

Prace Naukowe Politechniki Lubelskiej 219
Mechanika 50

Barbara Surowska, Andrzej Weroński

STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI BIOMATERIAŁÓW

Lublin 1990

OPINIODAWCA:

prof. dr hab. Adolf Maciejny

Wydano za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

Wydawnictwa Uczelniane Politechniki Lubelskiej

**Nakład 145 egz., Ark. wyd. 8. Ark. druk. 10. Ł. B5. Oddano do druku w lutym
1991 r. Druk ukończono w lutym 1991 r.**

Zam. 22/91

**Druk, Zakład Poligraficzny Politechniki Lubelskiej
20-950 Lublin, ul. J. Dąbrowskiego 13**

S P I S T R E Ś C I

	str.
WPROWADZENIE	5
1. ZARYS ODDZIAŁYWANIA BIOMATERIAŁÓW NA ORGANIZM	9
1.1. Trwałość biomateriału w organizmie	10
1.2. Bioprzyzwajalność	11
1.2.1. Odczyny toksyczne	12
1.2.2. Odczyny uczuleniowe	13
1.2.3. Miejscowe odczyny tkankowe	14
1.2.4. Kancerogenność	15
1.3. Przykłady zastosowania biomateriałów w ortope-	
dii	15
LITERATURA DO ROZDZIAŁU 1	24
2. ZARYS KOROZJI METALI I STOPÓW	25
2.1. Podstawy korozji elektrochemicznej metali	25
2.2. Pasywność metali i stopów	29
2.3. Korozja lokalna	33
2.3.1. Korozja międzykrystaliczna	34
2.3.2. Korozja szczelinowa	36
2.3.3. Korozja wżerowa	38
2.4. Korozja naprężeniowa i zmęczeniowa	42
2.4.1. Korozja naprężeniowa	43
2.4.2. Zmęczenie korozyjne	45
LITERATURA DO ROZDZIAŁU 2	46
3. BIOMATERIAŁY STOSOWANE W ORTOPEDII	47
3.1. Stopy metali	47
3.1.1. Stopy żelaza	48
3.1.2. Stopy kobaltu	61

	str.
3.1.2.1. Odlewnicze stopy kobaltu	61
3.1.2.2. Stopy kobaltu do przeróbki plastycznej	76
3.1.2.3. Nowoczesne technologie wytwarzania stopów kobaltu do implantacji	97
3.1.2.3.1. Metalurgia proszków	98
3.1.2.3.2. Stopy odlewnicze obrabiane ciepł- no-mechanicznie	102
3.1.3. Tytan i jego stopy	104
3.2. Bioceramika	121
3.2.1. Bioceramika obojętna	122
3.2.1.1. Ceramika tlenkowa	123
3.2.1.2. Materiały węglowe	127
3.2.2. Bioceramika aktywna powierzchniowo	140
3.2.3. Bioceramika rozpuszczalna	143
3.3. Tworzywa polimerowe	144
LITERATURA DO ROZDZIAŁU 3	154

WPROWADZENIE

Współczesna medycyna szeroko korzysta ze zdobyczy techniki i inżynierii materiałowej. Dziedzinami, w których stosowanie biomateriałów stało się niezbędne, są głównie: ortopedia, kardiochirurgia, stomatologia i chirurgia plastyczna. W każdej z nich stosowanie implantantów ma na celu przywrócenie funkcji i sprawności działania chorego czy uszkodzonego narządu z zachowaniem jego kształtu anatomicznego. Wiąże się z tym z jednej strony problem konstrukcji, z drugiej zaś problem doboru materiału, który ma spełniać określone funkcje w specyficznym środowisku żywego organizmu.

Materiały implantacyjne w różnym stopniu wpływają na otaczające tkanki biorcy, ulegając jednocześnie działaniu otoczenia. Wszystkie jednakże materiały powinny charakteryzować się bioprzyswajalnością (tolerancją biologiczną). Przez to określenie rozumie się zespół cech charakteryzujących się brakiem toksyczności, rakotwórczości, alergii, nie wchodzenia w reakcje chemiczne z tkanką i płynami ustrojowymi oraz zachowywanie swoich właściwości fizycznych i mechanicznych. W zależności od zastosowania biomateriałom stawia się ponadto wymagania szczegółowe, na przykład dla protez naczyniowych brak działania zakrzepotwórczego, w implantacji stomatologicznej odporność na ścieranie, odporność na zmiany temperatury, małą kruchość i trwałość chemiczną w specyficznym środowisku jamy ustnej.

W ortopedii wymagania są bardzo zróżnicowane w zależności od rodzaju zabiegu. Podstawowe zastosowanie biomateriałów w

tej dziedzinie to: osteosynteza (zespalanie kości zewnętrzne lub wewnętrzne), endoprotetyka stawowa, rekonstrukcja więzadeł, ścięgien, łękotki, uzupełnianie ubytków kostnych itp. Do każdego tego typu zabiegu operacyjnego musi być zastosowany odpowiedni biomateriał lub ich zestaw. Dlatego w ortopedii znalazły zastosowanie materiały bardzo różnorodne - od metali i ich stopów poprzez ceramikę i tworzywa sztuczne, aż do najnowszych kompozytów i włókien węglowych. Każdy z tych materiałów ma swoje zalety i wady. Nie ma i wydaje się mało prawdopodobne skonstruowanie w bliskiej przyszłości materiału idealnego, posiadającego właściwości żywej tkanki. Tym niemniej współczesna ortopedia, korzystając z obecnych biomateriałów, przywraca sprawność ruchową tak dużej liczbie pacjentów, że zachodzi konieczność ich stosowania. Niepowodzenia implantacyjne wynikające z niedoskonałości materiałów względnie z niedoskonałości techniki operacyjnej, a także z przyczyn indywidualnej tolerancji osobniczej na ciało obce i ingerencję chirurgiczną stymulują postęp zarówno w dziedzinach medycznych, jak i w inżynierii materiałowej.

W krajach uprzemysłowionych, a także w Polsce, wzrasta zapotrzebowanie na endoprotezy stawowe, zestawy chirurgiczne ustalające złamania kości oraz implantaty do kręgosłupa. Z jednej strony jest to wynikiem procesu osłabienia systemu kostno-mięśniowego związanego z warunkami cywilizacyjnymi takimi jak: "siedzący" tryb życia, mała ruchliwość, zanik niektórych mięśni, błędne odżywianie, nadmierna masa ciała i degradacja środowiska. Z drugiej strony ciągły wzrost liczby środków transportu, a zwłaszcza samochodów, zwiększa prawdopodobieństwo powstawania coraz liczniejszych wypadków. Dla wielu

chorych jedyną możliwością odzyskania funkcji ruchu stają się dobrze zaprojektowane i właściwie wykonane endoprotezy.

Prezentowana monografia nie pretenduje do wyczerpującego omówienia biomateriałów stosowanych w medycynie. Jej celem jest przedstawienie struktury i właściwości wybranych biomateriałów stosowanych najczęściej w ortopedii światowej, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości, które decydują o możliwości zastosowania danego materiału w medycynie. Najszerzej omówione zostaną stopy metali stanowiące dotychczas podstawowe tworzywo do wykonywania endoprotez stawów: biodrowego, kolannowego i łokciowego.

W krajowym przemyśle nie wytwarza się dotychczas endoprotez, których struktura i właściwości umożliwiłyby ich stosowanie u pacjentów na szeroką skalę. Całość potrzeb krajowych dla klinik na endoprotezy, głównie stawów biodrowych, pokrywana jest dotychczas z importu.

Badania nad strukturą i właściwościami tworzyw metalicznych przeznaczonych na endoprotezy, prezentowane w pracy przez autorów, stanowią pierwsze w kraju monograficzne opracowanie problematyki biomateriałów pod kątem inżynierii materiałowej i zawierają wyniki badań własnych. Z tego względu autorzy będą wdzięczni za życzliwe uwagi czytelników dotyczące zarówno zakresu opracowania, jak również poszczególnych rozdziałów pracy. Ewentualne sugestie i uwagi zostaną rozważone i uwzględnione w dalszych opracowaniach tego zagadnienia.

Praca winna zainteresować pracowników wydziałów mechanicznych wyższych uczelni technicznych, studentów tych uczelni, personel zakładów przemysłowych, a także może stanowić cenną pomoc dla lekarzy chirurgów.

1. ZARYS ODDZIAŁYWANIA BIOMATERIAŁÓW NA ORGANIZM

Zastąpienie żywej tkanki materiałami sztucznymi wiąże się z problemami bioprzyswajalności. Każdy biomateriał, zarówno metaliczny, jak i polimerowy, ceramiczny czy kompozytowy wszczepiony śródtkankowo jest ciałem obcym w stosunku do ustroju i łożyska tkankowego. Jako ciało obce podlega podstawowym prawom patofizjologii ciał. Ciało obce działa drażniąco na otaczające tkanki w dwojaki sposób: składem chemicznym, obcym środowisku wewnętrznemu organizmu (drażnienie chemiczne) oraz właściwościami fizycznymi, innymi niż właściwości tkanek otaczających (drażnienie mechaniczne).

Ustrój może ujawniać kilka typowych odczynów w stosunku do ciała obcego, jak: wchłanianie, oddzielanie, otorbianie, organizacja [1,2]. Wchłanianie czyli resorpcja dotyczy elementów płynnych ciała obcego. Elementy stałe muszą być uprzednio rozpuszczone przez enzymy ustrojowe. Oddzielanie polega na rozpuszczaniu przez enzymy lizosomalne pogranicznej warstwy tkanek, dążąc do stworzenia możliwości wydalenia ciała obcego na zewnątrz. Otorbianie dotyczy zazwyczaj ciał obcych nie podlegających rozpuszczeniu i wchłonięciu, nie zakażonych, nie- zbyt silnie drażniących. Ciało takie otacza ziarnina niezapalna, która stosunkowo szybko przekształca się we włóknistą tkankę bliznowatą, otorbiającą ciało obce. Organizacja polega na postępującym wrastaniu tkanki łącznej w przestrzenie powstające przez rozpuszczanie się ciała obcego lub uwarunkowane jego porowatością. Dotyczy ona przede wszystkim ciał pochodzenia wewnątrzustrojowego, ale podobny proces wgajania obserwuje się

też po wszczepieniu wysokoobojętnego polimeru o budowie porowatej, gąbczastej lub siatkowej oraz włókien węglowych. Zarysowane ogólnie procesy mogą występować w różnych połączeniach dookoła jednego ciała obcego. Sposób reagowania ustroju na to samo ciało może zmieniać się w zależności od czynników dodatkowych.

1.1. Trwałość biomateriału w organizmie

Oddziaływanie obronne organizmu w dużym stopniu zależy od miejsca i sposobu wprowadzenia implantantu, charakteru otaczających tkanek oraz postaci fizycznej i chemicznej materiału.

Materiały polimerowe podatne są na biodegradację. Obserwuje się ich pęcznienie, utratę własności mechanicznych, rozpad i wysysanie. Podobnie resorpcji ulegają włókna węglowe, co w pewnych zastosowaniach jest zaletą a w innych wadą [3,4].

W przypadku implantatów metalowych możliwość rozpuszczenia i wessania jest znikoma. Tym niemniej implantaty te ulegają niszczeniu korozyjnemu. Płyny ustrojowe zawierające jony agresywne, przede wszystkim chlorkowe, sprzyjają korozji lokalnej powierzchni metalowej. Jeśli implantat poddawany jest przy tym obciążeniom, jak na przykład endoproteza stawu biodrowego, posiada skomplikowany kształt, pracuje na ścieranie itp., to proces niszczenia korozyjnego w organizmie będzie znacznie przyspieszony. Niszczenie korozyjne implantatu może mieć różny przebieg. W przypadku, gdy nie została uszkodzona warstwa pasywna, proces niszczenia przebiega najpierw jako korozja szczelinowa lub wżerowa z intensywnością zależną od rodzaju materiału, stanu powierzchni, zdolności do repasywacji itp. Przy trwałym przerwaniu warstwy pasywnej rozpoczyna

się korozja naprężeniowa lub zmęczeniowa. Szczególnie intensywny przebieg procesu niszczenia może mieć miejsce, gdy na powierzchni utworzone zostały głębokie zadrapania lub rysy, stanowiące karb.

Proces korozji w organizmie ma charakter elektrochemiczny. Elektrolitem są płyny ustrojowe i krew. W organizmie zachodzą skomplikowane procesy bioelektroniczne. W tkankach występują substancje o cechach półprzewodnictwa np. białka, kwasy nukleinowe, piezoelektryki np. RNA, kości, ferroelektryki np. tkanka mięśniowa. W czasie ruchu w tkance kostnej i mięśniowej zachodzą złożone procesy biochemiczne i biofizyczne, którym towarzyszy przepływ mikroprądów o natężeniu rzędu 10-100 μ A. Wprowadzenie materiału metalowego stwarza więc niebezpieczeństwo powstawania ogniw galwanicznych, a co za tym idzie, produktów korozji.

Produkty korozji oraz ścierania i rozsysania gromadzą się w tkankach znajdujących się w bezpośrednim sąsiedztwie implantu, skąd są częściowo pochłaniane przez fagocyty i przenoszone drogą limfatyczną do węzłów chłonnych. Część produktów biodegradacji jest przez organizm wydalana, niektóre składniki przedostają się do krwioobiegu i rozprowadzane są po różnych organach. Kumulujące się zanieczyszczenia, głównie metaliczne, mogą prowadzić do zatrucia organizmu.

1.2. Bioprzyzwajalność

Rozpatrując problem bioprzyzwajalności od strony reakcji organizmu trzeba brać pod uwagę następujące zjawiska:

- zmiany toksyczne w narządach i tkankach organizmu,
- występowanie objawów uczulenia (alergii),

- miejscowe odczyny tkankowe,
- możliwość rozwoju nowotworów (kancerogenność),
- atakowanie biomateriału przez organizm.

1.2.1. Odczyny toksyczne

Zmiany toksyczne ustroju mogą objawiać się w bardzo różnorodnych postaciach jako objawy toksyczne ogólne, na przykład obniżanie, pobudzanie lub całkowite porażanie czynności narządów i tkanek, anemia, odczyn gorączkowy oraz jako objawy toksyczne miejscowe: żywy odczyn zapalny w sąsiedztwie implantatu, wysięk, rozpad poszczególnych rodzajów komórek itp.

Na organizm ludzki toksycznie działają niektóre pierwiastki, związki chemiczne nieorganiczne i organiczne. Stopień toksyczności zależy od rodzaju pierwiastka, postaci występowania i stężenia w organizmie.

Wiadomości na temat toksyczności pierwiastków i ich związków chemicznych są ciągle niepełne i często sprzeczne [5,6]. Uważa się, że do pierwiastków toksycznych, bez względu na dawkę i postać należą: Cd, Pb, Hg, As, Be i te pierwiastki nie są stosowane w biomateriałach. Z pierwiastków stosowanych w implantacji za nietoksyczne uważa się: Pt, Nb, Ta, Ti, Zr. Pierwiastki: Fe, Cr, Co i Ni należą do grupy niezbędnych w organizmie w określonych dawkach. Przekroczenie tych dawek lub utworzenie pewnych związków może prowadzić do reakcji toksycznych, uczuleniowych itp. Przykładem może być nikiel, niezbędny w procesie przemiany materii. Zapotrzebowanie na ten pierwiastek w organizmie ludzkim i zwierzęcym określa się na 500 µg/kg [6], a optymalnie na 60-160 µg/kg. Tylko 10% niklu

dostarczonego do organizmu jest pochłaniane, reszta wydalana jest głównie z moczem. Stwierdzono, że związki niklu wywołują efekty lokalne w organizmach, ale toksyczność stwierdzono tylko w przypadku węglanu niklu [5]. Podobnie dla chromu stwierdzono, że działanie toksyczne zależy od postaci jego występowania - chrom sześciowartościowy (Cr VI) wykazuje wyższą aktywność biologiczną niż Cr III [5].

Niektóre metale i stopy metali są nietoksyczne, jeśli powierzchnia ich jest spasywowana. Do tej grupy należą: Al, Mo, Au, Ag oraz stale austenityczne (FeCrNiMo) a także stopy kobaltu (CoCrNiMo) i stopy tytanu (TiAlV). Wymienione stopy są samopasywujące się w środowisku organizmu ludzkiego, a w przypadku uszkodzenia warstwy pasywnej łatwo repasywują się. Z tych względów po prawidłowo przeprowadzonym zabiegu implantacji np. endoprotezy stawowej, bardzo rzadko obserwuje się oddziaływanie toksyczne ogólnoustrojowe protez metalicznych.

W badaniach nad toksycznością związków chemicznych i tworzyw polimerowych stwierdzono toksyczne działanie hydrochinonu, metylocelulozy i metakrylanu metylu. Nie stwierdzono dotychczas toksyczności bioceramiki oraz włókien i kompozytów węglowych.

1.2.2. Odczyny uczuleniowe

Alergia określa odmienny od przeciętnego sposób reagowania ustroju na czynniki zwane alergenami. Patomechanizm reakcji alergicznej polega na denaturacji białek przez np. produkty korozji, co umożliwia powstanie reakcji alergicznej i mutagennej na poziomie komórkowym. Może nastąpić porażenie naczyń włoskowatych prowadzące do przenikania płynnych składników krwi

do tkanek, skurez mięśni gładkich narządów, uszkodzenie bądź rozpad komórek z wyzwaniem histaminy. Reakcje alergiczne najczęściej obserwuje się na tworzywa syntetyczne i polimerowe. Z pierwiastków metalicznych alergenem dla organizmu ludzkiego może być nikiel. Nikiel i jego związki mają silne oddziaływanie uczulające na skórę, głównie przy bezpośrednim stykaniu się. Opisywano też [6] przypadki miejscowej lub ogólnej alergii w przypadku stosowania implantatów ortopedycznych zawierających Ni, Cr, Co i Fe.

1.2.3. Miejscowe odczyny tkankowe

Miejscowe odczyny tkankowe są wynikiem reakcji obronnej organizmu na ciała obce, jakimi są implantat oraz produkty korozji i ścierania. Wgajanie się implantatu zależne jest od stopnia jego obojętności, atoksyczności, braku własności alergizujących. Wszczepy lite, a do takich należą implantaty metalowe, niektóre węglowe - na przykład węgiel szklisty, kompozyt węgiel-węgiel, oraz niektóre ceramiczne, wgajają się z pewnym wyizolowaniem przez całkowite lub częściowe otorbienie. Materiały z tworzyw sztucznych dziane lub gąbczaste oraz włókna węglowe mogą wgajać się przez przeplatanie ich wrastającą tkanką łączną.

Reakcje zapalne i liczne komórki typu ciała obcego obserwuje się na przykład w przypadku występowania drażnienia mechanicznego. Stwierdzono np. drażniący wpływ włókien węglowych na błonę maziową stawu w implantacji śródstawowej. Proces ten przejawia się odczynowym przerostem maziówki, jej bliznowaceniem i utrzymywaniem się zmian zapalnych.

1.2.4. Kancerogenność

Oprócz opisanych wyżej oddziaływań w układzie "ciało obce - organizm" możliwe są nietypowe, wybitnie szkodliwe reakcje tkankowe.

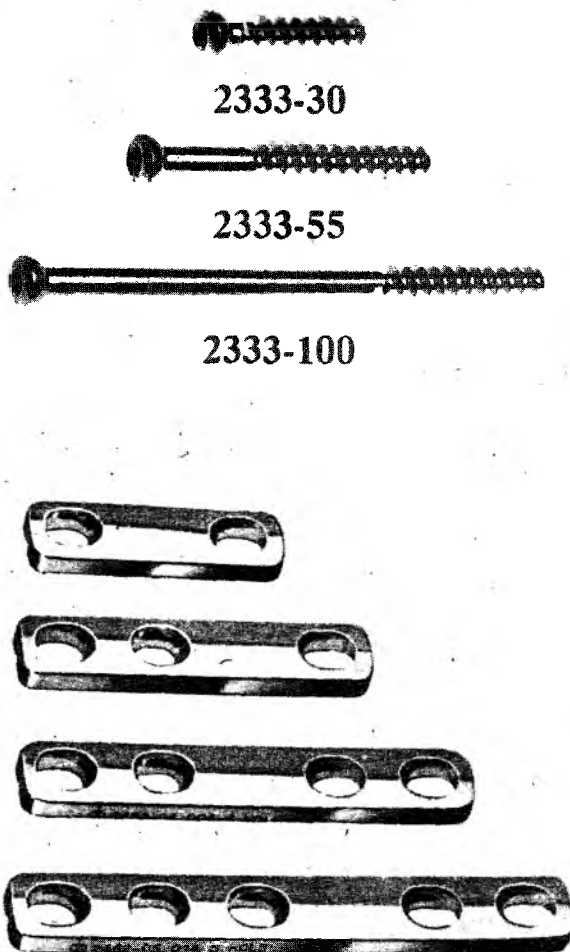
W przebiegu metaplastji tkankowej może dochodzić do powstawania patologicznej, złośliwej tkanki nowotworowej. Badania nad pobudzaniem procesów nowotworowych prowadzone są od wielu lat na zwierzętach [8] i wykazały, że niektóre gatunki, na przykład szczury, myszy i świnki morskie są szczególnie podatne na tworzenie mięsaków i nowotworów złośliwych. Utrudnia to badania rakotwórczości biomateriałów w stosunku do organizmu ludzkiego w warunkach "in vivo". Tym niemniej na podstawie licznych obserwacji na zwierzętach doświadczalnych oraz w warunkach "in vitro" na hodowlach komórkowych stwierdzono, że kancerogenne działanie mogą mieć Ni II i Cr VI [3]. Jony takie mogą uwalniać się z implantatów metalowych w procesie korozji. Nie stwierdzono natomiast rakotwórczego działania włókien węglowych i ceramiki Al_2O_3 .

Badania nad oddziaływaniem wzajemnym biomateriałów i organizmu ludzkiego są nieodzowne dla postępu w chirurgii. Tym niemniej powodzenie kliniczne zależy również od techniki operacyjnej, umiejętności wykonującego zabieg, stanu ogólnego poszczególnego pacjenta i jego tolerancji osobniczej oprócz rodzaju materiału i jego właściwości.

1.3. Przykłady zastosowania biomateriałów w ortopedii

Podstawową grupą materiałów stosowanych w ortopedii są stopy metali. Stosuje się je jako implantaty krótko-, średnio- i długookresowe.

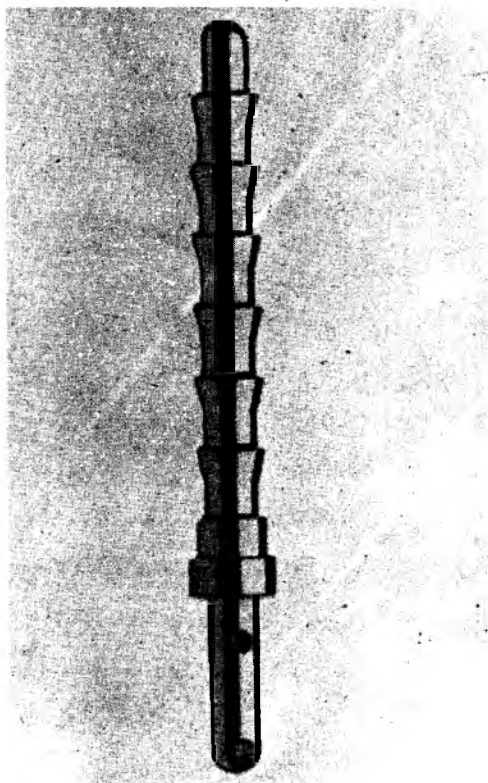
Implantaty krótko- i średniookresowe to przede wszystkim płytki i śruby do osteosyntezy wewnętrznej (Rys. 1.1), produkowane ze stali austenitycznych w różnych rozmiarach i kształtach



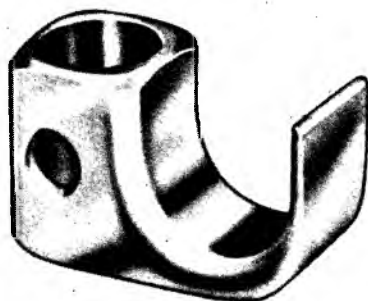
Rys. 1.1. Płytki i śruby do osteosyntezy wewnętrznej firmy Zimmermann przez większość firm zachodnich wytwarzających implantaty oraz w Polsce przez Mikrohutę Huty Baildon w Dąbrowie Górniczej.

Zestaw do osteosyntezy wewnętrznej składa się z płytki metalowej z nawierconymi otworami, którą chirurg w trakcie operacji może wygiąć na wymagany kształt oraz kompletu śrub do kości korowych i gąbczastych. Po uzyskaniu zrostu kości płytki i śruby usuwa się operacyjnie.

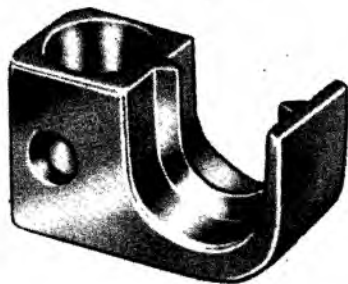
Druga grupa implantatów średniookresowych o szerokim zastosowaniu to zestawy do operacyjnego leczenia schorzeń kręgosłupa, głównie skoliozy. Zestawy takie najczęściej składają się z pręta usztywniającego oraz haczyków (Rys. 1.2).



a) pręt



1253



1262

b) haczyki

Rys. 1.2. Zestaw Harringtona do korekcji i stabilizacji kręgosłupa firmy Zimmer

Implantaty długookresowe to głównie endoprotezy stawowe. Zastępują one część stawu lub cały staw w zależności od stopnia jego uszkodzenia i wieku pacjenta. Najszerzej stosowane są endoprotezy stawu biodrowego. Pierwsze endoprotezy stawu biodrowego były protezami częściowymi, składającymi się z trzonu i główki trwale związanej z trzonem. Endoprotezy takie stosowane są do chwili obecnej, głównie u pacjentów w podeszłym wieku, umożliwiając im ograniczone poruszanie się. Najpopularniejszą konstrukcją w tej grupie jest endoproteza Austin-Moore'a

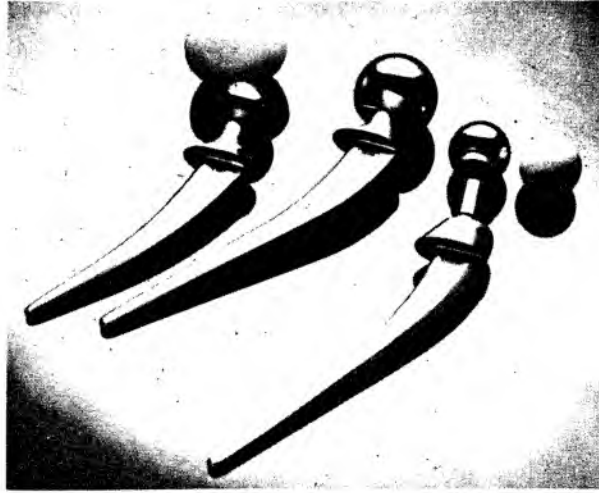
(Rys. 1.3), osadzana na cement kostny i współpracująca z naturalną panewką stawową.



Rys. 1.3. Endoproteza stawu biodrowego typu Moor'a firmy Downs

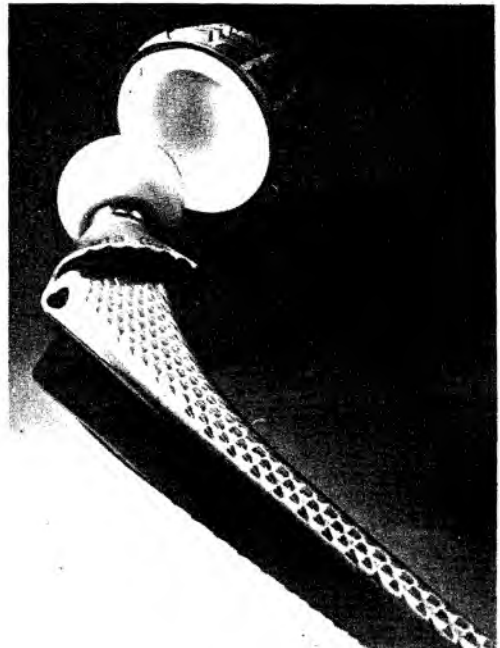
Endoprotezy całkowite (zwane też totalnymi) stawu biodrowego składają się z trzonu, główki przyspawanej do trzonu lub osadzonej na nim oraz panewki (Rys. 1.4, 1.5). W tej grupie stosowane są konstrukcje dwu- lub wielomateriałowe- o różnorodnych kształtach i wykończeniu powierzchni, przeznaczone do implantacji z użyciem cementu kostnego lub implantacji bezcementowej.

Na rys. 1.4 przedstawiono endoprotezę osadzoną na cement



Rys. 1.4. Endoproteza całkowita stawu biodrowego osadzona na cement typu Weller II firmy Aesculap

z główką metalową, natomiast na rys. 1.5 nowoczesną endoprotezę bezcementową składającą się z metalowego trzonu, ceramicznej

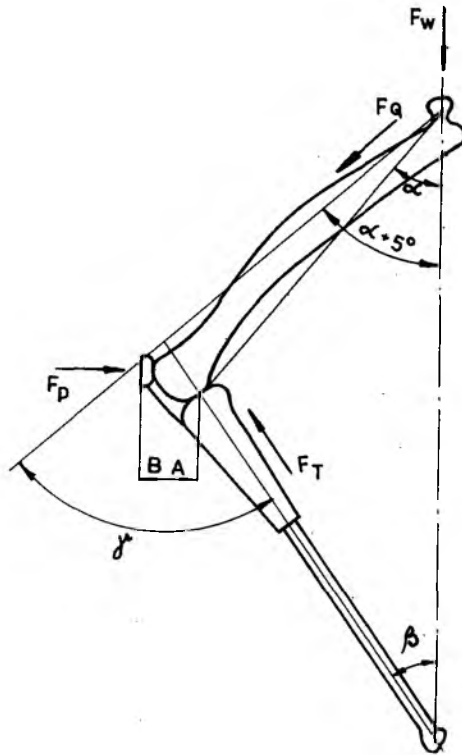


1.5. Endoproteza całkowita bezcementowa stawu biodrowego typu P.I. firmy Aesculap

główki i polietylenowej panewki. Konstrukcje takie są dość kosztowne, ale po prawidłowym wgojeniu rokują nadzieje na pełną sprawność stawu. Rekonstruowany przy użyciu endoprotezy staw musi zachowywać kształt anatomiczny i umożliwiać zakres ruchu i trwałość zbliżone do stawu naturalnego. W przypadku stawu biodrowego, niezwykle istotnego dla samodzielnego poruszania się pacjenta, konstrukcje, technologie i techniki operacyjne endoprotez zostały szczegółowo opracowane. Oczywiście nadal trwają ustawiczne badania nad coraz lepszymi rozwiązaniami, ale miliony ludzi na całym świecie od szeregu lat korzystają z istniejących konstrukcji.

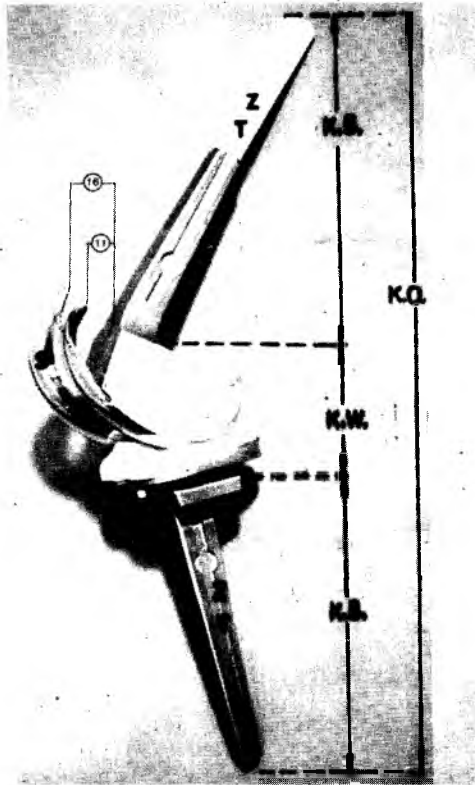
Znacznie bardziej skomplikowana jest sytuacja w endoprotetyce stawu kolanowego oraz innych stawów o złożonej mechanice, np. łokciowego, barkowego, skokowego. W chwili obecnej brak dobrych rozwiązań konstrukcyjnych endoprotez stawu skokowego, niewiele jest propozycji dla stawów barkowego i łokciowego. Nieco szerzej podejmowane są próby nad endoprotezą stawu kolanowego, ale proponowane dotychczas przez kilka firm endoprotezy nie zadowolają ortopedów. Na rys. 1.6 przedstawiony jest schemat budowy stawu kolanowego, natomiast na rys. 1.7 jedna z propozycji endoprotezy tego stawu firmy Link z RPN.

Ruchy w stawie kolanowym odbywają się dookoła dwóch prostopadłych do siebie osi [9]. Są to ruchy w kierunku zginanie-prostowanie oraz ruch obrotowy. W ruchu zginania mięśnie zginające wykonują pracę rzędu 450 J, w ruchu prostującym mięsień czworogłowy wykonuje pracę rzędu 1500 J. Ruch obrotowy odbywa się w każdym położeniu stawu, a jego zakres jest zmienny osobniczo. W trakcie zginania przy małym kącie, kość udowa toczy się



Rys. 1.5. Schemat budowy stawu kolanowego wraz z rozkładem sił: F_W - siła pochodząca od masy ciała, F_Q - siła mięśnia czworogłowego, F_T - siła działająca w goleni, F_P - siła działająca na rzepkę, BA - ramię działania siły F_Q , α - kąt nachylenia uda do osi, $\alpha + 5^\circ$ - kąt działania mięśnia czworogłowego, β - kąt nachylenia goleni do osi, γ - kąt zgięcia kolana [10]

po piszczeli, przy większym kącie ruch przechodzi w poślizg. Maksymalny kąt zgięcia tego stawu wynosi $160-170^\circ$, a przenoszone obciążenie osiąga wartości rzędu kilku tysięcy niutonów. Porównując ten skrótowy opis działania stawu i schemat budowy (Rys. 1.6) z konstrukcyjnym rozwiązaniem endoprotezy (Rys. 1.7.) można uzmysłowić sobie szeroką skalę problemów do rozwiązania zarówno w dziedzinie materiałów jak i konstrukcji, stojących przed zespołami specjalistów pracujących na rzecz przywracania



rys. 1.7. Endoproteza stawu kolanowego firmy Link ze schematem występowania zjawisk mechanicznych i korozyjnych: Z-ściskanie i zginanie, T-skręcanie, S-ścieranie, KO-korozja ogólna, KW-korozja wżerowa, KS-korozja szczelinowa

sprawności chorym i ułomnym. Problemy te mogą być rozwiązane tylko przy ścisłej współpracy lekarzy z inżynierami konstruktorami, technologami a także z fizykami i biochemikami.

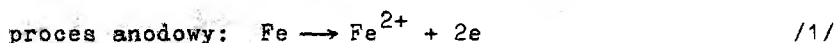
LITERATURA DO ROZDZIAŁU 1

1. Tworzywa sztuczne w medycynie, pr. zbiorowa, WNT Warszawa 1970
2. Ramasamy N., Weiss B. R., Stanczewski B., Sawyer P. N., Corrosion and thrombogenesis of cardiovascular prostheses, J. Electrochem. Soc., vol. 123, no. 11, 1976, pp. 1662-1671.
3. Ceramics in Surgery, ed. Vinzenzini, Elsevier Publ., Amsterdam 1983.
4. Pampuch R., Błazewicz S., Chłopek J., Górecki A., Kuś W., Nowe materiały węglowe w technice i medycynie, PWN Warszawa 1988.
5. Handbook on the Toxicology of Metals, ed. Friberg L., Nordberg G. F., Vouk V., Elsevier Sc. Publ., 2nd ed. 1986.
6. Anke M., Groppel B., Kronemann H., Grün M., Nickel-an essential element, in Nickel in the Human Environment, IARC Sc. Publ., No. 53 Lyon 1984, pp. 339-365.
7. Linden J. V., Hopfer S. M., Gossling H. R., Sunderman Jr. F. W., Blood nickel concentrations in patients with stainless-steel hip prostheses, Annals of Clinical and Laboratory Sc., vol. 15, No. 6, 1985, pp. 459-463.
8. Sunderman Jr. F. W., Carcinogenicity of nickel compounds in animals, in *ibid.*, pp. 317-330.
9. Bochenek A., Reicher M., Anatomia człowieka, t. 1, PZWL Warszawa.
10. Perry J., Antonelli A., Ford W., Analysis of knee-joint forces during flexed-knee stance, J. Bone and Joint Surg., vol. 57A, No. 7, 1975, pp. 961-967.

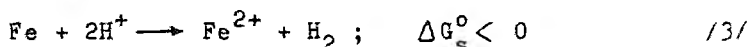
2. ZARYS KOROZJI METALI I STOPÓW

2.1. Podstawy korozji elektrochemicznej metali

Korozja implantatów w środowisku organizmu ludzkiego ma charakter elektrochemiczny. Proces korozyjny przebiega analogicznie do działania ogniwa elektrochemicznego i można go przedstawić w postaci dwóch procesów: anodowego i katodowego zachodzących na elektrodach lokalnych. Dla żelaza w roztworze kwasu reakcje mają następującą postać:



lub w postaci jednej reakcji:



gdzie: ΔG_s^0 - standardowa energia swobodna.

Jeśli metal będzie zanurzony w wodzie, to zajdzie tylko reakcja /1/. Ponieważ elektrony nie mogą być odprowadzane, to między metalem a roztworem ustali się potencjał elektryczny Galwaniego φ . Jony Fe^{2+} będą więc mogły przechodzić do roztworu dopóki możliwy będzie złożony proces tworzenia się jonów Fe^{2+} na powierzchni, przy zmniejszaniu się energii swobodnej ΔG_s , oraz przechodzenia jonów Fe^{2+} przez obszar potencjału elektrycznego na granicy metal-roztwór, przy nakładzie pracy $2e\varphi$. W stanie równowagi musi być:

$$\Delta G_s = 2e\varphi \quad /4/$$

Wprowadzając stałą Faradaya F zamiast e oraz standardową energię swobodną ΔG_s^0 ($\Delta G_s = \Delta G_s^0 + RT \ln K_s$) otrzymamy:

$$\Delta G_s^0 + RT \ln K_s = zF\psi \quad /5/$$

gdzie: K_s - stała równowagi

z - wartość ładunku jonu (np. dla Fe^{2+} , $z = 2$)

lub inaczej:

$$\psi = \psi^0 + \frac{RT}{zF} \ln K_s \quad /6/$$

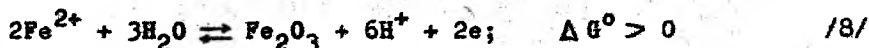
gdys ΔG_s^0 odpowiada potencjałowi ψ^0 z równania /4/.

Poniewas wielkość ψ jest niemierzalna, wprowadza się wielkość mierzalną E (potencjał elektrodowy) jako różnicę między potencjałem ψ a potencjałem elektrody odniesienia ψ_{odn} :

$$E = \psi - \psi_{odn} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln K_s \quad /7/$$

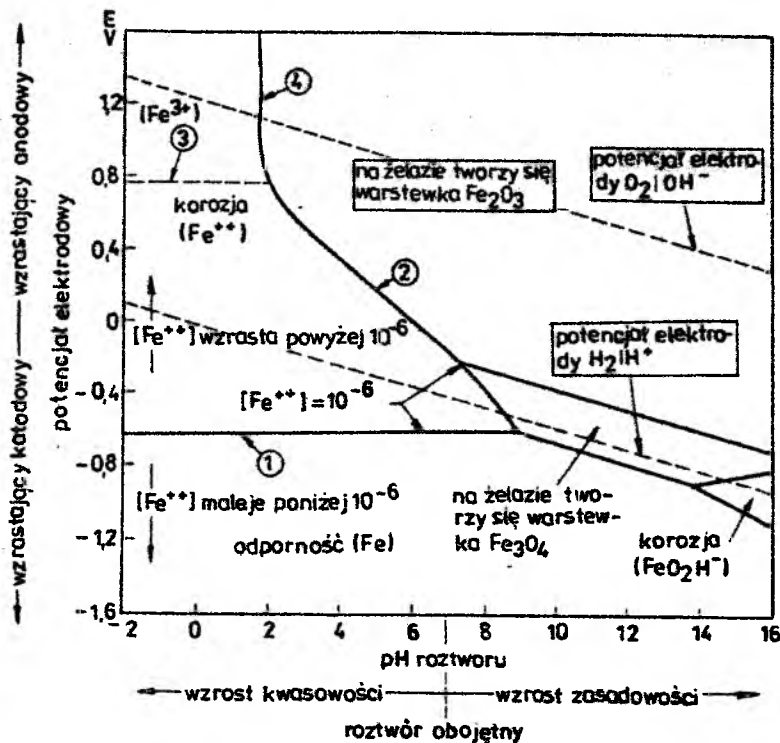
przy założeniu, że dla standardowej wodorowej elektrody odniesienia $\psi_{odn}^0 = 0$ oraz E odpowiada potencjałowi elektrodowemu dla danego stężenia roztworu, a E^0 - standardowemu potencjałowi elektrodowemu dla stężenia roztworu jednomolarnego [1].

Warunki równowagi dla danej reakcji elektrodowej można przedstawić graficznie w postaci wykresu Pourbaix, wykreślając zależność potencjału elektrodowego E od pH roztworu (Rys. 2.1). Na wykresie tym linia 1 określa górną granicę odporności żelaza na korozję, linia 2 oddziela obszar korozji od obszaru tworzenia warstwy produktów na metalu i odpowiada reakcji:



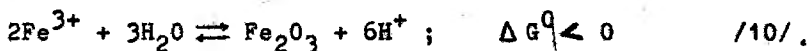
Warstwa Fe_2O_3 stanowi warstwę ochronną. Linia przerywana 3 oddziela obszar jonów Fe^{2+} od obszaru z przewagą jonów Fe^{3+} i odpowiada reakcji:





Rys. 2.1. Uproszczony wykres $E=f(\text{pH})$ dla układu $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$ w temperaturze 298 K [1]

Linia 4 odpowiada reakcji:



w której nie zachodzi przenoszenie elektronów, lecz tworzy się warstwa pasywująca Fe_2O_3 , chroniąca przed korozją. Położenie tej linii zależy tylko od pH roztworu.

Przy konstrukcji tego typu wykresów rozpatruje się tylko warunki równowagi układu metal-woda-kwas dla różnych wartości pH, uwzględniając tylko jony H^+ i OH^- . Zakłada się, że pozosta-

że jony, bez których niemożliwe jest uzyskanie wodnych roztworów w całym zakresie pH, nie biorą udziału w ustalaniu warunków równowagi i rozpuszczalności produktów reakcji, co w ogólnym przypadku nie zawsze jest prawdziwe.

Do celów praktycznych opracowuje się układy potencjał-pH dla różnych metali i roztworów zawierających różne aniony, np. jony chloru, fosforany, azotany itp., z których można określać obszary stabilności i niestabilności termodynamicznej metali. Na wykresach takich obszary pasywności wyznaczane są tylko na podstawie rozpuszczalności produktów reakcji korozyjnych. Występowanie trudno rozpuszczalnych produktów reakcji nie zawsze jednak oznacza uzyskanie rzeczywistej pasywności i niemożliwości zachodzenia reakcji korozyjnych. Przykładem może być korozja żelaza w roztworach obojętnych zawierających jony chloru [3].

Niezbędnym warunkiem uzyskania elektrochemicznej pasywności metalu jest otrzymanie nierozpuszczalnych produktów korozji w wyniku procesu anodowego bezpośrednio na powierzchni metalu, a nie w roztworze w wyniku wtórnych procesów między anodowymi i katodowymi produktami reakcji.

Należy także zaznaczyć, że obszar korozji na wykresach Pourbaix wskazuje, że metal jest w stanie nie zrównoważonym termodynamicznie i może ulegać korozji, ale nie mówi nic o szybkości procesu korozyjnego. W warunkach rzeczywistych szereg czynników hamuje procesy korozyjne tak, że z punktu widzenia termodynamiki większość materiałów konstrukcyjnych jest w stanie niestabilnym, ale prędkość korozji jest tak mała, że w praktyce można je uznać za odporne na korozję i eksploatować z powodzeniem przez długi okres.

2.2. Pasywność metali i stopów

Pasywność to stan podwyższonej odporności na korozję metalu lub stopu otrzymany przede wszystkim przez zahamowanie procesu anodowego w warunkach reaktywnych z punktu widzenia termodynamiki.

Ogólnie biorąc, metalami pasywującymi się w wyniku utleniania i aktywującymi się w wyniku redukcji są te, których tlenki na wyższym stopniu utleniania są mniej rozpuszczalne od tlenków na niższym stopniu utleniania i które w związku z tym mają na wykresach Pourbaix obszar korozji o kształcie trójkątnym.

Ilościowo stopień pasywacji można określić z wykresów polaryzacji lub w przybliżeniu na podstawie wartości potencjałów korozji i równowagowych potencjałów procesu anodowego i katodowego w danych warunkach. W obojętnym, napowietrzonym roztworze NaCl w temp. 25°C pasywność metali wzrasta w kolejności [2]: Cu-Pb-Sn-Cd-Zn-Mn-Fe-Co-Ni-Mg-Mo-Be-Cr-Al-Nb-Ta-Zr-Ti. Ze zmianą temperatury, rodzaju roztworu, ilości i rodzaju jonów aktywujących, stopniem napowietrzenia i innymi czynnikami, kolejność metali w szeregu ulega zmianie. Poza tym stopień pasywności nie odpowiada bezpośrednio stopniowi odporności na korozję, ponieważ odporność na korozję zależy ponadto od procesów katodowych i stabilności termodynamicznej w danych warunkach. Na przykład miedź i cynk są wystarczająco odporne na korozję w opisanych warunkach, mimo że charakteryzują się niską pasywnością. Wiąże się to z wysoką stabilnością termodynamiczną dla miedzi i nierozpuszczalnością produktów korozji dla cynku. Z kolei magnez charakteryzuje się niższą odpornością na koro-

zję niż wskazywałaby na to zdolność do pasywacji, z powodu niskiej stabilności termodynamicznej. Jednak w przypadku magnezu wysoka pasywność zmniejsza wielokrotnie szybkość korozji, co w pewnym stopniu rekompensuje brak stabilności.

Mimo intensywnych badań brak do chwili obecnej wyczerpującej teorii pasywacji metali. Najczęściej przyjmuje się, że hamowanie procesów anodowych następuje na skutek tworzenia się na powierzchni metalu cienkiej (1-10 nm) adsorbcyjnej warstewki tlenkowej lub wodorotlenkowej o strukturze amorficznej lub krystalicznej i składzie zależnym od pasywowanego materiału, potencjału, czasu tworzenia i składu roztworu [2,4].

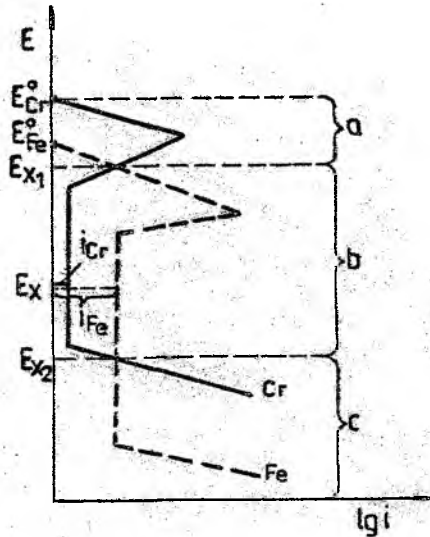
Właściwości ochronne warstwy pasywnej zależą od dwóch rodzajów procesów anodowych zachodzących na powierzchni metalu. Pierwszy, to hamowanie procesu przechodzenia jonów metalu do roztworu na skutek braku przewodnictwa jonowego warstwy pasywnej. Jeśli warstwa pasywna jest równocześnie odporna chemicznie w danych warunkach, to będzie najskuteczniej chroniła metal przed postępem korozji.

Drugi to powolne rozpuszczanie metalu na skutek przechodzenia kationów metalu z sieci krystalicznej do roztworu, a więc anodowa jonizacja metalu przez warstwę pasywną oraz chemiczne rozpuszczanie zewnętrznej powierzchni warstwy pasywnej. Zachodzi on w przypadku, gdy warstwa pasywna wykazuje znaczne przewodnictwo jonowe. Warstwa pasywna może zwiększać swą grubość w procesie tworzenia na powierzchni związku metalu z anionem wg reakcji:



MeAn może być złożonym związkiem kompleksowym lub, zazwyczaj w przypadku pasywacji, tlenkiem powiększającym grubość warstwy. Wzrost grubości warstewki pasywnej powoduje obniżanie gęstości prądu anodowego, a więc obniżenie szybkości wzrostu warstwy pasywnej i rozpuszczania metalu w stanie pasywnym. Gęstość prądu pasywacji zbliża się do zera. Im niższa przewodność jonowa warstwy, tym silniej hamowane są procesy anodowe i tym szybciej przy mniejszych grubościach warstwy następuje pełna pasywacja i przerywa się wzrost warstwy pasywnej. Cienkie warstewki chemisorpcyjne utworzone w pierwszym etapie pasywacji charakteryzują się najlepszymi właściwościami ochronnymi.

Materiały odporne na korozję, w tym biomateriały, to głównie stopy metali o strukturze roztworu stałego. Najczęściej podstawowy składnik stopu trudniej pasywuje się i jest mniej odporny w stanie pasywnym niż główny składnik stopowy. Do tej grupy zaliczyć można stopy: Fe-Cr, Co-Cr, Co-Cr-Ni, Ni-Cr, Ti-Mo i in. Dodatek stopowy łatwiej pasywujący się równomiernie wzbogaca warstwę pasywną przy danym potencjale. W oparciu o założenie, że atomy dodatku stopowego w roztworze stałym zachowują swoje własności elektrochemiczne, można na podstawie analizy krzywych polaryzacji czystych składników, określić w przybliżeniu udział poszczególnych pierwiastków w warstwie powierzchniowej przy różnych potencjałach. Jeśli wzrasta w warstwie powierzchniowej koncentracja składnika o wyższej odporności na korozję w danym przedziale potencjałów, maleje gęstość prądu i wzrasta odporność warstwy pasywnej. Schematycznie dla ilustracji pokazane jest to na rys. 2.2 dla układu Fe-Cr [2].



Rys. 2.2. Zestawienie krzywych polaryzacji anodowej dla Fe i Cr o różnych zdolnościach pasywacji [2]

W zakresie potencjałów /a/ (Rys. 2.2), gdzie chrom ma wyższą aktywność oraz /c/ atomy chromu łatwiej przechodzą do roztworu, a powierzchnia wzbogaca się w żelazo. W zakresie potencjałów /b/ bardziej doskonała pasywność chromu prowadzi do jego rozmieszczenia na powierzchni. Analitycznie proces ustalania się koncentracji składników w warstwie pasywnej stopu można zapisać w postaci równania:

$$\frac{V_{Fe}}{V_{Cr}} = C_{Fe} \frac{i_{Fe}}{C_{Cr} i_{Cr}} \quad /12/$$

gdzie:

$\frac{V_{Fe}}{V_{Cr}}$ - stosunek koncentracji atomów Fe i Cr w stopie

$\frac{C_{Fe}}{C_{Cr}}$ - stosunek koncentracji atomów Fe i Cr na po-

wierzchni przy danym potencjale

i_{Fe} , i_{Cr} - gęstość prądu anodowego przy danym potencjale dla czystych składników (Fe i Cr)

Jeśli stosunek składników w stopie jest stały ($V_{Fe} / V_{Cr} = k$), to:

$$C_{Cr} / C_{Fe} = k \quad i_{Fe} / i_{Cr} \quad /13/$$

czyli stosunek składników na powierzchni będzie odwrotnie proporcjonalny do stosunku ich gęstości prądów anodowych przy danym potencjale. A więc w obszarze potencjałów /b/ (Rys. 2.2) w warstwie pasywnej będzie przeważał chrom, powodując wyższą odporność stopu na korozję.

2.3. Korozja lokalna

Stopy metali stosowane jako biomateriały w środowisku organizmu ludzkiego są odporne na korozję ogólną. Głównym problemem jest jednak podatność tych stopów na niektóre typy korozji lokalnej.

Korozja międzykrystaliczna, groźna w przypadku stopów zawierających wydzielania na granicach ziarn, nie stanowi zasadniczego problemu w biomateriałach, dzięki prawidłowemu stosowaniu obróbki cieplnej, zapobiegającej segregacji składu w obrębie granic ziarn i hamującej wtórne wydzielania.

Korozji kontaktowej dość skutecznie zapobiega się eliminując z konstrukcji pary materiałów o różnych potencjałach elektrochemicznych. W przypadku konieczności zastosowania połączenia dwóch elementów metalowych, np. płytki i śruby, wykonuje się je z jednego wytopu i identycznie obrabia cieplnie.

Problemem w praktycznych zastosowaniach stopów metali jest ich podatność na korozję szczelinową i wżerową.

2.3.1. Korozja międzykrystaliczna

Na korozję międzykrystaliczną podatne są stopy żelaza, w szczególności: Fe-Cr, Fe-Cr-Ni, Fe-Mn-Cr-Ni, stopy niklu, np. Ni-Mo, Ni-Cr-Mo oraz niektóre stopy aluminium.

Skłonność do korozji międzykrystalicznej ma miejsce szczególnie wtedy, gdy w stopie występują niejednorodności elektrochemiczne struktury, a w szczególności gdy granice ziarn lub strefy przygraniczne charakteryzują się wyższym potencjałem elektrochemicznym niż wewnętrzny obszar ziaren. Zjawisko takie występuje w przypadku segregacji składu chemicznego ziarn podczas krystalizacji stopu lub, najczęściej, w wyniku wydzielania się nowych faz na granicach ziaren podczas obróbki cieplnej. Zgodnie z powszechnie przyjętą teorią [2,9] mechanizm przebiegu procesu korozji międzykrystalicznej stali austenitycznych jest ściśle związany ze zjawiskiem wydzielania się węglików chromu na granicach ziarn austenitu i ze zubożeniem przygranicznych stref ziaren w chrom. Stale po przesycaniu charakteryzują się jednorodną, ale niestabilną strukturą austeniczną. Podczas starzenia następuje wydzielanie węgla z austenitu z tworzeniem złożonych węglików, głównie typu $M_{23}C_6$, bogatych w chrom, na granicach ziaren. Ponieważ szybkość dyfuzji węgla w osnowy jest wyższa niż chromu, uzyskuje się ziarna o równomiernie obniżonej zawartości węgla i znacznie zubożone w chrom przy granicach, co sprzyja korozji międzykrystalicznej. Jeśli zawartość chromu w obszarze ziaren przekracza 12%, to proces korozji międzykrystalicznej zostaje zahamowany. Ponieważ korozję międzykrystaliczną obserwuje się również w przypadku występowania wydzielen na granicach ziarn nie zawierają-

cych chromu lub nie obniżających jego zawartości w strefach przyziarnowych poniżej 12%, opracowana została teoria, sformułowana po raz pierwszy przez Houdremonta [9], wyjaśniająca proces korozji międzykrystalicznej występowaniem naprężeń mechanicznych w wyniku wydzielania się faz na granicach ziaren.

Przyczyną korozji międzykrystalicznej może też być rozpuszczanie się w warunkach silnie utleniających lub przy wyższych potencjałach, wydzielenie faz o niskiej odporności, np. ferrytu δ , fazy ϵ , martenzytu oraz domieszek fosforu, siarki, krzemu i in. segregowanych na granicach ziaren [2]. Skłonność do korozji międzykrystalicznej zależy od składu chemicznego i struktury stopu oraz od parametrów środowiska - jego składu, temperatury itp.

Stale odporne na korozję oprócz Cr, Ni i C zawierać też mogą: Mo, Si, Ti, Nb, W, V, Al, Mn i in. Chrom zapewnia ogólną odporność na korozję, w tym odporność na korozję międzykrystaliczną przy zawartościach powyżej 12%. Nikiel obniża rozpuszczalność węgla w austenicie, a więc w pewnych warunkach może sprzyjać korozji międzykrystalicznej poprzez wiązanie się węgla z chromem. Zapobiega temu obecność tytanu lub niobu. Pierwiastki te wiążą węgiel w węgliki stabilizując strukturę i zapobiegają segregacji chromu. Do stabilizacji zapewniającej odporność na korozję międzykrystaliczną stali austenitycznych wymagana jest ponad 6-krotna zawartość Ti w stosunku do węgla lub ponad 11-krotna zawartość Nb w stosunku do C. Jeżeli w stali występuje podwyższona zawartość azotu, to zawartość Ti i Nb musi ulec podwyższeniu ze względu na łatwość tworzenia azotków. Korzystne działanie ze względu na odporność na korozję międzykrystaliczną wykazuje molibden, wchodzący w skład

złożonych węglików i w ten sposób obniżający zawartość w nich chromu.

Najistotniejszą rolę w odporności na korozję odgrywa węgiel. Najkorzystniejsza jest jego zawartość poniżej granicy rozpuszczalności w austenicie (poniżej 0,02%) ze względu na niebezpieczeństwo tworzenia węglików chromu.

W zastosowaniach praktycznych dla zapobieżenia korozji międzykrystalicznej stali austenitycznych stosuje się maksymalne obniżanie zawartości węgla, stabilizację tytanem lub niobem oraz unikanie obróbki cieplnej w zakresie temperatur tworzenia się węglików chromu. Ponadto korozja międzykrystaliczna przebiega intensywniej pod wpływem naprężeń rozciągających i cyklicznych, natomiast nie zależy od naprężeń ściskających.

Korozji międzykrystalicznej ulegają stale austenityczne w środowiskach kwaśnych oraz zawierających kationy niektórych pierwiastków np. Cu, Cr, Ce itp. Jest to związane ze zwiększeniem prędkości procesów katodowych na powierzchni pasywnej i wzrostem prędkości rozpuszczania anodowego granic ziarn.

2.3.2. Korozja szczelinowa

W endoprotetyce, stomatologii, osteosyntezie itp. stosuje się połączenia różnych materiałów. Jeżeli element metalowy styka się z tworzywem sztucznym, ceramiką, gipsem, innym elementem metalowym itp., to zawsze w połączeniu takim występują szczeliny, w zasadzie niemożliwe do wyeliminowania. Są one miejscami szczególnie sprzyjającymi inicjacji procesu korozyjnego.

Szczególnie podatne na korozję szczelinową są stopy w stanie pasywnym: stale odporne na korozję, stopy aluminium

i tytanu. Głównymi czynnikami powodującymi korozję w wąskich szczelinach są: obniżenie stężenia utleniaczy w stosunku do ich zawartości w objętości roztworu oraz utrudniony proces usuwania produktów korozji. Mechanizm korozji szczelinowej dla pasywnych metali i stopów można przedstawić według następującego mechanizmu. W wyniku utrudnionego dostępu utleniacza (np. tlenu) i jego zużywania w procesie korozji obniża się jego koncentracja w szczelinie z upływem czasu. Jeśli przy obniżaniu się koncentracji tlenu prąd katodowy jest wystarczający dla utrzymania stanu pasywnego stopu, to gęstość prądu korozji praktycznie nie ulega zmianie. Dalsze obniżanie stężenia tlenu powoduje, że metal przechodzi w stan aktywny i rośnie jego prędkość rozpuszczania. Pojawienie się w szczelinie produktów korozji i ich hydroliza powoduje stopniowe zakwaszenie roztworu. Utrudniony dostęp świeżego elektrolitu i przybywająca ilość produktów korozji dodatkowo wpływa na obniżenie pH roztworu w szczelinie. Ułatwia to proces rozpuszczania anodowego metalu i umożliwia zachodzenie procesu katodowego z depolaryzacją wodorową. Procesy te podwyższają gęstość prądu korozji. Ponadto proces korozji w szczelinie jest przyspieszany, jeśli po zmianie kierunku potencjału metal w szczelinie jest anodą w stosunku do reszty powierzchni. Jeśli metal w szczelinie znajduje się w stanie aktywnym a korozja zachodzi w obszarze depolaryzacji tlenowej, to obniżanie się zawartości tlenu w szczelinie prowadzi do obniżenia szybkości korozji. Podatność na korozję szczelinową stopów samopasywujących się silnie zależy od ich składu chemicznego. Stale o dużej zawartości chromu (ok. 17%), zawierające nikiel (1-10%) wykazują znaczną od-

porność na ten typ korozji. Ze zwiększeniem zawartości niklu odporność ich wzrasta. Również molibden skutecznie podwyższa odporność na korozję szczelinową. Na korozję szczelinową podatne są też stopy tytanu w gorących roztworach chlorku magnezu i amonu oraz w wodzie morskiej.

2.3.3. Korozja wżerowa

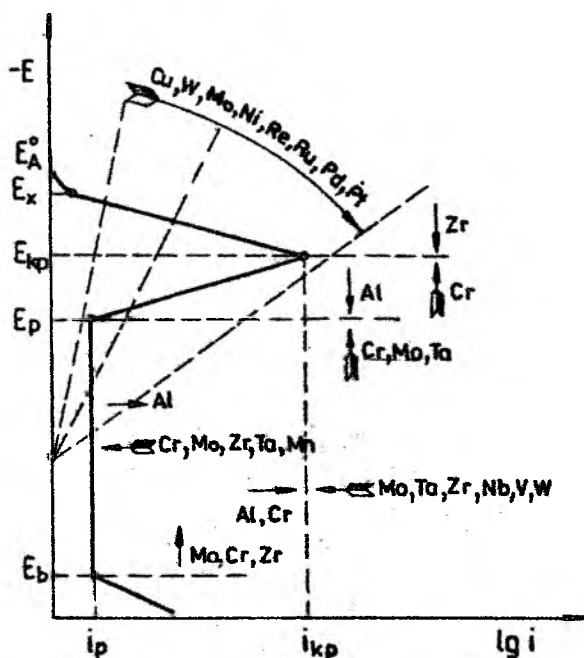
Korozja wżerowa jest jedną z najczęściej spotykanych postaci korozji lokalnej, zachodzącej głównie na metalach i stopach w stanie pasywnym w środowisku zawierającym jony chlorkowe.

W procesie korozji wżerowej można wyróżnić dwa etapy: zarodkowanie wżerów na powierzchni metalu oraz rozwój wżerów. Dotychczas, mimo dość obszernej literatury [2,4,5], brak jednolitej teorii tłumaczącej w sposób pełny mechanizm zarodkowania. Wszystkie teorie zgodne są co do tego, że pierwotnym stadium zarodkowania wżerów jest adsorpcja jonów Cl^- na powierzchni metalu. Jony atakują najsłabsze miejsca warstwy pasywnej, mogą to być uszkodzenia mechaniczne, wtrącenia niemetaliczne i inne. Następnie jony agresywne przechodzą przez warstwę. Uważa się, że następuje to na drodze migracji lub penetracji jonów, czyli mechanizmem elektrochemicznym lub mechanicznym (przenikanie elektrolitu przez pęknięcia mechaniczne). W oparciu o teorię stochastyczną [6,7] i dane eksperymentalne stwierdzono, że w warunkach potencjodynamicznych przerwanie warstwy pasywnej, prowadzące do utworzenia wżerów, wywołane jest mechanicznie, natomiast w warunkach potencjostatycznych przeważa mechanizm elektrochemiczny.

Na to, czy wżer rozwinie się, czy nastąpi repasywacja decydujący wpływ ma wartość potencjału przebicia. Jest to

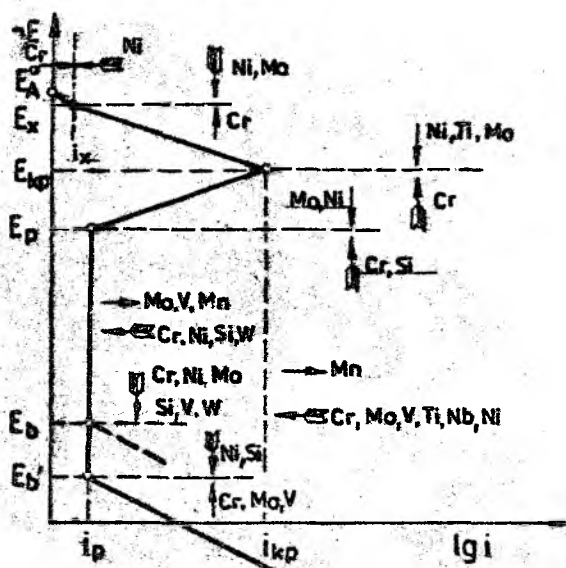
potencjał, powyżej którego szybkość repasywacji jest mniejsza niż rozpuszczania lub potencjał odpowiadający takiemu stężeniu jonów agresywnych, że niemożliwa staje się pasywacja wżerów [4]. Przy stałym potencjale o wartości przekraczającej potencjał przebicia, miarą rozwoju korozji wżerowej jest wzrost gęstości prądu oraz gęstość lub udział objętościowy wżerów. Odporność na korozję, określana zarówno wartością potencjału przebicia jak i udziałem wżerów, zależy od rodzaju i własności materiału korodującego oraz własności elektrochemicznych i chemicznych środowiska.

Wpływ składu chemicznego stopów wieloskładnikowych na odporność na korozję elektrochemiczną, w tym i na wżerową, jest zagadnieniem bardzo złożonym. Na rys. 2.3 i 2.4 przedstawiono schematycznie wpływ różnych pierwiastków na parametry krzywych polaryzacji anodowej tytanu i układu Fe-Cr.



Rys. 2.3.

Wpływ dodatków stopowych na położenie punktów charakterystycznych na krzywych polaryzacji anodowej tytanu w roztworach nieutlenionych kwasów (np. H_2SO_4 , HCl)
 ↓ -działanie korzystne,
 ↑ -działanie niekorzystne [2]



Rys. 2.4. Wpływ dodatków stopowych na położenie charakterystycznych punktów na krzywych polaryzacji anodowej układu Fe-Cr w roztworach typu H_2SO_4 bez jonów aktywujących Cl^- , Br^- ; oznaczenia jak na rys. 2.3. [2]

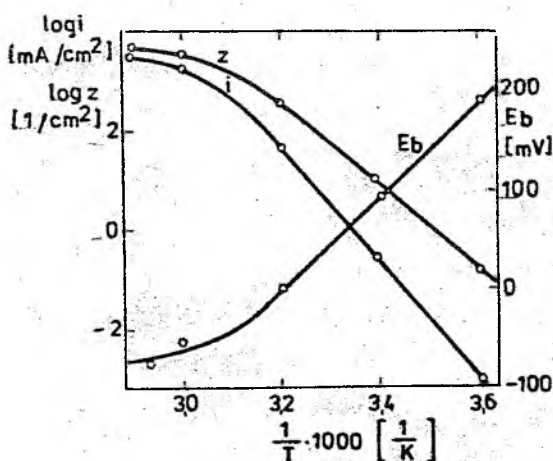
Łatwo zauważyć, że ten sam pierwiastek może w różny sposób wpływać na punkty krytyczne krzywych polaryzacji; na przykład molibden w stopach Fe-Cr. Dlatego dobór składu chemicznego materiału odpornego na korozję musi uwzględniać warunki pracy materiału, środowisko i wzajemne oddziaływania pierwiastków w układzie.

Podstawowymi parametrami środowiska, wpływającymi na stopień odporności na korozję wżerową są: stężenie jonów chlorkowych, stężenie jonów obcych i jonów wodorowych oraz temperatura środowiska i szybkość przepływu roztworu. Stwierdzono, że istnieje minimalne graniczne stężenie jonów Cl^- wywołujące korozję wżerową z tym, że wartość jego waha się w dość szerokich granicach zależnych od innych parametrów środowiskowych i materia-

żowych oraz maksymalne graniczne stężenie tych jonów, powyżej którego szybkość korozji ustala się bądź maleje. Ponadto stężenie jonów Cl^- ma wpływ na czas indukcji korozji wżerowej. Im wyższe stężenie Cl^- i im wyższy potencjał krytyczny zarodkowania wżerów, tym okres indukcji krótszy.

Gdy w roztworze zawierającym halogenki znajdują się aniony azotanów, azotynów lub siarczanów, to obniżają one podatność materiału na korozję wżerową. Natomiast jeśli chodzi o stężenie jonów H^+ , czyli pH roztworu, to w przypadku materiałów z grupy odpornych na korozję nie ma jednolitego poglądu co do jego znaczenia, ponieważ korozję wżerową obserwuje się w całym zakresie wartości pH.

Wzrost temperatury środowiska wpływa jednoznacznie ujemnie na odporność na ten typ korozji. Wraz z temperaturą wzrasta gęstość prądu korozji i udział powierzchniowy wżerów, a potencjał przebicia maleje (Rys. 2.5). Ruchliwość środowiska ma



Rys. 2.5. Wpływ temperatury na potencjał przebicia E_b , gęstość powierzchniową wżerów z i gęstość prądu i [8]

wpływ na stopień podatności na korozję wżerową. W środowisku nieruchomym i wolno płynącym podatność na ten typ korozji jest wyższa niż w roztworach szybko przepływających.

Rozwój korozji wżerowej związany jest z powstawaniem nowych wżerów i rozwojem już istniejących. Kształt i wielkość wżerów oraz ich udział objętościowy zmienia się zależnie od warunków korozji. Na stopach łatwo pasywujących się, tworzą się wżery przykryte błoną pasywną, na trudniej pasywujących się - wżery otwarte. Mogą one przybierać różne kształty od półkulistych do walcowych, zależnie od rodzaju materiału, środowiska i warunków polaryzacji. Wewnątrz wżeru następuje wzrost stężenia jonów Cl^- i znaczne obniżenie pH. Na dnie wżeru tworzy się warstwa produktów korozji. Wymiana elektrolitu między wżerem i otoczeniem zachodzi przez otworki i pory warstwy pasywnej. Skład tej warstwy, jej grubość i porowatość wpływają na ilość i wielkość wżerów oraz na szybkość ich rozwoju.

2.4. Korozja naprężeniowa i zmęczeniowa

Wiele materiałów i konstrukcji ulega uszkodzeniu korozyjno-mechanicznemu pod wpływem agresywnego środowiska i czynników mechanicznych. Do tego typu uszkodzeń należą: korozja naprężeniowa ogólna, pękanie korozyjne, korozja zmęczeniowa, kawitacja i erozja.

Ponieważ w praktycznych zastosowaniach biomateriały narażone są głównie na pękanie korozyjne pod wpływem naprężeń statycznych i dynamicznych, tylko te dwa typy korozji: naprężeniowa i zmęczeniowa zostaną tu omówione.

2.4.1. Korozja naprężeniowa

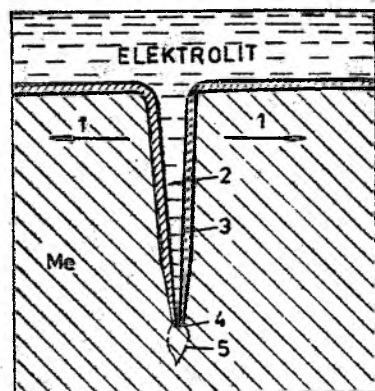
Zmęczenie korozyjne i pękanie naprężeniowe wywołane są głównie naprężeniami pierwszego rodzaju, tzn. naprężeniami w makroskali, występującymi w całej objętości i współmiernymi z wielkością elementu. Jeśli naprężenia zginające, rozciągające lub ściskające przyłożone zewnętrznie lub wewnętrznie leżą w zakresie sprężystym metalu lub związane są z deformacją sieci, to wpływają na obniżenie odporności materiału na korozję w wyniku dwóch procesów: obniżenia stabilności termodynamicznej metalu na skutek dostarczenia energii (wpływ tego procesu jest bardzo mały) oraz naruszenia ciągłości warstwy pasywnej, powodującego obniżenie własności ochronnych tej warstwy. Takie naprężenia najczęściej sprzyjają korozji ogólnej, ale nie prowadzą do powstawania zlokalizowanych pęknięć materiału.

Pękanie korozyjne pod wpływem naprężenia może zachodzić tylko przy równoczesnym oddziaływaniu środowiska korozyjnego i naprężeń rozciągających. Mikronaprężenia wewnętrzne i niejednorodność strukturalna materiału zakłócają w różnym stopniu przebieg pęknięcia. Pęknięcia korozyjne rozwijają się zarówno po granicach ziarn (w przypadku niższych naprężeń) jak i transkrystalicznie. Przełomy nawet w materiałach plastycznych mają charakter kruchego pęknięcia.

Mechanizm pęknięcia korozyjnego, ze względu na dużą ilość czynników, mimo wielu prac badawczych i teoretycznych rozważań nie jest ostatecznie wyjaśniony [2,3,4]. Najbardziej ogólną i popartą największą ilością badań doświadczalnych wydaje się teoria elektrochemiczna. Według niej podstawowym czynnikiem rozwoju pęknięcia jest przyspieszone anodowe rozpuszczanie ma-

teriału w szczelinie pęknięcia. Zarodkowanie pęknięcia następuje w środowisku sprzyjającym korozji lokalnej. Przyłożone naprężenie może uszkodzić lokalnie warstwę pasywną, dając początek pęknięciu. Rozwój pęknięcia (Rys. 2.6) można rozpatrywać

Rys. 2.6. Schemat pęknięcia korozyjnego: 1-kierunek naprężeń rozciągających, 2-szczelina zawierająca elektrolit i produkty korozji, 3-warstwa pasywna (katoda), 4-przemieszczający się wierzchołek pęknięcia (anoda), 5-strefa maksymalnych naprężeń [2]



jako proces elektrochemiczny przyspieszany przyłożonym naprężeniem tzn. jako pracę pary: słabo spolaryzowana anoda będąca depasywowanym wierzchołkiem pęknięcia i katoda będąca powierzchnią boczną szczeliny. Ponieważ wierzchołek pęknięcia znajduje się w stanie aktywnym i koncentrują się w nim naprężenia, atomy metalu mają w tym miejscu maksymalną energię i łatwo przechodzą do roztworu. W szybkości rozwoju pęknięcia korozyjnego odgrywają też rolę czynniki strukturalne - mikroniejednorodności, rodzaj i liczba dyslokacji, mikroodkształcenia oraz dyfuzja wodoru i adsorpcja anionów roztworu. W końcowym etapie niszczenia korozyjnego następuje pęknięcie lawinowe prowadzące do przełomu.

Skłonność do korozji naprężeniowej wykazują m.in. austenityczne stale odporne na korozję oraz stopy tytanu. Badania wrażliwości stopów kobaltu na ten typ korozji są nieliczne.

2.4.2. Zmęczenie korozyjne

Zmęczenie korozyjne materiału to proces uszkodzenia w wyniku powstawania pęknięć między- i transkrystalicznych pod wpływem środowiska korozyjnego i cyklicznych obciążeń, najczęściej nie przekraczających granicy plastyczności materiału.

Środowisko korozyjne przyspiesza zmęczenie materiału przy takiej samej intensywności naprężeń cyklicznych w porównaniu z badaniami w powietrzu czy suchej atmosferze gazowej; np. dla stopów aluminium granica zmęczenia w wodzie obniża się o ok. 30-50% a w 3% NaCl aż 4-5 krotnie. Poza tym nie ma ścisłej zależności między odpornością na korozję, zmęczeniem korozyjnym i podatnością na pękanie, np. stal chromowo-niklowa o wysokiej odporności na korozję w 3% NaCl ma taką samą granicę zmęczenia korozyjnego jak konstrukcyjna stal 45. Schemat pękania korozyjnego podano na rys. 2.6.

W procesie zmęczenia korozyjnego metalu czy stopu najpierw na poszczególnych częściach jego powierzchni zachodzą sprężyste odkształcenia sieci krystalicznej na skutek wzrostu gęstości dyslokacji. Następnie pojawiają się submikroskopowe pęknięcia w tych częściach metalu, które w procesie poślizgu osiągną krytyczną gęstość dyslokacji. Mikropełnięcia przy dalszym cyklicznym obciążeniu przechodzą w makropełnięcia, z których najintensywniej rozwijające się doprowadza do kruchego pęknięcia materiału na całym przekroju.

Korozji zmęczeniowej w pewnym stopniu zapobiega obróbka powierzchniowa wprowadzająca w materiale naprężenia własne ściskające lub zmiany strukturalne (np. azotowanie).

LITERATURA DO ROZDZIAŁU 2

1. Guy A. G., Wprowadzenie do nauki o materiałach, PWN, Warszawa 1977
2. Tomaszow N. D., Czernowa G. P., Teoriya korozji i korozjonnostojkije konstrukcionnyje splawy, Izd. "Metallurgija", Moskwa 1986
3. West J. M., Basic corrosion and oxidation, Ellis Horwood Publ. II ed., London 1986
4. Wodorowe i korozyjne niszczenie metali, pr. zbiorowa, PWN, Warszawa 1979, wyd. I
5. Pourbaix M., Wykłady z korozji elektrochemicznej, PWN, Warszawa 1978, wyd. I
6. Sato N., Stochastic process of chloride pit generation in passive stainless steel, J. Electrochem. Soc. vol. 123, No. 8, 1976, pp. 1197-1199
7. Shibata T., Takeyama T., Stochastic theory of pitting corrosion, Corrosion, vol. 33, No. 7, 1977, pp. 243-251
8. Tousek J., Temperature dependence of pitting corrosion in Cr-Ni stainless steels, Werkstoffe u. Korr., vol. 28, No. 9, 1977, pp. 619-622
9. Colombier L., Hochmann J., Stale odporne na korozję i stale żaroodporne, Wyd. Śląsk, Katowice 1964

3. BIOMATERIAŁY STOSOWANE W ORTOPEDII

Ortopedia wykorzystuje biomateriały jako implantaty krótkookresowe do zespalandia zewnętrznego i wewnętrznego kości przy skomplikowanych złamaniach oraz jako implantaty średnio- i długookresowe, do zszywania i rekonstrukcji ścięgien, uzupełniania ubytków kostnych oraz endoprotezy stawowej. Implantaty krótkookresowe wykonywane są ze stali austenitycznej, rzadziej z odlewniczego stopu kobaltu typu Vitallium. Do rekonstrukcji ścięgien stosuje się włókna syntetyczne oraz coraz częściej, włókna węglowe. Ubytki kostne uzupełnia się najczęściej bioceramiką alundową. Endoprotezy stawowe wymagają połączenia kilku materiałów o różnych właściwościach - stopów metali na części przenoszące obciążenia, ceramiki lub polietylenu na części pracujące na ścieranie. Prowadzone są też próby stosowania na niektóre elementy protez materiałów węglowych. Ostateczny wybór biomateriałów zależy od szczegółowych wymagań odnośnie właściwości i konstrukcji danego implantatu.

3.1. Stopy metali

Metale i ich stopy stosowane były w chirurgii już w starożytności. Pierwsze próby dotyczyły metali szlachetnych, złota i platyny. Płytkami z tych metali uzupełniano ubytki w kościach czaszki. Jednakże metale szlachetne nie posiadają odpowiednich właściwości wytrzymałościowych, co praktycznie uniemożliwia ich stosowanie w ortopedii. Stosowanie innych metali, np. miedzi, cynku czy aluminium powodowało zatrucia organizmu produktami reakcji z płynami ustrojowymi. Istotny postęp w dziedzinie stosowania metali nastąpił w latach trzydziestych

XX wieku, gdy zaczęto wytwarzać stale austenityczne o wysokiej odporności na korozję oraz opracowano stop kobaltu początkowo stosowany w stomatologii. Druga połowa XX wieku to postęp w metalurgii, wytwarzanie stopów na osnowie kobaltu nowoczesnymi metodami metalurgii próżniowej, metalurgii proszków, obróbką cieplno-mechaniczną, modyfikowanie powierzchni stopów przez tworzenie warstw dyfuzyjnych, platerowanie i implantowanie jonowe oraz wprowadzenie tytanu i jego stopu do medycyny.

Zaletą stopów metali jest możliwość kształtowania właściwości mechanicznych i fizycznych elementów przez dobór technologii wytwarzania i obróbki cieplnej. Uzyskać można pożądaną wytrzymałość, ciągliwość, ścieralność, twardość itp. Do wad należy: większa gęstość materiału a więc i większa masa endoprotezy w stosunku do usuniętego fragmentu kostnego, większy moduł sprężystości niż dla kości a więc niebezpieczeństwo obłuwiania się elementu na skutek niszczenia tkanki kostnej otaczającej implantat, a także możliwość zachodzenia procesów korozyjnych pod wpływem otaczającej tkanki i płynów ustrojowych, a więc groźba uwalniania jonów metali szkodliwych dla organizmu ludzkiego. Stopy metali są w różnych krajach świata szeroko stosowane w osteosyntezie i endoprotetyce stawowej i dotąd nie skonstruowano materiału mogącego je w pełni zastąpić.

3.1.1. Stopy żelaza

W grupie stopów żelaza wysokie wymagania stawiane materiałom do osteosyntezy i implantacji spełniają jedynie stale austenityczne - zwane też kwasoodpornymi i to tylko w ograniczonym zakresie.

Stale austenityczne to takie, w których dodatek chromu i niklu w odpowiednich proporcjach pozwala na uzyskanie stabilnej struktury austenitu. Stale te charakteryzują się wysoką odpornością na działanie większości kwasów, zasad i soli w środowisku ciekłym oraz wielu czynników chemicznych w podwyższonych temperaturach, przede wszystkim gazów utleniających.

W ortopedii stosuje się stal chromowo-niklowo-molibdową niskowęglową, o wysokiej czystości metalurgicznej. Gatunki tej stali w różnych krajach różnią się nieco składem ale wszystkie mieszczą się w granicach normy ISO, opracowanej w oparciu o amerykańską normę AISI na stal 316L. Skład chemiczny tej stali oraz kilku jej odpowiedników z innych krajów, w tym stali polskiej, zestawiono w tablicy 3.1.

P r o c e s s t a l o w n i c z y

Stal przeznaczona na implantaty musi charakteryzować się bardzo wysoką czystością. Istotna jest jak najniższa zawartość szkodliwych domieszek, głównie: tlenu, fosforu, siarki, arsenu i wodoru, jak najmniejsza wielkość i udział objętościowy wtrąceń niemetalicznych oraz niewielka segregacja składu chemicznego i rozmieszczenia wtrąceń niemetalicznych.

Konwencjonalne metody wytapiania stali nie zapewniają wymaganej dla stopów do implantacji czystości. Dlatego niezbędne jest stosowanie specjalnych metod wytapiania i przetapiania obejmujących metalurgię kadziową oraz przetapianie próżniowe lub elektrożuźlowe. Wsad roztopia się w otwartym piecu łukowym, następnie kąpiel świeży się wstępnie tlenem, koryguje skład chemiczny i ustala temperaturę do dalszego procesu próżniowego odgazowywania np. metodą VOD. W metodzie tej prowadzi się świeżenie próżniowe tlenem doprowadzając do dość

szybkiego odwęglenia kąpieli metalowej i wzrostu temperatury umożliwiającego dalszą rafinację. W pierwszym etapie świeżenia kąpieli odwęglą się do 0,05–0,10%, dalsze odweglanie i odtlenianie prowadzi się w próżni poniżej 1 Tr. Uzyskuje się znaczne odweglenie, odtlenienie, usunięcie 25–45% azotu, duże oczyszczenie z większych wtrąceń niemetalicznych. Następnie przeprowadza się rafinację obejmującą odtlenianie odtleniaczami oraz przedmuchiwanie argonem w próżni. Wstępne odtlenianie Al lub CaSi powoduje obniżenie zawartości tlenu do 40–50 ppm. Odtlenianie właściwe przeprowadza się dodając odtleniacze kompleksowe (FeCaSiAl , FeSi) zawierające CaO i CaF_2 . Uzyskuje się znaczne oczyszczenie stali z wtrąceń niemetalicznych oraz obniżenie zawartości siarki. Po obróbce próżniowej (przedmuchiowaniu argonem przy ciśnieniu poniżej 1 Tr) stal odlewa się do wlewnic przy ciśnieniu atmosferycznym. Po oczyszczeniu powierzchni wlewki przetapia się próżniowo lub dla uzyskania jeszcze wyższej czystości, walcuje się na pręty i przetapia elektrozuzłowo. Stosuje się krystalizator stały i żużel zawierający CaO , Al_2O_3 i CaF_2 . Tak otrzymana stal charakteryzuje się bardzo niską zawartością drobnych wtrąceń niemetalicznych.

W krajowym przemyśle stale na implantaty wytapia się najczęściej w otwartych piecach łukowych o pojemności 20 Mg współpracujących z urządzeniami do obróbki pozapiecowej, a potem przetapia się metodą elektrozuzłową. Następnie walcuje się na gorąco wlewki na kęsy, a dalej kęsy na walcówkę i bednarke. Z walcówki przez przeciąganie na zimno wykonuje się drut przeznaczony do wyrobu śrub i gwoździ chirurgicznych. Walcówka jest przetwarzana także na zimno na pręty o przekroju prostokątnym i lu-

kowatym przez zabiegi ciągnięcia i walcowania. Z tych prętów wyrabia się płytki do implantacji. Z bednarki wykonuje się taśmę zimno walcowaną. W czasie przerobu stal poddawana jest kilkakrotnie przesycaniu i trawieniu. Stosowane są też zabiegi szlifowania powierzchni celem usunięcia warstwy przypowierzchniowej. Trzeba mieć na uwadze, że podczas przetapiania elektrożuźłowego mogą wystąpić zmiany w składzie chemicznym stali, które można regulować przez odpowiedni dobór parametrów przetapiania. W procesie wytapiania w próżniowym piecu łukowym obok korzystnego zmniejszenia zawartości tlenu i siarki, występuje niekorzystne obniżenie zawartości manganu i azotu, co zmniejsza stabilność austenitu. Podczas przetapiania elektrożuźłowego obok zmniejszenia tlenu i siarki występuje duża skłonność do obniżenia zawartości krzemu, co wymaga odpowiedniego korygowania.

S t r u k t u r a

Stale na implantaty muszą posiadać jednorodną strukturę austenityczną (Rys. 3.1). Ponieważ obniżona zawartość węgla



Rys. 3.1.

Struktura stali typu 316L; traw. wodą królewską

oraz molibden dodany w celu podwyższenia odporności na korozję wżerową mają wpływ ferrytotwórczy, dla zachowania struktury austenitycznej niezbędne jest podwyższenie zawartości niklu znacznie ponad 8% oraz dodatek manganu (do 2%). Mimo tego w stanie odlewanych może powstać w nich ferryt. W stanie przerabianym plastycznie na taśmy, druty i pręty niedopuszczalna jest obecność ferrytu δ . Rzeczywista wielkość ziarna nie powinna przekraczać wzorca 4 wg PN lub ISO. Zawartość wtrąceń niemetalicznych - tlenków, krzemianów i siarczków nie powinna przekraczać wzorca 1.5 wg odpowiednich norm dla wtrąceń cienkich i wzorca 1 dla wtrąceń grubszych. Dla stali wytwarzanych w kraju norma nie przewiduje podziału na wtrącenia cienkie i grube. Dla wszystkich typów wtrąceń obowiązuje max. wzorzec 1.5 z wyjątkiem tlenków typu TP, których zawartość nie powinna przekraczać wzorca 1 (wg BN-86/0655-05).

Implantaty winny być całkowicie niemagnetyczne, co wymaga uzyskania określonych proporcji składników ferrytotwórczych do austenitotwórczych. Struktura stali zawierająca obok austenitu ferryt posiada własności magnetyczne i może wywoływać zjawisko magnetropizmu składników krwi stykających się z implantatem, co może wywołać proces powstawania skrzepów. Pełna niemagnetyczność jest przeciwstawna dużej odporności korozyjnej, co uzyskuje się przez wprowadzenie pierwiastków ferrytotwórczych takich jak chrom i molibden. Podwyższenie odporności na korozję uzyskuje się w końcowej fazie przez polerowanie elektrolityczne. Stąd też niepożądane są składniki w stali, których obecność wywołuje powstanie skupisk wydzieleni utrudniających uzyskanie dużej gładkości powierzchni implantatów.

Obróbka cieplna stali austenitycznych obejmuje wyżarzanie zupełne (z chłodzeniem w spokojnym powietrzu) lub przesycanie (z chłodzeniem w wodzie lub w oleju) po wygrzaniu w zakresie temperatur 1223-1423 K. Dla stali o podwyższonych własnościach wytrzymałościowych np. stali o składzie D wg BS zaleca się obróbkę cieplną w węższym zakresie temperatur 1323-1423 K. Po wyżarzaniu lub przesycaniu stale są miękkie i ciągliwe o strukturze jednofazowej. W stalach o składzie A (Tabl. 3.1) w zakresie temperatur 723-1123 K mogą wydzielać się węgliki wtórne typu $M_{23}C_6$ na granicach ziarn, zwiększające podatność na korozję międzykrystaliczną. Dlatego zalecane jest szybkie chłodzenie z temperatury wyżarzania w celu uniknięcia szkodliwych wydzieli.

W ł a s n o ś c i m e c h a n i c z n e

Stale austenityczne w stanie przesyconym charakteryzują się niską twardością i dobrą ciągliwością (Tabl. 3.2).

Tabl. 3.2. Własności mechaniczne stali do implantacji w stanie wyżarzonym

Gatunek stali	R_m min [MPa]	R_{02} min [MPa]	A_5 min [%]
316 LVM (AISI)	480	170	40
ISO - A	515	205	40
ISO - B	480	170	40
BS - A i B	465	170	40
BS - C	550	270	35
BS - D	740	430	35
00H18N14M3A (EN)	490 - 690	190	40
00H18AN15M3A (EN)	590 - 800	300	40

Wydłużenie w tym stanie wynosi minimum 40%, natomiast granica wytrzymałości zawiera się w przedziale ok. 450-800 MPa. Twardość w zależności od składu osiąga wartości od max. 150 HB do max. 250 HB. Podwyższenie właściwości wytrzymałościowych osiąga się w tych stalach przez zgniot. Najczęściej stosowanym sposobem umocnienia jest walcowanie na zimno. Stopień umocnienia i skład chemiczny stali decydują o uzyskanych właściwościach. Jako przykład możliwości kształtowania własności mechanicznych zestawiono w Tabl. 3.3 parametry dla stali 00H18N14M3A w stanie półtwardym, twardym i bardzo twardym. Ze względu na

Tabl. 3.3. Własności mechaniczne dla stali 00H18N14M3A wg BN-86/0655-05

Stan dostawy	R_m [MPa]	$R_{0,2}$ min [MPa]	A_5 min [%]
Przesycony (P)	490 - 690	190	40
Półtwardy (PZ)	min. 610	300	35
Twardy (Z)	850 - 1100	690	12
Bardzo twardy (BZ)	min. 1350	-	-

zastosowanie tego typu stali na płytki do zespawania kości narażone na cykliczne obciążenia i przenoszenie zmiennych obciążeń, istotna jest ich wytrzymałość zmęczeniowa. Własność ta silnie zależy od warunków próby, przyjętej metody, kształtu i sposobu przygotowania próbek itp. Dlatego trwałość zmęczeniową należy określać w warunkach zbliżonych do warunków pracy elementów, a porównywanie wyników badań uzyskanych przez różnych autorów jest ryzykowne. Jones i wsp. [1] przeprowadzali badania stali 316L walcowanej na próbkach walcowych z przewężeniem, stosując obciążenie symetryczne ($R = 0$), charaktery-

tykę prostokątną cyklu obciążenia i częstotliwość $f = 1$ Hz. Ponieważ implantaty chirurgiczne narażone są na cykliczne obciążenia o częstotliwości 0,1–10 Hz, więc przyjęte $f = 1$ Hz lepiej symuluje warunki pracy niż stosowana w mechanice częstotliwość 50 Hz. Jako wynik uzyskali oni dla 10^6 cykli granicę zmęczenia $Z_{rj} = 600$ MPa. Znacznie wyższe własności wytrzymałościowe i plastyczne oraz zmęczeniowe posiadają stale typu TRIP (Transformation Induced Plasticity), badane pod kątem implantacji w USA [2]. Należą one również do stali austenitycznych chromowo-niklowo-molibdenowych. Zawierają około 12–13% Cr, około 8% Ni i 3–5% Mo, przy zawartości węgla średnio 0,25%. Posiadają zespół wysokich własności wytrzymałościowych i plastycznych, znacznie przewyższając pod tym względem inne stosowane materiały (Tabl. 3.4). Te wysokie własności osiąga się w Tabl. 3.4. Własności mechaniczne wybranych stali typu TRIP i stali 316L

Materiał i stan	R_m [MPa]	A_5 [%]	Z [%]
3Mo TRIP - 0% cw ⁺	1670	52	49
3Mo TRIP - 23% cw	1850	32	40
3Mo TRIP - 35% cw	2000	36	38
5Mo TRIP - 0% cw	1400	49	66
5Mo TRIP - 15% cw	1700	42	43
5Mo TRIP - 30% cw	1870	32	48
316L - cw/pręt/	1170	14	61
316L - przesycona	600	62	82

+ % cw - % zgniotu przy walcowaniu na zimno, określony obniżeniem grubości, przed walcowaniem na zimno stal przesycona i walcowana na ciepło (723–773 K) dla uzyskania zgniotu ok. 80%

nich w wyniku przemiany austenitu w martenzyt podczas odkształcania na zimno. Wytrzymałość zmęczeniowa tych stali również

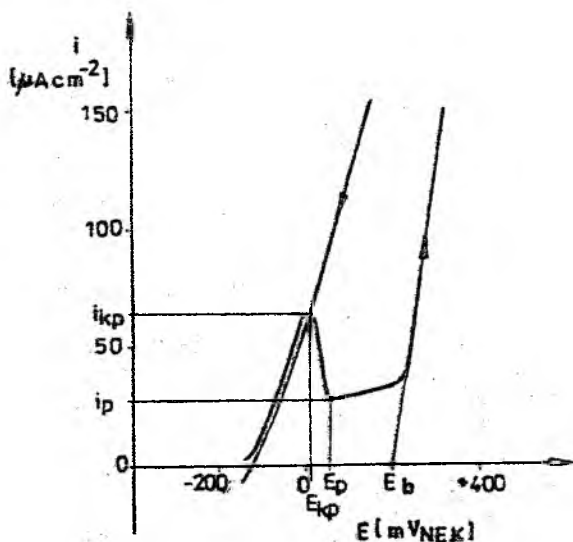
przewyższa stale typu 316L. Granica zmęczenia wynosi dla 10^6 cykli około 1100 MPa. Pomimo tak wysokich własności mechanicznych stale te nie znalazły szerokiego zastosowania w medycynie, gdyż nie tylko te własności wytrzymałościowe decydują o ich przydatności jako biomateriału.

O d p o r n o ś ć n a k o r o z j ę

Stale austenityczne są odporne na działanie wielu związków chemicznych w roztworach wodnych. W środowisku organizmu żywego narażone są przede wszystkim na działanie chlorków i kwasów organicznych. Ponieważ stosowane są w stanie pasywnym, nie ulegają korozji ogólnej. Przy prawidłowo dobranych połączeniach z innymi materiałami, np. tworzywem sztucznym czy węglowym, nie tworzą ogniw galwanicznych. W połączeniach metal-metal, np. płytka-śruba oba elementy muszą pochodzić z jednego wytopu aby różnica składu chemicznego nie spowodowała korozji galwanicznej. Stale austenityczne wykazują skłonność do korozji międzykrystalicznej ze względu na występowanie wtórnych wydzieleni węglików typu $M_{23}C_6$ na granicach ziarn. Węgliki te tworzą się w zakresie temperatur 723-1123 K, zabierając obszar w pobliżu granic ziarn w chrom z powodu jego małej prędkości dyfuzji i dużej zawartości w węglu. Aby uniknąć uwrażliwienia na korozję międzykrystaliczną stosuje się przesycanie z temp. powyżej 1273 K, obniżanie zawartości węgla lub stabilizowanie tytanem bądź niobem. W stalach austenitycznych dla medycyny niedopuszczalne jest występowanie wtórnych wydzieleni, struktura musi być jednofazowa, bez skłonności do korozji międzykrystalicznej. Osiąga się ją przez obniżenie zawartości węgla poniżej 0,03% i przesycanie po kuciu. Dla sta-

li typu A (Tabl. 3.1) zawierających do 0,08% C dla podwyższenia własności mechanicznych, strukturę bez wydzieleni wtórnych uzyskuje się przez prawidłową obróbkę cieplną. Niektóre gatunki stali np. angielska typu D i szwajcarskie zawierają stabilizujący dodatek niobu lub niobu z tytanem (Tabl. 3.1).

Omawiane stale podatne są przede wszystkim na dwa typy korozji: wżerową i naprężeniową. Korozja wżerowa ma charakter elektrochemiczny. Głównym czynnikiem powodującym powstawanie i rozwój wżerów w środowisku organizmu są jony Cl^- . W roztworze fizjologicznym stale austenityczne mają wąski obszar pasywny i wysoką gęstość prądu krytycznego pasywacji i_{kp} oraz silnie rozbudowany obszar aktywny (Rys. 3.2).



Rys. 3.2. Krzywa polaryzacji anodowej stali 316L; roztwór Ringera, $T=310\text{ K}$, E_{kp} - potencjał krytyczny pasywacji, E_p - potencjał pasywacji, E_b - potencjał przebicia, i_{kp} - gęstość prądu krytycznego pasywacji, i_p - gęstość prądu pasywacji

Przy obniżaniu potencjału od wartości powyżej potencjału przebicia, stale nie repasywują się. Świadczy to o skłonności do

korozji szczelinowej i wżerowej w kwaśnym środowisku aktywnym. Odporność stali na korozję szczelinową jest o rząd wielkości mniejsza niż stopów na osnowie kobaltu. Skłonność do tego typu korozji jest szczególnie widoczna w roztworze chlorku żelazowego. Korozję przyspiesza odpowietrzenie roztworu [3,4].

Stale austenityczne, w tym typu 316L, są skłonne do korozji naprężeniowej. W standardowym teście we wrzącym roztworze $MgCl_2$ próbki pękają już po kilku godzinach przy naprężeniu 20%. W badaniach metodą powolnego rozciągania w roztworze fizjologicznym dla stali typu 316L i TRIP stwierdzono natomiast brak skłonności do korozji naprężeniowej. Przy najmniejszych szybkościach rozciągania zaobserwowano na niektórych próbkach dwukrotnie mniejsze wydłużenie do zerwania, ale zmiany innych parametrów nie stwierdzono [2].

Badane stale w stanie po zgnioście na zimno są wrażliwe na działanie środowiska (płynu fizjologicznego) przyspieszającego zmęczenie. Stopień zmniejszenia trwałości zależy od potencjału elektrochemicznego w próbach z regulowanym potencjałem. Dla stali 316L zaobserwowano maksymalną trwałość zmęczeniową w obszarze pasywnym. Dla stali typu TRIP takiej zależności nie stwierdzono. Wydaje się, że rzeczywiste warunki pracy przy zmiennym obciążeniu lepiej symulują badania zmęczeniowe w warunkach korozji swobodnej. Istotne są również inne czynniki, wynikające z konstrukcji i funkcji implantatu. W przypadku połączenia "płytko-śruba" korozji sprzyjają: szczelina między śrubą a płytką, karby w postaci otworów w płytce, naprężenia przede wszystkim zginające, możliwość tarcia itp. Ponadto w trakcie

zabiegu operacyjnego istnieje zagrożenie uszkodzenia powierzchni oraz wprowadzenia naprężeń wewnętrznych w płytce w czasie doginania na wymagany kształt. Wszystkie te czynniki w warunkach "in vivo" obniżają odporność na korozję implantatu, prowadząc niekiedy do pękania lub obłuzowywania się elementów oraz do stanów zapalnych organizmu.

Stale charakteryzują się najniższą odpornością na korozję ze wszystkich biomateriałów metalowych. Prowadzone były więc próby nad zwiększeniem ich odporności poprzez zmiany warstwy wierzchniej. Najprostszym sposobem jest wytworzenie tlenkowej warstwy ochronnej przez pasywację chemiczną. Wprawdzie stale austenityczne należą do grupy materiałów samopasywujących się, tym niemniej dodatkowe spasywowanie chemiczne poszerza obszar pasywny, przesuwając potencjał przebicia w kierunku "szlachetniejszym". Niestety pasywacja taka nie zmienia zdolności do repasywacji stopu. W miejscach uszkodzeń warstwy i zainicjowanych wżerów proces korozji będzie rozwijał się tak, jak na materiale bez dodatkowej pasywacji.

Skuteczniejsze ze względu na odporność na korozję są procesy prowadzące do zmiany składu chemicznego warstwy wierzchniej. Wysoką odpornością na korozję lokalną charakteryzuje się chrom i tytan. W implantacji wyklucza się technikę nanoszenia powłok galwanicznie, ze względu na możliwość złuszczenia się takiej warstwy. Dlatego prowadzone są próby zastosowania platerowania jonowego w celu uzyskania warstwy dyfuzyjnie związanej z podłożem. Próby platerowania jonowego tytanem i azotkiem tytanu prowadzone są między innymi w Polsce [5]. Tytan i jego związek wybrany został ze względu na jego wysoką odpor-

ność na korozję oraz dobrą biogodność z tkanką. Stwierdzono, że tytan i azotek tytanu tworzą na stali szczelne pokrycie o bardzo dobrej odporności korozyjnej w płynie fizjologicznym. W przypadku mechanicznego uszkodzenia powłoki na powierzchni platerowanego implantatu może wystąpić korozja galwaniczna. Odsłonięta powierzchnia stali pokrytej tytanem podlega wtedy ochronie katodowej, natomiast w przypadku uszkodzenia powłoki TiN należy liczyć się z aktywowaną anodowo korozją stali w miejscu uszkodzenia. Prowadzone też były badania nad wpływem naborowywania, azotowania i nakrzemowywania stali na własności mechaniczne i korozyjne, ale żadna z tych metod nie dała zasadniczego polepszenia własności korozyjnych i bioprzyswajalności.

Z a s t o s o w a n i e

Ze względu na niezbyt wysoką trwałość stali austenitycznych chromowo-niklowo-molibdenowych w środowisku organizmu ludzkiego stosowane są one obecnie głównie na implantaty krótkookresowe. Wykonuje się z nich płytki, śruby, gwoździe i groty do zespolień wewnętrznych i zewnętrznych kości. Przy stosowaniu dwóch elementów np. płytki i śrub wymaga się, aby pochodziły z jednego wytopu dla uniknięcia korozji galwanicznej wynikającej z różnicy składu chemicznego.

Ze stali wykonuje się również częściowe endoprotezy stawu biodrowego (np. typu Austin-Moore'a) o przewidywanym niezbyt długim okresie implantacji. Zabiegi implantacji takich protez wykonuje się głównie w przypadku zmian zwyrodnieniowych główki kości udowej lub pęknięcia szyjki u pacjentów w zaawansowanym wieku. Długoletnie obserwacje pacjentów z implantatami

stalowymi wykazały bowiem korozyjne pękanie implantatów oraz zmiany w tkankach wywołane produktami korozji, głównie jonami chromu i niklu.

3.1.2. Stopy kobaltu

Stopy kobaltu stosowane są w medycynie od ponad 50 lat. Pierwsze ich zastosowanie miało miejsce w stomatologii. Następnie, wraz z rozwojem przemysłu zbrojeniowego i lotnictwa nastąpił rozwój pod kątem zastosowań na części silników odrzutowych, turbinowych i turbiny gazowe. Modyfikacje składu klasycznego stopu Vitallium doprowadziły do opracowania całej grupy stopów odlewniczych oraz przerabianych plastycznie. Obecnie przemysł maszynowy i lotniczy zrezygnował w znacznym stopniu ze stosowania stopów kobaltu na rzecz stopów niklu utwardzanych wydzieleniową, ale medycyna nadal wykorzystuje je, głównie ze względu na wysoką odporność na korozję w ludzkim organizmie.

Stosowane są dwie grupy stopów kobaltu: stopy odlewnicze oraz stopy do przeróbki plastycznej. Trzecia grupa, stopy wytwarzane metodą metalurgii proszków oraz poddawane obróbce cieplno-mechanicznej, jest stosowana w wąskim zakresie ze względu na wysokie koszty wytwarzania i trudności technologiczne.

3.1.2.1. Odlewnicze stopy kobaltu

Klasycznym i najpowszechniej stosowanym stopem kobaltu jest odlewniczy stop Co-Cr-Mo-C typu Vitallium (Tabl. 3.5). Nazwa Vitallium używana początkowo jako handlowa nazwa stopów produkowanych przez koncern Austenal Company z USA, obecnie

Tabl. 3.5. Skład chemiczny odlewniczych stopów kobaltu według wybranych norm

Norma i nazwa handlowa stopu	P i e r w i a s t e k % wag.							
	Cr	Mo	Ni max	Fe max	C max	Mn max	Si max	Co
ISO 5832/IV-78	26,5-30,0	4,0-7,0	2,5	1,0	0,35	1,0	1,0	r
ASTM F 75-82 Vitallium Zimaloy	27,0-30,0	5,0-7,0	1,0	0,75	0,35	1,0	1,0	r
BS 3531-80 Alivium	26,5-30,0	4,5-7,0	2,5 oraz Al max 0,14; Ti max 0,14	1,0	0,35	1,0	1,0	r
ZN-83/0699-01 gat. HK 60Pr	28,0-31,0	5,0-6,0	1,5	0,5	0,24- 0,30	0,20-0,60	0,30- 0,60	r
	oraz: P max 0,015; S max 0,025; W max 0,2; O ₂ max 0,010; N ₂ max 0,025							

stosowana jest powszechnie na określenie całej grupy stopów kobaltu wytwarzanych jako odlewnicze dla stomatologii i ortopedii. Różnice zawartości pierwiastków w tej grupie stopów są niewielkie (Tabl. 3.5). Oprócz stopów zestawionych w tablicy wytwarzane są w różnych krajach stopy o składzie zgodnym z normą międzynarodową lub amerykańską czy angielską o różnych nazwach handlowych, ale podobnych właściwościach i zastosowaniach, np. szwajcarski Protasul-2, niemiecki Endocast, stop węgierski i NRD.

Współczesne stopy odlewnicze wytwarzane są metodami metalurgii próżniowej. Topienie w próżniowych piecach indukcyjnych oraz odlewanie precyzyjne metodą modeli woskowych pozwala na uzyskiwanie elementów dobrej jakości pod względem makro- i mikrostruktury oraz stanu powierzchni.

M a k r o s t r u k t u r a

Stopy odlewnicze typu Vitallium zostały uznane za odpowiednie na trzony endoprotez stawowych i stosowane są przez wiele firm. Obserwuje się jednak pękanie elementów po kilkuletnim ich użytkowaniu [6], które nie jest zjawiskiem masowym, ale istotnym w aspekcie zastosowania w medycynie.

Podstawowym czynnikiem decydującym o ostatecznym zespole cech użytkowych elementu odlewane jest jakość odlewu. Wady w postaci jam usadowych, rzadziśn międzydendrytycznych, pęcherzy gazowych czy grubokrystaliczności makrostruktury dyskwalifikują odlewy precyzyjne na etapie surowego odlewu. W przypadku trzonów endoprotez poważny problem stanowi ziarnistość w strefie najbardziej masywnej, w pobliżu kołnierza endoprotezy, która jest jednocześnie strefą kanału doprowadzającego ciekły metal w czasie odlewania.

M i k r o s t r u k t u r a

Osnową stopu Co-Cr-Mo-C w stanie lanym są krystality roztworu stałego chromu, molibdenu i węgla w fazie β -Co o sieci A1. W obrębie krystalitów istnieją silne mikrosegregacje dendrytyczne, a w przestrzeniach międzydendrytycznych i wzdłuż granic krystalitów rozmieszczone są wydzielienia pierwotne o charakterze ciągłym. Obecne są też wydzielienia komórkowe. W licznych badaniach mikrostrukturalnych stwierdzono, że wydzieleniami pierwotnymi są węgliki złożone typu $M_{23}C_6$ [7,8,9]. Ponadto wydzielienia te identyfikowano również jako M_7C_3 [9] oraz M_6C [10].

Obróbkę cieplną stopów odlewniczych stosuje się dla poprawy własności mechanicznych i zmęczeniowych. Uzyskane efekty silnie zależą od modyfikacji składu chemicznego stopu oraz jakości metalurgicznej odlewu. Dlatego, mimo obszernych badań nad wpływem obróbki cieplnej na mikrostrukturę stopów typu Vitallium, producenci stosują różne zabiegi obróbki cieplnej z odpowiednim doбором parametrów tego zabiegu.

Obróbka cieplna stosowana dla odlewniczych stopów kobaltu może polegać na: przysycaniu, przesycaniu ze starzeniem, przysycaniu częściowym, przesycaniu dwustopniowym oraz wyżarzaniu ujednoladniającym.

Przesycanie tych stopów polega na wygrzewaniu w temperaturze z zakresu 1500-1520 K przez 1-4 h i chłodzeniu w wodzie. Po około 2 h obserwuje się znaczne rozdrobnienie węglików, a po 4 h następuje całkowite rozpuszczenie wydzielań [1]. W polskim stopie Mikromed 1, po przesycaniu obecne są drobne wydzielienia ciągłe na granicach ziarn [7,8] (Rys. 3.3).



Rys. 3.3. Mikrostruktura stopu typu Vitallium po przesycaniu;
czerw. kwasem szczawiowym [19]

Wyrzewanie w czasie 3-4 h powoduje ponadto rozrost ziarna.

Zabieg przesycania stosowany jest między innymi przez producentów z USA i WRD (Prothecast). Dla stopu Mikromed 1 proponuje się [7] również przesycanie o parametrach: temperatura 1513 K, czas 2-4 h, chłodzenie w wodzie.

Przesycanie częściowe w temperaturze 1498 K w czasie 1/4 h i z chłodzeniem na powietrzu, stosowane na przykład w przemyśle brytyjskim [12], powoduje częściowe zmniejszenie segregacji dendrytycznej i ilości wydzieli na granicach ziarn. Nie zmienia natomiast wielkości i morfologii wydzieli w osnowie.

Przesycanie stopniowe stopów odlewniczych polega na dwukrotnym zabiegu: pierwszym w temperaturze niższej, około 1090 K, przez okres 4 h oraz drugim w temp. ok. 1500 K przez 4 h. Po obu etapach stop chłodzi się w wodzie. W wyniku takiej obróbki cieplnej usuwa się segregację dendrytyczną i wydzielenia na

granicach ziarn, a pozostałe wydzielienia węglików ulegają sferoidyzacji [11].

Wyżarzanie ujednoladniające, stosowane między innymi w wyrobach szwajcarskich, polega na wygrzewaniu przez minimum 4 h w temperaturze 1443-1453 K i następnie chłodzeniu w wodzie. Wygrzewanie, podobnie jak i w poprzednio opisanych zabiegach obróbki cieplnej przeprowadzane jest w atmosferze ochronnej lub w próżni. Ujednolodnienie, tak jak przesycanie stopniowe, powoduje rozpuszczenie wydzielen na granicach ziarn oraz likwidację segregacji dendrytycznej. Pozostałe wydzielienia węglików nie ulegają zmianie. Nie obserwuje się również powstawania nowych wydzielen wtórnych.

Przesycanie ze starzeniem stopów Co-Cr-Mo-C stosowanych na endoprotezy i inne implantaty długookresowe powoduje najbardziej niekorzystne zmiany mikrostrukturalne z punktu widzenia własności mechanicznych i użytkowych.

Starzenie w szerokim zakresie temperatur od 923 do 1448 K i czasie wygrzewania od kilku do 188 h, przeprowadzane w szeregu programach badawczych, wykazało skłonność stopów do tworzenia wtórnych wydzielen, identyfikowanych przede wszystkim jako węgliki złożone $M_{23}C_6$. W niższych temperaturach wydzielienia tworzą się na wewnętrznych błędach ułożenia, granicach bliźniaków, liniach poślizgów i charakteryzują się budową blokową. Ze wzrostem temperatury starzenia następuje ponadto rozrost płytkowych wydzielen pierwotnych na granicach ziarn. Wydzielienia wewnątrz osnowy rozrastają się dając morfologię mikrostruktury typu Widmanstättena. W temperaturach powyżej 1198 K węgliki zarodkują i rosną na dyslokacjach.

Wcześniejsze badania sugerowały tworzenie się w wyniku starzenia różnych faz: międzymetalicznej σ , węglików M_7C_3 , M_6C i $M_{23}C_6$, w których $M = Co + Cr + Mo$. Najnowsze badania, w tym polskie przeprowadzone na stopie Mikromed 1 [7], potwierdziły obecność złożonego węgla typu $M_{23}C_6$, natomiast obecności innych faz nie stwierdzono.

Właściwości mechaniczne

Od implantatów długookresowych, a przede wszystkim endoprotez, wymaga się wysokiej trwałości i prawidłowego spełniania funkcji mechanicznych.

Stop odlewniczy w stanie surowym posiada niezadowalające właściwości mechaniczne, głównie na skutek niejednorodności składu chemicznego osnowy oraz występowania znacznej ilości wydzielen na granicach ziarn. Uważa się, że obróbka cieplna tych stopów, zmieniająca morfologię wydzielen i usuwająca segregację dendrytyczną wpływa na podwyższenie trwałości zmęczenia oraz wskaźniki plastyczności bez obniżania odporności na korozję i bioprzyswajalności.

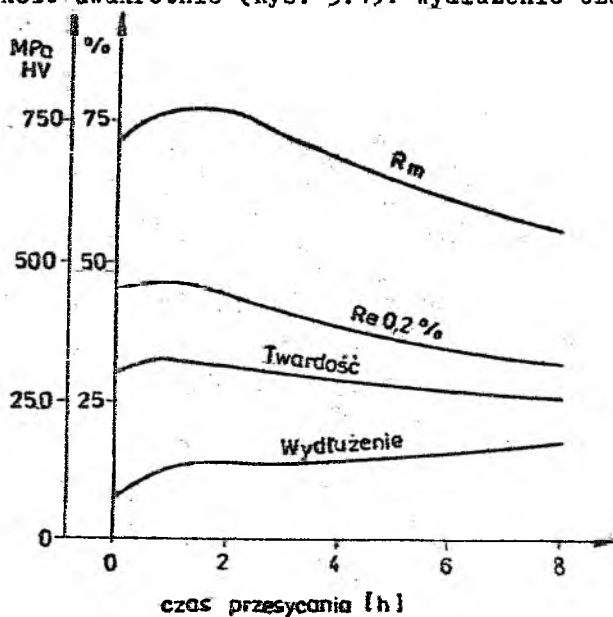
Normy dotyczące stopów odlewniczych określają minimalne wartości wskaźników wytrzymałościowych dla stopów w stanie surowym lub po obróbce cieplnej. Nie precyzują natomiast sposobu obróbki cieplnej (Tabl. 3.6). Tylko polska norma zawiera równocześnie wzorce dotyczące mikrostruktury. W związku z tym producenci stosują różnego typu zabiegi obróbki cieplnej, opisane wcześniej, umożliwiające uzyskanie optymalnych właściwości plastycznych, wytrzymałościowych i zmęczeniowych.

Przesycanie z wygrzewaniem do 2 h powoduje podwyższenie granicy wytrzymałości na rozciąganie (R_m), ale nie wpływa wy-

Tabl. 3.6. Właściwości mechaniczne stopów odlewniczych kobaltu według wybranych norm

Norma i gatunek	Stan stopu	Właściwości mechaniczne				
		R_m min [MPa]	R_e min [MPa]	A_5 min [%]	Z min [%]	HRC
ISO5832/IV-78	nie okr.	665	450	8	8	-
ASTM F 75-82	odlew surowy	655	450	8	8	25-35
BS 3531-82	odlew surowy obrob.cieplnie	665	450	8	-	-
		665	445	10	-	-
ZN-83/0699-01 HK60MPr	obrobiony cieplnie odlew prec.	655	450	8	8	24-35

rażnie na granicę plastyczności ($R_{e0,2}$). Wydłużenie wzrasta natomiast około dwukrotnie (Rys. 3.4). Wydłużenie czasu wygrze-



Rys. 3.4. Wpływ czasu przesycania na właściwości mechaniczne odlewniczego stopu Co-Cr-Mo; $T = 1513\text{ K}$ [11]

**Tabl. 3.7. Własności wytrzymałościowe i zmęczeniowe stopu
Co-Cr-Mo w różnych stanach obróbki cieplnej wg [11]**

Stan stopu	R_m [MPa]	$R_{e0.2}$ [MPa]	A_5 [%]	$N_{\text{śr}}$ [cykl $\times 10^7$]
Odlew surowy	715	450	7,5	0,26
Przesycony 1513 K/2h/w	765	440	13,5	1,29
Przesycony + starzony (j.w. + 993 K/16h/w)	835	745	2,0	0,84
Częściowo przesycany (1498 K/0,25 h/pow.)	839	503	15,3	7,41
Przesycony dwustopniowo (1088 K/4h/w + 1498 K/4h/w)	812	431	14,6	1,70
Wyżarzony ujednolacząco (1443 K/4h/w)	805	419	15,6	0,79

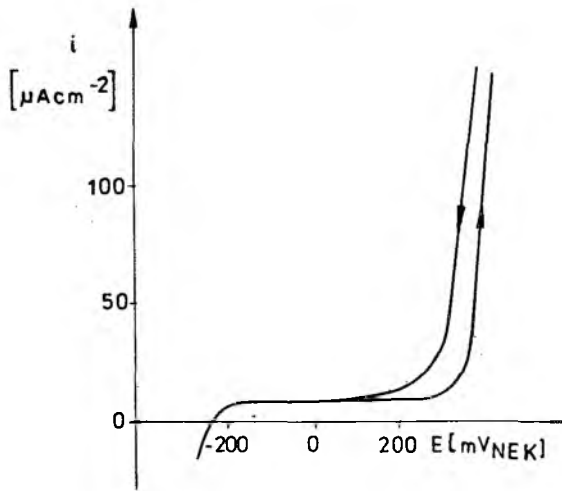
Trwałość zmęczeniowa elementów narażonych na cykliczne obciążenia w środowisku korozyjnym jest istotna ze względu na zastosowanie omawianych stopów, ale jest to parametr silnie zależny od metodyki badań. Ponieważ z doniesień literaturowych wynika, że endoprotezy wykonane ze stopu odlewniczego pękają po dłuższym czasie użytkowania staje się niezbędne określenie tej trwałości w zależności od stanu technologicznego stopu. Wpływ parametrów obróbki cieplnej na trwałość stopów typu Vitalium przedstawiamy na przykładzie badań Dobbsa i Robertsona [11] (Tabl. 3.7). Autorzy ci zastosowali metodę giętno-obrotową dla próbek cylindrycznych z przewężeniem. Średnią liczbę cykli do zniszczenia wyznaczano w środowisku płynu fizjologicznego Ringera przy częstotliwości 50 Hz i naprężeniu 367 MPa. Stwierdzono, że obróbka cieplna podwyższa trwałość zmęczeniową, ale

obserwuje się znaczny rozrzut wartości w danym stanie; np. dla przesycania częściowego, najkorzystniejszego ze względu na własności wytrzymałościowe, plastyczne i zmęczeniowe uzyskano przy 367 MPa wartości N w przedziale $8 \times 10^5 + 1 \times 10^8$ cykli [11]. Tak znaczny rozrzut wyników wskazuje, że oprócz obróbki cieplnej istotne są też inne czynniki, przede wszystkim metalurgiczne (np. porowatość odlewu).

O d p o r n o ś ć n a k o r o z j ę

Odlewnicze stopy Co-Cr-Mo w środowisku organizmu ludzkiego są odporne na korozję ogólną. Odporność na korozję wżerową i szczelinową stopów na bazie Fe, Co i Ni wzrasta ze wzrostem zawartości Cr i Mo. Z drugiej strony, te trzy podstawowe metale, dzięki bardzo podobnym właściwościom elektrochemicznym i promieniom jonowym mogą być zastępowane wzajemnie w stopach bez wyraźnych zmian w warstwie pasywnej. Stopy, w których żelazo zostało zastąpione kobaltem, charakteryzują się wyższą odpornością na korozję lokalną i naprężeniową. Krzywe polaryzacji anodowej dla stopów kobaltu wykazują odmienny kształt od rejestrowanych dla stali austenitycznych (por. Rys. 3.2 i 3.6). Brak silnie rozbudowanego obszaru aktywnego, szerszy obszar pasywny o niskiej gęstości prądu, wyższy potencjał przebiecia oraz mała histereza krzywej przy repasywacji świadczą o znacznie lepszej odporności na korozję wżerową i szczelinową stopów odlewniczych kobaltu.

Porównawcze badania stopów odlewanych w powietrzu oraz próżniowo wykazują korzystny wpływ wytapiania i odlewania próżniowego na odporność na korozję, ze względu na wyższą czystość metalurgiczną stopów. Mniejszy wpływ na właściwości korozyjne



Rys. 3.6. Krzywe polaryzacji anodowej stopu odlewniczego Co-Cr-10 w roztworze Ringera [11]

ma obróbka cieplna [13]. Nie obserwuje się znaczącej zmiany w odporności na korozję po różnych zabiegach cieplnych, co ułatwia optymalizację struktury i właściwości mechanicznych elementów odlewanych.

Pasywacja chemiczna przeprowadzana na gotowych wyrobach dodatkowo podwyższa odporność na korozję lokalną, natomiast sterylizacja nie wpływa na te właściwości.

W tabelicy 3.8 zestawione zostały niektóre parametry elektrochemiczne, pozwalające na porównawczą ocenę odporności na korozję lokalną stopów odlewniczych pochodzących od różnych producentów i znajdujących się w różnych stanach technologicznych.

Interpretując wyniki badań elektrochemicznych należy pamiętać, że uzyskiwane bezwzględne parametry zależą od warunków testów. W przypadku tabelicy 3.8 [13] autorzy nie podają, czy

Tabl. 3.8. Wyniki testów polaryzacji anodowej w roztworze Ringera dla
wybranych stopów odlewniczych Co-Cr-Mo-C

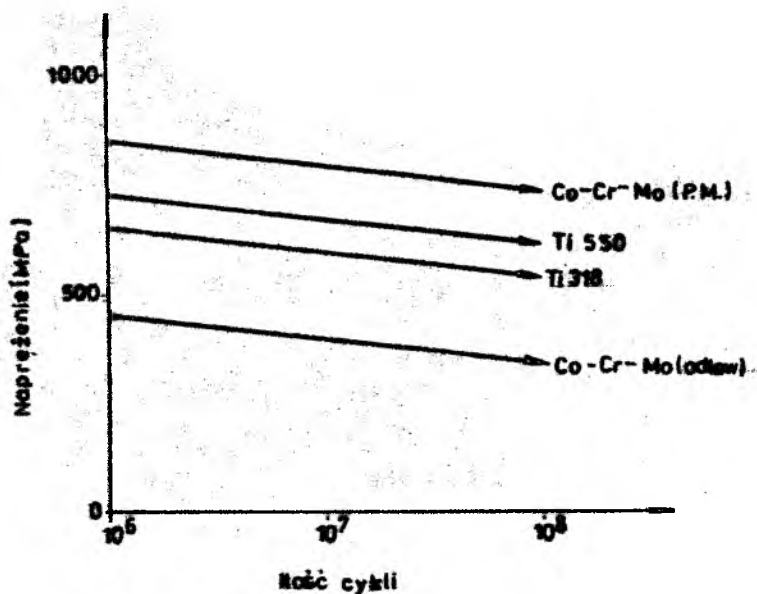
Stop	Stan	E_{cor} [mV _{NEW}]	E_b [mV _{NEW}]	E_r [mV _{NEW}]	i_p [$\mu A cm^{-2}$]
Protasul 2 (Szwajcaria) [14]	odl.próżniowy ujednorodniony	0-200	900	800	0,10
Alivium (Wlk.Bryta- nia) [12]	częściowe przes. j.w.	306	709	647	0,49
	+ pasywacja surowy + pa-	91	687	712	0,04
	sywacja, próz- niowy	102	692	657	0,06
Vitallium	surowy	339	805	805	-
	przesycony	372	783	783	-

stop [13] był wytopiony w próżni, wątpliwości budzi też sposób wyznaczania E_{cor} , nazywanego przez różnych autorów: potencjałem korozji, potencjałem korozji swobodnej lub potencjałem resztkowym, co wiąże się z nieco innymi metodami jego pomiaru lub obliczania i jest to prawdopodobnie przyczyną tak znacznych rozbieżności w wartości tego parametru.

Tym niemniej można stwierdzić, że odlewnicze stopy kobaltu przewyższają odpornością na korozję wżerową i szczelinową stale typu 316L.

Obecność ciągłych lub blokowych wydzieleni na granicach ziarn w stopach odlewniczych sprzyja powstawaniu korozji międzykrystalicznej oraz pękaniu naprężeniowemu. Badania korozji naprężeniowej dla tej grupy stopów są nieliczne. Uważa się, że stopy kobaltu mogą wykazywać skłonność do pękania korozyjnego w gorących, agresywnych roztworach podobnie jak stale

austenityczne. Z drugiej strony w zastosowaniach medycznych, w temperaturze nie przekraczającej 313 K w płynach fizjologicznych i tkankach, zagrożenie korozją naprężeniową nie jest znaczne. Przeprowadzane badania porównawcze skłonności do pęknięcia naprężeniowego metodą powolnego rozciągania [15] nie wykazały szkodliwego działania środowiska organicznego na trwałość stopu Vitallium. Również Stiry i wsp. [14] badając stopy Protasul sugerują, że jeśli stopy przerabiane plastycznie o podobnym składzie są niewrażliwe na korozję naprężeniową, to stopy odlewnicze też powinny posiadać takie właściwości. Jednakże w praktyce ortopedycznej obserwuje się pęknięcie protez ze stopów odlewniczych, co skłoniło do podjęcia badań nad wpływem środowiska i naprężeń na trwałość tych stopów. Badania te dotyczą pęknięcia w warunkach zmiennych obciążeń, a więc odporności na korozję zmęczeniową. Wyniki tych badań podano w tablicy 3.7, omawiając właściwości zmęczeniowe stopów typu Vitallium. Analizując trwałość wyrażoną liczbą cykli do zniszczenia przy danym poziomie naprężeń można stwierdzić, że stopy te charakteryzują się wysoką odpornością na zmęczenie, a niezbyt agresywne środowisko organizmu ludzkiego nie obniża drastycznie tej odporności. Tym niemniej w porównaniu z innymi stopami stosowanymi na trzpienie endoprotez (stopy kobaltu przerabiane plastycznie, stopy tytanu, spieki) stopy odlewnicze wykazują najniższą trwałość zmęczeniową w środowisku korozyjnym (Rys. 3.7).



Rys. 3.7. Zmęczenie korozyjne stopów do implantacji w roztworze Ringera [12]

Z a s t o s o w a n i e

Odlewnicze stopy Co-Cr-Mo stosowane są głównie na implanty długookresowe. Pomimo opracowania nowych, lepszych materiałów, stopy te stanowią nadal podstawowy materiał do produkcji ponad połowy wytwarzanych aktualnie endoprotez stawowych. Za takim zastosowaniem przemawiają względy ekonomiczne oraz technologiczne. Stopy te charakteryzują się bardzo dobrą lejnością i małym skurczem odlewniczym więc łatwo wykonuje się z nich odlewy precyzyjne o skomplikowanych kształtach, np. trzony endoprotez stawu biodrowego. Ponadto charakteryzują się odpornością na ścieranie, co pozwala na wykonywanie z nich główek endoprotez biodrowych. Ponieważ są spawalne, można wykonywać

z nich endoprotezy, w których główka jest spawana z trzonem. Niskie właściwości mechaniczne, skłonność do pękania zmęczeniowego i mimo wszystko nie najwyższa odporność na korozję lokalną są powodem stosowania tych stopów na endoprotezy o przewidywanym krótszym czasie implantacji, kilku do kilkunastoletnim, mocowanym w kości udowej na cement, np. typu Austin-Moore'a przez tak znane firmy jak Osteo, Aesculap i Zimmer. Równocześnie stosowane są nowsze rozwiązania, w których tylko główka endoprotezy jest wykonana ze stopu odlewniczego (np. Sulzer, Zimmer itp.), a trzon ze stopu kutego. W starszych konstrukcjach endoprotez cementowych całkowitych, również panewki wytwarzane były ze stopu odlewniczego.

Stopy odlewnicze stosowane są w osteosyntezie wewnętrznej na płytki zespalające kości w skomplikowanych złamaniach o długim czasie gojenia. Próby stosowania zestawów płytka ze stopu kobaltu-śruby ze stali austenitycznej nie powiodły się, ponieważ na skutek tworzenia się ogniw galwanicznego nastąpiło przyspieszone niszczenie korozyjne elementów stalowych. Obecnie stosuje się do tych celów całe zestawy z tego samego materiału, stali lub odlewniczego stopu kobaltu typu Vitallium.

Odrębną dziedziną stosowania stopów odlewniczych jest protetyka stomatologiczna, wykorzystująca modyfikowane Vitallium na elementy mocujące i szkieletowe stałych protez zębowych.

3.1.2.2. Stopy kobaltu do przeróbki plastycznej

Stopy kobaltu do przeróbki plastycznej ze względu na skład chemiczny można podzielić na trzy grupy: stopy zawierające oprócz kobaltu i chromu kilkanaście procent wolframu (są to

stopu typu HS-25), stopy zawierające znaczne ilości niklu (typu amerykańskiego MP35N) oraz stopy zawierające kilkanaście procent żelaza. Skład chemiczny stopów objętych normami zestawiono w tablicy 3.9. Są to w większości stopy, które stanowią modyfikacje stopów żaroodpornych i żarowytrzymałych, tzw. superstopów (lub nadstopów) na osnowie kobaltu. Oczywiście w zastosowaniach medycznych nie wykorzystuje się ich dobrych właściwości w wysokich temperaturach.

Skład chemiczny stopów kutyh dobiera się w taki sposób, by uzyskać stopy jednofazowe o strukturze A1 z niewielką ilością trwałych wydzieleni wiążących węgiel.

Kobalt należy do metali polimorficznych. W zakresie temperatur do 663 K występuje odmiana alotropowa α -Co, krystalizująca w układzie heksagonalnym zwartym A3, powyżej β -Co o sieci regularnej płasko centrycznej typu A1. Ponadto w temperaturze 1393 K, dla czystego kobaltu zachodzi przemiana magnetyczna (faza β -Co jest paramagnetyczna co jest istotne ze względu na zastosowanie w ludzkim organizmie). Chrom, podobnie jak w stalach odpornych na korozję i stopach odlewniczych, jest podstawowym składnikiem stopowym zapewniającym odporność na korozję.

Dla uzyskania struktury typu A1 stosuje się dodatki stopowe rozszerzające zakres istnienia fazy β -Co i stabilizujące ją w niskich temperaturach. Do pierwiastków takich należą nikiel, węgiel, molibden, wolfram.

Nikiel tworzy z kobaltem roztwór stały ciągły. Zawartość ponad 15% niklu wystarcza do uzyskania struktury jednofazowego roztworu A1. W stopach Co-Cr-Ni zawartość niklu jest ściśle

Tabl. 3.9. Skład chemiczny stopów kobaltu do przeróbki plastycznej według wybranych norm

Norma Stop	P i e r w i a s t e k % w a g.												
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	W	Fe	Mo	Ti	Be	Co
ISO 5832/ V-78 Co- Cr-W-Ni	max 0,15	max 2,0	1,0	-	-	19,0-21,0	9,0-11,0	14,0-16,0	max 3,0	-	-	-	r.
ISO 5832/ 6-80 Co-Ni-Cr- Mo	max 0,025	max 0,15	max 0,15	max 0,015	max 0,01	19,0-21,0	33,0-37,0	-	max 1,0	-	max 1,0	-	r.
ISO 5832/ 7-84 Co- Cr-Ni-Mo- Fe	max 0,15	1,0- 2,0	-	-	-	18,5-21,5	15,0-18,0	-	r.	6,5- 7,5	-	max 0,001	39,0- 42,0
ASTM F 90 -82 Co- Cr-W-Ni	0,05 -0,15	1,00- 2,00	max 0,40	max 0,040	max 0,030	19,0-21,0	9,0-11,0	14,0-16,0	max 3,00	-	-	-	r.
ASTM F 562 -84 Co-Ni- Cr-Mo	max 0,025	max 0,15	max 0,15	max 0,015	max 0,010	19,0-21,0	33,0-37,0	-	max 1,0	9,0- 10,5	max 1,0	-	r.
ASTM F 563 -83 Co-Ni- Cr-Mo-W-Fe	max 0,05	max 1,00	max 0,50	-	max 0,010	18,0-22,0	15,0-25,0	3,0-4,0	4,0- 6,00	3,0- 4,00	40,50- 3,5	-	r.
BS 3531- 82 Co- Cr-W-Ni	0,05- 0,15	max 2,0	max 1,0	-	-	19,0-21,0	9,0-11,0	14,0-16,0	max 3,0	-	-	-	r.

uzależniona od zawartości chromu i pozostałych dodatków stopowych. Nikiel przyczynia się do wzrostu ciągliwości i wytrzymałości oraz odporności na korozję. Jest jednak składnikiem drogim, a jego nadmiar w organizmie może wywołać alergię i odczyny toksyczne.

Węgiel częściowo rozpuszcza się w fazie β -Co obniżając równocześnie zakres jej istnienia, ale rozpuszczalność maleje od ok. 1,2% w 1583 K do setnych części procenta w temperaturze otoczenia. Nierozpuszczona część węgla tworzy węgliki korzystne z punktu widzenia własności mechanicznych, ale szkodliwe ze względu na odporność na korozję. Dlatego w stopach dla chirurgii zawartość węgla musi być możliwie najmniejsza.

Molibden działa przede wszystkim korzystnie na odporność na korozję lokalną, ale przy zawartości przekraczającej około 2% , dla utrzymania struktury jednofazowej konieczne jest podwyższenie zawartości niklu i obniżenie zawartości węgla.

Rola wolframu w stopach żarowytrzymałych polega na stabilizacji własności mechanicznych w podwyższonych temperaturach, dzięki złożonym przemianom węglików. W stopach do implantacji takie przemiany są niepożądane. Przy zawartości wolframu około 15% przy chłodzeniu osiąga się znaczne obniżenie obszaru istnienia fazy β -Co, co przemawia za możliwością stosowania stopów zawierających wolfram, wzorowanych na stopie typu HS-25 bez znacznej modyfikacji składu. Stopy te były pierwszymi stopami przerabianymi plastycznie stosowanymi do implantacji, obecnie zastępowane są stopami nowocześniejszymi, bez wolframu.

Węgiel i azot w stopach Co-Cr-Ni-Mo wiążą się w węgliki

lub węglikoazotki z tytanem lub niobem. Zapobiega się w ten sposób tworzeniu złożonych węglików z chromem i molibdenem, lokalnie zubożających osnowę i sprzyjających korozji międzykrystalicznej poprzez wydzielenia na granicach ziarn.

Najczęściej stosowanymi stopami z grupy przerabianych plastycznie są stopy Co-Cr-W-Mo (typu HS-25), stopy typu Multiphase (np. MP 35 N) według normy ASTM F562 - np. szwajcarski Protasul-10. W Polsce prowadzone były próby ze stopami Mikromed 2 (HS-25) i Mikromed 3 (MP 35N) [16] oraz stopami doświadczalnymi typu Medpol [17,18](Tabl. 3.10), opracowanymi w Politechnice Lubelskiej.

Tabl. 3.10. Skład chemiczny stopów na implantaty typu Medpol [58]

Pierwiastek	Zawartość w % wag.		
	Medpol 1 (Mikromed 3)	Medpol 2 (pat.nr P-262 526)	Medpol 6 (pat.nr P-262 544)
Cr	19,0-21,0	19,0-21,0	19,0-21,0
Ni	33,0-37,0	18,0-22,0	10,0-12,0
Mo	9,5-10,5	3,0-4,0	0,6-1,0
C max.	0,025	0,025	0,010
Ti	0,65-1,0	-	0,65-1,0
Nb	-	0,3-0,6	-
Mn max.	0,15	0,15	0,15
Si max.	0,15	0,15	0,15
S max.	0,018	0,018	0,018
P max.	0,015	0,015	0,015
Co	reszta	reszta	reszta

Proces wytwarzania

Nowoczesne stopy kobaltu przerabiane plastycznie wytwarzane są metodami metalurgii próżniowej. Na temat metalurgii próżniowej podano informacje w rozdz. 3.1.1., omawiając stopy żelaza. Technologia ta pozwala na uzyskanie wysokiej czystości metalurgicznej już w pierwszym etapie produkcji. Wlewki są następnie przerabiane plastycznie na gorąco przez kucie lub walcowanie. Najczęściej stosowane parametry walcowania tego typu stopów to temp. około 1400 K i prędkość odkształcenia $(1 + 5) \text{ s}^{-1}$. Przeróbka plastyczna tych stopów jest trudniejsza niż stali. Stopy wykazują skłonność do płynięcia i pęknięcia podczas kucia i walcowania, co wymaga ścisłego przestrzegania temperatur przeróbki i stosowanych prędkości odkształcania oraz kilkukrotnego grzania międzyoperacyjnego.

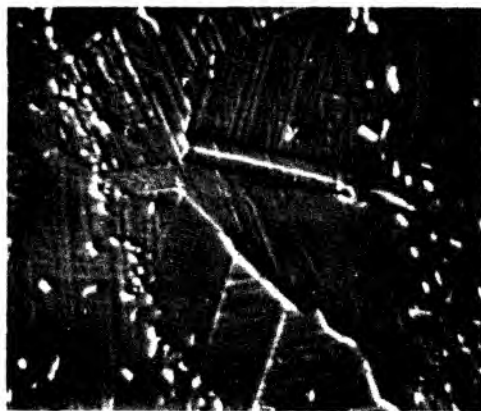
Obróbka plastyczna na zimno powoduje umocnienie stopów i wzrost ich własności mechanicznych w stopniu zależnym od wielkości zgniotu. Najczęściej stosuje się walcowanie, wprowadzając zgniot nawet 80%. Tego typu przeróbka plastyczna na gorąco i zimno przeprowadzana była między innymi na doświadczalnych stopach kobaltu typu Medpol [17,28,29].

Struktura

Analizując zestawione w tablicy 3.9 stopy pod względem składu chemicznego można wyodrębnić dwie zasadnicze grupy: stopy zawierające wolfram oraz stopy o wysokiej zawartości niklu przy obniżonej zawartości węgla.

Pierwsza grupa stopów, do których należą np. HS-25 oraz Mikromed 2 powstała przez modyfikację stopu HS-25 ponad 25 lat

temu [19,20]. Strukturą tego typu stopów jest roztwór stały składników stopowych w fazie β -Co oraz węgliki typu M_6C [20]. Możliwe jest też występowanie w nich fazy międzymetalicznej typu μ (Co_7W_6) oraz węglików typu $M_{12}C$ [16]. Takie fazy stwierdzono między innymi w stopie Mikromed 2 (Rys. 3.8). Obróbka

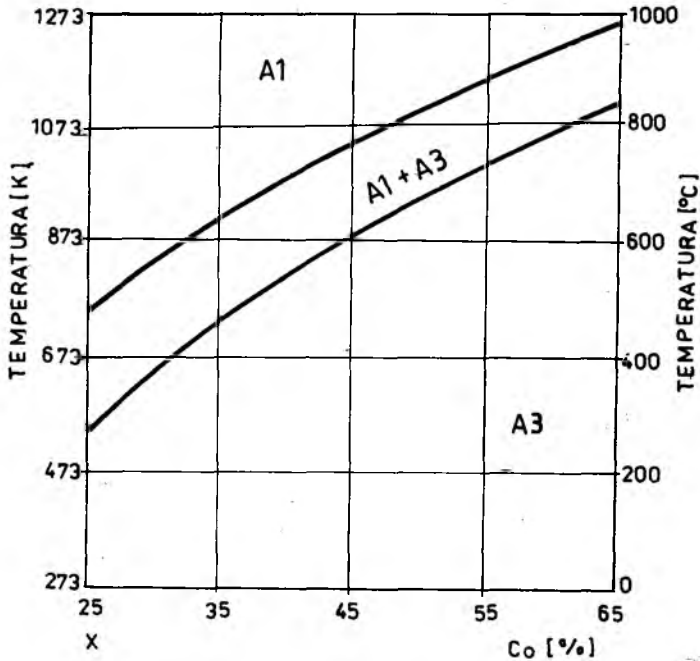


Mikrostruktura stopu Co-Cr-Ni- β w stanie po wykarzaniu,
Rys. 3.8 widoczne wtórne wydzielenia na granicach ziarn; mikr.
skaningowy, traw. wodą królewską

cieplna tych stopów to przesycanie, mające na celu rozpuszczenie możliwie największej ilości wydzieliń pierwotnych węglików i fazy międzymetalicznej i niedopuszczenie do powstawania wydzieliń wtórnych. Stwierdzono, że optymalną obróbką jest przesycanie z temp. ok. 1523 K w czasie 1-2 h z chłodzeniem w wodzie. Uzyskuje się wtedy jednofazową osnowę z niewielką ilością skupisk wydzieliń pierwotnych. W niższych temperaturach wygrzewania i przy powolnym studzeniu tworzą się wydzielenia wtórne na granicach ziarn. Przy temperaturach powyżej 1530 K obserwuje się gwałtowny rozrost ziaren.

Druga grupa stopów, o wysokiej zawartości niklu, stabilizowanych tytanem (Tabl. 3.9 i 3.10) charakteryzuje się strukturą jednofazową typu A1 w zakresie temperatur stosowanych

przy przeróbce plastycznej, jeśli zastosuje się odpowiednie wyżarzanie [21] (Rys. 3.9). Typową obróbką cieplną dla tych



Rys. 3.9. Układ równowagi Co-X, gdzie X = Cr+Ni+Mo w stopach typu Multiphase [21]

stopów jest przesycanie 1/3 h w 1373 K i chłodzenie w wodzie. Przejście od struktury A1 do A3 zdaniem Fitzsimons'a i Kuhn'a [21] jest bardzo wolne i może praktycznie zachodzić tylko na skutek odkształcenia mechanicznego na zimno. Ze wzrostem odkształcenia ilość przemienionej fazy rośnie. Według Raghavan'a i wsp. [22], badających tego samego typu stopy, fazą heksagonalną może być faza międzymetaliczna Co_3Mo pojawiająca się w wyniku wyżarzania w zakresie temperatur (865 + 1050) K, po

przeróbce plastycznej na zimno. Na podstawie badań na transmisyjnym mikroskopie elektronowym autorzy ci przypuszczają, że obserwowaną fazą heksagonalną nie jest faza α -Co, lecz bliźniaki odkształcenia.

Badania przeprowadzone przez Vander Sande'a i wsp. [6] na podobnym stopie, ale nie zawierającym niklu wykazały, że w wyniku przesycania ze starzeniem zachodzi przemiana fazy β -Co (A1) na α -Co (A3). Zdaniem tych autorów przemiana ma charakter martenzytyczny. Ilość przemienionej fazy heksagonalnej zwiększa się z czasem starzenia i po (50 + 100) h, w zależności od temperatury procesu, staje się ona fazą dominującą. Od temperatury starzenia zależy w tych stopach również gęstość błędów ułożenia. Największą gęstością błędów ułożenia charakteryzuje się faza A3 przy starzeniu w 923 K, a najmniejszą gęstością przy starzeniu w 1023 K z tym, że w wyższej temperaturze pojawiają się wydzielenia wtórne.

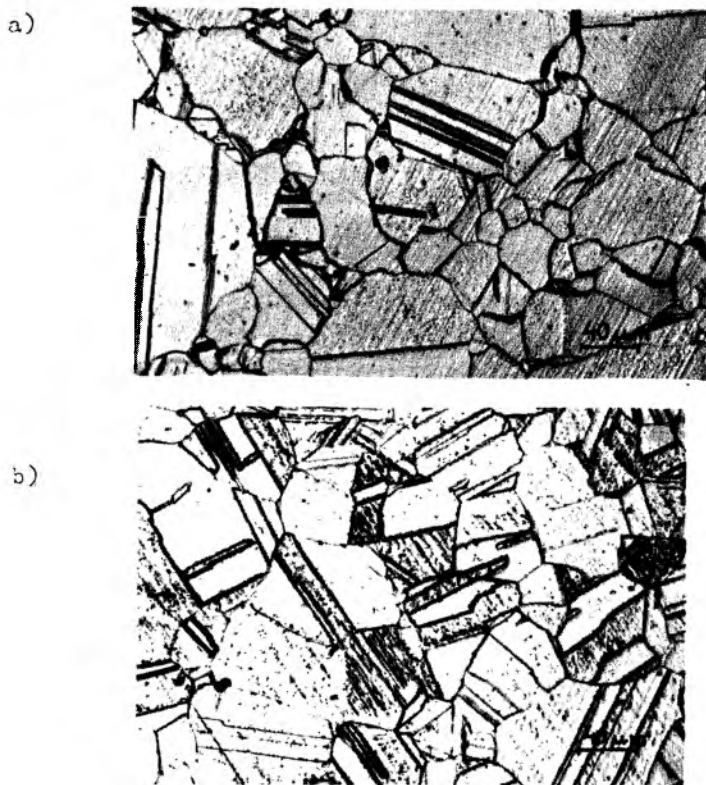
W badaniach nad stopem Co-Cr-Mo stwierdzono [23], że procesy rekrytalizacji pojawiają się w nim podczas starzenia izotermicznego. Rekrytalizacja zdaniem Rajana zachodzi jako drugi etap dwustopniowej przemiany alotropowej $A1 \rightarrow A3$. Przejście w pierwszym etapie, czyli tworzenie fazy $A3_1$ (hcp₁) zachodzi jako typowa przemiana martenzytyczna obserwowana między innymi w czystym kobaltcie. Drugi etap, tworzenie fazy $A3_2$ (hcp₂), zachodzi w warunkach inicjacji i rozrostu wydzieleni nieciągłych. Miejskami zarodkowania są wzajemne przecięcia bliźniaków oraz niekoherentne granice bliźniacze. Orientacja bliźniacza zrekrystalizowanego ziarna we wczesnym stadium wzrostu jest zgodna z orientacją osnowy [24].

Może to sugerować, że zarodkowanie w tym stopie jest przede wszystkim związane z przemianą alotropową i ma charakter martenzytyczny. Model zarodkowania martenzytycznego opracowali Olsen i Cohen [25]. Według założeń tego modelu, tworzenie zarodków martenzytu zachodzi w procesie powstawania błędów ułożenia na grupach dyslokacji. Krytyczne warunki dla spontanicznego tworzenia się zarodków na defektach spełnione są wtedy, gdy energia błędów ułożenia towarzysząca zarodkowaniu jest równa zeru. Badania przeprowadzone na cienkich foliach oraz metodą metalografii świetlnej w ciemnym polu potwierdzają teorię martenzytycznego przebiegu przemiany $A1 \rightarrow A3$ [24].

Z kolei Süry i wsp. [26] badając stop Protasul-10 o składzie jak MP 35N stwierdzili, że jest on jednofazowy w całym przedziale temperatur stosowanej obróbki cieplnej. Obserwuje się tylko niewielką ilość drobnych wydzieliń pierwotnych węgla tytanu.

Z badań własnych autorów, prowadzonych na stopach typu Medpol oraz stopie Mikromed 3 wynika, że stopy Medpol 1, Medpol 2 i Mikromed 3 są jednofazowe w stanie po kuciu oraz po obróbce cieplnej polegającej na przesycaniu oraz przesycaniu i starzeniu [27]. Obecne są w nich węglikoazotki tytanu jako wydzielenia pierwotne (Rys. 3.10). W stopie Medpol 2, zawierającym niob, obserwuje się mniejsze ziarno w stanie po kuciu i wolniejszy rozrost ziarna przy przesycaniu z temperatury do 1473 K na skutek hamującego działania niobu rozpuszczonego w osnowie.

Stop Medpol 6, o obniżonej zawartości niklu i molibdenu



Rys. 3.10. Mikrostruktura stopu Co-Ni-Cr-Ti w stanie:
a) - po kuciu,
b) - po przesycaniu 1425 K/14h/woda

(Tabl. 3.10) jest dwufazowy. Metodą dyfrakcyjną stwierdzono w nim obecność fazy β -Co (A1) oraz α -Co (A3), z przewagą fazy regularnej [27]. Obróbka cieplna - przesycanie i starzenie w czasie 5 godzin nie zmieniła stosunku ilościowego tych faz. Również badania wpływu przeróbki plastycznej na zimno, walcowania i zgniotu w próbie jednoosiowego ściskania, nie wykazały zachodzenia przemiany β -Co $\rightarrow$ α -Co w żadnym z badanych stopów [28].

Właściwości mechaniczne

W przeciwieństwie do większości stopów kobaltu, które są utwardzane wydzieleniowo fazami międzymetalicznymi lub stabilnymi węglnikami, stopy stosowane w medycynie osiągają swoją wytrzymałość przez przeróbkę plastyczną na zimno. Po przeróbce plastycznej na gorąco i obróbce cieplnej charakteryzują się bardzo dobrą ciągliwością (Tabl. 3.11 i 3.12). Przeróbka plastyczna na gorąco prowadzi do zmiany właściwości sprężysto-plastycznych. Przy niskich stopniach przekucia właściwości sprężyste są stosunkowo najniższe, a przejście ze stanu sprężystego w plastyczny nie jest wyraźne. Ze wzrostem stopnia przekucia wzrasta granica plastyczności, ale wyraźnej granicy plastyczności nie zaobserwowano [28].

W warunkach przemysłowych stopy te wykazują tendencję do pęknięcia podczas przeróbki plastycznej na gorąco (kucia i walcowania). Badania Fitzsimonsa i wsp. [21] wykazały, że skłonność do pęknięcia zmniejsza się ze wzrostem prędkości odkształcania. Zazwyczaj walcowanie przeprowadza się z prędkością odkształcania $(1 + 5) \text{ s}^{-1}$ i obserwuje się wtedy pęknięcie powierzchniowe i krawędziowe stopów typu Multiphase. W próbie zginania z płaskim stanem odkształceń stwierdzono [21], że w stałej temperaturze deformacji (1273-1473 K) odkształcenie do złamania wzrasta ze wzrostem prędkości odkształcania $(0,01 + 10) \text{ s}^{-1}$. Poniżej 1373 K pęknięcia na krawędziach obserwowano tylko przy najwyższej prędkości odkształcania równej 10 s^{-1} . Zarodkowaniu mikroporów sprzyja zachodząca podczas odkształcania rekrytalizacja dynamiczna. Dla pomiaru naprężeń uplastyczniających stosowano próbę osiowo symetrycznego ściskania beztarciowego

Tabl. 3.11. Własności mechaniczne stopów kobaltu do przeróbki plastycznej według wybranych norm

Norma i stop	Stan	R_m min [MPa]	R_{02} min [MPa]	A_5 min [%]	Z min [%]
ISO 5832/V-78 Co-Cr-W-Ni	wyżarzony	860	310	10	-
ISO 5832/6-80 Co-Ni-Cr-Mo	wyżarzony	800	300	40	-
	średnio twardy	1000	650	20	-
	twardy	1200	1000	10	-
ISO 5832/7-84 Co-Cr-Ni-Mo-Fe	wyżarzony 30% zgniotu	950	450	65	-
		1450	1300	8	-
ASTM F 90-82 Co-Cr-W-Ni	pręty i drut	860	310	30	-
	wyżarzone taśmy wyżarzone	896	379	30-45 (w zależ- ności od gru- bości)	-
ASTM F 562-84 Co-Ni-Cr-Mo	przesycany ($1050 \pm 15^\circ\text{C}$) 1-2h chłodz. wodą) 53% zgniotu + ewent. starzenie ($540-645^\circ\text{C}$) 4 h, pow.)	793-1000	241-448	50	65
		1793	1586	8	35
ASTM F 563-83 Co-Ni-Cr-Mo-W-Fe	wyżarzanie zupełne zgniot lub zgniot + starzenie ($400-550^\circ\text{C}$): średnio twardy twardy extra twardy	600	276	50	65
		600	276	50	65
		1000	827	18	50
		1310	1172	12	45
		1586	1310	-	-
BS 3531/2-80 Co-Cr-W-Ni	przesycony po zgnioście	860	310	30	-
		1150	810	9	-

Tabl. 3.12. Własności mechaniczne stopów Medpol i Mikromed według badań autorów [29]

Nazwa stopu	Stan	R_m [MPa]	R_{02} [MPa]	A_5 min [%]	HV ₃₀
Mikromed 2	kuty 40% zgniotu	980-1100 -	380-400 -	50 -	380 430
Mikromed 3	kuty	1100-1200	1000	35	350
Medpol 1	przesycony utwardzony 30%	800 1220	350 1150	50 5	190 45 HRC
Medpol 2	przesycony utwardzony 30%	850 970	340 740	50 17	220 34 HRC
Medpol 6	przesycony utwardzony 30%	710 1130	245 920	50 6	220 47 HRC

ze stałą prędkością odkształcania. Stwierdzono, że na krzywych: naprężenie rzeczywiste w funkcji rzeczywistych odkształceń, po początkowym wzroście dla małych odkształceń występuje maximum, po którym następuje obniżenie naprężenia uplastyczniającego. Świadczy to o zachodzącej rekrytalizacji dynamicznej.

W wyniku badań prowadzonych przez autorów w Politechnice Lubelskiej [27,28] na stopach Medpol, stwierdzono, że stopy te można umacniać zarówno przez przekucie na gorąco jak też przez zgniot na zimno. Przekucie zwiększa ponad dwukrotnie granicę plastyczności, a umocnienie osiąga wartość 400% wielkości granicy plastyczności. Umocnienie przez zgniot na zimno zależne jest od stopnia przekucia. Najwyższe umocnienie uzyskuje się przy niskich stopniach przekucia ($K = 10 - 15$). Ze wzrostem plastyczności maleje podatność tych materiałów do odkształceń trwałych, na przykład dla stopu Medpol 1 przy przekuciu $K = 60$ materiał pęka poślizgowo przy odkształceniu $\psi = 0,3 - 0,4$, podczas gdy dla przekucia $K = 13$ można uzyskać odkształcenie ponad $\psi = 0,6$. Wybrane wyniki badań odkształcalności i plastyczności stopów Medpol zestawiono w tabelicy 3.12 [29].

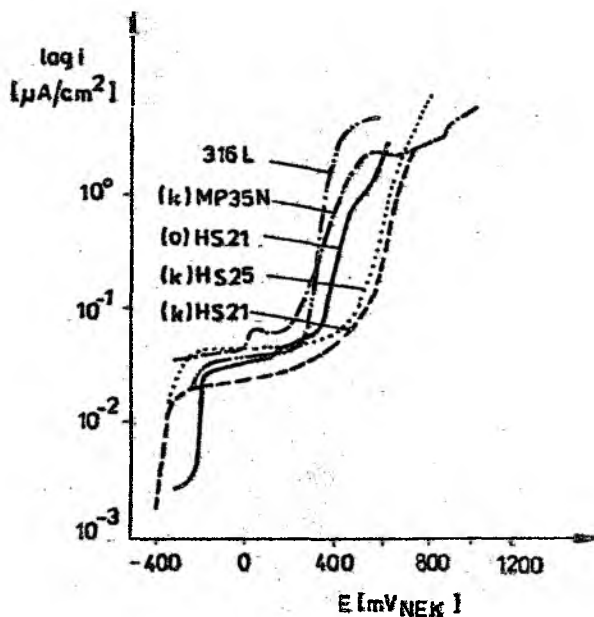
Stopy kobaltu do przeróbki plastycznej charakteryzują się wysoką odpornością na zmęczenie mechaniczne. Z badań prowadzonych różnymi metodami [12,14] wynika, że granica zmęczenia tych stopów jest nie niższa od 400-500 MPa dla $N = 10^8$ cykli. Możliwość kształtowania właściwości mechanicznych przy wysokiej podatności na umacnianie i wytrzymałości zmęczeniowej pozwala na stosowanie tego typu stopów kobaltu na części pracujące na zginanie i skręcanie przy długotrwałych obciążeniach dynamicznych.

Odporność na korozję

Stopy kobaltu do przeróbki plastycznej, podobnie jak stopy odlewnicze kobaltu, należą do materiałów o bardzo wysokiej odporności na korozję w większości środowisk agresywnych i w podwyższonych temperaturach. Tworząca się samorzutnie warstwa pasywna chroni skutecznie przed korozją ogólną, która nie stanowi problemu w zastosowaniach tych stopów w ludzkim organizmie. Stopy kobaltu, ze względu na strukturę typu A1 mogą ulegać korozji lokalnej.

Stopy zawierające wolfram w stanie bez obróbki cieplnej są podatne na korozję międzykrystaliczną i wżerową w środowisku zawierającym chlorki, jeśli potencjał przekracza wartość potencjału przebicia dla tych stopów, tj. około $+400 \text{ mV}_{\text{NEK}}$ ($\sim +650 \text{ mV}_{\text{NEW}}$). Przyczyną korozji międzykrystalicznej w tym stanie jest segregacja składu na skutek znacznej liczby wydzieleni na granicach ziarn oraz tworzących skupiska wewnątrz ziarn, zawierających głównie wolfram, chrom i kobalt. Osnowa zubożona w otoczeniu wydzieleni w Cr i W łatwiej ulega rozpuszczaniu, prowadząc do korozji po granicach ziarn oraz depasywacji poprzez powiększające się wżery. Zastosowanie przesycania prowadzącego do ujednorodnienia struktury i braku wydzieleni faz wtórnych na granicach ziarn, powoduje zahamowanie korozji międzykrystalicznej i podwyższenie odporności na korozję wżerową. W badaniach na stopie Mikromed 2 autorzy uzyskali w najlepszym przypadku udział 0,4% wżerów na powierzchni po 1/4 h w warunkach potencjostatycznych ($E = +700 \text{ mV}_{\text{NEK}}$) na próbkach polerowanych bez pasywacji chemicznej [16].

Stopy Co-Ni-Cr-Mo, np. Mikromed 3, Protasul-10 czy Med-pol 1 nie wykazują skłonności do korozji międzykrystalicznej oraz charakteryzują się bardzo dobrą odpornością na korozję wżerową. Udział wżerów w stanie po kuciu, bez obróbki cieplnej jest o rząd wielkości mniejszy niż w stopie Mikromed 2 po przesycaaniu. Stury i inni [14] prowadząc badania nad stopem Protasul-10 stwierdzili, że ze względu na odporność na korozję można go stosować bez obróbki cieplnej. Tym niemniej, ze względu na własności mechaniczne i jednorodność składu stop ten poddaje się przesycaaniu, w wyniku którego uzyskuje się dalszy wzrost odporności na korozję wżerową (Rys. 3.11). Stopy do

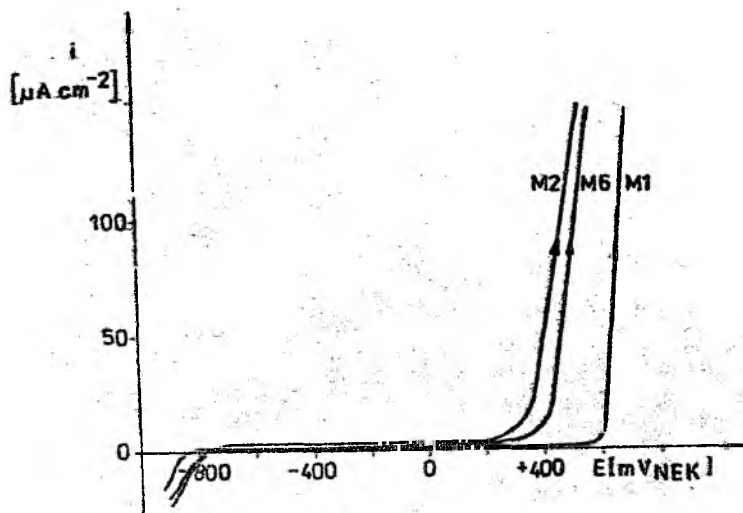


Krzywe polaryzacji anodowej dla stopów kobaltu odlewniczych oraz do przeróbki plastycznej oraz stali 316 L
Rys. 3.11. w 0,9% NaCl i temp. 310 K [31]

przeróbki plastycznej w stanie przesyconym posiadają najszerszy obszar pasywności i najwyższy potencjał przebicia, a więc

i najlepszą odporność na korozję wżerową w porównaniu ze stopami odlewniczymi i stalą odporną na korozję. Z badań Süry'ego [14,26] nad połączeniami stopu Protasul-10 z odlewniczym stopem Protasul-2 wynika, że połączenie takie jest bezpieczne, nie wykazuje skłonności do korozji elektrochemicznej i tworzenia ogniw galwanicznych ani w warunkach laboratoryjnych ani w badaniach klinicznych.

Opracowane w Politechnice Lubelskiej stopy Medpol 2 i Medpol 6 o obniżonej zawartości molibdenu i niklu nie ustępują w odporności na korozję stopom typu HS-25 i odlewniczym, a w stanie spasywowanym są równie odporne jak stopy wysokoniklowe z molibdenem. Charakteryzują się jednakże w tym stanie nieco niższą zdolnością repasywacji (Rys. 3.12). Pasywacja chemiczna,



Rys. 3.12. Krzywe polaryzacji anodowej dla stopów Medpol 1, 2 i 6; próbki polerowane i pasywowane chemicznie w 30% HNO_3 , roztwór Ringera, $\text{pH}=7,61$, $T=310\text{ K}$

zalecana dla stopów kobaltu normami ASTM i BS, polegająca na zanurzeniu w 30% wodnym roztworze HNO_3 w czasie (20-40) min, nie ma wpływu na wartość potencjału korozji swobodnej dla badanych materiałów. Wpływa natomiast korzystnie na wartość potencjału przebicia. Warstwy pasywne są trwałe, kształt i parametry krzywych polaryzacyjnych nie ulegają zmianie w kilku kolejnych cyklach [29].

Rola zgniotu w odporności na korozję lokalną stopów kobaltu nie jest dotąd dostatecznie sprecyzowana [29,30]. Z badań autorów na stopach Medpol wynika, że zgniot wpływa korzystnie na odporność na korozję wżerową, przesuując potencjał przebicia w kierunku szlachetniejszych wartości oraz potencjał repasywacji tak, że jest on równy E_p dla wszystkich badanych stopów. Szeroki obszar pasywności i bardzo niska gęstość prądu repasywacji dla stopów po zgniocie świadczy o ich dużej trwałości w roztworze fizjologicznym w szerokim zakresie potencjałów. Wartość zgniotu nie wpływa istotnie na zmianę odporności. Obserwowano znaczną poprawę własności korozyjnych już przy 10% zgniocie, a dalszy wzrost stopnia zgniotu do 50% w prowadzonych próbach, podnosił te własności znacznie wolniej. W całym przebadanym zakresie zgniotów nie zaobserwowano obniżenia się odporności na korozję.

Niektóre dane z badań odporności na korozję elektrochemiczną wykonanych na stopach kobaltu przez autorów oraz literaturowe, zestawiono w tablicy 3.13.

Pod względem odporności na korozję naprężeniową, stopy Co-Cr-Ni-Mo są porównywalne z wysokochromowymi stopami niklu, wykazując całkowitą odporność w standardowej próbie we wrzącym

Tabl. 3.13. Porównanie własności elektrochemicznych stopów kobaltu do implantacji: roztwór Ringera, $T = 310\text{ K}$

S t o p	S t a n	E_b [mV _{NEW}]	E_{b-o} [mV]	E_r [mV _{NEW}]
Co-Cr-Mo [11]	odlew. + cz. przesyco. + pasyw.	700	600	700
Co-Cr-Mo (HS-21) [11]	odlew precyzyjny	540	450	-
HS 25 [31]	kuty i wyżarzony	640	650	-
Protasul-10 [26]	kuty i przesycoany	950	1400	950
Mikromed 2 [16]	kuty i przesycoany	700	800	680
Mikromed 3 [16]	kuty i przesycoany	790	1100	790
Medpol 1	kuty, przesycoany i pasywowany	790	1340	800
Medpol 1	30% zgniotu	790	1340	810
Medpol 2	kuty + przesycoany + pasywacja 30% zgniotu	640 740	1000 1200	290 750
Medpol 6	kuty + przesycoany + pasywacja 30% zgniotu	640 700	1200 1000	340 690
Co-Cr-Mo (PM) [12]	met. proszków + HIP	700	700	645

93

MgCl₂ oraz w NaCl. Badania autorów potwierdziły wysoką odporność stopów na korozję naprężeniową. Badania wykonano metodą stałego naprężenia z czterema punktami podparcia na próbkach z taśmy umocnionej na zimno o parametrach wytrzymałościowych zestawionych w tab. 3.12. Środowiskiem korozyjnym był 10% roztwór HCl w temperaturze otoczenia. Po 720 h testu przy naprężeniu przekraczającym wartości granicy plastyczności ($\sigma_s = 1000$ MPa) nie zaobserwowano żadnych śladów korozji ani lokalnej ani naprężeniowej.

O wysokiej odporności na korozję zmęczeniową stopów przetwarzanych plastycznie wspomniano już omawiając wytrzymałość zmęczeniową. Trzony endoprotez narażone są w czasie pracy na obciążenia cykliczne zmieniające się w zakresie częstotliwości 0,1 - 10 Hz [15]. Pracują one przeważnie w cyklu zginanie-prostownienie lub rozciąganie-ściskanie; mogą również ulegać skręcaniu lub nakładaniu się takich cykli. Ponieważ wytrzymałość zmęczeniowa stopów kutech jest prawie dwukrotnie wyższa od odlewniczych, odporność na korozję lokalną jest również wyższa, zdolność do repasywacji hamuje tworzenie się mikrokarbów po procesie poślizgu a struktura jest niemal całkowicie wolna od wtrąceń, to należy oczekiwać dużej odporności na zmęczenie korozyjne w środowisku organizmu. Z prowadzonych badań porównawczych w powietrzu i roztworze fizjologicznym metodą rozciąganie-ściskanie oraz zginanie ze skręcaniem stwierdzono, że środowisko symulujące "in vitro" warunki w organizmie nie wywiera istotnego wpływu na granicę zmęczeniową w szerokim przedziale naprężeń, a więc stopy w tym środowisku nie są podatne na korozję zmęczeniową [29].

Z a s t o s o w a n i e

Stopy kobaltu do przeróbki plastycznej stosowane są na trzony endoprotez stawu biodrowego i w konstrukcjach endoprotez innych stawów, np. kolanowego. Stosowane są równolegle ze stopami odlewniczymi i stopami tytanu. Wybór materiału zależy od możliwości technologicznych producenta, wielkości produkcji a więc i opłacalności, stopnia zaawansowania w badaniach, gdyż każda firma produkująca endoprotezy opiera się na materiałach wytwarzanych specjalnie na swoje zamówienie. Przykładem może być amerykański Zimmer, który produkuje endoprotezy stawu biodrowego ze stopów odlewniczych ZIMALOY, kutych ZIMALOY oraz stopu tytanu TIVANIUM w zależności od typu protezy, jej przeznaczenia i możliwości nabywczych potencjalnych klientów. Mniejsze firmy, o węższych specjalizacjach, na przykład szwajcarskie lub angielskie stosują obok stopu odlewniczego kobaltowego stop bądź kobaltowy kuty bądź tytanowy; np. szwajcarski Sulzer wytwarza protezy z odlewniczego Protasul-2 i kutego Protasul-10.

Stopy kute kobaltu stosowane są na trzony endoprotez bezcementowych z główką ceramiczną lub z odlewniczego stopu kobaltu, osadzaną na trzon oraz na trzony endoprotez osadzanych w kości na cement, często z główką metalową ze stopu odlewniczego kobaltowego, spawaną z trzonem.

3.1.2.3. Nowoczesne technologie wytwarzania stopów kobaltu do implantacji

W dwóch poprzednich rozdziałach omówiono stopy kobaltu wytwarzane konwencjonalną techniką odlewniczą, o właściwościach

kształtowanych na drodze obróbki cieplnej oraz przeróbką plastyczną na gorąco i zimno. Obie grupy stopów mają swoje zalety i wady. Stopy odlewnicze umożliwiają wytwarzanie elementów o skomplikowanych kształtach odlewaniem precyzyjnym i są odporne na ścieranie, ale wykazują skłonność do pękania zmęczeniowego. Z kolei stopy kute i walcowane są wysokowytrzymałe, lecz trudne technologicznie w przeróbce plastycznej i obróbce mechanicznej. Dlatego poszukuje się takich technologii, które przy zachowaniu składu chemicznego stopu o dobrej, sprawdzonej bioprzyswajalności i odporności na korozję pozwolą na uzyskanie elementów o żądanych kształtach i właściwościach, łączących cechy stopów odlewniczych i przeróbczych.

3.1.2.3.1. Metalurgia proszków

Najszerze możliwości w odniesieniu do stopów kobaltu dają: metalurgia proszków z następną obróbką cieplno-mechaniczną.

Stopem wyjściowym do tych procesów jest stop Co-Cr-Mo, którego skład oparto na normie ASTM F75 w początkowych badaniach, a obecnie opracowano specjalną normę ASTM F 799-82. Dotyczy ona stopów wytwarzanych metodami innymi niż konwencjonalne odlewanie, np. spiekaniem proszków z następną obróbką cieplno-mechaniczną. Skład stopu według tej normy zestawiono w tablicy 3.14. Jego minimalne wymagane parametry mechaniczne to: $R_m \text{ min} = 1172 \text{ MPa}$, $R_{e0,2} \text{ min} = 827 \text{ MPa}$, $A \text{ min} = 12\%$, $Z \text{ min} = 12\%$ oraz twardość min 35 HRC. Ponadto powinien charakteryzować się jednorodną mikrostrukturą o wielkości ziarna nie większej niż ASTM No 5.

Tabl. 3.14. Skład chemiczny stopu Co-Cr-Mo według normy ASTM F 799-82

Pierwiastek	Zawartość % wag.	
	min.	max.
Cr	26,0	30,0
Mo	5,0	7,0
Ni	-	1,0
Fe	-	1,5
C	-	0,35
Si	-	1,0
Mn	-	1,0
N ₂	-	0,25
Co	r.	r.

Proces wytwarzania

Proszek wytwarzany jest ze stopu Co-Cr-Mo o składzie zgodnym z normą ASTM F 799-82. Rozpylany jest strumieniem argonu. Bardzo cienki strumień supergorącego sproszkowanego stopu wylatuje przez dyszę o małej średnicy otworu. Natychmiast jest rozbijany wysokim ciśnieniem argonu wpływającego z dyszy pierścieniowej. Gaz rozdziela metal na dyspersyjne kropelki bardzo szybko zestalające się. Zestalony proszek stopowy zbiera się na dnie komory wypełnionej argonem. Następnie przesiewa się go dla usunięcia dużych cząstek i ewentualnych zanieczyszczeń pochodzących od uderzeń o ściany zbiornika. W rezultacie uzyskuje się proszek o wielkości ziarna maksimum 250 μm , którego ponad 30% (masowo) ma średnice mniejsze niż 44 μm . Zanieczyszczenia niemetaliczne, ze względu na ich znacznie mniejszą gęstość niż proszku metalicznego, usuwa się aerodynamicznie uzyskując bardzo wysokiej czystości materiał prosz-

kowy. Następnie usuwa się zaadsorbowany na powierzchniach cząstek argon poprzez jego jonizację w wysokonapięciowym polu elektrycznym. Tak przygotowany proszek przesypuje się do szczelnego próżniowego pojemnika w celu przeprowadzenia izostatycznego prasowania na gorąco (HIP-hot isostatic pressing).

HIP przeprowadza się w autoklawie pod wysokim ciśnieniem i w wysokiej temperaturze wykorzystując argon jako ośrodek wywierający ciśnienie. Prasowanie proszku metalowego przeprowadza się w temperaturze 1373 K i pod ciśnieniem 100 MPa w czasie 1 h [31]. Temperatura taka leży znacznie poniżej temperatury topnienia stopu. Związanie cząstek zachodzi przez dyfuzję w stanie stałym i w rezultacie uzyskuje się materiał o bardzo drobnym ziarnie.

M i k r o s t r u k t u r a

Badania metalograficzne stopu Co-Cr-Mo (PM) wykazują, że charakteryzuje się on bardzo drobnym ziarnem roztworu stałego na osnowie Co oraz równomiernymi, dyspersyjnymi i drobnymi wydzieleniami węglików typu $M_{23}C_6$.

W trzonach odlewniczych endoprotez stawu biodrowego obserwuje się znaczne różnice w wielkości ziarna w zależności od przekroju elementu, co jest charakterystyczne dla struktur odlewniczych. Średnia wielkość ziarna oceniana jest w takich elementach na około 8 mm średnicy. W elementach wytwarzanych metodą proszkową połączoną z obróbką HIP uzyskuje się wielkość ziaren około 0,008 mm i są one, co należy podkreślić, jednakowe w całym przekroju.

Właściwości mechaniczne

Materiał wytwarzany nowoczesną technologią prasowania proszków uzyskuje właściwości mechaniczne znacznie przewyższające stop odlewniczy o tym samym składzie oraz dorównuje pod względem wytrzymałości i plastyczności stopom kutym kobaltu oraz stopom tytanu (Tabl. 3.15) [32]. Wytrzymałość zmęczeniowa

Tabl. 3.15. Porównanie właściwości mechanicznych stopów do implantacji [31]

Parametr	316L przes.	316L ⁺ c.w. ⁺	Co-Cr-Mo odlewniczy	Ti-6Al-4V kuty	MP35N kuty	Co-Cr-Mo PM+HIP
R_m [MPa]	505	965	725	965	1205	1275
R_{e02} [MPa]	240	758	515	895	965	840
A [%]	45	22	9	10	25	14
Z_{gr}^{++} [MPa]	175	310	290	480	515 ⁺⁺⁺	765

⁺ c.w. - przeróbka plastyczna na zimno

⁺⁺ - granica zmęczenia określana w próbie zginania na próbkach o przekroju prostokątnym, $R = -1$, 30 Hz, powietrze, $N = 10^7$ cykli

⁺⁺⁺ - wielkość z próby skręcania (Semlitsch, 1976)

tych stopów jest ponad dwukrotnie wyższa od stopów odlewniczych oraz najwyższa ze wszystkich stosowanych materiałów w ortopedii.

Odporność na korozję

Odporność na korozję, badana metodą polaryzacji anodowej w roztworze Ringera, okazała się dla tych stopów porównywalna z odpornością stopów odlewniczych o tym samym składzie. Wynik

taki był oczekiwany, ponieważ o odporności decyduje przede wszystkim skład chemiczny, a w znacznie mniejszym stopniu wielkość ziarna. Z drugiej strony istnieje też pogląd [12], że bardzo drobne ziarno może być przyczyną obniżonej odporności na korozję wżerową, co dodatkowo potwierdzałyby uzyskane wyniki.

Badania bioprzyswajalności prowadzone na hodowlach komórkowych oraz testem toksyczności wykazały, że stopy te charakteryzują się taką samą tolerancją biologiczną jak pozostałe stopy kobaltu.

3.1.2.3.2. Stopy odlewnicze obrabiane cieplno-mechanicznie

Metalurgia proszków jest technologią współczesną, ale nadal kosztowną. W zasadzie tylko w Stanach Zjednoczonych, gdzie wprowadzono ją najszerzej do przemysłu, produkuje się elementy endoprotez w taki sposób (firma Zimmer). Próby podjęto też w Wielkiej Brytanii, ale dotychczas nie uruchomiono masowej produkcji.

W ramach poszukiwań technologii podwyższania właściwości stosowanych stopów Co-Cr-Mo do implantacji, zwrócono uwagę na możliwość zastosowania obróbki cieplno-mechanicznej do stopu odlewniczego.

Obróbce izostatycznego prasowania na gorąco (HIP) poddawano stop odlewniczy Vitallium (HS 21) o składzie zgodnym z normą ASTM F 75. Prasowanie prowadzono w temperaturze 1427 K przez 4 h pod ciśnieniem 100 MPa wywieranym przez argon. Obróbka taka eliminuje lub znacznie zmniejsza porowatość materiału odlewniczego, co wpływa na podwyższenie jego wytrzymałości i ciągliwości (Tabl. 3.16) [6,33]. Dalsze podwyższenie wytrzyma-

Tabl. 3.16. Właściwości mechaniczne stopów Co-Cr-Mo po obróbce cieplno-mechanicznej i cieplnej [6]

W a r u n k i	R_m [MPa]	R_{e02} [MPa]	A [%]	HRC
odlewniczy wg ASTM F 75-82	min. 665	min. 450	min. 8	25 - 35
odlewniczy + 1500 K/1 h/gaz + 823 K/20 h	750 - 1150	510 - 710	8 - 17	26 - 28
odlewniczy + HIP (1473 K, 100 MPa, 4 h)	680 - 930	380 - 600	8 - 12	28 - 30
odlewniczy + HIP + 1500 K/ 1h/gaz + 823 K/20h	620 - 1100	470 - 720	12 - 16	26 - 28

łości i ciągliwości uzyskano przez zastosowanie obróbki cieplnej polegającej na przesycaniu i długotrwałym starzeniu. Taka obróbka cieplna wpływa na wielkość ziarna, udział i wzajemne rozmieszczenie faz A1 i A3 oraz wydzielenie węglików a także na gęstość i rozmieszczenie dyslokacji i błędów ułożenia.

Należy spodziewać się, że podobnie jak w stopach wytwarzanych metalurgią proszków obróbka HIP nie obniży odporności na korozję.

3.1.3. Tytan i jego stopy

Tytan jest ważnym pierwiastkiem metalicznym ze względu na małą gęstość, dobrą ciągliwość i szerokie zastosowanie jako dodatek stopowy w wielu rodzajach stopów.

W zastosowaniach medycznych tytan i jego stopy zajmują coraz ważniejsze miejsce. Już w latach 40-tych, gdy uruchomiono produkcję przemysłową tytanu, zwrócono uwagę na dobrą tolerancję tytanu jako materiału wszczepionego do organizmu szczurów. Badania prowadzone w następnych latach, wraz z rozwojem technologii strzemywania i obróbki stopów tytanu, pozwoliły na wprowadzenie tytanu i jego stopów do ortopedii i stomatologii. Stopy te powoli wypierają z niektórych zastosowań stal i stopy kobaltu, ale wytwarzane z nich elementy są nadal dużo droższe niż ze stopów kobaltowych.

Największe zainteresowanie w zastosowaniach klinicznych wzbudzają dwa typy materiałów: tytan o czystości handlowej (tytan niestopowy) oraz stop tytanu z aluminium i wanadem znany powszechnie jako Ti-6Al-4V (Tabl. 3.17).

Oprócz stopów zestawionych w tabl. 3.17, opartych na składzie Ti-6Al-4V, o nazwach handlowych np. Tivaloy, Tivanium.

Tabl. 3.17. Skład chemiczny tytanu i jego stopów stosowanych w ortopedii według wybranych norm

Norma i stop	Zawartość pierwiastka % wag.							
	N max	C max	H max	Fe max	O max	Al	V	Ti
ISO 5832/II-78 Ti niestopowy								
Gr. 1	0,03	0,10	0,015	0,20	0,18	-	-	r.
Gr. 2	0,03	0,10	0,015	0,30	0,25	-	-	r.
Gr. 3	0,05	0,10	0,015	0,30	0,35	-	-	r.
Gr. 4A i 4B	0,05	0,10	0,015	0,50	0,50	-	-	r.
BS 3531:2/80 Ti niestopowy T1, T2, T3, T4, T5	-	0,08 w ru- dzie	0,0125 druty 0,015 odkuwki	0,20	0,50	-	-	r.
ISO 5832/III-78 kuty Ti-6Al-4V	0,05	0,08	0,015	0,30	0,20	5,5-6,75	3,5-4,5	r.
BS 3531:2/80 TA1	-	0,08	0,015	0,30	0,20	5,5-6,75	3,5-4,5	r.
ASTM F 136-79 Ti-6Al-4V ELI	0,05	0,08	0,0125	0,25	0,13	5,5-6,5	3,5-4,5	r.
GOST WT 6S	0,05	0,10	0,015	0,25	0,15	5,3-6,5	3,5-4,5	r.

prowadzone są próby stosowania innych stopów tytanu. W Wielkiej Brytanii z powodzeniem stosuje się stop Ti 550 w postaci kutej lub walcowanej o składzie około 3-4,5 % Al, ok. 4% Mo, ok. 2% Sn i ok. 0,5% Si w firmie OEC Orthopaedic [12], a w ZSRR prowadzone są badania nad endoprotezą ze stopu Ti-5Al-2,5Fe [34].

O t r z y m y w a n i e t y t a n u i j e g o s t o p ó w

Tytan występuje w skorupie ziemskiej w postaci szeregu minerałów, z których największe znaczenie w produkcji czystego tytanu mają minerały z grupy rutylu i ilmenitu. Tytan występuje w nich w postaci tlenków typu TiO_2 oraz złożonych np. $FeO \cdot TiO_2$.

Metody wzbogacania rud tytanu, otrzymywania koncentratów, procesy metalurgiczne i metody topienia opracowane zostały na skalę przemysłową dopiero w latach 50-60 naszego wieku. Do najważniejszych metod otrzymywania tytanu metalicznego zalicza się: redukcję czterochlorku tytanu magnezem, redukcję czterochlorku tytanu sodem, redukcję dwutlenku tytanu magnezem, aluminium lub wapniem, metodę jodkową, metody elektrolityczne i metalurgię proszków [35,36].

Największe zastosowanie znalazła na skalę przemysłową metoda redukcji czterochlorku tytanu magnezem, tzw. metoda Krolla. Składa się ona z dwóch etapów: produkcji tytanu w postaci gąbczastej i przetapiania gąbki tytanowej na lity tytan.

Gąbka tytanowa stanowi materiał wyjściowy do produkcji tytanu technicznego. Otrzymuje się go najczęściej przez dwukrotne przetopienie gąbki tytanowej w próżniowych piecach elektrycznych łukowych. Tytan techniczny stanowi bazę do produkcji stopów tytanu.

Stopy tytanu otrzymuje się zwykle przez: przetopienie wlewka z tytanu technicznego z równoczesnym dodaniem pierwiastków stopowych; przetopienie gąbki tytanowej zwykłej z dodaniem pierwiastków stopowych; przetopienie gąbki tytanowej uszlachetnionej (stopowej). Dwa pierwsze sposoby nie zapewniają pełnego wymieszania składników stopowych i przeważnie przetop musi być prowadzony dwukrotnie. Trzecią metodę stosuje się głównie do otrzymywania stopów tytanu z metalami trudno topliwymi (np. W, Mo, Zr, Nb).

Ze względu na duże powinowactwo tytanu do tlenu i azotu, topienie go i jego stopów jest możliwe tylko w próżni lub atmosferze ochronnej gazów szlachetnych. Do topienia można stosować tylko tygłe miedziane chłodzone wodą lub ceramiczne z garnisazem ze względu na dużą aktywność chemiczną tytanu w stosunku do materiałów ceramicznych. Najczęściej stosuje się topienie w piecach łukowych oraz elektronowych, rzadziej plazmowych.

W piecach łukowych z atmosferą ochronną argonu, helu lub mieszaniny tych gazów przetop prowadzi się za pomocą elektrod nietopliwych z grafitu bądź wolframu lub elektrodą topliwą. Temperaturę wewnętrznej powierzchni tygla reguluje się tak, aby w czasie procesu przetopu na ściankach pozostawała nieroztopiona warstwa stopu tytanu, tzw. garnisaz, zabezpieczając przed bezpośrednim stykiem ciekłego stopu z materiałem tygla.

Zastąpienie atmosfery ochronnej gazowej próżnią oraz wykonywanie elektrod topliwych z gąbki tytanowej i złomu lub z wlewka z pierwszego przetopu pozwoliło na szybszy rozwój technologii przetopu tytanu. Stosuje się próżnię rzędu 0,1 Pa

oraz pole magnetyczne do stabilizacji łuku i mieszania ciekłego metalu w piecu. Odgazowanie metalu podczas przetopu w próżni powoduje polepszenie właściwości mechanicznych wlewka, zwiększenie jego jednorodności oraz poprawienie jakości powierzchni. W metodzie tej wzrosła też szybkość przetopu oraz bezpieczeństwo pracy.

Topienie wiązką elektronową pozwala na uzyskanie metalu lub stopu o wyższej jakości niż konwencjonalnymi metodami. Proces prowadzi się w komorze próżniowej o ciśnieniu nie przekraczającym 1-10 mPa wytwarzając wiązkę elektronową z jednej lub kilku katod wolframowych bądź tantalowych. Topienie następuje w wysokiej próżni w tyglu miedzianym lub w chłodzonym krystalizatorze. Zaletami tej metody są: uzyskiwanie wlewka dużej czystości, bez zanieczyszczeń pochodzących z tygla, możliwość utrzymywania stopionego metalu w dowolnej temperaturze, możliwość przegrzania kąpieli dla odparowania bardziej lotnych składników.

Stopy tytanu stosowane w ortopedii są stopami przerabianymi plastycznie. Metody przeróbki plastycznej na gorąco i zimno w odniesieniu do stopów tytanu są podobne jak dla stopów żelaza i metali nieżelaznych. Najczęściej stosuje się kucie i walcowanie a następnie obróbkę cieplną. Do stopów tytanu ma również zastosowanie obróbka cieplno-mechaniczna.

S t r u k t u r a

Czysty tytan handlowy jest w rzeczywistości stopem tytanu z tlenem. Ponieważ dopuszczalna maksymalna zawartość tlenu w tytanie nie przekracza 0,5%, rozpuszcza się on w tytanie tworząc roztwór stały o strukturze heksagonalnej zwartej A3.

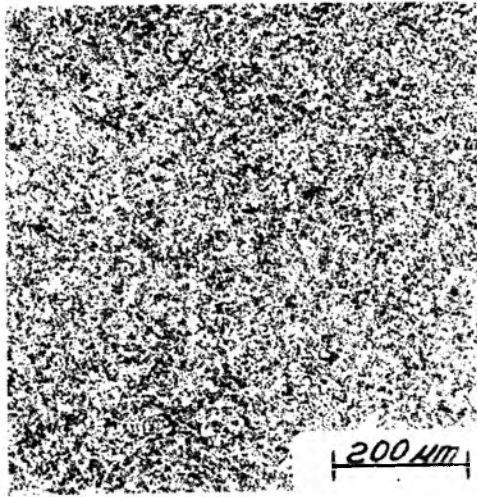
Inne pierwiastki rozpuszczające się w tej fazie i stabilizujące ją to azot i węgiel. Tworzą one z α -Ti roztwory stałe międzywęzłowe. Pierwiastki przejściowe, takie jak molibden, niob, wanad stabilizują natomiast fazę β -Ti o strukturze regularnej.

Aluminium dobrze rozpuszcza się w fazie α -Ti umacniając ją - oraz zwiększa stabilność cieplną fazy β i powoduje zmniejszenie gęstości stopu. Stopy tytanu z aluminium i wanadem są stopami dwufazowymi ($\alpha + \beta$), martenzytycznymi. Po wygrzewaniu tych stopów poniżej temperatury przemiany fazowej ($\alpha + \beta$) $\rightarrow \beta$ i wolnym chłodzeniu ich strukturą jest mieszanina faz α i β . Zawartość fazy β wynosi 5+20%. Po hartowaniu z temperatury stabilności fazy β w stopach tych pojawia się martenzytyczna faza α' . W zależności od temperatury hartowania i zawartości pierwiastków stabilizujących fazę β w strukturze tworzą się: faza martenzytyczna α' , faza α i faza martenzytyczna α' , faza martenzytyczna α' i faza β_M (Rys. 3.13 a,b) [35].

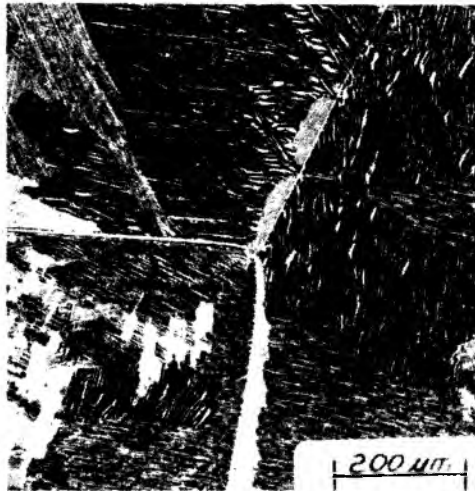
Stopy Ti-6Al-4V stosuje się w stanie wyżarzonym oraz hartowanym i starzonym, w zależności od wymaganych właściwości mechanicznych, plastyczności, odporności na pękanie.

Wyżarzanie niezupełne przeprowadza się w temperaturze (873+923) K w czasie 1 h w celu usunięcia naprężeń wewnętrznych powstałych w wyniku obróbki plastycznej, obróbki skrawaniem itp. Wyżarzanie zupełne w temperaturze (873+1123) K z chłodzeniem w piecu do 873 K i następnym chłodzeniem w powietrzu stabilizuje strukturę i właściwości mechaniczne stopu. Hartowanie prowadzi się najczęściej z temp. (1153+1223) K, a starzenie w temperaturach (673+873) K.

a)



b)



Rys. 3.13. Mikrostruktura stopu Ti-6Al-4V w stanie:
a) - wybarzonym po odlaniu
b) wybarzonym po odlaniu;
traw. H_2O_2 [15]

Właściwości mechaniczne

Tytan i jego stopy mają w stosunku do stali i stopów kobaltu niższą gęstość (dla stopu Ti-6Al-4V gęstość wynosi

4,43 g/cm³) oraz połowę niższy moduł sprężystości, wynoszący 110 GPa. Ponieważ moduł sprężystości kości jest ponad 10-krotnie niższy niż stopów tytanu i wynosi około 10 GPa wydaje się, że ten wskaźnik nie ma takiego wielkiego znaczenia w ortopedii.

Właściwości mechaniczne tytanu niestopowego nie są wysokie (Tabl. 3.18) i dlatego stosowany jest on głównie w protezynie stomatologicznej, gdzie wysoka wytrzymałość mechaniczna nie jest wymagana.

Tabl. 3.18. Właściwości mechaniczne tytanu niestopowego według wybranych norm

Materiał i stan	R _m min [MPa]	R _{e02} min [MPa]	A min [%]	Z min [%]
ISO 5832/II-78				
Gr. 1 wyżarzony	240	170	24	30
Gr. 2 wyżarzony	345	230	20	30
Gr. 3 wyżarzony	450	300	18	30
Gr. 4A wyżarzony	550	440	15	25
Gr. 4B obróbka na zimno	680	520	10	18
BS 3531:2:1980				
T1 taśmy wyżarzone	240	170	25	-
odkuwki, pręty				
wyżarzone	240	170	24	30
T2 taśmy wyżarzone	385	275	22	-
odkuwki, pręty				
wyżarzone	385	230	20	30
T3 taśmy wyżarzone	450	325	20	-
odkuwki, pręty wyżarzone	450	300	18	30
T4 taśmy wyżarzone	575	465	15	-
T5 odkuwki, pręty				
wyżarzone	550	430	15	25

Kute stopy typu Ti-6Al-4V charakteryzują się dużo wyższymi właściwościami (Tabl. 3.19). Ich parametry wytrzymałości-

Tabl. 3.19. Właściwości mechaniczne stopów tytanu dla ortopedii

Stop i stan	R_m [MPa]	R_{e02} [MPa]	A [%]	HV
ISO 5832/III-78 Ti-6Al-4V kuty, wyżarzzone pręty	min. 860	min. 780	min. 10	-
ASTM F 136-79 Ti-6Al-4V ELI kuty, wyżarzzone odkuwki i pręty $\leq 4,75$ mm	min. 896	min. 827	min. 10	-
BS 3531:2:1980 TA 1/Ti318/ kuty, wyżarzony	min. 900	min. 830	min. 8	310-350
WT6 [35]	950-1170	800-1050	6-16	250-370
Ti550 walcowany, hart + starzony [12]	1150	1020	14	-
TiAl5Fe2,5 kuty [34]	1015	926	12	-

ciowe i plastyczne można kształtować przez obróbkę cieplną. Ponadto o odporności na pękanie decyduje w nich też stopień zanieczyszczeń. W ortopedii na części pracujące zmęczeniowo i o zmiennych przekrojach stosuje się stopy wysokiej czystości; np. Ti-6Al-4V ELI (extra-low-interstitial), WT6S (zamiast WT6).

Najważniejszą właściwością tytanu i jego stopów powodującą ich coraz szersze stosowanie w ortopedii na odpowiedzialne części endoprotez jest wysoka odporność zmęczeniowa. Granica zmęczenia 10^7 - 10^8 cykli jest osiągalna w nich przy naprężeniach około (45-50)% R_m . Dla czystego tytanu naprężenia powyżej 100 MPa mogą wywoływać pękanie zmęczeniowe. Natomiast stop Ti-6Al-4V można stosować na elementy poddawane cyklicznym naprężeniom do 620 MPa. Obróbka plastyczna na zimno obniża trwa-

łość zmęczeniową stopu Ti-6Al-4V [37], co tłumaczy się dwufazową strukturą, w której wydzielenia odkształconej fazy β stanowią barierę poślizgów w materiale odkształconym przez walcowanie na zimno [37].

O d p o r n o ś ć n a k o r o z j ę

Tytan jest metalem bardzo aktywnym. Tym niemniej jest odporny na korozję w wielu środowiskach naturalnych oraz nie reaguje z większością kwasów. Porównując właściwości elektrochemiczne i korozyjne tytanu z właściwościami innych metali np.: Fe, Cr, Ni, Mo, Ta, Nb i Zr, można zauważyć, że tylko Ta i Nb charakteryzują się lepszą odpornością na korozję. Tak wysoką odporność tytanu na korozję można wytłumaczyć szybkim tworzeniem się na jego powierzchni pasywnej warstewki tlenków, mocno związanej z osnową metalu podstawowego i uniemożliwiającej bezpośrednią styczność metalu z elektrolitem. Warstewka tlenków tworzy się na tytanie podczas utleniania w powietrzu, utleniania anodowego jak również w roztworach silnie utleniających oraz słabo utleniających i nie utleniających. Jednym z głównych warunków sprzyjających powstawaniu ochronnej warstewki pasywnej na powierzchni tytanu jest obecność w roztworze czynników utleniających, głównie tlenu. Oprócz tlenu z powietrza rolę pasywatorów znacznie opóźniających proces korozji tytanu w agresywnych roztworach mogą odgrywać inne utleniacze jak kwas azotowy, chromowy, nadmanganian potasu.

Właściwości korozyjne tytanu i jego stopów w stanie pasywowanym określa odporność powierzchniowej warstwy pasywnej na działanie środowisk agresywnych chemicznie. W roztworach kwasów może ulegać zmianie rodzaj i struktura warstewek po-

wierzchniowych; na przykład badania korozji w roztworach kwasów siarkowego i solnego wykazały, że warstwa ochronna składa się w tym wypadku z wodoru tytanu.

W zasadzie odporność na korozję stopów tytanu mało różni się od odporności na korozję tytanu. W środowiskach, w których tytan technicznie czysty jest trwały, trwałe są też jego stopy. Stosowany w medycynie stop Ti-6Al-4V jest dwufazowy, zawierający około 6% Al. Pomimo złożonej struktury stop ten pod względem odporności na korozję przewyższa stal austenityczną i stopy kobaltu. Przede wszystkim wykazuje znacznie mniejszą skłonność do korozji wżerowej w środowisku zawierającym chlorki. Odporność kawitacyjno-erozyjna jest porównywalna ze stalami odpornymi na korozję. Stwierdzono też brak skłonności tytanu do korozji szczelinowej w wodzie morskiej. W kwasie solnym zachowuje odporność na korozję do stężenia 5% w temperaturze pokojowej. Wzrost temperatury powoduje wzrost szybkości korozji w tym kwasie. W roztworach chlorków charakteryzuje się znacznie wyższą odpornością niż stale kwasoodporne i stopy niklu. Posiada również wysoką odporność w obecności związków organicznych. W kontakcie z innymi metalami tytan i jego stopy wykazują całkowitą odporność, ale przy stosunku powierzchni np. 1:10 (Ti:metal) obserwuje się intensywną korozję metalu stykającego się z tytanem. Przy stosunku odwrotnym efekt korozji stykowej jest wyraźnie niższy. Ma to szczególne znaczenie przy projektowaniu elementów implantowanych z dwóch materiałów metalicznych, z których jednym jest stop tytanu.

Niektóre stopy tytanu, zawierające dużą (powyżej 6%) ilość aluminium oraz pierwiastki tworzące fazy międzymetalicz-

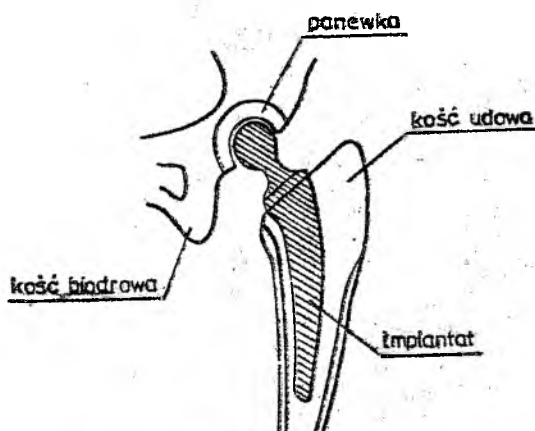
ne mogą wykazywać skłonność do pęknięcia naprężeniowego. Najbardziej narażone na pęknięcie są części mające szczeliny lub ostre i głębokie nacięcia. Podstawową przyczyną pęknięcia korozyjnego tytanu pod działaniem naprężenia jest powstanie w wierzchołku szczeliny dużego odkształcenia plastycznego. Jednocześnie zostaje naruszona spójność warstewki pasywnej i środowisko korozyjne zaczyna reagować z tytanem. Produkty korozji tworzące się w nieruchomej strefie roztworu w nacięciu, a później w szczelinie, zwiększają stopień agresywności środowiska, zmieniając pH roztworu. Rozpuszczanie anodowe cząstek metalu w wierzchołku szczeliny doprowadza do odtlenienia roztworu znajdującego się wewnątrz szczeliny, a to z kolei prowadzi do zmniejszenia zdolności pasywacji elektrolitu. W stopach o zwiększonej zawartości aluminium dodatek pierwiastków izomorficznych (np. V) stabilizujących fazę β , hamujących procesy wydzielania fazy α_2 , zmniejsza również ich skłonność do naprężeniowego pęknięcia korozyjnego. Stop Ti-6Al-4V wykazuje skłonność do pęknięcia naprężeniowego w środowisku zawierającym chlor-ki jeśli zawiera więcej niż 0,15% Cl. Po obniżeniu zawartości tlenu poniżej 0,06% stop charakteryzuje się dużą odpornością na pęknięcie naprężeniowe w takim środowisku. Tak więc zawartość zanieczyszczeń, zmieniająca jednorodność stopów ma wpływ na odporność na pęknięcie korozyjne. Odporność tę podwyższa również obróbka cieplna pozwalająca na rozpuszczenie faz międzymetalicznych bogatych w aluminium.

W zastosowaniach stopów tytanu w ortopedii po kilkuletnich obserwacjach klinicznych nie stwierdza się pęknięcia naprężeniowego ani zmęczeniowego elementów wykonanych z tych stopów.

Ze względu na swą wysoką odporność zmęczeniową i naprężeniową w warunkach organizmu ludzkiego zalecane są, pomimo wysokich kosztów produkcji, na części przenoszące znaczne zmienne obciążenia, np. na trzony endoprotez stawu biodrowego i stawu kolanowego [36].

Bioprzyswajalność tytanu i jego stopów

Warunkiem podstawowym stosowania materiałów do implantacji jest ich dobra przyswajalność przez środowisko biologiczne. Biologiczne oddziaływanie pomiędzy implantatem i otaczającą go tkanką zależy od miejsca implantacji i właściwości powierzchni implantatu. W przypadku endoprotezy stawowej, np. stawu biodrowego oddziaływanie zachodzi tylko pomiędzy implantatem i kością (Rys. 3.14), natomiast w implantacji stomatologicznej



Rys. 3.14. Schemat połączenia implantatu z otaczającą tkanką na przykładzie endoprotezy stawu biodrowego [36]

materiał wszczepiony styka się z kością, tkanką łączną oraz

tkanką nabłonkową. W przypadku gdy wzdłuż wszczepu formuje się warstwa tkanki łącznej, prowadzi to do migracji wzdłuż niej procesu infekcyjnego, po którym następuje resorbcja kości i związane z tym obłuzowanie implantatu uniemożliwiające jego dalsze funkcjonowanie. Najkorzystniejsze wyniki uzyskuje się, jeśli następuje ankiotyczne połączenie implantatu z podłożem tzn. kontakt bezpośredni powierzchni wszczepu z kością. Taki typ zrostu otrzymuje się stosując do implantacji tytan lub jego stopy. Dlaczego stosując tytan otrzymuje się zespolenie bez tkanki włóknistej a więc o innym charakterze niż dla pozostałych stopów metali nie jest dotychczas w pełni wyjaśnione [36]. Uważa się, że najprawdopodobniej jest to wynikiem wysokiej stabilności tlenku tytanu na powierzchni implantatu [36]. Nie tłumaczy jednak taki pogląd dlaczego w otaczającej tkance obserwuje się znaczną koncentrację tytanu, nie będącego produktami ścierania. Być może na powierzchni tworzy się jakiś łatwo rozpuszczalny tlenek, stanowiący źródło tytanu w tkance wokół implantatu. Badania stopów tytanu w kontakcie z kością wykazały takie same efekty wgajania jak czystego tytanu. Zaobserwowano obecność tytanu w otoczeniu wszczepu, natomiast nie stwierdzono podwyższonej koncentracji aluminium i wanadu. W przypadku kontaktu wszczepu z tkanką miękką, jak to ma miejsce w protetyce stomatologicznej, również nie tworzy się warstwa tkanki włóknistej, ale połączenie jest trwałe. W nielicznych przypadkach obserwowano torebkę włóknistą w otoczeniu implantatu ze stopu Ti-6Al-4V ale była ona znacznie cieńsza niż wokół implantatów ze stopów kobaltu i stali [38,39].

Obróbka powierzchniowa implantatów ze stopów tytanu

Badania ostatnich lat wykazały, że najlepsze, bezpośrednie połączenie implantatu z kością uzyskuje się wtedy, gdy powierzchnia implantatu jest chropowata (porowata). Przy porowatości 100-300 μm i dobrej bioprzyswajalności tkanka kostna wrasta w pory dając trwałe połączenie i eliminując konieczność stosowania cementu kostnego. W przypadku stopów kobaltu najlepszą powierzchnię porowatą uzyskiwało się przez spiekanie proszku. Dla tytanu i jego stopów taka technologia nie jest stosowana ze względu na bardzo trudny proces proszkowania i spiekania tytanu oraz bardzo wysokie ciśnienie wymagane do spiekania w próżni [36]. Stosuje się natomiast trawienie chemiczne oraz napyłanie plazmowe. W Polsce prowadzone są próby nad rozwijaniem powierzchni porowatej wszczepów filarowych dentystycznych przez obróbkę luźnym ścierniwem połączoną z trawieniem [40]. Przez napyłanie plazmowe proszku tytanu lub drutu tytanowego uzyskuje się pory rzędu (25-100) μm , z tym, że stosowanie drutu może stwarzać niebezpieczeństwo oddzielania się włókienek tytanu z powierzchni implantatu.

Stosowanie porowatych powierzchni implantatów tytanowych wiąże się z dwoma zasadniczymi niebezpieczeństwami. Pory są idealnymi miejscami koncentracji naprężeń, obniżającymi gwałtownie wytrzymałość zmęczeniową. Obserwowano nawet czterokrotne obniżenie granicy wytrzymałości zmęczeniowej na skutek wytworzenia porowatej powierzchni implantatu. Może to stwarzać groźbę pęknięcia implantatu szczególnie u młodych pacjentów o dużej aktywności ruchowej.

Drugie niekorzystne zjawisko związane z mikrorozwinięciem powierzchni implantatu to zwiększenie powierzchni kontaktu ze środowiskiem organizmu. Wzrost ilości tytanu przechodzącego do otaczających implantat tkanek może powodować lokalne reakcje tkankowe. Chociaż tytan uważany jest za pierwiastek obojętny w organizmie, to jednak zwiększona zawartość jego jonów wraz z jonami innych metali może sprzyjać reakcjom toksycznym.

Dotychczasowe doświadczenia kliniczne z implantatami ze stopów tytanu potwierdzają ich wysoką przydatność i odporność i mimo sygnalizowanych tu możliwych niebezpieczeństw wydaje się, że będą one coraz szerzej stosowane.

Z a s t o s o w a n i e

Tytan i jego stopy stosuje się przede wszystkim w dwóch dziedzinach medycyny, w stomatologii i ortopedii. Wykonuje się z nich mostki przy dużych uszkodzeniach szczęki, mocowane na śruby o powierzchni napyłanej plazmowo. Stanowią obok stopów odlewniczych kobaltu drugi podstawowy materiał na części mocujące stałych, filarowych lub śrubowych protez zębowych.

W ortopedii tytan i jego stopy znalazły zastosowanie w dwóch dziedzinach - do zespalania złamań drobnych kości, np. palców oraz na części endoprotez stawowych. Na płytki małych rozmiarów do osteosyntezy wewnętrznej stosuje się tytan Gr. 1, np. w firmie angielskiej Downs.

Stop tytanu typu Ti-6Al-4V charakteryzujący się wysoką wytrzymałością zmęczeniową, stosowany jest na trzony endoprotez stawu biodrowego, najbardziej obciążonego elementu protezy stawowej. Ze względu na jego bardzo dobrą bioprzyswajalność

i łatwość wgajania stosuje się go w konstrukcjach endoprotez bezcementowych (np. Tivaloy firmy Biomet, Tivanium firmy Zimmer). Dla lepszego procesu wgajania stosuje się pokrycia plazmowe czystym tytanem zwiększające porowatość powierzchni w miejscach o dużym przekroju tak, aby nie spowodować znacznego obniżenia trwałości zmęczeniowej.

Przy niskich obciążeniach tytan i jego stopy charakteryzują się niskim współczynnikiem tarcia, ale wzrost obciążenia powoduje gwałtowny wzrost współczynnika tarcia, następuje pęknięcie ochronnej warstewki tlenkowej i przyspieszone zużycie ściernie. Z tych względów stopy tytanu rzadko stosowane są na główki endoprotez. Najczęściej łączy się trzon ze stopu tytanu z główką z odlewniczego stopu kobaltu (np. endoprotezy firm Biomet, Zimmer) lub z ceramiką Al_2O_3 (np. firmy Aesculap).

Ze stopu tytanu wykonuje się również panewki endoprotezy stawu biodrowego z tym, że powierzchnią pracującą na ściernie jest wkładka z polietylenu wysokiej gęstości (UHMWPE). Czasza panewki wykonana ze stopu tytanu pokrytego warstwą napylonego lub spieczonego tytanu wgaja się w kość bez użycia cementu i wykazuje dużą odporność na obluzowywanie się. Takie pokrycia dla podwyższenia jakości połączenia panewka-kość stosuje się również na panewkach jednoczęściowych wykonanych z ceramiki.

Oceniając efekty stosowania stopów tytanu oraz porównując wyniki implantacji bezcementowej z powszechną dotychczas cementową, należy zwrócić uwagę na krótki okres stosowania tego materiału i konstrukcji. Czynniki te mają na pewno wpływ na bardzo małą ilość zanotowanych niepowodzeń operacyjnych, ale wy-

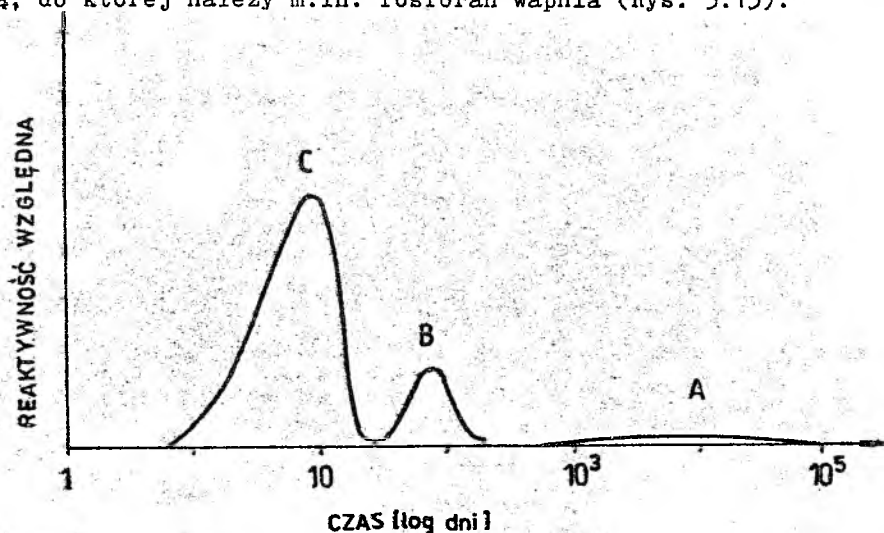
daje się, że jednak stopy tytanu pomimo ich znacznie wyższego kosztu produkcji i trudności technologicznych będą wypierać stosowane dotychczas stopy metali.

3.2. Bioceramika

W inżynierii materiałowej do grupy ceramiki zalicza się wszystkie materiały niemetaliczne i nieorganiczne. W takim ujęciu jest to grupa bardzo liczna i niezwykle zróżnicowana.

Bioceramika definiowana jest jako grupa materiałów ceramicznych o specyficznych oddziaływaniach fizjologicznych, stosowanych jako materiały konstrukcyjne w protetyce i wytwarzaniu sztucznych organów wewnętrznych.

Ze względu na chemiczne oddziaływanie w środowisku fizjologicznym bioceramikę dzieli się na trzy podgrupy: obojętną (bioinercyjną), do której należą kompozyty tlenkowe i węglowe, bioaktywną powierzchniowo, do której należą szkła oraz resorbowa, do której należy m.in. fosforan wapnia (Rys. 3.15).



Rys. 3.15. Widmo względnej reaktywności materiałów bioceramicznych, A-bioceramika obojętna (Al_2O_3), B-aktywna powierzchniowo (szkła), C-resorbowa [41]

Zastosowanie cermiki jako biomateriału możliwe jest dzięki jej dobrej przyswajalności w środowisku fizjologicznym, wynikającej z faktu, że zawiera pierwiastki wchodzące w skład środowiska: Ca, K, Mg i Na oraz takie, których toksyczność w ludzkim organizmie jest znikomo mała - Al i Ti.

Ze względu na zróżnicowany zakres stosowania poszczególnych grup bioceramiki w ortopedii i ogólniej medycynie oraz uwzględniając fakt, że autorzy opracowania nie prowadzili badań w tym zakresie, omówione zostaną tylko subiektywnie wybrane zagadnienia z technologii i właściwości tego typu biomateriałów, z szerszym potraktowaniem grupy pierwszej, czyli bioceramiki obojętnej (bioinert ceramics).

3.2.1. Bioceramika obojętna

Materiał stosowany w żywym organizmie uważany jest za obojętny, jeśli nie reaguje z otaczającymi go tkankami. Jeśli ulega powolnej degradacji w środowisku fizjologicznym, to koncentracja produktów rozpadu jest kontrolowana naturalnym mechanizmem obronnym organizmu. Reakcja tkankowa na bioceramikę inercyjną polega na wytworzeniu bardzo cienkiej, rzędu kilku mikrometrów, włóknistej warstewki na powierzchni implantatu.

Do bioceramiki obojętnej należą ceramika tlenkowa, czyli materiały ceramiczne jednofazowe zawierające tlenki, głównie Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , BeO , ThO_2 , TiO_2 i spinel MgAl_2O oraz materiały węglowe, z których podstawowy to węgiel LTI. Wspólną cechą tych materiałów jest to, że metale tworzące tlenki charakteryzują się wysokim potencjałem utleniania, a więc ich tlenki są bardzo stabilne. Natomiast stabilność niektórych węgli wynika z ich wysokiej energii wiązań atomowych [42].

3.2.1.1. Ceramika tlenkowa

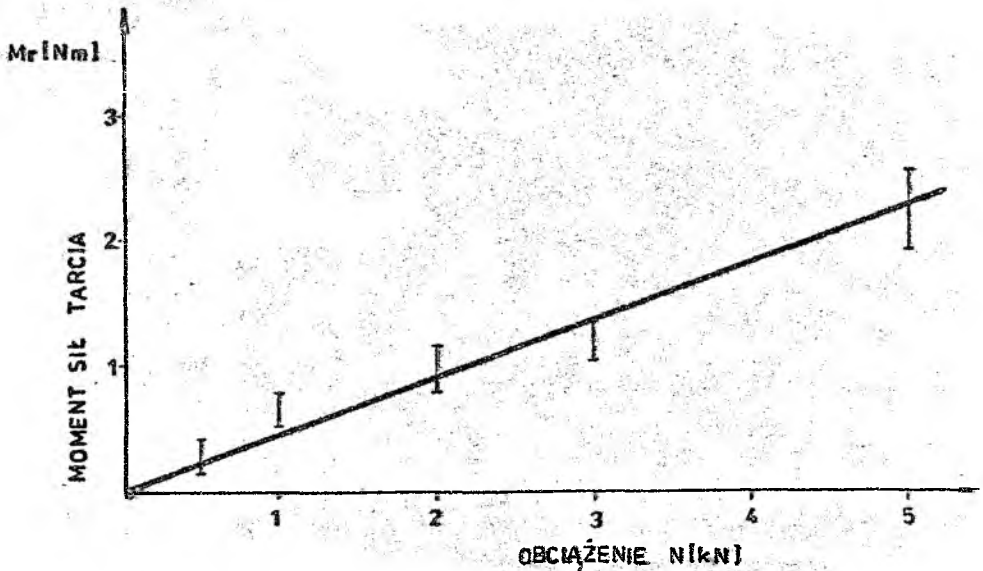
Pierwszym z powodzeniem zastosowanym materiałem ceramicznym tlenkowym w implantacji była ceramika α - Al_2O_3 . W 1963 r. podjęto próbę rekonstrukcji fragmentów kostnych materiałem składającym się z Al_2O_3 impregnowanego żywicą epoksydową. Ceramika ta, nazwana Cerosium, charakteryzowała się podobnie jak naturalna kość 48% porowatością oraz zbliżoną do kości wytrzymałością na zginanie i modułem sprężystości. Liczne badania prowadzone na tego typu materiale w latach 70-tych wykazały jego dobrą biotolerancję [42] i zapoczątkowały szybki rozwój tej grupy materiałów.

S t r u k t u r a i w ł a ś c i w o ś c i m e c h a n i c z n e

Ceramika Al_2O_3 jest materiałem polikrystalicznym, zbudowanym z kryształów korundu. Według normy ASTM (F 603-83) zawartość Al_2O_3 nie może być niższa niż 99,5% a domieszki SiO_2 + tlenki metali alkalicznych nie mogą przekraczać 0,1%. Jest to więc ceramika o wysokiej czystości.

Stopień czystości, wielkość i rozkład wielkości ziarna oraz gęstość (porowatość) są parametrami decydującymi o właściwościach mechanicznych tego typu ceramiki. Dla ceramiki o dużej gęstości, powyżej $3,90 \text{ g/cm}^3$, średnia wielkość ziarna nie powinna przekraczać $7 \mu\text{m}$. Uzyskiwane parametry mechaniczne to min. 38000 MPa modułu Younga i wytrzymałość na zginanie powyżej 400 MPa [41]. Skłonność do kruchego pęknięcia i całkowity brak plastyczności znacznie ograniczają zastosowanie tego typu ceramiki w konstrukcjach endoprotez. Natomiast w pewnym

stopniu rekompensuje te wady wysoka wytrzymałość na ściskanie. Badania trwałościowe przeprowadzane przez okres do 5 lat [46] wykazały, że główki i trzony endoprotez stawu biodrowego powinny wytrzymywać ok. 30 lat pod obciążeniem rzędu 12000 N. Współczynnik tarcia obliczony dla pary trącej ceramika/ceramika (Al_2O_3 typu BioloX) jest zbliżony do współczynnika tarcia w naturalnym stawie i wynosi ok. 0,035 [42]. Tarciowy moment obrotowy zależy od obciążenia i jest do niego proporcjonalny (Rys. 3.16). Stopień zużycia główek według badań [43] nie prze-



Rys. 3.16. Moment sił tarcia układu ceramika/ceramika [43]

kracza 1 $\mu\text{m}/\text{rok}$, natomiast odporność na korozję w środowisku kwasów organicznych wyraża się wielkością poniżej 0,1 mg/m^2 na dzień.

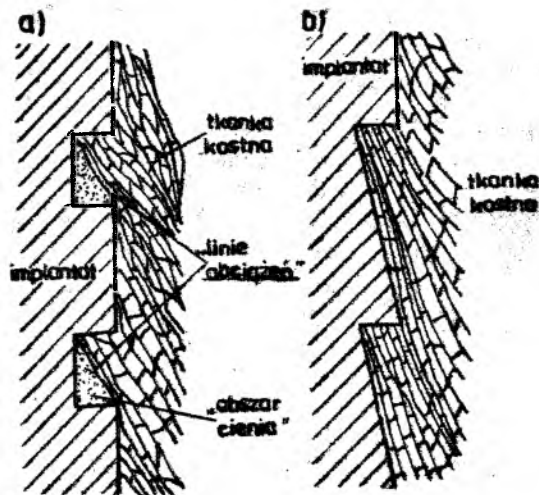
Bioprzyśwajalność

Jak wynika z samej definicji, oddziaływanie tkanki żywej na bioceramikę obojętną (bioinert) nie może mieć charakteru biochemicznego. Wykluczone są również oddziaływania magnetyczne, gdyż tego typu ceramika jest paramagnetyczna. Ceramika jest bardzo dobrym izolatorem.

Liczne badania eksperymentalne i kliniczne wykazały, że reakcje tkankowe na bioceramikę mają wyłącznie charakter biomechaniczny i można je sformułować w następujący sposób:

1. Następujące w wyniku operacji uszkodzenie warstwy tkanki bezpośrednio przylegającej do implantatu, zastępującego tkankę kostną prowadzi do obniżenia jej elastyczności.
2. Remodelowanie przez normalny rozrost tkanki kostnej zachodzi tylko na powierzchniach nieruchomych (nieobciążonych lub poddanych tylko ciśnieniu środowiska).
3. Tworzenie się dobrze ułożyskowanej tkanki kostnej wzdłuż takiej powierzchni styku zaczyna się od krawędzi i kątów i postępuje w taki sposób, że proces jest samostabilny.
4. W kościach korowych naturalna rekonstrukcja zachodzi jedynie wzdłuż tych powierzchni przenoszących ciśnienie, które przenoszą siły prostopadłe lub prawie prostopadłe do zamocowanego implantatu.
5. Badania kliniczne wykazały, że odchylenie od kąta prostego nie może przekraczać 20° .

Tego typu zależności zostały potwierdzone w wyniku obserwacji wgajania endoprotez stawu biodrowego z panewką i główką ceramiczną oraz protez zębowych. Na rys. 3.17 przedstawiono schematycznie sposób połączenia ceramika-tkanka kostna w implanta-



Schemat połączenia tkanki kostnej z implantem ceramicznym wzdłuż powierzchni obciążonej styecznie:

a) - zarys prostokątny

Rys. 3.17. b) - zarys trójkątny [42]

cji bezcementowej. Wrastanie tkanki kostnej następuje pasmowo, jako tkanki wykształconej wzdłuż "linii obciążeń" i słabiej wykształconej w "obszarze cienia". Jest to wynikiem oddziaływań biomechanicznych i umożliwia uzyskanie stabilnego połączenia bezcementowego.

W kontakcie obojętnej ceramiki z tkanką miękką obserwuje się tworzenie fibroblastów i wzrost tkanki łącznej bez stanów zapalnych, co umożliwia stosowanie ceramiki m.in. w kardiologii.

Z a s t o s o w a n i e

Ceramika tlenkowa, głównie Al_2O_3 o nazwach handlowych Biolox, Rosenthal-Biokeramik i in., stosowana jest w ortopedii na główki i panewki całkowitych endoprotez stawu biodrowego [44,45,46]. Szacuje się, że już w początkach lat 80-tych w

Europie wykonano ponad 50000 operacji stawów stosując ceramiczne elementy endoprotez [46], a postęp i rozwój w tej dziedzinie trwa nadal.

Ceramikę wykorzystuje się również w uzupełnianiu ubytków kostnych, w operacjach plastycznych, w chirurgii ucha, kardiologii oraz stomatologii.

Do grupy ceramiki obojętnej zaliczają się również materiały węglowe, ale ze względu na ich specyfikę zostaną omówione oddzielnie.

3.2.1.2. Materiały węglowe

Materiały węglowe są to materiały, w których wyłącznym lub dominującym składnikiem jest węgiel pierwiastkowy. Ich struktura mieści się pomiędzy granicznymi przypadkami budowy amorficznej i struktury grafitu, natomiast postać obejmuje materiały lite, polikrystaliczne oraz włókna i cienkie warstwy na podłożach [47,48].

Wszystkie materiały węglowe charakteryzują się dużą odpornością cieplną, odpornością na wstrząsy cieplne, odpornością na erozję i korozję przez ciekłe żuźle i metale, odpornością na działanie kwaśnych i alkalicznych agresywnych ośrodków ciekłych i gazowych oraz małą gęstością wynikającą z małego ciężaru atomowego węgla. Ponadto cechują się dobrą tolerancją żywych organizmów na wszczepy z nich wykonane, co pozwala na zastosowanie w medycynie. Posiadają także dobrą odporność na działanie promieniowania elektromagnetycznego i cząstek o wysokiej energii, co pozwala na stosowanie ich w energetyce jądrowej.

Właściwości materiałów węglowych można kształtować w

bardzo szerokim zakresie poprzez procesy otrzymywania materiałów o różnorodnej strukturze krystalicznej i budowie nadcząstkowej.

W medycynie znalazł zastosowanie węgiel o quasi-krystalicznych, turbostratycznych strukturach, opartych na heksagonalnej strukturze krystalicznej grafitu. W graficie atomy węgla są silnie związane wiązaniami kowalentnymi w płaszczyznach heksagonalnych. Energia wiązania węgiel-węgiel jest w danej warstwie bardzo wysoka, ok. 335 kJ/mol, natomiast poszczególne warstwy wiążą się siłami van der Waalsa o bardzo niskiej energii (ok. 12 kJ/mol). Taka anizotropia wiązań prowadzi do wysokiej anizotropii właściwości kryształów grafitu; np. moduł Younga w płaszczyznach heksagonalnych wynosi około 1000 GPa, natomiast w kierunku prostopadłym do tych warstw poniżej 40 GPa.

Materiały zbudowane z heksagonalnych warstw węglowych wykazują tendencję do tworzenia struktur zaburzonych, w których pakiety warstw są ułożone równolegle, ale są skręcone względem siebie wokół osi prostopadłej do płaszczyzny warstwy o dowolny, przypadkowy kąt (struktura turbostratyczna).

Jeśli w procesie otrzymywania materiału węglowego uzyska się strukturę turbostratycznie uporządkowanych warstw węglowych w obrębie pasm pakietów oraz wysoce nieuporządkowaną budowę nadcząsteczkową złożoną z wzajemnie poprzeplatanych i powiązanych pasm pakietów, to taki materiał w skali makroskopowej będzie charakteryzował się izotropowymi właściwościami.

P r o c e s o t r z y m y w a n i a

Wysoka temperatura sublimacji węgla powyżej 3973 K, nie pozwala na uzyskiwanie materiałów węglowych metodami konwencjo-

nalnymi. Większość materiałów węglowych, w postaci stałej, uzyskuje się na drodze rozkładu bogatych w węgiel surowców lub półfabrykatów zwanych prekursorami dla otrzymania stałej pozostałości węglowej po pirolizie lub karbonizacji o żądanych właściwościach.

W medycynie stosuje się węgiel pirolityczny, szklisty i izotropowy oraz włókna węglowe i kompozyty na bazie węgla. Z tych względów omówione zostaną uproszczone technologie każdego z tych materiałów.

Węgiel pirolityczny otrzymuje się na drodze pirolizy węglowodorów gazowych, takich jak metan lub benzen w wysokiej temperaturze. Podczas przepływu węglowodoru gazowego przez gładką rurę następuje cieplny rozkład molekuł węglowodoru. W zależności od procesu zarodkowania stałej fazy węglowej, w fazie gazowej czy na granicy rozdziału, otrzymuje się stałe produkty pirolizy luźno lub słabo związane z podłożem. Jeśli zarodkowanie jest niejednorodne (na granicy rozdziału) węgiel osadza się na ściankach w postaci niemal równoległych do powierzchni pakietów heksagonalnych uzyskując silnie anizotropowe właściwości.

Jeśli zarodkowanie zachodzi w fazie gazowej można uzyskać w procesie pirolizy warstwę węgla o właściwościach izotropowych, bardzo dobrze tolerowaną przez organizm żywy.

Węgiel szklisty wytwarzany jest w procesie pirolizy w stanie stałym żywic fenolowo-formaldehydowych przy kontrolowanym nagrzewaniu. Szybkość nagrzewania musi być bardzo mała, tak by zaszły procesy dyfuzji składników do powierzchni i tworzenia się pęcherzyków gazów uwalnianych z polimeru. Uzyskuje

się strukturę bezpostaciową węgla. Wskutek silnie zaburzonej i usieciowanej przestrzennej budowy węgiel szklisty nie jest zdolny przejść w grafit polikrystaliczny nawet przy ogrzewaniu przez długi czas w temperaturze rzędu 3000 K. Charakteryzuje się niską gęstością, izotropowością i niską wytrzymałością mechaniczną.

Węgiel izotropowy (LTI) otrzymywany jest przez osadzanie z pary w procesie próżniowego łukowego parowania, dysocjacji węglowodorów w wyładowaniu jarzeniowym, sublimacji lub rozpylania źródła grafitowego, parowania węgla ze źródła nagrzewanego oporowo lub wiązką elektronową, metodami wiązki jonowej oraz platerowania jonowego [47].

Izotropowa postać osadzonego z pary węgla, zwanego ULTI, jest osadzana pod niskim ciśnieniem i w temperaturze otoczenia z zastosowaniem katalizatora przyspieszającego osadzanie się węgla z prekursora gazowego. Taki rodzaj węgla stosowany jest głównie jako pokrycia na implantatach polimerowych, tkaninach i porowatych powierzchniach metali.

Technologia produkcji włókien węglowych, znajdujących coraz szersze zastosowanie w różnych dziedzinach, w tym również w medycynie, jest skomplikowana i w znacznym stopniu zależna od rodzaju prekursora. Najczęściej włókna węglowe otrzymuje się z poliakrylonitrylu, rzadziej z celulozy lub paków.

Do produkcji włókien węglowych z poliakrylonitrylu (PAN) stosuje się włókna o wysokiej czystości, wysokich parametrach wytrzymałościowych i małym rozrzucie właściwości. Proces przetwarzania tych włókien można podzielić na trzy etapy. Pierwszy to etap obróbki wstępnej czyli utleniania w temperaturze 273-

343 K w czasie od kilku do kilkudziesięciu godzin, w atmosferze utleniającej, w celu uzyskania struktury drabinkowej. Tlen wbudowany podczas utleniania inicjuje wtórną polimeryzację oraz ułatwia proces odwodorniania w kolejnym etapie przetwarzania. Drugi etap to karbonizacja lub zwęglanie, polegające na obróbce cieplnej utlenionych włókien PAN w temperaturze $(1273 \pm 2073)^\circ\text{K}$ w atmosferze obojętnej argonu lub azotu. W wyniku ogrzewania z włókna wydzielają się gazowe produkty rozkładu, np. H_2O , NH_3 , CO , CO_2 , HCN , węglowodory. Po zwęgleniu włókno zawiera 90-94% węgla, ponadto w strukturze znajduje się wodór i tlen oraz azot. Trzeci etap, prowadzony w celu poprawy właściwości sprężystych, to grafityzacja. Przeprowadza się ją w temperaturze powyżej 2773°K . Uzyskuje się wzrost uporządkowania budowy włókien z niewielką zmianą masy. Ponieważ duży wpływ na wartość modułu sprężystości ma stopień orientacji krystalitów grafitowych względem osi włókna, proces grafityzacji prowadzony jest najczęściej w warunkach rozciągania włókna.

Opisane trzy etapy produkcji: formowanie i utlenianie włókien prekursora, karbonizacja i grafityzacja odnoszą się także do wytwarzania włókien węglowych z innych prekursorów. Szczegóły technologiczne dotyczące problemów wytwarzania włókien węglowych można znaleźć w literaturze specjalistycznej [47,48].

W procesie otrzymywania włókien węglowych można tak sterować poszczególnymi parametrami, by uzyskać materiały o pożądanых właściwościach wytrzymałościowych i sprężystych.

Ostatnią omawianą grupą materiałów węglowych są kompozyty zbrojone włóknami węglowymi. Kompozyty takie mogą posiadać

osnowę plastyczną bądź kruchą-węglową, metaliczną, polimero-
wą lub ceramiczną.

W czasie produkcji kompozytów węgiel-węgiel łączy się wstępnie uformowany szkielet włóknisty z prekursorem węglowym, który następnie zwęglą się i poddaje procesowi zagęszczania. Włókna węglowe w procesie otrzymywania kompozytów na ogół nie zmieniają swojej struktury, natomiast istotnej zmianie ulega struktura prekursora. W zależności od chemicznej budowy prekursora i warunków rozkładu termicznego struktura osnowy węglowej może zmieniać się od całkowicie izotropowej do anizotropowej. Do otrzymywania kompozytów węgiel-węgiel stosuje się metody: ciekłej impregnacji, głównie z prekursorem pakowym lub żywicą oraz chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) stosując mieszaninę węglowodorów-wodór lub propylen-argon. Dla zwiększenia gęstości osnowy w kompozytach C-C stosuje się często jako wypełniacz grafit, rzadziej węgliki metali wysokotopliwych.

Najszerzej stosowanymi kompozytami zbrojonymi włóknami węglowymi są kompozyty o osnowie polimerowej, najczęściej z żywic epoksydowych. Otrzymuje się je bądź przez prasowanie na gorąco przy użyciu taśm włókien węglowych impregnowanych termoutwardzalnymi żywicami bądź metodą nawijania, polegającą na tworzeniu warstw włókien węglowych, impregnowanych żywicami na obracających się ramkach. Całość jest następnie wygrzewana celem polimeryzacji i zestalenia żywicy.

B i o p r z y s w a j a l n o ś ć

Materiały węglowe uważane są za bezpieczne materiały implantacyjne z punktu widzenia oddziaływań ubocznych, głów-

nie ewentualnego wpływu rakotwórczego.

Ogólnie biorąc liczne badania [47,48] na zwierzętach doświadczalnych oraz badania kliniczne wykazują, że powierzchnia węglowa jest obojętna w stosunku do organizmu, nie powodując uaktywniania się mechanizmu obronnego prowadzącego do odrzucania ciała obcego. Twarda i miękka tkanka wrasta w pory materiału węglowego bez tworzenia torebki ochronnej tworzącej się wokół większości sztucznych implantatów. Proces wrastania tkanki łącznej na rusztowaniu węglowym jest stosunkowo powolny. Zależny jest od osobniczej reaktywności, obserwowano nawet kilkakrotną różnicę w ilości wytworzonej tkanki. Jego nasilenie zależy od miejsca implantacji, rodzaju tkanek otaczających protezę węglową, naprężeń działających na nią, techniki zakotwiczenia itp. W przypadku rekonstrukcji ścięgien i więzadeł włóknami węglowymi funkcje mechaniczne przejmowane są stopniowo przez wrastającą tkankę z równoczesnym rozdrabnianiem włókien i ich rozpuszczaniem. Częstki węgla pochodzące z degradacji włókien leżące początkowo poza komórkowo pochłaniane są przez fagocyty i przenoszone drogą naczyń limfatycznych do regionalnych węzłów chłonnych, gdzie są zatrzymywane. Nie wykrywa się obecności cząstek węgla w narządach mięsistych, co świadczy o dobrej tolerancji biologicznej włókien węglowych. Obserwuje się natomiast drażniący wpływ włókien węglowych na błonę maziową stawów. Proces ten przejawia się odczynowym przerostem maziówki, jej bliznowaceniem i utrzymywaniem się stanu zmian zapalnych. Obecnie powszechnie uważa się [47], że śródstawowe zastosowanie protezy węglowej możliwe jest jedynie po pokryciu jej części śródstawowej materiałem izolującym węgiel od błony maziowej.

Najbardziej kontrowersyjnym problemem stosowania materiałów węglowych jest ich ewentualna aktywność biologiczna.

Liczne badania wykazują [47,48], że struktura łącznotkankowa powstająca na bazie protezy węglowej swą objętością kilkakrotnie przekracza objętość wszczepu. Może to prowadzić do powikłań, takich jak ograniczenie ruchomości stawu, powstawanie bolesnych blizn czy defekty kosmetyczne. Przyczyn nadmiernego rozrostu, zależnego również od reaktywności osobniczej i niemożliwego do dokładnego określenia, upatruje się bądź w aktywności biologicznej materiałów węglowych, a więc pobudzaniu do wzrostu tkanki, albo w równoczesnym oddziaływaniu czynników mechanicznych, porowatości i degradacji materiału oraz rozrostu tkanki łącznej jako procesu wgajania [47].

Stwierdzono, że reakcje ogólnobiologiczne są identyczne dla wszystkiego typu materiałów węglowych. Odmienność reakcji miejscowych wynika z różnic w budowie morfologicznej wszczepów węglowych - porowatości, zwartości itp.

Właściwości mechaniczne

Materiały węglowe takie jak grafit pirolityczny i kompozyty stosowane w przemyśle raketowym oraz węgiel pirolityczny osadzany z cieczy charakteryzują się dobrą wytrzymałością. Wytrzymałość na rozciąganie węgla izotropowego wynosi około 400 MPa, a osadzenie równoczesne węgla i krzemu podwyższa wytrzymałość do ponad 500 MPa. Wartości te są bardzo wysokie w porównaniu z wytrzymałością węgla szklistego wynoszącą 15 MPa. Cienkie warstwy węgla izotropowego (węgiel ULTI) posiadają wytrzymałość rzędu 750 MPa, natomiast włókna osiągają nawet 4000 MPa.

Ponieważ warstwy grafitu posiadają bardzo wysoką sztywność przy równoczesnych słabych wiązaniach pomiędzy nimi, możliwe jest uzyskiwanie kombinacji wysokiej wytrzymałości i niskiego modułu sprężystości. W większości innego typu materiałów wysoka sztywność jest związana z wysoką sprężystością i odwrotnie. W przypadku węgla izotropowego, szklanego i pirolitycznego wartość modułu sprężystości wynosi około 25 GPa, co stanowi około jedną trzecią wartości modułu Younga dla tytanu i około 1/6 stopów typu Vitalium. Konsekwencją skomplikowanych, podwójnych typów wiązań w węglu jest możliwość uzyskania niezwykle wysokiej odporności na kruche pękanie. Większość konstrukcyjnych stopów metali, tj. stali, stopów tytanu, aluminium, magnezu itp. charakteryzuje się dobrą wytrzymałością i sztywnością oraz odpornością na kruche pękanie. Z kolei materiały ceramiczne np. SiC i materiały węglowe mają dobrą wytrzymałość na ściskanie i sztywność, natomiast niską odporność na kruche pękanie. Zastosowanie włókien węglowych jako zbrojenia w kompozytach pozwala na uzyskanie dobrej odporności na pękanie. Występowanie odpowiednio ukształtowanych granic rozdziału włókno-osnowa prowadzi tu, głównie wskutek kontrolowanego mikropęknięcia wzdłuż granic rozdziału włókno-osnowa i rozgałęziania pęknięć skośnych, do znacznego zwiększenia odporności na kruche pękanie. Kompozyt węgiel-węgiel ma np. odporność porównywalną ze stopami aluminium. Porównując właściwości mechaniczne materiałów węglowych z ceramiką tlenkową można zauważyć, że dla wysokowytrzymałej i o dużej sztywności ceramiki Al_2O_3 odkształcenie do złamania wynosi ok. 0,1%, dla węgla izotropowego z domieszką krzemu

(LTI-Si) jest około 10 razy wyższe, a dla warstwy węglowej ULTI wynosi ponad 5%. Materiały węglowe przewyższają też ceramiczne pod względem ilości zaabsorbowanej energii przed złamaniem; np. węgiel LTI-Si absorbuje około 8 razy więcej energii niż węgiel szklisty i 30 razy więcej niż Al_2O_3 .

Moduł Younga dla węgla izotropowego wynosi w przybliżeniu tyle, ile podaje się dla kości (20-30 GPa), a więc proteza z tego materiału nie powinna wprowadzać znacznych naprężeń przy pracy w kości, obniżając przez to niebezpieczeństwo resorpcji kości i obłuzowywania się implantatu.

Inną konsekwencją quasi-krystalicznej struktury węgla jest zdolność do przenoszenia cyklicznych obciążeń bez straty wytrzymałości. Jest to właściwość charakterystyczna tylko dla materiałów węglowych. Stopy metali i polimery oraz ceramika niewęglowa wykazują spadek wytrzymałości przy obciążeniu cyklicznym. Wysoka wytrzymałość zmęczeniowa materiałów węglowych podnosi walory użytkowe tych materiałów w zastosowaniach medycznych.

Odporność na ścieranie materiałów węglowych zależna jest od ich struktury. Węgla o małej gęstości, szklisty i pirolityczny LTI, mają niską odporność na ścieranie, ale rośnie ona wraz z gęstością i twardością. Dalszy wzrost odporności na ścieranie można uzyskać przez wzbogacenie węgla izotropowego LTI krzemem na drodze równoczesnego osadzania. Stwierdzono, że przy współpracy materiału LTI-Si z tytanem i Vitallium, zużycie cierne tytanu i Vitallium jest niewielkie, jeśli materiałem trącym jest węgiel. Jeśli natomiast tytan lub stop kobaltu trze o materiał węglowy, to ścieralność jest trzydziestokrotnie wyższa. Najlepszym połączeniem w parę trącą jest LTI-Si/LTI-Si.

Takie połączenie jest zalecane między innymi do konstrukcji zastawek sercowych, ale z obserwacji klinicznych wynika, że dotychczas stosowane konstrukcje LTI-Si/Ti lub Vitallium są również wystarczająco trwałe.

Z a s t o s o w a n i e

Materiały węglowe znalazły zastosowanie w medycynie przede wszystkim w kardiologii, stomatologii i ortopedii.

Kardiologia wykorzystuje węgiel LTI-Si i LTI do konstrukcji zastawek serca od 1969 r. (najwcześniej w USA) i szacuje się ich ilość na ponad 0,5 mln. Stosuje się połączenia węgiel-tytan, węgiel-Vitallium, węgiel-węgiel. Ponadto w najnowszych konstrukcjach stosuje się też pokrywanie części metalowych np. pierścieni, warstwą węgla izotropowego typu ULTI, co poprawia biotolerancję organizmu na implantat. Pokrycia z ULTI znalazły też zastosowanie we wszczepach naczyniowych i membranach utleniaczy.

W stomatologii najwcześniej zaczęto stosować węgiel szklisty na implantaty korzeni zębów bezpośrednio po ekstrakcji lub do wygojonego zębodołu. Czynione są próby nad zastosowaniem mieszaniny polimetakrylanu i węgla szklistego na protezy zębów. Obserwuje się w większości przypadków dobre wgajanie i trwałe zakotwiczenie, chociaż notowane są też przypadki resorpcji kostnej zębodołów [47]. Ujemną cechą wszystkich wszczepów węglowych jest jednak ich duża kruchość i ciemne zabarwienie. Dlatego najszersze zastosowanie w protetyce stomatologicznej znalazł węgiel na implantowane części w zębodoły, a nie na korony zębów.

Ortopedia wykorzystuje materiały węglowe głównie w dwóch dziedzinach: rekonstrukcji ścięgien i więzadeł oraz w endoprotezie stawowej. Odtworzenie naturalnego stawu z jego funkcjami mechanicznymi przez zastosowanie połączenia kości z materiałem syntetycznym stanowi ciągle poważny problem medycyny i inżynierii. Wprawdzie kość dostosowuje się do pewnych deformacji kształtu i obciążeń, ale zbyt duże odchylenia od normalnie przenoszonych obciążeń mogą prowadzić do degeneracji tkanki kostnej i jej zniszczenia. Aby odtworzyć funkcje mechaniczne, idealna proteza powinna charakteryzować się takimi samymi lub zbliżonymi do kości właściwościami sprężystymi, by przenosić prawidłowe naprężenia w połączeniu z kością. Materiały węglowe mają ten parametr najbardziej zbliżony do kości i z tego względu, a także z powodu bardzo dobrej bioprzyswajalności i dobrych efektów wgajania, czynione są na coraz szerszą skalę próby stosowania ich na implantaty stawowe.

Aktualnie nie jest jeszcze możliwe wykonywanie całych endoprotez z materiałów węglowych. Tym niemniej stosuje się węgiel izotropowy LTI-Si do pokrywania części endoprotez stawu biodrowego i kolanowego wykonanych z tytanu lub jego stopu o porowatej powierzchni oraz z polimerów lub ceramiki Al_2O_3 . Pokrycie węglowe powierzchni metalowej ogranicza kontakt tkanek żywych z ciałem obcym, jakim jest implantat i ułatwia proces wgajania. Węgiel ze względu na swe właściwości oraz porowatość powierzchni pozwala na szersze zastosowanie endoprotez bezcementowych. Pozytywne rezultaty uzyskano przez osadzanie węgla na trzonach endoprotezy stawu biodrowego [50] oraz zewnętrznych powierzchniach panewek [49].

Drugi typ materiałów węglowych o zastosowaniu w ortopedii to kompozyty węglowe. Najszerzej przebadane i częściowo stosowane to kompozyt węgiel-węgiel (CFRC) oraz węgiel-SiC. Z kompozytu CFRC mogą być wykonane trzony endoprotez oraz różnego typu groty. Kompozyt C-SiC ze względu na wyższą odporność na ścieranie może być stosowany w konstrukcji panewek i ewentualnie główek endoprotezy stawu biodrowego z tym, że liczniejsze są doniesienia o próbach stosowania węglowych panewek, natomiast bardzo rzadko - główek.

Kolejne możliwe zastosowanie materiałów węglowych to włókna węglowe w postaci taśm, pęczków i tkanin. W ortopedii stosuje się je do rekonstrukcji więzadeł kolana, barku, szycia rozerwanych łąkotec, ścięgien Achillesa itp. oraz do osteosyn-tezy. W odróżnieniu od włókien organicznych włókna węglowe wykazują lepszą sprężystość aż do zerwania, nie ulegają pełzaniu pod stałym obciążeniem, są rozpuszczalne w organizmie. Przed zabiegiem pokrywa się je warstwą kolagenu, ułatwiającą mocowanie, zabezpieczającą przed rozwłóknianiem końców pęczków itp. Wrastająca tkanka spełnia po około 3 miesiącach funkcje fizjologiczne więzadeł, na dalszym etapie gojenia włókna węglowe zostają zresorbowane.

Do osteosyn-tezy stabilnej stosuje się, głównie w Wielkiej Brytanii i RFN, płytki wykonane ze z laminowanej tkaniny z włókna węglowego. Wykonuje się je metodą wycinania z dużych płyt o różnym ułożeniu włókien w kolejnych warstwach i nawiercania otworów lub wycinania z taśmy węglowej, co też wiąże się z obróbką mechaniczną i wierceniem otworów przerywającym ciągłość włókien. W kraju [47] prowadzone są próby wytwarzania na

gotowo kształtek z laminatu węglowego, w których otwory formuje się przez rozsuwanie włókien a nie ich przecinanie. Płytki takie powinny charakteryzować się lepszą wytrzymałością mechaniczną.

Obok zalet osteosyntezy "węglowej", takich jak: odporność płytki na korozję, przechodzenie jedynie węgla do otaczających tkanek, przepuszczalność promieni rtg ułatwiająca ocenę procesu gojenia, nie unika się też wad. Do wad należy stosowanie metalowych, najczęściej stalowych śrub mocujących i dociskających płytkę, co nie eliminuje procesów korozji i groźby metalozy. Wadą jest też powstawanie wokół panewek proszku węglowego jako produktu ścierania.

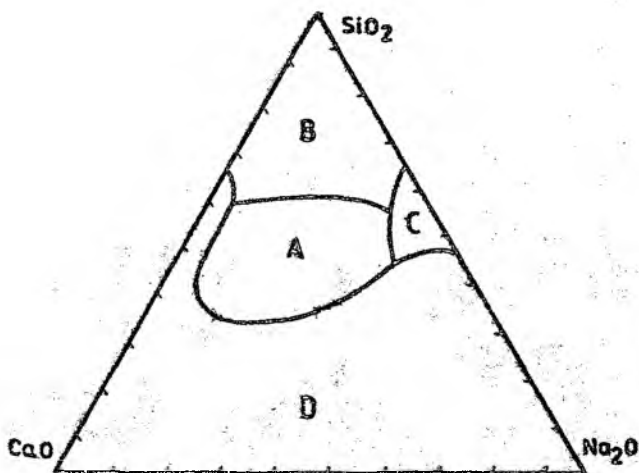
W przedstawionych tu dziedzinach medycyny, a przede wszystkim w endoprotetyce, materiały węglowe są próbnie stosowane. Większość proponowanych elementów, z wyjątkiem może zastawek serca, to konstrukcje doświadczalne, badane klinicznie od około ośmiu lat lub krócej, gdyż pierwsze doniesienia na temat materiałów węglowych, w tym włókien w zastosowaniach ortopedycznych, pojawiły się sygnałnie w 1977 r. (Jenkins [59], jest uważany za twórcę tego typu materiałów) i trochę szerzej po 1982 roku. Obecnie uważa się, że może to być po unowocześnieniu technologii materiał przyszłości.

3.2.2. Bioceramika aktywna powierzchniowo

We wczesnych latach 70-tych, równolegle z badaniami nad bioceramiką tlenkową o strukturze krystalicznej, zapoczątkowano badania przydatności do celów medycznych materiałów bezpostaciowych, tzw. szkieł. Stwierdzono [41], że dla pewnych specyficznych składów materiałów szklistych uzyskuje się po implan-

tacji wgajanie na skutek biochemicznego oddziaływania powierzchni implantatu z tkanką. Materiały te nazwano bioszklami ("bioglasses") i są one definiowane jako takie materiały szkliste, które oddziałują w specyficzny, fizjologiczny sposób w kontakcie z żywą tkanką, wykorzystując aktywność powierzchniową grup krzemowych, wapniowych i fosforowych w środowisku alkalicznym.

Większość badań nad połączeniami kości z bioszklami lub z układem bioszko-ceramika prowadzono na materiałach szklistych o składzie nominalnym 45% SiO_2 , 5% CaO , 24,5% Na_2O i 6% P_2O_5 . Stwierdzono, że skład taki mieści się w obrębie środka diagramu składów materiałów szklistych dających połączenie z kością (Rys. 3.18). Obszar ten został określony na podstawie



Rys. 3.18. Granice składów bioszkieł aktywnych powierzchniowo [41].
A - połączenie po max. 30 dniach; B - brak połączenia, reaktywność za niska; C - brak połączenia, reaktywność za wysoka; D - brak połączenia, struktury nieszkliste

badani mechanicznych "in vivo", przeprowadzonych w okresie 30-dniowym. W pozostałych obszarach szkła wykazują bądź zbyt małą

reaktywność (B) bądź ulegają rozpuszczeniu w warunkach "in vivo" (C). W obszarze składów D uzyskuje się różne materiały nieszkliste o zdolnościach tworzenia połączenia z kością zależnych od składu chemicznego.

Porównując warunki tworzenia się połączenia szkła z kością dla materiałów o składach A i B stwierdzono, że w dużym stopniu zależą one od stanu powierzchni wywołanego działaniem roztworu fizjologicznego. Ultrapory o wielkości (3-20)nm powstałe na powierzchni na skutek tworzenia się aktywnego żelu bogatego w krzem, powodują tworzenie się aglomeratów kryształów hydroksyloapatytu. Służy on jako naturalny środek wiążący kolagen, polisacharydy i glikoproteiny z aktywną powierzchnią implantatu. W wyniku uzyskuje się odporne mechanicznie połączenie materiału nieorganicznego z organicznym [51].

Szkło bioaktywne stosuje się jako powłoki na innych materiałach do implantacji w celu ułatwienia ich wgajania, przede wszystkim przy stosowaniu techniki osadzania bezcementowego endoprotez [52]. Endoprotezy całkowite stawu biodrowego, w których części z ceramiki tlenkowej (Al_2O_3) pokrywano bioszklłem, wykazują zdolność tworzenia bezpośredniego chemicznego połączenia z kością [41]. Obserwuje się narastanie kości nawet w miejscach przenoszących największe naprężenia. Ponieważ notowane były przypadki oddzielania się warstwy szklistej od podłoża ceramicznego, prowadzone są też badania nad zastosowaniem połączenia dyfuzyjnego pokrycia z podłożem. Ponadto warstwy szkła aktywnego stosuje się na metalowych elementach endoprotez.

Prowadzi się też badania nad stosowaniem mieszaniny "szkło powierzchniowo aktywne - granulát bioceramiki obojętnej", jako dodatku do cementów kostnych oraz materiału na pokrycia.

3.2.3. Bioceramika rozpuszczalna

Wraz z postępem w dziedzinie spieków ceramicznych i dobrymi wynikami dla porowatej ceramiki tlenkowej, zainteresowanie badaczy wzbudził fosforan wapnia, jako potencjalny materiał na implantaty kostne. Pierwsze próby stosowania go przypadają na początek lat 70-tych. Zauważono wtedy, że ulega on łatwiej biodegradacji niż inne materiały ceramiczne. Zaliczony został do grupy ceramiki resorbowanej (rozpuszczalnej).

Bioceramika rozpuszczalna (resorbable ceramic) zawiera pod względem składu chemicznego tylko takie pierwiastki, które są łatwo przetwarzane w normalnym procesie metabolicznym - a więc wapń i fosfor. Zadaniem całkowicie resorbowanej ceramiki jest stworzenie na pewien okres rusztowania dla infiltracji tkanki i jej odtworzenia [41].

Porównując różne materiały o wysokim stopniu infiltracji tkanki kostnej, np. mieszaninę tlenku wapnia i aluminium, ceramikę aluminiową i fosforany wapnia o różnym stosunku $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ stwierdza się, że sposób infiltracji zależy od rodzaju materiału. Dla ceramiki 80% fosforanu wapnia - 20% glinianu wapnia pory wypełniane są przez tkankę kostną od środka do krawędzi oraz tworzy się zazwyczaj warstwa tkanki łącznej pomiędzy kością a implantatem. Na czystej ceramice z fosforanu wapnia następuje bezpośrednie osadzanie się tkanki kostnej, co świadczy o jej lepszej kompatybilności z tkanką. Uważa się, że stopień degradacji ceramiki rozpuszczalnej zależy głównie od jej mikroporowatości. Obniżanie mikroporowatości ogranicza ilość miejsc ataku chemicznego lub komórkowego, zwalniając tym samym proces rozpuszczania.

Podstawowe zastosowanie rozpuszczalnej ceramiki wapniowej ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) to chirurgia szczękowa. Wykonuje się z niej szkieletowe implantaty pozwalające na odtworzenie kształtu i przywrócenie funkcji np. żuchwy poprzez wrastanie tkanki kostnej w pory ceramiki i jej stopniową degradację.

P o d s u m o w a n i e

Bioceramika stanowi najnowszą i najszerzej obecnie rozwijaną grupę biomateriałów. Kilkuletnie obserwacje kliniczne szeregu typów materiałów ceramicznych pozwalają na stwierdzenie, że ich zastosowanie w medycynie będzie wzrastało. Wyraźna zależność szeregu właściwości, a przede wszystkim rozpuszczalności (resorpcji) od składu chemicznego i gęstości, zawęża zakres stosowalności poszczególnych grup bioceramiki i wymaga bardzo szczegółowych badań. Odnosi się to między innymi do materiałów węglowych, zaliczonych wprawdzie do bioinertnych, ale w niektórych swoich postaciach całkowicie resorbowanych w organizmie.

Dla podniesienia trwałości ceramicznych materiałów w warunkach "in vivo" rozpatruje się w ostatnich latach możliwości tworzenia kompozytów ceramika-metal (np. Ti) i ceramika-szkło, które powinny efektywniej wykorzystywać pozytywne dla implantacji właściwości biomateriałów.

3.3. Tworzywa polimerowe

Najszerzej w medycynie wykorzystuje się tworzywa sztuczne w produkcji leków i drobnego oprzyrządowania, jednorazowego użytku strzykawek i igieł, zestawów do transfuzji i podawania płynów fizjologicznych, kroplówek, a także tkanin na odzież i opatrunki, wyposażenia laboratorium itp.

W każdej grupie zastosowań stawia się różne wymagania pod względem właściwości fizyko-chemicznych i mechanicznych.

Tworzywa sztuczne stosowane w chirurgii i ortopedii do rekonstrukcji anatomicznej stawów, elementów kostnych lub chrząstkowych należą do grupy polimerów i kompozytów polimerowych.

Polimery są to organiczne i nieorganiczne związki wielko-cząsteczkowe, naturalne bądź syntetyczne, zbudowane z powtarzających się grup atomów o jednakowej budowie. Otrzymuje się je z monomerów w reakcjach polimeryzacji - przez łączenie na skutek otwarcia podwójnego wiązania, przez polikondensację.

Tworzywa powstałe z monomerów w klasycznej reakcji polimeryzacji tzn. łączenia się cząsteczek podstawowych bez wydzielania produktów ubocznych noszą nazwę termoplastów. Typowym monomerem polimeryzującym w taki sposób jest etylen. Na skutek czynników zewnętrznych, np. wysokiego ciśnienia i pod wpływem katalizatorów następuje rozerwanie podwójnego wiązania a zaktywowana cząsteczka łączy się z sąsiednią. Ponadto zaktywowanie jednej cząsteczki pociąga za sobą aktywację następnych tak, że powstaje reakcja łańcuchowa. Polimery powstałe w reakcji tego typu są liniowe. Jeśli w reakcji polimeryzacji biorą udział różne monomery, to utworzone polimery łańcuchowe noszą nazwę kopolimerów.

Polimery liniowe są termoplastyczne. Do najbardziej znanych i stosowanych w medycynie polimerów termoplastycznych należą [53,54,55]:

- polimery winylowe, np. polichlorek winylu (PCW)
- poliolefiny, np. polietylen (PE)

- polimery fluorowe, np. politetrafluoroetylen (PTFE-teflon)
- polimery akrylowe, np. polimetakrylan metylu (PMM).

Drugi typ polimerów, to polimery kondensacyjne. Powstają z niskocząsteczkowych surowców w wyniku reakcji np. estryfikacji, polegającej na łączeniu się np. kwasów dwukarboksylowych i alkoholi dwuwodorotlenowych w poliestr z wydzielaniem się cząsteczek wody. Liniowe polimery kondensacyjne ulegają najczęściej sieciowaniu przestrzennemu na skutek działania katalizatorów, ciśnienia i wysokiej temperatury. W reakcji sieciowania otrzymuje się tworzywa nietopliwe i nierozpuszczalne, tzw. termoutwardzalne, o zwiększonej odporności chemicznej i termicznej.

Do szerzej stosowanych w chirurgii polimerów kondensacyjnych należą włókna poliestrowe, w tym politereftalen glikolu etylenowego (Dacron) [55].

W chemii związków wielkocząsteczkowych stosuje się ponadto procesy mieszane, w których czynnikiem kończącym proces tworzenia się polimeru są dodatkowo wprowadzone do środowiska reakcji związki chemiczne wbudowujące się w rosnącą makrocząsteczkę. Najczęściej w reakcji takiej nie jest potrzebna wysoka temperatura. W wyniku reakcji uzyskuje się makrocząsteczkę usieciowaną przestrzennie, sztywną i nietopliwą. Polimer tak otrzymany nosi nazwę chemoutwardzalnego. Głównymi przedstawicielami tworzyw chemoutwardzalnych są żywice epoksydowe, żywice poliestrowe oraz poliuretany.

Osobną grupę tworzyw polimerowych stanowią tworzywa krzemooorganiczne, tzw. silikony, w których szkielet łańcucha zbudowany jest z atomów krzemu lub krzemu z tlenem, a nie jak w poprzednio omówionych grupach z węgla i wodoru.

Ze względu na reakcje w organizmie polimery stosowane w implantacji można podzielić na trwałe i ulegające resorpcji.

P o l i e t y l e n

W chirurgii, a przede wszystkim w chirurgii narządów ruchu, stosowany jest polietylen niskociśnieniowy (PEN) o bardzo wysokiej gęstości (bardzo wysokim ciężarze cząsteczkowym). W literaturze zachodniej i zastosowaniach medycznych znany jest pod skrótem UHMWPE (ultra-high-molecular-weight polyethylene).

Otrzymywany jest bez użycia zwiększonego ciśnienia, w temperaturze niewiele wyższej od pokojowej. Charakteryzuje się liniową budową, bez rozgałęzień bocznych, co umożliwia krystalizację polimeru a więc i zwiększenie gęstości - wymagana jest gęstość nie niższa niż $0,941 \text{ g/cm}^3$ [53] oraz temperatura mięknienia w zakresie (398+408) K, co umożliwia jego sterylizację (Tabl. 3.20). UHMWPE jest niewrażliwy na więk-

Tab. 3.20. Właściwości niektórych tworzyw polimerowych stosowanych w medycynie

Właściwości	Polietylen niskociśnieniowy; typ: UHMWPE	PTFE typ: Teflon	PMM typ: Plexidur
ciężar wł. [g/cm^3]	min. 0,941	2,0-2,3	1,19
twardość	60-80 ^a Sh	55-63 ^a Sh	20 HB
moduł elast. [MPa]	560-1050	350-500	~4500
wytrzymałość na ściskanie [MPa]	~ 30	10-20	~ 140
wytrzymałość na zginanie [MPa]	~ 36	10-50	160-170
wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	~ 35	11-21	95-105
temperatura topnienia [K]	398-408	b. wysoka	433-453
temperatura stosowania max [K]	388-393	533	343
chłonność wody przez 24 h [%]	0,01	0	0,3-0,6

szość odczynników chemicznych, nie chłonie wody i ma bardzo małą przepuszczalność par i gazów oraz niezwilżalną powierzchnię. Oznacza się "tłustym" świecowym "dotykem", w grubszych warstwach jest nieprzezroczysty.

Sam polimer jest nietoksyczny, natomiast stosowane w przetwórstwie antyutleniacze bywają toksyczne. Do zastosowań medycznych dopuszcza się jako antyutleniacze nietoksyczne aminy.

Z powodu bardzo dobrych właściwości elektroizolacyjnych PE bardzo łatwo elektryzuje się, gromadząc na powierzchni ładunki elektrostatyczne. W zastosowaniach medycznych jest to niedopuszczalne i wymaga stosowania w przetwórstwie specjalnych środków chemicznych tzw. antystatyków.

Stopień porowatości UHMWPE, określany jako średnia wielkość porów w stosunku do średniej objętości, wpływa na jego bioprzyswajalność i stopień wrastania tkanki i warunkuje jego zastosowanie.

Polietylen o małej porowatości stosowany jest szeroko na panewki lub wkładki do panewek stawu biodrowego (np. w endoprotezach firm Zimmer, Osteo, Sulzer). Współpracuje on z głowkami metalowymi bądź ceramicznymi. Dla ułatwienia wgajania i mocniejszego zrostu stosuje się pokrycia z napyłanego plazmowo tytanu, hafnu (firma R. Mathys) lub węgla.

Z UHMWPE wykonuje się również łoża ślizgowe w endoprotezach stawu kolanowego.

Polietylen wysokiej gęstości stosuje się ponadto jako wypełniacz w kompozytach węglowych, w których może stanowić 60-98% składnika wagowego [55]. Prowadzone są też próby stosowania polietylenu porowatego na trzony endoprotez stawu biodrowego.

wego, w których elementem usztywniającym i podwyższającym właściwości mechaniczne jest wewnętrzny trzpień ze stali lub stopu kobaltu [54,55].

P o l i t e t r a f l u o r o e t y l e n (PTFE)

Należy do tworzyw fluorowych, trwałych w środowisku organicznym. Najbardziej znany jest pod nazwą handlową teflon. Tworzywa fluorowe charakteryzują się najwyższą wśród tworzyw polimerowych odpornością termiczną i chemiczną oraz bardzo dużym ciężarem cząsteczkowym (Tabl. 3.20).

PTFE jest prawie niezwilżalny wodą, zupełnie hydrofobowy, nie chłonie wody nawet po dłuższym przebywaniu w środowisku wodnym w podwyższonej temperaturze. Odznacza się odpornością na działanie wysokich temperatur, wyjaławiany może być w temp. powyżej 473 K. Jest antyadhezyjny i odporny na działanie większości związków chemicznych. Nie zawiera wolnych monomerów ani śladów katalizatorów. Może mieć postać amorficzną bądź krystaliczną. Przejście z postaci krystalicznej do amorficznej następuje w temperaturze 600 K. Jak każdy polimer o zdolnościach do krystalizacji, PTFE jest włóknotwórczy. W medycynie stosuje się go w postaci tworzywa litego, np. rurek, folii, prętów i bloków oraz w postaci włókien i dzianin, np. na protezy naczyń krwionośnych, przetoki tętniczo-żylne, pierścienie zastawek serca itp.

P o l i m e t a k r y l a n m e t y l u (PMM).

Polimetakrylan metylu jest głównym przedstawicielem tworzyw akrylowych stosowanych w medycynie, znany pod nazwami handlowymi acryl, plexiglas, pexidur i in. Jest całkowicie

bezbarwny, odporny na działanie światła i ciepła oraz przezroczysty. W odróżnieniu od szkieł nieorganicznych jest przepuszczalny dla całego zakresu promieniowania świetlnego (łącznie z ultrafioletem). Te własności wykorzystywane były od dawna w produkcji szkieł optycznych. Obecnie PMM zastępowany jest kopolimerami o większej elastyczności, wytrzymałości i odporności na zarysowanie.

W kompozycji z monomerem otrzymuje się z PMM masy samopolimeryzujące, powszechnie stosowane w technice dentystycznej i ortodoncji (np. duracryl).

Do produkcji np. protez i gorsetów ortopedycznych, gdzie wymagana jest większa wytrzymałość mechaniczna stosuje się kopolimer PMM z akrylonitrylem. Na elementy implantowane PMM nie jest obecnie stosowany.

P o l i u r e t a n y

Poliuretany stanowią grupę związków polimerowych zawierających w makrocząsteczce grupy uretanowe. Rodniki stanowiące pozostałe człony makrocząsteczki poliuretanu mogą być zbudowane z łańcuchów poliestrowych lub polieterowych. Poliuretany wytwarzane są w postaci pianek, gąbek, włókien oraz kaucuków. Stosowane są np. w postaci piankowej na materiały opatrunkowe przy rozległych uszkodzeniach skóry, w postaci litej lub włóknistej na izolacje przewodów implantowanych w kardiologii i neurochirurgii [55]. Ponadto coraz częściej stosuje się tworzywa poliuretanowe jako składnik impregnujący w materiałach kompozytowych polimerowych [55].

W ł ó k n a p o l i e s t r o w e

W skali przemysłowej włókna poliestrowe wytwarza się z

kwasu tereftalowego i glikolu etylenowego. W medycynie, a szczególnie w chirurgii, najszerszej stosowany jest Dacron w postaci siatek chirurgicznych i dzianin. Wykonuje się z niego rekonstrukcje trwałe fragmentów kostnych lub chrzęstnych, głównie przy odtwarzaniu kształtów czaszki, kości policzkowych, paliczków w chirurgii ręki itp. Dacron stanowi też podstawowe tworzywo do coraz szerzej stosowanych kompozytów polimerowych [54,55].

S i l i k o n y

Silikony stanowią odrębną grupę tworzyw sztucznych. Są to wielkocząsteczkowe związki krzemooorganiczne. Zbudowane są z atomów krzemu, tlenu, węgla i wodoru. Zasadniczy szkielet budowy stanowią atomy krzemu połączone w łańcuchy lub siatki poprzez atomy tlenu. Rodnikami występującymi najczęściej w cząsteczkach silikonów są grupy metylowe, rzadziej fenylowe. W zależności od ilości grup organicznych przypadających na jeden atom krzemu oraz od ilości atomów krzemu w cząsteczce, czyli stopnia polimeryzacji, zmieniają się konsystencja i właściwości silikonów. Uzyskuje się oleje, żywice bądź kauczuki. W medycynie stosuje się silikon w postaci olejów, na maści, pasty itp. oraz w postaci wysokopolimeryzowanej jako kauczuki i gumy głównie do rekonstrukcji różnych części ciała ludzkiego i operacji plastycznych usuwających deformacje.

Silikony o czystości medycznej do celów implantacji wytwarza się jako wulkanizowane w wysokiej temperaturze (HV) oraz wulkanizowane w temperaturze otoczenia (RTV). HV silikon charakteryzują się wyższymi właściwościami fizykochemicznymi

i obojętnością w organizmie niż RTV silikon, dlatego stosowane są przede wszystkim na implantaty podskórne.

Uważa się [55], że silikon jest najbardziej obojętnym biomateriałem stosowanym obecnie w medycynie. Nie powodują reakcji immunologicznych, zmian toksycznych, zapalnych itp. Nie są również kancerogenne. Wgajają się z niewielkim otorbieniem, które można zmniejszyć stosując pewne substancje pokrywające powierzchnię silikonu. Silikon stosowany jest jako implantaty wewnętrzne do rekonstrukcji tkanki miękkiej, elementów szkieletowo-tkankowych przy znacznych ubytkach - stosuje się go wtedy jako pokrycia obojętne na inne materiały, np. na szkielet stalowy oraz do iniekcji podskórnych dla usunięcia deformacji kształtów. Zewnętrznie stosowany jest np. do rekonstrukcji małżowiny usznej, nosa itp. po zabarwieniu nietoksycznymi barwnikami.

H y d r o ż e l e

Hydrożele są to trójwymiarowe, hydrofilowe, usieciowane polimery zbudowane głównie z estrów kwasu metakrylowego i alkoholi wielowodorotlenowych. Gdy polimery te nasiąknięte są wodą i znajdują się w równowadze z wodą lub wodnymi roztworami soli i związków organicznych, stanowią one właśnie hydrożele, miękkie, elastyczne, przezroczyste i o dużej przepuszczalności dla cieczy i gazów. Penetracja płynów tkankowych możliwa jest na skutek obecności mikrokanalików włoskowatych. Ta sama cecha umożliwia również przerastanie hydrożelu siecią naczyń krwionośnych.

Hydrożele są materiałami zsyntetyzowanymi specjalnie dla medycyny. Wykonuje się z nich wszczepy przy operacjach z zakre-

su chirurgii plastycznej, w chirurgii okulistycznej wykonuje się z nich soczewki kontaktowe, sztuczne rogówki itp.

Hydrożel typu dextran z DEAE (2-dietyloaminoetyl) stosowany jest w leczeniu rozległych oparzeń [53] natomiast hydrożel heparyna-PVA (alkohol poliwinylowy) stosowany jest jako warstwa pokrywająca rurki polietylenowe stosowane w chirurgii naczyniowej [55]. Badania nad syntezą nowych związków polimerowych i hydrożeli, między innymi z wykorzystaniem naturalnego polimeru jakim jest heparyna, prowadzone są w wielu ośrodkach naukowych.

P o l i m e r y r o z p u s z c z a l n e

Dotychczas omówione tworzywa polimerowe nie ulegają biodegradacji w organizmie. Osobną grupę stanowią tworzywa resorbowane przez organizm, opracowywane pod kątem zastosowania na implantaty czasowe, które zamiast usuwania operacyjnego z organizmu po spełnieniu swych funkcji byłyby resorbowane i wydane w sposób naturalny. Do tego typu polimerów należą polilaktydy (PLA) i niektóre poliglikole, które podczas hydrolizy rozpadają się na monomery kwasu karboksylowego. Monomery te w procesie metabolicznym ulegają przemianie na dwutlenek węgla i wodę. Do nowszych polimerów rozpuszczalnych należy też PPE - poliester kwasu fumarowego i glikolu propylenowego.

Polimery resorbowane mogą być stosowane do osteosyntezy wewnętrznej zamiast płytek metalowych oraz do rekonstrukcji tkanek miękkich.

Polimerowe tworzywa sztuczne są coraz szerzej stosowane w chirurgii a ich rozwój stymulowany jest stałym postępem w dyscyplinach zabiegowych i w chemii organicznej.

LITERATURA DO ROZDZ. 3

1. Jones R. L., Wing S. S. i in., Stress corrosion cracking and corrosion fatigue of some surgical implant materials in physiological saline environment, Corrosion, vol. 34, no. 7, 1978, pp. 226-236
2. Syrett B. C., Wing S. S., Pitting Resistance of new and conventional orthopedic implant materials-Effect of metallurgical condition, Corrosion-NACE, vol. 34, no. 4, 1978, pp. 138-145
3. Brown S. A., Simpson J. P., Crevice and fretting corrosion of stainless steel plates and screws. J. Biomed. Mat. Res. vol. 15, no. 6, 1981, pp. 867-878
4. Bandy R., Cahoon J. R., Effect of composition on the electrochemical behaviour of austenitic stainless steel in Ringers solution, Corrosion, vol. 33, no.6, 1977, pp. 204-208
5. Głuszek J., Jędrkowiak J., Masalski J., Prajzner A., Rączka K., Podwyższenie odporności korozyjnej stali chirurgicznej za pomocą platerowania jonowego. Ochrona przed korozją, nr 12, 1988, s. 300-304
6. Vander Sande J. B., Cooke J. R., Wulff J., A transmission electron microscopy study of the mechanisms of strengthening in heat-treated Co-Cr-Mo-C alloys, Metall. Trans., A, vol. 7A, 1976, pp. 389-397
7. Bojar Z., Przetakiewicz W., Kształtowanie mikrostruktury odlewniczego stopu kobaltu typu Vitallium przeznaczonego na wszczepy chirurgiczne, Mechanik, no. 9, 1989, s. 419-422
8. Uchymiak T., Rozprawa doktorska, WAT Warszawa 1982

9. Taylor R. N. J., Waterhouse R. B., A study of the ageing behaviour of a cobalt based implant alloy. *J. Mater. Sc.*, vol. 18, no. 11, 1983, pp. 3265-3280
10. Clemow A. J. T., Daniell B. L., Solution treatment behaviour of Co-Cr-Mo alloy, *J. Biomed. Mat. Res.*, vol. 13, no. 2, 1979, pp. 265-279
11. Dobbs H. S., Robertson J. L. M., Heat treatment of cast Co-Cr-Mo for orthopaedic implant use. *J. Mat. Sc.*, vol. 18, no. 2, 1983, pp. 391-401
12. Dobbs H. S., Robertson J. L. M., Alloys for orthopaedic implant use, *Eng. in Medicine*, vol. 11, no. 4, 1982, pp. 175-182
13. Syrett B. C., Wing S. S., Pitting resistance of new and conventional orthopaedic implant materials, Effect of metallurgical conditions, *Corrosion*, vol. 34, no. 4, 1978, pp. 138-145
14. Sürý P., Semlitsch M., Corrosion behaviour of cast and forged cobalt-based alloys for double-alloy joint endoprotheses, *J. Biomed. Mat. Res.* vol. 12, no. 5, 1978, pp. 723-741
15. Jones R. L., Wing S. S., Stress corrosion cracking and corrosion fatigue of some surgical implant materials in physiological saline environment, *Corrosion*, vol. 34, no. 7, 1978, pp. 226-236
16. Surowska B. Rozprawa doktorska, Politechnika Rzeszowska, Rzeszów 1983
17. Surowska B., Weroński A., Wpływ składu chemicznego i technologii wykonania na strukturę nowych stopów kobaltu do celów medycznych. *Wiadomości Hutnicze*, nr 11-12, 1987, s. 282-6.

18. Weronński A., Strukturalne uwarunkowania stosowania biomateriałów dla chirurgii. Przegląd Mechaniczny, nr 20 i 21, 1988, s. 5-10, 12-14, 23-26
19. Bardos D. J., Luckey H. A., Microstructural analyses of biomaterials, Microstructural Sc., 3 Part B, 1975, pp. 951-970
20. Johansson T., Uhrenius B., Phase equilibria isothermal reactions and a thermodynamic study in the Co-W-C system at 1150°C, Mat. Sc., vol. 12, no. 2, 1978, pp. 83-94
21. Fitzsimons G., Kuhn H. A., Flow and Fracture of multiphase alloy MP35N for study of workability, Metall. Trans. A, vol. 15A, no. 10, 1984, pp. 1837-1847
22. Raghavan M., Berkowitz B. J., Kane R. D., A transmission electron microscopic investigation of phase transformations in MP35N, Metall. Trans. A., vol. 11A, 1980, pp. 203-207
23. Rajan K., Metall. Trans. A., vol. 13A, no. 7, 1982, pp. 1161-1165
24. Rajan K., Nucleation of recrystallization in Co-Cr-Mo alloy, Metall. Trans. A., vol. 15A, no. 7, 1984, pp. 1335-1338
25. Olson G. B., Cohen M. A., A general mechanism of martensitic nucleation: Part I, II, III. Metall. Trans. A, vol. 7A, 1976, pp. 1897-1899, 1923
26. Süry P., Semlitsch M., Gefügebautbau und Korrosionseigenschaften von Kobaltlegierungen für Künstliche Gelenke, Metallographie-Schadensfallanalyse und Werkstoffentwicklung, 1976, pp. 107-117

27. Surowska B., Stupnicka H., Badania strukturalne stopów na osnowie kobaltu stosowanych w ortopedii, Materiały VII Konf. Mikroskopii Elektronowej Ciała Stałego, Krynica, Wyd. AGH Kraków 1989, s. 213-216
28. Błaszczczyński J., Weroński A., Badania wpływu czynników technologicznych na strukturę i własności stopu kobaltu na elementy implantowane. Wiadomości Hutnicze, nr 2, 1990, s. 27-30
29. Sprawozdanie z IV etapu RP II. 13. 3.1. - niepubl. (1989)
30. Surowska B., Corrosion resistance of superalloys for medicine, 9 th European Congress on Corrosion, Proc. vol. 1, pp. 6, Utrecht 1989
31. Devine T. M., Wulff J., The Comparative crevice corrosion resistance of Co-Cr base surgical implant alloys, J. Electrochem. Soc., vol. 123, no. 10, 1976, pp. 1433-1437
32. Bardos D. J., High strenght Co-Cr-Mo alloy by hot isostatic pressing powder, Biomat. Med. Dev., Art. Org., no. 7, 1979, pp. 73-80
33. Immarigeon J. P., Rajan K., Wallace W., Microstructural changes during isothermal forging of Co-Cr-Mo alloy, Metall. Trans. A., vol. 15A, no. 2, 1984, pp. 339-345
34. Cwiker U., Wysokoproczyńny spław $TiAl_5Fe_{2,5}$ i jego iprime-nienie w kaczestwie implantacyjonno materiala, Metal. i Term. Obrab., Met, 1986, no. 8, s. 69-74
35. Bylica A., Sieniawski J., Tytan i jego stopy, PWN, Warszawa 1985
36. Van Noort R., Titanium: the implant material of today, J. Mat. Sc., vol. 22, no. 11, 1987, pp. 3801-3811

37. Liu S. Z., Ninakawa K., Scholtes B., Mc Evily A. J., The effect of cold rolling on the fatigue properties of Ti-6Al-4V, *Metall. Trans. A.*, vol. 16A, 1985, pp. 144-145
38. Buchanan R. A., Rigney E. D. Jr, Williams J. M., Ion implantation of surgical Ti-6Al-4V for improved resistance to wear-accelerated corrosion, *J. Biomed. Mat. Res.*, vol. 21, 1987, pp. 355-366
39. Thomas K. A., Kay J. F., Cook S. D., Jarcho M., The effect of surface macrotexture and hydroxylapatite coating on the mechanical strengths and histologic profiles of titanium implant materials, *J. Biomed. Mat. Res.*, vol. 21, 1987, pp. 1395-1414
40. Łukowski J., Ocena stanu powierzchni wszczepów śródkostnych z tytanu. *Inżynieria Mat.*, No 2, 1988, s. 27-30
41. Huleert S. F., Hench L. L. et al., History of Bioceramics, in *Ceramics in Surgery*, ed. Vinzenzini, Elsevier Publ. Amsterdam 1983, p. 3-29
42. Heimke G., Bioceramics, in *ibid*, pp. 33-47
43. Lad R., Sauer B., Doerre E., Long term performance of high purity aluminium oxide ceramics heads in canine endoprosthetic hip replacement, in *ibid*, pp. 277-286
44. Randelli G., Lonati F., Imporzano M., Cucciniello C., Reconstruction of the femoral head after bioceramic superficial prosthesis: study with T. A. C., in *ibid*, pp. 261-266
45. Walter A., Plitz W., Wear of retrieved alumina-ceramic hip joints, in *ibid*, pp. 253-259
46. Zeibig A., Lubert H., Bioceramic hip joint components-indu-

- atrial production and testing procedures to ensure high functional reability, in *ibid.*, pp. 267-275
47. Pampuch R., Błażewicz D., Chłopek J., Górecki A., Kuś W., *Nowe materiały węglowe w technice i medycynie*, PWN Warszawa 1988
48. Bokros J. C., Carbon in medical devices, in *Ceramics in Surgery*, Elsevier Sc. Publ., Amsterdam 1983, pp. 199-214
49. Claes L., Burri C., Heugebauer R., Gruber U., Experimental investigations on hip prostheses with carbon fibre reinforced carbon shafts and ceramic heads, in *ibid.*, pp. 243-250
50. Weinstein A. M., Cook S. D., Anderson R. C., An evaluation of LTI carbon, carbon coated and uncoated porous titanium implants, in *ibid.*, pp. 373-385
51. Asaou K., Ichiko T., Development of hydroxyapatite-titanium composite as an implant material, in *ibid.*, pp. 365-371
52. Kokubo T., Ito S., Shigematsu M., Sakka S., Yamamuro T., Fatigue and life-time of bioactive glass-ceramic A-W containing apatite and wollastonite, *J. Mat. Sc.*, vol. 22, no. 11, 1987, pp. 4067-4070
53. *Tworzywa sztuczne w medycynie*, praca zbiorowa, WNT Warszawa 1970
54. *Biomedical and Dental Applications of Polymers*, Plenum Press New York, 1981
55. *Advances in Biomedical Polymers*, Plenum Press, New York 1987
56. Maciejny A., *Kruchość metali*, Wyd. Śląsk, Katowice, 1973.
57. Weroński A., Surowska B. i in. *Urząd Patentowy, Warszawa*
- Nr Patentów: P-262526, 262544, 262543, 262531

58. Sprawozdanie z II etapu RP. II. 13.3.1., 1987 - nie publ.
59. Jenkins D. H. R., Mc Kibbin B., Forster J. W., Ralis Z. A.,
Induction of tendon and ligament by carbon implants,
J. Bone and Joint Surg., 59-B, 1977, pp. 53-57
60. Kaliszewski E., Mista S., Pisarek I., Dobór składu chemicznego stali na krajowe implantaty, Hutnik, nr 4, 1989,
s. 127-133
61. Marciniak J., Stopy stosowane w chirurgii kostnej, Wiadomości Hutnicze, nr 6, 1986, s. 103-107
62. Zając S., Czyżowicz S., Materiały metalowe na implantaty chirurgiczne, Wiadomości Hutnicze, nr 4, 1987, s. 91-95
63. Orlicki R., Pucka G., Rączka K., Nowy stop stomatologiczny - MIKROMED 1-04, Inżynieria Materiałowa, nr 4-5, 1986,
s. 108
64. Słószarczyk A., Dzięgiel A., Bioceramiczne tworzywa hydroksyapatytowe dla chirurgii, Inżynieria Materiałowa, nr 1,
1989, s. 23-25