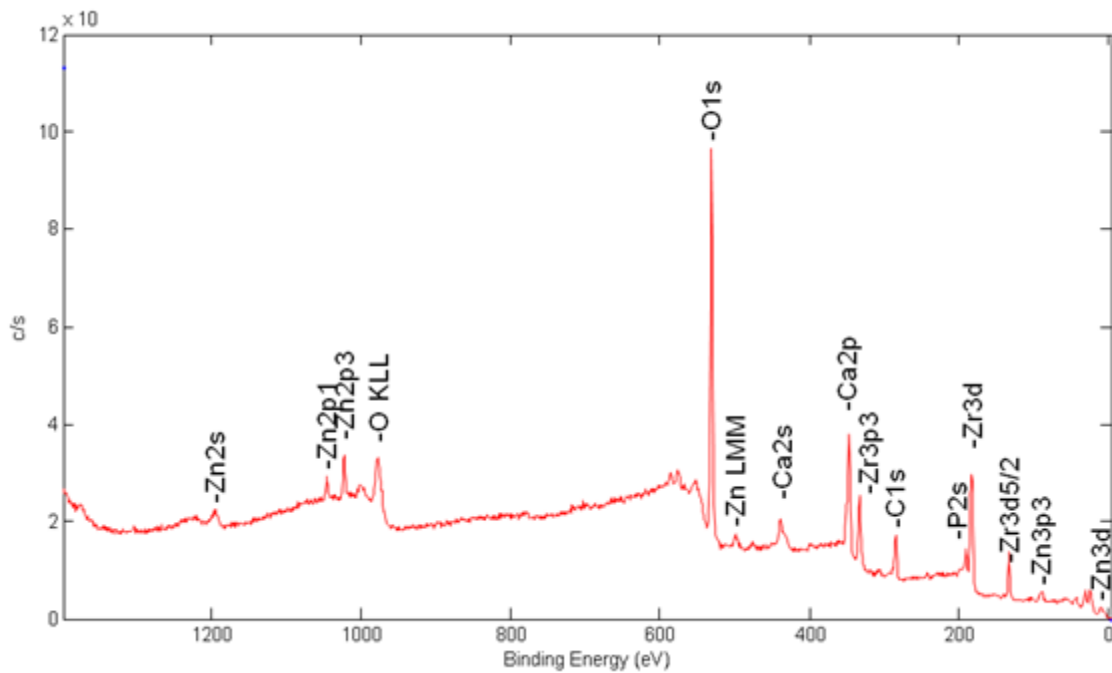
##### 2.4.1. Badania mikrostrukturalne i składu chemicznego warstwy powierzchniowej

##### *Badania XPS*

Metodą XPS określono skład chemiczny warstw powierzchniowych z udziałem powłok ZnO i ZrO<sub>2</sub> wytworzonych na powierzchni stopu CoCr. W warstwach powierzchniowych próbek z naniesionymi powłokami cynkowo-cyrykonowymi o różnym udziale procentowym Zn i Zr ujawniono obecność pierwiastków C, O, N, P, Ca, Zn i Zr. Dla tak przygotowanych powierzchni próbek zarejestrowano także ich widma przeglądowe oraz widma szczegółowe dla linii Zn2P<sub>3</sub> oraz Zr3d, a także C1s, O1s i P2s. Przykładowe widmo przeglądowe oraz widma szczegółowe dla próbki z powłoką ZnO + ZrO<sub>2</sub> przedstawiono odpowiednio na rysunkach 9 i 10.

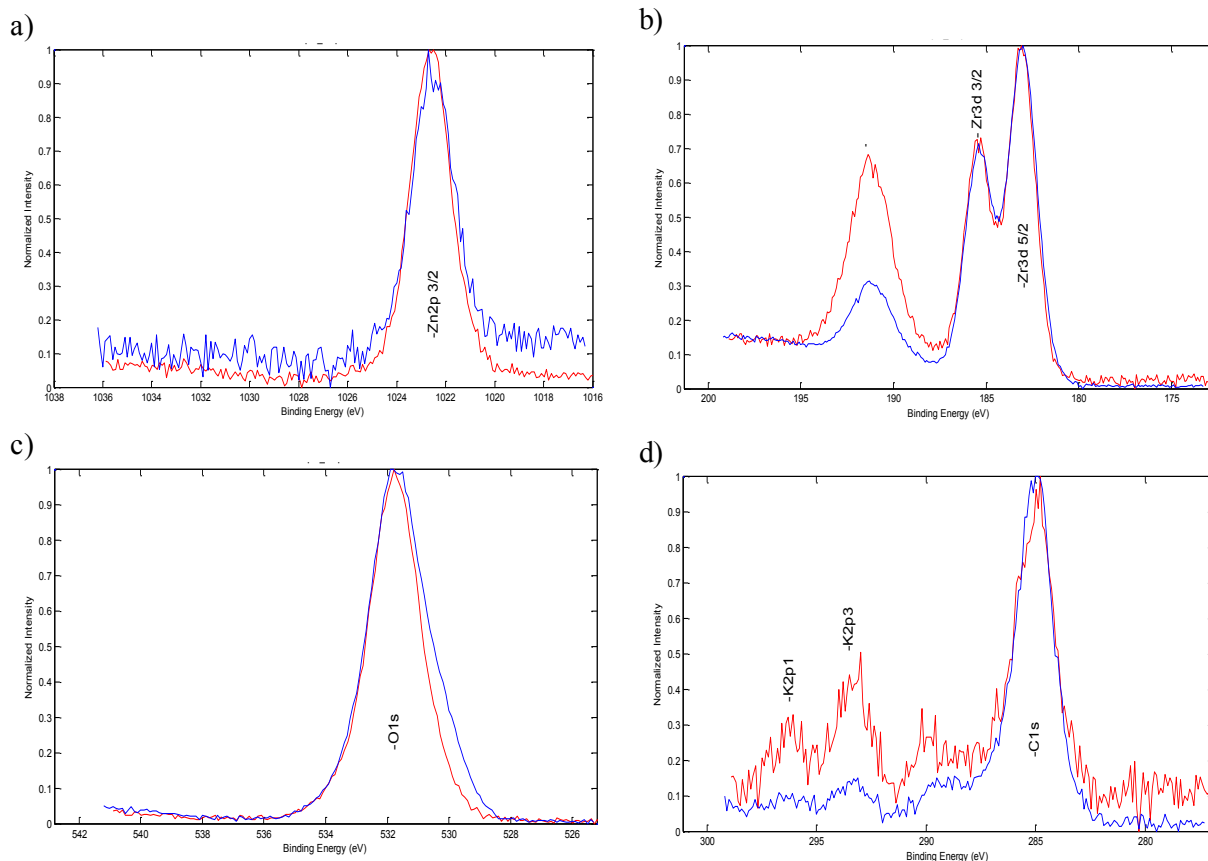


Rys. 9. Przykładowe widmo przeglądowe wykonane na próbce z powłoką ZnO + ZrO<sub>2</sub> 50\_50\_200.



Rys. 10. Przykładowe widmo przeglądowe wykonane na próbce z powłoką ZnO + ZrO<sub>2</sub> 50\_50\_300.

Na widmie przeglądowym przedstawionym na rys. 10 widoczne są linie pochodzące od stanów elektronowych poszczególnych pierwiastków, a także linie elektronów Auger'a oznaczone jako KLL i LMM.



Rys. 11. Przykładowe widma szczegółowe XPS powierzchni próbek z powłoką ZnO + ZrO<sub>2</sub> 50\_50:  
kolor czerwony: T = 200 °C; kolor niebieski: T = 300 °C.

Cynk występował w dwóch stanach chemicznych: główna linia Zn2p<sub>3/2</sub> pochodziła od stanu utlenionego ZnO (1022,50 eV), natomiast słaba linia Zn3d o energii 9,80 eV oraz linia Zn3p o energii 88,70 eV od cynku metalicznego [118] – rys. 11 a. Dla cyrkonu dominował stan utleniony zarówno linia Zr3D<sub>3/2</sub> o energii 185,50 eV, jak i Zr3D<sub>5/2</sub> o energii 183,10 eV emitowane były przez ZrO<sub>2</sub> [119], natomiast słaba linia Zr3p<sub>3/2</sub> o energii 329,90 eV od cyrkonu metalicznego [120] – rys. 11 b. Tlen występował głównie w związku z cynkiem i fosforem - (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>50</sub>(ZnO)<sub>50</sub> lub (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>33</sub>(ZnO)<sub>67</sub> [121] – rys. 11 c. Zmierzona linia C1s może być przyporządkowana również do kilku stanów chemicznych – rys. 11 d. Główną linię o energii 285,29 eV można było przyporządkować do zawsze obecnych na powierzchni węglowodorów. Inne słabe linie w maksimum o energiach nieznacznie wyższych od 285,30 eV można było przyporządkować związkom organicznym zawierającym tlen lub węglanom powstałym w procesie obróbki powierzchni próbek. Z kolei zmierzona linia P2s o energii 186,25 eV może być przyporządkowana związkowi chemicznemu Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> [122].

Natomiast azot wykazywał linię o energii 1s ok. 400,30 eV. Linię tę można wiązać z wieloma związkami chemicznymi, np. organicznymi zawierającymi grupy NH<sub>3</sub> [123].

Wykonanie widm szczegółowych pozwoliło na identyfikację związków chemicznych z udziałem poszczególnych pierwiastków oraz ich ilościowy udział w warstwie powierzchniowej – tabela 6.

Tabela 6. Skład chemiczny warstwy powierzchniowej z udziałem powłoki ZnO + ZrO<sub>2</sub> wyznaczony metodą XPS.

Pierwiastek	Koncentracja atomowa, %	Związek chemiczny
Powłoka ZnO + ZrO <sub>2</sub> 10_90_200		
Zn	1,98	Zn, ZnO, związki z tlenem i fofoem
Zr	8,98	Zr, ZrO <sub>2</sub>
C	26,42	zanieczyszczenia powierzchniowe
N	2,34	np. NH <sub>3</sub>
O	37,67	CaO, ZnO, ZrO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , zanieczyszczenia powierzchniowe
Ca	3,66	np. CaO
P	5,75	np. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Powłoka ZnO + ZrO <sub>2</sub> 10_90_300		
Zn	1,79	Zn, ZnO, związki z tlenem i fofoem
Zr	9,47	Zr, ZrO <sub>2</sub>
C	23,53	zanieczyszczenia powierzchniowe
N	2,70	np. NH <sub>3</sub>
O	40,76	CaO, ZnO, ZrO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , zanieczyszczenia powierzchniowe
Ca	4,16	np. CaO
P	5,58	np. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Powłoka ZnO + ZrO <sub>2</sub> 50_50_200		
Zn	4,31	Zn, ZnO, związki z tlenem i fofoem
Zr	5,12	Zr, ZrO <sub>2</sub>
C	22,73	zanieczyszczenia powierzchniowe
N	3,34	np. NH <sub>3</sub>
O	34,76	CaO, ZnO, ZrO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , zanieczyszczenia powierzchniowe
Ca	3,98	np. CaO
P	6,71	np. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

Powłoka ZnO + ZrO<sub>2</sub> 50\_50\_300

Zn	5,53	Zn, ZnO, związki z tlenem i foforem
Zr	7,21	Zr, ZrO <sub>2</sub>
C	28,13	zanieczyszczenia powierzchniowe
N	4,27	np. NH <sub>3</sub>
O	37,98	CaO, ZnO, ZrO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , zanieczyszczenia powierzchniowe
Ca	4,25	np. CaO
P	5,81	np. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

Powłoka ZnO + ZrO<sub>2</sub> 90\_10\_200

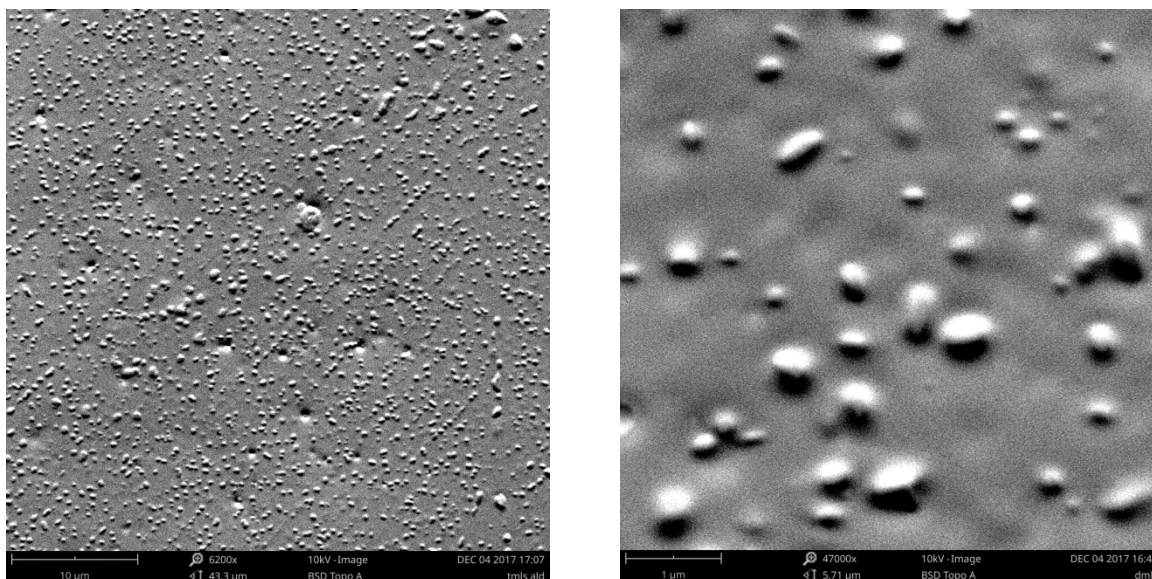
Zn	8,21	Zn, ZnO, związki z tlenem i foforem
Zr	2,32	Zr, ZrO <sub>2</sub>
C	24,57	zanieczyszczenia powierzchniowe
N	3,87	np. NH <sub>3</sub>
O	39,28	CaO, ZnO, ZrO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , zanieczyszczenia powierzchniowe
Ca	5,67	np. CaO
P	6,43	np. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

Powłoka ZnO + ZrO<sub>2</sub> 90\_10\_300

Zn	7,42	Zn, ZnO, związki z tlenem i foforem
Zr	2,98	Zr, ZrO <sub>2</sub>
C	28,41	zanieczyszczenia powierzchniowe
N	4,79	np. NH <sub>3</sub>
O	38,51	CaO, ZnO, ZrO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , zanieczyszczenia powierzchniowe
Ca	5,93	np. CaO
P	6,75	np. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

*Badania SEM*

Zarejestrowane mikrostruktury stopu podłoża CoCr przedstawiono na rys. 12 a i b, z kolei wyniki analizy składu chemicznego (% wag.) w mikroobszarach próbek zamieszczono w tabeli 7. Do obrazowania wykorzystano detektor BSE (Back Scattered Electrons, elektronów wstecznie rozproszonych), który ujawnia kontrast chemiczny.



Rys. 12. Mikrostruktura próbek podłoża przy powiększeniu a) 6200x, b) 47000x.

Tabela 7. Wyniki analizy składu chemicznego podłoża (% wag) w mikroobszarach przykładowych próbek 50\_50\_200.

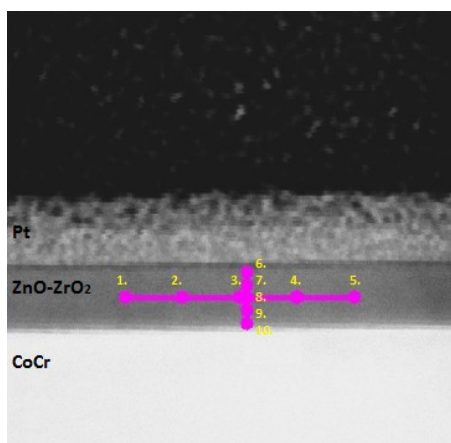
Obszar	Pierwiastek [%]							
	Co	SD	Cr	SD	Mo	SD	W	SD
osnowa	62	3	26	2	5	1	7	1
wydzienienia jasne	39	1	16	1	20	2	25	2

Analizowane próbki charakteryzują się wysoką jednorodnością oraz brakiem porowatości. Jasne wydzielienia ujawniają się dopiero przy powiększeniu 40000x. Zawierają one mniej Co i Cr niż osnowa, natomiast więcej Mo i W. Ujawnione ziarna są nieregularne i zróżnicowane pod względem wielkości i kształtu.

### *Badania TEM*

Wyniki przeprowadzonych badań składu chemicznego warstwy powierzchniowej TEM-EDS przedstawiono na rys. 13 - 18 oraz w tabelach 8 - 13. Analizy dokonano wewnątrz powłoki ALD na linii prostopadłej do granicy podłoże/powłoka oraz wzdłuż naniesionej powłoki, zgodnie z liniami określonymi na rysunkach. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że niezależnie od założonych proporcji skład chemiczny powłoki ALD potwierdzono obecność pierwiastków wchodzących w skład powłoki o różnym stężeniu.

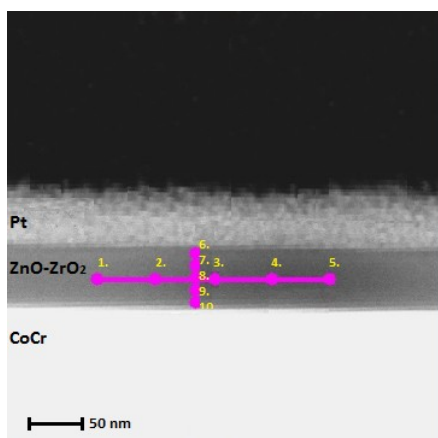




Rys. 13. Obraz TEM powłoki ZnO-ZrO<sub>2</sub> z zaznaczonymi obszarami analizy EDS 10\_90\_200

Miejsce pomiaru	Pierwiastek [%]		
	Zn	Zr	O
1	8,45	65,04	26,51
2	7,65	59,89	32,46
3	8,33	67,45	24,22
4	7,46	58,76	33,78
5	7,56	59,34	33,10
6	9,76	61,65	28,59
7	7,24	63,78	28,98
8	8,75	64,09	27,16
9	8,78	59,31	31,91
10	7,34	60,12	32,54

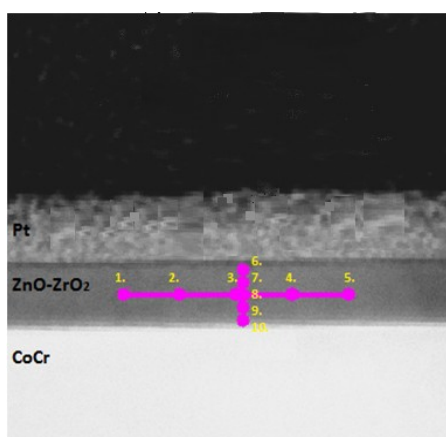
Tabela 8. Przykładowa analiza jakościowa składu chemicznego EDS dla próbki 10\_90\_200



Rys. 14. Obraz TEM powłoki ZnO + ZrO<sub>2</sub> z zaznaczonymi obszarami analizy EDS 10\_90\_300

Miejsce pomiaru	Pierwiastek [%]		
	Zn	Zr	O
1	7,54	67,52	24,94
2	6,65	65,74	27,61
3	5,34	64,54	30,12
4	7,45	64,98	27,57
5	6,34	61,56	32,1
6	7,09	62,34	30,57
7	7,10	65,76	27,14
8	7,65	64,45	27,9
9	7,23	65,87	26,9
10	8,14	63,34	28,52

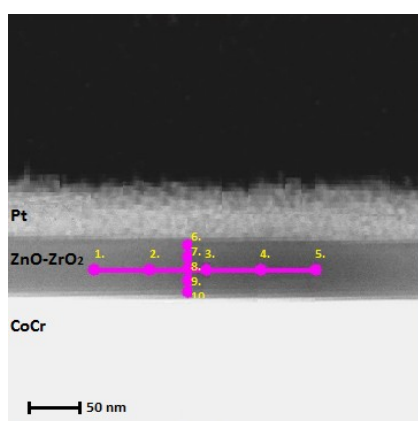
Tabela 9. Przykładowa analiza jakościowa składu chemicznego EDS dla próbki 10\_90\_300



Rys. 15. Obraz TEM powłoki ZnO-ZrO<sub>2</sub> z zaznaczonymi obszarami analizy EDS 50\_50\_200

Miejsce pomiaru	Pierwiastek [%]		
	Zn	Zr	O
1	34,85	42,12	23,03
2	36,73	41,36	21,91
3	35,84	40,66	23,5
4	35,66	41,85	22,49
5	36,18	42,89	20,93
6	34,57	45,64	19,79
7	35,45	44,26	20,29
8	36,42	44,13	19,45
9	34,73	43,46	21,81
10	32,61	41,31	26,08

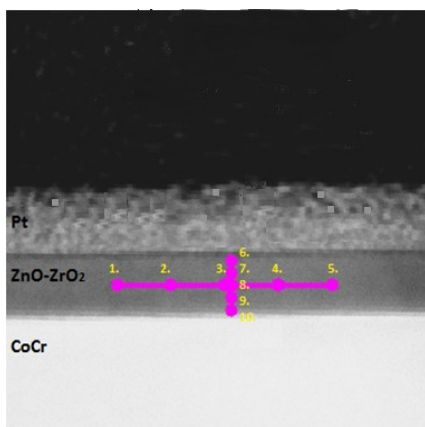
Tabela 10. Przykładowa analiza jakościowa składu chemicznego EDS dla próbki 50\_50\_200



Rys. 16. Obraz TEM powłoki ZnO-ZrO<sub>2</sub> z zaznaczonymi obszarami analizy EDS 50\_50\_300

Miejsce pomiaru	Pierwiastek [%]		
	Zn	Zr	O
1	34,99	40,58	24,43
2	35,26	41,30	23,44
3	34,37	41,66	23,97
4	36,65	41,85	21,5
5	34,85	42,84	22,31
6	35,30	43,65	21,05
7	36,58	42,37	21,05
8	37,42	42,41	20,17
9	34,77	41,43	23,8
10	31,69	41,26	27,05

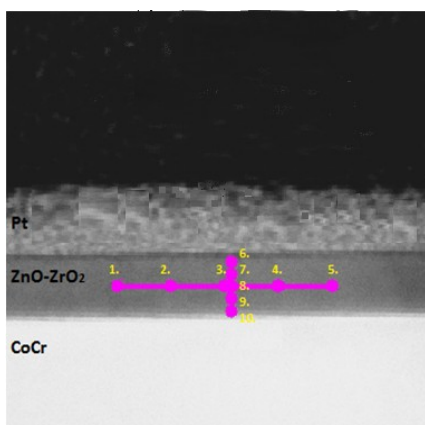
Tabela 11. Przykładowa analiza jakościowa składu chemicznego EDS dla próbki 50\_50\_300



Rys. 17. Obraz TEM powłoki ZnO + ZrO<sub>2</sub> z zaznaczonymi obszarami analizy EDS 90\_10\_200

Miejsce pomiaru	Pierwiastek [%]		
	Zn	Zr	O
1	61,45	10,65	24,94
2	60,87	9,39	29,74
3	59,09	11,82	29,09
4	58,69	9,95	31,36
5	59,45	10,35	30,20
6	61,27	10,75	27,98
7	60,16	9,34	30,50
8	61,27	11,98	26,75
9	59,87	9,23	30,90
10	60,63	9,61	29,76

Tabela 12. Przykładowa analiza jakościowa składu chemicznego EDS dla próbki 90\_10\_200



Rys. 18. Obraz TEM powłoki ZnO + ZrO<sub>2</sub> z zaznaczonymi obszarami analizy EDS 90\_10\_300

Miejsce pomiaru	Pierwiastek [%]		
	Zn	Zr	O
1	60,26	10,63	29,11
2	59,74	10,85	29,41
3	58,23	11,23	30,54
4	59,98	10,64	29,38
5	61,12	9,97	28,91
6	60,24	9,56	30,2
7	59,21	11,83	28,96
8	60,64	10,46	28,9
9	58,24	9,23	32,53
10	57,97	10,64	31,39

Tabela 13. Przykładowa analiza jakościowa składu chemicznego EDS dla próbki 90\_10\_300

## 2.4.2. Badania własności elektrochemicznych

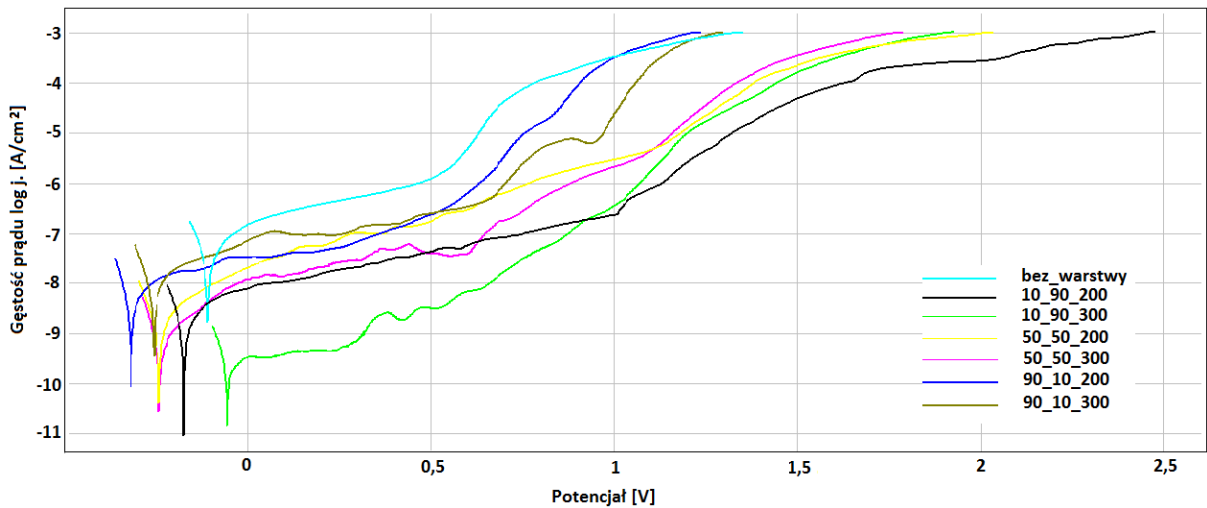
### *Badania odporności na korozję wżerową*

Wyniki badań potencjodynamicznych odporności na korozję wżerową przedstawiono w tabeli 14 oraz na rys. 19. Uzyskane wartości oraz zarejestrowane krzywe pozwalają stwierdzić zróżnicowane parametry charakteryzujące odporność korozyjną badanych warstw powierzchniowych. Niezależnie od rodzaju powłoki (stężenia składników warstwy ZnO

i ZrO<sub>2</sub>) stwierdzono korzystny jej wpływ na poprawę odporności korozyjnej stopu CoCr. Zwiększenie udziału cynku spowodowało wzrost potencjału przebicia  $E_b$  do wartości z zakresu od  $E_b = +888$  mV do  $E_b = +1431$  mV przy jego 10 % udziale masowym. Zwiększenie zawartości cynku do 50% udziału niezależnie od temperatury nanoszenia powłoki wpłynęło na nieznaczne obniżenie potencjału przebicia o około 100 mV. Z kolei stężenie 90% spowodowało dalsze jego obniżenie do wartości wyznaczonej dla podłoża CoCr ( $E_b = +888$ mV). Uzyskana wartość oporu polaryzacji  $R_p$  była zdecydowanie wyższa w przypadku powłok niezależnie od udziału procentowego poszczególnych pierwiastków stanowiących jej składowe. Wartość oporu polaryzacyjnego w przypadku powłok mieściła się w zakresie od  $R_p = 2,23$  k $\Omega$ cm<sup>2</sup> (próbka 10\_90\_200) do wartości  $R_p = 24,69$  k $\Omega$ cm<sup>2</sup> (próbka 50\_50\_300). Przeprowadzone badania odporności na korozję wżerową wykazały, że najkorzystniejszy wariant obróbki powierzchniowej stopu CoCr występuje w przypadku nałożenia powłoki, w której stężenie tlenku cynku i dwutlenku cyrkonu wynosi 50/50. Taki rodzaj powłoki charakteryzuje się najwyższą wartością oporu polaryzacyjnego – tabela 914

Tabela 14. Wyniki badań potencjodynamicznych

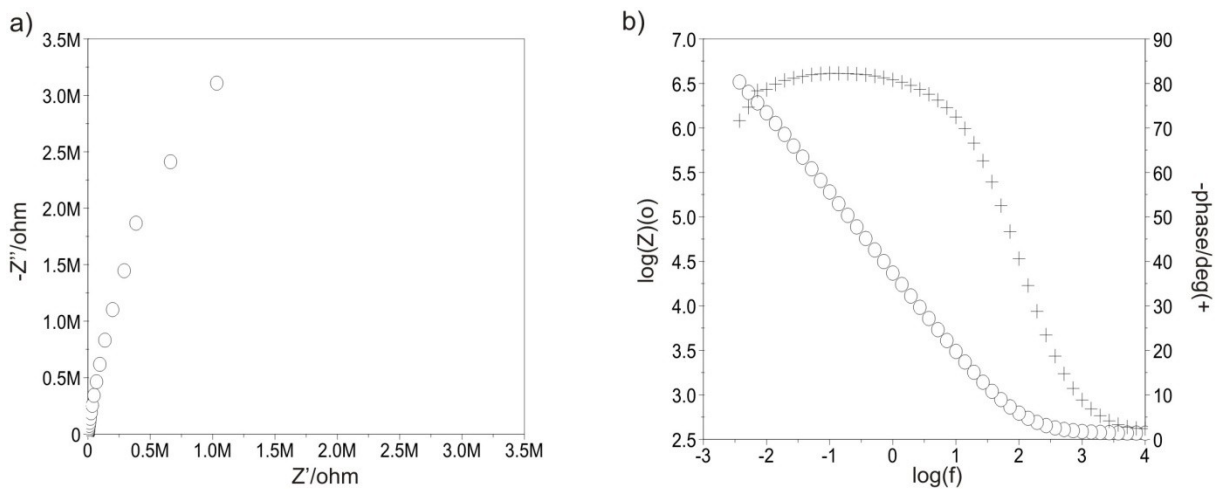
Rodzaj próbki	$E_{ocp}$ [mV]	$R_p$ [k $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	$E_{core}$ [mV]	$E_{tr}$ [mV]	$E_b$ [mV]
bez powłoki	-60	0,54	-104	+888	-
10_90_200	-26	2,23	+343	+1151	-
10_90_300	-85	5,94	+46	-	+1431
50_50_200	-199	14,12	-238	-	+1306
50_50_300	-188	24,69	-244	-	+1318
90_10_200	-272	5,29	-316	-	+890
90_10_300	-207	2,11	-254	-	+1057



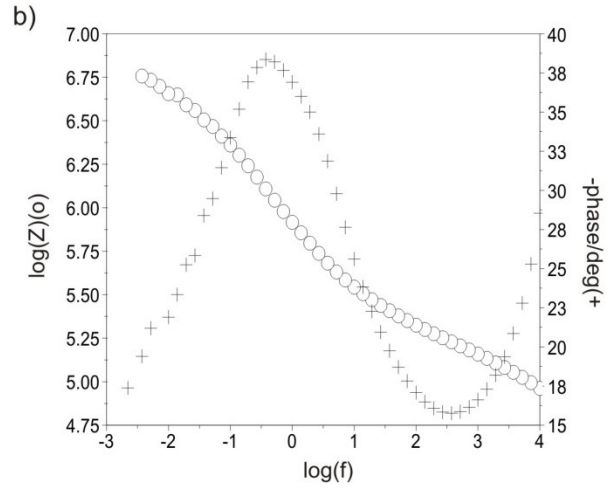
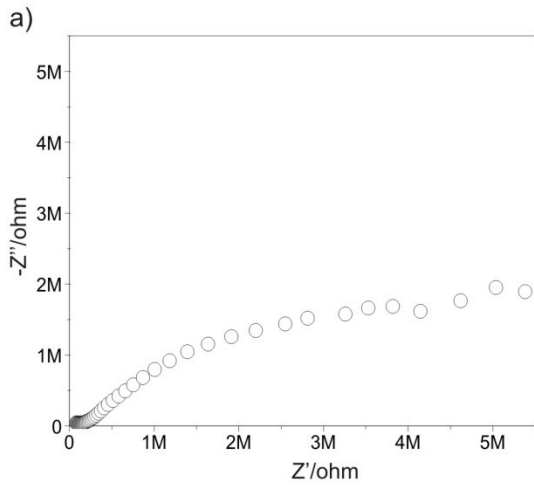
Rys. 19. Krzywe polaryzacji wyznaczone w badaniach potencjo dynamicznych – wykres zbiorczy.

*Badania powłok z wykorzystaniem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej*

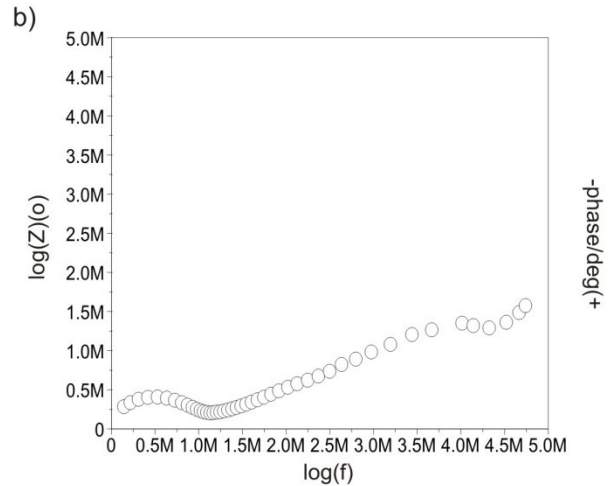
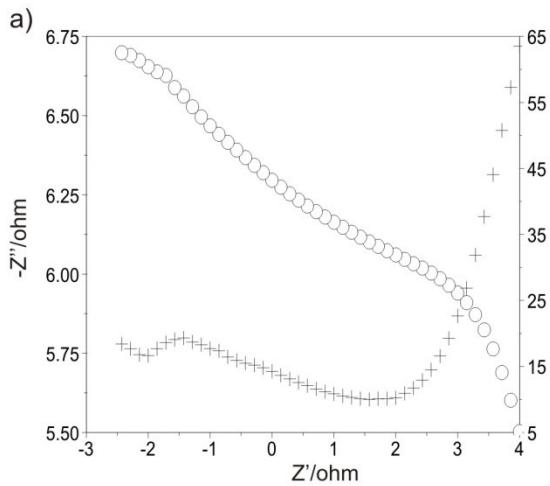
Właściwości elektrochemiczne warstwy powierzchniowej zostały scharakteryzowane na podstawie badań elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Wyznaczone widma impedancyjne dla analizowanych próbek przedstawiono na rys. 20-26.



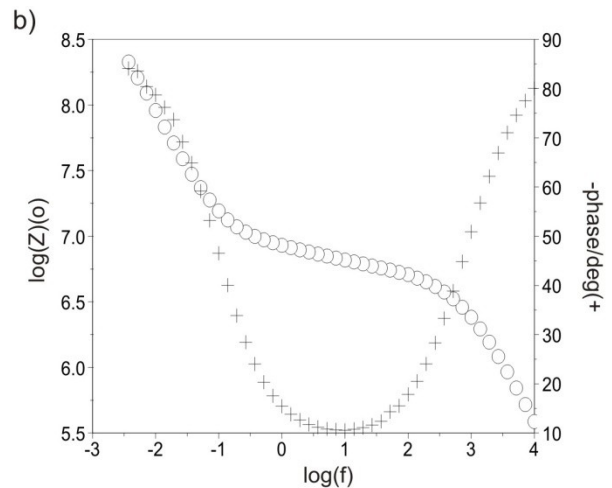
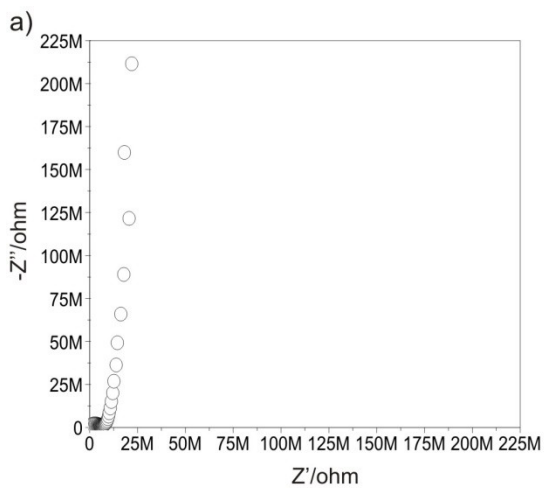
Rys. 20. Widma impedancyjne wyznaczone dla próbki bez powłoki: a) Nyquist diagram, b) Bode diagram



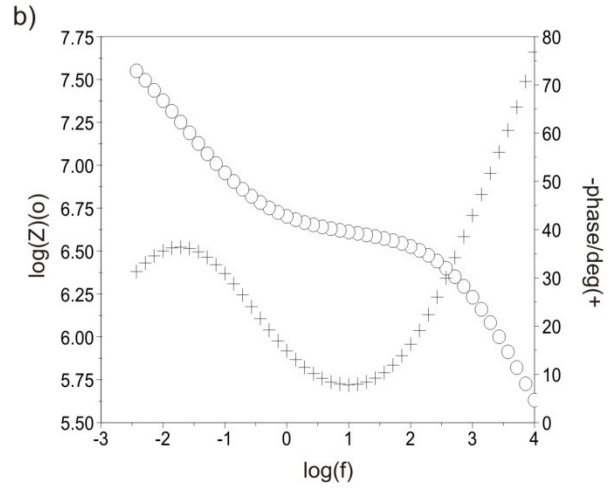
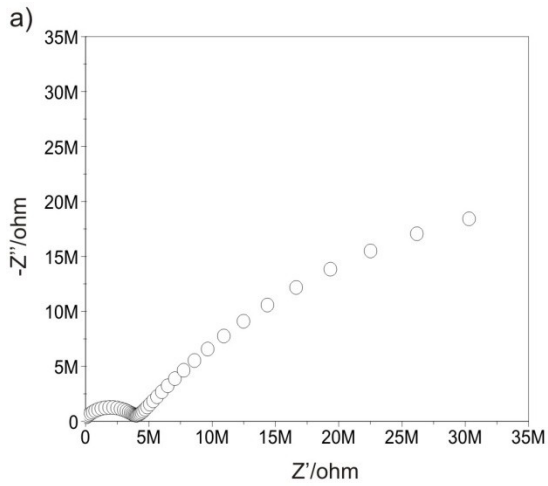
Rys. 21. Widma impedancyjne wyznaczone dla próbki 10\_90\_200: a) Nyquist diagram, b) Bode diagram



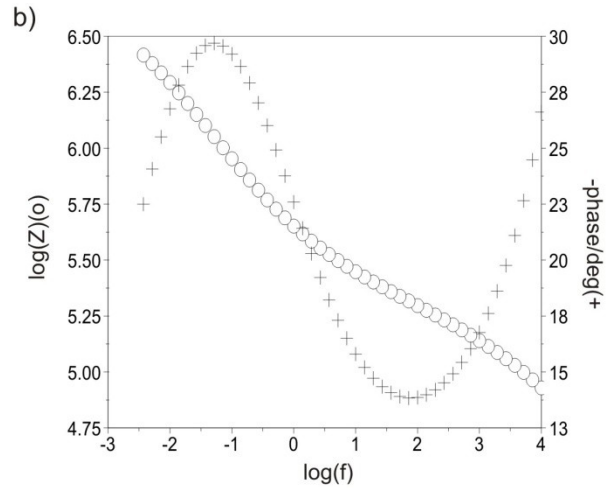
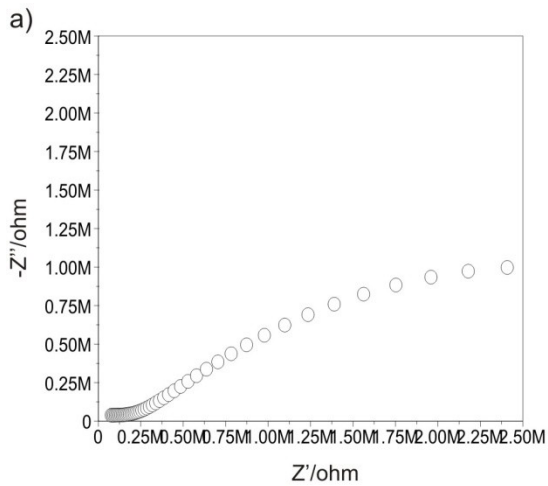
Rys. 22. Widma impedancyjne wyznaczone dla próbki 10\_90\_300: a) Nyquist diagram, b) Bode diagram



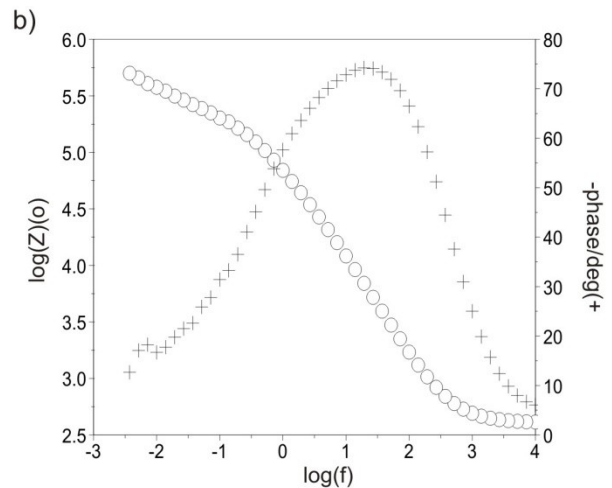
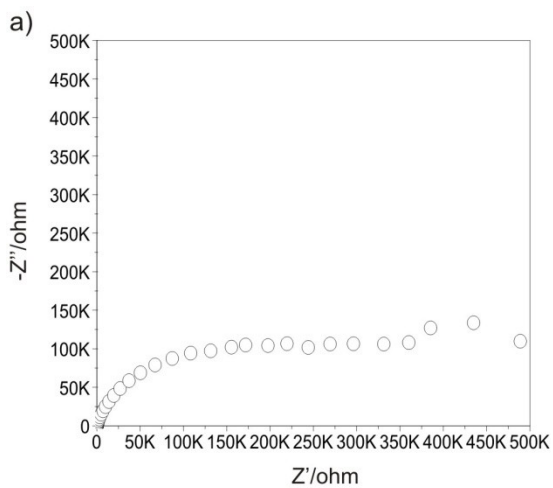
Rys. 23. Widma impedancyjne wyznaczone dla próbki 50\_50\_200: a) Nyquist diagram, b) Bode diagram



Rys. 24. Widma impedancyjne wyznaczone dla próbki 50\_50\_300: a) Nyquist diagram, b) Bode diagram



Rys. 25. Widma impedancyjne wyznaczone dla próbki 90\_10\_200: a) Nyquist diagram, b) Bode diagram



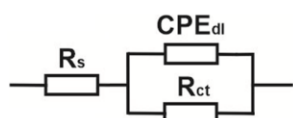
Rys. 26. Widma impedancyjne wyznaczone dla próbki 90\_10\_300: a) Nyquist diagram, b) Bode diagram

Tabela 15. Wyniki badań impedancyjnych

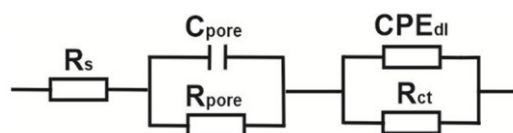
Rodzaj próbki	$R_{\text{pore}}$ [k $\Omega\text{cm}^2$ ]	CPE <sub>pore</sub>		$E_{\text{ocp}}$ [mV]	$R_{\text{ct}}$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ]	CPE <sub>dl</sub>	
		$Y_0,$ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-n}$	n			$Y_0,$ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-n}$	n
bez powłoki	28	$0,8117 \times 10^{-5}$	0,89	-157	-	-	-
10_90_200	7	$0,4968 \times 10^{-6}$	0,57	-239	370	$0,7725 \times 10^{-7}$	0,28
10_90_300	21	$0,4748 \times 10^{-6}$	0,77	-207	940	$0,3343 \times 10^{-9}$	0,82
50_50_200	180	$0,1125 \times 10^{-6}$	0,78	-186	6900	$0,5238 \times 10^{-9}$	0,75
50_50_300	78	$0,2115 \times 10^{-6}$	0,60	-145	4170	$0,1021 \times 10^{-8}$	0,68
90_10_200	4	$0,1763 \times 10^{-5}$	0,59	-115	600	$0,3160 \times 10^{-6}$	0,15
90_10_300	<1	$0,2217 \times 10^{-4}$	0,81	-75	170	$0,2828 \times 10^{-5}$	0,87

Najlepsze dopasowanie modelowych widm do widm impedancyjnych wyznaczonych eksperymentalnie w roztworze sztucznej śliny w przypadku podłoża CoCr zapewnia prosty obwód zastępczy o jednej stałej czasowej składający się z trzech elementów elektrycznych – rys. 27a. W obwodzie tym element  $R_s$  modeluje rezystancję elektrolitu czyli sztucznej śliny,  $R_{\text{ct}}$  charakteryzują rezystancję przeniesienia ładunku elektrycznego na granicy faz: stop CoCr – sztuczna ślina, CPE<sub>dl</sub> właściwości elektryczne na granicy warstwy. Z kolei widma impedancyjne otrzymane dla próbek z powłoką ZnO + ZrO<sub>2</sub> były interpretowane przez porównanie do zastępczego układu elektrycznego, który wskazuje na występowanie warstwy podwójnej (widoczne na wykresach dwie stałe czasowe), gdzie  $R_s$  oznacza opór elektrolitu,  $R_{\text{pore}}$  rezystancję elektrolitu w porach,  $C_{\text{pore}}$  pojemność warstwy podwójnej (porowatej wierzchniej),  $R_{\text{ct}}$  i CPE<sub>dl</sub> opór i pojemność warstwy tlenkowej – rys. 27b. Zastosowanie dwóch elementów stało fazowych w elektrycznym obwodzie zastępczym korzystnie wpłynęło na jakość dopasowania krzywych wyznaczonych eksperymentalnie.

a)



b)



Rys. 27. Elektryczne obwody zastępcze układów korozyjnych dla próbek: a) bez powłoki, b) z naniesioną powłoką.



### Badania przenikania jonów

Ilość jonów metalicznych określonych na podstawie badań atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie ICP-AES zestawiono w tabeli 16. Uzyskane wyniki wykazały, że powłoka niezależnie od stężenia ZnO i ZrO<sub>2</sub> obniżyła obecność pierwiastków stopowych podłoża w roztworze sztucznej śliny. Dodatkowo stwierdzono niewielką obecność Zn i Zr co świadczy o częściowej degradacji powłoki. Fakt ten potwierdzono również podczas badań impedancyjnych gdzie stwierdzono obecność dodatkowej warstwy porowatej powstałej w wyniku oddziaływania sztucznej śliny – rys. 20-26, 27b, tabela 15.

Tabela 16. Wyniki przenikania jonów metalicznych do roztworu

Rodzaj próbki	Stężenie jonów metalicznych, ppm (wartość średnia)											
	Co	SD	Cr	SD	Zr	SD	Zn	SD	Mo	SD	W	SD
bez powłoki	0,321	0,006	0,199	0,002	-	-	-	-	0,055	0,001	0,045	0,001
10_90_200	0,099	0,002	0,088	0,001	0,075	0,001	0,056	0,001	-	-	-	-
10_90_300	0,089	0,001	0,0778	0,001	0,082	0,001	0,063	0,001	-	-	-	-
50_50_200	0,209	0,006	0,123	0,001	0,061	0,001	0,072	0,001	0,036	0,001	0,024	0,001
50_50_300	0,183	0,005	0,108	0,002	0,070	0,001	0,085	0,001	0,045	0,001	0,02	0,001
90_10_200	0,116	0,004	0,100	0,001	0,049	0,001	0,091	0,001	0,027	0,001	-	-
90_10_300	0,105	0,005	0,085	0,001	0,064	0,001	0,101	0,001	0,020	0,001	-	-

### 2.4.3. Badania własności fizycznych

#### Badania grubości powłok

W celu uzyskania informacji na temat grubości powłok przeprowadzono badania z wykorzystaniem techniki elipsometrii spektroskopowej. Niezależnie od rodzaju powłoki średnia grubość wykosiła  $50 \text{ nm} \pm 1,75 \text{ nm}$ . Jednakowa grubość powłoki dla różnych stężeń pierwiastków Zn i Zr jest zjawiskiem korzystnym i zarazem kluczowym w przypadku optymalizacji składu chemicznego dla wyboru wariantu obróbki powierzchniowej poprawiającej właściwości fizykochemiczne podłoża CoCr.

Tabela 17. Wyniki badania elipsometrii spektroskopowej

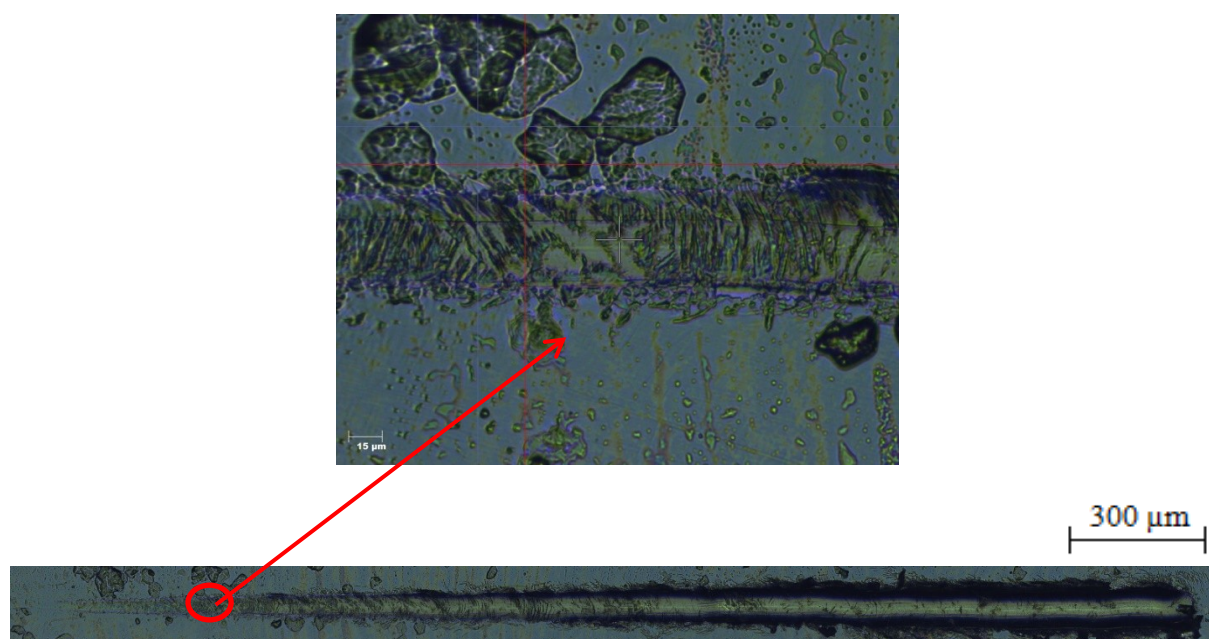
Rodzaj próbki	Grubość powłoki [nm]	SD
10_90_200	48,17	0,02
10_90_300	49,12	0,04
50_50_200	50,14	0,05
50_50_300	52,72	0,02
90_10_200	49,45	0,03
90_10_300	47,88	0,01

*Badania adhezji powłok do podłoża*

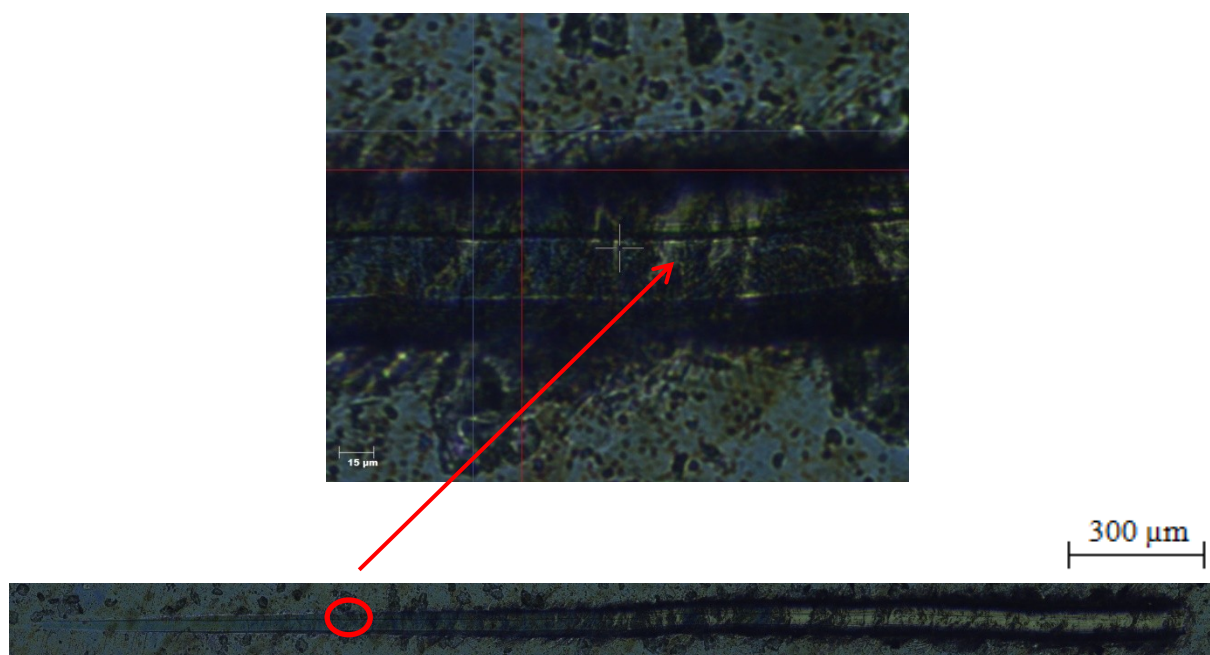
Wyniki przeprowadzonych badań adhezji powłok ZnO + ZrO<sub>2</sub> do podłoża CoCr zostały przedstawione w tabeli 18 oraz na rysunkach 28 - 33.

Tabela 18 Wyniki badania scratch test

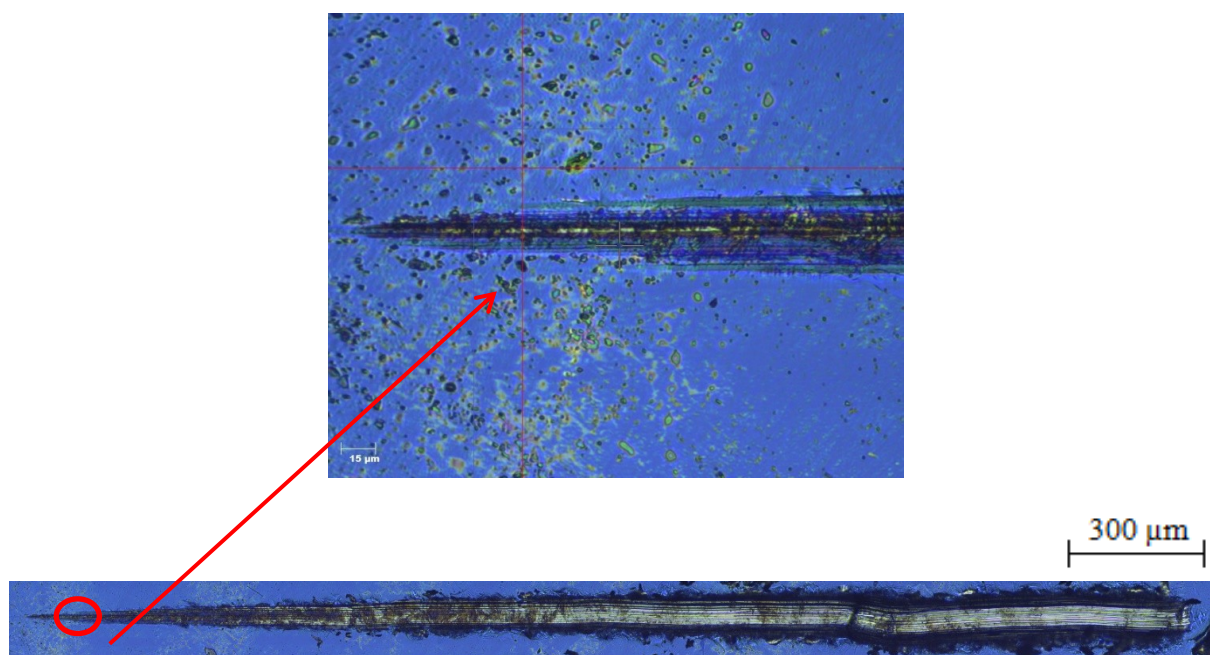
Rodzaj próbki	Uszkodzenie powłoki	Wartość siły F, N	
		Średnia	SD
10_90_200	Całkowite zniszczenie Lc <sub>3</sub>	4,95	0,61
10_90_300	Całkowite zniszczenie Lc <sub>3</sub>	4,56	0,32
50_50_200	Całkowite zniszczenie Lc <sub>3</sub>	3,57	0,45
50_50_300	Całkowite zniszczenie Lc <sub>3</sub>	2,63	0,36
90_10_200	Całkowite zniszczenie Lc <sub>3</sub>	0,82	0,05
90_10_300	Całkowite zniszczenie Lc <sub>3</sub>	0,83	0,20



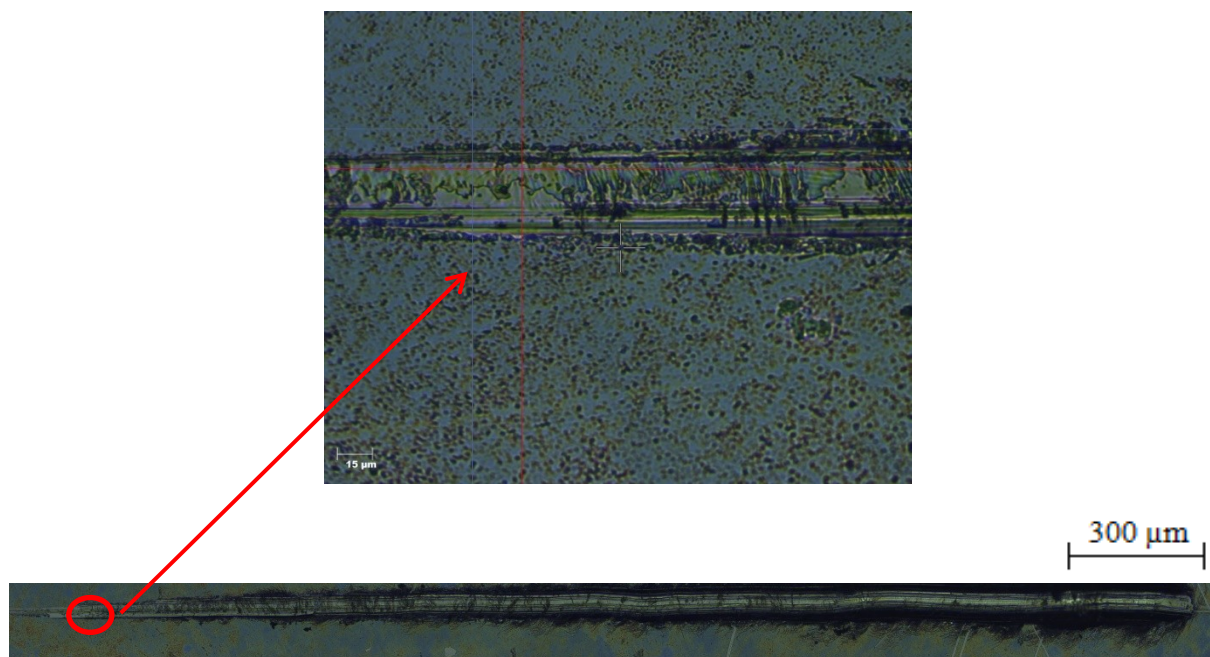
Rys. 28 Wyniki badań adhezji powłoki ZnO + ZrO<sub>2</sub> – 10\_90\_200.



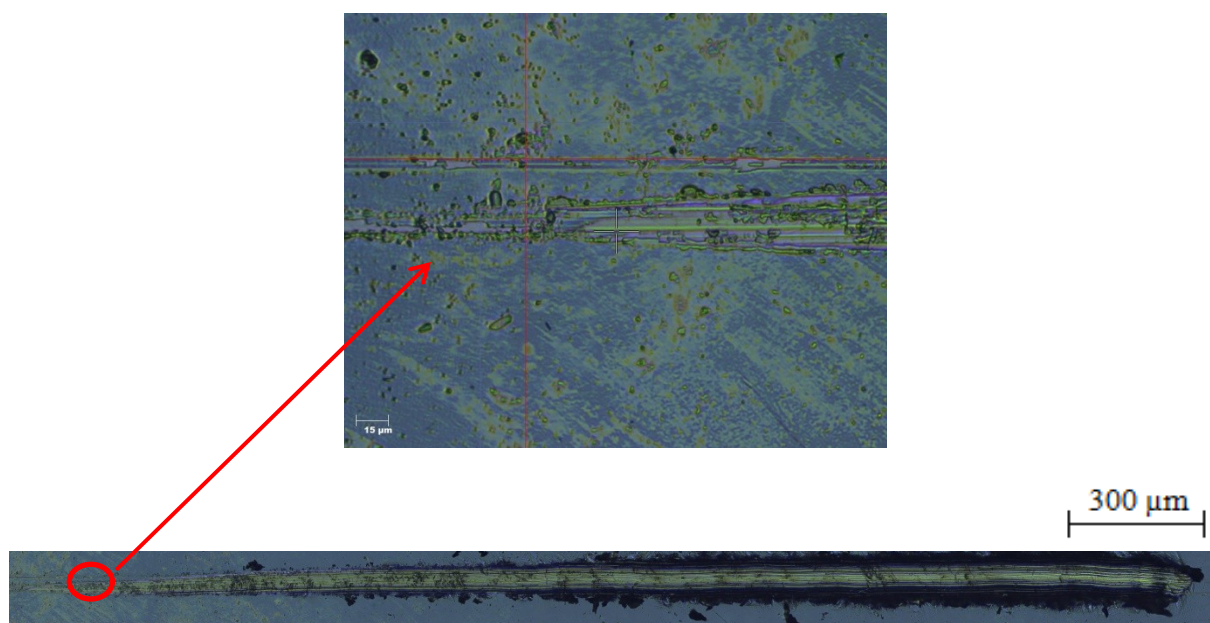
Rys. 29 Wyniki badań adhezji powłoki ZnO + ZrO<sub>2</sub> – 10\_90\_300.



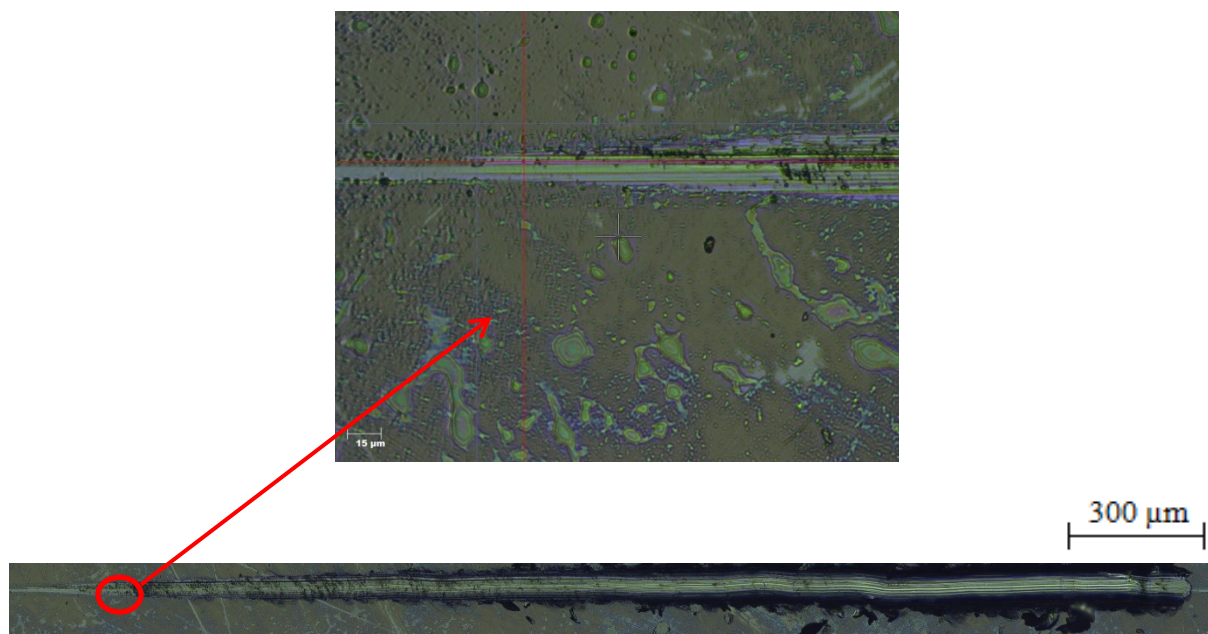
Rys. 30 Wyniki badań adhezji powłoki ZnO + ZrO<sub>2</sub> – 50\_50\_200



Rys. 31. Wyniki badań adhezji powłoki ZnO + ZrO<sub>2</sub> – 50\_50\_300.



Rys. 32 Wyniki badań adhezji powłoki ZnO + ZrO<sub>2</sub> – 90\_10\_200.



Rys. 33. Wyniki badań adhezji powłoki ZnO + ZrO<sub>2</sub> – 90\_10\_300.

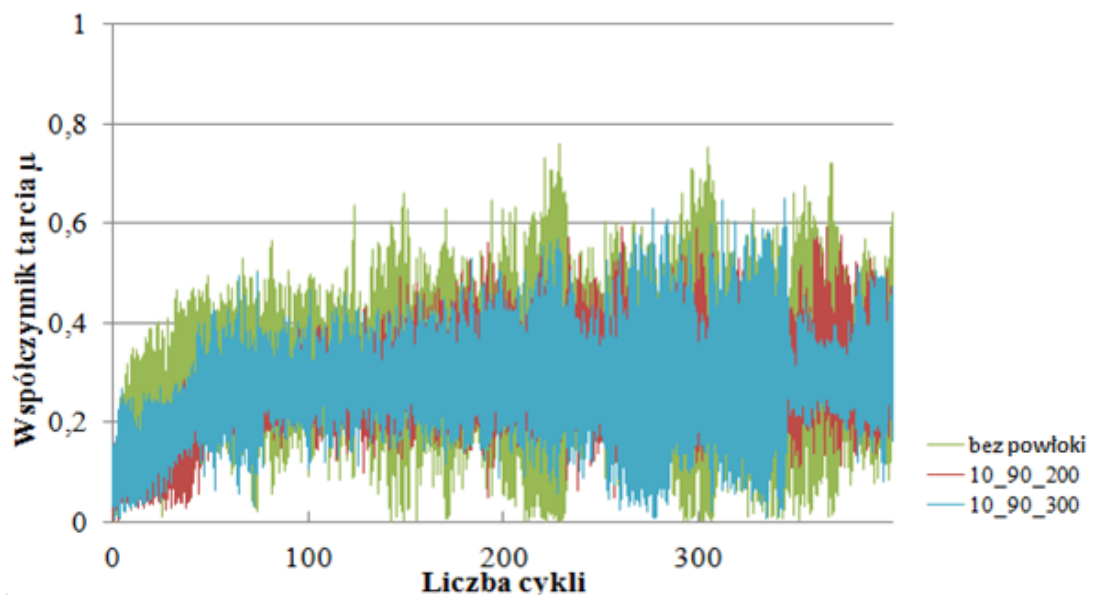
Uzyskane wartości siły krytycznej, będące miarą adhezji, wskazują na zróżnicowany charakter badanych powłok. Największą wartość zarejestrowano dla próbek o stężeniu 10% ZnO, natomiast najmniejszą adhezją wykazała się powłoka o stężeniu 90%. Dodatkowo uzyskane wyniki nie wykazały wpływu temperatury nanoszenia powłoki na adhezję powłok, natomiast potwierdziły, że jedynie skład chemiczny różnicuje wartości siły zrywającej.

#### *Badania odporności na ścieranie*

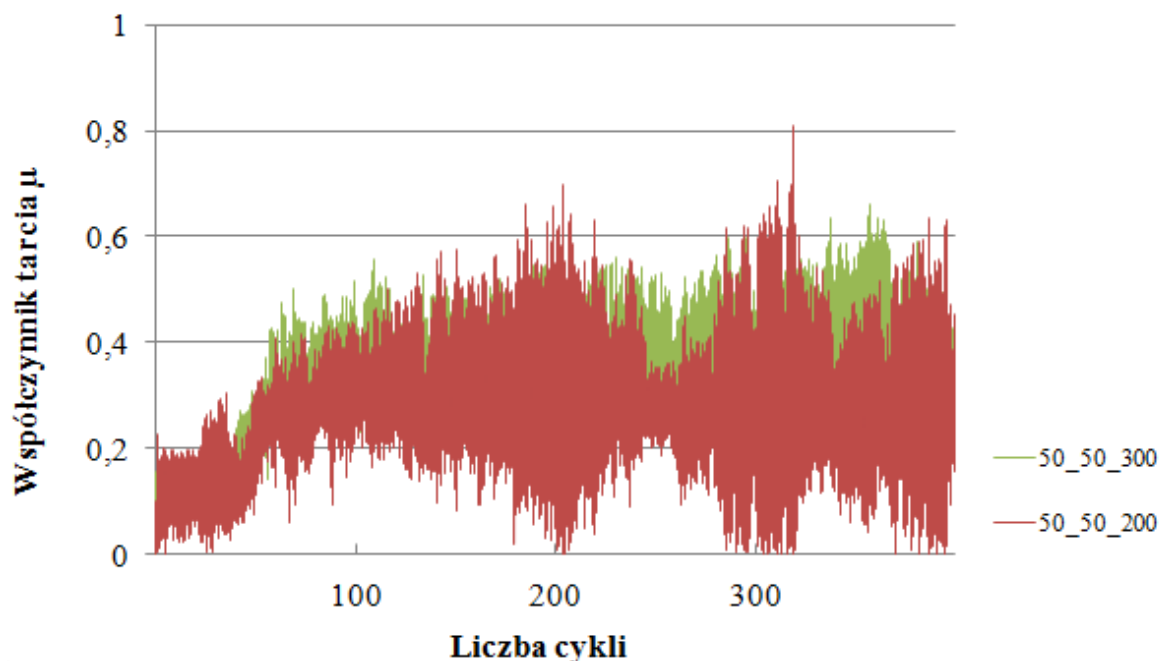
W tabeli 19. przedstawiono wyniki badań odporności na ścieranie. Współczynnik tarcia próbki bez powłoki wynosił średnio  $\mu = 0,31$ . W przypadku powłok zbliżoną wartość średnią współczynnika tarcia do podłoża CoCr uzyskano w przypadku powłok gdzie stężenie Zn nie przekroczyło 50 % oraz temperatury nakładania 200°C. Analiza uzyskanych wyników wykazała również, że wzrost temperatury do 300°C przy 50% stężeniu cynku zwiększa współczynnik tarcia do wartości  $\mu = 0,35$ . Z kolei zwiększenie stężenia cynku do 90% powoduje dalszy wzrost współczynnika tarcia – dla  $T = 200^\circ\text{C}$  -  $\mu = 0,36$ ;  $T = 300^\circ\text{C}$  -  $\mu = 0,39$ .

Tabela 19 Średnia wartość współczynnika tarcia

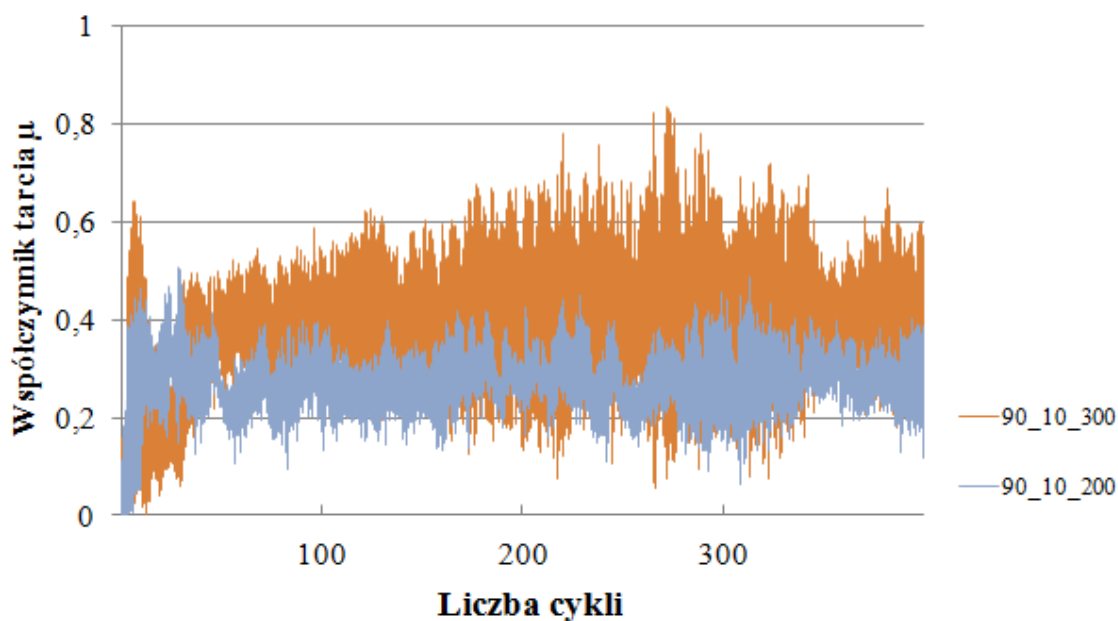
Rodzaj próbki	Średnia wartość współczynnika tarcia $\mu$	SD
bez powłoki	0,31	0,02
10_90_200	0,27	0,01
10_90_300	0,29	0,03
50_50_200	0,29	0,01
50_50_300	0,35	0,02
90_10_200	0,36	0,01
90_10_300	0,39	0,03



Rys. 34. Przykładowy przebieg zmian wartości współczynnika tarcia dla próbki bez powłoki, 10\_90\_200 oraz 10\_90\_300.



Rys. 35. Przykładowy przebieg zmian wartości współczynnika tarcia dla próbek 50\_50\_200 oraz 50\_50\_300.



Rys. 36. Przykładowy przebieg zmian wartości współczynnika tarcia dla próbek 90\_10\_200 oraz 90\_10\_300.

### *Badania zwilżalności powierzchni i energii powierzchniowej*

Wyniki przeprowadzonych pomiarów zwilżalności powierzchni zaprezentowano w tabeli 20. Na ich podstawie stwierdzono zbliżone wartości kąta zwilżania powłok w stosunku do podłoża. Dla wszystkich analizowanych wariantów warstwa powierzchniowa

wykazywała charakter hydrofobowy (kąt  $> 90^\circ$ ). Niezależnie od stężenia Zn i Zr oraz temperatury przeprowadzonego procesu nie zaobserwowano znaczących zmian wartości kąta zwilżania. Dodatkowym parametrem służącym do pełnej oceny stopnia oddziaływania próbek z wilgotnym środowiskiem jest określenie jego swobodnej energii powierzchniowej. W tym celu wykorzystano diiodometan jako ciecz pomiarową. Analiza wyników pozwoliła stwierdzić również brak istotnych różnic w uzyskanych wartościach dla poszczególnych wariantów obróbki powierzchni.

Tabela 20. Wyniki badań zwilżalności powierzchni

Rodzaj próbki	Kąt zwilżania $\theta_{avr}$ , °		Składowa polarna $\gamma_s^p$ , [mJ/m <sup>2</sup> ]	Składowa dyspersyjna $\gamma_s^d$ , [mJ/m <sup>2</sup> ]	Swobodna energia powierzchniowa (SEP) $\gamma^s$ , [mJ/m <sup>2</sup> ]
	Woda destylowana	Dijodometan			
bez powłoki	93,49 ± 1,30	58,57 ± 0,70	1,69 ± 0,40	28,46 ± 0,67	30,15 ± 0,59
10_90_200	100,52 ± 1,08	59,56 ± 0,91	0,42 ± 0,18	30,44 ± 0,83	30,87 ± 0,81
10_90_300	98,73 ± 1,26	59,13 ± 0,64	0,22 ± 0,09	34,08 ± 0,98	35,27 ± 0,87
50_50_200	102,6 ± 1,61	61,31 ± 0,59	0,12 ± 0,03	31,07 ± 0,23	31,19 ± 0,34
50_50_300	98,86 ± 1,57	59,31 ± 0,84	0,67 ± 0,21	27,98 ± 0,28	28,65 ± 0,32
90_10_200	94,72 ± 1,92	57,03 ± 0,89	1,44 ± 0,36	28,30 ± 0,76	29,74 ± 0,61
90_10_300	95,49 ± 1,76	56,68 ± 0,75	0,36 ± 0,14	34,26 ± 1,19	34,62 ± 1,24

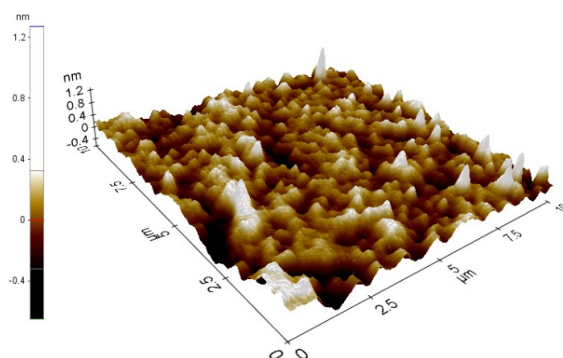
### *Badania topografii powierzchni*

Topografia powierzchni próbek została oceniona przy użyciu mikroskopii sił atomowych i profilometrii optycznej oraz zobrazowana na rys. 37 - 43. Wyniki chropowatości przedstawiono w tabeli 21. Nałożenie powłok ZnO + ZrO<sub>2</sub> nie spowodowało istotnych różnic w topografii powierzchni. Nieznaczna różnica w chropowatości powierzchni próbki z powłoką o 10% stężeniu cynku może być spowodowana 90% obecnością dwutlenku cyrkonu, a tym samym innej kinetyki anodowego roztwarza powierzchni stopu CoCr.

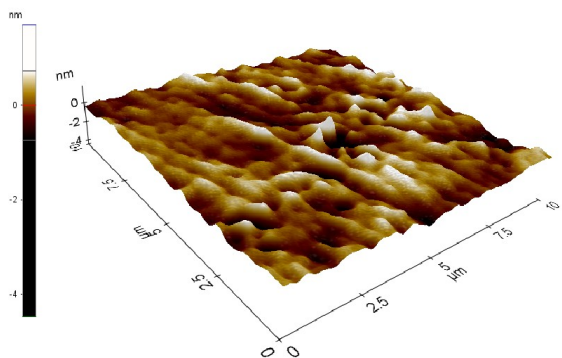


Tabela 21. Wartości chropowatości powierzchni.

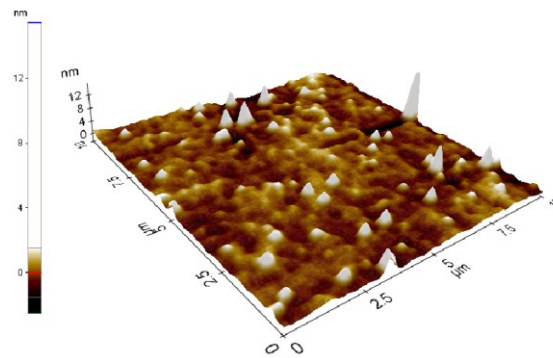
Rodzaj próbki	Ra [nm]	Rq [nm]	Rz [nm]
bez powłoki	$16 \pm 4$	$18 \pm 5$	$84 \pm 10$
10_90_200	$22 \pm 6$	$26 \pm 7$	$109 \pm 13$
10_90_300	$24 \pm 5$	$28 \pm 6$	$132 \pm 15$
50_50_200	$11 \pm 2$	$13 \pm 9$	$61 \pm 7$
50_50_300	$8 \pm 2$	$12 \pm 3$	$66 \pm 8$
90_10_200	$13 \pm 3$	$15 \pm 4$	$58 \pm 5$
90_10_300	$10 \pm 4$	$12 \pm 3$	$56 \pm 6$



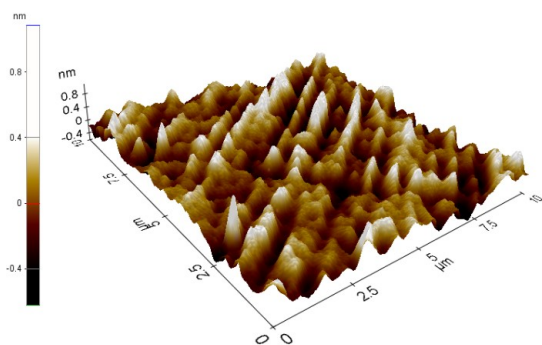
Rys. 37. Przykładowa morfologia powierzchni próbki bez powłoki



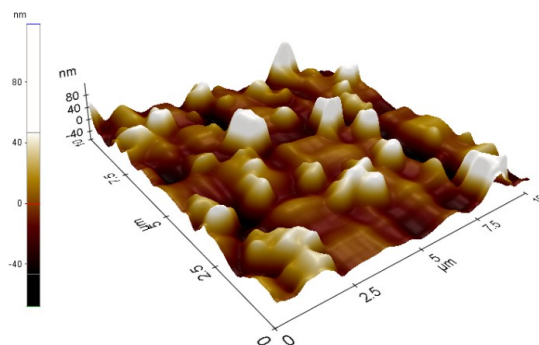
Rys. 38. Przykładowa morfologia powierzchni próbki 10\_90\_200



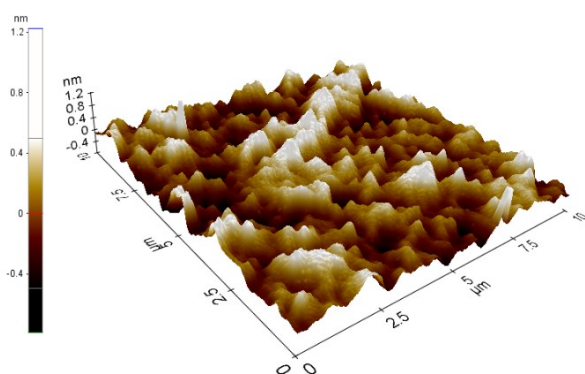
Rys. 39. Przykładowa morfologia powierzchni próbki 10\_90\_300



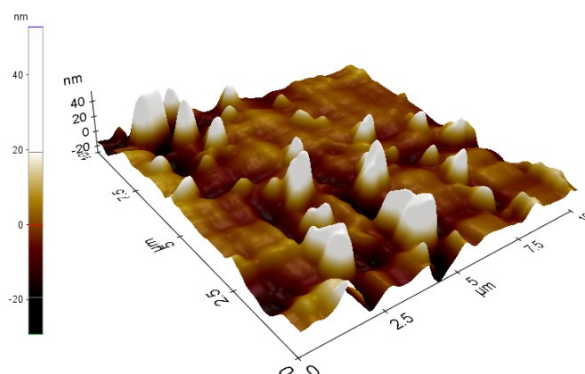
Rys. 40. Przykładowa morfologia powierzchni próbki 50\_50\_200



Rys. 41. Przykładowa morfologia powierzchni próbki 50\_50\_300



Rys. 42. Przykładowa morfologia powierzchni próbki 90\_10\_200

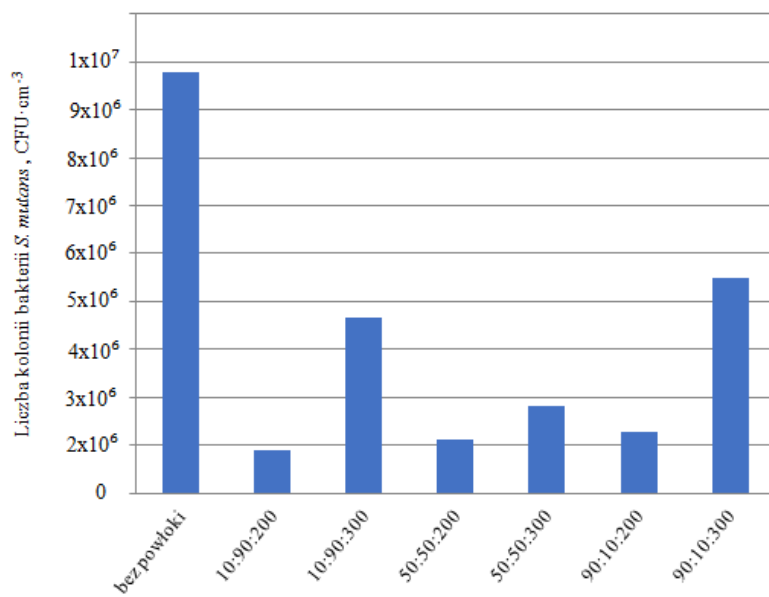


Rys. 43. Przykładowa morfologia powierzchni próbki 90\_10\_300

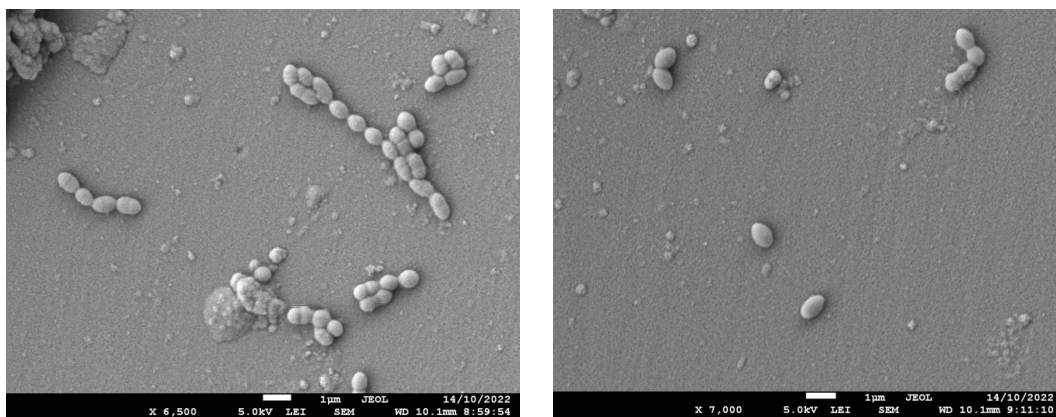
#### 2.4.4. Badania własności biologicznych

##### *Badanie adhezji bakterii*

Testy adhezji bakteryjnej przeprowadzono z wykorzystaniem Gram-dodatniego szczepu bakteryjnego *Streptococcus mutans*. Na ich podstawie jednoznacznie stwierdzono, że warstwa ZnO + ZrO<sub>2</sub> korzystnie wpływa na bakteriostatykę podłoża ze stopu CoCr. Niezależnie od stężenia pierwiastków (Zn, Zr) w warstwie powierzchniowej stwierdzono zmniejszenie ilości bakterii w porównaniu z powierzchnią podłoża. Na obecność bakterii wpływa również temperatura procesu aplikacji ALD – wykres 1. Obniżenie temperatury procesu z wartości T = 300°C do wartości T = 200°C spowodowało zmniejszenie liczebności bakterii, niezależnie od stężenia pierwiastków tworzących warstwę.



Wykres 1. Liczba kolonii bakterii *S. mutans* zaadherowanych do powierzchni próbek.



Rys. 44. Przykładowa powierzchnia próbek z widocznymi koloniami *S. mutans* a) bez warstwy, b) z warstwą 50\_50\_200

## OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Protetyka stomatologiczna daje szereg możliwości przywrócenia prawidłowego funkcjonowania układu stomatognatycznego. Pozwala m.in. na indywidualne podejście w leczeniu pacjentów poprzez personalizację metod leczenia. Jednym z najlepszych rozwiązań uzupełniających braki zębowe u pacjentów bez konieczności implantacji wszczepów jest zastosowanie protezy szkieletowej ruchomej. Prócz szeregu zalet estetycznych i użytkowych, zastosowanie protezy szkieletowej również znacząco obniża koszty leczenia w porównaniu z implantami. Tego typu uzupełnienia wykonywane są z akrylu i stopu metalu, najczęściej CoCr. Część estetyczna protezy, czyli zęby i dziąsło uformowane są z odpowiednio barwionego akrylu, natomiast metalowy szkielet stanowi konstrukcję umożliwiającą przenoszenie obciążeń, powstałych podczas żucia na powierzchnię zgryzową zębów oraz błony śluzowe. Dodatkowym elementem podtrzymującym protezę są klamry, które ograniczają ruchy boczne i przednio-tylne uzębienia resztkowego pacjenta. Jednym z najczęściej stosowanych biomateriałów metalowych na tego typu wyrób jest stop CoCr. Ze względu na skład chemiczny i właściwości mechaniczne, stop ten, wykazuje dobrą biokompatybilność, w szczególności wysoką odporność na korozję szczelinową co w przypadku kontaktu konstrukcji z błoną śluzową i płynami znajdującymi się w jamie ustnej (np. ślina) ma szczególne znaczenie. Jednym z problemów stosowania protezy szkieletowej wykonanej ze stopu CoCr jest niedostateczne odwzorowanie anatomii błony śluzowej. Jest to spowodowane technologią wytwarzania (odlewanie), której wadą jest powstały skurcz oraz niejednorodność chemiczna. Wprowadzenie technologii addytywnych (w tym druk 3D) zrewolucjonizowało możliwości projektowe konstrukcji szkieletu protezy. Ponadto tego typu technologie znalazły również zastosowanie w produkcji wielu elementów protetycznych, co poprawiło jakość finalną uzupełnień protetycznych. Chociaż protezy wykonane w tej technologii są lepiej dopasowane do cech anatomicznych pacjenta, w dalszym ciągu obróbka powierzchniowa stanowi wyzwanie w przypadku elementów o skomplikowanym kształcie. Brak możliwości odpowiedniego przygotowania powierzchni ma wpływ na szybki rozwój bakterii i grzybów. Autorzy licznych publikacji wykazali, że powierzchnia protez stanowi doskonałe siedlisko dla rozwoju bakterii. W nierównościach powierzchni dochodzi do odkładania się biofilmu, który często jest niedostatecznie usuwany podczas zabiegów higienicznych, co skutkuje wzrostem podatności na próchnicę, stany zapalne dziąseł i tkanek przyzębia oraz stomatopatie protetyczne [124] [125] [126].

Stąd też sposób przygotowania powierzchni jest kluczowy z punktu widzenia higieny oraz komfortu użytkowania wyrobu protetycznego. Jednym ze sposobów poprawy właściwości fizykochemicznych powierzchni wyrobów protetycznych jest nałożenie powłok antybakteryjnych. Powłoki te z jednej strony wpływają korzystnie na funkcjonalność protezy poprzez ograniczenie kolonizacji drobnoustrojów z kolei z drugiej strony stanowią skuteczną barierę ochronną dla podłoża ze stopu CoCr. Obecność na powierzchni pierwiastków takich jak srebro, złoto, cynk, cyna, tytan, cyrkon o charakterze antybakteryjnym z punktu widzenia protezy szkieletowej jest zjawiskiem korzystnym. Na jakość finalnej postaci powłoki ma również wpływ metoda jej nakładania. Aktualnie stosowane metody modyfikacji powierzchni, takie jak PVD lub  $\text{Zn}$ - $\text{Zr}$  nie zapewniają równomiernego nałożenia powłok, w szczególności w przypadku wyrobów o skomplikowanych kształtach. Dodatkowo metody te mają pewne ograniczenia związane z temperaturą procesu nakładania powłok. Jedną z metod umożliwiającą precyzyjne nakładanie powłok dedykowaną dla wyrobów o zminiaturyzowanej postaci jest metoda ALD. Zaletą tej metody jest przede wszystkim możliwość kontrolowania grubości powłoki ponieważ umożliwia jej nakładanie warstwa po warstwie. Dodatkowo stosując dwa prekursory równocześnie mamy również możliwość uzyskania powłok kompozytowych (zbudowanych z dwóch pierwiastków np. krzemu i tytanu). Dlatego też opracowanie powłoki o dużym potencjale bakteriostatycznym i przeciwwgrzybicznym oraz możliwość jej nałożenia w sposób w pełni kontrolowany jest kluczowe dla poprawy właściwości użytkowych protezy szkieletowej.

Stąd też celem rozprawy doktorskiej było zaproponowanie i opracowanie nowej postaci powłoki cynkowo-cyrkonowej o charakterze antybakteryjnym naniesionej metodą ALD na powierzchnię stopu CoCr wykonanego technologią spieku laserowego, stosowanego do wytwarzania protezy szkieletowej. Wstępna ocena mikrostruktury oraz obserwacje w skaningowym mikroskopie elektronowym ujawniły obecność wydzielen o nieregularnym kształcie (zawierających W i Cr) w postaci fazy  $\text{Co}_3(\text{Mo,W})_2\text{Si}$ , jest to faza Lavesa typu  $\text{MgZn}_2$ . Jej występowanie jest charakterystyczne dla tego typu technologii wytwarzania, co potwierdza prawidłowy dobór parametrów druku 3D. Mikrostruktura podłoża stopu CoCr charakteryzowała się jednorodną strukturą co potwierdzono obrazem uzyskanym z detektora BSE.

W pracy analizowano powłoki różnych stężeniach procentowych cynku i cyrkonu. Dla zapewnienia odpowiednich właściwości fizykochemicznych różnicowano również temperaturę procesu nanoszenia metodą ALD. Przed nałożeniem powłok wszystkie próbki zostały poddane obróbce powierzchniowej umożliwiającej otrzymanie chropowatości

powierzchni wyrażonej parametrem  $Ra \leq 0,2 \mu\text{m}$ . Zaproponowana w pracy metoda polerowania elektrochemicznego przy założonych parametrach procesu (elektrolit Elektrol, natężenie prądu  $I = 2\text{A}$ , czas  $t = 4 \text{ min}$ , temp.  $t = 30^\circ\text{C}$ ) pozwoliła na uzyskanie chropowatości powierzchni na poziomie  $Ra = 0,02 \mu\text{m}$ . Taka wartość chropowatości powierzchni wpływa korzystnie na zmniejszenie adhezji bakterii, co potwierdzili inni autorzy prac [127][128][124]. Kolejnym etapem przygotowania powierzchni było nałożenie powłok o różnym stężeniu cynku i cyrkonu. Do badań zaproponowano trzy warianty powłok: 90:10 ZnO + ZrO<sub>2</sub>, 50:50 ZnO + ZrO<sub>2</sub>, 10:90 ZnO + ZrO<sub>2</sub>. Do nałożenia powłok zastosowano metodę ALD. Powłoki nakładano przy dwóch różnych temperaturach procesu  $T=200^\circ\text{C}$  i  $T=300^\circ\text{C}$ .

W celu identyfikacji składu chemicznego warstwy powierzchniowej dla wszystkich wariantów nakładania powłok przeprowadzono badania XPS. Warstwy powierzchniowe z udziałem powłoki cynkowo-cykonowej zidentyfikowano następujące pierwiastki Zn, Zr, C, N, P, O, Ca. Uzyskane widmo poszczególnych pierwiastków wykazały, że obecność powłoki cynkowo-cykonowej w pełni zabezpiecza stop CoCr. Nie stwierdzono obecności pierwiastków pochodzących od podłoża, co należy uznać za bardzo korzystne dla występowania stomatopatii. Pierwiastki obecne w powłoce występowały w stanie utlenionym co również jest zjawiskiem korzystnym. Dodatkowo przeprowadzono badania z wykorzystaniem TEM-EDS. Niezależnie od założonych proporcji składów chemicznych powłok naniesionych metodą ALD również potwierdzony został brak obecności pierwiastków pochodzących od podłoża.

Uzyskanie jednakowej grubości powłok dla różnych stężeń pierwiastków Zn i Zr było kluczowe dla optymalizacji składu chemicznego oraz prawidłowego doboru parametrów procesu nakładania powłok. Dlatego też uzyskany każdy wariant warstwy powierzchniowej niezależnie od wartości parametrów procesu poddano pomiarom z wykorzystaniem techniki elipsometrii spektroskopowej. możliwość określenia grubości powłok, a tym samym uzyskania powtarzalności. Liczba cykli była różna i została tak dobrana, że niezależnie od temperatury procesu oraz procentowego udziału cyrkonu uzyskano stałą grubości powłok na poziomie  $50\text{nm} \pm 1,74$ . Pozwoliło to na wyeliminowanie wpływu grubości powłok na dalsze badania elektrochemiczne, fizykochemiczne oraz mechaniczne i biologiczne.

Wybór materiału wykorzystywanego do zastosowania w protetyce stomatologicznej powinien być determinowany poprzez uwzględnienie jego właściwości fizykochemicznych oraz warunków anatomiczno-fizjologicznych środowiska całego układu stomatognatycznego. Zdaniem wielu autorów, jednym z podstawowych kryteriów kwalifikujących biomateriał do zastosowania w tego typu warunkach jest jego odporność na korozję [129] [130]. Szybkość

zachodzących procesów korozyjnych decyduje o reaktywności produktów korozji z środowiskiem tkanek i płynów jamy ustnej. W pierwszej kolejności ze względu na wilgotne środowisko jamy ustnej, należało określić, czy proponowany rodzaj materiału jest odporny na korozję wżerową, w szczególności, czy zaproponowana obróbka powierzchniowa, a w konsekwencji powstała warstwa powierzchniowa stanowi skuteczną barierę dla migracji jonów metalicznych podłoża stopu CoCr w wyniku oddziaływania środowiska zewnętrznego. W tym celu zaproponowano badanie odporności na korozję wżerową metodą potencjo dynamiczną. Pomiary realizowano w roztworze sztucznej śliny w temperaturze  $37\pm 1^\circ\text{C}$  zgodnie z normą PN-EN ISO 10993:15 [131]. Zarejestrowane krzywe wskazują, że niezależnie od rodzaju powłoki (stężenia składników ZnO i  $\text{ZrO}_2$ ) stwierdzono korzystny jej wpływ na poprawę odporności korozyjnej stopu CoCr. Również uzyskana wartość oporu polaryzacji  $R_p$  była zdecydowanie wyższa w przypadku powłok, niezależnie od udziału procentowego poszczególnych pierwiastków stanowiących jej składowe. Wśród wszystkich wariantów, najkorzystniejszą obróbką powierzchniową stopu CoCr była powłoka, w której o równowagowym stężeniu tlenku cynku i dwutlenku cyrkonu (50/50). Ten rodzaj powłoki charakteryzował się najwyższą wartością oporu polaryzacyjnego, co jest zjawiskiem korzystnym i potwierdza jej skuteczność w zabezpieczeniu podłoża przed oddziaływaniem środowiska korozyjnego. Wprowadzenie materiału metalowego do środowiska jamy ustnej może skutkować zainicjowaniem lokalnego oddziaływania jonów metali z tkankami błony śluzowej pacjenta, tzw. zjawisko metalozy. Ograniczenie w ilości przenikania jonów w trakcie ekspozycji w roztworze sztucznej śliny potwierdzono również podczas badań przeprowadzonych z wykorzystaniem atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie. Uzyskane wyniki jednoznacznie wykazały, że niezależnie od zastosowanego wariantu powłoki, możliwość uwalniania jonów podłoża CoCr jest skutecznie ograniczana. Taka właściwość zastosowanej modyfikacji powierzchni jest niezwykle cenna zwłaszcza dla pacjentów podatnych na alergiczne oddziaływanie metali na ich organizm.

Dodatkowo w celu uzyskania pełnej informacji o właściwościach elektrochemicznych zastosowanych powłok w ostatnim etapie badań korozyjnych przeprowadzono pomiary impedancyjne. Zastosowaną metodą pomiarów była elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna. Proces nanoszenia powłok na podłożę CoCr spowodował dużą stabilność elektrochemiczną warstwy powierzchniowej o czym świadczy relatywnie wyższa wartość oporu przeniesienia ładunku  $R_{cp}$ . Brak obecności impedancji Warburga (W) oraz występowanie warstwy podwójnej świadczą o pełnej odporności na korozję analizowanych powłok. Występowanie częściowej degradacji powłok jest prawdopodobnie spowodowane

rozpuszczaniem subwarstwy przy jednoczesnym wytworzeniu warstewki typu membranowego. Nie powoduje to obniżenia odporności na korozję poszczególnych wariantów powłok oraz nie wpływa na jej właściwości fizyczne takie jak zwilżalność powierzchni czy swobodna energia powierzchniowa.

Podsumowując ten etap badań jednoznacznie można stwierdzić, że zaproponowane powłoki charakteryzuje się dobrą odpornością na korozję i stanowią skuteczną barierę dla oddziaływania środowiska korozyjnego na stop CoCr.

Skuteczność w zabezpieczeniu korozyjnym proponowanych powłok podłoża CoCr uzależniona jest nie tylko od jej szczelności, ale także od ich przyczepności do podłoża. Dlatego też kolejnym badaniem w pracy była analiza adhezji powłok z wykorzystaniem metody Scraach-test. Uzyskane wartości siły zrywającej  $L_c$  pokazały, że na adhezję miał wpływ procentowy udział cyrkonu w powłoce. Wraz ze zwiększeniem jego zawartości zwiększała się również siła powodująca całkowitą delaminację powłoki. Najkorzystniejszą przyczepnością do podłoża charakteryzowała się powłoka 10:90. Temperatura procesu niezależnie od rodzaju powłok nie miała wpływu na jej adhezję. Korzystny wpływ zwiększonej zawartości cyrkonu stwierdzono również podczas badań odporności na ścieranie. Uzyskane wyniki wykazały w przypadku powłoki o największym stężeniu cyrkonu otrzymano najniższy współczynnik tarcia. Obniżenie współczynnika tarcia warstwy powierzchniowej częściowej protezy szkieletowej wpływa pozytywnie na jej trwałość użytkową, a tym samym jej żywotność. Długoczasowe utrzymanie pierwotnego stanu protezy zdecydowanie podnosi komfort pacjenta ze względu na niezmienność dopasowania konstrukcji do tkanek jamy ustnej. Niski współczynnik tarcia sprzyja także zminimalizowaniu ryzyka otarć błony śluzowej, które mogą doprowadzić do wystąpienia stomatopatii.

Wysokie parametry odporności na korozję, adhezji do podłoża oraz odporności na ścieranie powłok pozwalają na bezpieczne użytkowanie protez wykonanych ze stopu CoCr, natomiast nie gwarantują ich charakteru antybakteryjnego i grzybobójczego. Na właściwości antybakteryjne i grzybobójcze w głównej mierze ma wpływ skład chemiczny, morfologia powierzchni oraz jej zwilżalność. Stąd też w kolejnym etapie pracy określono dla każdego wariantu obróbki powierzchniowej (o założonym składzie chemicznym powłoki) jej chropowatość, stopień rozwinięcia oraz kąt zwilżania i swobodną energię powierzchniową.

Doniesienia literaturowe wskazują, że chropowatość powierzchni istotnie przekłada się na adhezję bakterii do warstwy powierzchniowej biomateriału. Dla powierzchni o mniejszym współczynniku chropowatości można spodziewać się większego parametru antybakteryjności uzupełnienia protetycznego co wykazali w swoich badaniach autorzy prac



[132][133][134]. W celu oceny topografii powierzchni próbek wykonano badania w mikroskopii sił atomowych oraz profilometrię optyczną. Badania jednoznacznie wykazały, że technologia nakładania powłok nie zmienia chropowatości powierzchni podłoża. Świadczy to o tym, że powłoka dziedziczy parametry stereologiczne podłoża. Uzyskane wartości parametrów opisujących chropowatość powierzchni takie jak:  $R_a$ ,  $R_q$ ,  $R_z$ , nie różniły się w przypadku powłoki jak i podłoża. Nieznaczna różnica w wartościach chropowatości powierzchni występowała jedynie w przypadku próbek z powłoką cynkowo-cyrkonową o stężeniu 10% cynku może być spowodowana 90% obecnością dwutlenku cyrkonu, a tym samym innej kinetyki anodowego roztwarzania powierzchni stopu CoCr.

Korzystną cechą warstwy powierzchniowej biomateriału wpływającą na utrzymanie charakteru antybakteryjnego jest również jego hydrofobowość. Tworzenie się struktury biofilmu jest zjawiskiem złożonym i wieloczynnikowym, którego nie da się wyjaśnić jednym mechanizmem, jednakże predyspozycje do kolonizowania powierzchni biomateriału zależą m.in. od jego właściwości fizycznych takich jak podatność na zwilżanie, która sprzyja adhezji bakteryjnej. Jedną z zalet stosowania stopu kobaltu na częściowe protezy szkieletowe jest m.in. jego charakter hydrofobowy, który w przypadku tego typu wyrobu wpływa korzystnie na utrzymanie większej higieny w obrębie uzupełnienia. Dlatego też utrzymanie powierzchni o charakterze hydrofobowym ma kluczowe znaczenie podczas jej modyfikacji, np. poprzez nakładanie różnego rodzaju powłok. Przeprowadzone badania zwilżalności powierzchni wykazały zbliżone wartości kąta zwilżania dla zaproponowanych powłok Zn-Zr w stosunku do podłoża CoCr. Dla wszystkich analizowanych wariantów warstwa powierzchniowa wykazywała charakter hydrofobowy ( $\gamma > 90^\circ$ ). Nie zaobserwowano znaczących zmian wartości kąta zwilżania zarówno dla różnych stężeń pierwiastków Zn i Zr, jak i dla różnych temperatur nakładania powłok. Dodatkowo w celu pełniejszej oceny stopnia oddziaływania próbek, zarówno z powłoką jak i bez, z wilgotnym środowiskiem było wyznaczenie swobodnej energii powierzchniowej. W tym przypadku uzyskane wartości dla powłok również nie odbiegały od wartości uzyskanych dla próbek bez powłoki.

Przeprowadzone badania własności fizykochemicznych jednoznacznie wykazały, że zaproponowany w pracy sposób przygotowania powierzchni stopu CoCr poprawia jego właściwości użytkowe, a powłoka cynkowo-cyrkonowa naniesiona przy założonych parametrach procesu stanowi barierę ochronną przed oddziaływaniem środowiska korozyjnego. Dodatkowo zaproponowana technologia ALD pozwala na równomierne nakładanie powłok o różnym udziale procentowym cynku i cyrkonu oraz trwałego ich połączenia z podłożem CoCr.

W protetyce stomatologicznej materiały odtwórcze są wykorzystywane do zastępowania utraconych struktur układu stomatognatycznego, natomiast zaproponowana w pracy powłoka dla szkieletu protezy częściowej miała na celu również ograniczenie rozwoju bakterii. Stąd też wyroby protetyczne o zmodyfikowanej powierzchni zaprojektowane do konkretnego miejsca zastosowania oraz funkcji jaką mają pełnić po wstępnym określeniu właściwości fizykochemicznych poddaje się ocenie biologicznej. W przypadku protezy szkieletowej ocenę biologiczną przeprowadza się w oparciu o badania m.in. adhezji bakterii do powierzchni. Badania adhezji bakteryjnej przeprowadza się z użyciem różnych szczepów bakterii. Dla wyrobów protetycznych ze względu na różnorodność środowiska jamy ustnej przeanalizowanie wszystkich występujących bakterii byłoby zagadnieniem bardzo trudnym i czasochłonnym. Jednym ze szczepów bakterii występujących w jamie ustnej jest *Streptococcus mutans*. Jego obecność jest jednym z głównych czynników etiologicznych odpowiedzialnych za powstawanie próchnicy i pierwotną kolonizację bakterii w jamie ustnej, co stanowi duży odsetek problemów związanych z utrzymaniem higieny jamy ustnej. *S. mutans* jest zdolny do wytwarzania pozakomórkowej matrycy polisacharydowej, która może wiązać się z zewnątrzkomórkowymi glukanami z powierzchnią zęba. Ich duże ilości pozwalają *S. mutans* i innym bakteriom kolonizować szkliwo i tworzyć komórki przyczepione do zębów jako część biofilmu (płytki nazębnej). Dlatego też w pracy ocenę przydatności powłoki w zastosowaniach antybakteryjnych przeprowadzono w oparciu o testy adhezyjne szczepu bakterii *S. mutans*. W ramach badań biologicznych zasymulowano środowisko jamy ustnej oraz podatność na kolonizację przez bakterie. Z punktu widzenia własności biologicznych wytworzona powłoka korzystnie wpływa na bakteriostatyczność podłoża ze stopu CoCr. Niezależnie od stężenia pierwiastków (Zn, Zr) w warstwie powierzchniowej stwierdzono istotne obniżenie ilości bakterii w porównaniu do powierzchni podłoża. Badania wykazały również, że dodatkowo temperatura procesu nakładania powłoki metodą ALD również ma wpływ na obniżenie obecności bakterii. Zmiana temperatury procesu z wartości  $T=300^{\circ}\text{C}$  do wartości  $T=200^{\circ}\text{C}$  spowodowała obniżenie liczebności bakterii niezależnie od stężenia pierwiastków wchodzących w skład powłoki. Może być to spowodowane brakiem obecności tlenków pierwiastków pochodzących z podłoża tj. Co, Cr, Mo tworzących się na powierzchni w podwyższonych temperaturach. Ochrona lub spowolnienie osadzania się bakterii powstałych m.in. na powierzchni uzupełnień protetycznych w skutek bakteryjnej fermentacji cukrów w żywności powodującej demineralizację zębów m.in. poprzez uwalnianie kwasów do środowiska jamy ustnej, jest bardzo istotne z punktu widzenia pozostałego w jamie ustnej

uzębienia reszkowego. Powstała ewentualnie na powierzchni uzębienia reszkowego płytka nazębna chroni bakterie przed siłami mechanicznymi wywołanymi m.in. szczotkowaniem zębów przez pacjenta i może zapewniać pewną ochronę przed obroną immunologiczną [135][136].

Reasumując przeprowadzone badania potwierdziły słuszność przyjętej tezy. Warstwa powierzchniowa z udziałem powłoki cynkowo-cyrkonowej na podłożu stopu CoCr kształtowana określonymi warunkami technologicznymi procesu o morfologii i właściwościach fizykochemicznych dostosowanych do fizycznych i chemicznych uwarunkowań układu stomatognatycznego poprawia antybakteryjność szkieletu protezy częściowej w środowisku jamy ustnej oraz stanowi skuteczną barierę dla przenikania jonów metalicznych głównych pierwiastków stopowych co pomoże w utrzymaniu higieny uzębienia reszkowego.

## WNIOSKI

Uzyskane wyniki badań pozwoliły sformułować następujące uogólnienia o charakterze poznawczym i aplikacyjnym:

1. W składzie chemicznym warstwy powierzchniowej uzyskanej po zastosowaniu warunków obróbki elektrochemicznej oraz parametrów nakładania powłoki cynkowo-cyrkonowej opracowanych w rozprawie nastąpiło korzystne ograniczenie występowania głównych pierwiastków stopowych Co, Cr, Mo, W w stosunku do podłoża. Stwierdzono również zwiększony udział związków tlenkowych pierwiastków powłoki Zn i Zr. Związki tlenkowe posiadają większą biokompatybilność.
2. Warstwa powierzchniowa wytworzona na powierzchni stopu CoCr z udziałem powłoki ZnO + ZrO<sub>2</sub> naniesionej metodą ALD, w warunkach zapewniających jej odpowiednią adhezję do podłoża i odporność na ścieranie, poprawia odporność korozyjną oraz w sposób skuteczny ogranicza migrację jonów CoCr do środowiska jamy ustnej.
3. Badania cech morfologicznych powłoki ZnO + ZrO<sub>2</sub> wykazały tendencję do dziedziczenia parametrów stereometrycznych powierzchni podłoża CoCr ukształtowanych poprzez zabiegi poprzedzające proces jej nakładania (polerowanie elektrochemiczne, Ra = 0,02 μm).
4. Opracowane warunki nanoszenia ZnO + ZrO<sub>2</sub> zapewniają jej charakter hydrofobowy nieznacznie zwiększając wartość kąta zwilżania w porównaniu do podłoża CoCr co jest zjawiskiem korzystnym w przypadku ograniczenia rozwoju bakterii *Streptococcus mutans* charakterystycznych dla środowiska jamy ustnej.
5. Zaproponowana metoda nanoszenia powłok zapewnia jednakową jej grubość co jest istotne w przypadku skomplikowanej geometrii uzupełnienia protetycznego i gwarantuje niezmienność jego wymiarów.
6. Wyniki badań biologicznych w warunkach bezpośredniego kontaktu powierzchni materiału z bakteriami szczepu *Streptococcus mutans* w warunkach *in vitro* potwierdziły skuteczność powłok ZnO + ZrO<sub>2</sub> w procesie ograniczania ich rozwoju powodując tym samym zmniejszenie jej podatności na adhezję bakteryjną.
7. Przeprowadzone badania zarówno fizykochemiczne jak i biologiczne wykazały, że najkorzystniejszym wariantem jest warstwa powierzchniowa z udziałem powłoki o równowagowym udziale procentowym cynku i cyrkonu.

## Bibliografia

- [1] Piątowska D., Anatomia zębów stałych, stomatologia zachowawcza w ćwiczeniach fantomowych, Bestom DENTOnet.pl, Łódź 2009.
- [2] Spiechowicz E., Protetyka stomatologiczna – podręcznik dla studentów, PZWL, Warszawa 2013.
- [3] Surówka B., Biomateriały metalowe oraz połączenia metal-ceramika w zastosowaniach stomatologicznych, Wydawnictwa Uczelniane Lublin 2009.
- [4] Majewski S.W., Gnatofizjologia stomatologiczna. Normy okluzji i funkcje układu stomatognatycznego, PZWL, Warszawa 2007.
- [5] Paśnik U., Brukwicka I., Błaszczak B.: Oral cavity microflora. *Journal of Clinical Healthcare*, 1, 2017, 5-9.
- [6] Bongaerts J.H.H., Rossetti D., Strokes J.R., The Lubricating properties of human whole saliva, *Tribol. Lett.* 27, 2007, 277-287.
- [7] Paszyńska. Wybrane czynniki wpływające na wydzielanie i skład śliny - omówienie aktualnego piśmiennictwa. *Dent. Med. Probl.* 41, 2005, 86-90.
- [8] Lechowicz L., Turska E., *Biochemia jamy ustnej*. Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2008.
- [9] Khurshid Z., Naseem M., Sheikh Z., Najeeb S., Shahab S., Zafar M.S., Oral antimicrobial peptides: Types and role in the oral cavity, *Saudi Pharm.J.* 24, 2016, 515-524.
- [10] Hajduga M., Zdziech T., Wpływ środowiska jamy ustnej na uzupełnienia protetyczne metalow- ceramiczne, *Aktualne Problemy Biomechaniki*, nr 5, 2011, 45-52.
- [11] Christersson C.E., Lindh L., Arnebrant T., Film-forming properties and viscosities of saliva substitutes and human whole saliva, *Eur. J. Oral Sci.* 108, 2000, 418-25.
- [12] Preethanath R.S., AlNahas N.W., Bin Huraib S.M., Al-Balbeesi H.O., Almalik N.K., Dalati M.H.N., Divakar D.D., Microbiome of dental implants and its clinical aspect. *Microbiol. Pathog.* 2017, 106, 20–24.
- [13] Heidemann D., *Kariologia. Próchnica zębów - leczenie, wypełnianie*, Wydawnictwo Medyczne Urban&Partner, Wrocław 2001.
- [14] Dodds M.W.J., Johnson D.A., Yeh C.K., Health benefots of saliva: A review, *Journal Dent.* 2005, 33, 223-233.

- [15] Pailler-Mattei C., Vargiolu R., Tupin S., Zahouani H., Ex vivo approach to studying bioadhesive and tribological properties of artificial salivas for oral dryness, *Wear*. 332, 2005, 710-714.
- [16] Przywitowska I., Kaczmarek U., Bartnicki G., Wrzazszcz-Kowalczyk A., Salivary flow rate, total protein and pH in caries-free children and adolescents aged between 5 and 18 years, *Nowa Stom.* 2, 2019, 56-61.
- [17] Margielewicz J., Modelowanie numeryczne w rozpoznawaniu stanów biomechanicznych układu stomatognatycznego, *Pol. Tow. Inż. Med. Zabrze* 2010.
- [18] Majewski S., Wieczorek A., Loster J., Pihut M., Mięśnie żucia i stawy skroniowo-żuchwowe w aspekcie fizjologicznym funkcji układu stomatognatycznego, *Protet. Stom.* 2010, LX, 1 0-16.
- [19] Dołszycka M., Kulesa-Mrowiecka M., Kopański Z., Krzemiński D., Ptak W., Dyl S., Sklyarov I., Selected aspects of anatomy and biomechanics of the stomatognathic system, *Journal of Public Health, Nursing and Medical Rescue*, 2018, 6, 1-4.
- [20] Wirianski A, Deall S, Whittle T, Wong M. Isotonic resistance jaw exercise alters jaw muscle coordination during jaw movements. *Journal of Oral Rehabilitation* 2014, 41, 5, 353-366.
- [21] Studniak D., Permoda A., Zajt J., Skuteczność terapii w zaburzeniach układu stomatognatycznego, *Medycyna Manualna*, 2018, 5, 23-42.
- [22] Jagucka-Mętel W., Brzeska P., Sobolewska E., Machoy-Mokrzyńska A., Baranowska A., Fizjoterapia układu ruchowego narządu żucia, *Roczniki Pomorskiej Akademii Medycznej w Szczecinie*, 2013, 59, 2, 71-75.
- [23] Plato G., Holtenstraße M., Der Weg zur Chronifizierung der kranio-mandibulären Dysfunktionen (CMD). *Manuelle Medizin*. 2008, 6, 46, 384–385.
- [24] Shore NA. Occlusal equilibration and temporomandibular joint dysfunction. Philadelphia; J. B. Lippincot, 2018.
- [25] Rosenstiel S.F., Land M.F., Fujimoto J., Współczesne protezy stałe, Wydawnictwo Czelej, Lublin 2002.
- [26] Hupfauf L., Płonka B., Protetyka stomatologiczna – protezy całkowite, Urban&Partner, Wrocław 2012.
- [27] Łukomska-Szymańska M., Suliborski S.: Wpływ wykonywanych ruchów okluzyjnych na lokalizację kontaktów przedwczesnych. Badanie urządzeniem T-scan. *Poradnik Stomatologiczny*, 2008, 1, 1–4.

- [28] Zheng J., Zhou Z.R., Friction and wear behavior of human tooth enamel under simulated chewing conditions, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 62, 2016, 119-127.
- [29] Wiśniewska G., Orczykowska M., Biomechaniczne warunki okluzyjne narządu żucia w warunkach normy fizjologicznej i po całkowitej utracie uzębienia - w świetle piśmiennictwa oraz na podstawie badań własnych, *Prot. Stom.* 3, 2017, 67, 277-286.
- [30] Vaucher P., Awai L., Papini A., Zuber S., Functional assessment of the stomatognathic system. Part 2: The role of dynamic elements of analysis, *Quintessence International* 2022, 53, 1, 90-102.
- [31] <https://adpclinic.pl/implantologia-podokostnowa-iuxta-3d/> [dostęp 09.11.2021].
- [32] <https://vip-dent.pl/leczenie/chirurgia-szczekowo-twarzowa/> [dostęp 09.11.2021].
- [33] <http://druk3d.com/protetyka-druk-3d/> [dostęp 09.11.2021].
- [34] Kochanek-Leśniewska A., Oksiński J., The computer methods use in design and making of the metalframework of partial denture, *Prosthodontics* 2018;68(4):425-433.
- [35] Marciniak J., Kaczmarek M., Ziębowicz A., *Biomateriały w stomatologii*, Wyd. Pol. Śląskiej, Gliwice 2008.
- [36] Spiechowicz E., Bączkowski B., Wojtyńska E., Wyciski czynnościowe do protez całkowitych dolnych. *Protet. Stomatol.*, 2011, LXI, 3, 172-180.
- [37] Majewski S., *Rekonstrukcja zębów uzupełnieniami stałymi*, Wydawnictwo Fundacji Rozwoju Protetyki, Kraków, 2005, 85-89.
- [38] Boczowska J., *Technik dentystyczny - wykonanie protez szkieletowych*. Wyd. Instytut Technologii Eksploatacji - Państwowy Instytut Badawczy, Radom 2007.
- [39] Chładek W., Chładek G., Lipski T., Margielewicz J., Żmudzki J., *Biomechaniczne problemy w konstruowaniu implantologicznego systemu stabilizacji protez całkowitych*, Wyd. Pol. Śl. Gliwice 2008.
- [40] Budkiewicz A., *Protezy szkieletowe*, PZWL, Warszawa 2004.
- [41] <https://www.pkt.pl/artykul/protezy-czesciowe-ruchome-akrylowe-i-szkieletowe-26496> [dostęp 19.10.2021].
- [42] <https://stomatologiaswiatkowska.pl/> [dostęp 25.10.2021].
- [43] <https://www.vitamedical.com.pl/> [dostęp 25.10.2021].
- [44] Błazewicz S., Stoch L., *Biocybernetyka i Inżynieria Biomedyczna 2000: Biomateriały*,

Akademicka Oficyna Wydawnicza Exit, Warszawa 2003.

- [45] Balagna C., Spriano S., Faga M.G., Characterization of Co-Cr-Mo alloys after a thermal treatment for high wear resistance. *Materials Science and Engineering C* 32, 2012, 1868-1877.
- [46] Smardz J., Skowron M., Floriański W., Wykorzystanie metali i ich stopów w protetyce stomatologicznej, *Protet. Stomatol.*, 2016, LXVI, 6, 461-467.
- [47] Bolzoni L., Ruiz-Navas E.M., Grodo E., Evaluation of the mechanical properties of powder metallurgy Ti-6Al-7Nb alloy, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 67, 2017, 110-116.
- [48] Jedynak B., Mierzwińska-Nastalska E.: Tytan – właściwości i zastosowanie w protetyce stomatologicznej, *Dental Forum*, 2013, 1, 41.
- [49] Kaczmarek M., Kształtowanie własności fizykochemicznych warstw powierzchniowych nadsprężystego stopu NiTi przeznaczonego na stenzy wieńcowe, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2015.
- [50] Świder K., Dąbrowa T., Więckiewicz W., Reakcje alergiczne na biomateriały stosowane w protetyce stomatologicznej - przegląd piśmiennictwa, *Protet Stomatol*, 2020; 70(2): 210-219.
- [51] Campbell S.D., Cooper L., Craddock H., Hyde P., Nattress B., Seymour D.W., Removable partial dentures: The clinical need for innovation. *The Journal of Prosthetic Dentistry* 118, 3, 2017, 273-280.
- [52] Obrąpalski P., Wieczorek A., Metody zapobiegania odkładaniu się biofilmu na protezach ruchomych – przegląd piśmiennictwa. *Protet Stomatol*, 2021, 71, 3, 279-288.
- [53] Konopka K., Dorocka-Bobkowska B., Gebremedhin S., Düzgüneş N., Susceptibility of *Candida* biofilms to histatin 5 and fluconazole. *Antonie Van Leeuwenhoek* 2010, 97, 4, 413-417.
- [54] Lambert G., Bergman A., Zhang Q., Bortz D., Austin R., Physics of biofilms: the initial stages of biofilm formation and dynamics. *New Journal of Physics* 2014, 16, 045005.
- [55] Gloag E., Fabbi S., Wozniak D., Stoodley P., Biofilm mechanics: Implications in infection and survival. *Biofilm*, 2020, 2, 100-117.
- [56] „Olmo J.A., Ruiz-Rubio L., Perez-Alvarez L., Saez-Martinez V., Vilas-Vilela J.L., Antibacterial Coatings for Improving the Performance of Biomaterials. *Coating* 2020, 10, 2, 139”.



- [57] Augustyn-Pieniążek J., Łukaszczyk A., Loch J., Badania materiałowe i korozyjne konwencjonalnych stopów Co-Cr-Mo-W przeznaczonych na odlewy konstrukcji szkieletowych w protetyce dentystycznej, *Inżynieria Biomateriałów* 130, 2015, 2-9.
- [58] Kłękotka M., Wpływ środowiska jamy ustnej na procesy niszczenia biomateriałów w warunkach frettingu, *Rozprawa doktorska*, Białystok 2018.
- [59] Kłękotka M., Dąbrowski J.R., Procesy niszczenia korozyjnego wybranych stopów implantacyjnych w warunkach frettingu. Aktualne problemy inżynierii biomedycznej, *Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej*, 2020, 1, 7-25.
- [60] Manam NS, Harun WSW, Shri DNA i in. Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, 701, 689-715.
- [61] Agarwal A., Tyagi A., Ahuja A., Kumar N., Bhutani N.De H., Corrosion aspect of dental implants - An overview and literature review, *Open J. Stomatol.* 2014, 4, 56-60.
- [62] Świczko-Żurek B., *Biomateriał*. Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2009.
- [63] Hassan N., Adbel Ghany N.A., Corrosion of biomaterials: anodic treatment and evaluation of 316L stainless steel in simulated body fluid. *Corrosion Engineering Science and Technology* 2017, 52, 1-9.
- [64] Moskwa K., Mazurkiewicz B., *Korozja i ochrona przed korozją*, *Materiały dydaktyczne AGH*.
- [65] Bholá R., Bholá S.M., Mishra B., Olson D.L., Corrosion in titanium dental implants/prostheses - a review. *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*, 2011, 25, 34-46.
- [66] Dobrzański L., *Podstawy nauki o materiałach i materiałoznawstwo*, *Wydawnictwo Nauk Technicznych*, Warszawa 2002.
- [67] Antunes R.A., De Oliveira M.C.L., Corrosion fatigue of biomedical metallic alloys: Mechanisms and mitigation, *Acta of Biomaterials*, 2012, 8, 937-962.
- [68] Narowska-Sobieraj A., Wróbel-Bednarz K., Myszka D., Kapuścińska A., Kwiatkowski L., Porównanie odporności na korozję wybranych stopów metali stosowanych w protetyce stomatologicznej. *PROTET. STOMATOL.*, 2016, LXVI, 3, 187-199.
- [69] Manam N., Harun W., Shri D., Ghani A., Kurniawan T., Ismail M., Ibrahim M., Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review, *Journal of Alloy and Compounds*, 2017, 701, 698-715.
- [70] Zohdi H., Emami M., Shahverdi H.R., *Galvanic corrosion behavior of dental alloys*, *Environmental and Industrial Corrosion: Practical and Theoretical Aspects*, InTech,

Rijeka, 2012,159-166.

- [71] Amborziak K., Bączkowski B., Kochański A., Comparison of various methods of fabricating parts for metal dentures - based on selected literature, *Protetyka Stomatologiczna*, 2020; 70, 183-188.
- [72] Karthikeyan, S.; Fernandez, T.; Deepthi, P. Denture Stomatitis A Brief Review. *Journal of Dental and Medical Sciences* 2016, 15, 3, 114-116.
- [73] Ziebowicz A., Sambok-Kiełbowicz A., Walke W., Mzyk A., Kosiel K., Kubacki J. i inni, Evaluation of Bacterial Adhesion to the ZrO<sub>2</sub> Atomic Layer Deposited on the Surface of Cobalt-Chromium Dental Alloy Produced by DMLS Method, *Materials*, 2021, 14,5, 1079.
- [74] Podrez-Radziszewska M., Haimann K., Dudziński W., Morawska-Sołtysik M., M.: Characteristic of intermetallic phases in cast dental CoCrMo alloy. *Archives of Foundry Engineering* 10, 3, 2010, 51-56.
- [75] Giacchi J.V., Morando C.N., Rornaro O., Palacio H.A., Microstructural characterization of as-cast biocompatible Co-Cr-Mo alloys. *Materials Characterization* 62, 1, 2011, 53-61.
- [76] Surowska B., Beer K., Borowicz J., Veremchuk I., Wpływ technologii odlewania na jakość stomatologicznego stopu kobaltu. *Postępy nauki i techniki*, 2011, 11, 81-88.
- [77] Mahmoud A.A., Wakabayashi N., Takahashi H., Prediction of permanent deformation in cast clasps for denture prostheses using a validated nonlinear finite element model. *Dent Mater*, 23, 2007, 317-324.
- [78] Gacon I., Loster J., Aneta Wiczorek A., Relationship between oral hygiene and fungal growth in patients: users of an acrylic denture without signs of inflammatory process, *Clin Interv Aging*. 2019; 14: 1297–1302.
- [79] Rahmayani L., Sofya P.A., Andriany P., Jingga C.S., Oral hygiene behavior of acrylic removable partial denture usage in Seuneubok District, West Aceh: A cross-sectional study, *Journal of International Oral Health*, 2020, 12, 2, 163-167.
- [80] Punia U., Kaushika A., Garga R.K., Chhabrab D., Sharmac A., 3D printable biomaterials for dental restoration: A systematic review, *Materials Today*, 2022, 63, 566-572.
- [81] Almufleh A., Emami E., Alageel O. i inni, Patient satisfaction with laser-sintered removable partial dentures: A crossover pilot clinical trial. *The Journal of prosthetic dentistry*, 2017, 119, 4, 560-567.

- [82] Hamza H.M., Deen K.M., Haider W., Microstructural examination and corrosion behavior of selective laser melted and conventionally manufactured Ti6Al4V for dental applications, *Materials Science and Engineering*, 2020, 113, 110980.
- [83] Bębenek K., Błaszczuk A., Kiryk J., Kotowski D., Kowalska K. i inni, Zastosowanie technologii CAD-CAM w stomatologii odtwórczej - przegląd piśmiennictwa. *Inżynier i Fyzyk Medyczny*, 2/2016, 5, 99-104.
- [84] Wu L., Zhu H., Gai X., Wang Y., Evaluation of the mechanical properties and porcelain bond strength of cobalt-chromium dental alloy fabricated by selective laser melting. *The Journal of Prosthetic Dentistry* 2014, 11, 1, 51-55.
- [85] Karta charakterystyki materiału i instrukcja użytkowania Mediloy S-Co, Bego Bremer Goldschlägerei Wilh. Herbst GmbH & Co. KG.
- [86] He L., Dai D., Xie L., Chen Y., Zhang C., Biological effects, applications and strategies of nanomodification of dental metal surfaces. *Materials & Design* 2021, 207, 109890.
- [87] Ziębowicz A., Woźniak A., Ziębowicz B., Kosiel K., Chładek G., The effect of atomic layer deposition of  $ZrO_2$  on the physicochemical properties of cobalt based alloys intended for prosthetic dentistry, *Arch. Metall. Mater.* 2018, 63, 3, 1077-1082.
- [88] Kolodkin-Gal I., Romero D., Cao S., Clard J, Kolter R, Losick R: D-amino acids trigger biofilm disassembly. *Science* 2010, 328, 627-629.
- [89] Perez-Giraldo C., Rodriguez-Benito A., Moran F.J., Hurtado C., Blanco M.T., Gomez-Garcia AC: Influence of N-acetylcysteine on the formation of biofilm by *Staphylococcus epidermidis*. *J. Antimicrob. Chemother* 1997, 39, 643-646.
- [90] Hayran Y., Sarikaya I., Aydin A., Tekin Y.H., Determination of the effective anticandidal concentration of denture cleanser tablets on some denture base resins. *J Appl Oral Sci*, 2018, 18, 26.
- [91] Minkiewicz-Zochniak A., Jarzynka S., Iwańska A., Strom K., Iwańczyk B., Biofilm Formation on Dental Implant Biomaterials by *Staphylococcus aureus* Strains Isolated from Patients with Cystic Fibrosis, *Materials* 2021, 14(8), 2030.
- [92] Truong V.K., Lapovok R., Estrin Y., Rundell S., Wang J., Fluke C., Crawford R., Ivanova E., The influence of nano-scale surface roughness on bacterial adhesion to ultrafine-grained titanium. *Biomaterials*, 2010, 31, 3674-3683.
- [93] Wu Y., Zitelli J.P., Ten-Huisen K.S., Yu X., Libera M.R., Differential response of *Staphylococci* and osteoblasts to varying titanium surfaces roughness. *Biomaterials*, 2010, 32, 951-960.

- [94] Privett B.J., Youn J., Hong S.A., Lee J., Han J., Shin J.H., Schoenfisch M.H., Antibacterial fluorinated silica colloid superhydrophobic surfaces. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2011, 27, 15, 9597-9601.
- [95] Nagratha M., Sikora A., Graca J., Chinnici J.L., Ur Rahman S., Reddy S.G., Ponnusamy S., Functionalized prosthetic interfaces using 3D printing: Generating infection-neutralizing prosthesis in dentistry. *Materials Today Communications* 2018, 15, 114-119.
- [96] Wróblewska M., Strużycka I., Mierzwińska-Nastalska E., Znaczenie biofilmów w stomatologii. *Przeгляд Epidemiologiczny* 2015, 69, 879-883
- [97] Soska-Czop A., Pawlicka H., Zarzycka B., Bednarski M.K., Eliminacja *Enterococcus faecalis* z zakażonych kanałów korzeni zębów bydłych. *Magazyn Stomatologiczny* 2008, 9, 119-125.
- [98] Liu X. et al., Antibacterial properties of nano-silver coated PEEK prepared through magnetron sputtering. *Denatl Materials*, 2017, 33, 9, 348-360.
- [99] Li J., Zhou H., Qian S., Liu Z., Feng J., Jina P., Liu X., Plasmonic gold nanoparticles modified titania nanotubes for antibacterial application. *Applied Physics Letters*, 2014, 104, 261110.
- [100] Reetz A., Junka A., Bartosiewicz M., Biofilm w ortopedii oraz w chirurgii szczękowo-twarzowej - znaczenie zjawiska i modyfikacje biomateriałów ograniczające częstość zakażeń. *CHIRURGIA PLASTYCZNA I OPARZENIA* 2016, 4, 2, 61– 66.
- [101] „Bhola R., Bhola S.M., Mishra B., Olson D.L., Corrosion in titanium dental implants/prostheses - a review. *Trends Biomater. Artif. Organs*, 2011, 25, 34-46.
- [102] „edynak B., Mierzwińska-Nastalsk E., Tytan – właściwości i zastosowanie w protetyce stomatologicznej. *Dental Forum* 2013, 1, 41, 75-78.
- [103] Zafar M.S., Fareed M.A., Riaz S., Latif M., Habib S.R., Khurshid Z., Customized Therapeutic Surface Coatings for Dental Implants. *Coatings* 2020, 10, 6, 568-575.
- [104] Amal G., Magimai D., Dhayal A., Irudayaraj A., Arumugama J., Senthil Kumar M., Joy H., Prabu H.J., Sundaram J., Al-Dhabid N.A., Valan Arasu M., Maaza M., Kaviyarasu K., „Temperature effect on CuO nanoparticles: Antimicrobial activity towards bacterial strains. *Surfaces and Interfaces* 2020, 21, 107-161.
- [105] Jin Hahn K., Hyeong J.C., Seong E.R., Myung U.C., Effects of Metal Ions on the Activity of Protein Tyrosine Phosphatase VHR: Highly Potent and Reversible Oxidative Inactivation by Cu<sup>2+</sup> Ion. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 2000, 382, 1, 72-80.

- [106] Szcześniak M., Grimling B., Meler J., Cynk- pierwiastek zdrowia. *Farm. Pol.*, 2014, 70, 7, 363-366.
- [107] Wang M., Gaob J., Atomic layer deposition of ZnO thin film on ZrO<sub>2</sub> dental implant surface for enhanced antibacterial and bioactive performance. *Materials Letters* 2021, 285, 128854.
- [108] Szufnara A., Majewska-Beška A., Szczepańska J., Treatment methods of deep caries in immature permanent teeth. *New Medicine* 2020, 2, 76-82 .
- [109] Parnia F., Yazdani J., Javaherzadeh V., Dizaj S.M., Overview of nanoparticle coating of dental implants for enhanced osseointegration and antimicrobial purposes. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 2017, 20, 148-160.
- [110] Czajka M., Sawicki K., Sikorska K., Popek S., Kruszewski M., Kapka-Skrzypczak L., Toxicity of titanium dioxide nanoparticles in central nervous system. *Toxicilo. Vitr.* 2015, 29, 1042-1052.
- [111] Woźniak A., Ziębowicz B., Ziębowicz A., Walke W., Physicochemical Properties of Oxide ZrO<sub>2</sub> Layer Deposited by Sol-Gel Method on Ti-6Al-7Nb Alloy. *Archives of Metallurgy and Materials*, 2018, 63, 3, 1209--1215.
- [112] Singh J.A., Yang N., Bent S.F., Nanoengineering Heterogeneous Catalysts by Atomic Layer Deposition. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* 2017, 8, 41-62.
- [113] Puurunen R.L., Kattelus H., Suntola T., Atomic Layer Deposition in MEMS Technology, *Micro And Nano Technologies*. 2010, 433-446.
- [114] Boryło P., Matus K., Lukaszewicz K., Kubacki J., Balin K, Basiaga M., Szindler M., Mikołaj J., The influence of atomic layer deposition process temperature on ZnO thin film structure. *Applied Surface Science* 2019, 30, 177-186”.
- [115] Basiaga M., Walke W., Antonowicz M., A. Sambok-Kiełbowicz, Nakonieczny D., Gawlikowski M., Zawidlak-Węgrzyńska B., Krawczyk C.,” w Effect of thin SiO<sub>2</sub> layers deposited by means of atomic layer deposition method on the mechanical and physical properties of stainless steel. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 2018, 49, 5, 562-567.
- [116] ISO 22674:2022 Dentistry — Metallic materials for fixed and removable restorations and appliances.
- [117] PN EN ISO 10993-15 Biologiczna ocena wyrobów medycznych - część 15: Identyfikacja i oznaczanie ilościowe produktów degradacji metali i stopów.

- [118] Gaarenstroom S. W., Winograd N.: Initial and final state effects in the ESCA spectra of cadmium and silver oxides. *J. Chem. Phys.* 67, 3500–3506, 1977.
- [119] Sinha S., Badrinarayanan S., Sinha A.P.B., An XPS study of hydrogen implanted zirconium. Volume 134, Issue 2, 1987, Pages 229-236.
- [120] Sasaki T.A., Baba Y., Chemical-state studies of Zr and Nb surfaces exposed to hydrogen ions. *Phys. Rev. B* 31, 791, 1985.
- [121] Onyiriuka E.C., Zinc phosphate glass surfaces studied by XPS. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volume 163, Issue 3, 1, 1993, 268-273.
- [122] Franke R., Chasse Th., Streubel P., Meisel A.; Auger parameters and relaxation energies of phosphorus in solid compounds *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 56, 381, 1991.
- [123] Xueping Xu, Friend C.M., The adsorption and reactions of aniline on Rh(111). *Journal of Vacuum Science & Technology A* 9, 1599–1603, 1991.
- [124] Ponto-Wolska M., Wagner L., Processing of alloys used in performance of partial dentures. Electrochemical polishing in selected electrolytes. *PROTET. STOMATOL.*, 2014, LXIV, 5, 354-360.
- [125] Bosinceanu D. G., Sandu J. G., Baciuc R.E., Flexible Acrylate Dentures versus Chromium Cobalt Removable, *Materiale Plastice*, 56, No. 1, 2019, 120-123.
- [126] Steinmassl O., Dumfahrt H., Grunert I., Steinmassl P.A., Influence of CAD/CAM fabrication on denture surface properties, *J Oral Rehabil*, 45, 2018, p. 406-413.
- [127] De-la-Pinta I., Cobos M., Ibarretxe J., Effect of biomaterials hydrophobicity and roughness on biofilm development. *J Mater Sci: Mater Med* 2019, 30, 1-11.
- [128] Bevilacqua L., Milan A., Del Lupo V., Biofilms developed on dental implant titanium surfaces with different roughness: comparison between in vitro and in vivo studies. *Curr Microbiol* 2018, 75, 766-772.
- [129] Xing X., Hu Q., Liu Y., Wang Y., Cheng H., Comparative analysis of the surface properties and corrosion resistance of Co-Cr dental alloys fabricated by different methods, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 2022, 127, 3, 497-505.
- [130] Gradinaru I., Hutjui L.L., Macovei G. Mitrea M., Balcos C., Tarniceriu C., Antohe M.E., Metallic biomaterials used in dental prosthetics, *Romanian Journal of Oral Rehabilitation*, Vol. 13, No. 1, 2021, 288-294.
- [131] PN-EN ISO 10993-15:2005 Biologiczna ocena wyrobów medycznych -- Część 15:

Identyfikacja i oznaczanie ilościowe produktów degradacji metali i stopów.

- [132] Yoda I., Koseki H., Tomita M., Shida T., Horiuchi H., Sakoda H., Osaki M., Effect of surface roughness of biomaterials on *Staphylococcus epidermidis* adhesion, *BMC Microbiology* 2015, 14, 234.
- [133] Kozmos M., Virant P., Rojko F., Abram A., Rudolf R., Raspor P., Zore A., Bohinc K., Bacterial Adhesion of *Streptococcus mutans* to Dental Material Surfaces, *Molecules* 2021, 26(4), 1152.
- [134] Han A., Tsoi J.K.H., Rodrigues F.P., Leprince J.G., Palin W.M., Bacterial adhesion mechanisms on dental implant surfaces and the influencing factors. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2016, 69, 58–71.
- [135] Oliveira R., Azeredo J., Teixeira P., Fonseca A.P., The role of hydrophobicity in bacterial adhesion. *BioLine* 2001, 11–22.
- [136] Uçar Y., Brantley W.A., Biocompatibility of dental amalgams. *Int. J. Dent.* 2011, 1–7.

## STRESZCZENIE

W rozprawie przedstawiono charakterystykę przydatności powłoki ZnO + ZrO<sub>2</sub> naniesionej na stop CoCr dedykowany na szkielet protezy częściowej.

Rozwój nowoczesnych materiałów pozwala spojrzeć inaczej na uzupełnienia protetyczne, które od dekad wykorzystywane są w stomatologii. Jednym z nich jest proteza częściowa szkieletowa. Zapewnia ona możliwość przywrócenia prawidłowego funkcjonowania układu stomatognatycznego w przypadku braków zębowych. Tego rodzaju rozwiązanie należy do grupy uzupełnień protetycznych ruchomych. Konstrukcja takiej protezy zawiera metalowy szkielet z klamrami retencyjnymi, akrylową imitację dziąsła oraz sztuczne korony zębów. Jest jednym z najlepszych rozwiązań proponowanych pacjentom z brakiem możliwości zastosowania implantacji, jest również alternatywą korzystniejszą finansowo. Rozwój technologii druku 3D sprawił, że dodatkową zaletą protez szkieletowych jest możliwość dokładnego dopasowania szkieletu do anatomii błon śluzowych poprzez jego wykonanie technologią addytywną. Mimo iż szkielety wykonane tą metodą charakteryzują się lepszym dopasowaniem do cech anatomicznych pacjenta, to w dalszym ciągu wyzwaniem stanowi sposób przygotowania powierzchni, chociażby ze względu na skomplikowany ich kształt, który stanowi idealne środowisko dla kolonizacji przez bakterie i grzyby. Skutkuje to występowaniem stomatopatii oraz próchnicy wtórnej u pacjentów zaopatrzonych w tego typu rozwiązanie protetyczne.

W rozprawie zaproponowano rozwiązanie powyższego zagadnienia poprzez modyfikację powierzchni szkieletu protezy częściowej wykonanej technologią druku 3d ze stopu CoCr, dzięki niskotemperaturowej metodzie ALD umożliwiającej nałożenie powłoki ZnO + ZrO<sub>2</sub> o cechach bakteriostatycznych. Weryfikacja przyjętej tezy wymagała zrealizowania szeregu badań, które pozwoliłyby na pełną charakterystykę własności powłok w symulowanych warunkach użytkowania odzwierciedlających kontakt ze środowiskiem jamy ustnej. W początkowym etapie wykonano badania mikrostrukturalne oraz składu chemicznego podłoża, jak i powłoki. Następnie zrealizowano badania własności elektrochemicznych oraz fizycznych. W końcowym etapie przeprowadzono badania biologiczne, w ramach których obserwowano rozwój kolonii bakterii *Streptococcus mutant* na zmodyfikowanym podłożu.

Zrealizowanie zaproponowanego programu badawczego umożliwiło wytypowanie najkorzystniejszego wariantu modyfikacji powierzchni stopu CoCr powłoką ZnO + ZrO<sub>2</sub> dedykowanego na szkielet protezy ruchomej, wykazującego własności bakteriostatyczne oraz ograniczającego przenikanie jonów metali do środowiska jamy ustnej.



## ABSTRACT

The dissertation presents the characteristics of the usefulness of the ZnO + ZrO<sub>2</sub> coating applied to the CoCr alloy dedicated to the frame of the partial denture.

The development of modern materials allows us to look differently at prosthetic restorations that have been used in dentistry for decades. One of them is the partial skeletal denture. It provides the opportunity to restore the proper functioning of the stomatognathic system in the case of missing teeth. This type of solution belongs to the group of removable prosthetic restorations. The construction of such a prosthesis includes a metal frame with retention clasps, acrylic gum imitation and artificial tooth crowns. It is one of the best solutions offered to patients who cannot use implantation, it is also a more financially advantageous alternative. The development of 3D printing technology has made it possible to precisely match the skeleton to the anatomy of the mucous membranes by making it using additive technology as an additional advantage of skeletal prostheses. Although skeletons made with this method are characterized by a better fit to the anatomical features of the patient, the method of surface preparation is still a challenge, if only because of their complicated shape, which is an ideal environment for colonization by bacteria and fungi. This results in the occurrence of stomatopathies and secondary caries in patients equipped with this type of prosthetic solution.

The dissertation proposes a solution to the above issue by modifying the surface of the partial denture frame made with 3D printing technology from the CoCr alloy, thanks to the low-temperature ALD method enabling the application of a ZnO + ZrO<sub>2</sub> coating with bacteriostatic properties. Verification of the adopted thesis required the implementation of a series of tests that would allow for full characterization of coating properties in simulated conditions of use, reflecting contact with the oral cavity environment. At the initial stage, microstructural and chemical composition tests of the substrate and the coating were performed. Then, tests of electrochemical and physical properties were carried out. In the final stage, biological tests were carried out, in which the development of colonies of *Streptococcus* mutant bacteria on a modified medium was observed.

The implementation of the proposed research program made it possible to select the most advantageous variant of modifying the surface of the CoCr alloy with a ZnO + ZrO<sub>2</sub> coating dedicated to the frame of the removable denture, showing bacteriostatic properties and limiting the penetration of metal ions into the oral cavity environment.