

Rozprawa doktorska pt. "Modification of titanium and its alloys' surfaces in phosphate and carbonate-based suspensions with use of plasma electrolytic oxidation"

STRESZCZENIE

Rozwój powłok na implanty tytanowe o ulepszonych właściwościach chemicznych powierzchni, przeznaczonych do leczenia ubytków kostnych i stomatologicznych, stanowi centralne znaczne wyzwanie w nauce o biomateriałach. Połączenie węglanu wapnia (WW) i hydroksyapatytu (HA) łączy wysoką bioresorbowalność i zdolność uwalniania jonów wapnia, charakterystyczną dla WW, ze stabilnością strukturalną i o składzie chemicznym podobnym do kości, właściwym dla HA, co zwiększa bioaktywność i sprzyja osteointegracji wzdłuż biomimetycznej ścieżki. Niniejsza rozprawa doktorska przedstawia kompleksowe badania procesu anodowania w technologii plazmowego utleniania elektrolitycznego (PEO) do wytwarzania powłok na bioimplantach, uznawanego za jedną z najbardziej obiecujących technik modyfikacji powierzchni ze względu na wysokie parametry mechaniczne otrzymywanych warstw oraz ograniczony wpływ efektów cieplnych, a jednak wciąż niewystarczająco poznanego w kontekście dodatków węglanowych. Celem pracy było opracowanie powłok PEO na implantach tytanowych zawierających WW i HA, przezwyciężenie istniejących trudności związanych z ich wprowadzeniem oraz uzyskanie ostatecznie bioaktywnych, odpornych na korozję i funkcjonalnie wytrzymałych warstw o dobrze określonym składzie fazowym. Dodatkowym celem było wyjaśnienie mechanizmów wbudowywania cząstek w procesie PEO, ze szczególnym uwzględnieniem roli krystaliczności cząstek.

Przeprowadzono obszerne studium literaturowe obejmujące podstawy implantów biomedycznych; rolę, właściwości i syntezę WW; metody nanoszenia powłok i ich charakterystykę; a także zasady, możliwości i ograniczenia technologii PEO. Analiza ta umożliwiła zidentyfikowanie najbardziej odpowiedniej strategii tworzenia roboczej kąpieli PEO, opartej na syntezie cząstek WW metodą karbonatyzacji, a następnie ich częściowej reakcji z elektrolitem fosforanowym dwuzasadowym. Prace eksperymentalne podzielono na trzy etapy. (1) Eksperymenty wstępne, których celem było ustalenie zależności między parametrami PEO w kąpielach fosforanowo-węglanowych a właściwościami otrzymywanych powłok, ze szczególnym uwzględnieniem morfologii i składu pierwiastkowego. (2) Wpływ krystaliczności cząstek — analizowany tu jako niezależny czynnik, wcześniej niebadany — oceniano pod kątem składu fazowego, bioaktywności, grubości i struktury wewnętrznej powłok, zwilżalności oraz chropowatości powierzchni. (3) Przeprowadzono końcowe procedury optymalizacyjne, prowadzące do wytworzenia zoptymalizowanych powłok WW–HA, obejmujące szczegółowy opis ich protokołu wytwarzania, kompleksową charakterystykę fizykochemiczną, biologiczną i innych właściwości funkcjonalnych, a także wyjaśnienie mechanizmu formowania powłok.

Kluczowe metody analityczne obejmowały: SEM do analizy morfologii powierzchni i przekrojów; EDX, XPS, XRD oraz spektroskopię Ramana do analizy składu i faz; a także testy w SBF, hodowle komórkowe i testy antybakteryjne do oceny właściwości biologicznych. Oceny funkcjonalne obejmowały pomiar kąta zwilżania wodą (zwilżalność), badanie uwalniania jonów w warunkach immersji, pomiar potencjału przepływu (ładunek powierzchniowy), testy zarysowania (przyczepność) oraz badania korozyjne z wykorzystaniem EIS spektroskopii impedancyjnej i polaryzacji potencjodynamicznej. Charakterystyka elektrolitu obejmowała pomiar pH i przewodnictwa, chromatograficzne

monitorowanie zawartości rozpuszczonych fosforanów i węglanów, mikroskopię elektronową do analizy wielkości i morfologii cząstek, analizę elementarną i FTIR do badania chemii składu chemicznego cząstek oraz XRD do określania ich składu fazowego i krystaliczności cząstek.

Etap (1) wykazał, że stężenie i przewodnictwo elektrolitu są bezpośrednio skorelowane z rozmiarem porów powłoki, przy czym obserwowane trendy były spójne w całym zakresie wartości pH. pH wywierało wtórny, lecz istotny wpływ na kształt porów i skład pierwiastkowy powierzchni. Istotne jest, że rozpuszczalne sole węglanowe nie powodowały powstawania faz innych niż anataz; przy wyższych stężeniach tłumiły mikrowyładowania, zmniejszały rozmiar porów i uniemożliwiały prowadzenie procesu PEO przy zawartości węglanu powyżej 90–95%. Etap (2) wykazał, że krystaliczność zawieszonych cząstek znacząco wpływa na bioaktywność powłoki — szczególnie na kinetykę tworzenia warstwy podobnej do hydroksyapatytu — a także na topografię powierzchni (kształt porów, jednorodność rozkładu ich rozmiarów, całkowitą porowatość i gęstość porów). Cząstki amorficzne skutkowały wyższą zawartością wapnia w warstwach zewnętrznych, prawdopodobnie z powodu większej chropowatości ich powierzchni, co sprzyjało retencji w porowatym tlenku. Etap (3) potwierdził, że opracowana na podstawie literatury strategia przygotowania elektrolitu, w połączeniu z optymalizacją stężeń i proporcji składników oraz napięcia procesu, umożliwia jednocześnie wbudowywanie WW i HA. Monitorowanie przygotowania kąpeli wykazało, że reakcja nanocząstek WW z fosforanami prowadzi do powstawania aglomeratów WW–HA o wielkości 1–2 μm , optymalnych do obróbki metodą PEO. Otrzymane powłoki wykazywały typową morfologię PEO, grubość około 25 μm , umiarkowaną porowatość oraz podwyższoną zawartość Ca i P. Spektroskopia Ramana zidentyfikowała WW, HA, anataz i amorficzny TiO_2 ; XRD dodatkowo wykryło rutyl, perowskit i brushyt. Wbudowanie cząstek WW–HA poprawiło odporność korozyjną i przyczepność; powłoki były wysoce biokompatybilne, bakteriostatyczne, hydrofilowe, o umiarkowanie ujemnym ładunku powierzchniowym, i uwalniały jony wapnia w sposób ciągły przez jeden miesiąc w PBS.

Ogólnie rzecz biorąc, metoda PEO — a w szczególności zaproponowana procedura przygotowania kąpeli — wykazuje zdolność do jednoczesnego wbudowywania WW i HA oraz skutecznie pozwala otrzymywać powłoki spełniające kryteria istotne dla zastosowań *in vivo*. Niniejsze badanie stanowi pierwsze udane bezpośrednie wbudowanie fazy węglanowej w postaci cząstek stałych do powłoki PEO oraz pierwsze zastosowanie syntezy cząstek metodą karbonatyzacji, dostosowanej do technologii PEO. Podejście to zapewnia neutralną, gotową do użycia zawiesinę wolną od przewodzących zanieczyszczeń, eliminując konieczność etapów oczyszczania lub redyspergowania, powszechnych w PEO wspomaganym przez zawiesinę PEO wspomaganym przez zawiesinę. Z praktycznego punktu widzenia opracowane powłoki rokują dobrze pod kątem wytwarzania implantów o zwiększonej osteointegracji i poprawionej długoterminowej trwałości. Ponadto uzyskane wyniki stanowią podstawę do dalszej optymalizacji systemów opartych na węglanach dla zastosowań biomedycznych i szerszych. Przyszłe prace powinny obejmować udoskonalenie składu elektrolitu, ocenę właściwości w warunkach istotnych klinicznie, pogłębienie wiedzy na temat zachowania węglanów podczas PEO oraz opracowanie alternatywnych systemów cząstek do samodzielnego lub łączonego wbudowywania WW.