



Dziedzina nauk inżynieryjno-technicznych
Dyscyplina inżynieria mechaniczna

Aleksandra Jędrzejewska

**Synteza heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu
i ich zastosowanie w roli długoterminowego implantu
medycznego**

*Formation of hexagonal titanium dioxide nanotubes and their
application as a long-term medical implant*

Opieka naukowa nad przygotowaniem rozprawy doktorskiej:

Promotor: dr hab. inż. Katarzyna Arkusz

Promotor pomocniczy: dr inż. Ewa Paradowska

Rozprawę akceptuję:

.....

Zielona Góra 2025

Streszczenie

Tytan i jego stopy odgrywają istotną rolę w inżynierii mechanicznej, znajdując zastosowanie w konstrukcjach wymagających wysokiej odporności na korozję, znacznej wytrzymałości mechanicznej oraz stabilności strukturalnej. Jednym z najbardziej złożonych zastosowań w tej dyscyplinie jest projektowanie i wytwarzanie elementów stosowanych jako implanty długoterminowe. Ze względu na specyfikę warunków eksploatacyjnych, jakie panują w środowisku ciała ludzkiego – stale wilgotnym, agresywnym chemicznie i poddanym cyklicznym obciążeniom – tego typu konstrukcje muszą spełniać rygorystyczne wymagania dotyczące odporności na zużycie, korozję oraz właściwości mechanicznych i fizykochemicznych. W tym kontekście istotnym kierunkiem rozwoju technologicznego pozostaje modyfikacja powierzchniowa tytanu. Zabiegi te mają na celu poprawę takich parametrów jak chropowatość, zwilżalność, topografia powierzchni i skład chemiczny, a także właściwości fizykochemiczne i mechaniczne – w tym odporność na korozję, wytrzymałość adhezyjna i stabilność w środowiskach imitujących płyny ustrojowe.

Wśród licznych metod obróbki powierzchniowej tytanu wyróżnia się anodowanie, które umożliwia uzyskanie nanostrukturalnych warstw tlenku tytanu bezpośrednio na powierzchni metalu. Szczególnie korzystne rezultaty w zakresie poprawy właściwości mechanicznych i fizykochemicznych odnotowano dla anodowanych warstw o strukturze nanorurkowej. W odpowiedzi na ograniczenia klasycznych okrągłych nanorurek TiO_2 (TNTs), takie jak niska odporność mechaniczna i niewystarczająca adhezja do podłoża, opracowano nową klasę materiałów o heksagonalnej morfologii – **heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu (hTNTs)**. hTNTs stanowią nowy materiał o właściwościach różnych od konwencjonalnych, okrągłych TNTs. Jak dotąd mechanizm powstawania heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu pozostaje jednak niejasny, a dostępne dane nie opisują w pełni właściwości hTNTs, co uniemożliwia określenie możliwości zastosowania tego materiału na implanty. W literaturze opisano kilka metod wytwarzania hTNTs, które są czasochłonne i wieloetapowe. Zasadne jest więc opracowanie nowej metody syntezy jednorodnych heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu na potrzeby implantologii.

W związku z powyższym **celem niniejszej pracy** było *wytworzenie na powierzchni tytanu warstwy heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu o budowie nanoiglastej i strukturze plastra miodu o właściwościach mechanicznych i fizykochemicznych adekwatnych do specyfiki materiałów implantacyjnych*. W ramach realizacji celu przyjęto **główną hipotezę badawczą** rozprawy doktorskiej o następującym brzmieniu: *Modyfikacja powierzchni tytanu heksagonalnymi nanorurkami ditlenku tytanu modyfikowanymi termicznie poprawia właściwości mechaniczne (takie jak wytrzymałość adhezyjna i twardość) oraz fizykochemiczne (w tym odporność na korozję i zwilżalność), co umożliwi zastosowanie takich powłok w implantologii* oraz **hipotezy szczegółowe**:

H1 – Możliwe jest wytworzenie heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu w jednoczesnym procesie roztwarzania ditlenku tytanu poprzez samoorganizację jonów fluorkowych oraz roztwarzania przestrzeni pomiędzy nanorurkami ditlenku tytanu przy użyciu kwasu wersenowego,

H2 – Modyfikacja termiczna heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu powoduje poprawę odporności korozyjnej i wytrzymałości mechanicznej,

H3 – Heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu są odporne na ścieranie w procesie implantacji.

W ramach rozprawy doktorskiej zrealizowano zadania badawcze prowadzące do osiągnięcia celu głównego i potwierdzenia hipotez szczegółowych:

1. Opracowanie metody wytwarzania heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu z wykorzystaniem sonoelektrochemicznego procesu anodowania.
2. Analiza wpływu parametrów geometrycznych hTNTs na ich właściwości mechaniczne i fizykochemiczne.
3. Ocena wpływu modyfikacji termicznej hTNTs na ich charakterystykę strukturalną, elektrochemiczną i mechaniczną.
4. Badanie odporności mechanicznej warstwy hTNTs w warunkach obciążeń symulujących proces implantacji

W celu realizacji głównego celu pracy doktorskiej hTNTs wytworzono w procesie anodowania sterowanego środkiem chelatującym przy udziale ultradźwięków. Analizę przydatności hTNTs w implantologii przeprowadzono na podstawie oceny właściwości fizycznych (chropowatość, zwilżalność), właściwości mechanicznych (twardość, moduł Younga, odkształcenie plastyczne, siłę adhezji do podłoża), właściwości elektrochemicznych (moduł impedancji, część urojona impedancji, część rzeczywista impedancji, kąt fazowy, rezystancja, admitancja, gęstość prądu korozyjnego, potencjał korozyjny, opór polaryzacji, współczynnik korozji). Ponadto określano morfologię i skład pierwiastkowy materiału, a dla próbek wyżarzanych również skład fazowy (zawartość anatazu). Właściwości te określono metodami: skaningowej mikroskopii elektronowej, pomiaru potencjału obwodu otwartego, elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej, woltamperometrii cyklicznej, polaryzacji potencjodynamicznej, mikroskopii sił atomowych, metody siedzącej kropli, nanoindentacji, testu zarysowania, dyfrakcji rentgenowskiej, spektroskopii ramanowskiej i spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii.

W zadaniu pierwszym opracowano metodę wytwarzania hTNTs i przeanalizowano mechanizm formowania tej struktury, a także określono wpływ składu elektrolitu (glikol etylenowy 90-97,5%, fluorek amonu 0,1-0,5% wag.), napięcia (10-80 V) i czasu (40-90 min) anodowania na morfologię (średnica, długość, grubość ścianki, porowatość, powierzchnia całkowita, gęstość porów, powierzchnia właściwa) heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu.

Metoda anodowania sterowanego środkiem chelatującym pozwala na kontrolę parametrów geometrycznych hTNTs takich jak: średnica porów i wysokość wytwarzanej warstwy. Zastosowanie ultradźwięków oraz EDTA jako komponentów procesu anodowania okazało się kluczowe dla wytworzenia heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu, podczas gdy ich brak skutkuje formowaniem okrągłych nanorurek TiO_2 . Morfologię hTNTs zmieniano poprzez modyfikację: stężenia glikolu etylenowego i fluorku amonu oraz czasu i napięcia anodowania. Analiza wpływu stężenia glikolu etylenowego na morfologię hTNTs wykazała, że jego oddziaływanie zależy od zastosowanego napięcia anodowania (zastosowano 20 V, 50 V i 80 V). Tylko dla 80 V zaobserwowano systematyczny spadek średnicy hTNTs wraz ze wzrostem stężenia glikolu etylenowego. Dla 50 V i 80 V długość hTNTs zwiększała się wraz ze wzrostem stężenia glikolu etylenowego. Najbardziej jednorodną warstwę hTNTs uzyskano przy stężeniu glikolu etylenowego wynoszącym 95%. Dla napięć 20 V i 50 V zaobserwowano, że wzrost stężenia fluorku amonu prowadzi do wydłużenia hTNTs. Natomiast przy napięciu 80 V nanorurki hTNTs powstawały wyłącznie przy stężeniu fluorku amonu wynoszącym 0,3% wag., co wskazuje na brak jednoznacznej zależności długości hTNTs od stężenia fluorku amonu. Otrzymane wyniki badań pozwoliły stwierdzić, że minimalny czas anodowania wymagany do wytworzenia heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu wynosi 40 minut, a jego wydłużenie powoduje wzrost długości i powierzchni właściwej hTNTs. W badaniach potwierdzono, że zarówno średnica, jak i długość hTNTs wykazują dodatnią korelację z napięciem anodowania. Zgodnie z otrzymanymi wynikami, grubość ścianki i powierzchnia właściwa hTNTs są tym wyższe im wyższe napięcie anodowania, gęstość porów z kolei maleje wraz ze wzrostem napięcia anodowania. Wyniki badań uzyskane w ramach realizacji zadania pierwszego potwierdzają słuszność hipotezy numer 1.

W zadaniu drugim określono wpływ średnicy wewnętrznej heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu na ich właściwości mechaniczne i fizykochemiczne. W tym celu wytworzono warstwy hTNTs o czterech różnych średnicach: 25 ± 4 nm, 50 ± 7 nm, 80 ± 9 nm, 100 ± 12 nm oraz o zbliżonej długości warstwy, tj. $3237-3838 \pm 57-181$. Wyjątek stanowi długość hTNT o średnicy 25 nm uzyskana w procesie sonoelektrochemicznego, która wynosiła 1802 ± 99 nm, co wynika z niskiego napięcia anodowania, tj. 10 V. Wraz ze wzrostem średnicy hTNTs zaobserwowano wzrost: zawartości fluoru

na próbkę, porowatości i chropowatości oraz obniżenie: powierzchni właściwej, potencjału obwodu otwartego i krytycznej siły adhezji do podłoża. Niezależnie od wartości średnicy hTNTs wykazują właściwości superhydrofilowości o czym świadczy wartość ich kąta zwilżania poniżej 5° . hTNTs wykazują lepszą odporność na korozję niż czysty tytan i lepsze właściwości mechaniczne niż TNTs. Heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu o średnicy 50 nm charakteryzują się lepszą przewodnością w porównaniu do pozostałych średnic hTNTs i zwartej warstwy TiO_2 . Najwyższą twardością i modułem Younga charakteryzują się hTNTs o najmniejszej średnicy 25 nm i są one jednocześnie najmniej plastyczne.

Spośród wszystkich badanych wariantów morfologicznych, hTNTs o średnicy 50 ± 7 nm i wysokości 3237 ± 57 nm wykazały najbardziej korzystny kompromis pomiędzy właściwościami mechanicznymi, elektrochemicznymi i strukturalnymi, istotnymi z punktu widzenia ich zastosowania w inżynierii powierzchni implantów tytanowych. Nanorurki o tej średnicy charakteryzowały się wysoką porowatością oraz optymalną powierzchnią właściwą, co wpływało na ich dobre właściwości elektrochemiczne – w tym niską gęstość prądu korozyjnego i wysoką wartość oporu polaryzacji. Jednocześnie uzyskano zadowalające parametry mechaniczne: umiarkowaną twardość, wysoki moduł sprężystości oraz dobrą przyczepność warstwy do podłoża tytanowego. Cecha ta jest kluczowa dla trwałości nanowarstwy w warunkach dynamicznych obciążeń. W związku z powyższym, hTNTs o średnicy 50 ± 7 nm i wysokości 3237 ± 57 nm zostały wybrane do dalszej obróbki termicznej w celu pogłębionej analizy wpływu temperatury wyżarzania na właściwości materiału.

W trzecim etapie badań, hTNTs o średnicy 50 ± 7 nm i wysokości 3237 ± 57 nm poddano modyfikacji termicznej w temperaturach 350°C , 450°C oraz 550°C w celu indukcji przemiany fazowej TiO_2 z postaci amorficznej w krystaliczne fazy anatazu i rutyłu. Określono zmiany w strukturze (skład fazowy, chropowatość), właściwościach elektrochemicznych (potencjał i prąd korozji, opór polaryzacji, parametry impedancji) oraz właściwościach mechanicznych (moduł Younga, twardość, siła adhezji, odkształcenie plastyczne).

Dla próbki hTNTs o średnicy 50 ± 7 nm i długości 3237 ± 57 nm wykonano modyfikację termiczną w temperaturach 350°C , 450°C i 550°C . Temperatury te nie powodują istotnych zmian średnicy, długości i zwilżalności heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu. Na skutek wyżarzania hTNTs w temperaturach 350°C i 450°C doszło do przemiany formy amorficznej TiO_2 w formę krystaliczną anatazu, a w temperaturze 550°C w formę anatazu i rutyłu. Zaobserwowano także wzrost parametrów chropowatości R_a , R_q i R_{max} hTNTs po wyżarzeniu. Wyżarzanie hTNTs powoduje wzrost wartości OCP w kierunku wartości dodatnich, a OCP jest tym wyższe im wyższa temperatura wyżarzania. Wystąpił

także wzrost modułu impedancji, części urojonej impedancji i kąta fazowego hTNTs wyżarzonych w 550°C w porównaniu do hTNTs przed wyżarzeniem. Dla temperatur 350°C i 450°C moduł impedancji i część urojona impedancji uległy obniżeniu na skutek wyżarzenia, a wzrósł kąt fazowy hTNTs. Zaobserwowano obniżenie prądu korozji i współczynnika korozji oraz wzrost potencjału korozji po wyżarzeniu hTNTs. Wyżarzanie wpływa więc na poprawę właściwości korozyjnych hTNTs i są one tym lepsze im wyższa jest temperatura wyżarzania, co potwierdza hipotezę badawczą numer 2. Po przeprowadzonej modyfikacji termicznej hTNTs zaobserwowano zmiany parametrów mechanicznych, przy czym wyższe temperatury wyżarzania prowadziły do wzrostu modułu Younga, twardości i odkształcenia plastycznego. Przeprowadzone w temperaturach 350°C i 450°C wyżarzanie spowodowało obniżenie krytycznej siły adhezji hTNTs do podłoża tytanowego, temperatura 550°C pozwoliła zaś na podniesienie wartości siły adhezji hTNTs, co również potwierdza hipotezę badawczą numer 2.

Czwarty etap badań obejmował analizę odporności mechanicznej heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu, koncentrując się na dwóch kluczowych zagadnieniach: ocenie skalowalności procesu ich wytwarzania oraz badaniu stabilności mechanicznej i elektrochemicznej powłoki w warunkach implantacyjnych. W pierwszej kolejności przeprowadzono testy technologiczne w celu zweryfikowania możliwości uzyskania jednorodnej warstwy hTNTs na powierzchniach o zwiększonych rozmiarach, typowych dla rzeczywistych zastosowań. Stwierdzono, że zastosowanie opracowanego procesu jednoetapowego anodowania z udziałem ultradźwięków i EDTA umożliwia otrzymanie powłok o stałej morfologii, co potwierdza technologiczną przydatność metody.

W dalszej części etapu przeprowadzono badania trwałości warstwy hTNTs w warunkach symulujących proces implantacji. W tym celu przygotowany implant pokryty warstwą hTNTs o średnicy 50 ± 7 nm i długości 3237 ± 57 nm, poddano modyfikacji termicznej w temperaturze 550°C. Implant wszczepiono w kość żuchwy zwierzęcej, po czym oceniono morfologię warstwy przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej. W wyniku implantacji w materiał kostny, nie zaobserwowano istotnych zmian morfologicznych warstwy hTNTs – analiza mikroskopowa wykazała zachowanie integralności strukturalnej i brak wyraźnych uszkodzeń nanorurek, co świadczy o dobrej stabilności mechanicznej powłoki, co stanowi potwierdzenie hipotezy badawczej numer 3. Natomiast pomiary przeprowadzone za pomocą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej ujawniły zmiany parametrów impedancyjnych po implantacji, co może wskazywać na wpływ warunków środowiska fizjologicznego na właściwości hTNTs. Uzyskane wyniki potwierdzają odporność mechaniczną warstwy hTNTs przy jednoczesnej potrzebie dalszych badań nad stabilnością jej właściwości elektrochemicznych w długim okresie użytkowania.

Przeprowadzone w niniejszej pracy badania potwierdzają że modyfikowane termicznie heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu posiadają właściwości mechaniczne i fizykochemiczne powłok mogących mieć zastosowanie w implantologii. Szczególnie istotne okazały się hTNTs o średnicy 50 ± 7 nm i długości 3237 ± 57 nm, wyżarzane w temperaturze 550°C przez trzy godziny w atmosferze argonu, które wykazały najlepszy zestaw parametrów użytkowych, w tym wysoką odporność mechaniczną, dobrą adhezję do podłoża oraz stabilność elektrochemiczną.

Słowa klucze: heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu, anodowanie, modyfikacja termiczna, implant

Abstract

Titanium and its alloys play an important role in mechanical engineering. They are used in structures that requiring high corrosion resistance, mechanical strength and structural stability. One of the most complex applications in this discipline is the design and manufacture of components used as long-term implants. Due to the specific nature of the environment in which the human body operates - constantly humid, chemically aggressive and exposed to cyclic loads - this type of construction must meet stringent requirements in terms of wear resistance, corrosion resistance and mechanical and physicochemical properties. In this context, the surface modification of titanium remains an important direction of technological development. These treatments aim to improve parameters such as roughness, wettability, surface topography and chemical composition, as well as physicochemical and mechanical properties - including corrosion resistance, adhesion and stability in environments that mimic body fluids.

Among the many surface treatments available for titanium, anodizing is the most significant. It produces nanostructured titanium oxide layers directly on the surface of the metal. Particularly favorable results in terms of improved mechanical and physicochemical properties were observed for anodic layers with nanotube structures. In response to the limitations of classical circular TiO_2 nanotubes (TNTs), such as low mechanical strength and insufficient adhesion to substrates, a new class of materials with hexagonal morphology has been developed - **hexagonal titanium dioxide nanotubes (hTNTs)**. hTNTs is a new material with different properties than conventional circular TNTs. However, the mechanism of formation of hexagonal titanium dioxide nanotubes remains unclear and the available data do not fully describe the properties of hTNTs, making it impossible to determine the applicability of this material for implants. Several methods for the production of hTNTs have been described in the literature, but they are time consuming and involve several steps. Therefore, it is reasonable to develop a new method for the synthesis of homogeneous hexagonal titanium dioxide nanotubes for implantology.

Considering the above, the **objective of the present work** was to *produce on the titanium surface of a layer of hexagonal titanium dioxide nanotubes with a nano-iglastic and honeycomb structure with mechanical and physicochemical properties adapted to the characteristics of implant materials*. To achieve the goal, the **main research hypothesis** of the dissertation was adopted as follows: *modification of titanium surface with thermally modified hexagonal titanium dioxide nanotubes improves mechanical properties (such as adhesion strength and hardness) and physicochemical properties (including corrosion resistance and wettability), which will allow for the application of such coatings in implantology* and specific hypotheses:

H1 – It is possible to produce hexagonal titanium dioxide nanotubes by simultaneously dissolving titanium dioxide by self-assembly of fluoride ions and dissolving the space between titanium dioxide nanotubes with edetic acid.

H2 – Thermal modification of hexagonal titanium dioxide nanotubes improves corrosion resistance and mechanical strength.

H3 – Hexagonal titanium dioxide nanotubes are resistant to abrasion during the implantation process.

As part of the dissertation, the following research tasks were carried out in order to achieve the objective and confirm the specific hypotheses:

1. Development of a formation method of hexagonal titanium dioxide nanotubes using a sonoelectrochemical anodization process.
2. Analysis of the effect of geometric parameters of hTNTs on their mechanical and physicochemical properties.
3. Evaluation of the effect of thermal modification of hTNTs on their structural, electrochemical and mechanical characteristics.
4. Study of the mechanical resistance of hTNTs layer under loading conditions simulating the implantation process.

In order to achieve the main goal of the dissertation, hTNTs were produced by anodizing controlled by a chelating agent using ultrasound. The suitability of hTNTs in implantology was analyzed by evaluating physical properties (roughness, wettability), mechanical properties (hardness, Young's modulus, plastic deformation, adhesion strength to the substrate), electrochemical properties (impedance modulus, imaginary part of impedance, real part of impedance, phase angle, resistance, admittance, corrosion current density, corrosion potential, polarization resistance, corrosion factor). In addition, the morphology and elemental composition of the material were determined, as well as the phase composition (anatase content) for annealed samples. These properties were determined using the following methods: scanning electron microscopy (SEM), open circuit potential measurement, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), cyclic voltammetry, potentiodynamic polarization, atomic force microscopy, sessile drop method, nanoindentation, scratch test, X-ray diffraction, Raman spectroscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy.

In **task one**, a preparation method of hTNTs was developed and the mechanism of forming this structure was analyzed. The effect of electrolyte composition (ethylene glycol 90-97.5 wt%, ammonium fluoride 0.1-0.5 wt%), voltage (10-80 V) and time (40-90 min) of

anodization on the morphology (diameter, length, wall thickness, porosity, pore density, surface area) of hexagonal titanium dioxide nanotubes was also determined.

The chelate-controlled anodization process allows control of geometric parameters such as pore diameter and length of hTNTs. The use of ultrasound and EDTA as components of the anodization process was found to be critical for the formation of hexagonal titanium dioxide nanotubes, while their absence resulted in the formation of circular TiO_2 nanotubes. Analysis of the effect of ethylene glycol concentration on the morphology of hTNTs showed that its effect depended on the applied anodization voltage (20 V, 50 V and 80 V were used). Only at 80 V was a systematic decrease in the diameter of hTNTs observed with increasing ethylene glycol concentration. For 50 V and 80 V, the length of hTNTs increased with increasing ethylene glycol concentration. The most homogeneous layer of hTNTs was obtained at a concentration of ethylene glycol of 95%. For voltages of 20 V and 50 V, it was observed that an increase in the concentration of ammonium fluoride leads to an elongation of hTNTs. In contrast, at 80 V, hTNTs nanotubes were formed only at an ammonium fluoride concentration of 0.3 wt%, indicating that there is no clear dependence of hTNTs length on ammonium fluoride concentration. The results allowed to conclude that the minimum anodization time required for the formation of hexagonal titanium dioxide nanotubes is 40 minutes, and its extension increases the length and specific surface area of hTNTs. The study confirmed that both the diameter and length of hTNTs show a positive correlation with anodizing voltage. According to the obtained results, the wall thickness and specific surface area of hTNTs are higher the higher the anodizing voltage, the pore density in turn decreases with increasing anodizing voltage. The research results obtained in task nne confirm the validity of hypothesis number 1.

In the second task the influence of the inner diameter of hexagonal titanium dioxide nanotubes on their mechanical and physicochemical properties was determined. For this purpose, hTNTs layers with four different diameters were produced: 25 ± 4 nm, 50 ± 7 nm, 80 ± 9 nm, 100 ± 12 nm and with similar lengths, i.e. $3237\text{-}3838 \pm 57\text{-}181$ nm. The exception is the length of the 25 nm hTNTs, which was 1802 ± 99 nm, due to the low anodization voltage of 10 V. As the diameter of the hTNTs increased, an increase in: sample fluorine content, porosity and roughness was observed, as well as a decrease in: specific surface area, open circuit potential and critical adhesion force to the substrate. Independently of the diameter value, hTNTs exhibit superhydrophilic properties as evidenced by the value of their wetting angle below 5° . hTNTs show better corrosion resistance than pure titanium and better mechanical properties than TNTs. Hexagonal titanium dioxide nanotubes with a diameter of 50 nm have better conductivity compared to the other diameters of hTNTs and the compact TiO_2 layer. The hTNTs with the smallest diameter of 25 nm have the highest hardness and Young's modulus and are also the least ductile.

Among all morphological variants studied, hTNTs with a diameter of 50 ± 7 nm and a length of 3237 ± 57 nm showed the most favorable compromise between mechanical, electrochemical and structural properties relevant for their application in the surface engineering of titanium implants. Nanotubes of this diameter were characterized by high porosity and optimal specific surface area, which influenced their good electrochemical properties - including low corrosion current density and high polarization resistance value. At the same time, satisfactory mechanical parameters were obtained: moderate hardness, high modulus of elasticity and good adhesion to the substrate. This feature is crucial for the durability of the nanolayer under dynamic loading conditions. hTNTs with a diameter of 50 ± 7 nm and a length of 3237 ± 57 nm were selected for further thermal treatment to analyze the effect of annealing temperature on material properties.

In the third stage of the study, hTNTs with a diameter of 50 ± 7 nm and a length of 3237 ± 57 nm were subjected to thermal modification at temperatures of 350°C, 450°C and 550°C to induce the phase transformation of TiO_2 from the amorphous form to the crystalline anatase and rutile phases. Changes in structure (phase composition, roughness), electrochemical properties (corrosion potential and current, polarization resistance, impedance parameters) and mechanical properties (Young's modulus, hardness, adhesion strength, plastic deformation) were determined.

For hTNTs with a diameter of 50 ± 7 nm and a length of 3237 ± 57 nm, thermal modification was performed at 350°C, 450°C and 550°C. These temperatures do not cause significant changes in the diameter, length and wettability of hexagonal titanium dioxide nanotubes. The annealing of hTNTs at 350°C and 450°C resulted in the transformation of the amorphous form of TiO_2 into the crystalline form of anatase, and at 550°C into anatase and rutile. An increase in the roughness parameters R_a , R_q and R_{max} of hTNTs after annealing was also observed. Annealing of hTNTs causes OCP values to increase toward positive values, and OCP is higher the higher the annealing temperature. There was also an increase in the impedance modulus, the imaginary part of the impedance and the phase angle of hTNTs annealed at 550°C compared to hTNTs before annealing. For temperatures of 350°C and 450°C, the impedance modulus and the imaginary part of the impedance decreased due to annealing, and the phase angle of hTNTs increased. A decrease in the corrosion current and corrosion rate and an increase in the corrosion potential after annealing hTNTs were observed. Thus, annealing improves the corrosion properties of hTNTs and they are better the higher the annealing temperature, confirming research hypothesis number 2. After thermal modification of hTNTs, changes in mechanical parameters were observed, with higher annealing temperatures leading to increases in Young's modulus, hardness and plastic strain. Performed at 350°C and 450°C, annealing resulted in a decrease in the critical adhesion force of hTNTs to the titanium substrate, while

550°C allowed for an increase in the adhesion force value of hTNTs, which also confirms research hypothesis number 2.

The fourth stage of the research involved analyzing the mechanical resistance of hexagonal titanium dioxide nanotubes, focusing on two key issues: assessing the scalability of their fabrication process and studying the mechanical and electrochemical stability of the coating under implantation conditions. First, technological tests were carried out to verify the possibility of obtaining a homogeneous layer of hTNTs on surfaces of increased size, typical of real applications. It was found that the application of the developed process of one-step anodizing with ultrasound and EDTA makes it possible to obtain coatings with a constant morphology, which confirms the technological suitability of the method.

The durability of the hTNTs was tested under conditions simulating the implantation process. For this purpose, the prepared implant, covered with a layer of hTNTs with a diameter of 50 ± 7 nm and a length of 3237 ± 57 nm, was thermally modified at 550°C. The implant was implanted in the animal's mandibular bone, after which the morphology of the layer was evaluated using SEM. As a result of implantation into bone material, no significant morphological changes in the hTNTs layer were observed - microscopic analysis showed preservation of structural integrity and no obvious damage to the nanotubes, indicating good mechanical stability of the coating, confirming research hypothesis number 3. In contrast, measurements by EIS revealed changes in impedance parameters after implantation, which may indicate the influence of physiological environmental conditions on the properties of hTNTs. The results confirm the mechanical resistance of the hTNTs layer, while there is a need for further research into the stability of its electrochemical properties over a long period of use.

The study conducted in this dissertation confirms that thermally modified hexagonal titanium dioxide nanotubes have mechanical and physiochemical properties of coatings that can be applied in implantology. In particular, hTNTs with a diameter of 50 ± 7 nm and a length of 3237 ± 57 nm, annealed at 550°C for three hours in an argon atmosphere, showed the best set of performance parameters, including high mechanical resistance, good adhesion to substrates and electrochemical stability.

Key words: hexagonal titanium dioxide nanotubes, anodizing, thermal modification, implant

Spis treści

Wykaz najważniejszych skrótów i oznaczeń	1
I. WPROWADZENIE	3
1 Modyfikacja właściwości powierzchniowych tytanowych tworzyw implantowych	7
1.1 Ogólna charakterystyka tytanu i jego stopów	7
1.1.1 Mikrostruktura tytanu i jego stopów	8
1.1.2 Właściwości fizyczne, mechaniczne i technologiczne tytanu i jego stopów	10
1.1.3 Obszary zastosowań tytanu i jego stopów	11
1.2 Metody modyfikacji powierzchni tytanu	12
1.2.1 Metody fizyczne i mechaniczne	13
1.2.2 Metody chemiczne i elektrochemiczne	15
1.2.3 Nanomodyfikacje	16
2 Nanorurki ditlenku tytanu	19
2.1 Okrągłe nanorurki ditlenku tytanu (TNTs)	19
2.1.1 Metody wytwarzania okrągłych nanorurek ditlenku tytanu	20
2.1.2 Właściwości TNTs	27
2.1.3 Modyfikacja chemiczna i termiczna TNTs	29
2.2 Heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu (hTNTs)	33
2.2.1 Metody wytwarzania heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu	34
2.2.2 Właściwości hTNTs	36
II. HIPOTEZY I CELE BADAWCZE	41
III. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	43
3 Materiały i metody	45
3.1 Odczynniki i materiały	45
3.2 Opis metodyki badań	46
3.2.1 Wytwarzanie heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu	46
3.2.2 Modyfikacja termiczna i badania mikrostruktury hTNTs	48

3.2.3	Badania morfologii hTNTs	49
3.2.4	Badania właściwości fizykochemicznych hTNTs	51
3.2.5	Badania wytrzymałości i stabilności mechanicznej hTNTs	54
4	Wyniki badań	57
4.1	Opracowanie metody wytwarzania heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu	57
4.1.1	Mechanizm formowania hTNTs metodą anodowania sonoelektrochemicznego	58
4.1.2	Wpływ stężenia glikolu etylenowego na morfologię hTNTs	62
4.1.3	Wpływ stężenia jonów fluorkowych na morfologię hTNTs	64
4.1.4	Wpływ napięcia i czasu anodowania na morfologię hTNTs	67
4.2	Wpływ wymiarów geometrycznych na właściwości heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu	71
4.2.1	Wpływ morfologii hTNTs na ich właściwości fizykochemiczne . . .	74
4.2.2	Wpływ morfologii hTNTs na ich odporność korozyjną	84
4.2.3	Wpływ morfologii hTNTs na ich właściwości mechaniczne	88
4.3	Modyfikacja termiczna heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu	91
4.3.1	Badania mikroskopowe i mikrostrukturalne wyżarzonych hTNTs . .	91
4.3.2	Wpływ temperatury wyżarzania na właściwości fizykochemiczne hTNTs	96
4.3.3	Wpływ temperatury wyżarzania na odporność korozyjną hTNTs . .	101
4.3.4	Wpływ temperatury wyżarzania na charakterystykę mechaniczną wyżarzanych hTNTs	104
4.4	Badania heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu w kontekście zastosowań implantologicznych	106
4.4.1	Ocena skalowalności procesu wytwarzania heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu	107
4.4.2	Badania stabilności warstwy hTNTs w procesie implantacji	109
5	Dyskusja	115
5.1	Projektowanie struktury heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu	117
5.2	Wymiary geometryczne a właściwości funkcjonalne heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu	120
5.2.1	Właściwości fizykochemiczne hTNTs	120
5.2.2	Odporność korozyjna i właściwości elektrochemiczne hTNTs	121
5.2.3	Charakterystyka mechaniczna hTNTs	122
5.3	Wpływ obróbki termicznej na właściwości heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu	125

5.3.1	Właściwości fizykochemiczne hTNTs po wyżarzaniu	125
5.3.2	Odporność korozyjna i właściwości elektrochemiczne hTNTs po wy- żarzaniu	126
5.3.3	Charakterystyka mechaniczna hTNTs po wyżarzaniu	127
5.4	Stabilność warstwy hTNTs w procesie implantacji	128
IV. PODSUMOWANIE I WNIOSKI		130
Bibliografia		134
Spis rysunków		169
Spis tabel		173
Dorobek naukowy		175

Wykaz najważniejszych skrótów i oznaczeń

Symbol/skrót	Nazwa
A_s	– powierzchnia właściwa
CCD	– urządzenie ze sprzężeniem ładunkowym (ang. <i>charge-coupled device</i>)
$C_2H_6O_2$	– glikol etylenowy
CPE_1	– element stałofazowy zewnętrznej warstwy nanorurkowej
CPE_2	– element stałofazowy warstwy barierowej
CV	– woltamperometria cykliczna (ang. <i>cyclic voltammetry</i>)
EDS	– spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii (ang. <i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)
EDTA	– kwas wersenowy
EIS	– elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (ang. <i>electrochemical impedance spectroscopy</i>)
E_{kor}	– potencjał korozyjny
FESEM	– skaningowy mikroskop elektronowy z emisją polową (ang. <i>field emission scanning elektron microscope</i>)
H	– długość heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu
hTNTs	– heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu (ang. <i>hexagonal titanium dioxide nanotubes</i>)
X nm hTNTs	– heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu o średnicy wewnętrznej X
i_{kor}	– gęstość prądu korozyjnego
$-ImZ$	– część urojona impedancji
i_n	– gęstość porów
j.u.	– jednostka umowna
L_c	– siła krytyczna (ang. <i>critical force</i>)
NaCl	– chlorek sodu
$Na_2[H_2EDTA]$	– wersenian disodu
NH_4F	– fluorek amonu
N_1	– wykładnik elementu stałofazowego warstwy nanorurkowej
N_2	– wykładnik elementu stałofazowego warstwy barierowej
OCP	– potencjał obwodu otwartego (ang. <i>open circuit potential</i>)
ϕ_{zewn}	– średnica zewnętrzna okręgu wpisanego w sześciokąt
ϕ_{wewn}	– średnica wewnętrzna okręgu wpisanego w sześciokąt
P	– porowatość
R_a	– średnie arytmetyczne odchylenie profilu od linii średniej mierzone wzdłuż odcinka pomiarowego lub elementarnego
ReZ	– część rzeczywista impedancji
$Rmax$	– maksymalna odległość między najwyższym i najniższym punktem profilu

Wykaz skrótów i oznaczeń c.d.

Symbol/skrót	Nazwa
R_p	– opór polaryzacji
R_q (RMS)	– średnia kwadratowa chropowatości - pierwiastek kwadratowy sumy kwadratów poszczególnych wysokości i głębokości od linii średniej
R_s	– rezystancja elektrolitu
R_1	– rezystancja zewnętrznej warstwy nanorurkowej
R_2	– rezystancja warstwy barierowej
SBF	– sztuczny płyn fizjologiczny (ang. <i>simulated body fluid</i>)
SD	– odchylenie standardowe (ang. <i>standard deviation</i>)
SEM	– skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. <i>scanning electron microscope</i>)
t	– grubość ściany heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu
TiO ₂	– ditlenek tytanu
TNTs	– okrągłe nanorurki ditlenku tytanu (ang. <i>titanium dioxide nanotubes</i>)
XRD	– dyfrakcja rentgenowska (ang. <i>X-ray diffraction</i>)
x_2	– błąd chi-kwadrat
Y_1	– admitancja zewnętrznej warstwy nanorurkowej
Y_2	– admitancja warstwy barierowej
$ Z $	– moduł impedancji
zwarta TiO ₂	– warstwa zwarta ditlenku tytanu
$\omega_{tA}\%$	– ułamek wagowy fazy anatazowej
τ_1	– stała czasowa zewnętrznej warstwy nanorurkowej
τ_2	– stała czasowa warstwy barierowej

I. Wprowadzenie

Tytan i jego stopy znajdują szerokie zastosowanie w inżynierii mechanicznej dzięki specyficznym właściwościom takim jak: niska gęstość, odporność na korozję, wysoka wytrzymałość mechaniczna i biokompatybilność. Stosuje się je m.in. w przemyśle wojskowym, motoryzacyjnym, lotniczym, chemicznym, kosmicznym i medycynie [68, 196, 264]. Materiały te sprawdzają się w warunkach narażenia na wilgoć i działanie środowisk kwaśnych oraz znaczne obciążenia. Tytan i jego stopy są również materiałami najlepiej spełniającymi kryteria stawiane implantom medycznym.

Od lat obserwowany jest wzrost wykorzystania implantów długoterminowych, co przyczynia się do rozwoju badań nad biomateriałami, które zapewnią poprawę ich właściwości i eliminację problemów przy implantacji. Z zabiegiem implantacji związany jest szereg problemów, takich jak: korozja, zanik kości, alergia na metale, infekcje, aseptyczne obluźowanie czy uwalnianie jonów metali z powierzchni implantu [19, 42, 124, 310]. Eliminacja tych problemów wymaga stosowania materiałów implantowalnych o odpowiednich właściwościach i odpowiedniego projektowania właściwości powierzchni implantu. Materiał na implant jest dobierany tak, aby zmniejszyć negatywną odpowiedź biologiczną organizmu przy jednoczesnym zachowaniu odpowiednich właściwości mechanicznych i odporności na korozję w środowisku płynów ustrojowych. Jednym z kluczowych aspektów jest bioaktywność implantu zapewniająca odpowiednią osteointegrację. Właściwości te posiadają tytan i jego stopy.

Powierzchnia implantu podlega modyfikacji w celu poprawy: mikro- i nanochropowatości, zwilżalności, nanotopografii, składu chemicznego, biogodności, odporności na korozję i stabilności w płynach fizjologicznych [98, 132, 239]. Zabiegi modyfikacji powierzchni implantu mają za zadanie poprawić osteointegrację i wyeliminować powikłania związane z zabiegiem implantacji. Chropowatość powierzchni implantu, jej stan i hydrofilowość wpływają znacznie na adhezję i wzrost osteoblastów w miejscu styku implant-kość [265]. Obecnie do modyfikacji powierzchni implantu wykorzystywane są: piaskowanie, obróbka laserem i plazmą, trawienie kwasem, drukowanie 3D, obróbka hydrotermiczna i zol-żel, powlekanie/powłoki, oraz anodowanie [5, 257, 265]. Metody te obarczone są wadami. W przypadku piaskowania są to: nierównomierna chropowatość obrabianej powierzchni,

zużywanie się i konieczność stosowania wysokiej jakości i ściśle określonych wymiarów cząstek i mikrokulek stosowanych do piaskowania. Ponadto występuje ryzyko tworzenia się biofilmu i niekorzystnego zmniejszenia hydrofilowości implantu. Z kolei obróbka laserem lub plazmą jest kosztowna, a jej parametry trudne w doborze dla nierównomiernych powierzchni implantów, co stwarza ryzyko wystąpienia lokalnych zmian właściwości powierzchni implantu [265]. Obróbka kwasem może prowadzić do nadmiernego lub niedostatecznego wytrawienia powierzchni implantu co wpływa niekorzystnie na jego właściwości mechaniczne, odporność na korozję i biokompatybilność, a sam kwas może zanieczyszczać powierzchnię. Drukowanie 3D jest kosztowne i wymaga ścisłej kontroli warunków drukowania i jakości spiekane go proszku, co powoduje, że metoda ta jest stosowana wyłącznie dla elementów o skomplikowanych kształtach. Obróbka hydrotermiczna pozwala na wytworzenia na powierzchni implantu powłoki o niekontrolowanych parametrach i podobnie jak metoda zol-żel wymaga opracowania metody osadzenia wytworzonej powłoki na powierzchni implantu. Wytwarzane metodami hydrotermalną i zol-żel cząsteczki zazwyczaj są nieregularne, a sam proces trudny w kontroli. Z uwagi na wady poszczególnych metod obróbki powierzchni implantu najlepszym dotąd rozwiązaniem jest anodowanie.

Anodowanie pozwala na zwiększenie przyczepności implantu do kości wpływając na poprawę osteointegracji i bioaktywności [53, 88]. Jest to prosta i ekonomiczna metoda modyfikacji powierzchni implantu zwiększająca jego odporność korozyjną. W wyniku anodowania możliwe jest wytworzenie bezpośrednio na powierzchni implantu tytanowego nanostruktur ditlenku tytanu, które mają szereg zalet, a warunki ich powstawania podlegają kontroli i modyfikacjom. Największe znaczenie dla implantologii wśród warstw anodowych mają nanorurki ditlenku tytanu (TNTs). Posiadają one dużą powierzchnię właściwą, porowatość i zwilżalność oraz małą chropowatość i dobrą odporność korozyjną co sprzyja osteointegracji [4, 22, 64]. Dodatkowe korzyści przynosi możliwość modyfikacji TNTs przez: osadzanie hydroksyapatytu, modyfikacja lekami, domieszkowanie metalami i niemetalami, modyfikację termiczną. Metody te zapewniają zapobieganie zakażeniom, zwiększenie bioaktywności i wytrzymałości mechanicznej TNTs. Wśród metod modyfikacji TNTs na szczególną uwagę zasługuje wyżarzanie, które pozwala na zmianę amorficznej postaci TiO_2 w postać krystaliczną anatazu lub rutylu, co pozwala na poprawę właściwości TNTs, w tym właściwości mechanicznych, korozyjnych i elektrochemicznych, czy też bioaktywności i zwilżalności [170, 194, 286]. Pomimo korzystnych właściwości TNTs nadal trwają nad nimi prace prowadzące do wytworzenia ich w formie zapewniającej większą wytrzymałość mechaniczną, która zapobiegnie zniszczeniu warstwy TNTs na skutek implantacji w materiał kostny. Nanorurki ditlenku tytanu posiadają zbyt małą siłę adhezji do podłoża tytanowego, co sprawia, że na skutek sił działających podczas zabiegu implantacji są oddzielane od podłoża implantowego i pękają [130, 212, 234].

W odpowiedzi na niskie parametry mechaniczne TNTs, w ostatnim czasie pojawiła się nowa klasa ditlenku tytanu o heksagonalnej morfologii [18, 35, 55, 250, 313]. Struktura heksagonalna materiału wykazuje lepsze właściwości mechaniczne niż struktury okrągłe oraz jest lepiej tolerowana przez komórki organizmu. Możliwe jest więc zastąpienie TNTs przez heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu (hTNTs). W chwili obecnej jednak hTNTs wymagają wielu specyficznych badań w celu określenia ich właściwości, a co za tym idzie ich przeznaczenia w przemyśle i medycynie. Dostępne są nieliczne artykuły opisujące metody wytwarzania hTNTs, niewiele z nich jednak określa właściwości tego materiału. W badaniach można odnaleźć informacje, że hTNTs wykazują właściwości fotokatalityczne lepsze niż osiągnęte dla TNTs [149].

Wśród metod wytwarzania hTNTs dominują różne modyfikacje konwencjonalnego anodowania i są to: anodowanie jedno-, dwu- i trzy-stopniowe [8, 18, 49, 100, 155], anodowanie sonoelektrochemiczne [35], anodowanie pulsacyjne przy obu dodatnich górnym i dolnym limicie napięcia [149], anodowanie w elektrolicie solnym [313] i anodowanie poprzedzone osadzaniem warstw atomowych z wstępnym teksturuowaniem za pomocą frezowania wiązką skupionych jonów [250]. Niewielka część tych metod prowadzi do wytworzenia hTNTs o heksagonalnej podstawie wewnętrznej i zewnętrznej nanorurki. Często wewnętrzna podstawa nanorurki pozostaje okrągła, a jedynie zewnętrzna podstawa posiada heksagonalny kształt. Metody te obarczone są także innymi wadami takimi jak trudności w kontrolowaniu i bardzo długi czas procesu.

W związku z tym w pracy zaproponowano nową jednostopniową metodę wytwarzania heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu, o heksagonalnej podstawie zewnętrznej i wewnętrznej nanorurki. Metoda ta w odróżnieniu od stosowanych dotąd technik różni się jednoczesnym zastosowaniem ultradźwięków i kwasu wersenowego podczas anodowania poza standardowymi parametrami anodowania (czas, napięcie, skład elektrolitu). Jest ona także jednoetapowa, prosta i krótsza w porównaniu do innych metod takich jak np.: anodowanie dwu- i trzystopniowe, anodowanie przy dodatnim górnym i dolnym limicie napięcia. Opracowana metoda umożliwia modyfikację parametrów procesu wytwarzania hTNTs takich jak: skład elektrolitu, napięcie i czas anodowania. Dzięki zamianie tych parametrów określono ich wpływ na właściwości hTNTs takie jak: morfologia, właściwości fizyczne, właściwości elektrochemiczne, właściwości mechaniczne. W pracy określono także wpływ wyżarzania na właściwości hTNTs, co nie zostało dotąd przedstawione w literaturze. Brak danych literaturowych w zakresie wytwarzania i modyfikacji termicznej hTNTs oraz potencjalna możliwość zastosowania tego materiału na implanty długoterminowe stanowiły motywację podjęcia tematu pracy. Badania nad parametrami wytwarzania i modyfikacji termicznej hTNTs pozwoliły określić, które z nich mogą okazać się przydatne w implantologii do modyfikacji powierzchni implantów tytanowych.

W ostatnim etapie prac przygotowano implant dentystyczny z naniesionymi hTNTs, wykonano wyżarzenie tak przygotowanego implantu a następnie wszczepiono go w kość żuchwy zwierzęcej. Badania ostatecznie prowadziły do potwierdzenia hipotezy, zgodnie z którą modyfikacja powierzchni tytanu heksagonalnymi nanorurkami ditlenku tytanu modyfikowanymi termicznie poprawia właściwości mechaniczne i fizykochemiczne, co umożliwi zastosowanie takich powłok w implantologii.

1. Modyfikacja właściwości powierzchniowych tytanowych tworzyw implantowych

Odkrycia tytanu jako pierwiastka dokonano w XIX wieku [196]. Stanowił on jednak ciekawostkę chemiczną aż do wybuchu II wojny światowej, po której zaczęto stosować go masowo w przemyśle wojskowym, motoryzacyjnym, lotniczym, chemicznym, kosmicznym i medycynie [68, 196, 264]. Materiał ten posiada unikalne właściwości takie jak niska gęstość, odporność na korozję i wysoka wytrzymałość mechaniczna, które czynią go cennym surowcem w wielu gałęziach przemysłu [75, 163, 264]. Znaczącą barierę w zastosowaniu komercyjnym tytanu i jego stopów stanowiła wysoka temperatura topnienia, która utrudniała osiągnięcie znacznych zdolności produkcyjnych elementów tytanowych [284].

1.1 Ogólna charakterystyka tytanu i jego stopów

Pierwsze z opracowanych metod wytwarzania tytanu skutkowały wytworzeniem materiału o dużej liczbie wtrąceń [75]. Obecnie komercyjnie czyste gatunki Ti produkowane są głównie poprzez redukcję chlorku tytanu za pomocą magnezu [281]. Otrzymany TiCl_4 poddawany jest reakcji z magnezem w zamkniętym systemie w obecności gazu obojętnego (argon) [75]. Metoda ta pozwala na eliminację wtrąceń i uzyskanie wysokiej czystości materiału. Otrzymany materiał ma postać gąbki tytanowej. Następnie gąbka podlega różnym procesom obróbki aż do wykonania finalnego produktu. Procesy te zazwyczaj obejmują usunięcie magnezu i chlorku magnezu w destylacji próżniowej. Obniżenie kosztów produkcji elementów tytanowych można uzyskać stosując metalurgię proszków, a w szczególności zyskującą w ostatnim czasie na popularności technologię przyrostową [67, 178, 197]. Umożliwia ona wykorzystanie proszku tytanowego i procesu jego spiekania do wytworzenia produktu tytanowego. Technologia ta umożliwia wykonanie detalu o kształcie zbliżonym do kształtu końcowego wyrobu, co znacznie obniża koszty obróbki elementu.

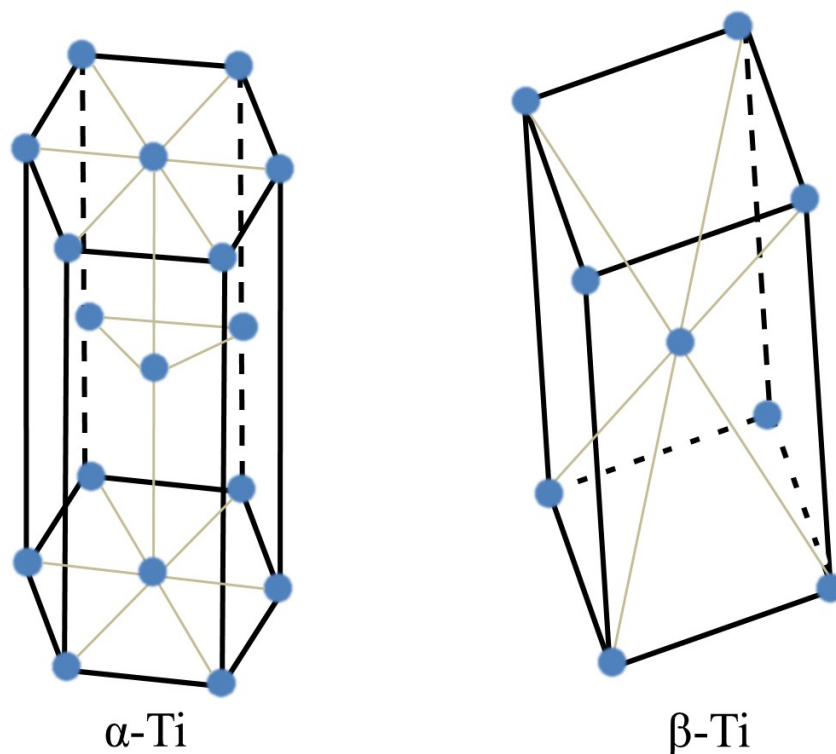
Dzięki zdolności do pasywacji tytan charakteryzuje się doskonałą biokompatybilnością, odpornością na pękanie i korozję [11, 34]. Posiada on także dobrą wytrzymałość

mechaniczną na zginanie i zmęczenie, przy stosunkowo niskim module Younga i niskiej masie [240]. Jest także bioobojętny, co sprawia, że po implantacji nieznacznie przylega do kości [11]. Wśród wad tytanu wyróżnić można wysokie koszty produkcji oraz słabą odporność na tarcie i ścinanie. Wady te sprawiają, że w praktyce czysty tytan stosowany jest rzadko, a częściej wykorzystywane są jego stopy takie jak Ti6Al4V, TiNbTaZr i NiTi [240]. Dodatki stopowe pozwalają na obniżenie kosztów produkcji implantów i modyfikacje właściwości czystego Ti. Stop Ti6Al4V posiada lepszą wytrzymałość zmęczeniową niż Ti, stop TiNbTaZr z kolei poprawia charakterystykę odporności tytanu na zużycie, a NiTi pozwala uzyskać materiał z pamięcią kształtu. Jednocześnie dodatki stopowe mogą powodować pogorszenie biokompatybilności, odporności na korozję, wytrzymałości mechanicznej i uwalnianie jonów wywołujących alergię takich jak Ni [34, 240]. Jedną z wielu zalet tytanu i jego stopów jest możliwość modyfikacji ich powierzchni w celu poprawy ich zdolności do osteointegracji.

Z uwagi na specyficzne właściwości, częstym zastosowaniem tytanu są implanty dla medycyny i stomatologii [123]. Materiał ten przez wiele lat uważano za bezpieczny, wysoko kompatybilny z organizmem i dający wysoki wskaźnik powodzenia implantacji. W ostatnich latach pojawiły się jednak pojedyncze doniesienia o możliwych problemach wywoływanych przez implanty tytanowe. W szczególności niepokojące dane dotyczą możliwej toksyczności Ti. Z tego powodu duża część obecnie prowadzonych badań skupia się nad metodami modyfikacji powierzchniowej tytanu w celu eliminacji potencjalnych niekorzystnych efektów interakcji implantu z kością i otaczającymi tkankami.

1.1.1 Mikrostruktura tytanu i jego stopów

Tytan występuje w dwóch odmianach alotropowych α -Ti i β -Ti (Rys. 1.1) [284].



Rys. 1.1: Struktury krystaliczne tytanu: gęsto upakowana α -Ti i regularna przestrzennie centrowana β -Ti, na podstawie [48].

Pierwsza z nich krystalizuje w układzie heksagonalnym dla temperatur do 950°C , powyżej tej temperatury rozpoczyna się krystalizacja β -Ti w układzie regularnym przestrzennie centrowanym. α -Ti osiąga dobrą odporność na utlenianie i korozję oraz ciągliwość, a proces obróbki jego stopów odbywa się na zimno. Stop fazy α określany jest w przemyśle komercyjnie czystym tytanem i zawiera do 5% obj. fazy β . Z kolei β -Ti charakteryzuje się lepszą wytrzymałością niż α -Ti ale wymaga obróbki na gorąco. Zazwyczaj otrzymuje się dwufazowe stopy tytanu $\alpha+\beta$ -Ti o różnych zawartościach poszczególnych faz. Dodatek pierwiastków stopowych umożliwia zmianę proporcji tych dwóch faz w temperaturze pokojowej w celu manipulowania łatwością przetwarzania i właściwościami stopów tytanu.

Najczęściej stosowane na implanty stopy tytanu to Ti6Al4V i Ti6Al7Nb posiadające mikrostrukturę dwufazową $\alpha+\beta$. W zależności od zastosowanej obróbki cieplnej możliwe jest uzyskanie różnych ilości faz β . Dzięki zawartości fazy β stopy te mają większą wytrzymałość mechaniczną i biogodność niż stopy fazy α takie jak Ti5Al2,5Sn [312].

1.1.2 Właściwości fizyczne, mechaniczne i technologiczne tytanu i jego stopów

Stosowanie tytanu w różnych gałęziach przemysłu i medycynie wynika z jego specyficznych właściwości. W Tab. 1.1 przedstawiono właściwości tytanu i dwóch jego stopów najczęściej stosowanych na implanty. Ten szary metal wyróżnia się niskim w porównaniu do innych metali modułem Younga wynoszącym około 110 GPa, przy jednocześnie niskiej gęstości o wartości około 4,5 g/cm³ [75, 163, 186, 264]. Niska gęstość zapewnia dobry stosunek masy Ti do jego wytrzymałości. Posiada on także wysoką wytrzymałość na rozciąganie wynoszącą 485 MPa [264], wysoką temperaturę topnienia wynoszącą 1668°C i twardość około 65 HB [75]. Tytan charakteryzuje się wysoką odpornością na korozję oraz zdolnością do pasywacji, która chroni powierzchnię tego materiału przed czynnikami zewnętrznymi. Jest odporny na działanie kwasów, posiada niską przewodność cieplną i elektryczną oraz wykazuje właściwości paramagnetyczne [219].

Tab. 1.1: Właściwości fizyczne i mechaniczne tytanu i stopów Ti6Al4V oraz Ti6Al7Nb.

Właściwość	Ti	Ti6Al4V	Ti6Al7Nb
Gęstość [g/cm ³]	4,5 [163]	4,4 [37]	4,5 [134]
Moduł Younga [GPa]	110 [264]	116 [264]	105 [312]
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	485 [264]	825 [312]	795 [312]
Twardość [HV]	260 [232]	300 [232]	400 [159]
Wydłużenie [%]	20 [111]	15 [311]	10 [311]
Temperatura przejścia fazy β [°C]	950 [284]	995 [215]	1050 [215]

Właściwości Ti podlegają modyfikacji dzięki tworzeniu jego stopów z innymi pierwiastkami. Najczęściej stosowanymi dodatkami stopowymi dla tytanu są: aluminium, wanad, nikiel, molibden, chrom, cyrkon [75]. Zadaniem dodatków stopowych jest modyfikacja właściwości Ti, w celu poprawy właściwości użytkowych i ułatwienia procesów obróbki materiału. Pozwala to także na obniżenie kosztów produkcji. Dodatki stopowe tytanu wpływają korzystnie na jego właściwości takie jak: właściwości mechaniczne, odporność na wysoką temperaturę, przewodność, odporność korozyjna, odporność na pełzanie, ciągliwość, biogodność itp. [75, 264]. Dodatki takie jak pallad, nikiel i molibden pozwalają na poprawę odporności korozyjnej Ti i są stosowane w szczególności w środowiskach, uniemożliwiających pasywację tytanu [75]. Dodatek aluminium zwiększa odporność na pełzanie, wytrzymałość na rozciąganie i twardość, zmniejszając jednocześnie udarność i plastyczność [89, 267]. Wanad poza poprawą obrabialności i wytrzymałości tytanu, obniża biogodność i jest potencjalnie toksyczny dla organizmu. Odporność na korozję i wytrzymałość poprawia także cyrkon, nie wpływa on przy tym negatywnie na biogodność, dlatego też często stosowany jest w stopach o przeznaczeniu medycznym [148, 151]. Jeśli dane zastosowanie stopu tytanu wymaga dużej odporności na zużycie dodawany jest niob lub mangan, z kolei tantal podnosi plastyczność, odporność na pełzanie i korozję [110].

Chrom pozwala na uzyskanie większej odporności na korozję i utlenianie stopów tytanu, a także poprawia właściwości antybakteryjne [282]. Zarówno tytan jak i jego stopy są odporne na sterylizację, co jest szczególnie ważne dla zastosowania tych materiałów na implanty.

Najczęściej stosowanymi na implanty stopami tytanu są Ti6Al4V i Ti6Al7Nb z uwagi na ich właściwości, które przedstawiono w Tab. 1.1. Stopy te posiadają wyższą wytrzymałość na rozciąganie i zmęczenie niż czysty Ti. Są również odporne na korozję i biogodne, a przy tym są prostsze w obróbce i modyfikacji powierzchni w porównaniu do czystego tytanu.

1.1.3 Obszary zastosowań tytanu i jego stopów

Tytan i jego stopy znajdują zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu i medycynie dzięki unikalnym właściwościom [68]. Materiał ten stosowany jest głównie w przemyśle: lotniczym [182, 284, 316], motoryzacyjnym [40, 197, 232], morskim [232], chemicznym, energetycznym [222], kosmicznym [171], zbrojeniowym [220] i medycynie [163, 235]. Obszary te przedstawiono na Rys. 1.2 ze wskazaniem rodzajów implantów w jakich stosowane są tytan i jego stopy.



Rys. 1.2: Główne obszary zastosowań tytanu w przemyśle i medycynie.

W samolotach tytan jest stosowany głównie do kanałów, które dostarczają ogrzane powietrze jako część systemów przeciwołodzeniowych krawędzi natarcia skrzydeł, do kanałów w systemach kontroli środowiska w kabinie pasażerskiej, do przewodów hydraulicznych oraz do różnych klipsów i wsporników [284]. Stopy takie jak Ti6Al4V i Ti6Al2Sn4Zr2Mo

są stosowane do produkcji elementów silników odrzutowych, takich jak łopatki wentylatora, tarcze, koła i sekcje sprężarki, gdzie maksymalna temperatura mieści się w zakresie $300 \div 450^{\circ}\text{C}$ [232]. W przemyśle motoryzacyjnym stopy tytanu służą do budowy części samochodowych taki jak: amortyzatory, zderzaki, lusterka boczne, klamki, blokady dziecięce, silniki, koła, siłowniki i moduły akumulatorowe [40, 232]. Do zastosowań tych wykorzystuje się np. stopy NiTi, Ti6Al4V, Ti6Al2Sn4Zr2Mo0,1Si. Dzięki odporności na korozję tytan z powodzeniem stosowany jest do konstrukcji rurociągów, platform wiertniczych i kadłubów statków, a także jako zbiorniki do przechowywania chemikaliów. Branża energetyczna tytan wykorzystuje w turbinach gazowych, elektrowniach jądrowych i innych elementach wymagających odporności na wysoką temperaturę i korozję. Tytan wykorzystywany jest także do produkcji reflektorów anten, elementów łożysków, sond, stacji kosmicznych [171]. Jako materiał pancerny o wysokiej wytrzymałości Ti służy do budowy pojazdów wojskowych i pancerzy dla żołnierzy w celu ochrony przed ostrzałem i wybuchem, a przy tym zachowania lekkości [220]. Z kolei biokompatybilność tytanu wykorzystywana jest szeroko w medycynie przy konstrukcji implantów, protez i narzędzi chirurgicznych [93].

Wśród innych zastosowań tytanu wyróżnić można architekturę, a także jubilerstwo. Odporność tytanu na korozję i brak reakcji alergicznych na ten materiał sprawiają, że są one wybierane przez osoby, które mają skłonność do alergii oraz te, które przebywają w środowiskach wilgotnych np. osoby pracujące na basenach, sportowcy. Sportowcy cenią szczególnie niską masę i wysoką wytrzymałość tytanu, co sprawia, że wykorzystywany jest on do produkcji ram rowerowych, osłon kasków, nart, okularów, czy też rakiet tenisowych dla osób zawodowo uprawiających sporty.

Tytan i jego stopy zajmują kluczowe miejsce w medycynie, w szczególności spełniają one wymagania stawiane medycznym implantom długoterminowym. Medyczne implanty długoterminowe są odpowiedzią na choroby związane z wiekiem, których liczba stale wzrasta wraz ze wzrostem długości życia ludzi w różnych częściach świata [206]. Stanowią także doskonale rozwiązanie u osób młodych, u których zaszła konieczność traumatologicznej resekcji fragmentu ciała lub stabilizacji złamania. Pozwalają one bowiem na przywrócenie pełnej sprawności, a tym samym samodzielności pacjenta, co znacznie poprawia jego komfort życia [195].

1.2 Metody modyfikacji powierzchni tytanu

Charakterystyczne właściwości tytanu sprawiły, że jest on stosowany w wielu obszarach. Nadal jednak posiada on kilka wad, które nie zostały wyeliminowane przez dodatki stopowe. Są to niska, w porównaniu do innych metali, twardość i odporność na zużycie [311]. Niska odporność na zużycie może powodować ścieranie się materiałów na osnowie

tytanu podczas eksploatacji. Ponadto tytan i jego stopy są najczęściej stosowanymi materiałami na implanty. Jednak w wyniku implantacji dochodzi często do niekorzystnych zjawisk takich jak: korozja implantu, zanik kości, alergia na metale, infekcje, aseptyczne obłuzowanie czy uwalnianie jonów metali z powierzchni implantu [19, 42, 124, 310].

Dzięki modyfikacji powierzchni implantu wady materiałów stanowiących ich rdzeń mogą zostać wyeliminowane przy jednoczesnym nadaniu nowych korzystnych właściwości. Właściwościami powierzchni implantów, które podlegają modyfikacji są: mikro- i nano-chropowatość, zwilżalność, nanotopografia, skład chemiczny, biogodność, odporność na korozję i stabilność w płynach fizjologicznych [98, 132, 239]. Chropowatość powierzchni implantu, jej stan i hydrofilowość mają kluczowe znaczenie dla adhezji i wzrostu osteoblastów [265]. Poprawa lub nadanie powierzchni implantu tych właściwości wpływa na poprawę osteointegracji, odpowiedzi komórkowej, kontaktu kości z implantem, a ostatecznie zwiększenie szansy na powodzenie implantacji i wydłużenie czasu poprawnego funkcjonowania implantu w organizmie [239, 257]. Obecnie stosowanych jest wiele metod modyfikacji powierzchniowej implantów, które można podzielić na metody fizyczne, mechaniczne, chemiczne i elektrochemiczne. W ostatnim czasie największy obszar badań nad modyfikacjami tytanu zajmują metody nanomodyfikacji z uwagi na korzyści jakie modyfikacje te przynoszą w osteointegracji i reakcji organizmu na implant.

1.2.1 Metody fizyczne i mechaniczne

Fizyczne i mechaniczne metody modyfikacji powierzchni tytanu obejmują najczęściej stosowane piaskowanie oraz obróbkę laserową, plazmową i druk 3D. Każda z tych metod posiada wady i zalety, które należy rozważyć przy wyborze metody obróbki, w szczególności jeśli obrabianą powierzchnią jest implant.

Jedną z najbardziej podstawowych procedur obróbki powierzchniowej implantów jest piaskowanie i ma ona na celu poprawę osteointegracji [98, 265]. Piaskowanie polega na wystrzeliwaniu w kierunku powierzchni implantu mikrokulek i cząstek o ostrych krawędziach przyspieszonych sprężonym gazem. Mikrokulki i cząstki stanowią ditlenek tytanu, tlenek glinu, krzemu lub hydroksyapatyt. Uzyskana przez piaskowanie powierzchnia implantu charakteryzuje się nierównomierną chropowatością w zakresie od 0,3 do 3 μm i jest to wartość większa niż pierwotna chropowatość implantu tytanowego po polerowaniu (0,04 μm) [162]. Zwiększona chropowatość sprzyja przyleganiu komórek i białek do powierzchni implantu oraz ułatwia tworzenie się nowej tkanki kostnej [265]. Skuteczność procesu piaskowania zależy jednak od wielu czynników takich jak: twardość, rozmiar i prędkość mikrokulek, odległość i kąt pistoletu natryskowego, czas obróbki i ciśnienie gazu. Specyficzną odmianą piaskowania jest śrutowanie, w którym piasek jest zastępowany dużą liczbą twardych stalowych lub ceramicznych kulek [311]. Kulki te uderzają w materiał

z dużą prędkością wywołując odkształcenia plastyczne powierzchni obrabianej. Wadami tej metody obróbki powierzchni implantów jest nierównomierna chropowatość, zużywanie się i konieczność stosowania wysokiej jakości i ściśle określonych wymiarów cząstek i mikrokulek stosowanych do piaskowania. Występuje także możliwość zanieczyszczenia powierzchni implantu osadzonymi mikrokulkami i cząstkami, co wymaga kontroli. Poza pozytywnym wpływem piaskowania na osteointegrację może ono powodować tworzenie się biofilmu i zmniejszenie hydrofilowości powierzchni implantu. Wady te sprawiają, że obecnie piaskowanie jest rzadziej stosowane w praktyce klinicznej, jest natomiast powszechnie wykorzystywane w przemyśle.

Skierowanie wiązki lasera na powierzchnię implantu powoduje stopienie lub odparowanie materiału z uwagi na podniesienie jego energii [224, 265]. Taki zabieg skutkuje utworzeniem ubytków na obrabianej powierzchni, których właściwości są zależne od typu lasera, jego energii i kierunku [98, 265]. Obróbka laserem zwiększa chropowatość powierzchni implantu i poprawia biogodność [224]. Metoda ta pozwala na minimalizację zanieczyszczenia powierzchni obrabianej [265]. Po obróbce laserem powierzchnia implantu sprzyja osadzaniu i proliferacji komórek, co poprawia osteointegrację, poprawie ulega również zwilżalność w stronę większej hydrofilowości. Za pomocą lasera powierzchnia implantu może zyskać właściwości antybakteryjne dzięki osadzeniu nanocząstek srebra [44]. Obróbka laserem wymaga precyzji, a więc mocnego źródła promieniowania, które jest kosztowne. Występują także trudności w doborze odpowiednich dla danego materiału i implantu parametrów obróbki laserowej, która przy nieodpowiednim wykonaniu może powodować lokalne zmiany właściwości powierzchni implantu.

Obróbka plazmą polega na osadzeniu na powierzchni implantu grubej warstwy osadu [5]. Najczęściej metoda ta polega na osadzeniu tytanu i hydroksyapatytu przez ich stopienie plazmą i natrysk na powierzchnię implantu. Osadzenie cząstek na powierzchni implantu wpływa na poprawę biogodności i właściwości mechanicznych, a także hydrofilowości. W przypadku hydroksyapatytu osadzanego plazmą siła wiązania do implantu maleje z upływem czasu i zanurzeniem w płynach fizjologicznych [112]. Przebieg osadzania w wysokiej temperaturze powoduje także wystąpienie nierównomierności składu i faz osadzanych powłok, co skutkuje niedostateczną ich adhezją do powierzchni implantu i zmiennymi właściwościami w różnych miejscach implantu [265].

Drukowanie 3D stanowi zarówno metodę wytwarzania implantów jak i metodę obróbki ich powierzchni. Drukowane implanty mają dużą chropowatość powierzchni, dzięki czemu nie wymagają dodatkowych zabiegów pozwalających na zwiększenie chropowatości. Zaletą tej metody jest także możliwość otrzymania implantów o skomplikowanych kształtach.

Implanty drukowane charakteryzują się dobrą osteointegracją i formowaniem kości w miejscu wszczepu [118, 121]. Drukowanie 3D wymaga ścisłej kontroli warunków drukowania i jakości spiekane go proszku, co sprawia, że technika ta jest bardzo kosztowna.

1.2.2 Metody chemiczne i elektrochemiczne

Kolejną grupę metod obróbki powierzchni tytanu stanowią metody chemiczne i elektrochemiczne. Wśród tych metod znajdują się procesy trawienia kwasem, często łączone z piaskowaniem, obróbka hydrotermiczna, metoda zol-żel, metody wytwarzania powłok i anodowanie.

Jedną z najprostszych i najbardziej popularnych metod obróbki powierzchni implantu jest trawienie kwasem, które często wykorzystuje się jako kolejny etap obróbki po piaskowaniu w celu usunięcia pozostałych po piaskowaniu cząstek i poprawy właściwości implantu [80, 265]. Metoda ta polega na zanurzeniu implantu w roztworach takich jak kwas chlorowodorowy, kwas siarkowy (VI), kwas azotowy (V) i kwas fluorowodorowy [5]. Sposób ten wywołuje powstanie mikrowżerów na powierzchni implantów. Połączenie piaskowania z późniejszym trawieniem kwasem przynosi lepsze efekty niż samo piaskowanie [71]. Zastosowanie trawienia kwasem poprawia biozgodność, chropowatość i osteointegrację implantu. Obróbka powierzchni implantu przez trawienie kwasem wymaga odpowiedniej temperatury, a kwas trawiący podlega częstej wymianie. Nieprawidłowo dobrane warunki prowadzą do nadmiernego lub niedostatecznego wytrawienia powierzchni implantu co wpływa niekorzystnie na jego właściwości mechaniczne, odporność na korozję i biozgodność. Procedury trawienia kwasem muszą więc być ściśle określone dla każdego implantu w zależności od jego wymiarów, kształtu i materiału [5, 51]. Odmianą trawienia kwasem jest obróbka pasywacyjna polegająca na narażeniu materiału na krótki kontakt z wysoko stężonymi kwasami [312]. Zabieg ten nie powoduje rozpuszczenia tytanu, ale wymusza jego pasywację. Powstałe warstwy tlenkowe osiągają grubość do 6 nm, co nie jest wystarczające do ochrony powierzchni tytanu przy długiej eksploatacji i ścieraniu. W tym przypadku nie ma również możliwości wpływu na chropowatość powierzchni.

Obróbka hydrotermiczna polega na krystalizacji na powierzchni implantu cienkiej powłoki pod wpływem podwyższonej temperatury i ciśnienia [98]. Najczęściej w ten sposób osadzany jest hydroksyapatyt i warstwa ditlenku tytanu. Metoda ta zapewnia poprawę zwilżalności, biozgodności oraz osteointegracji powierzchni implantu [176, 241]. Metoda ta nie umożliwia jednak kontroli parametrów wytwarzanej powłoki, ale jest prosta i niedroga do zastosowania przemysłowego. Wytwarzana powłoka pod wpływem parametrów może przybrać postać nanorurek, nonodrutów, nanoigieł itp., same jednak struktury nie podlegają modyfikacji np. średnicy, długości itp. [98].

Metoda zol-żel zaliczana jest do metod mokrych i polega na zamianie zolu, czyli roztworu koloidalnego zawierającego cząstki stałe, w żel przez powolne odparowanie [185]. Żel jest suszony i wypalany, aby otrzymać cząstki stałe. Metodą tą wytwarzany jest hydroksyapatyt i ditlenek tytanu. Zazwyczaj otrzymane cząstki wymagają dodatkowo osadzenia na powierzchni implantu, co obniża ich przyczepność i wymaga opracowania procedury nanoszenia. Metoda w zależności od użytych odczynników może być kosztowna i wymaga ścisłej kontroli parametrów. Wytwarzane cząsteczki zazwyczaj są nieregularne, a proces trudny w kontroli.

Anodowanie polega na wytworzeniu warstwy tlenkowej w wymuszonych warunkach prądowych [98]. W przypadku implantów tytanowych anodowanie powoduje wytworzenie stabilnej i dobrze uporządkowanej warstwy ditlenku tytanu, która zwiększa przyczepność i osteogeniczne różnicowanie komórek szpiku kostnego, wpływając na poprawę osteointegracji i bioaktywności [53, 88, 94, 265]. Zaletą anodowania jest również możliwość wytworzenia warstwy tlenkowej bezpośrednio na powierzchni implantu.

1.2.3 Nanomodyfikacje

W ostatnim czasie duża część badań nad modyfikacją powierzchni tytanu, w tym głównie stopów o przeznaczeniu na implanty, poświęcona jest nanomodyfikacjom. Korzystny wpływ nanomodyfikacji ma związek z komórkowym i molekularnym mechanizmem procesu osteointegracji, które wymagają ścisłej kontroli, możliwej poprzez zastosowanie powierzchni implantów o parametrach kontrolowanych w nanoskali [210]. Pozwalają one na poprawę właściwości tytanu takich jak właściwości antybakteryjne, odporność korozyjna, bioaktywność, chropowatość, zwilżalność itp. Właściwości te są kluczowe dla osteointegracji, co z kolei przekłada się na powodzenie implantacji i długą żywotność implantu w organizmie.

Osadzane nanomateriały charakteryzują się conajmniej jednym wymiarem zawartym w nanoskali $1\div 100$ nm [147]. Tak małe wymiary nadają tym materiałom specyficzne właściwości przy dużej powierzchni właściwej. Nanomodyfikacja implantów tytanowych polega na wytworzeniu nanopowłok lub nanowarstw ditlenku tytanu [147]. Nanopowłoki mogą zostać wytworzone poprzez: chemiczne osadzanie z fazy gazowej [249], fizyczne osadzanie z fazy gazowej [147], metodę zol-żel [102], osadzanie spin-on [184], rozpylanie plazmowe [158] i wiele innych. Osadzane nanomateriały zapewniają określone właściwości powierzchni takie jak właściwości antybakteryjne, które są zadawane poprzez osadzenie metali takich jak srebro, cynk, złoto, nikiel czy też miedź [147, 273].

Nanowarstwy ditlenku tytanu powstają w wyniku anodowania implantu tytanowego i występują w dwóch odmianach: okrągłych nanorurek ditlenku tytanu (TNTs) i warstwy

zwartej TiO_2 . Nanowarstwy ditlenku tytanu charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą, są także obojętne chemicznie, odporne na korozję, mają dużą twardość i moduł Younga zbliżony do wartości kości korowej, wykazują dobrą biogodność [64, 227]. Dodatkową cechą ditlenku tytanu jest jego barwienie w wyniku anodowania. Barwę ditlenku tytanu można zmieniać stosując odmienne parametry anodowania. Dzięki zastosowaniu różnych kolorów poszczególnych elementów implantu i narzędzi chirurgicznych zmniejszone zostaje ryzyko błędu śródoperacyjnego [11]. Warstwa nanorurek ditlenku tytanu na implancie wykazuje lepsze niż warstwa zwarta stabilność mechaniczną i właściwości antykorozyjne po implantacji [24]. Właściwości warstwy zwartej są trudniejsze w regulacji i zachowaniu stałych właściwości na całej powierzchni warstwy w porównaniu do TNTs, które można wytworzyć tak, aby były jednorodne. Ma to związek z występowaniem nie-regularności i pęknięć w warstwie zwartej, których nie można uniknąć. TNTs posiadają kąt zwilżania mniejszy niż warstwa zwarta TiO_2 , mają więc lepszą zwilżalność, co sprzyja właściwościom antybakteryjnym, gojeniu ran i osteointegracji [81, 230]. Zwarta warstwa ditlenku tytanu posiada też zbyt niską chropowatość dla osadzania osteoblastów, która jest bardziej korzystna dla TNTs [64, 154].

TNTs dzięki dużej powierzchni właściwej, porowatości, zwilżalności i chropowatości zapewniają dobrą osteointegrację [4, 22, 64]. Zaletą TNTs jest możliwość modyfikacji ich właściwości w procesie wytwarzania, co pozwala dostosować je do wymagań danego zastosowania. Możliwa jest także dalsza zmiana właściwości nanorurek ditlenku tytanu przez ich modyfikację np. termiczną lub chemiczną. Dzięki tym zabiegom TNTs zyskują nowe właściwości korzystne w implantologii takie jak właściwości antybakteryjne, możliwość transportu leków i wiele innych. TNTs mogą zostać wytworzone metodą szablonową, hydrotermalną lub w wyniku anodowania. Najczęściej stosowaną w implantologii metodą wytwarzania tej struktury na tytanie jest anodowanie [147].

Z uwagi na poruszaną w ramach pracy tematykę nanomodyfikacji implantów tytanowych z wykorzystaniem TNTs temat ten zostanie w szczegółach omówiony w dalszej części opracowania.

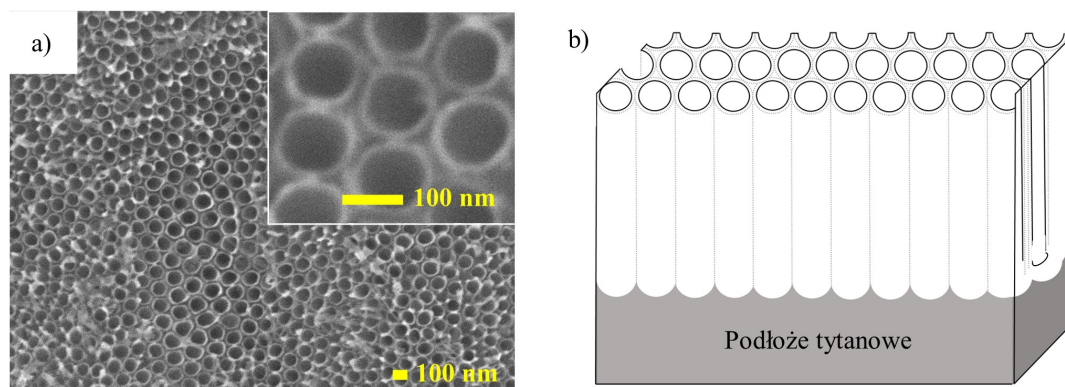
2. Nanorurki ditlenku tytanu

Ditlenek tytanu znajduje szczególne znaczenie jako materiał wykorzystywany do modyfikacji powierzchni implantów tytanowych. Wykorzystanie tego materiału ma związek z jego właściwościami. Pozwala on bowiem na poprawę odpowiedzi osteoblastów co przyczynia się do lepszej osteointegracji implantów [22, 216]. Powierzchnia implantu z ditlenkiem tytanu jest także bardziej hydrofilowa, co również jest korzystne dla interakcji implantu z tkankami miękkimi. Ditlenek tytanu jest także biogodny i odporny na korozję.

W zależności od zastosowanej metody wytwarzania i jej parametrów ditlenek tytanu może przyjmować różne formy warstwy porowatej w tym nanorurkowej o różnych długościach warstwy tlenkowej i średnicach porów. Najbardziej pożądaną formą ditlenku tytanu są nanorurki ditlenku tytanu.

2.1 Okrągłe nanorurki ditlenku tytanu (TNTs)

Okrągłe nanorurki ditlenku tytanu przyjmują postać równomiernie rozmieszczonych otwartych od góry walców (Rys. 2.1).



Rys. 2.1: Okrągłe nanorurki ditlenku tytanu: a) obraz SEM, b) schemat idealnej struktury.

2.1.1 Metody wytwarzania okrągłych nanorurek ditlenku tytanu

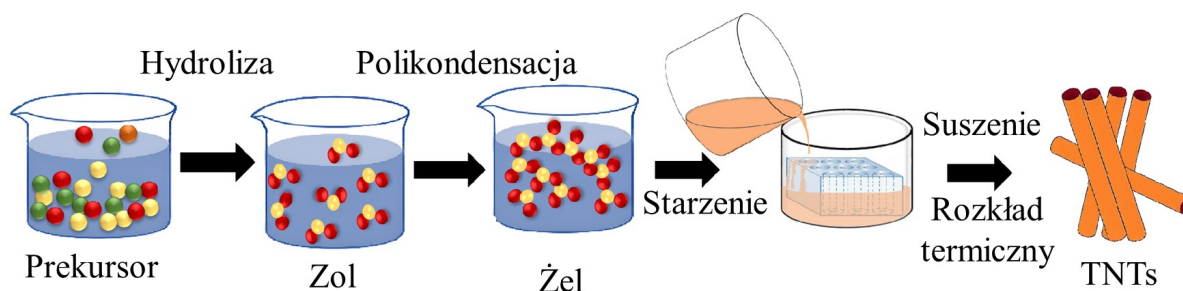
Nanorurki ditlenku tytanu mogą zostać wytworzone za pomocą metody hydrotermalnej, zol-żel, szablonowej lub anodowania [279]. Każda z metod posiada zalety i wady, a najpowszechniej stosowaną metodą wytwarzania TNTs jest anodowanie. W dalszej części opracowania omówiono poszczególne metody wytwarzania TNTs.

Metoda hydrotermalna

W metodzie hydrotermalnej prekursorem nanorurek ditlenku tytanu jest komercyjny proszek TiO_2 [12, 175, 287]. Proszek ditlenku tytanu łączony jest z roztworem o zasadowym pH (NaOH), a następnie roztwór ten poddaje się mieszaniu przez określony czas, zwykle godzinę [175]. Następnie roztwór poddawany jest działaniu ultradźwięków przez minimum godzinę. Otrzymaną zawiesinę w kolejnym kroku poddaje się działaniu podwyższonej temperatury, około 150°C , przez blisko 48 godzin. Po tym czasie powstały osad jest płukany wodą dejonizowaną i poddawany działaniu stężonego kwasu, najczęściej HCl o pH wynoszącym 2 przez około 8 godzin. Następnie powstały materiał podlega filtracji i płukaniu wodą dejonizowaną oraz etanolem, a także suszeniu w temperaturze 40°C przez 24 godziny. Parametry metody hydrotermalnej takie jak pH roztworu i czas poszczególnych kroków podlegają modyfikacjom [12]. Metoda hydrotermalna ma wiele zalet takich jak wysoka wydajność, prostota procesu, niskie zapotrzebowanie na energię, prosta kontrola roztworu wodnego i możliwość przygotowania TNTs o różnych fazach krystalicznych, takich jak anataz, rutyl czy brukit [175, 287]. Jest ona jednak procesem długotrwałym i wrażliwym na warunki eksperymentalne takie jak pH i temperatura. Do wytworzenia TNTs metodą hydrotermalną konieczne jest użycie prekursora w postaci proszku ditlenku tytanu o wysokiej jakości, która jest trudna w osiągnięciu i wymaga kontroli. Metoda ta nie umożliwia także kontroli parametrów TNTs takich jak ich średnica i długość, a powstałe nanorurki są niestabilne termicznie [279]. Ponadto otrzymane TNTs wymagają dodatkowo osadzenia na podłożu docelowym, co wymaga opracowania metod trwałego ich łączenia z podłożem. Metody te nie umożliwiają równomiernego rozmieszczenia TNTs na implancie. TNTs są rozmieszczone na podłożu nieregularnie, nakładają się na siebie i nie są zorientowane pionowo, co zaburza ich właściwości.

Metoda zol-żel

Metoda zol-żel stanowi chemiczne podejście wykorzystywane do syntezy nanostruktur i zazwyczaj obejmuje pięć etapów, w tym: hydrolizę, polikondensację, starzenie, suszenie i rozkład termiczny [43, 207, 279]. Poszczególne etapy przedstawiono schematycznie na Rys. 2.2.

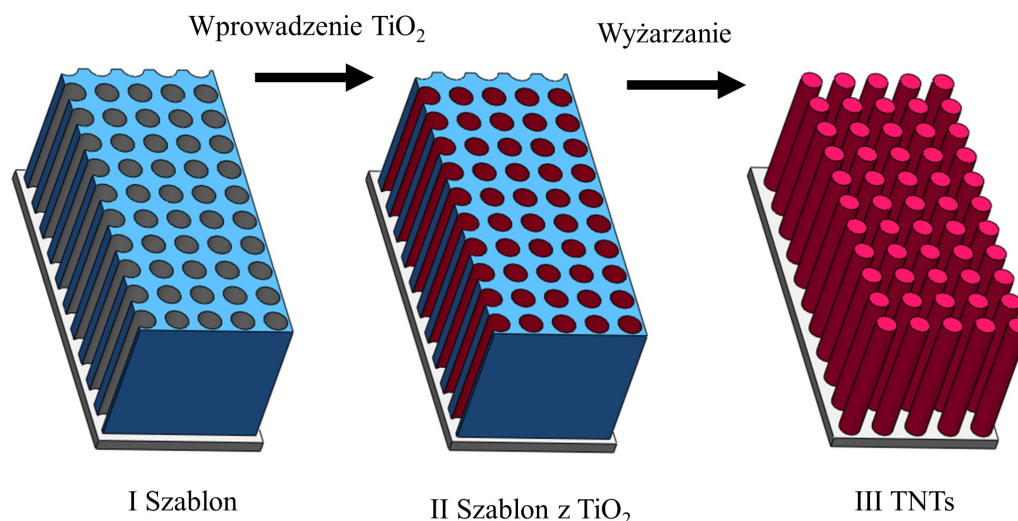


Rys. 2.2: *Etapy powstawania nanorurek ditlenku tytanu metodą zol-żel, na podstawie [229].*

Pierwszym etapem procesu jest hydroliza prekursora. W etapie hydrolizy prekursorzy dodawane są do wody lub alkoholu tworząc zol, a następuje zachodzi kondensacja sąsiadujących cząsteczek [207]. Wzrost gęstości rozpuszczalnika skutkuje utworzeniem porowatej struktury zwanej żelem, który następnie poddawany jest starzeniu. Proces starzenia polega na zmianie struktury i właściwości żelu, a powstały żel umieszczany jest w matrycy i podlega suszeniu. W fazie suszenia woda oddzielana jest od materii organicznej, która podlega obróbce cieplnej w celu wyeliminowania pozostałości i cząsteczek wody z próbki. W zależności od temperatury obróbki cieplnej uzyskiwane są różne wielkości porów i gęstość materiału, a matryca zostaje usunięta pozostawiając produkt jaki stanowią TNTs. Proces wytwarzania TNTs metodą zol-żel jest prosty i wysoko wydajny, ale zarazem bardzo długi i nie umożliwia prostej zmiany parametrów wytwarzanych nanorurek takich jak średnica i długość [43]. Wytworzone metodą zol-żel nanorurki ditlenku tytanu wymagają opracowania metody osadzenia na powierzchni implantu i po osadzeniu nie są zorientowane pionowo względem powierzchni implantu lecz są rozmieszczone w nieuporządkowany sposób.

Metoda szablonowa

W metodzie szablonowej do wytworzenia nanorurek ditlenku tytanu wykorzystywana jest matryca, zwykle pierwotną matrycę stanowi tlenek metalu np. aluminium [39, 55, 119]. Szablon ten posiada kształt szeregu pojedynczych nanorurek lub otwory w kształcie nanorurek i na niego nanoszona jest warstwa TiO_2 [139]. Ditlenek tytanu nanoszony jest więc na powierzchnię szablonu lub osadzany w otworach o określonych wymiarach. Po naniesieniu ditlenku tytanu na szablon, materiał matrycy zostaje usunięty przez wyżarzanie lub rozpuszczenie [55]. Pozostały po wyżarzaniu TiO_2 przyjmuje w ten sposób kształt szablonu. Poszczególne etapy procesu powstawania TNTs metodą szablonową przedstawiono na Rys. 2.3.



Rys. 2.3: Etapy wytwarzania nanorurek ditlenku tytanu metodą szablونową. Etap I: przygotowanie szablونu o kształcie nanorurek, Etap II: pokrycie szablونu ditlenkiem tytanu, Etap III: usunięcie szablونu przez wyżarzanie lub rozpuszczenie.

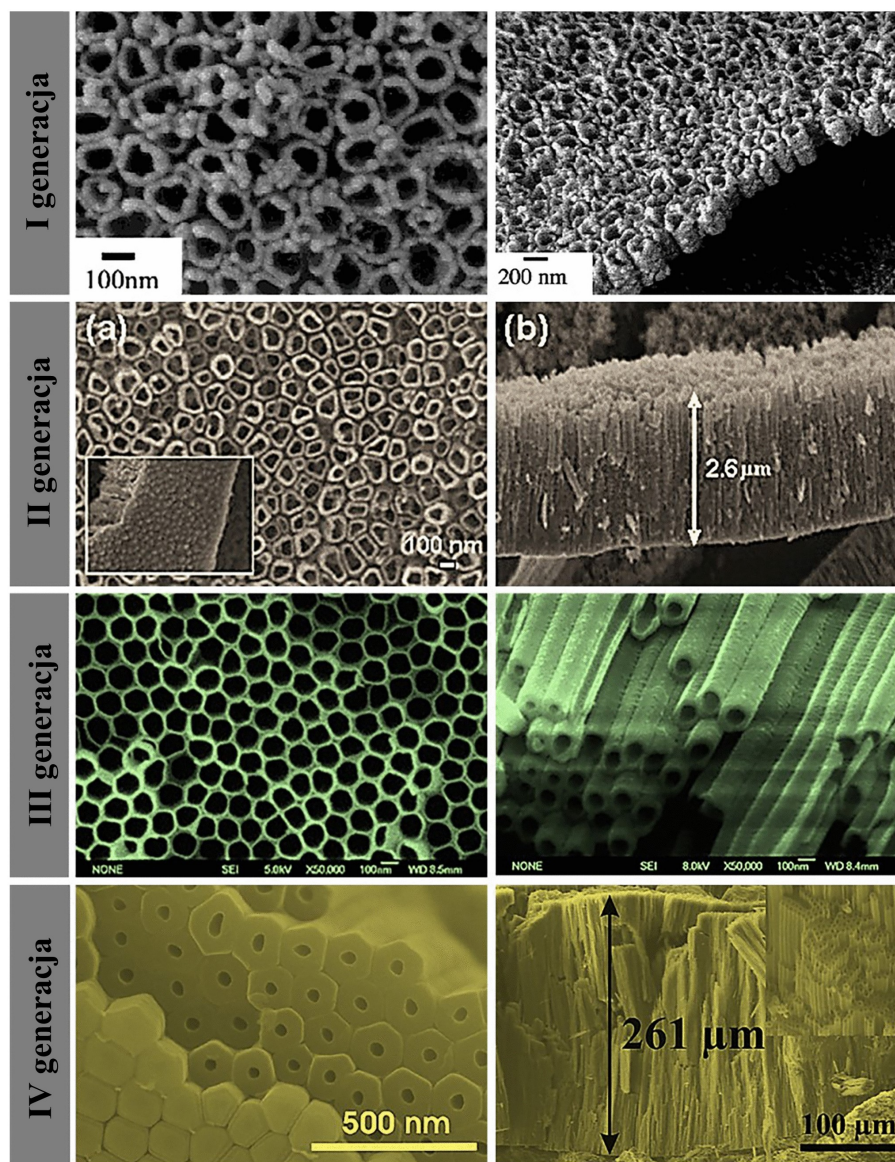
Metoda szablونowa wytwarzania TNTs pozwala na precyzyjne projektowanie ich morfologii, jednak wymaga w tym celu wykonania szablونu o rozmiarach w skali nanometrycznej co stanowi duże wyzwanie technologiczne, a dodatkowo podnosi koszty procesu. Sam szablون jest jednorazowy, musi bowiem zostać usunięty w procesie, aby powstały nanorurki ditlenku tytanu. Z uwagi na trudności jakie stwarza konieczność zastosowania precyzyjnego szablونu morfologia TNTs powstałych w metodzie szablونowej obarczona jest wadami oraz niejednorodnością. Sam proces jest bardzo kosztowny i czasochłonny, a powstałe w jego wyniku TNTs niestabilne w dłuższej perspektywie czasu [139, 279]. Otrzymane tą metodą TNTs nie przylegają do siebie i często nie są puste w środku. Ogranicza to ich powierzchnię właściwą i możliwość adsorpcji dodatkowych składników np. antybakteryjnych jonów srebra.

Anodowanie

Podczas anodowania tytan zanurzany jest w odpowiednim elektrolicie, a następnie utleniany elektrochemicznie przy stałym napięciu przez określony czas [6, 39, 221, 263]. Proces anodowania elektrochemicznego zapewnia wysoki stopień kontroli właściwości fizykochemicznych nanorurek poprzez dobór parametrów procesu, takich jak pH, skład elektrolitu, przyłożone napięcie itp. [79, 114, 221, 263]. Jest przy tym prosty i tani, a odpowiednio dobrane parametry procesu pozwalają wytworzyć TNTs w krótkim czasie. Zalety anodowania sprawiają, że jest to najczęściej wybierana metoda wytwarzania TNTs, w szczególności jako metoda modyfikacji powierzchni implantów tytanowych. Metoda ta umożliwia

bowiem wytworzenie TNTs bezpośrednio na powierzchni implantu bez konieczności opracowania procedury późniejszego osadzania wytworzonych nanorurek ditlenku tytanu na powierzchnię implantu. Ponadto w implantologii wymagana jest ścisła kontrola parametrów TNTs, która jest możliwa podczas anodowania w większym stopniu niż dla metod szablonowej i hydrotermalnej.

Głównymi parametrami anodowania, które wpływają na właściwości TNTs są: skład elektrolitu, czas i napięcie anodowania [10, 183, 248, 304]. W zależności od składu elektrolitu Grimes i Mor [85] podzielili okrągłe nanorurki ditlenku tytanu na cztery generacje przedstawione na Rys. 2.4. Generacje te przedstawiają rozwój metody wytwarzania TNTs, który umożliwiał uzyskanie coraz większej długości i lepszej samoorganizacji nanorurek.



Rys. 2.4: Rozwój samoorganizacji i długości nanorurek ditlenku tytanu od I do IV generacji, na podstawie [8, 82, 117, 274, 303].

W 2001 roku Gong i wsp. [82] opracowali pierwszą generację TNTs. Następnie metoda wytwarzania nanorurek ditlenku tytanu ewoluowała, co pozwoliło obecnie na wyodrębnienie czterech generacji TNTs, które różnią się strukturą, morfologią i właściwościami.

- **I generacja TNTs**

Nanorurki ditlenku tytanu I generacji wytwarzane są przy użyciu wodnych elektrolitów na bazie HF o zawartości do 1% wag., często z dodatkiem mocnych kwasów takich jak HNO_3 , H_3PO_4 [191]. W tym przypadku stosowane są napięcia anodowania z zakresu 10÷25 V, stosowanie napięć niższych skutkuje wytworzeniem struktur porowatych, a przy wyższych napięciach powstają struktury gąbczaste. Z kolei stosowany czas to od kilku minut do 2 godz., co sprawia, że maksymalna długość uzyskiwanych TNTs nie przekracza 1 μm . Otrzymywanie nanorurek o niskiej długości w elektrolicie o niskim pH ma związek z dużą szybkością roztwarzania górnej powierzchni TNTs. Ściany nanorurek ditlenku tytanu I generacji osiągają grubość nawet 30 nm i charakteryzują się dużą chropowatością, a średnica wewnętrzna osiąga do 120 nm. Strukturę nanorurek tej generacji charakteryzuje się niską samoorganizacją [226].

- **II generacja TNTs**

Druga generacja TNTs powstała gdy jako elektrolit zaczęto stosować wodne roztwory buforowe soli fluoru (KF , Na_4F , NaF) o zawartości do 0,5% wag. [226]. Podobnie jak przy TNTs I generacji, II generacja wykorzystuje niskie napięcia anodowania 10÷25 V, jednak wymagany jest dłuższy czas od kilku do kilkudziesięciu godzin [191]. Wadą tej metody jest potrzeba kontroli pH elektrolitu (optymalnie 3÷5), które wpływa na osadzanie się na nanorurkach wodorotlenki powstające w procesie hydrolizy jonów tytanu. II generacja TNTs posiada długość do 7 μm i średnice wewnętrzną do 110 nm, przy grubości ścian do 12 nm. Ściany nanorurek pozostają chropowate, ale TNTs II generacji charakteryzują się lepszą samoorganizacją [226].

- **III generacja TNTs**

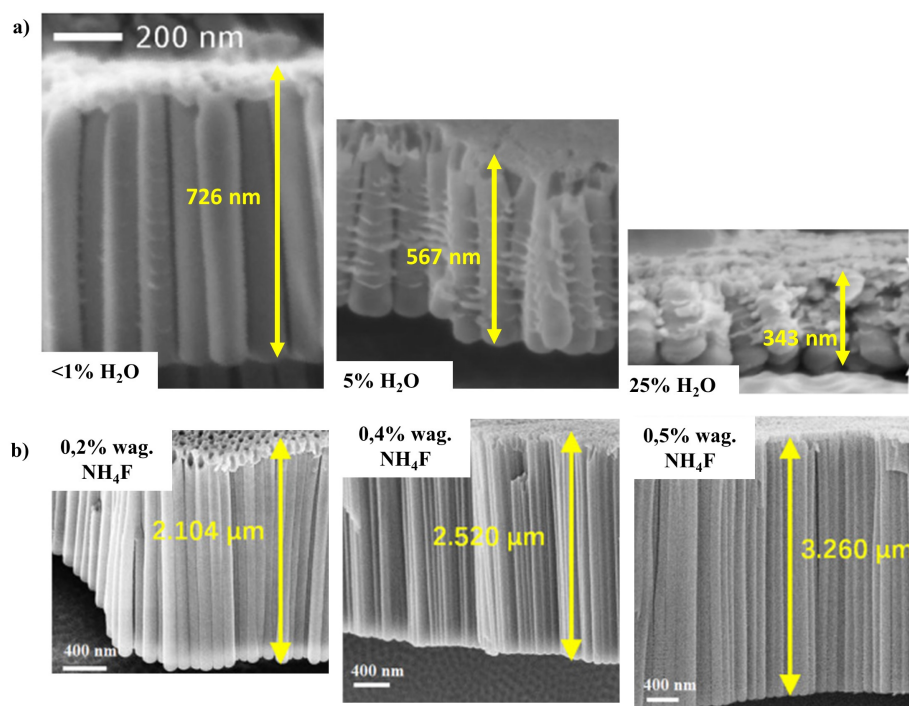
W III generacji nanorurek ditlenku tytanu jako główny składnik elektrolitu zaczęto stosować polarne związki organiczne (formamid, glikol etylenowy, glicerol, metanol) [191]. Obok nich dodawany jest związek dostarczający jony fluoru (HF , NH_4F , NaF) i woda. Zakres napięć zwiększył się do 10÷100 V, podobnie jak czas anodowania wynoszący od kilku do nawet 100 godz. Dla III generacji TNTs zaobserwowane zostało znaczenie dodatku niewielkich ilości wody do elektrolitu. Pozwala to na zmniejszenie chemicznego rozpuszczania TiO_2 i wytworzenie nanorurek o dobrej orientacji, samoorganizacji i gładkich ścianach [226]. Uzyskiwane TNTs mają długość do 1000 μm , średnicę do kilkuset nm i grubość ścian do około 50 nm [191]. Jednocześnie generacja

ta umożliwia precyzyjną kontrolę parametrów morfologicznych i dużą jednorodność TNTs, dzięki czemu jest to grupa najszerszej opisana w literaturze.

• IV generacja TNTs

TNTs czwartej generacji wytwarzane są w oparciu o parametry III generacji nanorurek, które ulegają modyfikacjom. Stosowane są procesy wieloetapowe i anodowanie przy optymalnych warunkach stężenia jonów fluorkowych, napięcia i czasu [226]. Uzyskiwane TNTs mają długość do 1000 μm , średnica zależy od zastosowanych parametrów anodowania. Metody te pozwalają na uzyskanie wysoce uporządkowanej struktury TNTs o gładkich ścianach i precyzyjnie kontrolowanej morfologii.

Obecnie jako elektrolit przy anodowaniu najczęściej stosuje się różne stężenia glikolu etylenowego z dodatkiem fluorku amonu jako źródło jonów fluoru, które przez samoorganizację pod wpływem przyłożonego napięcia powodują wytworzenie TNTs [235]. Glikol etylenowy stanowi organiczny składnik elektrolitu, który zapewnia równomierne i gładkie ściany nanorurek ditlenku tytanu. Stężenie glikolu etylenowego wyrażane jest jako różna zawartość wody w elektrolicie, która zgodnie z Sivaprakash i in. oraz Omidvar i in. [202, 248] nie powinna przekraczać 10%. Niskie stężenie wody w elektrolicie zapewnia jednolitą strukturę wytwarzanych TNTs. Według Valota i in. [269] przy zmianie zawartości wody w elektrolicie od blisko 1% do 25% długość TNTs maleje, co przedstawiono na Rys. 2.5.

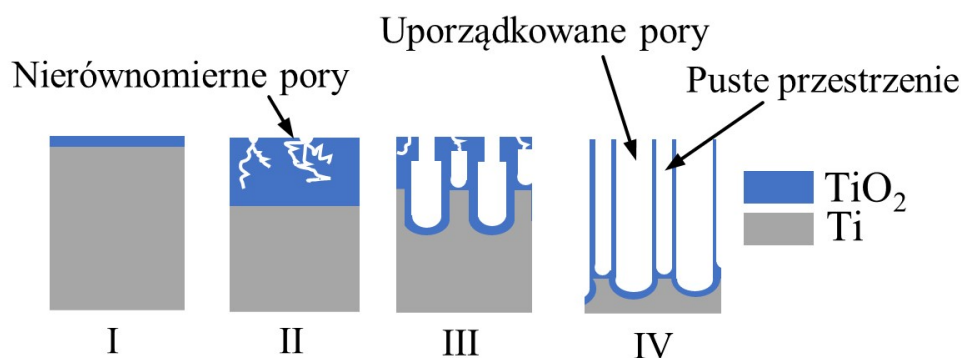


Rys. 2.5: Przekrój nanorurek ditlenku tytanu wytworzonych dla różnych: a) zawartości wody i b) stężeń NH_4F , na podstawie [269, 293].

Z kolei stężenie jonów fluorkowych nie powinno przekraczać 0,5% wag., powyżej tej wartości warstwa tlenkowa powstała w wyniku anodowania ulega zniszczeniu, jej powierzchnia jest nadmiernie trawiona, a wysokość TNTs ulega obniżeniu [202, 218]. Ze wzrostem stężenia fluorku amonu z 0,2% wag. do 0,5% wag. Yang i in. [293] zaobserwowali wzrost długości TNTs (Rys. 2.5). Wydłużenie czasu anodowania powoduje wzrost długości, a napięcia wzrost zarówno średnicy jak i długości TNTs [27, 99, 200, 291]. Omówione parametry anodowania poza morfologią wpływają na inne właściwości TNTs takie jak zwilżalność, wytrzymałość, siła adhezji do podłoża, biokompatybilność, biogodność, chropowatość, rezystancja, powierzchnia właściwa, odporność korozyjna itp. [279]. Wadą anodowania jest wytwarzanie toksycznych odpadów poprodukcyjnych, które wymagają odpowiedniej utylizacji [235].

Wśród pozostałych parametrów anodowania, dodatek kwasu wersenowego oraz obecność ultradźwięków, powodują znaczne przyspieszenie reakcji dzięki zwiększeniu szybkości rozpuszczania TiO_2 [172, 266]. Powstała z ich udziałem warstwa tlenkowa charakteryzuje się większym uporządkowaniem, czystością i powierzchnią właściwą [35, 298]. Czynniki te sprawiają także, że możliwe jest otrzymanie znacznej długości TNTs w krótkim czasie anodowania.

Schemat formowania nanorurek ditlenku tytanu metodą anodowania przedstawiono na Rys. 2.6. Proces ten zawiera etapy polegające na utlenianiu tytanu do ditlenku tytanu i roztwarzaniu powstałego tlenku. Roztworzenie to odbywa się przy obecności jonów fluorkowych dzięki czemu możliwe jest formowanie w procesie nanorurek ditlenku tytanu.



Rys. 2.6: Etapy powstawania nanorurek ditlenku tytanu w procesie anodowania. Etap I: utlenianie tytanu powodujące wytworzenie ditlenku tytanu, Etap II: jony fluorku roztwarzają ditlenek tytanu powodując tworzenie się losowo rozpięszczonych porów, Etap III: pory porządkują się, a uwieczony między nimi metaliczny tytan zaczyna się utleniać i roztwarzać, Etap IV: pory zostają uformowane w nanorurki, a ditlenek tytanu uwieczony pomiędzy nanorurkami zostaje roztworzony powodując powstanie pustych przestrzeni, na podstawie [297].

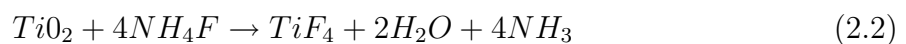
Tytan podczas anodowania stanowi anodę układu, a na jego powierzchni zachodzi reakcja utleniania zgodnie z ogólnym równaniem 2.1 i schematem przedstawionym na Rys. 2.6 [11]. Zachodząca reakcja utleniania tytanu stanowi Etap I powstawania TNTs, w którym

powstaje barierowa warstwa ditlenku tytanu jak na Rys. 2.6 [297]. Powstanie bariery tlenkowej powoduje spadek prądu na anodzie tytanowej [191]. W etapie II jony fluoru obecne w elektrolicie trawią TiO_2 zgodnie z równaniem 2.2, jednocześnie prąd na anodzie wzrasta jako skutek trawienia barierowej warstwy tlenkowej. W etapie tym powstają losowo rozmieszczone pory co przedstawiono na Rys. 2.6. Etap trzeci rozpoczyna się od rozgałęziania losowo rozmieszczonych porów, które zaczynają na siebie nachodzić odcinając dostęp prądu do porów, co powoduje ich porządkowane, na skutek równomiernego rozchodzenia się prądu do porów (Rys. 2.6). Natężenie prądu ulega na tym etapie stabilizacji. Pod koniec procesu anodowania, w etapie IV, metaliczny tytan uwięziony między ściankami porów tworzących nanorurki, ulega gwałtownemu utlenieniu i roztworzeniu tworząc puste przestrzenie między ściankami TNTs (Rys. 2.6). Puste przestrzenie mają związek ze zmniejszaniem się grubości ścian TNTs w miarę ich wzrostu, co oznacza, że bariera tlenkowa ograniczająca dostęp tlenu i jonów fluoru do metalicznego tytanu zostaje zmniejszona i możliwe jest jego utlenianie, a następnie roztwarzanie. W miarę wydłużania się nanorurek do przestrzeni z uwięzionym tytanem dociera także większe natężenie prądu, stąd jego utlenianie przebiega gwałtownie. W etapie IV następuje także dalsze wydłużanie TNTs, polegające na przesuwaniu się warstwy barierowej TiO_2 w głąb tytanu i dalszym jego złobieniu. Nanorurki ulegają wydłużeniu pod warunkiem, że warunki procesu zostały dobrane tak, aby proces utleniania dominował nad procesem roztwarzania, jeśli tempo tych procesów jest takie samo, nanorurki nie ulegają wydłużaniu.

Etap I [11]



Etap II [11]



2.1.2 Właściwości TNTs

Właściwości okrągłych nanorurek ditlenku tytanu są zależne od ich średnicy i długości, a także od składu elektrolitu. W Tab. 2.1 przedstawiono wartości literaturowe modułu Younga TNTs dla różnych morfologii nanorurek. Wartości te mieszczą się w zakresie $5,1 \div 44$ GPa. widoczne są duże dysproporcje pomiędzy wartościami modułu Younga TNTs dla różnych morfologii.

Tab. 2.1: *Moduł Younga okrągłych nanorurek ditlenku tytanu.*

Średnica [nm]	Długość [nm]	Moduł Younga [GPa]	Źródło
20÷150	210÷1920	36÷43	[64]
43÷58	234÷650	36÷43	[56]
100	4000	35	[87]
45÷50	234÷625	4,6÷32,8	[57]
75÷110	7000÷10000	23÷44	[243]
15÷100	200	8,7÷19,2	[252]
31÷128	240÷3500	10	[50]
198	8500	5,1	[290]

Podobne dysproporcje zaobserwowano dla siły adhezji TNTs do podłoża tytanowego. Dane zebrane na podstawie literatury przedstawiono w Tab. 2.2. Siła adhezji do podłoża dla TNTs została określona jako przedział wartości 0,5÷16,5 N. Podobnie więc jak moduł Younga, siła adhezji TNTs do podłoża zależna jest od ich morfologii.

Tab. 2.2: *Siła adhezji do podłoża okrągłych nanorurek ditlenku tytanu.*

Średnica [nm]	Długość [nm]	Siła adhezji do podłoża [N]	Źródło
57	12000	0,5	[212]
120	-	0,862	[234]
100	1000	2,24	[306]
138	600÷112000	1,9÷16,5	[260]
170	7000	4	[299]
58	620	1,238	[36]

Dla zwilżalności TNTs również potwierdzono zależność jej wartości od morfologii i składu chemicznego TNTs [145]. Wyniki analizy danych literaturowych przedstawiono w Tab. 2.3. Również w tym przypadku nie można jednoznacznie określić zwilżalności TNTs ze względu na zależność tej wartości od wielu czynników procesu anodowania kształtujących morfologię nanorurek. TNTs posiadają niski kąt zwilżania w zakresie 2÷57° dla analizowanych pozycji literaturowych. Okrągłe nanorurki ditlenku tytanu posiadają więc właściwości hydrofilowe.

Tab. 2.3: *Kąt zwilżania okrągłych nanorurek ditlenku tytanu.*

Średnica	Długość	Kąt zwilżania [°]	Źródło
60÷130	7000÷10000	24÷30	[242]
30÷190	6600÷34400	2÷35	[145]
45	334	31	[307]
20÷140	1300÷1700	25÷57	[17]

Z uwagi na zaobserwowane znaczne rozbieżności wartości parametrów TNTs takich jak: moduł Younga, siła adhezji do podłoża i kąt zwilżania, w dalszej części przedstawiono jedynie ogólne tendencje określające właściwości tego materiału. Z pewnością właściwości te zależne są od parametrów anodowania, które determinują jego morfologię. Dytlenek tytanu w formie nanorurek posiada dobre właściwości adsorpcyjne, dzięki czemu może dostarczać do miejsca implantacji leki wspomagające proces gojenia i zapobiegające infekcjom [142]. Właściwości antybakteryjne TNTs z kolei wspomagają zapobieganie zakażeniom okołowszczepowym, co zwiększa szanse na powodzenie implantacji. Materiał ten posiada dobre właściwości korozyjne [113]. Charakteryzuje się on także dużą powierzchnią właściwą i wysoką aktywność fotokatalityczną [201]. Wyzwanie dla zastosowania TNTs na implanty stanowi poprawa ich przyczepności do podłoża tytanowego i wytrzymałości na ściskanie, które obecnie nie są wystarczające przy implantacji, co stwarza ryzyko toksyczności i reakcji immunozapalnych [22].

2.1.3 Modyfikacja chemiczna i termiczna TNTs

Właściwości nanorurek ditlenku tytanu podlegają zmianom na skutek różnych modyfikacji. Metod modyfikacji TNTs jest wiele, w przeglądzie wybrano metody wpływające na poprawę właściwości nanorurek ditlenku tytanu pod kątem zastosowania ich jako materiał na implanty. Modyfikacje te obejmują głównie: osadzanie hydroksyapatytu, modyfikacja lekami, domieszkowanie metalami i niemetalami, modyfikację termiczną.

Osadzanie hydroksyapatytu

Osadzanie hydroksyapatytu na powierzchni TNTs ma na celu zwiększenie bioaktywności i poprawienie osteointegracji [165]. Ten typ modyfikacji można przeprowadzić już na etapie anodowania dodając fosforan wapnia do elektrolitu lub po procesie anodowania [143]. Po anodowaniu w celu osadzenia hydroksyapatytu na TNTs stosuje się metodę zanurzeniową [165]. Metoda ta polega na wykonaniu kilku cykli kolejnego zanurzania próbki w nasyconym $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ w temperaturze pokojowej lub podwyższonej do maksymalnie 100°C . Liczba cykli zanurzania zależna jest od docelowej grubości warstwy hydroksyapatytu. Odmianą tej metody jest zanurzenie próbki w roztworach wodnych zawierających jony wapnia i pozostawienie jej w roztworze na kilka dni. Otrzymana w ten sposób cienka warstwa hydroksyapatytu przyspiesza formowanie fosforanu wapnia i tworzenie hydroksyapatytu w płynie fizjologicznym, co wpływa na poprawę osteointegracji implantu. Hydroksyapatyt poprawia osteointegrację przez zwiększanie osteogenezy i gojenia kości z uwagi na chemiczne i strukturalne podobieństwo do naturalnej kości. Poza

zwiększaniem wiązania implant-kość hydroksyapatyt wykazuje wady takie jak niska kryształiczność, słaba wytrzymałość wiązania i stabilność oraz złożone reakcje międzyfazowe [140].

Modyfikacja lekami

Modyfikacja TNTs lekami polega na osadzeniu na nich leków wspomagających proces implantacji. Najczęściej stosowane są antybiotyki zapobiegające zakażeniom [106, 276, 279]. Metoda modyfikacji nanorurek ditlenku tytanu lekiem polega na ich zanurzeniu w prekursorze leku na określony czas w temperaturze 37°C i z udziałem mieszania [106]. Po określonym czasie TNTs są przemywane wodą destylowaną i suszone w temperaturze 37°C. Tak przygotowane TNTs są zdolne do stopniowego uwalniania leku i dobrej inhibicji bakteryjnej.

Domieszkowanie metalami i niemetalami

Nanocząstki metali stanowią jedną ze strategii zapewnienia właściwości antybakteryjnych i minimalizacji cytotoksyczności nanorurek ditlenku tytanu [279]. Najczęściej stosowanymi do modyfikacji TNTs nanocząstkami i jonami są srebro i złoto. Materiały te pozwalają także na poprawę odporności korozyjnej i lepszą zgodność komórkową [66]. Jedną z metod osadzania nanocząstek srebra na TNTs jest dodatek AgNO_3 do elektrolitu podczas anodowania i jednoczesne napromieniowanie roztworu światłem ksenonowym [138], inną metodą jest elektroosadzanie nanocząstek srebra [66] i metoda hydrotermalna [108], a jeszcze inną możliwość stanowi osadzanie elektrochemiczne nanocząstek srebra lub złota za pomocą woltamperometrii cyklicznej [25]. Innymi nanocząstkami wpływającymi na poprawę właściwości TNTs są nanocząstki strontu [205, 283]. Stront może promować adhezję i proliferację osteoblastów, co korzystnie wpływa na osteointegrację implantów. Właściwości antybakteryjne TNTs mogą zostać poprawione także przez dodatek cynku i miedzi [279, 288]. Wysokie stężenia nanocząstek metalicznych na implantach z TNTs zwiększają jednak cytotoksyczność implantów i mogą być szkodliwe dla organizmu człowieka.

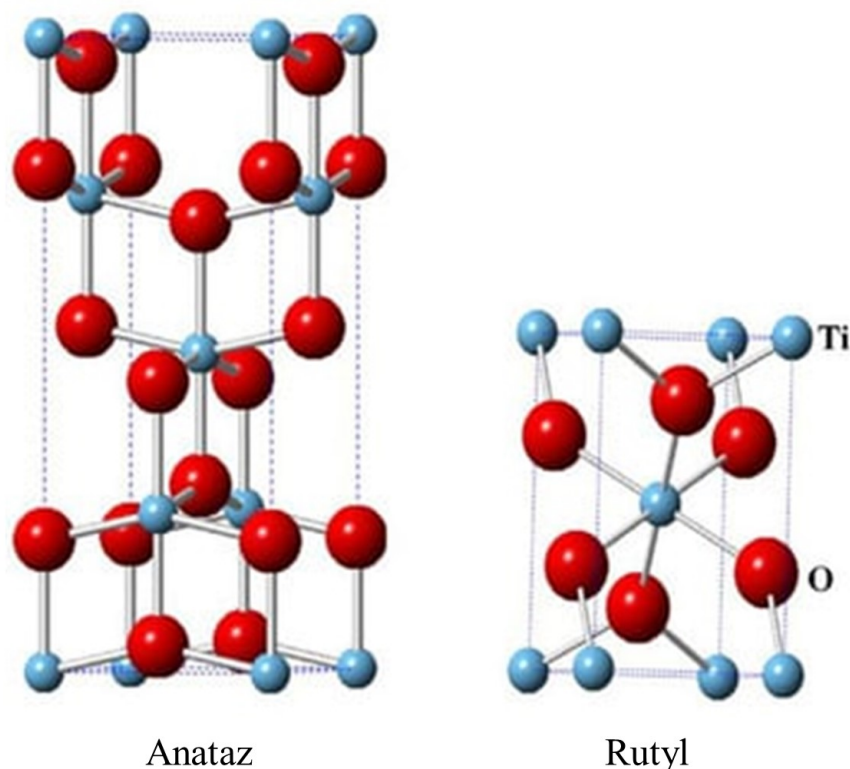
Inną strategią nadawania korzystnych właściwości TNTs jest domieszkowanie cząstkami niemetalicznymi. Najczęściej stosowane są fluor i fosfor, rzadziej inne pierwiastki jak azot i węgiel [279]. Fluor i fosfor wpływają na poprawę właściwości antybakteryjnych i osteogenicznych [152]. Jednocześnie obniżają jednak potencjał obwodu otwartego TNTs co niekorzystnie wpływa na właściwości antykorozyjne i adsorpcję białek [199]. Jony azotu pozwalają na podniesienie hydrofilowości i odporności korozyjnej TNTs [146], a węgiel pozwala na deformację morfologii bakterii zwiększając ich śmiertelność w komórkach [275]. Wyżarzanie w 500°C przez 180 min pozwala na domieszkowanie węgla z pozostałego w TNTs glikolu etylenowego.

Modyfikacja termiczna

Powstałe w wyniku anodowania nanorurki ditlenku tytanu najczęściej są amorficzne [199]. Ich krystaliczne postacie wykazują jednak lepsze niż postać amorficzna właściwości. Dlatego też najważniejszą i najczęściej stosowaną metodą obróbki TNTs jest ich modyfikacja termiczna, która pozwala na zmianę ich struktury amorficznej w krystaliczną [78, 259]. Metoda ta jest tak powszechna, że jest wymieniana jako dodatkowy parametr przy wytwarzaniu jako nieodzowna część procesu anodowania. Modyfikacja termiczna nanorurek ditlenku tytanu polega na ich wyżarzeniu, czyli doprowadzeniu do zadanej temperatury z określoną szybkością grzania, a następnie utrzymanie podwyższonej temperatury przez określony czas i schłodzenie próbki zazwyczaj z określoną szybkością chłodzenia. W przeciwieństwie do pozostałych metod obróbki wyżarzanie pozwala na modyfikację właściwości całej długości TNTs, a nie tylko ich powierzchni i nie wymaga wprowadzania dodatkowych składników do TNTs, jednocześnie zapewnia możliwość wykonania innych modyfikacji. Wyżarzanie pozwala na poprawę właściwości korozyjnych i mechanicznych, antybakteryjnych, bioaktywności oraz zwilżalności TNTs [170, 194, 286].

Modyfikację termiczną TNTs realizuje się przez ich wyżarzanie i ma ono na celu poprawę właściwości. Wyżarzanie charakteryzuje się czterema głównymi parametrami, które pozwalają determinować wyjściowe właściwości TNTs i są to: temperatura, szybkość grzania/chłodzenia, czas i atmosfera. W zależności od zastosowanych parametrów wyżarzania poprawie mogą ulegać różne właściwości. Parametry wyżarzania dobierane są w zależności od przeznaczenia wyżarzanego materiału, czyli pożądaných właściwości materiału. Anodowane i wyżarzane implanty mają większą wytrzymałość na styku implantu z kością w pierwszym okresie implantacji, a na ich powierzchni osadza się więcej hydroksyapatytu, co jest korzystne dla osteointegracji [29, 194]. Bai i in. donoszą także o wzroście aktywności komórkowej dla TNTs po anodowaniu i wyżarzaniu [32].

Wyżarzanie TNTs w odpowiedniej temperaturze powoduje zmianę ich struktury amorficznej w strukturę krystaliczną anatazu, rutylu lub anatazu-rutylu (Rys. 2.7). Przemiana fazy amorficznej TiO_2 w fazę anatazu rozpoczyna się w temperaturach od około 200°C do około 300°C i kończy przy blisko 400°C [104, 280]. Należy jednak podkreślić, że dokładne wartości temperatur przemiany TiO_2 z fazy amorficznej w krystaliczną fazę anatazu zależą od wielu czynników. Dalsze zwiększanie temperatury wyżarzania powyżej 400°C rozpoczyna przemianę fazy anatazu w fazę rutylu, a przemiana ta kończy się w temperaturze od 800°C do 900°C [280]. Całkowita przemiana anatazu w rutyl dla TNTs nie jest jednak możliwa bez ich zniszczenia, z uwagi na pojawiające się zniekształcenia struktury nanorurkowej TiO_2 w temperaturach powyżej 600°C [32, 259, 300]. Zniekształcenia objawiają się obniżeniem długości i zmianami średnicy TNTs oraz utratą owalnych kształtów porów [270].



Rys. 2.7: Struktury krystaliczne TiO_2 - anataz i rutyl, na podstawie [70].

Wyżarzanie pozwala na usunięcie pozostałych po anodowaniu jonów fluoru z TNTs, co przyczynia się do poprawy ich właściwości elektrochemicznych [26, 104, 301]. Według Nogueira i in. [194] i Medvids i in. [170] krystaliczne TNTs, takie jak anataz i rutyl, mają lepszą bioaktywność, hydrofilowość i właściwości antybakteryjne oraz odporność na korozję w porównaniu do formy amorficznej [86, 167, 236]. TNTs wyżarzane w temperaturach wyższych niż 500°C dłużej utrzymują hydrofilowość niż struktury wyżarzane w niższych temperaturach [90]. TNTs po wyżarzeniu wykazują lepszą reakcję komórek, w szczególności preosteoblastów, których tendencja do rozprzestrzeniania się wzrasta, gdy TNTs występują w formie anatazu i jest maksymalizowana, gdy anataz zostanie przekształcony w mieszaninę anataz-rutyl. Krystaliczne formy TNTs takie jak anataz i rutyl mają lepsze właściwości wiązania hydroksyapatytu niż forma amorficzna [104]. Podstawowym wymaganiem dla materiałów implantacyjnych jest tworzenie się hydroksyapatytu na powierzchni. Jeśli na powierzchni utworzy się hydroksyapatyt, oznacza to, że materiał jest potencjalnie bioaktywny. Proliferacja komórek wzrasta wraz ze wzrostem temperatury wyżarzania, a mineralizacja hydroksyapatytu i odporność na korozję są maksymalizowane w przypadku struktury rutylu dla TNTs [90]. Według Chang i in. [50] oraz Stassi i in. [252] wyżarzanie pozwala na poprawę właściwości mechanicznych TNTs, w szczególności podnosi moduł Younga, a właściwości te są tym lepsze im wyższa jest temperatura wyżarzania. Wyżarzane TNTs posiadają moduł Younga o wartościach $10 \div 44$ GPa, a ich

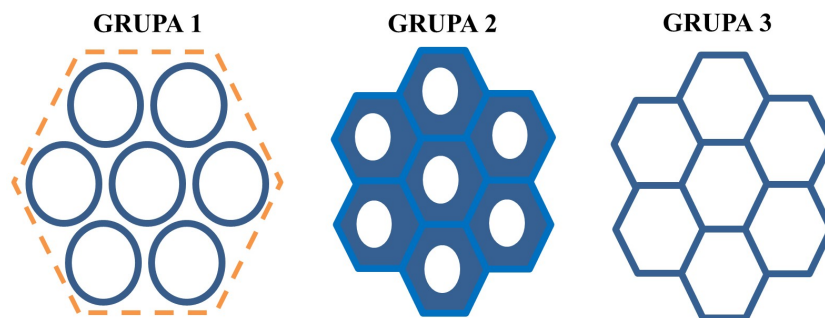
właściwości mechaniczne są niewystarczające do uniknięcia zniszczeń podczas implantacji [50, 243]. Poprawie na skutek wyżarzania w wysokich temperaturach ulega także siła ich adhezji do podłoża tytanowego. Według Sarraf i in. [234] siła adhezji TNTs wzrasta z 0,86 N do 1,82 N po wyżarzeniu w 500 °C, a według Zalnezhad i in. [306] następuje poprawa siły adhezji TNTs do 2,86 N i 3,14 N po wyżarzaniu odpowiednio w 430 °C jak i 620 °C. Taka siła adhezji nadal nie jest wystarczająca do odwarstwienia się TNTs na skutek implantacji. Yu i in. [302] stwierdzili poprawę żywotności komórek i podziałów komórkowych dla TNTs po zmianie ich struktury amorficznej i anatazowej w strukturę anataz-rutyl.

Na właściwości TNTs wpływają także szybkość grzania i szybkość chłodzenia. Mniejsze szybkości grzania/chłodzenia poniżej 10°C/min zapewniają obniżenie twardości i większą plastyczność oraz krystaliczność TiO_2 [63, 160, 225]. Wpływają także na zmniejszenie liczby defektów punktowych, zwiększenie krystaliczności i lepszej orientacji kryształów [225, 245]. Z kolei czas wyżarzania konieczny do przejścia fazy amorficznej w krystaliczną wynosi minimum 1 godz., przy czym już po 3 godz. faza krystaliczna zajmuje znaczną objętość próbki [14].

Najczęściej stosowanymi atmosferami wyżarzania TNTs są: tlen, azot i argon. Azot i argon są gazami obojętnymi i zapewniają niższą chropowatość, większą czystość i zapobiegają utlenianiu w porównaniu do atmosfery tlenowej [52, 189]. Argon dodatkowo poprawia odporność korozyjną i jest to najbardziej obojętna atmosfera zapobiegająca powstawaniu mikropęknięć implantów pokrytych hydroksyapatytem [126, 189]. Atmosfera argonowa pozwala uzyskać także niską chropowatość i dobry stosunek wapnia do fosforu w hydroksyapatycie osadzonym na implantach jako materiał wspierający osteointegrację [126]. Zwiększenie przewodności TNTs przez ich wyżarzenie w atmosferze Ar/H_2 powoduje natomiast zwiększenie szybkości odpowiedzi komórek macierzystych na kontakt z TNTs, dzięki czemu komórki macierzyste szybciej rosną, zwiększa się także poziom wapnia wewnątrzkomórkowego [166]. Zwiększona przewodność nanorurek TiO_2 znacząco wzmacnia wczesną odpowiedź komórek macierzystych na minimalne bodźce pola elektrycznego.

2.2 Heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu (hTNTs)

W związku z głównymi wadami TNTs, jakimi są niska stabilność mechaniczna podczas implantacji i niska adhezja do podłoża tytanowego [130, 212, 234], w ostatnim czasie pojawiła się nowa klasa ditlenku tytanu o heksagonalnej morfologii [22, 55, 114]. Doniesienia literaturowe w zakresie heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu są nieliczne i dotyczą głównie opracowania metody ich wytwarzania, nieliczne opisują natomiast ich właściwości. Dostępne badania można podzielić na trzy grupy w zależności od określania heksagonalności nanorurek ditlenku tytanu, podział ten przedstawiono na Rys. 2.8.



Rys. 2.8: *Formy heksagonalnego TiO_2 według literatury. Grupa 1: heksagonalny układ okrągłych nanorurek ditlenku tytanu, Grupa 2: nanorurki TiO_2 o heksagonalnej podstawie zewnętrznej, Grupa 3: nanorurki TiO_2 o heksagonalnej podstawie zewnętrznej i wewnętrznej.*

Grupa 1 jako heksagonalne nanorurki TiO_2 określa heksagonalny układ okrągłych nanorurek ditlenku tytanu [76], Grupa 2 określa heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu jako nanorurki o sześciokątnej podstawie tylko zewnętrznej. Grupa 3 zawiera prawdziwie heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu o heksagonalnej podstawie wewnętrznej i zewnętrznej [22, 55, 313]. Heksagonalny układ okrągłych nanorurek ditlenku tytanu (Rys. 2.8 Grupa 1) i jedynie zewnętrzna podstawa nanorurek w kształcie heksagonu 2.8 Grupa 2) nie zapewniają tak dobrych właściwości jak hTNTs Grupy 3, które są bardziej stabilne i wykazują mniejszą gęstość defektów (Rys. 2.8 Grupa 3) [22]. Z tego powodu przegląd skupia się na Grupie 3 heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu (Rys. 2.8). Ze względu na swoją specyficzną geometrię heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu są bardzo obiecujące i nadają nowe właściwości TiO_2 w porównaniu do konwencjonalnych, okrągłych TNTs. Heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu wykazują intrygujące właściwości strukturalne, mechaniczne i elektrochemiczne [22]. Struktury heksagonalne mogą także lepiej promować osteointegrację niż struktury o porach kołowych [150]. Jak dotąd mechanizm powstawania heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu pozostaje niejasny.

2.2.1 Metody wytwarzania heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu

Heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu formowano dotychczas przez: zoptymalizowane anodowanie poprzedzone osadzaniem warstw atomowych z wstępnym teksturowaniem za pomocą frezowania wiązką skupionych jonów [250], wzrostu wspomaganego szablonem z osadzaniem warstw atomowych [55], anodowanie pulsacyjne przy obu dodatnich górnym i dolnym limicie napięcia [149], anodowanie sterowane środkiem chelatującym wspomaganie sonochemicznie [35], anodowanie jednostopniowe/anodowanie konwencjonalne [18, 76, 272, 314], anodowanie dwustopniowe [8, 100, 155], anodowanie trzystopniowe [49] i anodowanie w elektrolicie solnym [313]. Parametry anodowania dla tych metod przedstawiono w Tab. 2.4 z podziałem metody wytwarzania hTNTs z Grup 1, 2 i 3 (Rys. 2.8).

Tab. 2.4: Parametry anodowania tytanu stosowane w literaturze do wytworzenia *hTNTs*.

L.p.	Parametry anodowania				Źródło
	Skład elektrolitu	Liczba stopni	Czas	Napięcie	
Grupa 1					
1	95÷99% C ₃ H ₈ O ₃ , 0,5÷1% wag. NH ₄ F	I	6÷500 min	25÷72 V	[76]
Grupa 2					
2	C ₂ H ₆ O ₂ , 0,05 M HF	II	I 15 godz. II 15 godz.	I 60 V II 60 V	[155]
3	98,75 % C ₃ H ₈ O ₃ , 0,25 % wag. NH ₄ F	II	I 16 godz. II 6 godz.	I 30 V II 30 V	[100]
4	97% C ₂ H ₆ O ₂ , 0,5 % wag. NH ₄ F	II	I 0,5 godz. II 1 godz.	I 100 V II 100 V	[228]
5	98,2% C ₂ H ₆ O ₂ , 0,3 % wag. NH ₄ F	I	300 s	80 V	[272]
6	98% C ₂ H ₆ O ₂ , 0,3 % wag. NH ₄ F	I	17 godz.	60 V	[314]
7	98,5% C ₂ H ₆ O ₂ , 0,44 mM NH ₄ F	I	30 min	60 V	[250]
Grupa 3					
8	C ₂ H ₆ O ₂ , 0,27 M NH ₄ F	II	I 12 godz. II 6 godz.	I 50 V II 50 V	[8]
9	I C ₂ H ₆ O ₂ , 0,20 M HF, II C ₂ H ₆ O ₂ , 0,26 M NH ₄ F	II	I 1,2-1,5 godz. II 10-70 min	I 40-105 V II 15-30 V	[101]
10	98% C ₂ H ₆ O ₂ , 0,3 % wag. NH ₄ F	I	17 godz.	60 V	[18]
11	95% C ₂ H ₆ O ₂ , 0,5 M NH ₄ F, 0,25 M Na ₂ [H ₂ EDTA]	I	1 godz. *ultradźwięki	80 V	[35]
12	C ₂ H ₆ O ₂ , 0,25 % wag. NH ₄ F	III	I 5 godz. II 5 godz. III 5 godz.	I 50 V II 50 V III 50 V	[92]
13	98% C ₂ H ₆ O ₂ , 0,3 % wag. NH ₄ F	II	I 48 godz. II 30 s/10 min 2-12 godz.	I 60 V II 120 V/20 V	[149]
14	14,4 mL HNO ₃ , 46,4 mL C ₂ H ₅ OH, 166,8 g C ₈ H ₂₀ O ₄ Si, 35,2 mL C ₁₆ H ₄₀ O ₄ Ti, 0,5 % wag. NH ₄ F, 2% obj. H ₂ O	I	1 godz.	50 V	[313]

Okrągłe nanorurki ditlenku tytanu o heksagonalnym rozmieszczeniu z Grupy 1 (Rys. 2.8) wytworzone zostały przez Galstyan i wsp. [76] (Tab. 2.4 poz. 1). W badaniach zastosowano anodowanie konwencjonalne, a wytworzone nanorurki są okrągłe. Metoda ta nie

pozwała na wytworzenie nanorurek o heksagonalnej podstawie, a wytworzone struktury nie posiadają właściwości hTNTs.

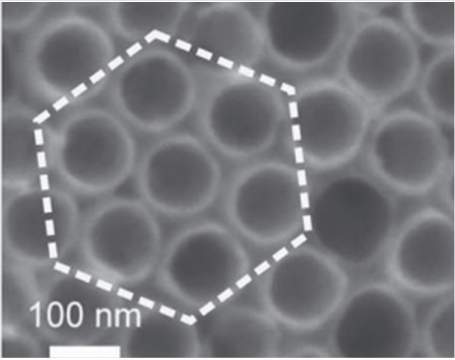
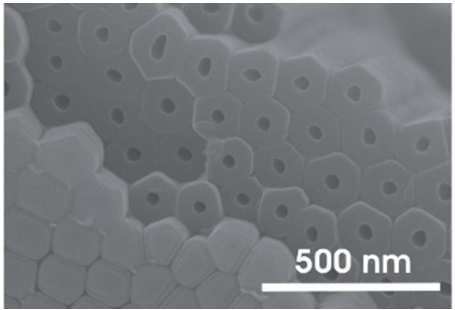
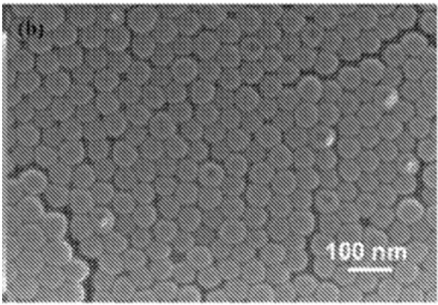
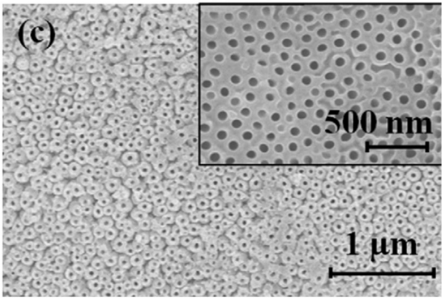
Kolejni badacze podejmujący próbę wytworzenia heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu otrzymali struktury Grupy 2 (Rys. 2.8). Charakteryzują się one jedynie zewnętrzną podstawą o heksagonalnym kształcie. Opracowane metody przedstawiono w Tab. 2.4 poz. 2-7. Stanowią one różne modyfikacje procesu anodowania, gdzie zmieniano: skład elektrolitu, czas i napięcie anodowania. Wszyscy badacze zastosowali organiczny elektrolit (glicerol lub glikol etylenowy) z dodatkiem jonów fluorkowych, dzięki czemu uzyskali nanorurki III lub IV generacji o gładkich ścianach. Zastosowane metody obejmowały anodowanie jedno- (Tab. 2.4 poz. 5-6) i dwustopniowe (Tab. 2.4 poz. 2-4) oraz zoptymalizowane anodowanie poprzedzone osadzaniem warstw atomowych z wstępnym teksturowaniem za pomocą frezowania wiązką skupionych jonów (Tab. 2.4 poz. 7).

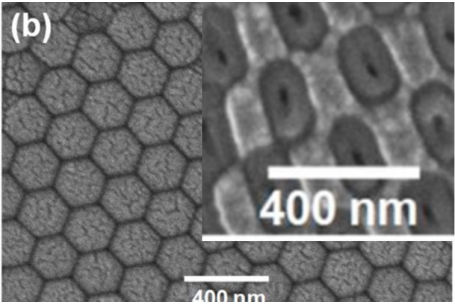
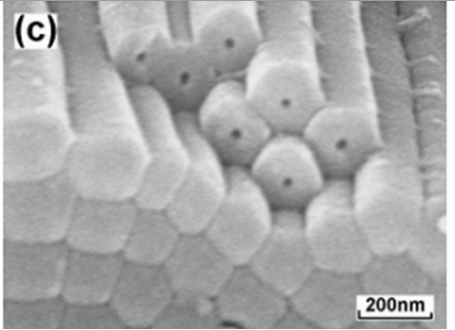
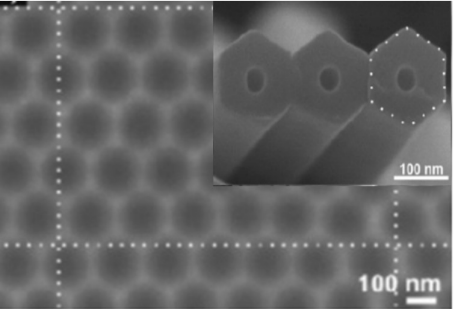
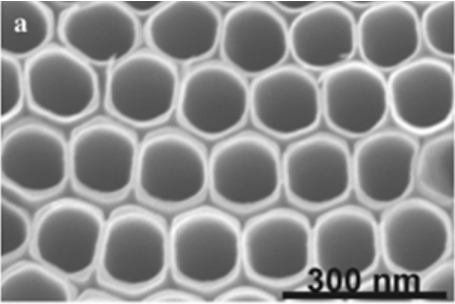
Najbardziej pożądane hTNTs o heksagonalnej podstawie wewnętrznej i zewnętrznej z Grupy 3 (Rys. 2.8) wytworzono metodami anodowania: jedno- (Tab. 2.4 poz. 10), dwu- (Tab. 2.4 poz. 8-9) i trzy-stopniowego (Tab. 2.4 poz. 12), sonoelektrochemicznego (Tab. 2.4 poz. 11), pulsacyjnego (Tab. 2.4 poz. 13) i z elektrolitem solnym (Tab. 2.4 poz. 14). Metody te różnią się liczbą stopni anodowania, składem elektrolitu, czasem i napięciem anodowania. Najkrótsze procesy anodowania zastosowali Banerjee i wsp. [35] (Tab. 2.4 poz. 11) oraz Zhang i in. [313] (Tab. 2.4 poz. 14). Procesy te były jednostopniowe. Banerjee i wsp. [35] (Tab. 2.4 poz. 11) w procesie anodowania zastosowali dodatkowo ultradźwięki. Z kolei Zhang i in. [313] (Tab. 2.4 poz. 14) wykorzystali elektrolit zawierający wiele składników, co stwarza trudności w kontroli wszystkich jego składników i powoduje zanieczyszczenie powierzchni hTNTs jonami zawartymi w elektrolicie.

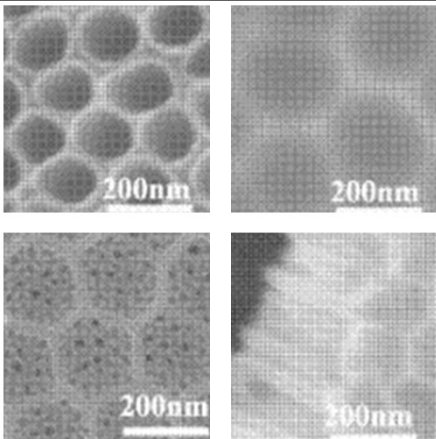
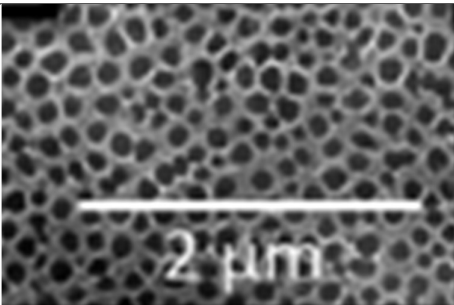
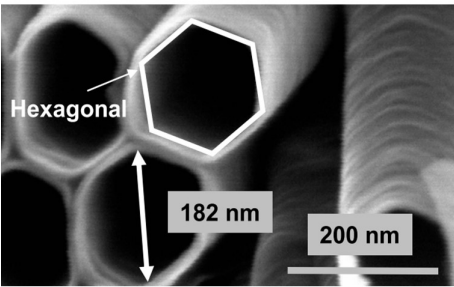
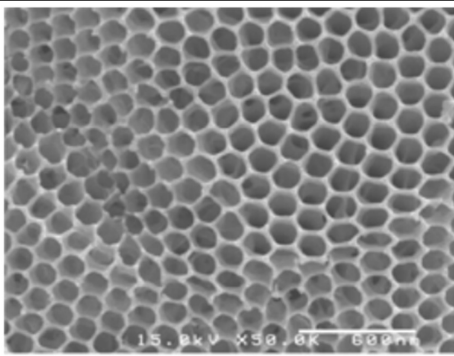
2.2.2 Właściwości hTNTs

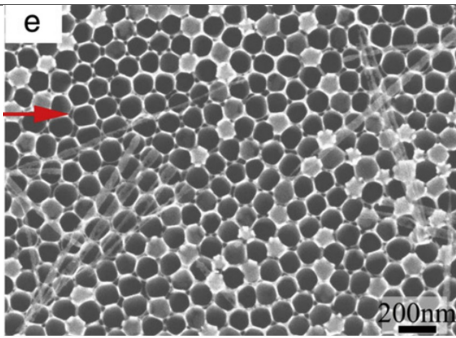
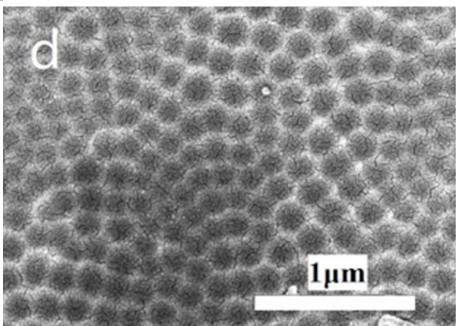
Podobnie jak dla TNTs, wytwarzanie hTNTs opiera się o samoorganizujące się morfologie anodowych nanorurek TiO_2 , dzięki czemu powstająca struktura charakteryzuje się wysokim uporządkowaniem przestrzennym i jest pozbawiona defektów układem nanorurek [8, 18, 272]. Opracowane metody wytwarzania umożliwiają otrzymanie nanorurek z Grup 1-3 (Rys. 2.8) o różnych parametrach morfologicznych przedstawionych w Tab. 2.5. Dla Grupy 1 wytworzone okrągłe nanorurki tworzące układ heksagonalny mają średnice 10-120 nm i długość do 6 μm (Tab. 2.5 poz. 1). Z kolei metody wytwarzania nanorurek Grupy 2 umożliwiają otrzymanie średnic od 32 nm do 190 nm przy długościach od 0,21 μm do nawet 261 μm (Tab. 2.5 poz. 2-7). Z kolei dla Grupy 3 otrzymano hTNTs o średnicach 60-182,6 nm i długościach 0,1-41,1 μm (Tab. 2.5 poz. 8-14).

Tab. 2.5: Parametry morfologiczne i obrazy SEM hTNTs.

L.p.	Średnica [nm]	Długość [μm]	Obrazy SEM	Źródło
Grupa 1				
1	10-120	do 6		[76]
Grupa 2				
2	70 nm	261		[155]
3	50,4	2,01		[100]
4	190	22,96		[228]

L.p.	Średnica [nm]	Długość [μm]	Obrazy SEM hTNTs	Źródło
5	32	0,21		[272]
6	brak danych	brak danych		[314]
7	50	2		[250]
Grupa 3				
8	174	20		[8]

L.p.	Średnica [nm]	Długość [μm]	Obrazy SEM hTNTs	Źródło
9	60-180	0,1-2		[101]
10	brak danych	brak danych		[18]
11	182,6	41,1		[35]
12	136,1	13,4		[92]

L.p.	Średnica [nm]	Długość [μm]	Obrazy SEM hTNTs	Źródło
13	150	1-2		[149]
14	brak danych	brak danych		[313]

W literaturze można odnaleźć zaledwie dwie wzmianki o właściwościach hTNTs innych niż parametry morfologiczne. Liu i in. [149] wykazali poprawę szybkości rozpadu błękitu metylowego dla próbek z hTNTs o 50-75% w porównaniu do próbek z TNTs. Z kolei Galstyan i wsp. [76] wskazują na sprawność wynoszącą 3,5% przy zastosowaniu hTNTs jako element fotowoltaiki, co autorzy wskazują jako bardzo obiecujący wynik. Heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu posiadają lepsze właściwości fotokatalityczne niż TNTs i mogą być dzięki temu szeroko stosowane w branżach wymagających filtrów selektywnych, ukierunkowanego dostarczania, ogniw słonecznych i fotokatalizy.

Ogólnie struktury heksagonalne wykazują lepsze właściwości mechaniczne niż struktury okrągłe oraz są lepiej tolerowane przez komórki organizmu. Z tego powodu przewiduje się, że hTNTs zastąpią TNTs w roli materiału implantowalnego i przyniosą znaczne korzyści w efektywności zabiegów implantacji. Należy jednak opracować w pełni kontrolowaną metodę syntezy hTNTs, a następnie określić szereg ich właściwości pod kątem zastosowania jako materiał implantacyjny w celu potwierdzenia tych założeń.

II. Hipotezy i cele badawcze

W związku ze wzrastającym zapotrzebowaniem na implanty ortopedyczno-stomatologiczne, istotne jest przeciwdziałanie problemom związanym z ich implantacją, takim jak korozja, aseptyczne obluzowanie, uwalnianie jonów metali z powierzchni implantu oraz reakcje alergiczne [19, 42, 124, 310]. Problemy te wymagają stosowania materiałów o precyzyjnie zaprojektowanych właściwościach powierzchni, które zapewniają stabilność mechaniczną i chemiczną oraz odpowiednią integrację z tkanką. W tym kontekście, nanomodyfikacje powierzchni metalicznych materiałów implantowalnych odgrywają kluczową rolę, oferując lepsze właściwości powierzchni z dużym stopniem kontroli w skali nanometrycznej. Nanomodyfikacje te umożliwiają optymalizację parametrów mechanicznych, takich jak wytrzymałość na ściskanie, rozciąganie czy twardość, co jest kluczowe w inżynierii mechanicznej. Wśród stosowanych obecnie metod nanomodyfikacji implantów, klasyczne, okrągłe nanorurki ditlenku tytanu wykazują najlepsze właściwości, jednak ich niska stabilność mechaniczna stanowi główną wadę, prowadząc do niszczenia ich struktury podczas implantacji. Najnowsze rozwiązanie w tym zakresie może stanowić nowa odmiana nanorurek ditlenku tytanu o heksagonalnej strukturze, przypominającej plaster miodu, która dzięki swojej geometrycznej organizacji może wykazywać lepszą wytrzymałość mechaniczną w porównaniu z tradycyjnymi nanorurkami o strukturze okrągłej, stanowiąc tym samym perspektywiczny materiał dla implantów długoterminowych. Wymaga ona jednak opracowania i optymalizacji technologii wytwarzania heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu, umożliwiającej kontrolę ich parametrów geometrycznych oraz zbadanie ich właściwości mechanicznych, elektrochemicznych i odporności korozyjnej.

W związku z powyższym **głównym celem badań** realizowanych w ramach realizacji pracy doktorskiej było *wytworzenie na powierzchni tytanu warstwy heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu o budowie nanoiglastej i strukturze plastra miodu o właściwościach mechanicznych i fizykochemicznych adekwatnych do specyfiki materiałów implantacyjnych.*

Aby osiągnąć założony cel, zrealizowano szereg działań, od opracowania metody wytwarzania heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu umożliwiającej kontrolę ich parametrów geometrycznych, poprzez ich modyfikację termiczną do prawidłowego ukształtowania

struktury, własności mechanicznych i fizykochemicznych powłok mogących mieć zastosowanie w implantologii.

W oparciu o przegląd dotychczasowej literatury sformułowano **główną hipotezę badawczą** rozprawy doktorskiej o następującym brzmieniu: *Modyfikacja powierzchni tytanu heksagonalnymi nanorurkami ditlenku tytanu modyfikowanymi termicznie poprawia właściwości mechaniczne (takie jak wytrzymałość adhezyjna i twardość) oraz fizykochemiczne (w tym odporność na korozję i zwilżalność), co umożliwi zastosowanie takich powłok w implantologii.*

Zostały wysunięte również następujące **hipotezy szczegółowe**:

Hipoteza 1) Możliwe jest wytworzenie heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu w jednoczesnym procesie roztwarzania ditlenku tytanu poprzez samoorganizację jonów fluorowych oraz roztwarzania przestrzeni pomiędzy nanorurkami ditlenku tytanu przy użyciu kwasu wersenowego.

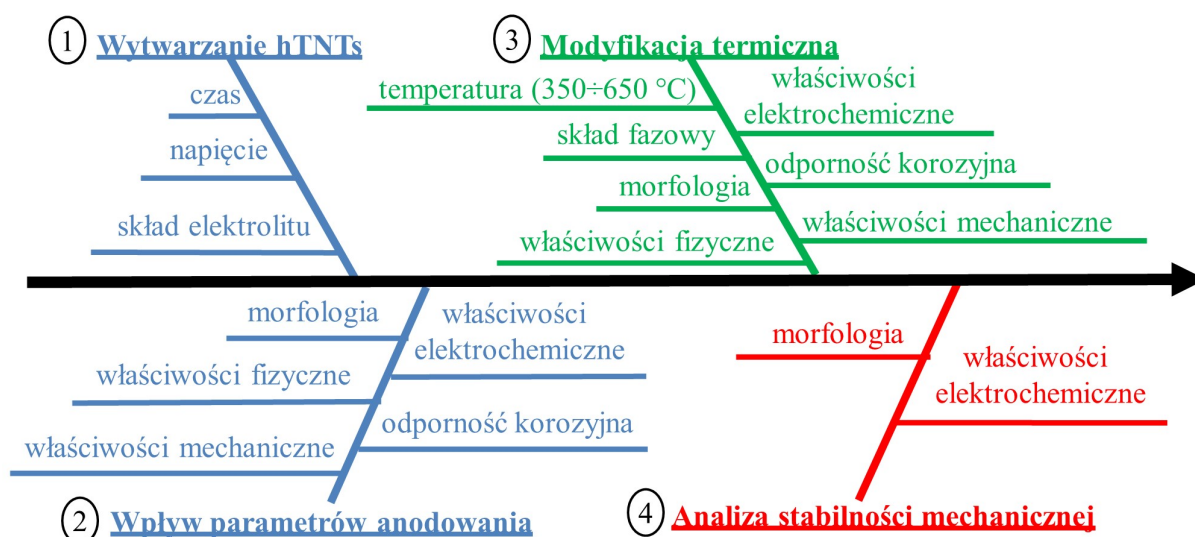
Hipoteza 2) Modyfikacja termiczna heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu powoduje poprawę odporności korozyjnej i wytrzymałości mechanicznej.

Hipoteza 3) Heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu są odporne na ścieranie w procesie implantacji.

Dzięki opracowaniu metody syntezy nowego nanomateriału - heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu spodziewany jest istotny wkład w rozwój inżynierii mechanicznej, szczególnie w kontekście nanomateriałów o kontrolowanych właściwościach mechanicznych i fizykochemicznych. Przedmiotowe badania skoncentrowane są na modyfikacji strukturalnej nanomateriału, co może przyczynić się do poprawy wytrzymałości, odporności na obciążenia dynamiczne oraz stabilności. Jednocześnie istotnym aspektem jest zwiększenie odporności na korozję i poprawa właściwości elektrochemicznych, co może mieć kluczowe znaczenie dla zastosowań wymagających wysokiej trwałości w środowisku agresywnym. Otrzymane wyniki mogą znaleźć zastosowanie w technologii materiałów implantacyjnych, gdzie odpowiednie właściwości mechaniczne i fizykochemiczne wpływają na długoterminową funkcjonalność i integrację z otoczeniem, a także w inżynierii lotniczej i kosmicznej, technologii sensorów oraz w konstrukcjach wymagających szczególnej trwałości.

III. Część eksperymentalna

Zadania badawcze realizowano w oparciu o plan badań, którego schemat przedstawiono na Rys. 2.9. Zawiera on kolejno podjęte działania prowadzące do zrealizowania postawionych w rozprawie doktorskiej celów i potwierdzenia sformułowanych hipotez badawczych. W planie badawczym wyróżniono cztery główne zadania. Pierwsze z nich obejmowało wytwarzanie heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu dla różnych parametrów procesu anodowania: składu elektrolitu, czasu i napięcia anodowania. W zadaniu drugim, dla wybranych warunków procesu anodowania, które umożliwiają uzyskanie hTNTs o czterech różnych średnicach w nanoskali, zbadano wpływ wielkości średnicy na właściwości tego materiału. W trzecim etapie przeprowadzono modyfikację termiczną hTNTs w różnych temperaturach, a następnie określono wpływ zastosowanej temperatury wyżarzania na właściwości badanego materiału. Czwarte zadanie badawcze obejmowało wytworzenie modyfikowanych termicznie hTNTs na powierzchni komercyjnego implantu stomatologicznego, a następnie na jego wkręcenie do materiału kostnego w celu oceny stabilności mechanicznej po implantacji.



Rys. 2.9: Plan badań.

W ramach przeprowadzonych badań analizie poddano szereg właściwości hTNTs, które obejmowały:

- morfologię (średnica, długość, grubość ścianki, porowatość, powierzchnia całkowita, gęstość porów, powierzchnia właściwa),
- skład pierwiastkowy,
- właściwości fizyczne (chropowatość, zwilżalność),
- właściwości mechaniczne (twardość, moduł Younga, odkształcenie plastyczne, siłę adhezji do podłoża),
- właściwości elektrochemiczne (moduł impedancji, część urojona impedancji, część rzeczywista impedancji, kąt fazowy, rezystancja, admitancja)
- odporność korozyjna (gęstość prądu korozyjnego, potencjał korozyjny, opór polaryzacji, współczynnik korozji),
- skład fazowy (zawartość anatazu).

Poszczególne etapy badań Rys. 2.9 zostały szczegółowo omówione w następnym rozdziale 3 ze wskazaniem parametrów zastosowanych metod badawczych.

3. Materiały i metody

3.1 Odczynniki i materiały

Użyte materiały: folia tytanowa (czystość 99,7%, grubość 0,25 mm, Sigma-Aldrich, USA), glikol etylenowy (czystość 99,0%, Chempur, Polska), fluorek amonu (czystość min. 99,0%, Chempur, Polska), wersenian disodu (czystość min. 99,6%, Chempur, Polska), chlorek sodu (czystość min. 99,0%, Sigma-Aldrich, USA), wodorowęglan sodu (czystość min. 99,0%, Sigma-Aldrich, USA), chlorek sodu (czystość min. 99,0%, Sigma-Aldrich, USA), trójwodny wodorofosforan dipotasu (czystość min. 99,0%, Sigma-Aldrich, USA), chlorek magnezu (czystość min. 99,0%, Sigma-Aldrich, USA), kwas chlorowodorowy (czystość min. 98,0%, Sigma-Aldrich, USA), chlorek wapnia (czystość min. 99,0%, Sigma-Aldrich, USA), siarczan sodu (czystość min. 99,0%, Sigma-Aldrich, USA), Tris (czystość min. 99,0%, Sigma-Aldrich, USA), roztwór Ringera (Merck, nr 115525), sztuczny płyn fizjologiczny (ang. *simulated body fluid*, SBF), aceton (czystość min. 99,9%, Sigma-Aldrich, USA). Odczynniki były używane i przechowywane zgodnie z zaleceniami producenta.

Roztwór Ringera przygotowano przez rozpuszczenie jednej tabletki (Merck, nr 115525) w 500 ml neutralnej dejonizowanej wody, a następnie sterylizację w autoklawie (15 min w 121°C). Końcowy roztwór (500 ml) zawierał NaCl (1,125 g), KCl (0,0525 g), bezwodny CaCl₂ (0,03 g) i NaHCO₃ (0,025 g) o wartości pH w zakresie 6,8-7,2 w 25°C.

Roztwór SBF przygotowano zgodnie z procedurą opisaną przez Kokubo i Takadama [125]. Końcowy roztwór (1000 ml) zawierał NaCl (8,035 g), NaHCO₃ (0,355 g), KCl (0,225 g), K₂HPO₄·3H₂O (0,231 g), MgCl₂·6H₂O (0,311 g), 1,0 M HCl (39 ml), CaCl₂ (0,292 g), Na₂SO₄ (0,072 g), Tris (6,118 g), 1,0 M HCl (0-5 ml) o wartości pH 7,40 w 36,5°C.

Argon (Nr CAS:7440-37-1) pozyskano z firmy Air Products (Polska).

3.2 Opis metodyki badań

W podrozdziale przedstawiono szczegółowo zastosowane w badaniach metody analityczne oraz ich parametry, a także wykorzystywane wzory i zależności. Metodyka podzielona jest na obszary obejmujące wytwarzanie heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu i ich modyfikację termiczną, a następnie omówione zostały metody analizy właściwości hTNTs takich jak: morfologia, mikrostruktura, właściwości fizykochemiczne, mechaniczne i stabilność mechaniczna.

Przedstawiając wyniki badań, dla wszystkich zastosowanych metod, błędy pomiarowe oszacowano jako odchylenie standardowe (SD) od średniej wartości mierzonego parametru zgodnie z równaniem 3.1.

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X)^2}{n - 1}} \quad (3.1)$$

gdzie X_i - wartość pomiarowa, X - średnia z wartości X_i , n - liczba punktów pomiarowych.

3.2.1 Wytwarzanie heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu

Heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu zostały wytworzone na folii tytanowej, która przed procesem anodowania została poddana działaniu ultradźwięków w acetonie (10 min), a następnie w wodzie destylowanej (10 min). Zabieg ten ma na celu usunięcie z powierzchni tytanu zanieczyszczeń i warstwy ditlenku tytanu powstałej na powierzchni w wyniku naturalnej pasywacji. Powierzchnia po oczyszczeniu ultradźwiękami została wysuszona w strumieniu azotu. Anodowanie prowadzono w układzie dwuelektrodowym, gdzie elektrodę pracującą stanowiła folia tytanowa o wymiarach 25 mm x 25 mm i grubości 0,25 mm oraz czystości 99,7%, a elektrodę odniesienia folia platynowa o wymiarach 25 mm x 25 mm i grubości 0,05 mm oraz czystości 99,95% - folie zakupiono z firmy Sigma-Aldrich (USA). Anodowaniu poddano powierzchnię folii tytanowej o wymiarach 5 mm x 5 mm. W anodowaniu wykorzystano zasilacz laboratoryjny STAMOS S-LS-100 o parametrach wyjścia 0-100 V, 0-3 A i maksymalnej mocy 300 W. Proces anodowania prowadzony był jednoetapowo w warunkach potencjostatycznych przy udziale ultradźwięków generowanych za pomocą myjki ultradźwiękowej USC-T firmy VWR (Niemcy) o częstotliwości ultradźwięków wynoszącej 45 kHz i mocy 200 W. Elektrolit użyty w procesie składał się z glikolu etylenowego ($C_2H_6O_2$) z dodatkiem fluorku amonu (NH_4F) i wersenianu disodu ($Na_2[H_2EDTA]$). Jako materiał odniesienia zastosowano zwartą warstwę TiO_2 wytworzoną na podłożu tytanowym zgodnie z procedurą opisaną dla wytworzenia hTNTs w elektrolicie bez dodatku NH_4F .

Mechanizm formowania hTNT oraz kinetykę procesu anodowania sonoelektrochemicznego wyznaczono w procesie anodowania folii Ti w roztworze elektrolitu zawierającego

95% $C_2H_6O_2$ z 0,3% wag. NH_4F i 0,1% wag. $Na_2[H_2EDTA]$ przy napięciu 50 V, przez 90 min i z udziałem ultradźwięków. Zmianę prądu rejestrowano przy użyciu Autolab PGSTAT302N (Metrohm, Herisau, Szwajcaria) używanego również jako źródło zasilania.

Dla opracowanej metody wytwarzania hTNTs przeprowadzono analizę wpływu parametrów anodowania na ich morfologię i właściwości fizyczne. W tym celu przeprowadzono cztery rodzaje eksperymentów (Tab. 3.1), w których zmienne stanowiły parametry procesu anodowania sonoelektrochemicznego. W eksperymencie I zmianie podlegało stężenie glikolu etylenowego, dla trzech napięć anodowania 20 V, 50 V i 80 V, przy stałym stężeniu fluorku amonu i czasie anodowania. Następnie w eksperymencie II zmieniano stężenie NH_4F również dla napięć 20 V, 50 V i 80 V, przy stałym stężeniu glikolu etylenowego i czasie anodowania. Jako eksperyment III wykonano zmianę napięcia anodowania w zakresie 10÷80 V, przy pozostałych parametrach stałych. Jako ostatni z eksperymentów zmieniano czas anodowania w zakresie 5÷90 min przy pozostałych parametrach stałych. Przy planowaniu eksperymentów od I do IV założono wystąpienie minimum pięciu zmian danego parametru.

Tab. 3.1: Parametry anodowania podłoża tytanowego.

Parametry stałe	Sonifikacja 45 kHz (120 W), 100 ml elektrolitu z 0,1% wag. wersenianu disodu			
Numer eksperymentu	Stężenie $C_2H_6O_2$ [%]	Stężenie NH_4F [% wag.]	Napięcie [V]	Czas [min]
I	90÷97,5	0,3	20, 50, 80	60
II	95	0,1÷0,5	20, 50, 80	60
III	95	0,3	10÷80	60
IV	95	0,3	50	40÷90

W związku z brakiem danych literaturowych określających wpływ parametrów anodowania na morfologię hTNTs w pracy odniesienie stanowią zależności określone dla okrągłych TNTs. Parametry eksperymentów od I do IV (Tab. 3.1) dobrano na podstawie ich wpływu na geometrię TNTs. Zgodnie z badaniami Sivaprakash i in. [248] zawartość wody w elektrolicie nie powinna przekraczać 10%, a mniejsza zawartość wody pozwala uzyskać bardziej jednorodną strukturę TNTs. 10% zawartości wody w elektrolicie odpowiada 90% stężeniu glikolu etylenowego i jest to najmniejsze zalecanie stężenie glikolu etylenowego stosowane w procesie anodowania. Dlatego w eksperymencie I zastosowano zakres stężeń glikolu etylenowego 90÷97,5 %. Również zakres stężeń fluorku amonu w elektrolicie jest określony badaniami. Według Yang i in. [293] zawartość NH_4F w elektrolicie powinna być wyższa niż 0,1% wag. dla niskich napięć anodowania i tym wyższa im większe napięcie anodowania. Z kolei jako najwyższe stężenie fluorku amonu badacze podają 0,5 % wag. [293, 305]. W związku z tymi danymi zakres stężeń NH_4F to 0,1÷0,5% wag. Zastosowany

w eksperymencie III szeroki zakres napięć anodowania miał na celu określenie napięć anodowania umożliwiających otrzymanie hTNTs o średnicach mniejszych niż 100 nm jako granica skali nanometrycznej. Czas anodowania w eksperymencie IV dobrano na podstawie wyników badań wstępnych służących opracowaniu metody wytwarzania hTNTs i określeniu mechanizmu ich formowania. Z badań tych wynikało, że hTNTs powstają przy czasie anodowania 40 min lub dłuższym.

Próbki hTNTs oznaczano w pracy jako X nm hTNTs, gdzie X oznacza przybliżoną wartość średnią średnicy.

3.2.2 Modyfikacja termiczna i badania mikrostruktury hTNTs

W celu zmiany struktury amorficznej w krystaliczną wytworzonych metodą anodowania warstw heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu przeprowadzono ich modyfikację termiczną poprzez wyżarzanie. Proces ten prowadzono w piecu PRC 265X150/100Z (CZYLOK Polska) przez trzy godziny, w atmosferze argonu i różnych temperaturach w zakresie $350 \div 650^\circ\text{C}$, z szybkością narastania i opadania temperatury $6^\circ\text{C}/\text{min}$. Do określenia mikrostruktury i przemian fazowych hTNTs użyto metod dyfrakcji rentgenowskiej (ang. *X-ray diffraction*, XRD) i spektroskopii Ramana.

Pomiary XRD przeprowadzono przy użyciu systemu dyfrakcji rentgenowskiej 3003 (GE Inspection Technologies, Alzenau, Niemcy) z promieniowaniem Cu-K- α z filtrem niklowym przy 40 kV i 40 mA. Zakres kątowy skali $2\theta = 20 \div 90^\circ$ rejestrowano metodą zliczania kroków w czasie 3 s i mierzalnym kroku $0,1^\circ$. Do wyznaczenia ułamka wagowego fazy anatazowej ($\omega_{tAXRD}\%$) w otrzymanej strukturze krystalograficznej wykorzystano równanie Spurra i Myersa [180, 251]:

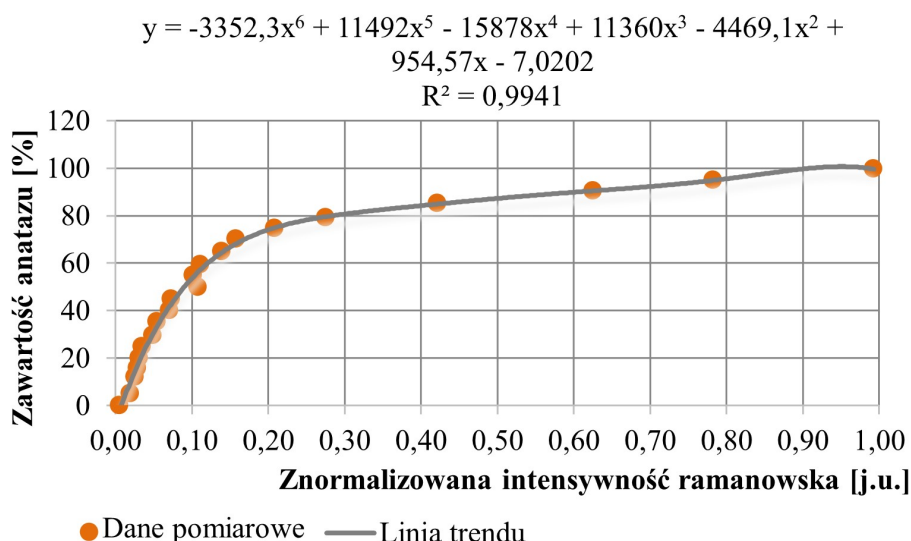
$$\omega_{tAXRD}\% = \frac{1}{1 + 1,26 \frac{I_R}{I_A}} \cdot 100\% \quad (3.2)$$

gdzie: I_A i I_R - oznaczenie intensywności pików dyfrakcyjnych odpowiednio anatazu (101) i rutylu (110).

Obliczenia wykonano dla pików anatazu o największej intensywności (101).

Badania metodą spektroskopii Ramana przeprowadzono na spektrometrze inVia Raman Renishaw (Renishaw Polska) ze wzbudzeniem laserowym, znajdującym się w Parku Naukowo-Technologicznym Uniwersytetu Zielonogórskiego Sp. z o.o.. Jako źródło światła wzbudzającego zastosowano laser Ar^+ o długości fali 532 nm z siatką dyfrakcyjną 1800 l/mm (vis). Moc lasera na próbkach wynosiła 0,8 mW przy czasie ekspozycji wynoszącym 10 s. Otwór szczeliny ustawiono na 65 μm , a środek szczeliny na 2043 μm . Detektor stanowiła kamera CCD (ang. *charge-coupled device*) Renishaw (1040×256 pikseli) przy

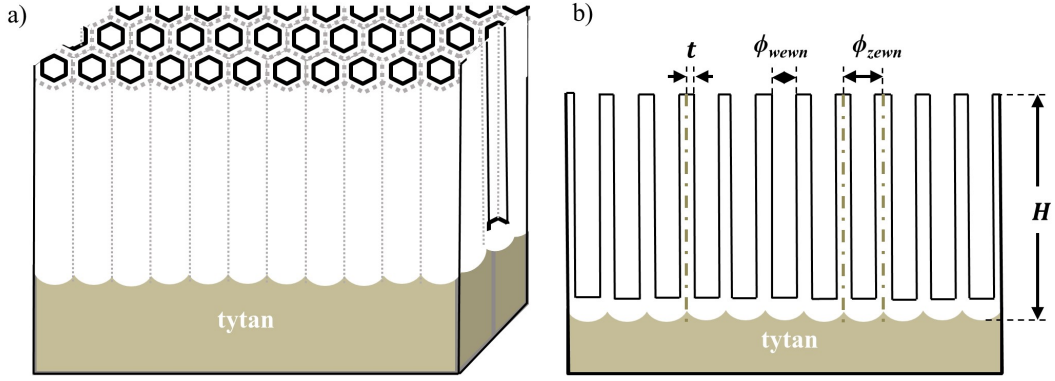
obiektywie x100. Ułamek wagowy fazy anatazowej ($\omega_{tAR}\%$) obliczono na podstawie metody Cao i Yi [47], wykorzystując opracowane przez badaczy dane krzywej kalibracyjnej zawartości anatazu w funkcji intensywności ramanowskiej. Wartość R-kwadrat przybliżenia funkcji do oryginalnych danych (Rys. 3.1) wyniosła 0,9941. Zawartość anatazu określano dla charakterystycznego pasma występującego przy przesunięciu Ramana 525 cm^{-1} .



Rys. 3.1: Zależność zawartości anatazu ($\omega_{tAR}\%$) od intensywności ramanowskiej dla przesunięcia Ramana 525 cm^{-1} [47].

3.2.3 Badania morfologii hTNTs

Morfologię powierzchni hTNTs analizowano metodą skaningowej mikroskopii elektronowej z emisją polową (FESEM ang. *field emission scanning electron microscopy*, JEOL JSM-7600F, Tokio, Japonia), skład pierwiastkowy hTNTs określono metodą spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (ang. *energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDS). Podczas badań SEM zastosowano natężenie prądu sondy skanującej wynoszące $23\text{ }\mu\text{A}$ i napięcie przyspieszające wiązkę elektronów o wartości 8 kV . Idealną strukturę warstwy hTNTs reprezentuje ściśle upakowana matryca pionowo ułożonych komórek o podstawie sześciokąta, przy czym heksagonalny kształt mają także pory w środku komórki (Rys. 3.2). Obrazy SEM wykorzystano do pomiaru długości (H) oraz wewnętrznej (ϕ_{wewn}) i zewnętrznej (ϕ_{zewn}) średnicy okręgu wpisanego w sześciokąt tworzący hTNTs. Zgodnie z Rys. 3.2 przy obliczeniach średnicy porów przyjęto, że są one idealnymi sześciokątami. Wymiary geometryczne heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu mierzono przy użyciu oprogramowania PCSem. Pomiar przeprowadzano dla trzech próbek w minimum trzech lokalizacjach dla każdej próbki, tak aby uzyskać 100 punktów pomiarowych.



Rys. 3.2: Idealna struktura heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu (a) i widok przekroju poprzecznego warstwy anodowanej (b), gdzie t – grubość ścian, ϕ_{zewn} – średnica zewnętrzna, ϕ_{wewn} – średnica wewnętrzna, H – długość nanorurki.

Na podstawie wyników analizy parametrów geometrycznych obliczono pozostałe właściwości morfologiczne hTNTs takie jak: grubość ścian (t), porowatość (P), powierzchnia całkowita (A_i), gęstość porów (i_n) i powierzchnia właściwa (A_s). Obliczenia wykonano w oparciu o wzory stosowane dla TNTs przy uwzględnieniu sześciokątnego kształtu nanorurek [69, 256, 291].

Przy założeniu, że każdą ścianę budują dwie sąsiadujące nanorurki, które stykają się ze sobą, grubość ścian oszacowano na podstawie wzoru [256]:

$$t = \frac{\phi_{zewn} - \phi_{wewn}}{2} \quad (3.3)$$

gdzie: ϕ_{zewn} – średnica zewnętrzna, ϕ_{wewn} – średnica wewnętrzna heksagonalnej nanorurki ditlenku tytanu zgodnie z Rys. 3.2.

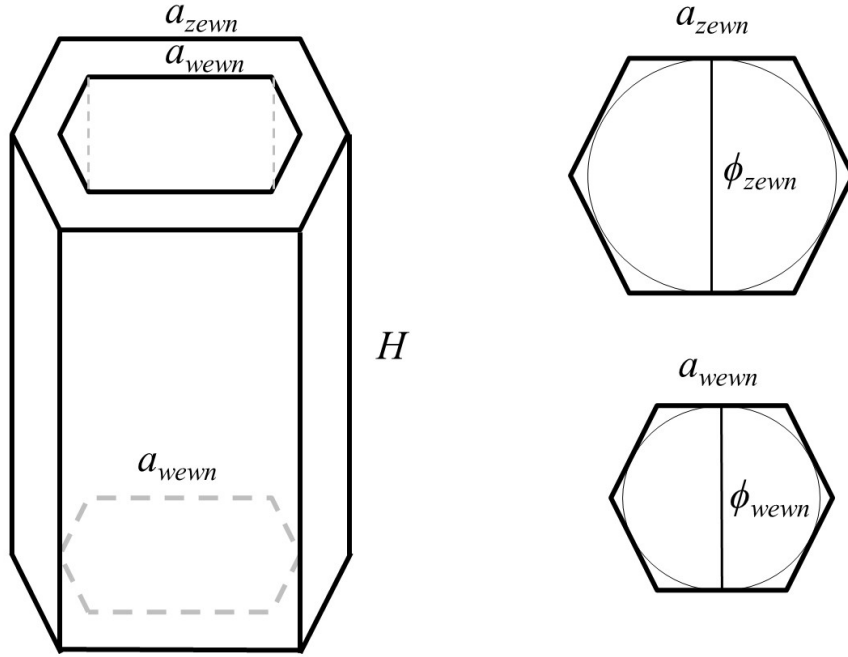
Powierzchnia całkowita, powierzchnia właściwa i porowatość heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu zostały wyznaczone w oparciu o reguły geometrii przestrzennej dla graniastoslupa prawidłowego sześciokątnego o wysokości H i podstawie sześciokąta o boku a (Rys. 3.3) [255, 256].

Pole powierzchni całkowitej pojedynczej nanorurki na matrycy tytanowej wyznaczono zgodnie ze wzorami:

$$A_i = P_{Bzewn} + P_{Bwewn} + P_{Pzewn} \quad (3.4)$$

$$A_i = 6 \cdot H \left(\frac{\phi_{zewn}}{\sqrt{3}} + \frac{\phi_{wewn}}{\sqrt{3}} \right) + \frac{3\sqrt{3}}{2} \left(\frac{\phi_{zewn}}{\sqrt{3}} \right)^2 \quad (3.5)$$

gdzie: P_{Pzewn} - pole podstawy graniastoslupa, P_{Bzewn} - pole ścian bocznych zewnętrznych graniastoslupa, P_{Bwewn} - pole ścian bocznych heksagonalnego otworu graniastoslupa (Rys. 3.3).



Rys. 3.3: Prezentacja heksagonalnej nanorurki ditlenku tytanu jako graniastosłup prawidłowy sześciokątny z otworem w kształcie mniejszego graniastosłupa prawidłowego sześciokątnego.

Gęstość porów wyznaczono w oparciu o wzór [211]:

$$i_n = \frac{P_{Ti}}{\frac{3\sqrt{3}}{2} \cdot \left(\frac{\phi_{zewn}}{\sqrt{3}}\right)^2} \quad (3.6)$$

gdzie: P_{Ti} - pole powierzchni matrycy tytanowej, na której wytwarzane były hTNTs (0,25 cm²).

Powierzchnia właściwa (A_s) wyznaczona została w oparciu o wzór [255, 256]:

$$A_s = i_n \cdot A_i \quad (3.7)$$

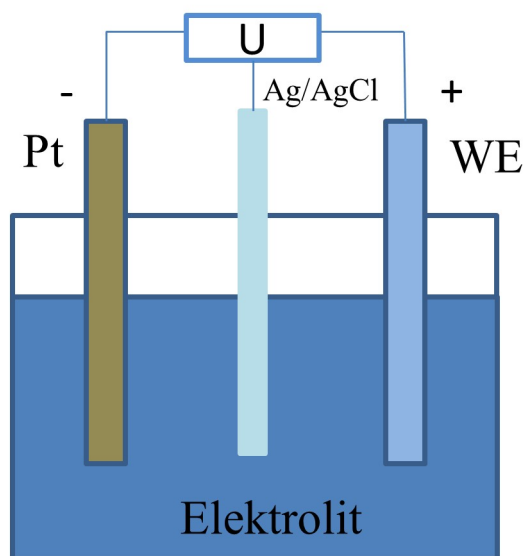
Porowatość (P) wyznaczono w oparciu o wzór [211]:

$$P = \frac{\phi_{wewn}}{\phi_{zewn}} \cdot 100\% \quad (3.8)$$

3.2.4 Badania właściwości fizykochemicznych hTNTs

Charakterystykę elektrochemiczną wytworzonych warstw anodowych przeprowadzono z wykorzystaniem potencjostatu/galwanostatu ATLAS 0531 wyposażonego w moduł impedancyjny. Pomiary prowadzono w standardowym układzie trójelektrodowym (Rys. 3.4) w temperaturze pokojowej. Jako elektrodę pracującą zastosowano badaną próbkę, jako

elektrodę odniesienia zastosowano elektrodę chlorosrebrową o potencjale 0,222 V względem standardowej elektrody wodorowej, a folia platynowa stanowiła elektrodę pomocniczą. Pomiary wykonano z użyciem oprogramowania AtlasCorr.



Rys. 3.4: Standardowy układ trójelektrodowy, gdzie elektroda platynowa stanowi elektrodę pomocniczą, elektroda chlorosrebrowa stanowi elektrodę odniesienia, a elektrodą pracującą jest badana próbka. *U* symbolizuje zasilanie układu.

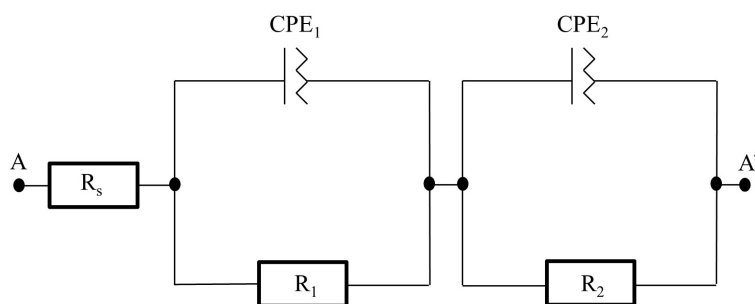
Do badań wykorzystano trzy elektrolity: 3,5% chlorek sodu, roztwór Ringera, i sztuczny płyn fizjologiczny. NaCl stosowany jest w klasycznych badaniach korozyjnych i symuluje środowisko wody morskiej (zgodnie z normą ASTM G44 [28]). Roztwór Ringera stosowany jest w badaniach korozyjnych, w szczególności materiałów implantowalnych. SBF pod względem stężenia jonów jest zbliżony do stężenia osocza krwi ludzkiej, co sprawia, że jest często wykorzystywany jako odpowiednik osocza krwi.

Wytworzone warstwy anodowe charakteryzowano z wykorzystaniem następujących metod:

- badania potencjału stacjonarnego (ang. *open circuit potential*, OCP):
 - czas pomiaru: 3600 s,
- elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (ang. *electrochemical impedance spectroscopy*, EIS):
 - zakres częstotliwości: $0,1 \div 10^5$ Hz,
 - amplituda sygnału pobudzającego 10 mV,
- woltamperometria cykliczna (ang. *cyclic voltammetry*, CV)(50 ml elektrolitu):
 - szybkość zmian potencjału: 1 mV/s,

- liczba cykli: 3,
- zakres: $OCP \pm 200 \text{ mV}$,
- polaryzacja potencjodynamiczna (zgodnie z normą PN-EN ISO 10993-15:2023-10 [1]):
 - szybkość zmian potencjału: 1 mV/s ,
 - zakres: $OCP \pm 200 \text{ mV}$.

Metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej uzyskano dane, które następnie przy pomocy oprogramowania AlasLab dopasowano do elektrycznego obwodu zastępczego. Standardowy obwód zastępczy (Rys. 3.5) stosowany dla nanorurek ditlenku tytanu składa się z elementów takich jak: rezystancja elektrolitu (R_s), rezystancja (R_1) i admitancja (element stałofazowy, CPE_1) zewnętrznej warstwy nanorurkowej oraz rezystancja (R_2) i admitancja (CPE_2) warstwy barierowej TiO_2 [22, 122]. Jego dopasowanie wykonano na podstawie układów stosowanych w literaturze dla TNTs oraz wartości błędów średniokwadratowych dopasowania.



Rys. 3.5: Elektryczny obwód zastępczy stosowany najczęściej dla TNTs, na podstawie [22].

Współczynnik wzrostu określono dzieląc wartość średniej długości hTNTs dla danego potencjału anodowego przez wartość tego potencjału.

W celu określenia parametrów geometrycznych powierzchni w skali nanometrycznej, zastosowano mikroskop sił atomowych BioScope Catalyst (Bruker, Niemcy) zlokalizowany w Parku Naukowo-Technologicznym Uniwersytetu Zielonogórskiej Sp. z o.o.. Metoda ta polega na pomiarze siły van der Waalsa i sił columbowskich pomiędzy krzemowym ostrzem, a powierzchnią próbki. Pomiar wykonano w trybie pomiaru przerywanego kontaktu w atmosferze powietrza. Badano powierzchnię $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ dla 10 obszarów każdej próbki przy częstotliwości skanowania $0,501 \text{ Hz}$ i częstotliwości próbkowania 512 zliczeń/linię. Do skanowania użyto sondę krzemową NTESP (Veeco) o długości $115 \div 135 \mu\text{m}$, częstotliwości $254 \div 304 \text{ kHz}$ i sile $20 \div 80 \text{ N/m}$. Przy pomocy oprogramowania Analysis 1.5 wyznaczono parametry chropowatości badanej powierzchni tj. średnie arytmetyczne

odchylenie profilu od linii średniej mierzone wzdłuż odcinka pomiarowego lub elementarnego (R_a), maksymalną odległość między najwyższym i najniższym punktem profilu (R_{max}) i średnią kwadratową chropowatości (R_q).

Zwilżalność powierzchni oszacowano przez pomiar kąta zwilżania metodą siedzącej kropli za pomocą goniometru PG-2 (Klimatest, Polska) oraz z użyciem mikroskopu optycznego umożliwiającego obrazowanie preparatów pod kątem 90° (KEYENCE, Polska). Pomiar wykonano z użyciem wody destylowanej przy objętości kropli 2 μ l po 5 s od ułożenia kropli na powierzchni badanej. Dla każdej próbki wykonano 10-cio krotny pomiar statycznego kąta zwilżania.

3.2.5 Badania wytrzymałości i stabilności mechanicznej hTNTs

Za pomocą nanoindentera Picodentor HM500 (Fisher, Niemcy) zgodnie z normą ISO 14577-1 [2], przy współpracy z Wydziałem Inżynierii Mechanicznej Politechniki Poznańskiej, określono następujące parametry: twardość Martensa, twardość Vickersa, moduł Younga i odkształcenie plastyczne. Obciążenie zwiększano od zera do maksymalnego obciążenia 50 mN w ciągu 20 s.

Ocenę adhezji hTNTs do podłoża tytanowego przeprowadzono metodą testu zarysowania przy użyciu otwartej platformy wyposażonej w Micro-Combi-Tester (CMS, Niemcy) z penetratorem diamentowym Rockwella. Badania przeprowadzono na Wydziale Inżynierii Biomedycznej Politechniki Śląskiej. Siła obciążenia wzrastała przy stałej szybkości obciążenia 10 N/min od 0,03 N do 30 N. Prędkość przesuwu stołu wynosiła 1 mm/min, a długość zarysowania 3 mm.

W celu określenia potencjału skalowalności procesu syntezy hTNTs przeprowadzono eksperymentalną analizę, w ramach której warstwę hTNTs wytworzono na śrubach wykonanych z tytanu technicznego oraz stopu Ti6Al4V. Efektywność procesu oceniono metodą skaningowej mikroskopii elektronowej.

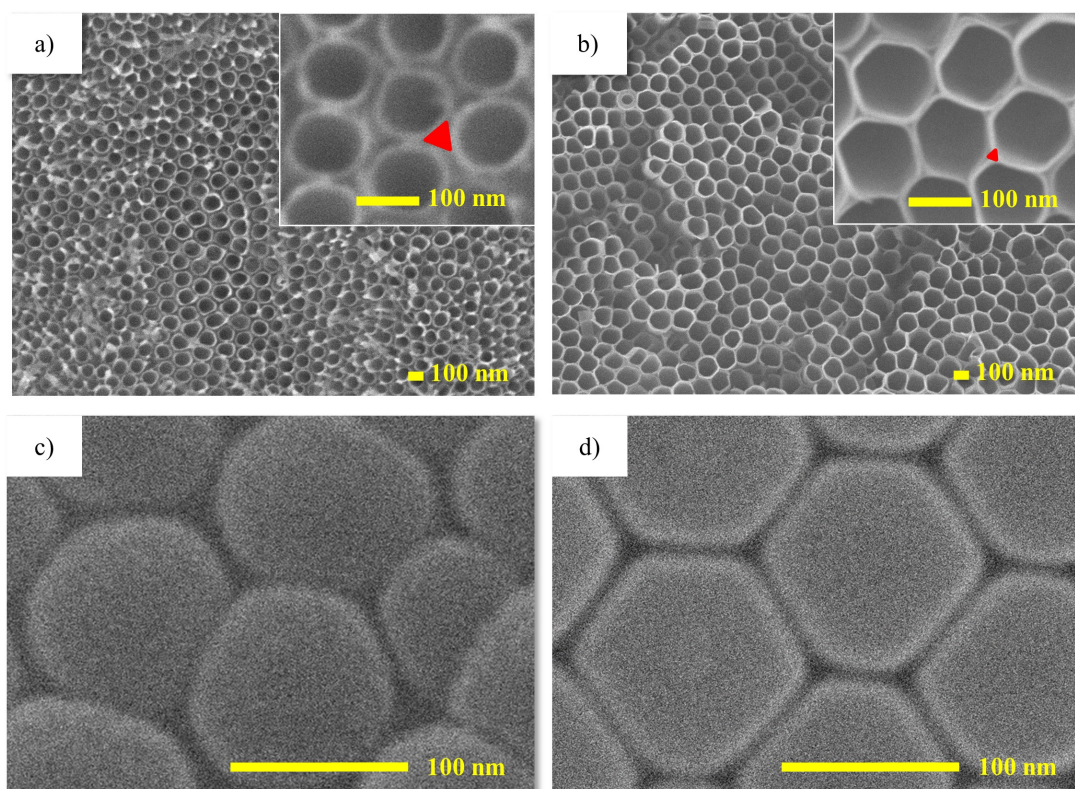
Stabilność mechaniczną warstwy heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu określono za pomocą oceny zmian morfologii i parametrów elektrochemicznych warstwy hTNTs po wkręceniu w żuchwę świńską. Warstwę hTNTs wytworzono na powierzchni komercyjnego implantu stomatologicznego z tytanu o długości 20 mm i okrągłym przekroju z gwintem, a następnie implant wyżarzono i wkręcono w żuchwę zwierzęcą. Implant po wykręceniu z kości oczyszczono acetonem i wodą destylowaną przy udziale ultradźwięków przez 30 s, a następnie wykonano obrazy SEM jego powierzchni oraz pomiary potencjału stacjonarnego i elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej w roztworze Ringera. Badania SEM, OCP i EIS wykonano dla fabrycznie nowego implantu, implantu z hTNTs przed i po wyżarzaniu oraz implantu z hTNTs po wykręceniu w kość. Analizy przeprowadzono

dla pięciu komercyjnych implantów stomatologicznych. Procedurę implantacji materiału w kość powierzono doświadczonemu specjalście z zakresu implantologii – chirurgowi szczękowemu - w celu zachowania standardowych warunków procedury implantacji.

4. Wyniki badań

4.1 Opracowanie metody wytwarzania heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu

Celem pierwszego etapu badań było opracowanie metody wytwarzania heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu, określenie mechanizmu ich formowania oraz wpływu parametrów formowania na właściwości morfologiczne, fizyczne, elektrochemiczne i mechaniczne. Heksagonalną strukturę hTNTs potwierdzono obrazami skaningowej mikroskopii elektronowej (Rys. 4.1) i dodatkowo przedstawiono porównanie zdjęć SEM heksagonalnych i okrągłych nanorurek ditlenku tytanu (TNTs) przy zachowaniu jednakowych parametrów geometrycznych. TNTs (Rys. 4.1a) wytworzono zgodnie z metodyką opisaną przez Nycz i in. [199] oraz Arkusz i wsp. [26], wykorzystano w tym celu technikę anodowania prowadzonego w standardowym układzie dwuelektrodowym w roztworze 85% glikolu etylenowego z dodatkiem 0,65% wag. NH_4F stosując napięcie 40 V przez 1100 s. Heksagonalne TNTs (hTNTs) (Rys. 4.1b) formowano zgodnie z przyjętymi parametrami anodowania sonoelektrochemicznego (podrozdział 3.2.1), tj. w 95% glikolu etylenowym z dodatkiem 0,3% wag. NH_4F i 0,1% wag. $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{EDTA}]$ dla napięcia 50 V przez 60 min [114]. Obrazy SEM (widok z góry) TNTs przedstawione na Rys. 4.1a wskazują na okrągłe zewnętrzne i wewnętrzne ściany nanorurek, podczas gdy na Rys. 4.1b nanorurki mają heksagonalny kształt ścian, zarówno ściany zewnętrznej, jak i wewnętrznej. Również obrazy SEM (widok z dołu) potwierdzają różnice w kształcie nanorurek, TNTs (Rys. 4.1c) od spodu mają kształt okrągły, natomiast hTNTs (Rys. 4.1d) sześciokątny. Kolejną różnicę stanowią puste przestrzenie między ścianami nanorurek, oznaczone na Rys. 4.1a i b trójkątami, które są wyraźnie mniejsze dla hTNTs w porównaniu do TNTs. Rys. 4.1 oraz wyszczególnione różnice zaobserwowane dla hTNTs w porównaniu do TNTs potwierdziły skuteczność opracowanej metody, która pozwala na wytworzenie heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu.

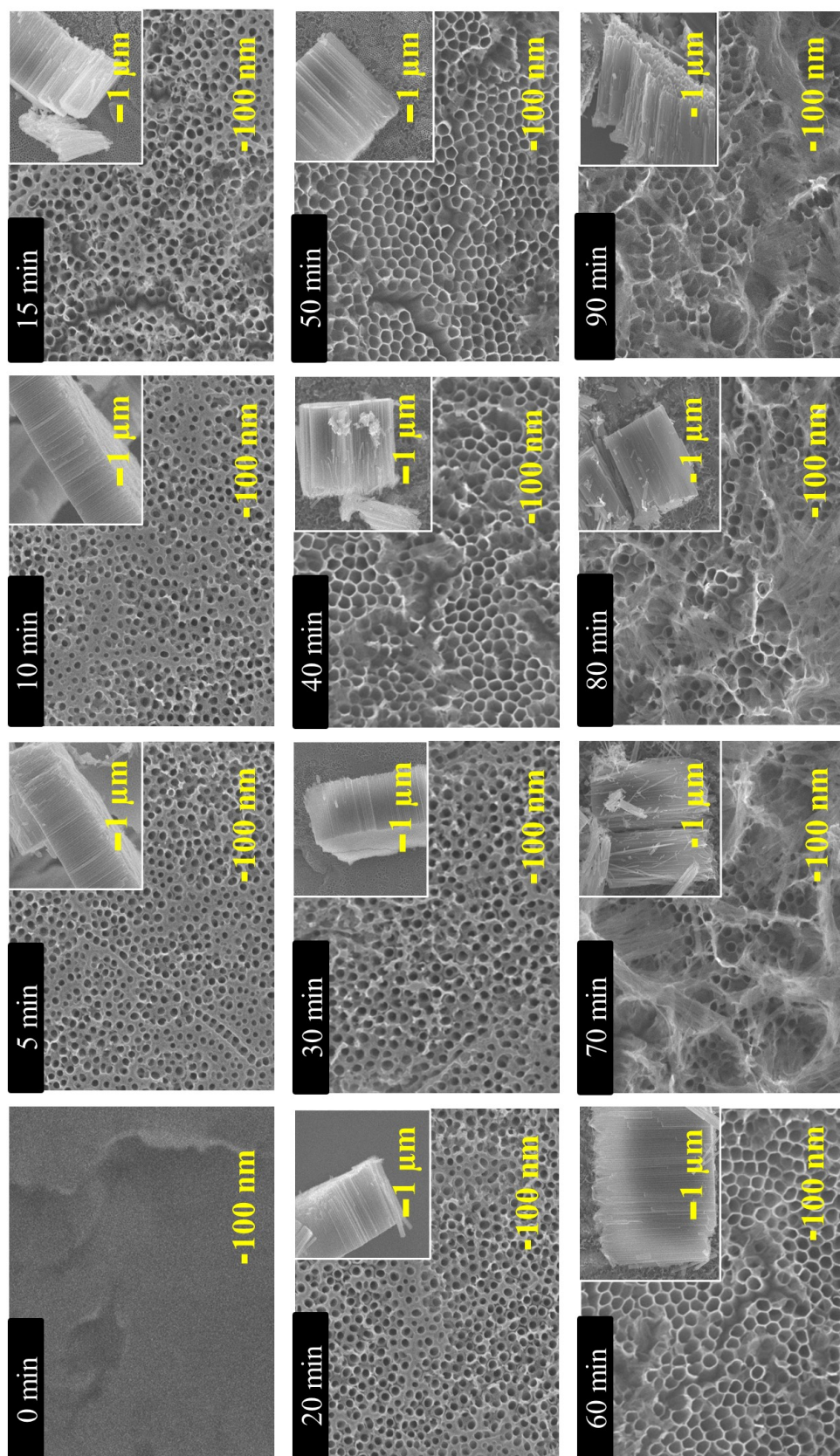


Rys. 4.1: Obrazy SEM przedstawiające widok z góry okrągłych a) i heksagonalnych b) nanorurek ditlenku tytanu z pustymi przestrzeniami między nanorurkami oznaczonymi czerwonymi trójkątami oraz widok z dołu okrągłych c) i heksagonalnych d) nanorurek ditlenku tytanu.

4.1.1 Mechanizm formowania hTNTs metodą anodowania sonoelektrochemicznego

Analizę mechanizmu formowania hTNTs w procesie anodowania sonoelektrochemicznego przeprowadzono w oparciu o analizę kinetyki procesów elektrodowych oraz zmiany morfologiczne próbek. W tym celu przeprowadzono anodowanie tytanu w 95% glikolu etylenowym z 0,3% wag. NH_4F i 0,1% wag. $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{EDTA}]$ przy napięciu 50 V i udziale ultradźwięków. Zmiany morfologii nanostruktur TiO_2 w czasie 90 min podczas anodowania przedstawiono na Rys. 4.2.

Na podstawie obrazów SEM (Rys. 4.2) stwierdzono, że w pierwszych 5 minutach anodowania powstaje warstwa porowata TiO_2 o średnicy porów 63 ± 15 nm. Po 10 minutach anodowania utworzona warstwa tlenku przyjmuje formę okrągłych nanorurek o średnicy 74 ± 13 nm, których średnica zwiększa się do 30 min trwania procesu, kiedy średnica TNTs wynosi 95 ± 12 nm. Proces anodowania prowadzony powyżej 40 minut skutkuje wytworzeniem heksagonalnych TNT przy czym ich średnica nie ulegała zmianom przy zmianie czasu anodowania w zakresie 40÷90 min i przyjmuje wartość 116 ± 14 nm.

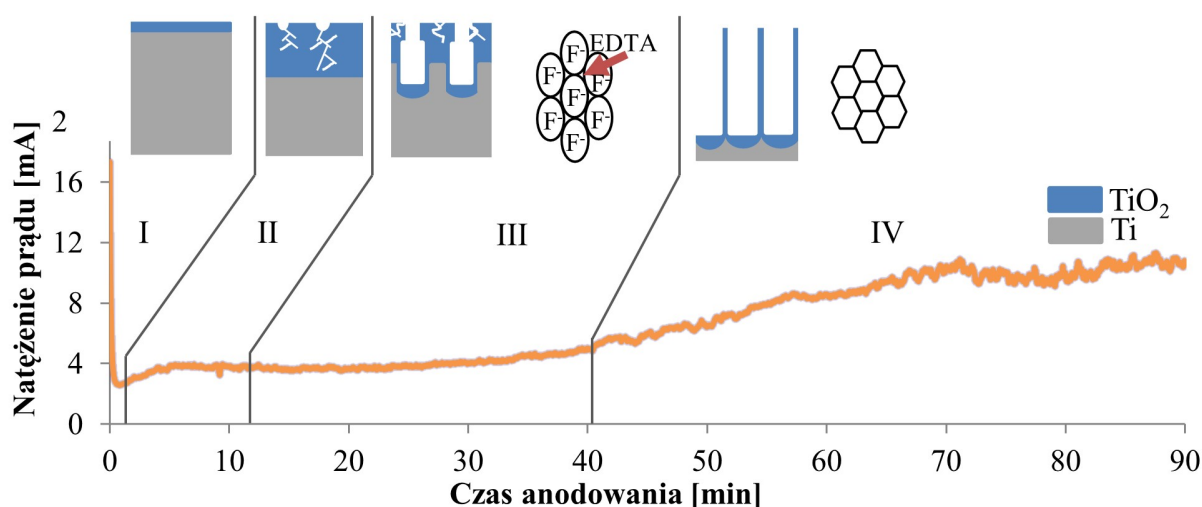


Rys. 4.2: Obrazy SEM powierzchni tytanu po anodowaniu sonoelektrochemicznym w czasie 0÷90 minut.

Podsumowując, zwiększenie czasu anodowania skutkuje formowaniem warstwy porowatej ditlenku tytanu, która po 10 min anodowania przekształca się w okrągłe nanorurki ditlenku tytanu, a po 40 min w heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu, których średnica nie ulegała zmianie w dalszym przebiegu procesu.

W ciągu pierwszych 10 minut anodowania, wysokość warstwy anodowej wynosiła 3243 ± 221 nm (Rys. 4.2). Wysokość ta wzrosła po 30 minutach anodowania do 3670 ± 180 nm. W przypadku dłuższych czasów anodowania, od 40 do 90 minut, po uformowaniu heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu, wysokość hTNTs wzrasta z 7470 ± 320 nm po 40 minutach do 20930 ± 2370 nm po 90 minutach. W miarę wydłużania czasu anodowania, wysokość warstwy ditlenku tytanu na powierzchni tytanu wzrasta. Anodowanie prowadzone dłużej niż 70 min skutkuje wytworzeniem na powierzchni hTNTs struktur igłopodobnych zwanych „nanograss”, powstające w wyniku rozpuszczania chemicznego wierzchołków nanorurek i załamania się ich ścianek.

W wyniku zachodzących reakcji chemicznych, tj. tworzenia i rozpuszczania warstwy TiO_2 , następują zmiany w warunkach prądowych. Na Rys. 4.3 przedstawiono zmiany wartości natężenia prądu podczas 90-minutowego anodowania oraz etapy procesu formowania hTNTs.

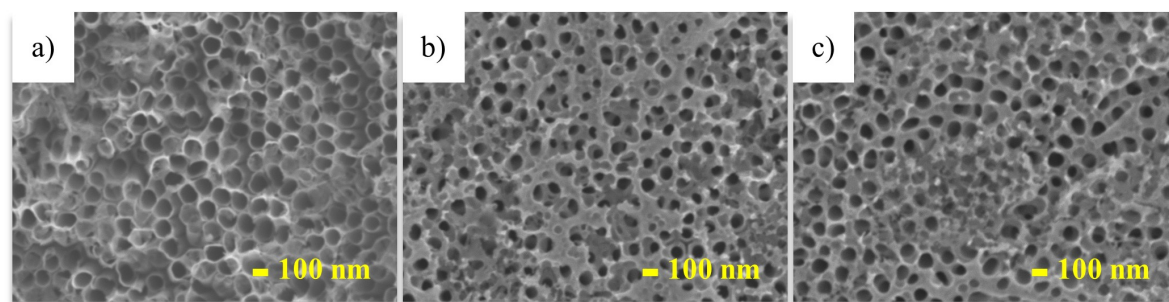


Rys. 4.3: Wykres zmian natężenia prądu w czasie i schemat zmian zachodzących na powierzchni tytanu w etapach anodowania I-IV.

W procesie tworzenia hTNTs wyróżniono cztery etapy I-IV. W etapie I gęsta warstwa TiO_2 tworząca się na powierzchni Ti utworzyła barierę, co doprowadziło do szybkiego spadku prądu związanego ze wzrostem grubości warstwy tlenku [238]. W etapie II jony F^- i $[\text{H}_2\text{EDTA}]^{2-}$ aktywowały warstwę barierową tlenku, powodując rozpuszczenie TiO_2 i w konsekwencji prowadząc do powstania losowo rozmieszczonych porów [10]. Jednocześnie w etapie II natężenie prądu wzrasta ze względu na zmniejszenie grubości

warstwy barierowej TiO_2 na dnie porów. Wzrost natężenia prądu powoduje pogłębienie, rozgałęzienie i nakładanie się porów. Odpowiednio dobrane warunki procesu umożliwiają równomierne rozłożenie prądu między porami, co prowadzi do samoorganizacji warstwy porowatej. Następnie warstwa TiO_2 zaczyna przyjmować kształt nanorurek, a natężenie prądu zmniejsza się i stabilizuje. To początek etapu III procesu, podczas którego metaliczny Ti zostaje uwięziony w szczelinach między nanorurkami. Zjawisko to jest związane z szybkim rozpuszczaniem TiO_2 przez jony F^- i $[\text{H}_2\text{EDTA}]^{2-}$, które zostały przyspieszone przez ultradźwięki i ograniczony dostęp tlenu do Ti. EDTA zwiększa szybkość rozpuszczania substancji chemicznych, co powoduje wydłużanie się nanorurek. W miarę wydłużania się warstwy nanorurek rozszerzają się one, a grubość ich ścianek zmniejsza się, co powoduje wzrost natężenia prądu w uwięzionym metalicznym Ti. Podczas etapu IV metaliczny Ti ulega szybkiemu utlenianiu, a powstały TiO_2 rozpuszcza się w przyspieszonym tempie, co powoduje fuzję sąsiadujących ścianek nanorurek i powstawanie matrycy składającej się z heksagonalnych nanorurek. Następnie hTNTs stopniowo wydłużają się, podczas gdy natężenie prądu ulega stabilizacji.

Dla opracowanej metody syntezy heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu przeprowadzono testy sprawdzające przyjęte założenia odnośnie roli EDTA i ultradźwięków w procesie formowania hTNTs. W tym celu przeprowadzono anodowanie tytanu w 95% glikolu etylenowym z 0,3% wag. NH_4F i 0,1% wag. $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{EDTA}]$ przy napięciu 50 V i udziale ultradźwięków, następnie wykonano anodowania 1) bez $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{EDTA}]$, 2) bez udziału ultradźwięków i 3) bez $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{EDTA}]$ i ultradźwięków przy zachowaniu pozostałych parametrów stałych, a zdjęcia SEM przedstawiono na Rys. 4.4.



Rys. 4.4: Obrazy SEM powierzchni tytanu po anodowaniu bez udziału EDTA a), bez udziału ultradźwięków b) i bez udziału EDTA i ultradźwięków c).

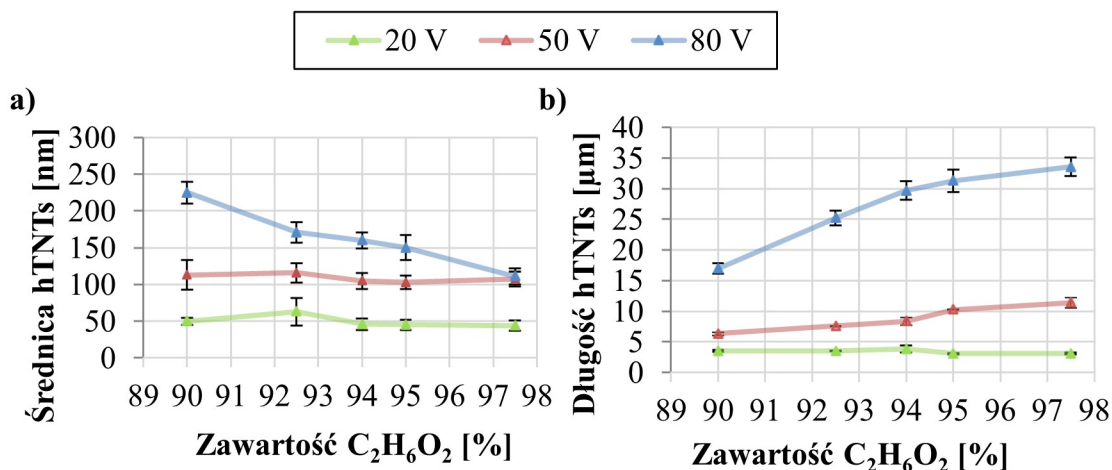
Obrazy SEM powierzchni po anodowaniu przedstawione na Rys. 4.4 potwierdziły, że oba czynniki (EDTA i ultradźwięki) są nieodzownym elementem procesu anodowania prowadzącym do wytworzenia hTNTs. Pominięcie EDTA lub ultradźwięków albo obu tych czynników w procesie anodowania powoduje, że heksagonalne TNTs nie są formowane,

powstała warstwa tlenkowa posiada liczne nieuporządkowane pory w przypadku anodowania bez ultradźwięków i zarówno bez EDTA jak i ultradźwięków (Rys. 4.4b i Rys. 4.4c) lub strukturę okrągłych TNTs (Rys. 4.4a) przy anodowaniu bez EDTA.

Omówione wyniki dotyczące parametrów i przebiegu procesu formowania heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu potwierdzają **hipotezę 1**, czyli możliwość wytworzenia heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu w procesie roztwarzania ditlenku tytanu poprzez samoorganizację jonów fluorkowych i roztwarzania przestrzeni pomiędzy nanorurkami ditlenku tytanu przy użyciu EDTA.

4.1.2 Wpływ stężenia glikolu etylenowego na morfologię hTNTs

Wpływ stężenia glikolu etylenowego na morfologię heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu badano w zakresie zawartości 90÷97,5% glikolu etylenowego w elektrolicie. Zakres stężeń dobrano w oparciu o dane literaturowe [248], według których zawartość wody w elektrolicie nie powinna przekraczać 10%, przy czym mniejsza zawartość wody pozwala uzyskać bardziej jednorodną strukturę TNTs. Pozostałe parametry anodowania wynosiły: czas anodowania (60 min), stężenie NH_4F (0,3% wag.) zgodnie z Tab. 3.1 podrozdziału 3.2.1. Wykres zmian wartości średnicy hTNTs w zależności od stężenia glikolu etylenowego dla różnych napięć anodowania przedstawiono na Rys. 4.5a, a zmiany długości hTNTs na Rys. 4.5b. Anodowanie prowadzono przy napięciach 20 V, 50 V i 80 V.



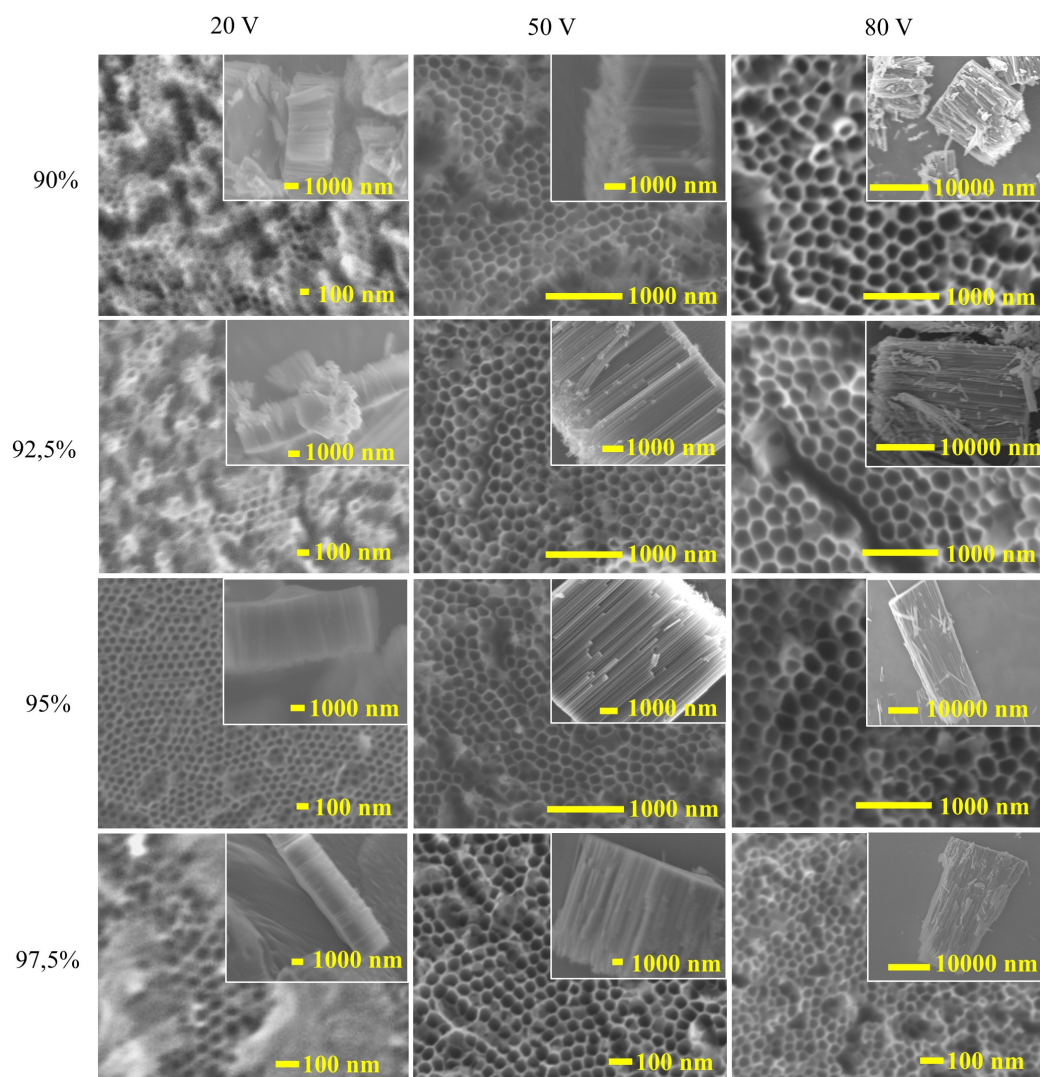
Rys. 4.5: Wykres zmian średnicy a) i długości b) hTNTs w zależności od stężenia glikolu etylenowego w elektrolicie.

Dla procesu prowadzonego przy napięciach 20 V i 50 V uzyskano hTNTs o średnicach odpowiednio 50 ± 9 nm i 109 ± 13 nm, jednocześnie nie zaobserwowano zależności pomiędzy stężeniem glikolu etylenowego a wartością średnicy hTNTs (Rys. 4.5). Dla 80 V średnica hTNTs zmniejszała się wraz ze wzrostem stężenia glikolu etylenowego

z 225 ± 15 nm dla 90% do 111 ± 11 nm dla 97,5%, co pozwala stwierdzić, że stężenie glikolu etylenowego wpływa na średnicę hTNTs.

W przypadku anodowania przy napięciu 20 V długość hTNTs pozostaje stała przy wzroście stężenia glikolu etylenowego z 90% do 92,5% i 94% i wynosi $3,503 \pm 0,139$ μm . Dalszy wzrost stężenia $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ do 95% i 97% powoduje nieznaczne obniżenie długości hTNTs do $3,087 \pm 0,150$ μm (Rys. 4.5b). Zwiększenie długości hTNTs wraz ze wzrostem stężenia glikolu etylenowego z 90% do 97,5% wystąpiło dla potencjałów anodowania 50 V (z $6,327 \pm 0,270$ μm do $11,383 \pm 0,799$ μm) i 80 V (z $16,933 \pm 0,839$ μm do $33,575 \pm 1,542$ μm).

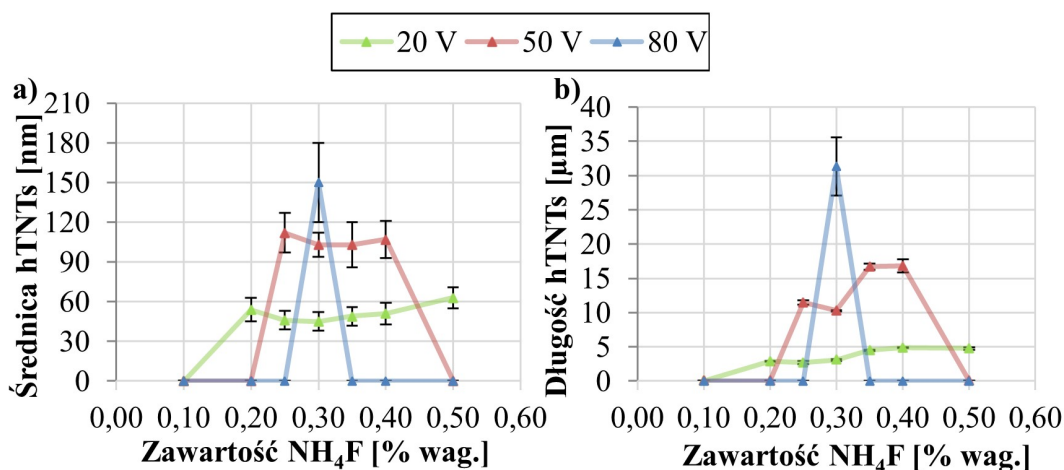
Na Rys. 4.6 przedstawiono obrazy SEM powierzchni tytanu i przekrój warstwy anodowej po anodowaniu w różnych stężeniach glikolu etylenowego i napięć 20 V, 50 V i 80 V. Obrazy te potwierdzają wytworzenie hTNTs dla stężeń glikolu etylenowego od 90% do 97,5% dla napięć 20, 50 i 80 V. Średnica i długość hTNTs wykazują dodatnią korelację z napięciem anodowania. Analiza wpływu stężenia glikolu etylenowego na morfologię hTNTs wykazała, że najbardziej jednorodna warstwa hTNTs otrzymywana jest dla stężenia $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ wynoszącego 95%. W związku z tym, zmiana kolejnych parametrów anodowania w dalszych badaniach prowadzona była dla tego stężenia glikolu etylenowego.



Rys. 4.6: Obrazy SEM warstw TiO_2 wytwarzanych przez anodowanie sonoelektrochemiczne przy napięciach 20 V, 50 V i 80 V i stężeniach glikolu etylenowego 90÷97,5% w elektrolicie.

4.1.3 Wpływ stężenia jonów fluorkowych na morfologię hTNTs

Wpływ stężenia jonów F^- pochodzących z fluorku amonu na średnicę i długość hTNTs przedstawiono w formie wykresów na Rys. 4.7 oraz obrazów mikroskopowych na Rys. 4.8. Stężenie NH_4F zmieniano w zakresie 0,10÷0,50% wag. dla napięć anodowania 20 V, 50 V i 80 V. Zakres stężeń fluorku amonu dobrano w oparciu o dane literaturowe dla TNTs [293, 305]. Pozostałe parametry anodowania pozostały stałe: czas anodowania (60 min), stężenie $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (95%) zgodnie z Tab. 3.1 przedstawiono w podrozdziale 3.2.1. W badaniach uzyskano hTNTs o średnicach: 51 ± 8 nm, 106 ± 14 nm i 150 ± 30 nm dla odpowiednio 20 V, 50 V i 80 V (Rys. 4.7). Zwiększenie napięcia anodowania powoduje więc wzrost średnicy hTNTs, ale parametr ten nie jest zależny od stężenia fluorku amonu w elektrolicie.

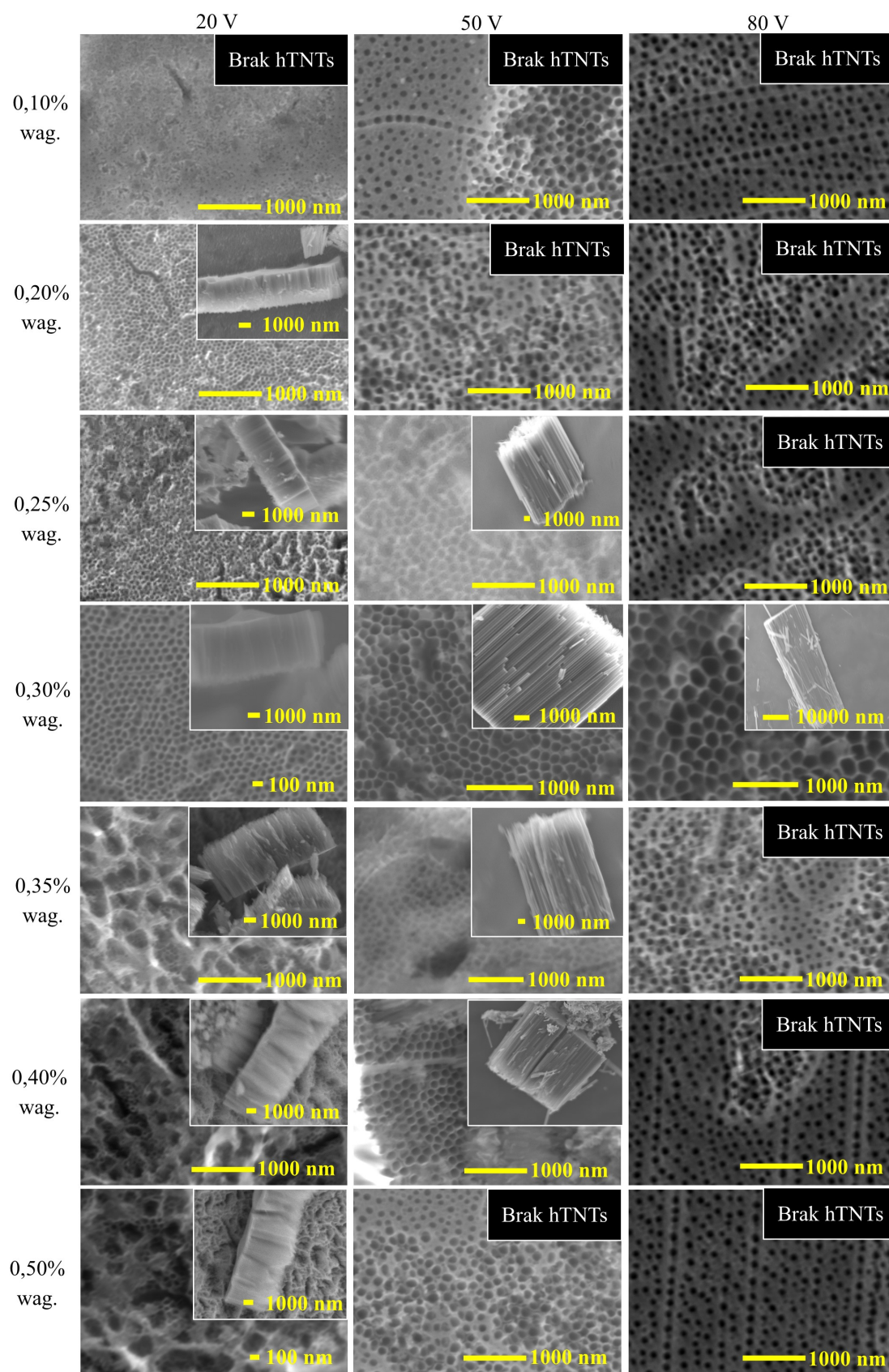


Rys. 4.7: Wykres zmian średnicy a) i długości b) hTNTs w zależności od stężenia fluorku amonu w elektrolicie.

Przy napięciach anodowania 20 V i 50 V zaobserwowano wzrost długości hTNTs wraz ze wzrostem zawartości NH₄F (Rys. 4.7). Długość hTNTs zmieniła się: z $2,858 \pm 0,046 \mu\text{m}$ do $4,750 \pm 0,161 \mu\text{m}$ dla stężeń NH₄F w zakresie od 0,20 do 0,50% wag. dla procesu anodowania prowadzonego dla napięcia 20 V i z $11,473 \pm 0,301 \mu\text{m}$ do $16,800 \pm 0,954 \mu\text{m}$ dla stężeń NH₄F w zakresie od 0,25 do 0,40% wag. dla procesu anodowania prowadzonego dla napięcia 50 V. Dla napięcia 80 V hTNTs wytworzono tylko dla 0,30% wag. NH₄F i miały one długość $31,3 \pm 4,25 \mu\text{m}$.

Rysunek 4.8 przedstawia obrazy mikroskopowe hTNTs wytworzonych dla różnych stężeń NH₄F (0,10÷0,50% wag.) dla napięć anodowania 20 V, 50 V i 80 V. Heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu zostały pomyślnie utworzone przy stężeniu NH₄F w zakresie 0,20÷0,50% wag. przy 20 V, 0,25÷0,40% wag. przy 50 V i tylko przy 0,30% wag. przy 80 V (Rys. 4.8). Zwiększenie napięcia anodowania powoduje więc zmniejszenie możliwości modyfikacji zawartości jonów fluorku w elektrolicie, zakładając, że celem anodowania jest wytworzenie heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu.

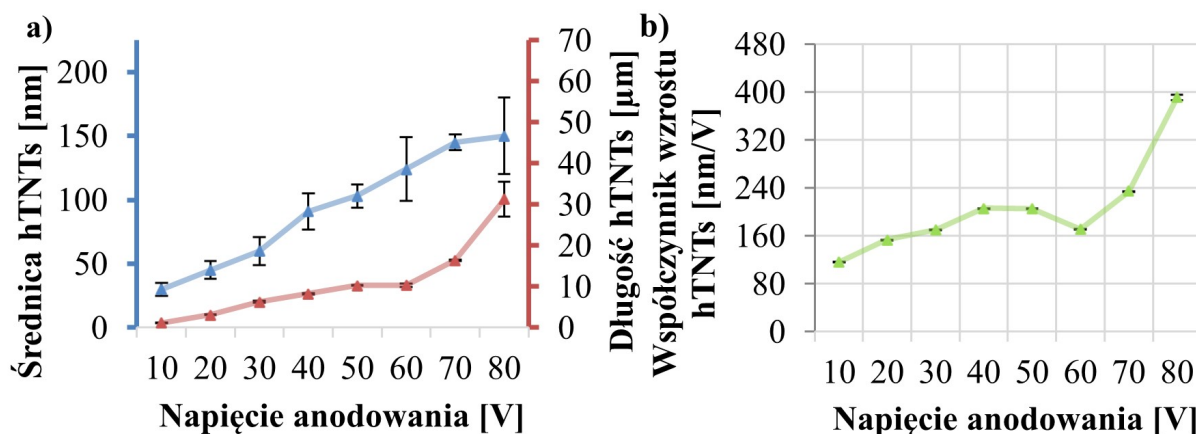
Na podstawie wpływu stężenia fluorku amonu na morfologię hTNTs stwierdzono, że stężenie 0,3% wag. jest najkorzystniejsze dla jednorodności heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu i możliwości modyfikacji napięcia anodowania. Stężenie to wybrano więc do dalszych badań.



Rys. 4.8: Obrazy SEM warstw TiO_2 wytwarzanych przez anodowanie sonoelektrochemiczne przy napięciach 20, 50 i 80 V i stężeniach fluorku amonu 0,20÷0,50% wag. w elektrolicie.

4.1.4 Wpływ napięcia i czasu anodowania na morfologię hTNTs

Napięcie anodowania zmieniano w zakresie 10÷80 V proces prowadzono w roztworze zawierającym 95% glikolu etylenowego (na podstawie badań przedstawionych w podrozdziale 4.1.2) z dodatkiem 0,3% wag. fluorku amonu (na podstawie badań przedstawionych w podrozdziale 4.1.3) w czasie 60 min zgodnie z eksperymentem III przedstawionym w Tab. 3.1 w podrozdziale 3.2.1. Wpływ napięcia anodowania na średnicę i długość hTNTs przedstawiono na Rys. 4.9, i Rys. 4.10.



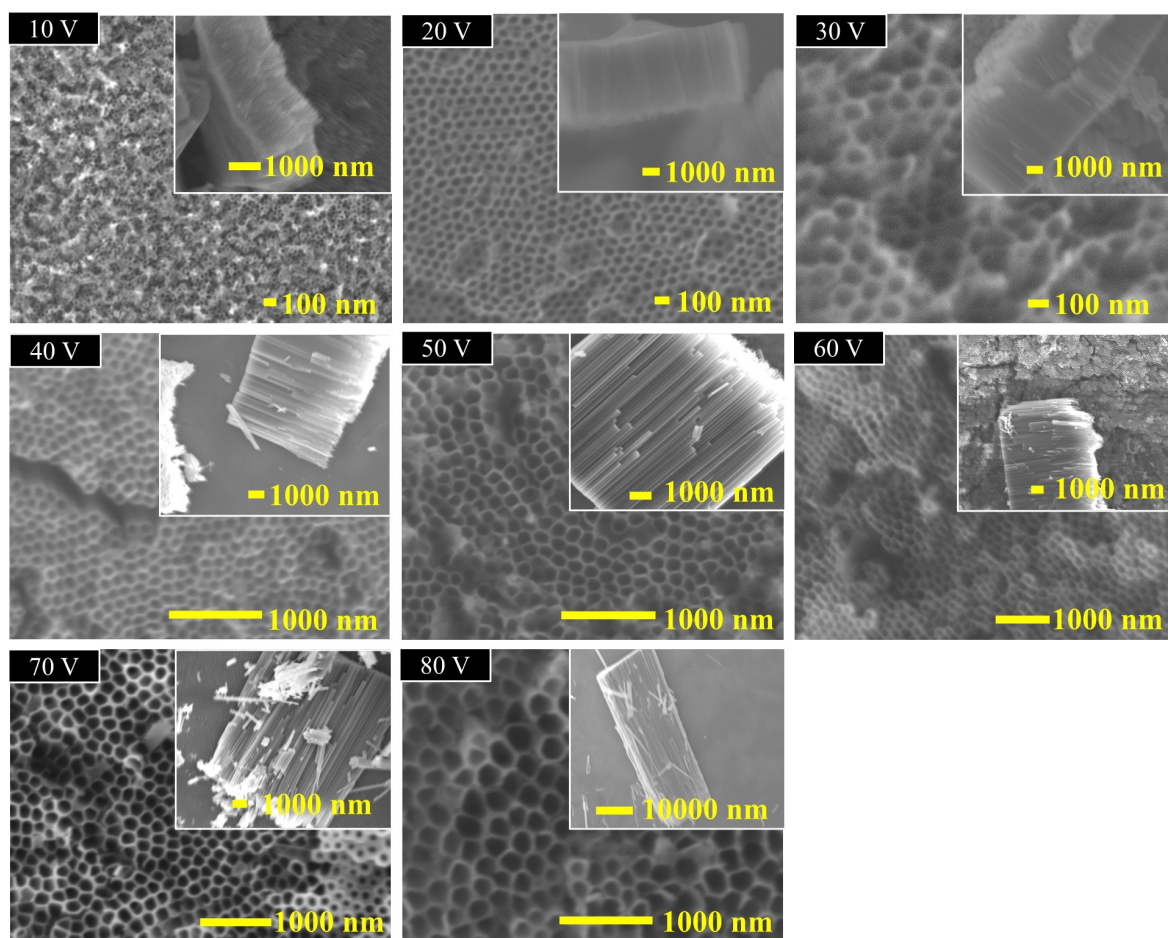
Rys. 4.9: Wykres zmian średnicy i długości a) oraz współczynnika wzrostu b) hTNTs w zależności od napięcia anodowania.

Zarówno średnica, jak i długość hTNTs wykazywały dodatnią korelację z napięciem anodowania (Rys. 4.9a). Najwyższą wartość średnicy i wysokości hTNTs otrzymano dla najwyższego zastosowanego napięcia (80 V).

Na Rys. 4.9b przedstawiono współczynnik wzrostu długości hTNTs w zależności od napięcia anodowania. Współczynnik wzrostu hTNTs nie różni się znacząco dla potencjałów anodowania 10-60 V, jest natomiast wyższy już przy 70 V i najwyższy przy 80 V. Wyższe współczynniki wzrostu heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu przy 70 V i 80 V mogą być związane z osiągnięciem krytycznego napięcia przebicia (ang. *critical breakdown voltage*) dla tych parametrów. Krytyczne napięcie przebicia w przypadku nanorurek ditlenku tytanu jest napięciem, dla którego, pomimo zachowania stałych parametrów anodowania, długość nanorurek gwałtownie wzrasta w porównaniu do pozostałych napięć [293]. Objawia się to znacznym wzrostem współczynnika wzrostu heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu dla krytycznego napięcia przebicia w porównaniu do pozostałych napięć, a także odstępstwem od liniowego wzrostu długości hTNTs wraz ze wzrostem napięcia anodowania dla napięcia 80 V. Dla napięć anodowania przekraczających 50 V Yang i in. [293] zaobserwowali wystąpienie krytycznego napięcia przebicia dla TNTs, powyżej którego długość nanorurek ulega gwałtownemu wzrostowi i odbiega od zależności liniowej

wzrostu długości TNTs wraz z napięciem anodowania. Badania te wskazują także na zależność wartości krytycznego napięcia przebicia od stężenia fluorku amonu w elektrolicie. Do badań Yang i inni zastosowali 0,3% wag. NH_4F i potwierdzili, że napięcia 70 V i 80 V dla tego stężenia fluorku amonu stanowią krytyczne napięcia przebicia. Takie same wyniki otrzymano w niniejszym badaniu dla 70 V i 80 V na co wskazuje wysoki współczynnik wzrostu hTNTs dla tych napięć w porównaniu do pozostałych napięć anodowania.

Na Rys. 4.10 przedstawiono obrazy mikroskopowe powierzchni i przekroju hTNTs dla różnych napięć anodowania. Dla wszystkich zastosowanych napięć anodowania od 10 V do 80 V potwierdzono wytworzenie hTNTs w procesie anodowania sonoelektrochemicznego.



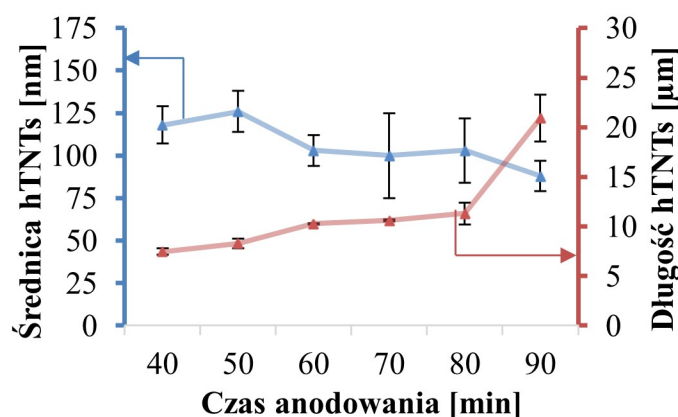
Rys. 4.10: Obrazy SEM hTNTs wytwarzanych przez anodowanie sonoelektrochemiczne przy napięciach 10÷80 V.

W Tab. 4.1 przedstawiono wyniki parametrów hTNTs takich jak: średnica zewnętrzna (ϕ_{zewn}), długość (H), grubość ściany (t), porowatość (P), powierzchnia całkowita (A_i), gęstość porów (i_n) i powierzchnia właściwa (A_s) dla napięć anodowania 10-80 V. Wartości te wyznaczono na podstawie obrazów SEM (Rys. 4.10) zgodnie z równaniami: 3.3, 3.5-3.8, opisanymi w podrozdziale 3.2.1. Wraz ze wzrostem napięcia anodowania zaobserwowano dodatnią korelację średnicy zewnętrznej, długości, grubości ściany, porowatości, powierzchni całkowitej i powierzchni właściwej. Korelacja ujemna z napięciem anodowania wystąpiła natomiast dla gęstości porów heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu.

Tab. 4.1: Wpływ napięcia anodowania (E) na średnicę zewnętrzną (ϕ_{zewn}), długość (H), grubość ściany (t), porowatość (P), powierzchnię całkowitą (A_i), gęstość porów (i_n) i powierzchnię właściwą (A_s) hTNTs.

E [V]	ϕ_{zewn} [nm]	H [μ m]	t [nm]	P [%]	$A_i \cdot 10^{-8}$ [cm ²]	$i_n \cdot 10^9$ [por/cm ²]	$A_s \cdot 10^2$ [cm ² /cm ²]
10	52 ± 4	1,16 ± 0,04	9 ± 2	41 ± 6	0,35 ± 0,02	10,80 ± 1,47	0,37 ± 0,03
20	76 ± 4	3,07 ± 0,12	15 ± 2	36 ± 5	1,31 ± 0,06	5,00 ± 0,55	0,65 ± 0,05
30	103 ± 5	6,24 ± 0,24	19 ± 2	41 ± 4	3,66 ± 0,15	2,72 ± 0,26	0,99 ± 0,06
40	131 ± 9	8,24 ± 0,20	18 ± 3	53 ± 5	6,45 ± 0,44	1,71 ± 0,22	1,10 ± 0,07
50	144 ± 7	10,27 ± 0,06	20 ± 3	52 ± 4	8,84 ± 0,41	1,40 ± 0,14	1,23 ± 0,07
60	175 ± 14	10,29 ± 0,37	25 ± 4	52 ± 5	10,60 ± 0,79	0,98 ± 0,17	1,03 ± 0,10
70	184 ± 12	16,40 ± 0,20	20 ± 3	62 ± 4	18,80 ± 1,11	0,86 ± 0,11	1,60 ± 0,11
80	251 ± 33	31,30 ± 4,25	45 ± 4	65 ± 6	49,30 ± 7,11	0,48 ± 0,14	2,29 ± 0,31

Wpływ czasu anodowania na średnicę i długość hTNTs analizowano dla czasu 40÷90 min ze względu na wyniki uzyskane przy analizie mechanizmu formowania heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu (Rys. 4.2). Zgodnie z tymi wynikami do wytworzenia hTNTs niezbędne jest anodowanie w czasie 40 min i dłuższym. Pozostałe parametry anodowania dobrano zgodnie z Tab. 3.1 podrozdziału 3.2.1 tj.: potencjał anodowania 50 V, stężenie C₂H₆O₂ 95%, stężenie NH₄F 0,3% wag. Zmiany średnicy i długości hTNTs przy zmianie czasu anodowania przedstawiono na Rys. 4.11.



Rys. 4.11: Wykres zmian średnicy i długości hTNTs w zależności od czasu anodowania.

Nie wykazały one zmian średnicy hTNTs wraz ze wzrostem czasu anodowania. Zaobserwowano natomiast dodatnią korelację dla długości hTNTs i czasu anodowania. W przypadku dłuższego czasu anodowania 70÷90 min na powierzchni hTNTs obserwowano tzw. nanotrawę (z ang. *nanograss*). Przy 90 minutach anodowania obserwowano także występowanie lokalnych zniszczeń w postaci pęknięć warstwy hTNTs. Tabela 4.2 przedstawia wpływ czasu anodowania na średnicę zewnętrzną, długość, grubość ścianki, porowatość, powierzchnię całkowitą, gęstość porów i powierzchnię właściwą hTNTs. Nie zaobserwowano istotnych zmian grubości ścianki i porowatości wraz ze wzrostem czasu anodowania. Powierzchnia całkowita i właściwa hTNTs wykazywały dodatnią korelację z czasem anodowania. Gęstość porów hTNTs wzrastała z wydłużaniem czasu anodowania za wyjątkiem czasów 50 i 80 min gdzie zaobserwowano nieznaczne obniżenie i_n co ma związek ze wzrostem wartości średnicy wewnętrznej hTNTs dla czasów 50 i 80 minut.

Tab. 4.2: Wpływ czasu anodowania na średnicę zewnętrzną (ϕ_1), grubość ścianki (t), porowatość (P), powierzchnię całkowitą (A_i), gęstość porów (i_n) i powierzchnię właściwą (A_s) hTNTs.

Czas [min]	ϕ_1 [nm]	H [μm]	t [nm]	P [%]	$A_i \cdot 10^{-8}$ [cm ²]	$i_n \cdot 10^9$ [por/cm ²]	$A_s \cdot 10^2$ [cm ² /cm ²]
40	153 ± 8	7,47 ± 0,32	18 ± 2	59 ± 4	7,03 ± 0,39	1,24 ± 0,13	0,87 ± 0,05
50	167 ± 12	8,30 ± 0,49	18 ± 4	62 ± 7	8,61 ± 0,66	1,05 ± 0,16	0,89 ± 0,06
60	144 ± 7	10,27 ± 0,06	20 ± 3	52 ± 4	8,84 ± 0,41	1,40 ± 0,14	1,23 ± 0,07
70	137 ± 8	10,60 ± 0,10	16 ± 2	59 ± 5	8,89 ± 0,60	1,56 ± 0,19	1,37 ± 0,08
80	170 ± 14	11,30 ± 1,10	18 ± 3	62 ± 6	11,90 ± 1,06	1,02 ± 0,17	1,20 ± 0,10
90	134 ± 11	20,93 ± 2,37	16 ± 3	59 ± 6	17,20 ± 1,55	1,63 ± 0,26	2,77 ± 0,21

Podsumowanie - wybór parametrów anodowania

W podrozdziale 3.2.1 określono kluczowe parametry anodowania umożliwiające kontrolę morfologii heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu, do których należą: stężenie glikolu etylenowego, stężenie fluorku amonu, czas i napięcie anodowania. Na podstawie wpływu tych zmiennych na wymiary geometryczne hTNTs do dalszych badań wybrano warunki procesu umożliwiające otrzymanie czterech różnych średnic hTNTs o zbliżonej długości struktur. Zakres wielkości średnic dobrano tak, aby ocenić ich wpływ na właściwości hTNTs w możliwie dużym zakresie skali nanometrycznej 25÷100 nm. Parametry te zestawiono w Tab. 4.3, dla najmniejszej średnicy hTNTs tj. 25 ± 4 nm otrzymana długość warstwy anodowej jest niższa niż dla pozostałych średnic z uwagi na ograniczenia wzrostu warstwy tlenkowej dla parametrów umożliwiających otrzymanie tej wielkości średnicy hTNTs. Wraz ze wzrostem średnicy hTNTs zaobserwowano wzrost porowatości hTNTs. Natomiast najniższą powierzchnię właściwą posiadają hTNTs o najmniejszej średnicy i długości, podczas gdy dla pozostałych średnic powierzchnia właściwa hTNTs maleje

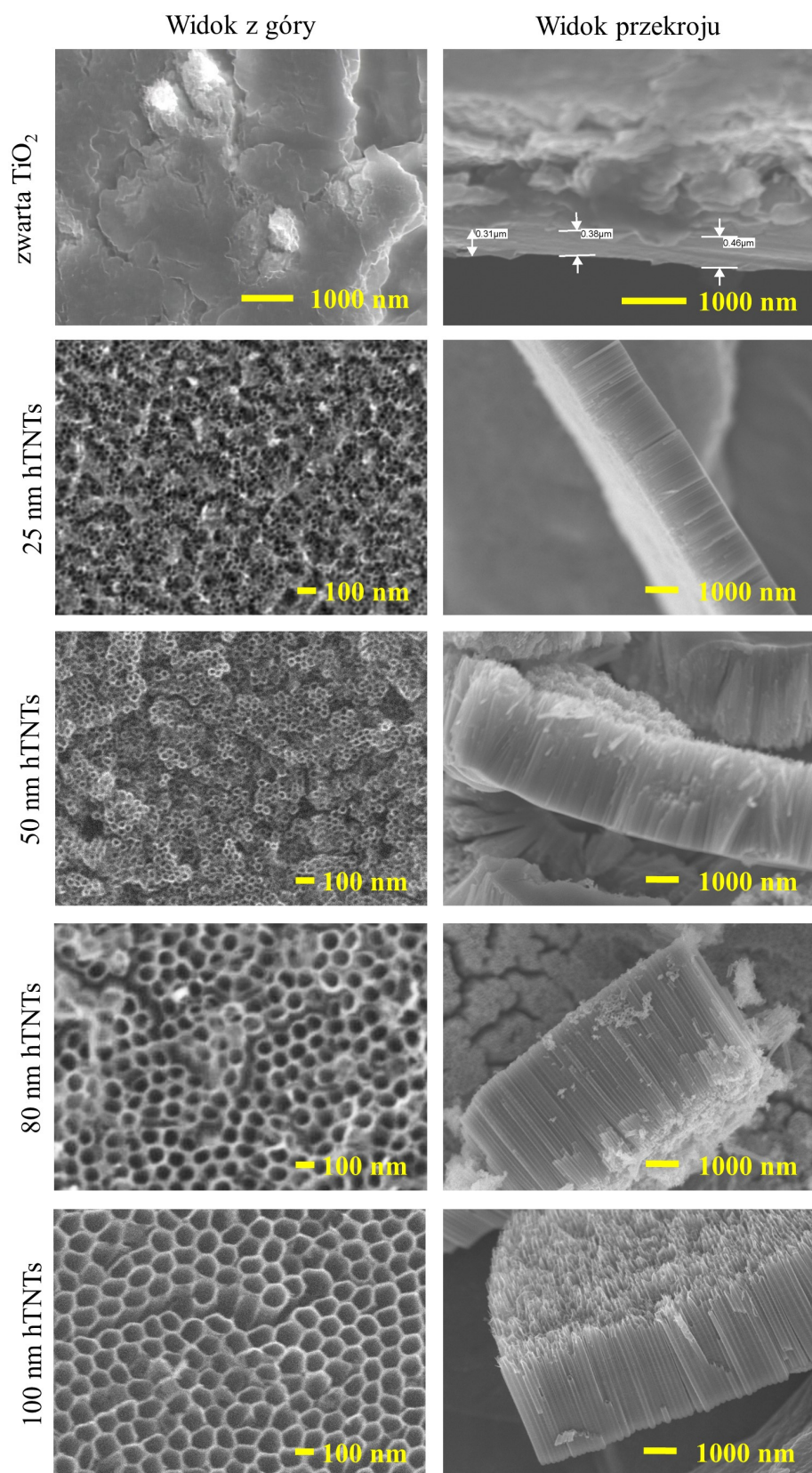
wraz ze wzrostem średnicy. Jako materiał odniesienia dla dalszych badań nad hTNTs zastosowano zwartą warstwę TiO_2 na podłożu tytanowym, która została wytworzona według tej samej procedury anodowania sonoelektrochemicznego jak hTNTs (podrozdział 3.2.1) w glikolu etylenowym o stężeniu 95% bez dodatku jonów fluoru do elektrolitu (Tab. 4.3).

Tab. 4.3: Parametry anodowania i morfologiczne zwartej warstwy TiO_2 i hTNTs o różnych średnicach.

Warstwa TiO_2	Parametry anodowania			
	Czas [min]	Napięcie [V]	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ [%]	NH_4F [% wag.]
zwarta TiO_2	60	80	95	-
25 nm hTNTs	60	10	97,5	0,3
50 nm hTNTs	60	20	94	0,3
80 nm hTNTs	40	35	90	0,3
100 nm hTNTs	40	50	90	0,3
Warstwa TiO_2	Parametry morfologiczne			
	Średnica [nm]	Długość [nm]	Porowatość [%]	Powierzchnia właściwa [cm^2/cm^2]
zwarta TiO_2	-	370 ± 58	-	-
25 nm hTNTs	25 ± 4	1802 ± 99	20 ± 2	$27,7 \pm 0,2$
50 nm hTNTs	50 ± 7	3476 ± 181	31 ± 3	$46,2 \pm 0,3$
80 nm hTNTs	80 ± 9	3237 ± 57	44 ± 3	$36,6 \pm 0,2$
100 nm hTNTs	100 ± 12	3838 ± 169	51 ± 2	$30,2 \pm 0,1$

4.2 Wpływ wymiarów geometrycznych na właściwości heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu

Obrazy powierzchni i przekroju warstwy zwartej ditlenku tytanu oraz hTNTs o średnicach 25÷100 nm przedstawiono na Rys. 4.12. Wytworzona warstwa zwarta TiO_2 posiada nieregularną grubość o średniej wartości 370 ± 58 nm (Tab. 4.3). W wyniku procesu anodowania wytworzono heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu zorientowane pionowo względem tytanowego podłoża i otwarte od góry. Pokrywają one całą powierzchnię podłoża tytanowego. Wytworzono hTNTs o średnicach od 25 ± 4 nm do 100 ± 12 nm (Tab. 4.3). Długość hTNTs przy napięciu anodowania 10 V wynosi 1802 ± 99 nm, dla napięć 20÷50 V długość hTNTs jest zbliżona i zawiera się w granicach 3237÷3838 nm. W dalszej części pracy zastosowano oznaczenie badanych próbek jako X nm hTNTs, gdzie X oznacza średnicę zewnętrzną okręgu opisanego na sześciokącie zewnętrznym nanorurki.



Rys. 4.12: Obrazy SEM zwartej warstwy TiO_2 i hTNTs o różnych średnicach - widok z góry i przekrój.

Dla hTNTs o różnych średnicach oraz warstwy zwartej TiO_2 przeprowadzono analizę pierwiastkowego składu chemicznego za pomocą spektroskopii rentgenowskiej (EDS), której wyniki przedstawiono w Tab. 4.4. Dla wszystkich próbek potwierdzono obecność tytanu i tlenu. Dodatkowo hTNTs zawierają fluor stanowiący pozostałość po procesie anodowania prowadzonym z dodatkiem NH_4F . Zawartość fluoru wzrastała wraz ze wzrostem średnicy heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu z 25 do 100 nm.

Tab. 4.4: Skład pierwiastkowy zwartej warstwy TiO_2 i hTNTs o różnych średnicach.

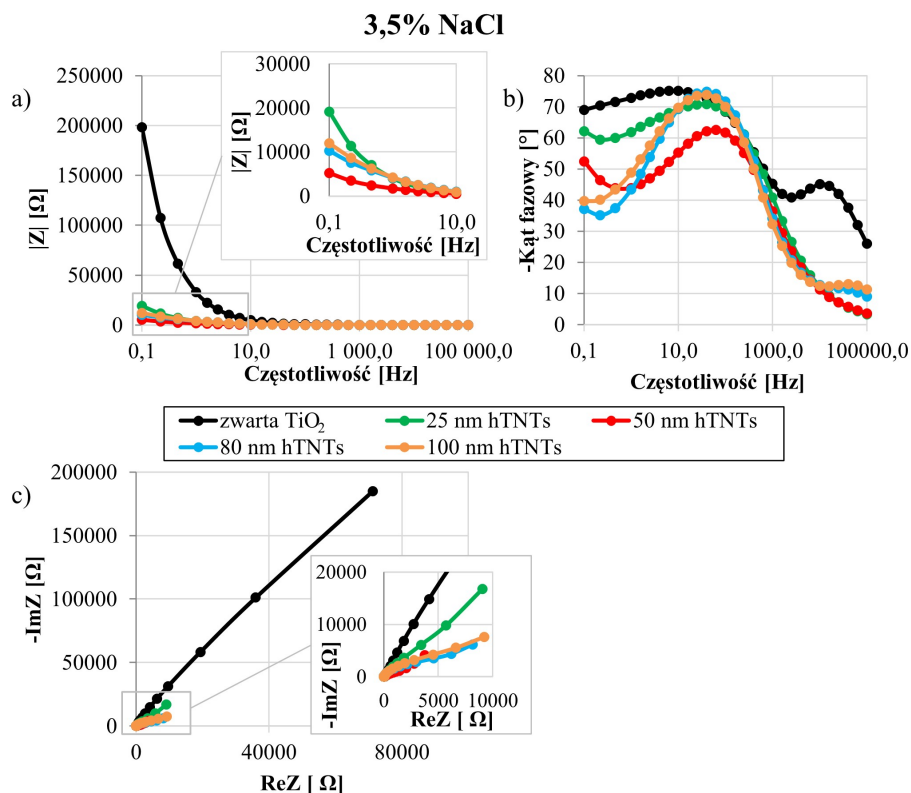
Próbka	Ti [% wag.]	O [% wag.]	F [% wag.]
zwarta TiO_2	$66,88 \pm 3,08$	$33,13 \pm 3,08$	-
25 nm hTNTs	$57,73 \pm 4,40$	$34,26 \pm 4,04$	$8,02 \pm 0,93$
50 nm hTNTs	$62,68 \pm 2,63$	$28,58 \pm 2,28$	$8,88 \pm 0,39$
80 nm hTNTs	$60,77 \pm 1,85$	$30,05 \pm 1,58$	$9,18 \pm 0,40$
100 nm hTNTs	$58,00 \pm 3,22$	$31,45 \pm 1,92$	$10,55 \pm 1,38$

4.2.1 Wpływ morfologii hTNTs na ich właściwości fizykochemiczne

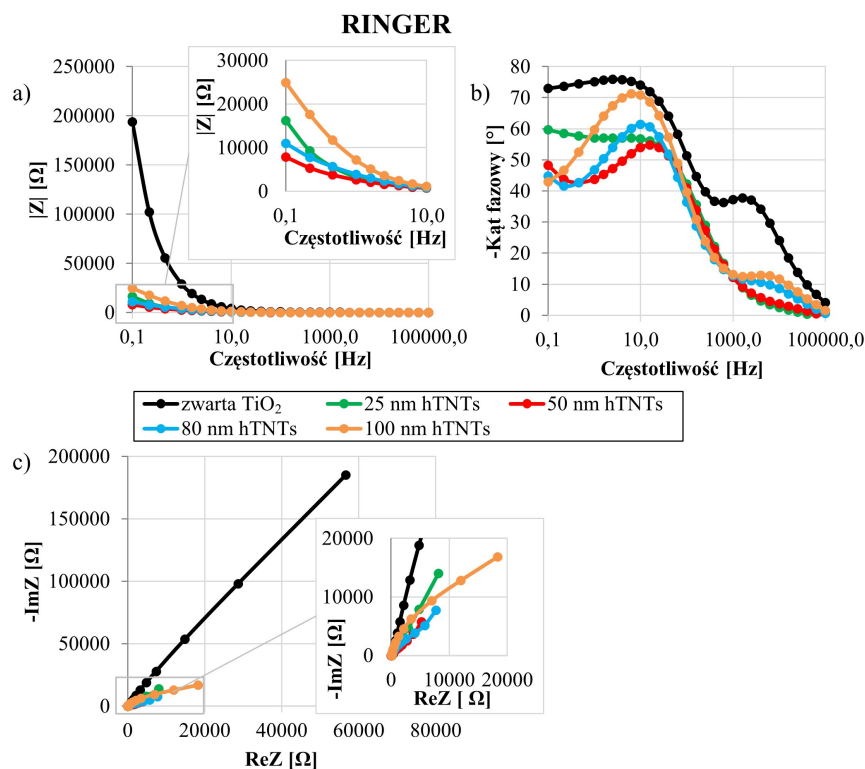
Dla czterech wybranych morfologii heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu i warstwy zwartej ditlenku tytanu przedstawionych w Tab. 4.3 określono właściwości fizykochemiczne. Badania te pozwoliły określić wpływ wielkości średnicy hTNTs na ich właściwości elektrochemiczne, chropowatość i zwilżalność. Pomiarów wykonano metodami elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS), woltamperometrią cykliczną (CV), a także metodą mikroskopii sił atomowych i metodą siedzącej kropli zgodnie z metodyką omówioną w podrozdziale 3.

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

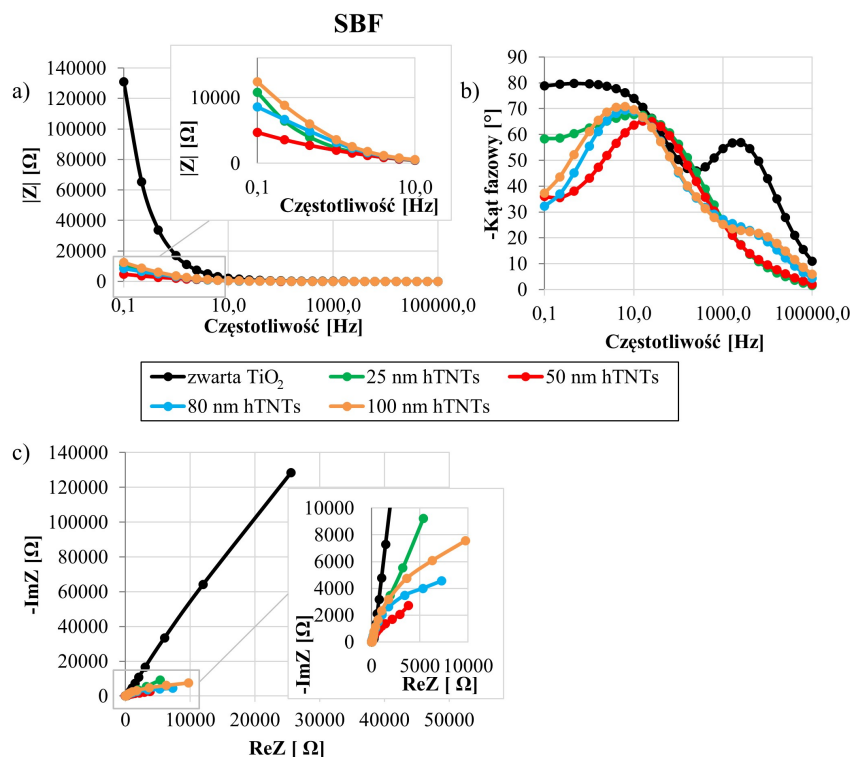
Charakterystykę elektrochemiczną przeprowadzoną metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej wykonano dla zwartej warstwy TiO_2 i heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu w roztworach: 3,5% NaCl, Ringera i SBF dla czterech średnic hTNTs z zakresu 25÷100 nm. Dane pomiarowe przedstawiono w reprezentacji Nyquista i Bodego na Rys. 4.13-Rys.4.15 dla każdego ze stosowanych roztworów oraz jako wartości zmierzone dla częstotliwości 0,1 Hz w Tab. 4.5.



Rys. 4.13: Widma impedancyjne reprezentacji Bode - charakterystyka amplitudowa a), fazowa b) i Nyquista c) zwartej warstwy TiO_2 i hTNTs o różnych średnicach dla pomiarów prowadzonych w 3,5% NaCl.



Rys. 4.14: Widma impedancyjne reprezentacji Bode - charakterystyka amplitudowa a), fazowa b) i Nyquist c) zwartej warstwy TiO_2 i hTNTs o różnych średnicach dla pomiarów prowadzonych w roztworze Ringera.



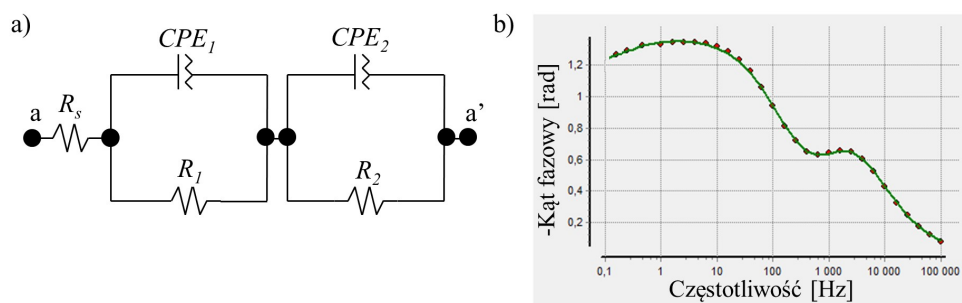
Rys. 4.15: Widma impedancyjne reprezentacji Bode - charakterystyka amplitudowa a), fazowa b) i Nyquist c) zwartej warstwy TiO_2 i hTNTs o różnych średnicach dla pomiarów prowadzonych w SBF.

Widma impedancyjne wskazują na niższy o rząd wielkości moduł impedancji zarejestrowany przy najniższej częstotliwości (0,1 Hz) (Rys. 4.13a, Rys. 4.14a, Rys.4.15a) heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu w porównaniu do zwartej warstwy TiO_2 we wszystkich zastosowanych do badań roztworach. Najniższą wartość modułu impedancji wykazują hTNTs o średnicy 50 ± 7 nm we wszystkich analizowanych roztworach. Wartości kąta fazowego przedstawione na wykresach Bodego (Rys. 4.13b, Rys. 4.14b, Rys.4.15b) zarejestrowane przy najniższej częstotliwości (0,1 Hz) zawierały się w zakresie od 37° do 69° dla badań prowadzonych w 3,5% NaCl, w zakresie od 4° do 73° dla badań prowadzonych w roztworze Ringera i w zakresie od 32° do 79° dla badań prowadzonych w SBF (Tab. 4.5), co jest związane z jednorodnością powierzchni próbki. Najwyższe wartości kąta fazowego ($69 \pm 1^\circ$, $73 \pm 2^\circ$ i $79 \pm 1^\circ$ zmierzone odpowiednio w 3,5% NaCl, roztworze Ringera i SBF) zaobserwowano dla zwartej warstwy TiO_2 . Kąt fazowy analizowanych struktur heksagonalnych maleje wraz ze wzrostem średnicy hTNTs, co świadczy o spadku porowatości. Najwyższą wartość kąta fazowego dla hTNTs posiada najmniejsza średnica hTNTs 25 nm. Próbkę hTNTs i zwartej warstwy TiO_2 charakteryzują się także wystąpieniem dwóch maksimów wartości kąta fazowego (Rys. 4.13b, Rys. 4.14b, Rys.4.15b), co odpowiada wystąpieniu dwóch subwarstw: barierowej warstwy TiO_2 i warstwy zwartej TiO_2 lub hTNTs. Dane literaturowe potwierdzają występowanie dwóch subwarstw dla TiO_2 wytwarzanego przez anodowanie na podłożu tytanowym [231]. Wyniki wskazują również na większy promień półkola na wykresach Nyquista (Rys. 4.13c, Rys. 4.14c, Rys.4.15c) heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu w porównaniu do zwartej warstwy TiO_2 we wszystkich zastosowanych do badań roztworach. Promień półkola obserwowany na wykresie odpowiada rezystancji przeniesienia ładunku między hTNTs, a elektrolitem [181]. Oznacza to mniej rezystywny charakter hTNTs w porównaniu do zwartej warstwy TiO_2 . Zbliżony do fragmentów półokręgów kształt krzywych Nyquista jest charakterystyczny dla warstw tlenkowych [13, 60].

Tab. 4.5: Średnie wartości parametrów impedancyjnych prowadzonych (zarejestrowane przy 0,1 Hz) dla zwartej warstwy TiO_2 i hTNTs o różnych średnicach dla pomiarów prowadzonych w 3,5% NaCl, roztworze Ringera i SBF.

Próbka	$ Z $ [Ω]	$-ImZ$ [Ω]	ReZ [Ω]	$-K_{\phi}$ fazowy [$^\circ$]
3,5% NaCl				
zwarta TiO_2	198293 ± 8704	185054 ± 9366	71157 ± 9110	69 ± 1
25 nm hTNTs	19097 ± 2671	16805 ± 2301	9050 ± 1511	62 ± 3
50 nm hTNTs	5259 ± 1258	4109 ± 703	3774 ± 1016	52 ± 1
80 nm hTNTs	10249 ± 1308	6195 ± 939	8162 ± 947	37 ± 1
100 nm hTNTs	11975 ± 1635	7610 ± 795	9236 ± 1478	40 ± 2
Ringer				
zwarta TiO_2	193779 ± 7420	185230 ± 7792	56695 ± 4348	73 ± 2
25 nm hTNTs	16223 ± 1245	14011 ± 1576	8129 ± 339	60 ± 4
50 nm hTNTs	7800 ± 1049	5797 ± 538	5209 ± 884	48 ± 3
80 nm hTNTs	10960 ± 3065	7743 ± 2362	7742 ± 2023	45 ± 3
100 nm hTNTs	24893 ± 7297	16821 ± 4388	18313 ± 5982	43 ± 3
SBF				
zwarta TiO_2	130901 ± 15847	128351 ± 15015	25577 ± 5910	79 ± 1
25 nm hTNTs	10793 ± 3207	9218 ± 3564	5371 ± 1068	58 ± 10
50 nm hTNTs	4687 ± 1022	2726 ± 538	3810 ± 948	36 ± 3
80 nm hTNTs	8586 ± 1541	4554 ± 714	7274 ± 1393	32 ± 2
100 nm hTNTs	12369 ± 2469	7549 ± 2361	9721 ± 1676	37 ± 7

Do wyników EIS dla zwartej warstwy TiO_2 i hTNTs o średnicach 25÷100 nm dopasowano elektryczny obwód zastępczy [122, 198, 308] przedstawiony na Rys. 4.16a) wraz z przykładem dopasowania odpowiedzi układu do danych pomiarowych Rys. 4.16b). Układ ten składa się z elementów takich jak: rezystancja elektrolitu (R_s), rezystancja (R_1) i admitancja (element stałofazowy, CPE_1) zewnętrznej warstwy nanorurkowej oraz rezystancja (R_2) i admitancja (CPE_2) warstwy barierowej TiO_2 [122].



Rys. 4.16: Elektryczny obwód zastępczy dopasowany do widm EIS uzyskanych dla zwartej warstwy TiO_2 i hTNTs o różnych średnicach: a) schemat elektryczny układu, b) przykład dopasowania układu dla zwartej warstwy TiO_2 .

Parametry dopasowania obwodu elektrycznego do wyników analizy EIS dla zwartej warstwy TiO_2 i hTNTs o różnych średnicach dla badań w roztworach: 3,5% NaCl, roztworze Ringera i SBF przedstawiono w Tab. 4.6. Przedstawia ona wyniki takie jak: R_s - rezystancja elektrolitu, Y_1 - admitancja zewnętrznej warstwy nanorurkowej, N_1 - wykładnik elementu stałofazowego warstwy nanorurkowej, R_1 - rezystancja zewnętrznej warstwy nanorurkowej, Y_2 - admitancja warstwy barierowej, N_2 - wykładnik elementu stałofazowego warstwy barierowej, R_2 - rezystancja warstwy barierowej, x_2 - błąd chi-kwadrat, τ_1 - stała czasowa zewnętrznej warstwy nanorurkowej, τ_2 - stała czasowa warstwy barierowej. Wartość R_s rośnie wraz ze wzrostem średnicy hTNTs we wszystkich roztworach i jest wyższa dla pomiarów w roztworze Ringera w porównaniu do wartości uzyskanych w 3,5% NaCl i SBF. Z kolei admitancja Y_1 obniża się wraz ze wzrostem średnicy hTNTs w każdym z roztworów. Heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu o największych średnicach, tj. 80 nm i 100 nm charakteryzują się najwyższymi wartościami wykładnika N_1 , który jest zbliżony do 1. Oznacza to, że próbki te mają najbardziej pojemnościowych charakter wśród badanych próbek. R_1 wykazuje ujemną korelację ze średnicą hTNTs dla badań w 3,5% NaCl, ale korelacja ta jest dodatnia dla roztworów Ringera i SBF. Może to mieć związek z osadzaniem jonów z roztworu Ringera i SBF na powierzchni hTNTs. Admitancja Y_2 ulega zmniejszeniu wraz ze wzrostem średnicy hTNTs dla badań w 3,5% NaCl i SBF, ale zwiększa się dla badań w roztworze Ringera. Z kolei R_2 rośnie wraz ze wzrostem średnicy hTNTs w każdym z roztworów.

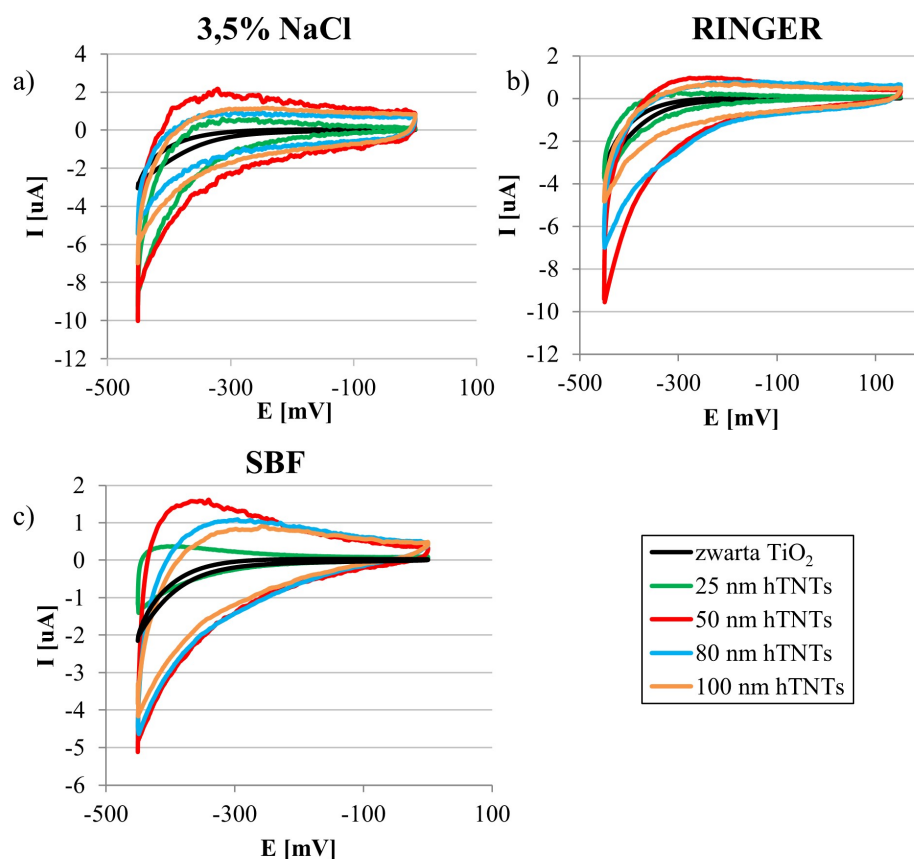
Dla warstw hTNTs zaobserwowano wyższą niż dla zwartej warstwy TiO_2 admitancję Y_1 i rezystancję R_1 , a także admitancję warstwy barierowej i stałą czasową zewnętrznej warstwy nanorurkowej. Z kolei opór warstwy barierowej ulega wzrostowi wraz ze wzrostem średnicy hTNTs i jest niższy dla hTNTs niż dla zwartej warstwy TiO_2 . Niższy R_2 sugeruje lepszą odporność na korozję tytanu pokrytego hTNTs o średnicach 25 nm i 50 nm w porównaniu z pozostałymi średnicami i zwarta warstwą ditlenku tytanu we wszystkich testowanych roztworach.

Tab. 4.6: Wyniki dopasowania danych EIS uzyskanych dla zwartej warstwy TiO_2 i hTNTs o różnych średnicach w roztworach 3,5% NaCl, roztworze Ringera i SBF dla elektrycznego układu zastępczego przedstawionego na Rys. 4.16.

Parametr układu	zwarta TiO_2	25 nm hTNTs	50 nm hTNTs	80 nm hTNTs	100 nm hTNTs
3,5% NaCl					
$R_s [\Omega\text{cm}^2]$	$14,58 \pm 1,23$	$11,20 \pm 1,33$	$13,17 \pm 1,89$	$16,00 \pm 2,14$	$16,95 \pm 1,52$
$Y_1 \cdot 10^{-5} [S/\text{cm}^2]$	$0,26 \pm 0,05$	$8,34 \pm 1,35$	$5,14 \pm 5,18$	$4,97 \pm 5,55$	$3,77 \pm 1,11$
N_1	$0,82 \pm 0,01$	$0,83 \pm 0,06$	$0,78 \pm 0,05$	$0,89 \pm 0,14$	$0,97 \pm 0,06$
$R_1 \cdot 10^3 [\Omega\text{cm}^2]$	$0,08 \pm 0,02$	$52,5 \pm 55,8$	$36,0 \pm 79,0$	$10,6 \pm 11,2$	$3,46 \pm 2,48$
$Y_2 \cdot 10^{-4} [S/\text{cm}^2]$	$0,067 \pm 0,012$	$5,96 \pm 3,62$	$2,71 \pm 1,29$	$2,00 \pm 0,933$	$1,21 \pm 0,28$
N_2	$0,84 \pm 0,01$	$0,91 \pm 0,09$	$0,74 \pm 0,08$	$0,84 \pm 0,14$	$0,80 \pm 0,12$
$R_2 \cdot 10^4 [\Omega\text{cm}^2]$	$99,7 \pm 0,6$	$1,40 \pm 1,73$	$2,70 \pm 2,39$	$4,19 \pm 3,78$	$4,30 \pm 3,57$
$x_2 \cdot 10^{-3}$	$1,09 \pm 0,97$	$1,29 \pm 0,27$	$1,40 \pm 0,37$	$9,13 \pm 2,65$	$15,9 \pm 5,9$
$\tau_1 = Y_1 \cdot R_1$	0,0002	4,38	1,85	0,528	0,130
$\tau_2 = Y_2 \cdot R_2$	6,70	8,32	7,32	8,39	5,21
Ringer					
$R_s [\Omega\text{cm}^2]$	$80,29 \pm 6,34$	$77,68 \pm 7,16$	$79,28 \pm 3,36$	$88,47 \pm 2,69$	$96,60 \pm 14,46$
$Y_1 \cdot 10^{-5} [S/\text{cm}^2]$	$0,25 \pm 0,05$	$14,90 \pm 2,36$	$7,72 \pm 1,68$	$5,58 \pm 3,03$	$3,94 \pm 1,25$
N_1	$0,84 \pm 0,02$	$0,79 \pm 0,03$	$0,84 \pm 0,04$	$0,99 \pm 0,02$	$0,94 \pm 0,08$
$R_1 \cdot 10^3 [\Omega\text{cm}^2]$	$0,26 \pm 0,07$	$0,73 \pm 0,22$	$2,03 \pm 1,66$	$3,15 \pm 2,53$	$10,7 \pm 14,7$
$Y_2 \cdot 10^{-4} [S/\text{cm}^2]$	$0,071 \pm 0,006$	$0,87 \pm 0,04$	$1,85 \pm 0,26$	$2,33 \pm 1,52$	$3,19 \pm 3,09$
N_2	$0,87 \pm 0,01$	$0,77 \pm 0,02$	$0,74 \pm 0,13$	$0,59 \pm 0,07$	$0,82 \pm 0,15$
$R_2 \cdot 10^5 [\Omega\text{cm}^2]$	$10,00 \pm 0,01$	$0,56 \pm 0,31$	$2,72 \pm 3,95$	$4,81 \pm 4,41$	$8,19 \pm 3,88$
$x_2 \cdot 10^{-3}$	$2,19 \pm 2,93$	$0,64 \pm 0,23$	$0,91 \pm 0,47$	$8,01 \pm 2,13$	$26,5 \pm 14,6$
$\tau_1 = Y_1 \cdot R_1$	0,0006	0,108	0,156	0,176	0,421
$\tau_2 = Y_2 \cdot R_2$	7,09	4,89	50,3	112,0	261,0
SBF					
$R_s [\Omega\text{cm}^2]$	$15,93 \pm 1,96$	$17,47 \pm 1,48$	$18,78 \pm 1,39$	$18,94 \pm 1,67$	$19,150 \pm 1,52$
$Y_1 \cdot 10^{-5} [S/\text{cm}^2]$	$0,63 \pm 0,35$	$32,1 \pm 13,6$	$15,6 \pm 17,3$	$5,90 \pm 1,13$	$6,53 \pm 3,60$
N_1	$0,83 \pm 0,05$	$0,91 \pm 0,13$	$0,89 \pm 0,15$	$1,00 \pm 0,01$	$0,96 \pm 0,08$
$R_1 \cdot 10^3 [\Omega\text{cm}^2]$	$0,34 \pm 0,11$	$1,77 \pm 1,76$	$2,81 \pm 2,04$	$6,37 \pm 2,32$	$25,2 \pm 23,7$
$Y_2 \cdot 10^{-4} [S/\text{cm}^2]$	$0,096 \pm 0,021$	$0,95 \pm 0,55$	$2,35 \pm 1,98$	$4,75 \pm 0,53$	$4,99 \pm 0,01$
N_2	$0,93 \pm 0,04$	$0,82 \pm 0,10$	$0,74 \pm 0,13$	$0,51 \pm 0,02$	$0,49 \pm 0,05$
$R_2 \cdot 10^5 [\Omega\text{cm}^2]$	$9,15 \pm 2,08$	$3,68 \pm 3,58$	$5,68 \pm 3,81$	$6,56 \pm 3,09$	$7,80 \pm 2,86$
$x_2 \cdot 10^{-3}$	$3,26 \pm 5,82$	$2,54 \pm 2,31$	$2,54 \pm 0,69$	$12,6 \pm 2,9$	$13,1 \pm 15,6$
$\tau_1 = Y_1 \cdot R_1$	0,002	0,56	0,44	0,38	1,64
$\tau_2 = Y_2 \cdot R_2$	8,77	35,0	133,0	311,0	389,0

Woltamperometria cykliczna

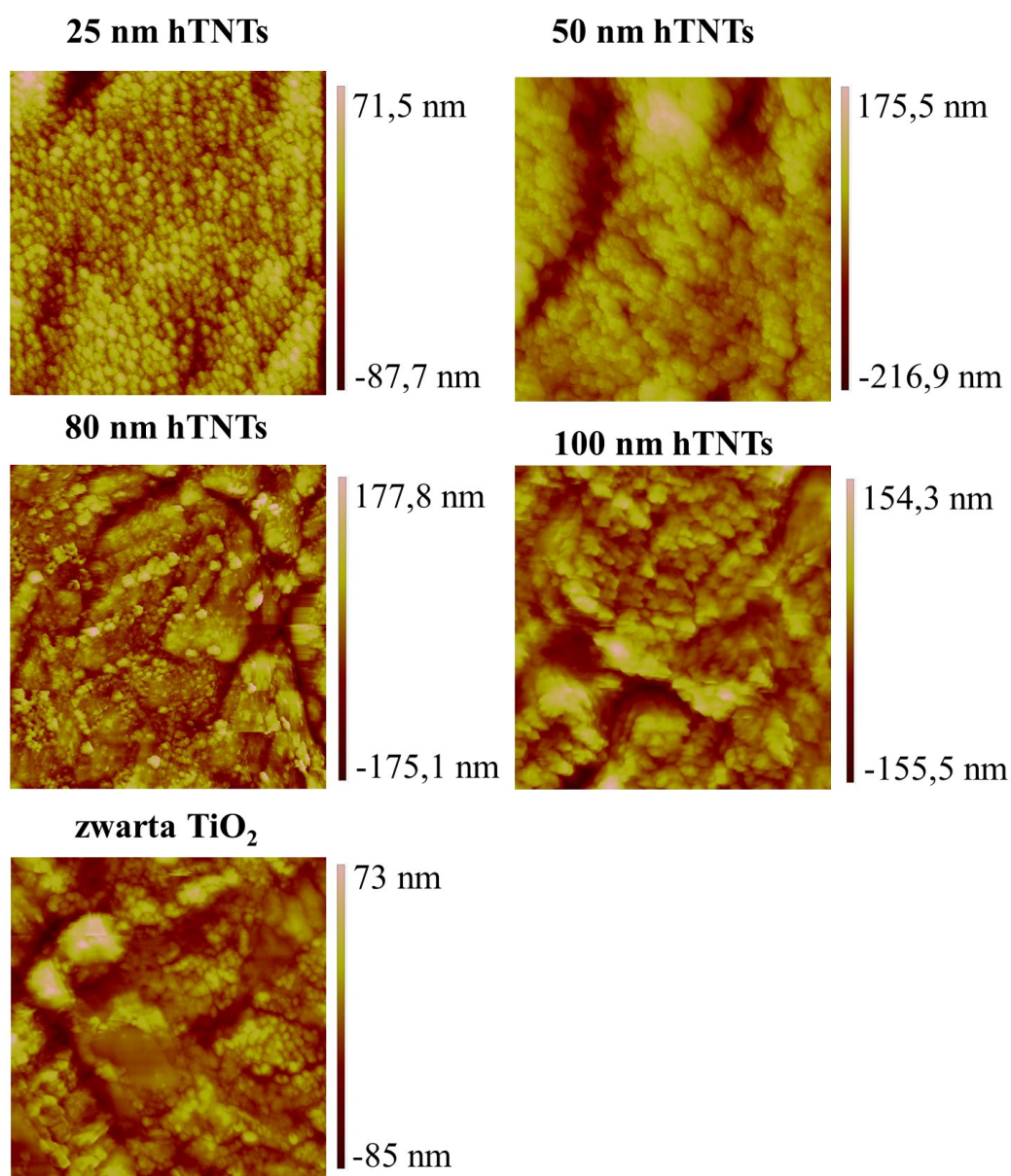
Woltamogramy dla próbek zwartej warstwy TiO_2 oraz hTNTs o średnicach $25 \div 100$ nm przedstawiono na Rys. 4.17. Badania woltamperometrii cyklicznej przeprowadzono w trzech roztworach: 3,5% NaCl, Ringera i SBF. Zarejestrowane wartości prądów anodowych i katodowych są wyższe dla heksagonalnego TiO_2 w porównaniu do jego zwartej formy we wszystkich użytych elektrolitach, co sugeruje większą powierzchnię aktywną. Największe rozdzielanie między gałęziami katodowymi i anodowymi, w szczególności dla potencjału -350 mV, odnotowano dla hTNTs o średnicy 50 nm, a najmniejsze – dla zwartej warstwy ditenku tytanu. Na woltamogramach zwartej warstwy TiO_2 oraz hTNTs nie zaobserwowano pików utleniania i redukcji, co świadczy o stabilności redoks warstw w badanych roztworach.



Rys. 4.17: Krzywe woltamperometrii cyklicznej uzyskane dla zwartej warstwy TiO_2 i hTNTs o różnych średnicach dla pomiarów w 3,5% NaCl, roztworze Ringera i SBF.

Nanochropowatość

Parametry geometryczne powierzchni zwartej warstwy TiO_2 i hTNTs o różnych średnicach w zakresie $25 \div 100$ nm zbadano metodą mikroskopii sił atomowych. Topografie powierzchni przedstawiono na Rys. 4.18, a wyznaczone na jej podstawie parametry chropowatości w Tab. 4.7.



Rys. 4.18: Topografia powierzchni zwartej warstwy TiO_2 i hTNTs o różnych średnicach.

Otrzymane wyniki przedstawione w Tab. 4.7 wskazują na istotne różnice w parametrach chropowatości między zwartą warstwą TiO_2 a powierzchniami zmodyfikowanymi w procesie anodowania, prowadzącymi do wytworzenia heksagonalnych nanorurek TiO_2 (hTNTs) o różnych średnicach.

Tab. 4.7: Średnie wartości parametrów chropowatości zwartej warstwy TiO_2 i hTNTs o różnych średnicach.

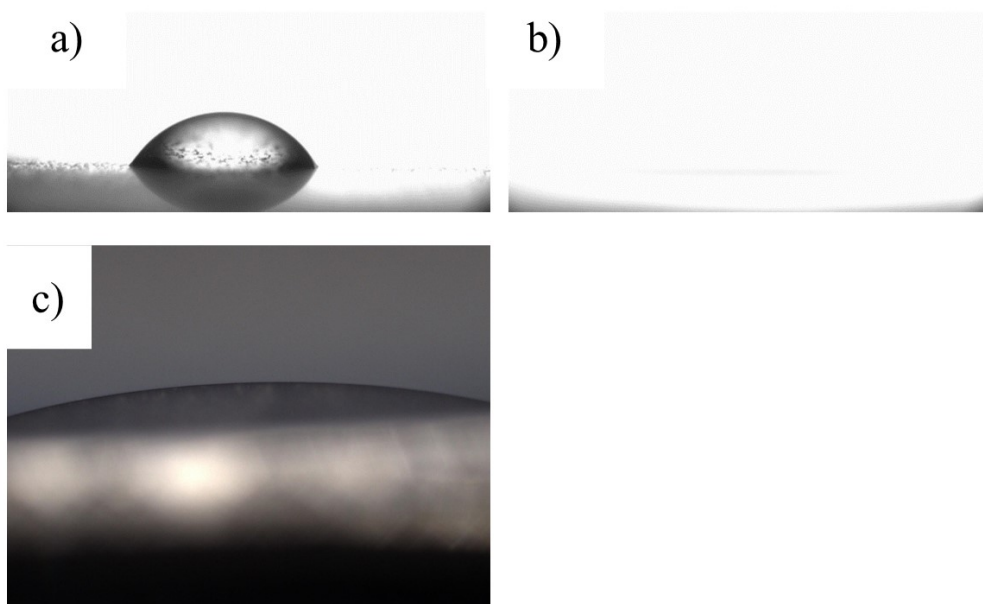
Próbka	R_q [nm]	R_a [nm]	R_{max} [nm]
zwarta TiO_2	$8,3 \pm 1,1$	$6,50 \pm 1,04$	$61,70 \pm 1,01$
25 nm hTNTs	$21,4 \pm 2,0$	$17,05 \pm 1,75$	$154,58 \pm 3,05$
50 nm hTNTs	$38,8 \pm 3,6$	$33,69 \pm 2,65$	$285,24 \pm 17,89$
80 nm hTNTs	$42,5 \pm 2,8$	$33,87 \pm 2,77$	$264,22 \pm 11,84$
100 nm hTNTs	$42,8 \pm 5,2$	$36,23 \pm 3,29$	$483,54 \pm 48,78$

Najniższe wartości parametrów chropowatości (R_q , R_a , R_{max}) odnotowano dla zwartej warstwy TiO_2 , dla której średnia wartość parametru R_q wynosiła $8,3 \pm 1,1$ nm, natomiast wartość maksymalnej chropowatości (R_{max}) nie przekraczała $61,70 \pm 1,01$ nm. Z kolei hTNTs wykazywały znacznie wyższe wartości parametrów chropowatości, co jest efektem zwiększonej porowatości i topografii powierzchni wynikającej z ich architektury. Wraz ze wzrostem średnicy nanorurek obserwuje się systematyczny wzrost wartości chropowatości (R_q i R_a), osiągając najwyższe wartości dla próbki hTNTs o średnicy 100 nm ($R_q = 42,8 \pm 5,2$ nm, $R_a = 36,23 \pm 3,29$ nm). Co istotne, wartość R_{max} dla tej próbki była najwyższa i wynosiła $483,54 \pm 48,78$ nm, co sugeruje, że wraz ze wzrostem średnicy hTNTs zwiększa się amplituda nierówności powierzchni.

Przedstawione wyniki badań chropowatości jednoznacznie potwierdzają, że proces anodowania prowadzący do wytworzenia hTNTs znacząco zmienia właściwości topograficzne powierzchni tytanu, a kontrola średnicy nanorurek stanowi skuteczny sposób na regulację chropowatości, co może mieć kluczowe znaczenie w zastosowaniach wymagających specyficznych właściwości powierzchni, np. w inżynierii biomateriałów czy technologii powłok funkcjonalnych.

Metoda siedzącej kropli

Metoda siedzącej kropli została zastosowana do określenia zwilżalności badanych próbek poprzez pomiar kąta zwilżania. Pomiary przeprowadzono za pomocą goniometru PG-2. W przypadku zwartej warstwy TiO_2 , zmierzony kąt zwilżania wynosił $60 \pm 2^\circ$, co wskazuje na dobrą zwilżalność powierzchni tej warstwy przez wodę (Rys. 4.19a). W przypadku heksagonalnych nanorurek TiO_2 , rejestracja wartości kąta zwilżania dla wymaganego czasu stabilizacji kropli pomiarowej tj. 5 s za pomocą goniometru PG-2 była niemożliwa (Rys. 4.19b). Kropla wody umieszczona na powierzchni hTNTs natychmiast ulegała rozplynięciu, co wskazuje na ekstremalnie niski kąt zwilżania. Ze względu na brak możliwości detekcji kropli w polu pomiarowym urządzenia, kąt zwilżania dla hTNTs został oszacowany manualnie przy użyciu mikroskopu optycznego (Rys. 4.19c). Uzyskana wartość była mniejsza niż $5 \pm 2^\circ$, co jednoznacznie wskazuje na superzwilżalność powierzchni hTNTs przez wodę. Dodatkowo, badania wykazały, że kąt zwilżania hTNTs nie zależy od ich średnicy, co sugeruje dominującą rolę parametrów chemicznych i topograficznych w kształtowaniu właściwości zwilżających tych struktur.



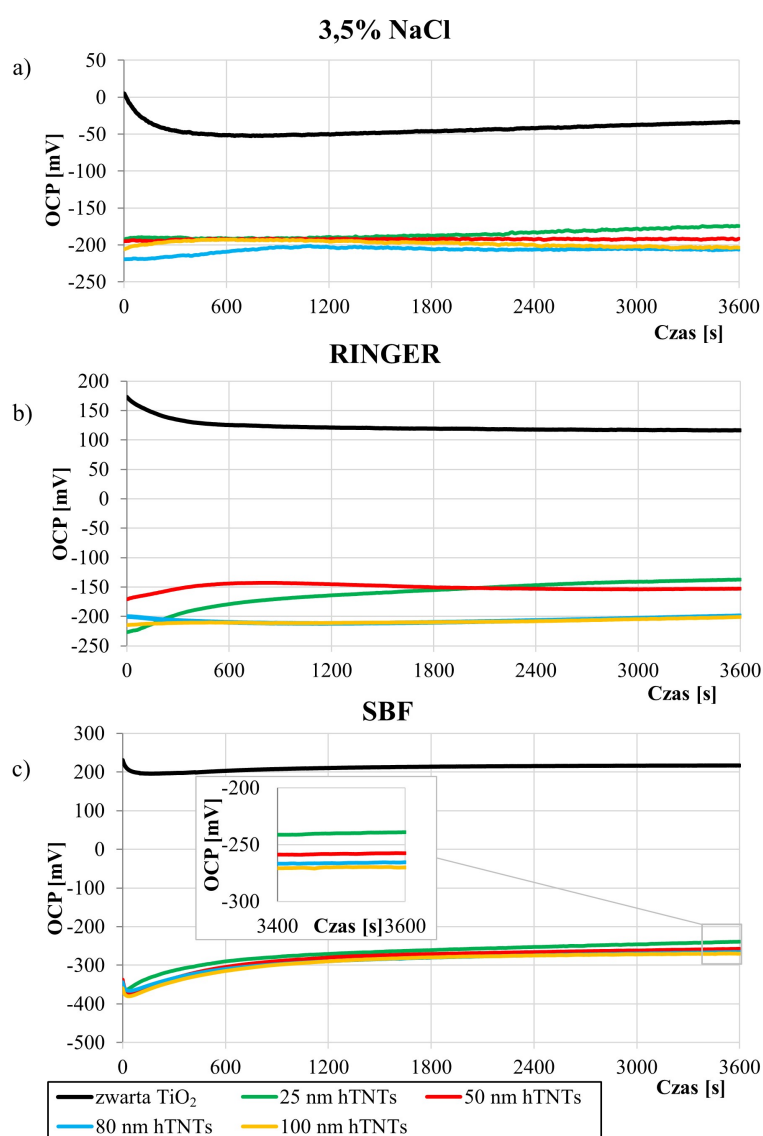
Rys. 4.19: Kropla wody na powierzchni zwartej warstwy TiO_2 a) i hTNTs o średnicy 50 nm b) i c) zobrażowane za pomocą goniometru PG-2 a) i b) oraz mikroskopu optycznego c).

4.2.2 Wpływ morfologii hTNTs na ich odporność korozyjną

Dla czterech wybranych morfologii heksagonalnych nanorurek TiO_2 i warstwy zwartej TiO_2 przedstawionych w Tab. 4.3 wykonano ocenę ich odporności korozyjnej. W tym celu wykonano badania pomiaru potencjału obwodu otwartego i polaryzacji potencjodynamicznej zgodnie z metodyką przedstawioną w podrozdziale 3.

Pomiar potencjału obwodu otwartego

Na Rys. 4.20 przedstawiono wykres zmian potencjału obwodu otwartego w funkcji czasu dla podłoży zwartej warstwy TiO_2 i heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu o średnicach $25 \div 100$ nm w roztworach 3,5% NaCl, roztworze Ringera i SBF.



Rys. 4.20: Zmiany potencjału obwodu otwartego (OCP) zwartej warstwy TiO_2 i hTNTs o różnych średnicach w czasie 3600 s dla pomiarów w 3,5% NaCl, roztworze Ringera i SBF.

Przeprowadzone badania wykazały, że heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu charakteryzują się niższą wartością potencjału obwodu otwartego (OCP) w porównaniu do zwartej warstwy TiO_2 , niezależnie od zastosowanego elektrolitu (Rys. 4.20, Tab. 4.8). Dodatkowo, hTNTs we wszystkich analizowanych roztworach wykazują ujemne wartości OCP, podczas gdy zwarta warstwa TiO_2 osiąga ujemny potencjał obwodu otwartego jedynie w roztworze 3,5% NaCl. Niższe wartości OCP próbek hTNTs w porównaniu do zwartej warstwy TiO_2 są związane z obecnością jonów fluorkowych, które pozostają na powierzchni nanorurek jako pozostałość po procesie anodowania (Tab. 4.4). Ponadto próbki zanurzone w bardziej kwaśnym roztworze (3,5% NaCl, SBF) wykazują niższy potencjał stacjonarny niż próbki zanurzone w roztworze alkalicznym (Ringer), co potwierdzają badania Avena i in. [30] i podają, że ma to związek z rezystywnością i porowatością ditlenku tytanu.

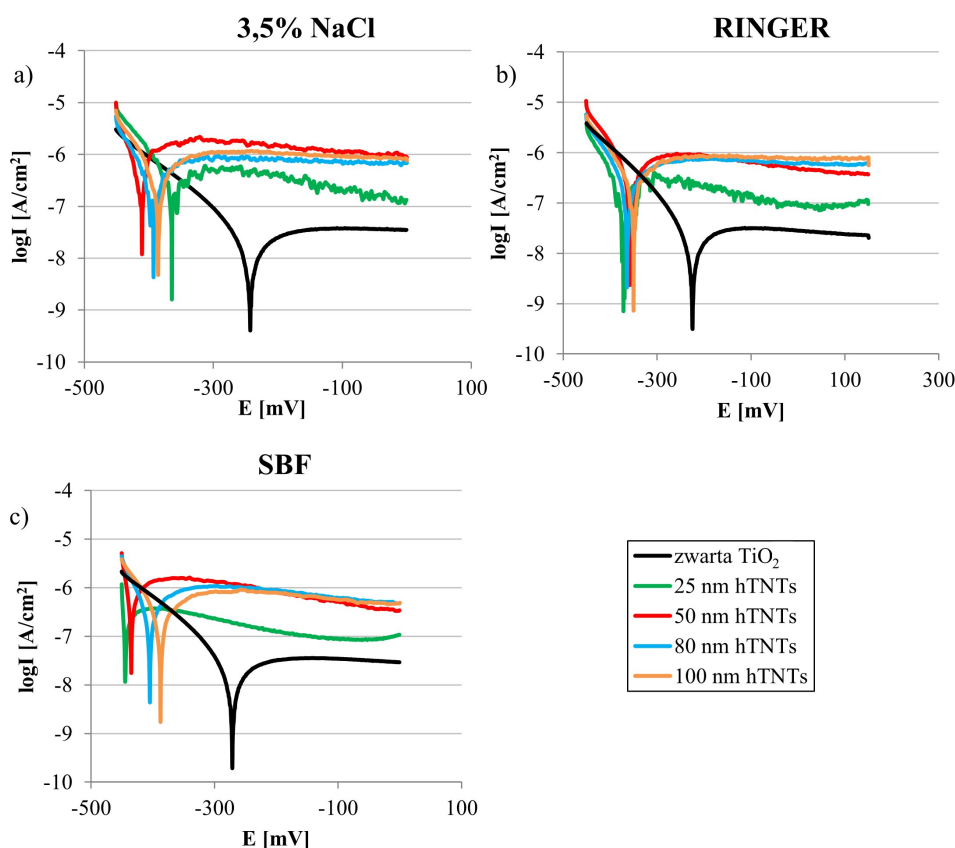
Tab. 4.8: Średnie wartości potencjału obwodu otwartego (OCP) zwartej warstwy TiO_2 i hTNTs o różnych średnicach dla pomiarów w 3,5% NaCl, roztworze Ringera i SBF i w czasie 3600 s.

Próbka	OCP [mV]		
	3,5% NaCl	Ringer	SBF
zwarta TiO_2	-34 ± 3	116 ± 17	217 ± 14
25 nm hTNTs	-174 ± 17	-137 ± 5	-239 ± 20
50 nm hTNTs	-191 ± 17	-153 ± 13	-258 ± 10
80 nm hTNTs	-206 ± 15	-199 ± 17	-265 ± 17
100 nm hTNTs	-204 ± 4	-201 ± 20	-270 ± 3

Obserwuje się, że wzrost średnicy nanorurek hTNTs z 25 nm do 100 nm prowadzi do systematycznego obniżenia wartości OCP we wszystkich badanych roztworach (Rys. 4.20, Tab. 4.8). Heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu o większych średnicach mają mniejszą powierzchnię właściwą (Tab. 4.3) co powoduje wzrost kontaktu anody Ti/hTNTs z elektrolitem i zwiększenie miejsc reakcji elektrochemicznych, co prowadzi do efektywniejszej wymiany ładunków między elektrodami podczas pomiarów OCP i przesunięcia potencjału równowagowego w kierunku bardziej ujemnych wartości. Powoduje to zaobserwowany spadek wartości potencjału obwodu otwartego. Wzrost powierzchni całkowitej i aktywnej nanorurek hTNTs jest ściśle związany z warunkami procesu anodowania, w którym zastosowanie wyższego napięcia pozwala na uzyskanie struktur o większych średnicach. Wraz ze wzrostem średnicy hTNTs wzrostowi ulega także pojemność warstwy półprzewodnikowej, jaką tworzą hTNTs, dzięki czemu mają one możliwość adsorpcji większej liczby jonów fluorkowych, które obniżają OCP. Wartość OCP określa tendencję do ulegania procesom korozji, a wyższa wartość tego parametru jest korzystniejsza pod względem odporności na korozję.

Polaryzacja potencjodynamiczna

Krzywe polaryzacji potencjodynamicznej uzyskane dla zwartej warstwy TiO_2 oraz hTNTs o średnicach 25÷100 nm, mierzone w roztworach 3,5% NaCl, Ringera i SBF, przedstawiono na Rys. 4.21. Wartości parametrów polaryzacji otrzymane w wyniku ekstrapolacji krzywych przedstawionych na Rys.4.21 zestawiono w Tab. 4.9.



Rys. 4.21: Krzywe polaryzacji potencjodynamicznej zwartej warstwy TiO_2 i hTNTs o różnych średnicach dla pomiarów wykonanych w roztworach: 3,5% NaCl, Ringera i SBF.

Zwarta warstwa TiO_2 charakteryzuje się niższą wartością gęstości prądu korozyjnego (i_{kor}) w porównaniu do hTNTs we wszystkich badanych elektrolitach (Rys. 4.21). Wartości i_{kor} dla hTNTs zmierzone w 3,5% roztworze NaCl mieściły się w zakresie od 0,26 $\mu\text{A/cm}^2$ do 0,42 $\mu\text{A/cm}^2$, w roztworze Ringera od 0,12 do 0,53 $\mu\text{A/cm}^2$, a w SBF od 0,07 do 0,32 $\mu\text{A/cm}^2$. Wszystkie te wartości są niższe niż te uzyskiwane dla czystego tytanu, wynoszące około 30 $\mu\text{A/cm}^2$ według Han i in. [91]. Otrzymane wyniki wskazują na poprawę odporności korozyjnej tytanu w wyniku wytworzenia na jego powierzchni zwartej warstwy TiO_2 oraz hTNTs.

Analiza danych z Tab. 4.9 wykazała, że wartości i_{kor} dla hTNTs w roztworze 3,5% NaCl mieszczą się w zakresie 2,63–4,17 $\mu\text{A/cm}^2$, w roztworze Ringera 1,22–5,32 $\mu\text{A/cm}^2$, a w płynie SBF 0,68–3,21 $\mu\text{A/cm}^2$. Najwyższe wartości i_{kor} uzyskano dla próbek hTNTs

Tab. 4.9: Średnie wartości parametrów korozji zwartej warstwy TiO_2 i hTNTs o różnych średnicach dla pomiarów wykonanych w roztworach: 3,5% NaCl, Ringera i SBF.

Próbka	$i_{kor} \cdot 10^{-7}$ [A/cm ²]	E_{kor} [mV]	R_p [Ω/cm ²]	Współczynnik korozji [mm/rok]
3,5% NaCl				
zwarta TiO_2	$0,34 \pm 0,05$	-243 ± 2	1357878 ± 143814	$0,00237 \pm 0,00037$
25 nm hTNTs	$4,01 \pm 0,48$	-363 ± 8	70516 ± 9927	$0,02789 \pm 0,00332$
50 nm hTNTs	$2,96 \pm 0,95$	-412 ± 5	20084 ± 4518	$0,01826 \pm 0,00341$
80 nm hTNTs	$2,63 \pm 0,08$	-394 ± 5	55548 ± 3068	$0,01796 \pm 0,00020$
100 nm hTNTs	$4,17 \pm 0,41$	-386 ± 1	47064 ± 3246	$0,02918 \pm 0,00284$
Ringer				
zwarta TiO_2	$0,19 \pm 0,01$	-211 ± 5	1959312 ± 262155	$0,00132 \pm 0,00005$
25 nm hTNTs	$1,22 \pm 0,17$	-368 ± 2	148866 ± 7437	$0,00846 \pm 0,00120$
50 nm hTNTs	$5,32 \pm 0,92$	-359 ± 7	47233 ± 1806	$0,03705 \pm 0,00642$
80 nm hTNTs	$2,76 \pm 0,11$	-366 ± 2	88138 ± 15195	$0,01921 \pm 0,00078$
100 nm hTNTs	$3,41 \pm 0,10$	-351 ± 11	87790 ± 6434	$0,02371 \pm 0,00096$
SBF				
zwarta TiO_2	$0,34 \pm 0,01$	-269 ± 5	1293770 ± 128919	$0,00240 \pm 0,00021$
25 nm hTNTs	$0,68 \pm 0,15$	-446 ± 1	20594 ± 4779	$0,00474 \pm 0,00104$
50 nm hTNTs	$3,21 \pm 0,11$	-435 ± 6	14969 ± 2750	$0,02234 \pm 0,00074$
80 nm hTNTs	$2,41 \pm 0,26$	-405 ± 5	49550 ± 12937	$0,01677 \pm 0,00181$
100 nm hTNTs	$2,68 \pm 0,44$	-388 ± 10	69894 ± 12171	$0,01868 \pm 0,00305$

o średnicach 50 nm i 100 nm, co wskazuje na ich większą podatność na korozję. Jednocześnie wartości E_{kor} dla hTNTs były bardziej ujemne w porównaniu do zwartej warstwy TiO_2 , przy czym najniższe wartości potencjału korozyjnego zaobserwowano dla próbek o najmniejszych średnicach (np. 25 nm hTNTs w SBF: -446 mV). Zgodnie z wynikami pomiarów potencjału obwodu otwartego (OCP), potencjał korozyjny (E_{kor}) zwartej warstwy TiO_2 (-243 mV w 3,5% NaCl, -211 mV w roztworze Ringera i -269 mV w SBF) jest wyższy niż potencjał korozyjny hTNTs. Uzyskane wyniki potwierdzają, że wyższe wartości gęstości prądu korozyjnego są skorelowane z niższą odpornością na korozję, a wartości i_{kor} wykazują dodatnią korelację z szybkością korozji.

Obserwowane zależności sugerują, że większa porowatość hTNTs oraz większa powierzchnia kontaktu z elektrolitem prowadzą do intensyfikacji procesów elektrochemicznych, co przekłada się na wyższe wartości i_{kor} . Wzrost średnicy hTNTs od 25 nm do 100 nm skutkuje wzrostem wartości i_{kor} i jednocześnie przesunięciem E_{kor} w kierunku bardziej ujemnych wartości. Może to wynikać ze zwiększonej adsorpcji jonów fluorkowych, które obniżają potencjał korozji oraz z bardziej rozwiniętej powierzchni elektroaktywnej hTNTs, co sprzyja wymianie ładunków na granicy faz TiO_2 /elektrolit. Co istotne, wartości gęstości prądu korozyjnego uzyskane dla hTNTs w badanych roztworach są znacząco niższe niż dla czystego tytanu ($i_{kor} \approx 30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ [91]), co świadczy o poprawie właściwości

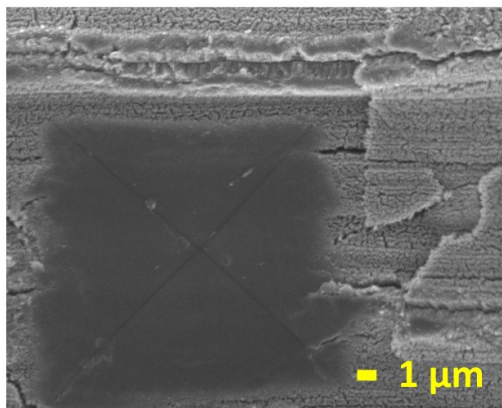
korozyjnych tytanu dzięki wytworzeniu warstwy tlenkowej. Niemniej jednak, w porównaniu do zwartej warstwy TiO_2 , hTNTs charakteryzują się większą tendencją do korozji, co sugeruje konieczność dodatkowej modyfikacji ich powierzchni w celu poprawy odporności korozyjnej.

4.2.3 Wpływ morfologii hTNTs na ich właściwości mechaniczne

Właściwości mechaniczne zwartej warstwy TiO_2 i heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu (o średnicach w zakresie $25 \div 100$ nm) określono metodą nanoindentacji i testu zarysowania zgodnie z metodyką opisaną w podrozdziale 3.2.5. Celem badań było określenie wpływu wielkości średnicy hTNTs na ich właściwości fizyczne takie jak twardość, moduł Younga, odkształcenie plastyczne i siła adhezji.

Nanoindentacja

Właściwości nanomechaniczne zwartej warstwy TiO_2 i heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu (o średnicach w zakresie $25 \div 100$ nm) określono metodą nanoindentacji. Na Rys. 4.22 przedstawiono charakterystyczny otwór o kształcie rombu jaki powstaje na badanej powierzchni po badaniu wgłębnikiem, otwór ten posiada wymiary $20 \pm 0,2 \mu\text{m}$.



Rys. 4.22: Otwór o kształcie rombu powstający na badanej powierzchni po kontakcie z wgłębnikiem nanoindentera.

W badaniu określono parametry zwartej warstwy TiO_2 i hTNTs takie jak: twardość Martensa, twardość Vickersa, zredukowany moduł Younga i odkształcenie plastyczne. Wyniki przedstawiono w Tab. 4.10.

Tab. 4.10: Średnie wartości parametrów nanomechanicznych zwartej warstwy TiO_2 i hTNTs o różnych średnicach.

Próbka	Twardość Martensa [N/mm ²]	Twardość Vickersa [N/mm ²]	Moduł Younga [GPa]	Odkształcenie plastyczne [%]
zwarta TiO_2	3152,44 ± 402,33	395,16 ± 54,00	151,39 ± 19,96	76,704 ± 2,521
25 nm hTNTs	1235,18 ± 195,62	142,93 ± 23,58	96,40 ± 8,96	81,158 ± 1,147
50 nm hTNTs	711,22 ± 63,26	80,44 ± 7,06	76,50 ± 8,06	85,088 ± 0,604
80 nm hTNTs	272,93 ± 25,13	29,75 ± 2,73	54,76 ± 2,58	93,132 ± 1,068
100 nm hTNTs	620,35 ± 52,41	71,60 ± 7,39	69,40 ± 4,86	88,476 ± 0,233

W przypadku zwartej warstwy TiO_2 wartości twardości Vickersa (395,16 N/mm²) oraz modułu Younga (151,4 GPa) były znacznie wyższe w porównaniu do wszystkich analizowanych hTNTs, co potwierdza jej większą sztywność i wytrzymałość mechaniczną. Analiza wyników dla hTNTs wykazała wyraźną zależność właściwości nanomechanicznych od ich średnicy. Zarówno twardość Vickersa, jak i moduł Younga początkowo malały wraz ze wzrostem średnicy od 25 nm do 80 nm, osiągając minimalne wartości odpowiednio 29,75 N/mm² oraz 54,76 GPa. Wraz z dalszym wzrostem średnicy do 100 nm zaobserwowano ponowny wzrost tych parametrów – twardość Vickersa osiągnęła 71,60 N/mm², a moduł Younga 69,40 GPa.

Odkształcenie plastyczne zwartej warstwy TiO_2 wynosiło 76,70%, co było najniższą uzyskaną wartością. W przypadku hTNTs wartości te były wyższe i zależne od średnicy, osiągając maksymalnie 93,13% dla średnicy 80 nm. Świadczy to o znacznie większej podatności hTNTs na deformację plastyczną w porównaniu do zwartej warstwy TiO_2 .

Wzrost twardości i modułu Younga przy zmianie średnicy hTNTs z 80 do 100 nm może wynikać z faktu, że wartość 100 nm stanowi umowną granicę nanoskali. Dla większych średnic materiał może nie podlegać już typowym prawom mechaniki kwantowej, co może skutkować zmianami w mechanizmach deformacji i interakcji między nanorurkami.

Test zarysowania

Adhezję zwartej warstwy TiO_2 oraz hTNTs o różnych średnicach do podłoża tytanowego oceniono na podstawie testu zarysowania (*scratch test*). Krytyczna siła adhezji (L_c) została określona jako najmniejsza siła normalna powodująca utratę przyczepności powłoki do podłoża. Wartość L_c wyznaczono poprzez analizę siły tarcia oraz obserwacje mikroskopowe powierzchni po przeprowadzeniu testu. Wyniki zestawiono w Tab. 4.11.

Tab. 4.11: Średnie wartości siły krytycznej adhezji (L_c) zwartej warstwy TiO_2 i hTNTs o różnych średnicach do podłoża tytanowego.

Próbka	zwarta TiO_2	25 nm hTNTs	50 nm hTNTs	80 nm hTNTs	100 nm hTNTs
L_c [N]	$8,31 \pm 0,02$	$9,19 \pm 0,65$	$7,47 \pm 0,13$	$6,61 \pm 0,47$	$6,52 \pm 0,90$

Najwyższą wartość siły krytycznej adhezji (L_c) uzyskano dla hTNTs o najmniejszej średnicy 25 nm ($9,19 \pm 0,65$ N), co wskazuje na ich najlepszą przyczepność do podłoża tytanowego spośród badanych próbek. Wartość ta była wyższa niż w przypadku zwartej warstwy TiO_2 , dla której L_c wyniosło $8,31 \pm 0,02$ N.

Analiza wyników dla hTNTs o większych średnicach wykazała tendencję spadkową siły adhezji wraz ze wzrostem średnicy nanorurek. Dla próbek o średnicach 50 nm, 80 nm i 100 nm wartości L_c wyniosły odpowiednio $7,47 \pm 0,13$ N, $6,61 \pm 0,47$ N oraz $6,52 \pm 0,90$ N. Najniższą adhezję do podłoża stwierdzono dla hTNTs o średnicy 100 nm.

Obniżenie wartości siły krytycznej adhezji dla nanorurek o większych średnicach może być związane z ich rosnącą porowatością i większym stopniem separacji pojedynczych nanorurek, co osłabia ich połączenie z podłożem tytanowym. Dodatkowo, większe średnice mogą powodować obniżenie gęstości punktów kontaktowych między nanorurkami a powierzchnią podłoża, co skutkuje łatwiejszym odspajaniem się warstwy pod wpływem obciążenia mechanicznego.

Podsumowanie - wybór średnicy

W podrozdziale zbadano wpływ wymiarów geometrycznych na właściwości heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu (hTNTs). Przeanalizowano próbki hTNTs o średnicach 25 ± 4 nm, 50 ± 7 nm, 80 ± 9 nm i 100 ± 12 nm, a także zwartą warstwę TiO_2 . Badania obejmowały analizę składu chemicznego, właściwości elektrochemicznych, chropowatości, zwilżalności, odporności korozyjnej oraz właściwości mechanicznych.

Wynik badań wykazały, że średnica hTNTs ma istotny wpływ na ich właściwości. Wraz ze wzrostem średnicy heksagonalnych nanorurek TiO_2 obserwowano zmiany w chropowatości, zwilżalności oraz właściwościach elektrochemicznych. Próbką hTNTs o średnicy 50 nm wykazała najlepsze właściwości elektrochemiczne, w tym najniższy moduł impedancji, co wskazuje na jej wysoką przewodność. Dodatkowo, hTNTs o średnicy 50 nm charakteryzowały się najwyższą wartością kąta fazowego, co świadczy o ich jednorodnej powierzchni.

W kontekście właściwości mechanicznych, hTNTs o mniejszych średnicach (25 nm) wykazywały lepszą przyczepność do podłoża tytanowego, podczas gdy większe średnice (100 nm) prowadziły do obniżenia siły adhezji. Zwarta warstwa TiO_2 charakteryzowała się

wyższą twardością i wyższym modułem Younga w porównaniu do hTNTs, co wskazuje na jej większą sztywność i wytrzymałość mechaniczną.

Podsumowując, próbka hTNTs o średnicy 50 nm została wybrana do dalszych badań ze względu na jej optymalne właściwości elektrochemiczne i fizykochemiczne (Tab. 4.12.), które mogą być korzystne w zastosowaniach technologicznych, takich jak implanty biomedyczne.

Tab. 4.12: Zestawienie najważniejszych właściwości zwartej warstwy TiO_2 i hTNTs o różnych średnicach.

Próbka	OCP Ringer [mV]	$ Z $ Ringer [k Ω]	R_p Ringer [k Ω/cm^2]	Moduł Younga [GPa]	L_c [N]
zwarta TiO_2	116 ± 17	$193,8 \pm 7,4$	$1959,3 \pm 262,2$	$151,39 \pm 19,96$	$8,31 \pm 0,02$
25 nm hTNTs	-137 ± 5	$16,2 \pm 1,2$	$148,9 \pm 7,4$	$96,40 \pm 8,96$	$9,19 \pm 0,65$
50 nm hTNTs	-153 ± 13	$7,8 \pm 1,1$	$47,2 \pm 1,8$	$76,50 \pm 8,06$	$7,47 \pm 0,13$
80 nm hTNTs	-199 ± 17	$10,9 \pm 3,1$	$88,1 \pm 1,5$	$54,76 \pm 2,58$	$6,61 \pm 0,47$
100 nm hTNTs	-201 ± 20	$24,9 \pm 7,3$	$87,8 \pm 6,4$	$69,40 \pm 4,86$	$6,52 \pm 0,90$

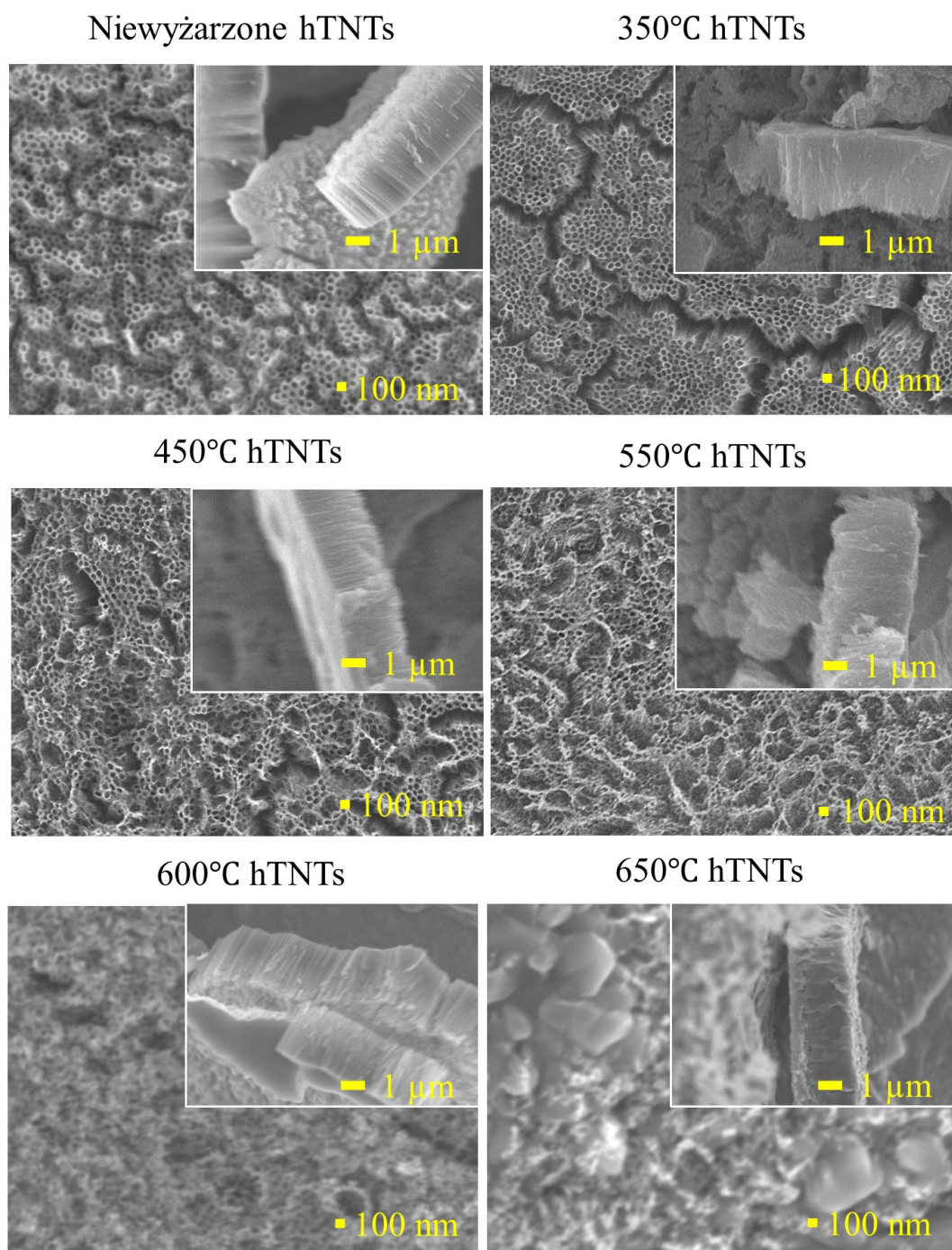
4.3 Modyfikacja termiczna heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu

Dla hTNTs o średnicy 50 nm (Tab. 4.3 podrozdział 4.1) przeprowadzono modyfikację termiczną przez wyżarzanie w temperaturach 350°C, 450°C, 550°C, 600°C i 650°C przez 3 godziny. Celem wyżarzania była zmiana struktury amorficznej TiO_2 powstałej w wyniku anodowania, w strukturę krystaliczną anatazu i anatazu-rutyłu. Tak zmodyfikowane warstwy heksagonalnego TiO_2 zostały następnie zbadane aby określić jak wyżarzanie w różnych temperaturach wpływa na właściwości hTNTs.

W dalszych analizach jako niewyżarzone hTNTs określono hTNTs niepoddane modyfikacji termicznej, X°C hTNTs określono hTNTs podlegające modyfikacji termicznej w temperaturze X.

4.3.1 Badania mikroskopowe i mikrostrukturalne wyżarzonych hTNTs

Obrazy SEM powierzchni i przekroju hTNTs po wyżarzaniu w temperaturach 350°C, 450°C, 550°C, 600°C i 650°C przedstawiono na Rys. 4.23.



Rys. 4.23: Obrazy SEM niewyżarzonych i wyżarzonych w różnych temperaturach hTNTs - widok z góry i przekrój.

Badania wykazały, że hTNTs wyżarzane w temperaturze do 550°C zachowują swoją strukturę, natomiast już w temperaturze 600°C zaobserwowano zniszczenie heksagonalnej struktury hTNTs, a jej całkowitą degradację potwierdzono po wyżarzaniu w temperaturze 650°C. Zmierzone na podstawie obrazów SEM wartości średnicy i długości hTNTs w zależności od temperatury wyżarzania przedstawiono w Tab. 4.13.

Tab. 4.13: Średnica i długość niewyżarzonych i wyżarzonych w różnych temperaturach hTNTs.

Próbka	Średnica [nm]	Długość [nm]
Niewyżarzone hTNTs	44 ± 6	3756 ± 142
350°C hTNTs	43 ± 7	3420 ± 198
450°C hTNTs	42 ± 6	3488 ± 310
550°C hTNTs	43 ± 7	3482 ± 217
600°C hTNTs	zniszczone	zniszczone
650°C hTNTs	zniszczone	zniszczone

Obserwacja zmian długości heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu potwierdziła niszczenie struktury hTNTs przy wyższych temperaturach wyżarzania. W temperaturach 350°C, 450°C i 550°C nie zaobserwowano zmian struktury i średnicy hTNTs. W związku z niszczeniem hTNTs w temperaturach 600°C i 650°C, nie były one brane pod uwagę w dalszych analizach.

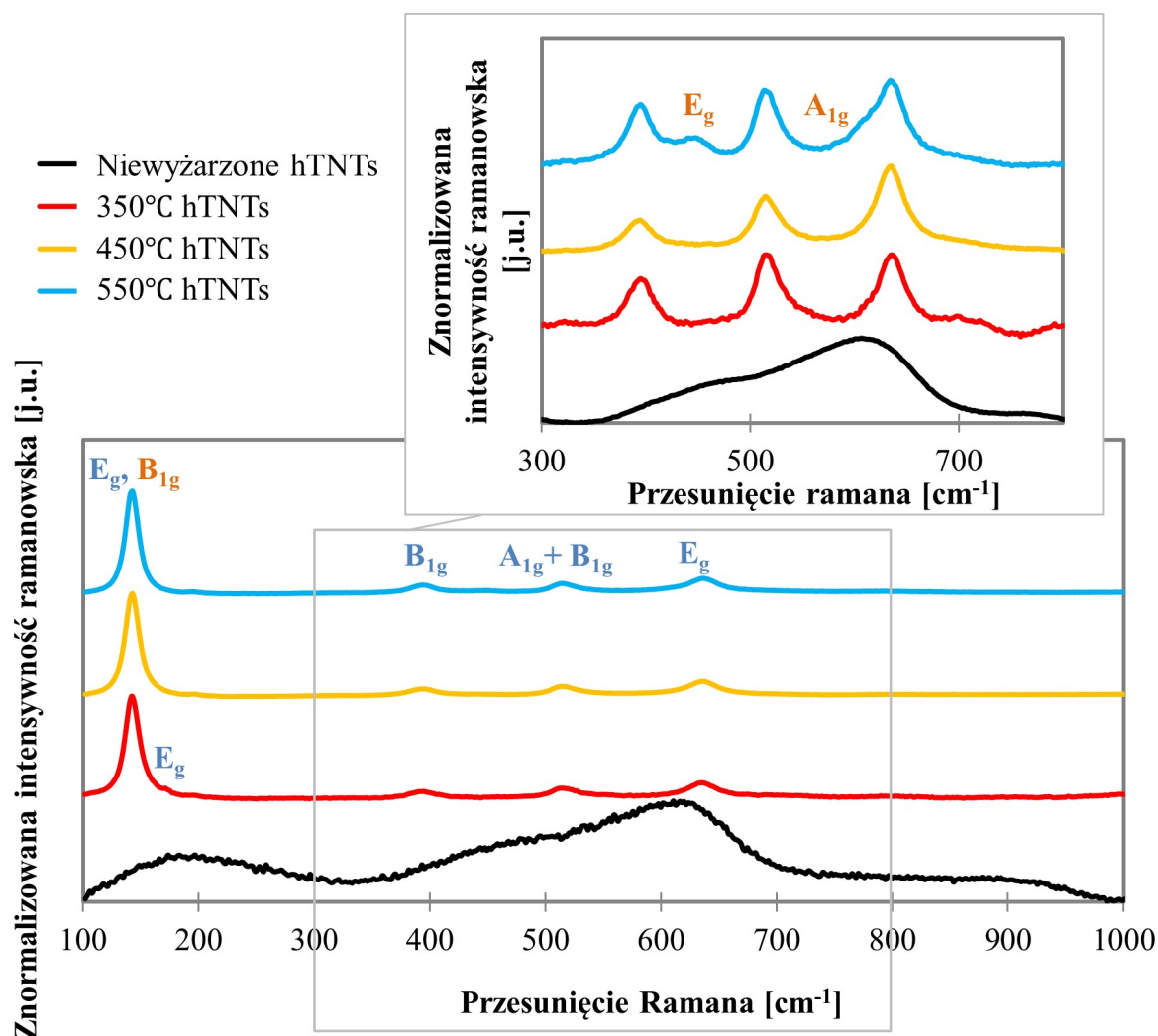
Dla niewyżarzonych oraz wyżarzonych w temperaturach 350°C, 450°C i 550°C hTNTs wykonano badanie składu chemicznego. Wyniki przedstawiono w Tab. 4.14. Wyżarzanie spowodowało usunięcie jonów fluoru z hTNTs, które stanowiły pozostałość po anodowaniu z udziałem NH_4F . Zaobserwowano także wzrost zawartości tytanu dla temperatury 550°C i spadek zawartości tytanu dla temperatury 450°C.

Tab. 4.14: Średnica i długość niewyżarzonych i wyżarzonych w różnych temperaturach hTNTs.

Próbka	Ti [% wag.]	O [% wag.]	F [% wag.]
Niewyżarzone hTNTs	$62,68 \pm 2,63$	$28,58 \pm 2,28$	$8,88 \pm 0,39$
350°C hTNTs	$64,82 \pm 0,47$	$35,18 \pm 0,47$	–
450°C hTNTs	$55,12 \pm 0,58$	$44,88 \pm 0,62$	–
550°C hTNTs	$70,24 \pm 1,07$	$29,76 \pm 0,45$	–

Próbki hTNTs wyżarzone w temperaturach 350°C, 450°C i 550°C zbadano z użyciem spektroskopii Ramana oraz dyfrakcji rentgenowskiej w celu określenia przemian fazy amorficznej w fazę krystaliczną TiO_2 oraz udziału fazy anatazu w każdej z próbek. Zawartość anatazu w próbkach wyznaczono zgodnie z metodyką przedstawioną w rozdziale 3.

Widma Ramana niewyżarzonych i wyżarzanych w różnych temperaturach hTNTs przedstawiono na Rys. 4.24.

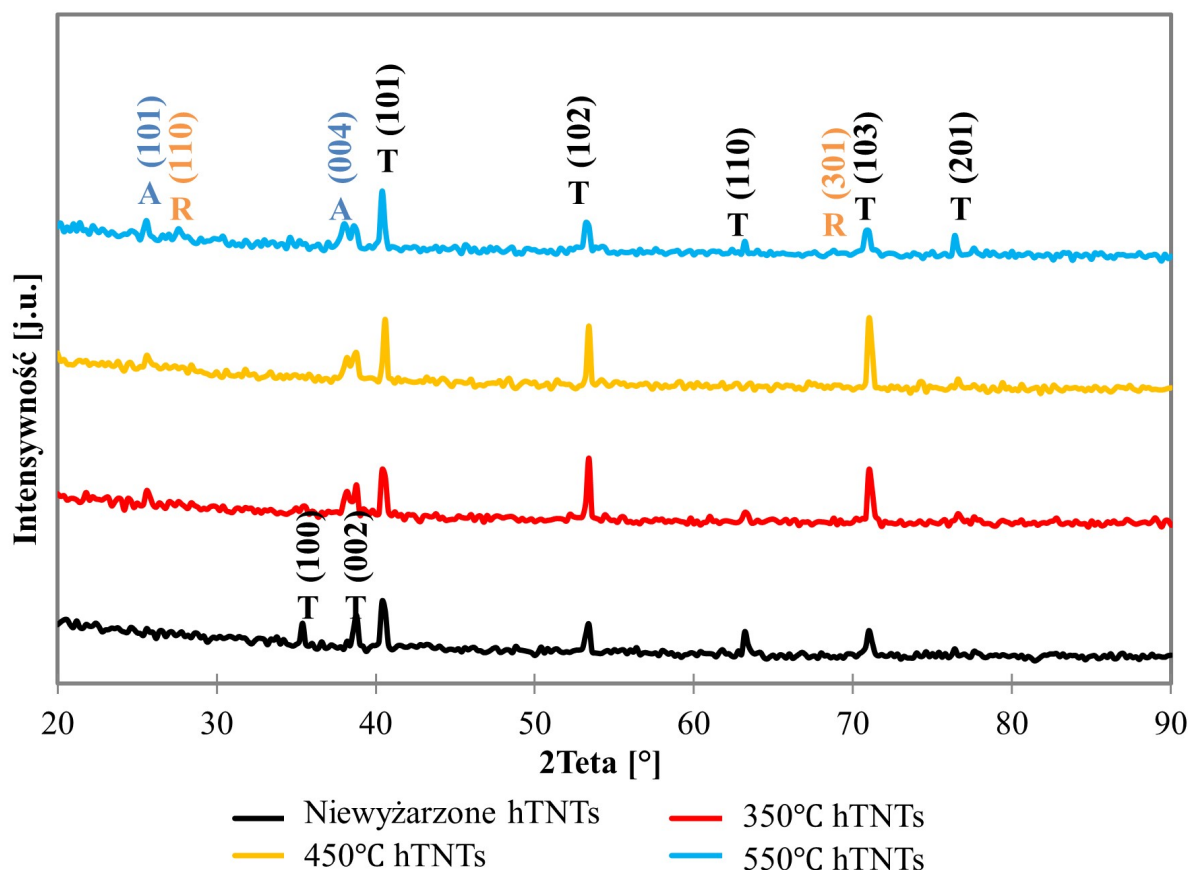


Rys. 4.24: Widma Ramana wykonane dla hTNTs przed i po procesie wyżarzania w różnych temperaturach. Aktywne drgania ramanowskie dla anatazu: $3E_g + 2B_{1g} + A_{1g}$, dla rutylu: $E_g + B_{1g} + A_{1g}$. Tryby E_g reprezentują symetryczne rozciąganie wiązań Ti-O, tryby B_{1g} i A_{1g} reprezentują symetryczne i antysymetryczne ruchy zginające wiązań O-Ti-O [73, 261].

Tryby drgań Ramana przy 144 cm^{-1} (E_g), 195 cm^{-1} (E_g), 394 cm^{-1} (B_{1g}), 513 cm^{-1} ($A_{1g} + B_{1g}$) i 635 cm^{-1} (E_g) pochodzą od krystalicznej fazy TiO_2 w formie anatazu i występują dla hTNTs wyżarzanych w temperaturach 350°C, 450°C i 550°C. Tylko w temperaturze wyżarzania 550°C zaobserwowano występowanie trybów drgań Ramana przy 444 cm^{-1} (E_g) i 610 cm^{-1} (A_{1g}) należących do krystalicznej fazy TiO_2 w formie rutylu. Trybów drgań Ramana związanych z fazami krystalicznymi TiO_2 anatazu lub rutylu nie zaobserwowano w próbce niewyżarzonej hTNTs. Wyżarzanie spowodowało więc zmianę struktury amorficznej TiO_2 tworzącego hTNTs w strukturę krystaliczną anatazu i rutylu,

przy czym obecność anatazu potwierdzono dla podłoży wyżarzanych w temperaturach 350°C i 450°C, a dla wyżarzania w temperaturze 550°C zarówno formę anatazu, jak i rutylu.

Krzywe dyfrakcji rentgenowskiej niewyżarzonych i wyżarzanych w różnych temperaturach hTNTs przedstawiono na Rys. 4.25.



Rys. 4.25: Widma dyfrakcji rentgenowskiej wykonane dla hTNTs przed i po procesie wyżarzania w różnych temperaturach. Indeksy w nawiasach - (hkl) - indeksy Millera określające płaszczyznę krystalograficzne w sieci krystalicznej dla: A - anatazu, R - rutylu, T - tytanu.

Wyniki analizy XRD potwierdziły występowanie fazy α -Ti (podłoże) w próbkach. Amorficzny ditlenek tytanu nie jest widoczny w niewyżarzonych hTNTs na widmie XRD. Po obróbce cieplnej hTNTs w temperaturach 350°C, 450°C i 550°C potwierdzono występowanie fazy anatazu TiO_2 (101). Fazę rutylu TiO_2 (110) obserwowano tylko w temperaturze 550°C. Wyniki analizy składu fazowego uzyskane metodą spektroskopii Ramana i XRD są zatem spójne i potwierdzają obecność anatazu w hTNTs wyżarzanych w temperaturze 350°C, 450°C i 550°C, a także obecność rutylu w hTNTs wyżarzanych w temperaturze 550°C.

Na podstawie danych intensywności pasm charakterystycznych uzyskanych z widm spektroskopii Ramana i XRD wyznaczono zawartość faz anatazu w próbkach hTNTs wyżarzanych w różnych temperaturach. Wyniki przedstawiono w Tab. 4.15.

Tab. 4.15: Ułamek wagowy fazy anatazowej (ω_{tA} %) niewyżarzonych i wyżarzonych w różnych temperaturach hTNTs zmierzony za pomocą korelacji opartej o spektroskopię Ramana i XRD.

Próbka	Raman [%]	XRD [%]
Niewyżarzone hTNTs	—	—
350°C hTNTs	56 ± 3	57 ± 6
450°C hTNTs	65 ± 4	62 ± 6
550°C hTNTs	51 ± 2	47 ± 2

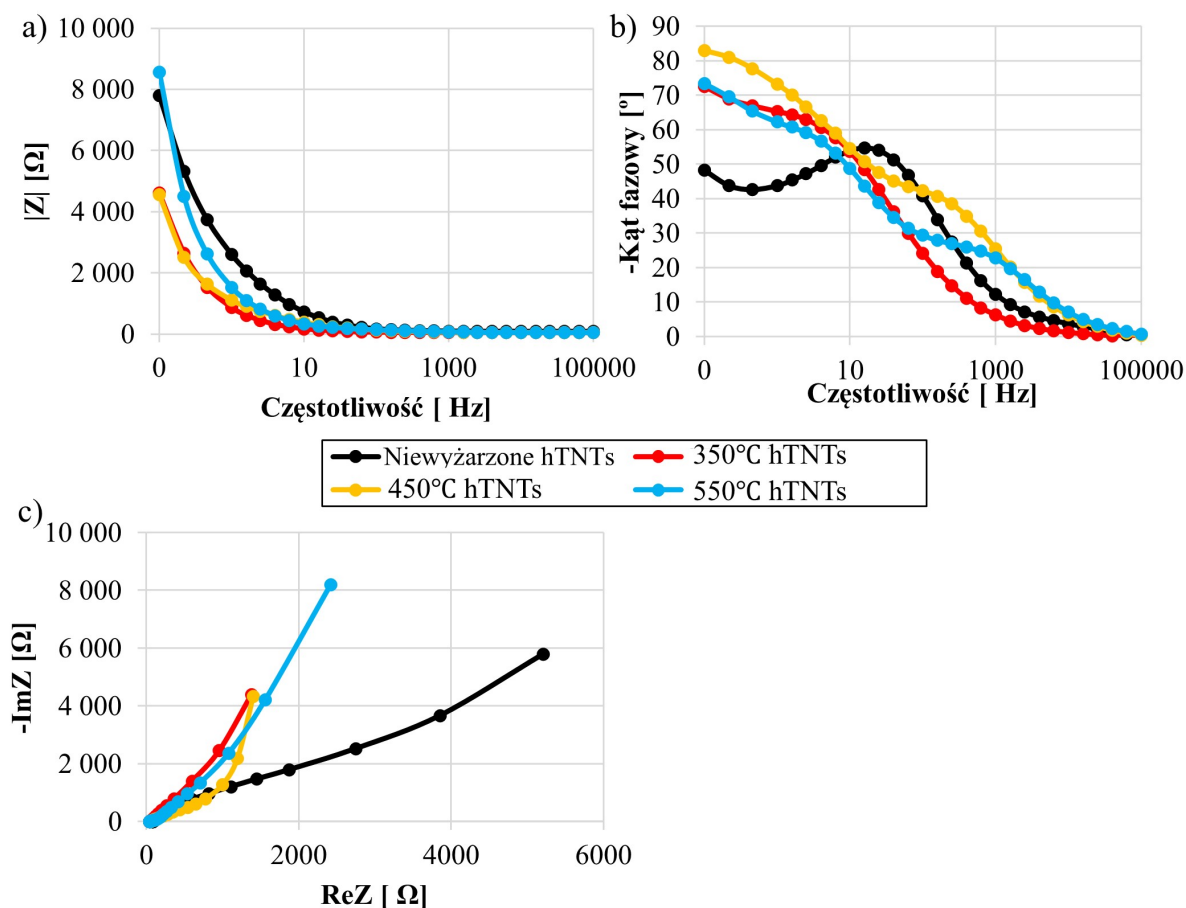
Dane uzyskane z widm XRD i Ramana są zbieżne i pokazują niewielki spadek zawartości anatazu z 56% do 51% dla widm Ramana i z 57% do 47% dla widm XRD wraz ze wzrostem temperatury wyżarzania z 350°C do 550°C. Spadek zawartości anatazu jest związany ze wzrostem zawartości rutylu, w który anataz przekształca się w wyższych temperaturach [280]. Najwyższą zawartość anatazu wykryto dla próbki wyżarzonej w 450°C.

4.3.2 Wpływ temperatury wyżarzania na właściwości fizykochemiczne hTNTs

Dla wyżarzonych w trzech temperaturach 350°C, 450°C i 550°C heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu o średnicy 50 nm przeprowadzono badania elektrochemiczne w roztworze Ringera, pomiar chropowatości i kąta zwilżania (rozdział 3). Pozwoliły one określić wpływ temperatury wyżarzania na właściwości fizykochemiczne hTNTs. Z uwagi na najlepsze odwzorowanie warunków biologicznych panujących w organizmie, do badań elektrochemicznych po modyfikacji termicznej wybrano roztwór Ringera. Zabieg ten miał na celu określenie najlepszych dla zastosowania na implanty warunków modyfikacji termicznej hTNTs. Wykonano elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną, voltamperometrię cykliczną, mikroskopię sił atomowych i pomiar metodą siedzącej kropli zgodnie z metodą omówioną w rozdziale 3.

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

Rysunek 4.26 przedstawia widma impedancyjne Nyquista i Bodego dla warstw niewyżarzonych i wyżarzonych w różnych temperaturach heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu. Parametry impedancji zmierzone dla częstotliwości 0,1 Hz zestawiono w tabeli 4.16.



Rys. 4.26: Widmo impedancyjne reprezentacja Bode a) i b) i Nyquista c) dla niewyżarzonych i wyżarzonych w różnych temperaturach hTNTs.

Moduł impedancji ($|Z|$) hTNTs rejestrowany przy niskiej częstotliwości (0,1 Hz) jest niższy dla wyżarzanych w 350°C i 450°C hTNTs w porównaniu do niewyżarzonych hTNT, co wynika z wykresu reprezentacji Bodego (Rys. 4.26a). Wyżarzanie w 350°C i 450°C spowodowało zmniejszenie wartości modułu impedancji hTNTs w porównaniu do próbek niewyżarzonych. Wyżarzanie hTNTs w 550°C spowodowało nieznaczny wzrost modułu impedancji w porównaniu do próbek niewyżarzonych. Mniejsza zawartość anatazu przy jednoczesnej obecności rutylu (Rys. 4.24, Rys. 4.25, Tab. 4.15) powoduje więc zwiększenie modułu impedancji hTNTs, co jest zgodne z danymi literaturowymi [301].

Wartości kąta fazowego w funkcji częstotliwości przedstawione na wykresach Bodego (Rys. 4.26b) i rejestrowane przy częstotliwości 0,1 Hz wahały się od 48° do 73° (Tab. 4.16), co jest związane z jednorodnością powierzchni próbki. Najniższe wartości kąta fazowego ($48 \pm 3^\circ$) zaobserwowano dla niewyżarzonych hTNTs. Kąt fazowy analizowanych struktur heksagonalnych TiO_2 wzrasta po wyżarzaniu i jest zbliżony dla zastosowanych temperatur wyżarzania. Wzrost wartości kąta fazowego oznacza wzrost porowatości analizowanych

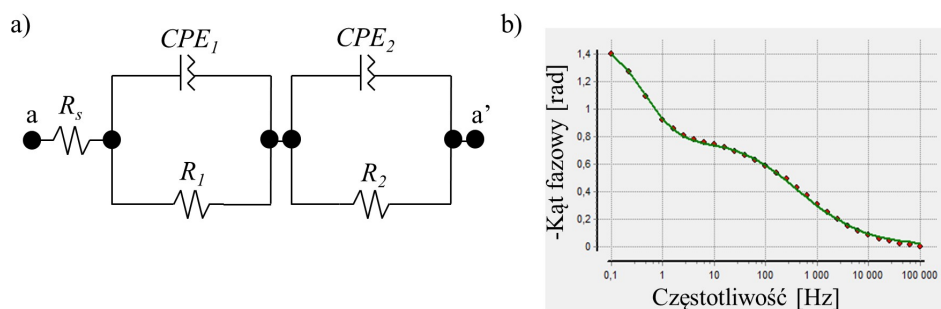
warstw TiO_2 . Dla wyżarzonych w 450°C i 550°C hTNTs wyraźne są dwa maksima wartości kąta fazowego odpowiadające dwóm subwarstwom: barierowej warstwie TiO_2 i hTNTs (Rys. 4.26b). Wystąpienie dwóch subwarstw dla nanorurek ditlenku tytanu potwierdzają dane literaturowe [231]. Przesunięcie maksimów hTNTs wraz ze wzrostem temperatury wyżarzania w stronę wyższych częstotliwości wskazuje na obniżenie aktywności elektrochemicznej hTNTs o mniejszej zawartości anatazu [278].

Tab. 4.16: Średnie wartości parametrów impedancji (zarejestrowane przy 0,1 Hz) niewyżarzonych i wyżarzonych w różnych temperaturach hTNTs.

Próbka	$ Z $ [Ω]	$-ImZ$ [Ω]	ReZ [Ω]	-Kąt fazowy [$^\circ$]
Niewyżarzane hTNTs	7800 ± 1049	5797 ± 538	5209 ± 884	48 ± 3
350°C hTNTs	4609 ± 134	4398 ± 152	1379 ± 39	73 ± 1
450°C hTNTs	4557 ± 211	4335 ± 1291	1401 ± 184	72 ± 2
550°C hTNTs	8559 ± 1006	8208 ± 1027	2417 ± 133	73 ± 2

Dane EIS zmierzone dla częstotliwości 0,1 Hz (Tab. 4.16) wskazują na bardziej rezystywny charakter wyżarzonych hTNTs w porównaniu do niewyżarzonych hTNTs. Najwyższe wartości $-ImZ$ i ReZ dla próbek wyżarzonych wyznaczono dla hTNTs wyżarzonych w 550°C , dla których zawartość fazy anatazu była najniższa i wynosiła 51% zgodnie z korelacją oparta o spektroskopię Ramana i 47% zgodnie z metodą opartą na wynikach XRD (Tab. 4.15). Wielu badaczy potwierdza niższą rezystancję struktur o dużej zawartości anatazu [116, 262]. Wzrost rezystywności hTNTs po wyżarzeniu w 550°C jest zatem uzasadnione ze względu na spadek zawartości anatazu.

Do wyników EIS uzyskanych dla niewyżarzonych i wyżarzonych w różnych temperaturach hTNTs dopasowano elektryczny układ zastępczy [122, 198, 308] przedstawiony na Rys. 4.27a) wraz z przykładem dopasowania układu do danych otrzymanych w pomiarach EIS Rys. 4.27b). Układ ten składa się ze składników takich jak: rezystancja elektrolitu (R_s), rezystancja (R_1) i admitancja (stały element fazy, CPE_1) zewnętrznej warstwy nanorurkowej oraz rezystancja (R_2) i admitancja (CPE_2) warstwy barierowej TiO_2 [122].



Rys. 4.27: Elektryczny obwód zastępczy dopasowany do widm EIS uzyskanych dla niewyżarzonych i wyżarzonych w różnych temperaturach hTNTs: a) schemat elektryczny układu, b) przykład dopasowania układu dla hTNTs wyżarzonych w temperaturze 450°C .

Parametry dopasowania obwodu elektrycznego do wyników analizy EIS dla niewyżarzonych i wyżarzonych w różnych temperaturach hTNTs przedstawiono w Tab. 4.17.

Tab. 4.17: Wyniki dopasowania danych EIS dla niewyżarzonych i wyżarzonych w różnych temperaturach hTNTs dla układu równoważnego przedstawionego na Rys. 4.27.

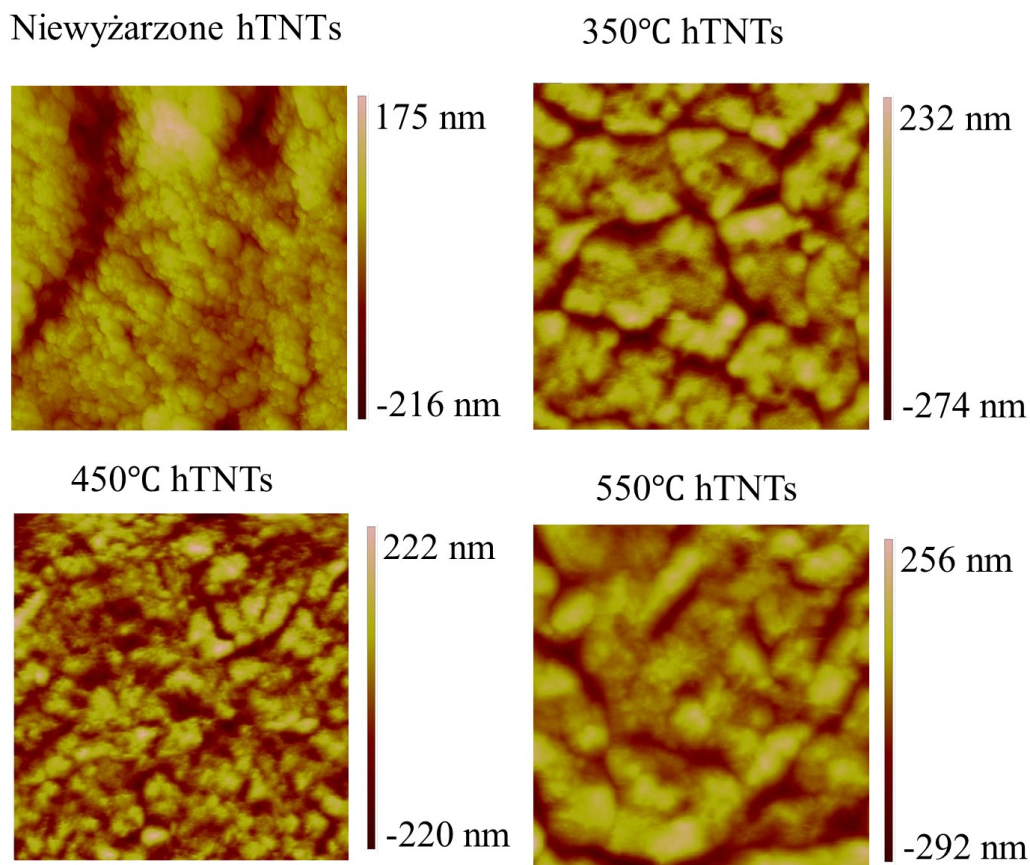
Parametr	Niewyżarzone hTNTs	350°C hTNTs	450°C hTNTs	550°C hTNTs
$R_s [\Omega cm^2]$	$79,28 \pm 3,36$	$42,24 \pm 2,25$	$43,72 \pm 2,66$	$42,66 \pm 2,66$
$Y_1 \cdot 10^{-4} [S/cm^2]$	$0,77 \pm 0,17$	$4,73 \pm 0,60$	$1,98 \pm 1,01$	$1,25 \pm 1,14$
N_1	$0,84 \pm 0,04$	$0,72 \pm 0,02$	$0,64 \pm 0,08$	$0,58 \pm 0,06$
$R_1 \cdot 10^3 [\Omega cm^2]$	$2,03 \pm 1,66$	$3,00 \pm 2,55$	$1,39 \pm 0,68$	$0,08 \pm 0,02$
$Y_2 \cdot 10^{-4} [S/cm^2]$	$1,85 \pm 0,26$	$4,77 \pm 0,37$	$3,18 \pm 0,83$	$1,86 \pm 0,39$
N_2	$0,74 \pm 0,13$	$1,00 \pm 0,01$	$0,96 \pm 0,03$	$0,76 \pm 0,03$
$R_2 \cdot 10^5 [\Omega cm^2]$	$2,72 \pm 3,95$	$6,09 \pm 3,62$	$8,06 \pm 4,31$	$8,52 \pm 2,45$
$x_2 \cdot 10^{-3}$	$0,91 \pm 0,47$	$1,67 \pm 1,64$	$0,51 \pm 0,40$	$1,22 \pm 0,68$
$\tau_1 = Y_1 \cdot R_1$	0,156	1,418	0,275	0,010
$\tau_2 = Y_2 \cdot R_2$	50,29	290,58	256,41	158,60

Przedstawia ona wyniki dla próbek niewyżarzonych i wyżarzonych takie jak: R_s - rezystancja elektrolitu, Y_1 - admitancja zewnętrznej warstwy nanorurkowej, N_1 - wykładnik elementu stałofazowego warstwy nanorurkowej, R_1 - rezystancja zewnętrznej warstwy nanorurkowej, Y_2 - admitancja warstwy barierowej, N_2 - wykładnik elementu stałofazowego warstwy barierowej, R_2 - rezystancja warstwy barierowej, x_2 - błąd chi-kwadrat, τ_1 - stała czasowa zewnętrznej warstwy nanorurkowej, τ_2 - stała czasowa warstwy barierowej. Wartość R_s uległa obniżeniu na skutek wyżarzania i jest zbliżona dla zastosowanych temperatur wyżarzania. Najbardziej zbliżoną do 1 wartość N_1 posiadają niewyżarzone hTNTs, mają one więc najbardziej pojemnościowy charakter wśród badanych próbek. Admitancja i rezystancja zewnętrznej warstwy nanorurkowej wzrosły po wyżarzeniu hTNTw 350°C i są tym niższe im wyższa temperatura wyżarzania hTNTs. Z kolei admitancja warstwy barierowej wzrosła po wyżarzeniu w 350°C i 450°C i nie uległa zmianie po wyżarzeniu w 550°C, parametr ten ulega także obniżeniu wraz ze wzrostem temperatury wyżarzania hTNTs. Nastąpił także wzrost wartości rezystancji warstwy barierowej po wyżarzeniu hTNTs, a parametr ten rośnie wraz z temperaturą wyżarzania hTNTs. Przesunięcie stałych czasowych w stronę wyższych wartości wystąpiło dla wyżarzania w temperaturach 350°C i 450°C, w przypadku τ_1 wartość obniżyła się po wyżarzeniu w 550°C.

Nanochropowatość

Chropowatość powierzchni niewyżarzonych i wyżarzanych w temperaturach 350, 450 i 550°C hTNTs zbadano przy pomocy mikroskopii sil atomowych. Topografie powierzchni

przedstawiono na Rys. 4.28. Powierzchnie hTNTs na Rys. 4.28 charakteryzują się niewielkimi nierównościami, które mieszczą się w skali nanometrycznej, co świadczy o niskiej chropowatości badanych powierzchni.



Rys. 4.28: Topografia powierzchni niewyżarzonych i wyżarzonych w różnych temperaturach hTNTs.

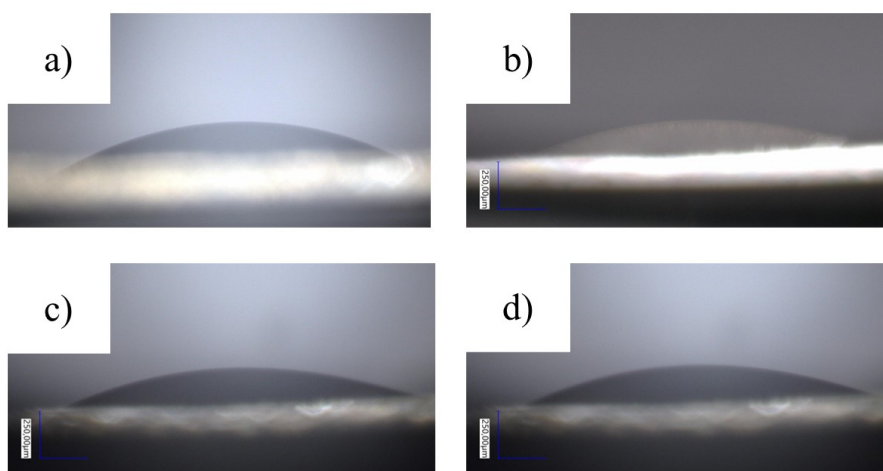
Zgodnie z Tab. 4.18 parametry chropowatości hTNTs po wyżarzeniu są zbliżone do parametrów dla niewyżarzonych hTNTs. Wyżarzanie nie wpłynęło więc znacząco na chropowatość powierzchni hTNTs. Wynik ten jest zgodny z danymi literaturowymi wskazującymi na brak zależności chropowatości powierzchni od temperatury wyżarzania [173, 302].

Tab. 4.18: Średnie wartości parametrów chropowatości niewyżarzonych i wyżarzonych w różnych temperaturach hTNTs.

Próbka	R_q [nm]	R_a [nm]	R_{max} [nm]
Niewyżarzane hTNTs	$38,8 \pm 3,6$	$33,69 \pm 2,65$	$285,24 \pm 17,89$
350°C hTNTs	$34,2 \pm 4,3$	$27,73 \pm 3,66$	$214,57 \pm 26,99$
450°C hTNTs	$36,5 \pm 4,5$	$30,72 \pm 3,89$	$302,01 \pm 25,13$
550°C hTNTs	$40,3 \pm 4,1$	$32,01 \pm 3,47$	$317,33 \pm 30,66$

Metoda siedzącej kropli

Metoda siedzącej kropli posłużyła do określenia zwilżalności próbek przez pomiar kąta zwilżania. Podobnie jak w przypadku niewyżarzonych hTNTs kropla wody po umieszczeniu na powierzchni wyżarzonych hTNTs natychmiast ulega rozplynięciu z uwagi na niski kąt zwilżania hTNTs. Dla wyżarzonych hTNTs pomiar kąta zwilżania wykonano za pomocą mikroskopu optycznego (Rys. 4.29c-d)). Kąt zwilżania wyżarzonych hTNTs posiadał wartość niższą niż $5 \pm 2^\circ$ co świadczy o superzwilżalności powierzchni hTNTs przez wodę.



Rys. 4.29: Kropla wody na powierzchni niewyżarzonych hTNTs a) i hTNTs wyżarzonych w temperaturach 350°C b), 450°C c) i 550°C d).

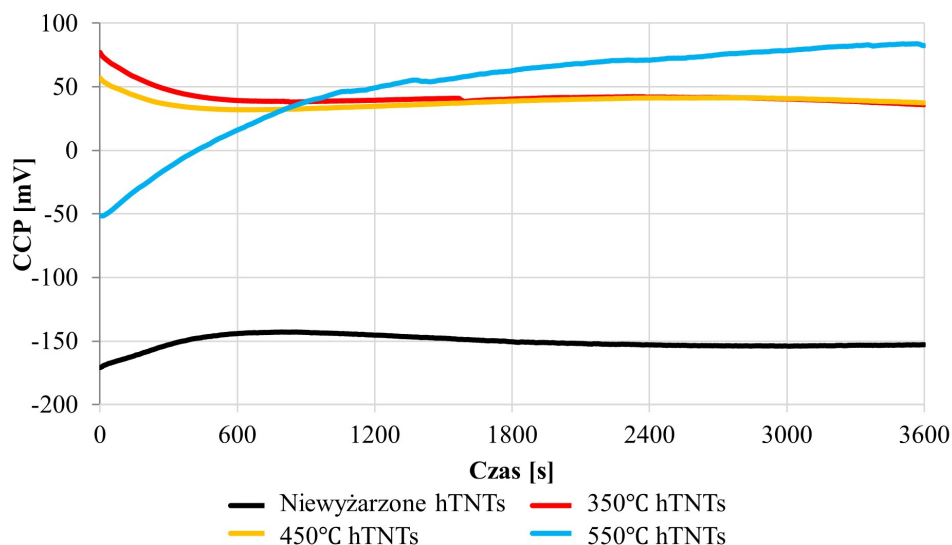
4.3.3 Wpływ temperatury wyżarzania na odporność korozyjną hTNTs

Dla różnych temperatur wyżarzania heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu wykonano ocenę ich odporności korozyjnej. W tym celu wykonano badania potencjału obwodu otwartego i polaryzację potencjodynamiczną zgodnie z metodyką przedstawiono w podrozdziale 3.

Badania potencjału obwodu otwartego

Pomiary potencjału obwodu otwartego niewyżarzonych i wyżarzanych w różnych temperaturach hTNTs przeprowadzono w roztworze Ringera. Wyniki pomiarów przedstawiono w Tab. 4.19 oraz na Rys. 4.30. Zgodnie z Rys. 4.30 przedstawiającym zmiany wartości OCP w czasie, wyżarzanie hTNTs w temperaturach 350°C, 450°C i 550°C skutkowało

wzrostem potencjału OCP w porównaniu do niewyżarzonych hTNTs. Oznacza to poprawę odporności korozyjnej hTNTs dzięki wyżarzaniu.



Rys. 4.30: Zmiany potencjału obwodu otwartego (OCP) niewyżarzonych i wyżarzonych w różnych temperaturach hTNTs w czasie.

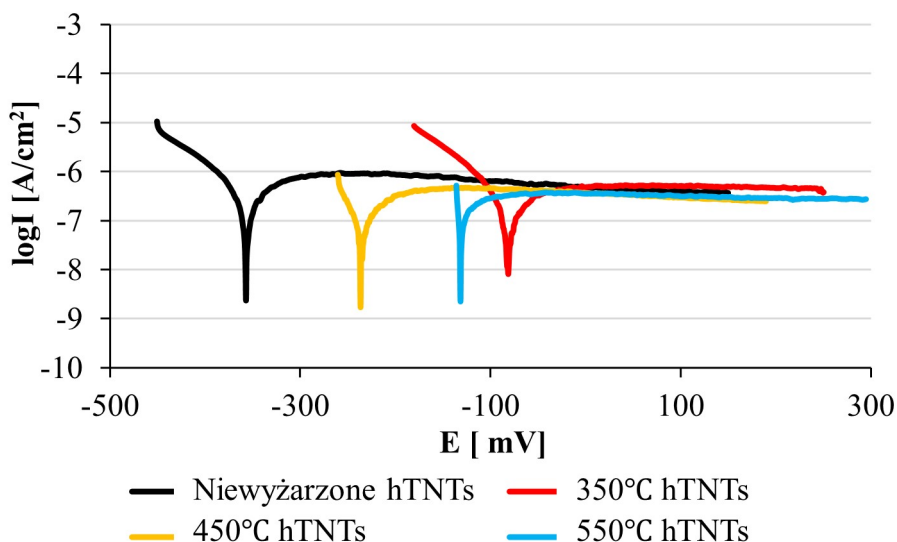
Zgodnie z Tab. 4.19 OCP hTNTs przed wyżarzaniem wynosiło -199 ± 17 mV. Wyżarzanie spowodowało wzrost OCP hTNTs w zakresie od 36 ± 6 mV do 82 ± 10 mV. Zwiększenie temperatury wyżarzania z 350°C do 550°C spowodowało wzrost wartości OCP hTNTs. Wartość OCP hTNTs wyżarzonych w 550°C jest najwyższa spośród wszystkich próbek. Wyższe wartości OCP odnotowane dla wyżarzanych hTNTs w porównaniu do niewyżarzonych hTNTs są wynikiem braku jonów fluorkowych, które są usuwane podczas wyżarzania (Tab. 4.14) [115, 199]. Wzrost wartości OCP ma również związek ze zmianą formy amorficznej hTNTs w formę krystaliczną anatazu i anataz-rutyl (Rys. 4.24 i Rys. 4.25).

Tab. 4.19: Wartości potencjału obwodu otwartego (OCP) w czasie 3600 s dla hTNTs przed i po procesie wyżarzania w różnych temperaturach.

Próbka	OCP [mV]
Niewyżarzone hTNTs	-199 ± 17
350°C hTNTs	36 ± 6
450°C hTNTs	37 ± 10
550°C hTNTs	82 ± 10

Polaryzacja potencjodynamiczna

Krzywe polaryzacji potencjodynamicznej dla niewyżarzonych i wyżarzanych w temperaturach 350°C, 450°C i 550°C hTNTs zmierzone w roztworze Ringera przedstawiono na Rys. 4.31.



Rys. 4.31: Krzywe polaryzacji potencjodynamicznej niewyżarzonych i wyżarzanych w różnych temperaturach hTNTs.

Na skutek modyfikacji termicznej hTNTs przesunięciu uległy punkty przecięcia krzywych anodowej i katodowej, które posłużyły do wyznaczenia potencjału i prądu korozji. Zaobserwowano także przesunięcie potencjału korozyjnego w stronę dodatnich potencjałów, co oznacza lepszą odporność na korozję próbek.

W Tab. 4.20 przedstawiono parametry korozyjne badanych próbek.

Tab. 4.20: Średnie wartości parametrów korozji niewyżarzonych i wyżarzanych w różnych temperaturach hTNTs.

Próbka	$i_{kor} \cdot 10^{-7}$ [A/cm ²]	E_{kor} [mV]	R_p [Ω/cm ²]	Współczynnik korozji [mm/rok]
Niewyżarzane hTNTs	5,32 ± 0,92	-359 ± 7	47233 ± 1806	0,0371 ± 0,0064
350°C hTNTs	4,36 ± 0,05	-80 ± 6	84496 ± 948	0,02789 ± 0,00332
450°C hTNTs	3,69 ± 0,13	-236 ± 3	80564 ± 6322	0,01826 ± 0,00341
550°C hTNTs	2,09 ± 0,12	-132 ± 1	25212 ± 2981	0,01796 ± 0,00020

Na podstawie wyników zaobserwowano obniżenie wartości i_{kor} wyżarzanych hTNTs w porównaniu do niewyżarzanych hTNTs, co wskazuje na wyższą odporność korozyjną tych podłoży na skutek zastosowanej modyfikacji termicznej, co jest zgodne z pomiarami

OCP (Tab. 4.19). Najniższą gęstość prądu korozyjnego wykazuje próbka wyżarzana w temperaturze 550°C. Wartości i_{kor} wyżarzanych hTNTs mieścił się w zakresie od $0,21 \div 0,44 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Zgodnie z pomiarami OCP (Tab. 4.19) potencjał korozyjny jest wyższy dla wyżarzanych hTNTs w porównaniu do niewyżarzonych hTNTs. Modyfikacja heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu poprzez wyżarzanie zmniejszyła szybkość korozji z $3,71 \cdot 10^{-2} \text{ mm/rok}$ (niewyżarzone hTNTs) do $1,39 \cdot 10^{-2} \text{ mm/rok}$ (hTNTs wyżarzane w temperaturze 550°C). Uzyskane wyniki potwierdziły, że wyżarzanie poprawia odporność korozyjną hTNTs poprzez zmniejszenie ich prądu korozyjnego i szybkości korozji oraz zwiększenie potencjału korozyjnego. Wraz ze wzrostem temperatury wyżarzania wzrasta odporność korozyjna hTNTs.

4.3.4 Wpływ temperatury wyżarzania na charakterystykę mechaniczną wyżarzanych hTNTs

Właściwości mechaniczne niewyżarzonych i wyżarzonych w temperaturach 350°C, 450°C i 550°C heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu określono metodą nanoindentacji oraz testem zarysowania zgodnie z metodyką opisaną w podrozdziale 3.2.5. Celem badań było określenie wpływu temperatury wyżarzania hTNTs na ich właściwości fizyczne takie jak twardość, moduł Younga, odkształcenie plastyczne i siła adhezji.

Nanoindentacja

Właściwości nanomechaniczne niewyżarzonych i wyżarzanych w temperaturach 350, 450 i 550°C hTNTs, takie jak twardość HM-Martensa, twardość HV Vickersa, zredukowany moduł Younga i odkształcenie plastyczne, przedstawiono w Tab. 4.21.

Tab. 4.21: Średnie wartości parametrów nanomechanicznych niewyżarzonych i wyżarzonych w różnych temperaturach hTNTs.

Próbka	Twardość Martensa [N/mm ²]	Twardość Vickersa [N/mm ²]	Moduł Younga [GPa]	Odształcenie plastyczne [%]
Niewyżarzone hTNTs	711,22 ± 63,26	80,44 ± 7,06	76,50 ± 8,06	85,088 ± 0,604
350°C hTNTs	1044,80 ± 58,68	125,43 ± 7,22	65,28 ± 3,93	78,363 ± 0,390
450°C hTNTs	1251,14 ± 41,05	151,14 ± 4,75	71,16 ± 5,33	79,022 ± 1,074
550°C hTNTs	1259,03 ± 131,18	148,88 ± 16,89	76,40 ± 1,85	82,858 ± 1,938

Wyżarzanie spowodowało wzrost twardości hTNTs z 711,22 N/mm² dla próbek niewyżarzonych do 1259,03 N/mm² dla próbek wyżarzonych przy 550°C w skali Martensa.

Moduł Younga i odkształcenie plastyczne zmniejszyły się po wyżarzaniu hTNTs w temperaturach 350°C i 450 °C z odpowiednio 76,50 GPa i 85,088% dla niewyżarzonych próbek do 65,28 GPa i 78,363% dla hTNTs wyżarzonych w 350°C i do 71,16 GPa i 79,022% dla hTNTs wyżarzonych w 450°C. Dla hTNTs wyżarzonych w 550°C moduł Younga i odkształcenie plastyczne są zbliżone do wartości otrzymanych dla niewyżarzonych hTNTs. Przemiana amorficznego heksagonalnego TiO₂ w anataz zachodząca przy 350°C i 450°C (Rys. 4.24, Tab. 4.15) powoduje zatem zmniejszenie elastyczności hTNTs. Elastyczność ta ulega jednak zwiększeniu przez pojawienie się rutylu po wyżarzaniu hTNTs w temperaturze 550°C (Rys. 4.24, Tab. 4.15). Zarówno anataz, jak i rutyl powodują wzrost twardości hTNTs w porównaniu z amorficznymi hTNTs, co jest zgodne z danymi literaturowymi [177]. Dane te wskazują na dodatnią korelację twardości i temperatury wyżarzania TiO₂.

Test zarysowania

Adhezję niewyżarzonych i wyżarzonych w różnych temperaturach hTNTs do podłoża tytanowego określono metodą testu zarysowania. Wyniki przedstawiono w Tab. 4.22.

Tab. 4.22: Średnie wartości siły krytycznej adhezji niewyżarzonych i wyżarzonych w różnych temperaturach hTNTs do podłoża tytanowego.

Próbka	Niewyżarzone hTNTs	350°C hTNTs	450°C hTNTs	550°C hTNTs
L_c [N]	7,47 ± 0,13	3,83 ± 0,75	7,11 ± 0,34	8,33 ± 0,28

Najwyższą wśród wszystkich próbek wartością siły krytycznej adhezji (L_c) charakteryzują się hTNTs wyżarzone w 550°C. Mniejsze wartości L_c zarejestrowano dla niewyżarzonych hTNTs. Dla hTNTs modyfikowanych termicznie w temperaturze 350°C zaobserwowano znaczne obniżenie L_c , co świadczy o pogorszeniu ich adhezji hTNTs do podłoża tytanowego.

Podsumowanie - wybór temperatury wyżarzania

Heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu o średnicy 50 ± 7 nm i długości 3476 ± 181 nm mogą być modyfikowane termicznie przez wyżarzanie w atmosferze argonu i temperaturach w zakresie 350÷550°C przez 3 h przy szybkości nagrzewania/chłodzenia 6°C/min. Modyfikacja termiczna hTNTs dla tych parametrów wyżarzania pozwala na zachowanie ich heksagonalnej struktury z nieznacznym wpływem na długość warstwy hTNTs. Temperatura wyżarzania 600 °C i wyższa powoduje zniszczenie struktury i zmniejszenie długości hTNTs.

Wyżarzanie heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu dla temperatur 350°C, 450°C i 550°C pozwala na poprawę ich właściwości elektrochemicznych, korozyjnych i fizycznych. Modyfikacja ta pozwala na zmianę struktury amorficznej hTNTs w tetragonalną strukturę anatazu dla wyżarzania w temperaturach 350 i 450°C. Dla próbek wyżarzonych w temperaturze 550°C potwierdzono obecność dwóch odmian polikrystalicznych TiO_2 : anatazu i rutylu. Struktura anataz-rutyl hTNTs sprawiła, że posiadają one najwyższą wartość potencjału obwodu otwartego, modułu impedancji i kąta fazowego odniesieniu do próbek niewyżarzonych i wyżarzonych w niższych temperaturach. Z kolei niższy prąd korozji i współczynnik korozji świadczą o najlepszych właściwościach korozyjnych hTNTs wyżarzonych w 550°C w porównaniu do próbek niewyżarzonych i wyżarzonych w 350 i 450°C. Korzystne dla hTNT wyżarzonych w 550°C w porównaniu do próbek wyżarzonych w 350 i 450°C są także ich parametry mechaniczne w tym wysoka wartość modułu Younga, odkształcenia plastycznego i twardości, a także silna adhezja do podłoża przy zachowaniu niskiej chropowatości.

Wymienione zalety wyżarzania w 550°C pozwoliły wybrać tę temperaturę jako najlepszą do modyfikacji termicznej heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu z przeznaczeniem na materiał do konstrukcji implantów. Badania potwierdziły **hipotezę szczegółową 2**, czyli poprawę właściwości korozyjnych i mechanicznych heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu na skutek ich modyfikacji termicznej.

4.4 Badania heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu w kontekście zastosowań implantologicznych

Ostatni etap badań miał na celu ocenę możliwości wytworzenia heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu na powierzchni implantów tytanowych za pomocą metody anodowania sonoelektrochemicznego.

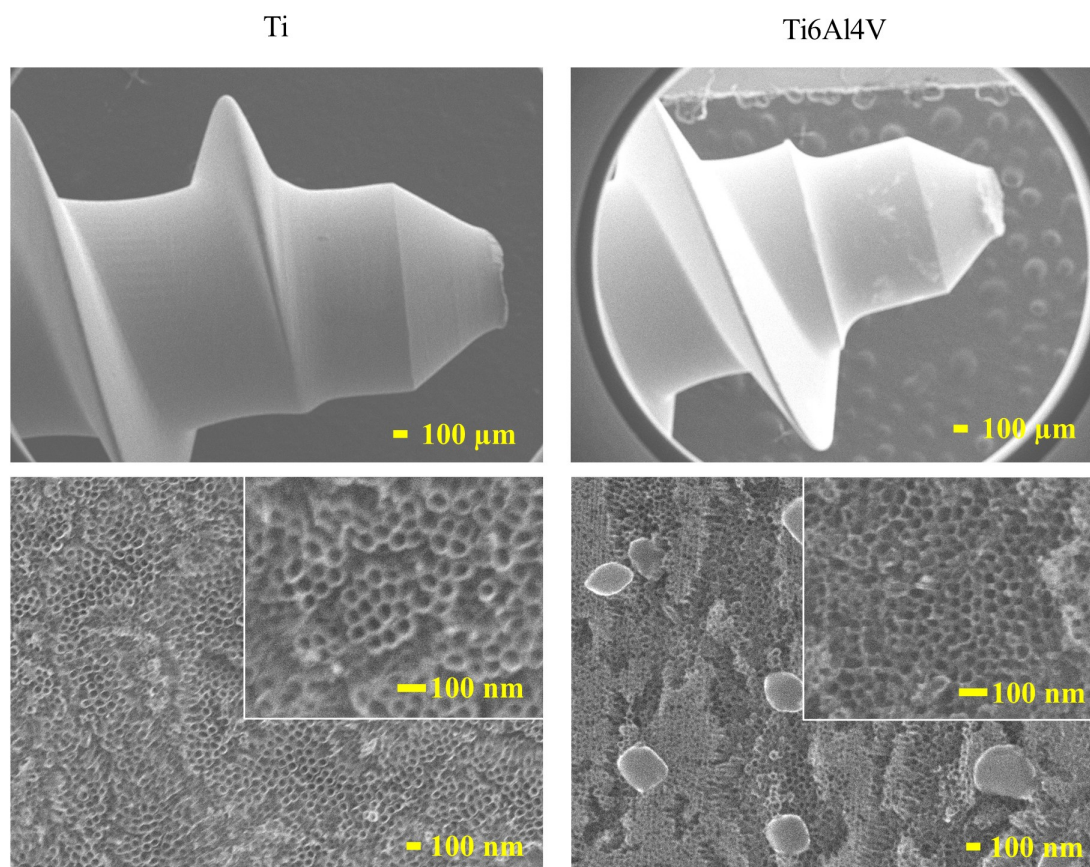
Skalowalność procesu oceniono poprzez zastosowanie metody anodowania sonoelektrochemicznego do wytworzenia struktury hTNTs na powierzchni implantów tytanowych i implantów ze stopu Ti6Al4V. Implanty poddano anodowaniu sonoelektrochemicznemu w celu wytworzenia hTNTs o średnicy 50 nm i długości 3500 nm, które następnie poddano modyfikacji termicznej poprzez wyżarzanie w temperaturze 550 przez trzy godziny w atmosferze argonu. Stabilność mechaniczną hTNTs oceniano po ich wytworzeniu na powierzchni implantów dentystycznych, które następnie zostały wkrecone w kość świnią żuchwy, zgodnie z procedurą opisaną w podrozdziale 3.2.5.

Po implantacji, przeprowadzono szczegółowe analizy implantów, które obejmowały skaningową mikroskopię elektronową, pomiar potencjału obwodu otwartego oraz elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną. Badania te umożliwiły ocenę nie tylko możliwości

wytworzenia hTNTs przy użyciu opracowanej metody anodowania sonoelektrochemicznego, ale także odporności nanorurek na uszkodzenia związane z procesem implantacji.

4.4.1 Ocena skalowalności procesu wytwarzania heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu

Heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu wytworzono metodą anodowania sonoelektrochemicznego na implancie z czystego tytanu oraz ze stopu Ti6Al4V. Anodowanie przeprowadzono zgodnie z metodyką opisaną podrozdziale 3.2.1 przy zastosowaniu napięcia anodowania 20 V i czasu 60 min oraz elektrolitu o składzie 94% glikolu etylenowego, 0,3% wag. fluorku amonu i 0,1% wag. wersenianu disodu. Anodowanie prowadzono w obecności ultradźwięków. Na Rys. 4.32 przedstawiono hTNTs wytworzone na powierzchni implantów wykonanych z komercyjnie czystego tytanu i ze stopu Ti6Al4V.



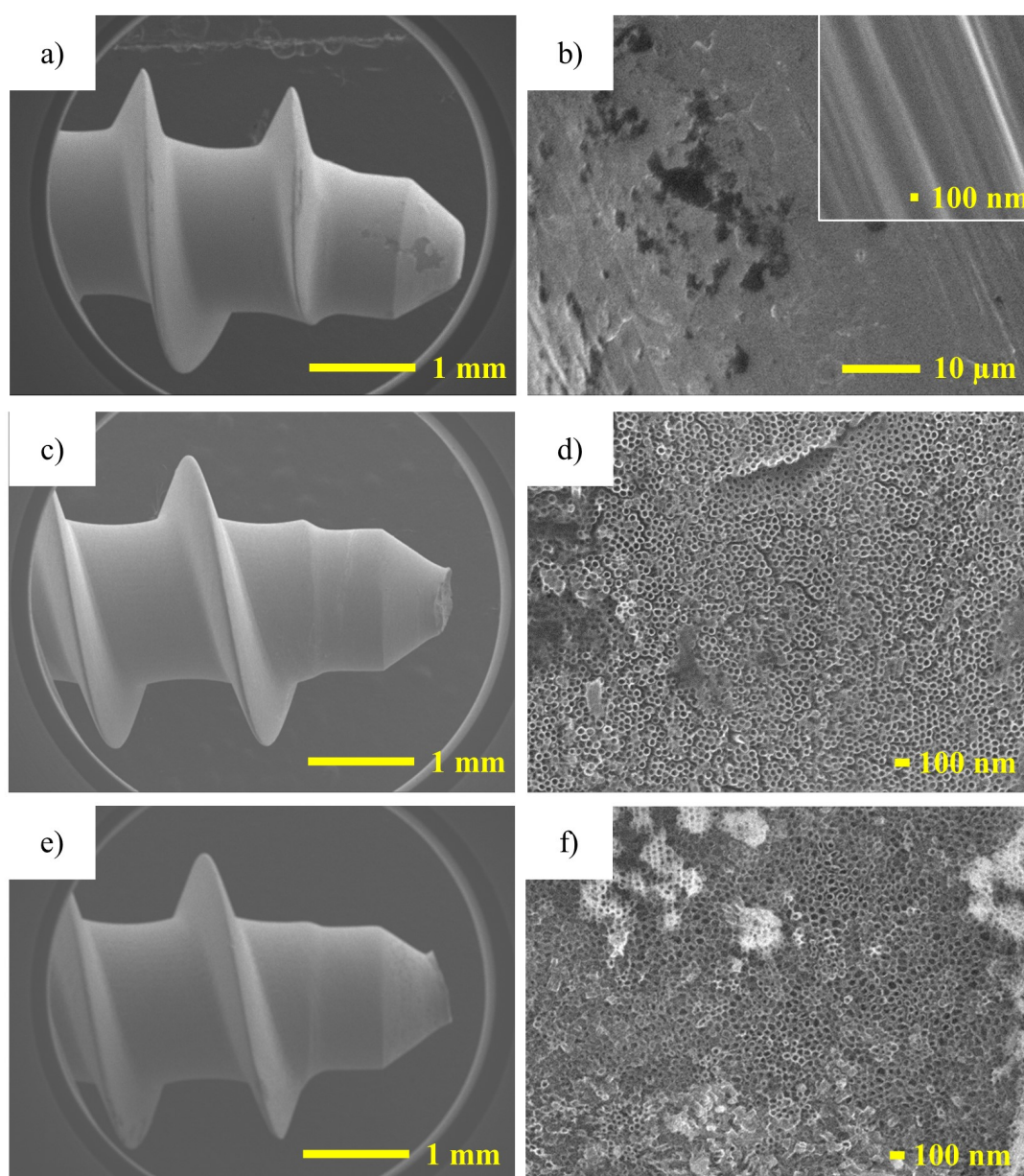
Rys. 4.32: Obrazy SEM hTNTs na powierzchni implantu z Ti oraz Ti6Al4V.

Wytworzone na śrubach implantowych hTNTs posiadają średnice 50 ± 9 nm, podobnie jak ich odpowiedniki wytwarzane na folii tytanowej (Tab. 4.3). Zarówno na implancie wykonanym z czystego tytanu, jak i ze stopu Ti6Al4V z powodzeniem wytworzono hTNTs

co potwierdza możliwość zastosowania opracowanej metody wytwarzania hTNTs do modyfikacji powierzchni implantów z tytanu i jego stopów.

Na podstawie wcześniejszych badań heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu o średnicy 50 nm poddano modyfikacji termicznej poprzez wyżarzanie prowadzone w temperaturze 550°C. Wyżarzanie prowadzono przez trzy godziny w atmosferze argonu, w temperaturze 550°C z szybkością grzania/chłodzenia 6°C/min.

Na Rys. 4.33 przedstawiono obrazy SEM czystego implantu (Rys. 4.33a i Rys. 4.33b), implantu z hTNTs (Rys. 4.33c i Rys. 4.33d) i implantu z wyżarzonymi hTNTs (Rys. 4.33e i Rys. 4.33f).

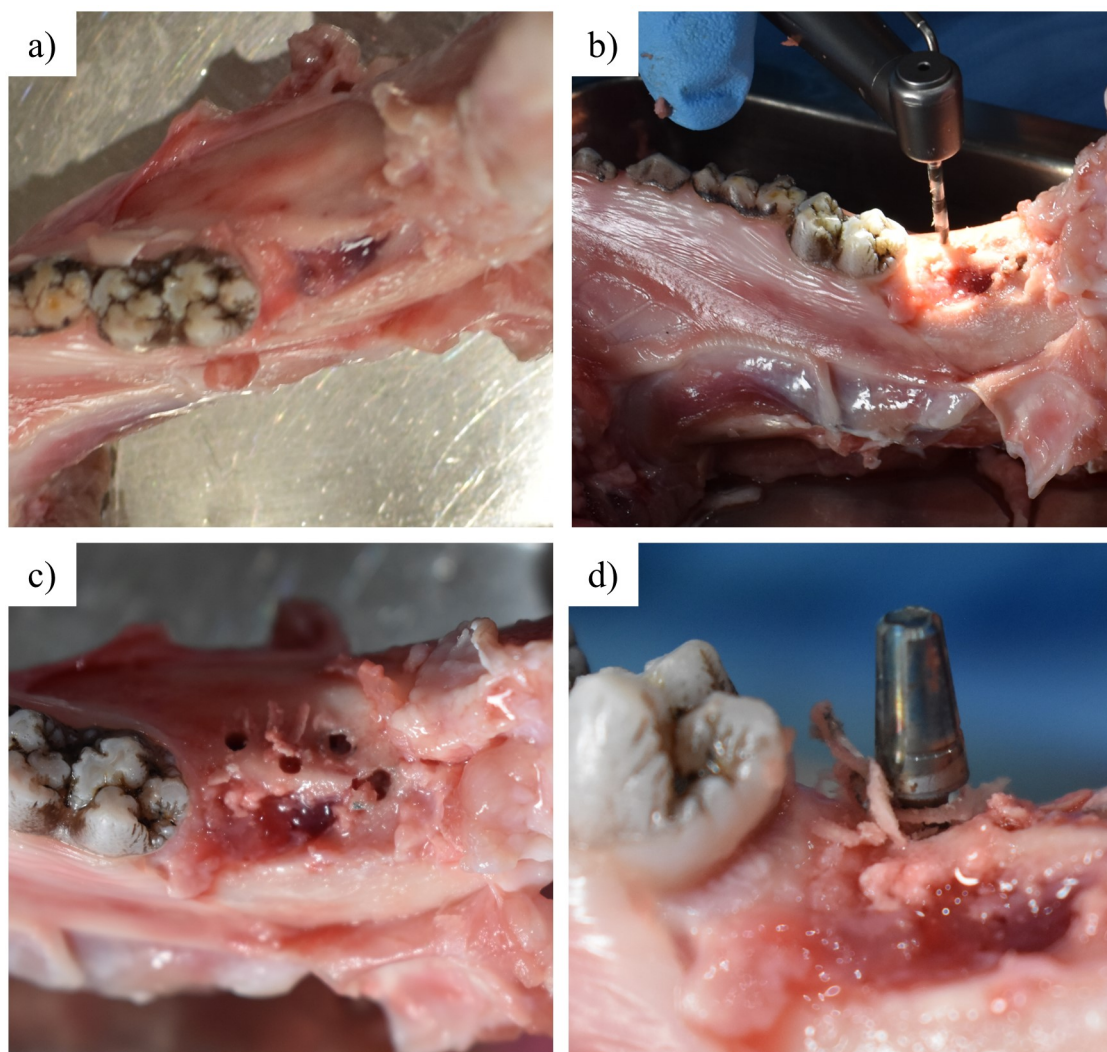


Rys. 4.33: Obrazy SEM czystego implantu a) i b), implantu z hTNTs c) i d), implantu z wyżarzonymi hTNTs e) i f).

Uzyskane mikrofotografie (Rys. 4.33d) potwierdziły wytworzenie hTNTs na całej zanurzonej podczas anodowania w elektrolicie powierzchni, w tym na gwincie. Wyżarzanie nie spowodowało ich uszkodzenia (Rys. 4.33f). Wytworzone na implancie heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu miały zarówno przed, jak i po wyżarzeniu średnicę 50 ± 9 nm.

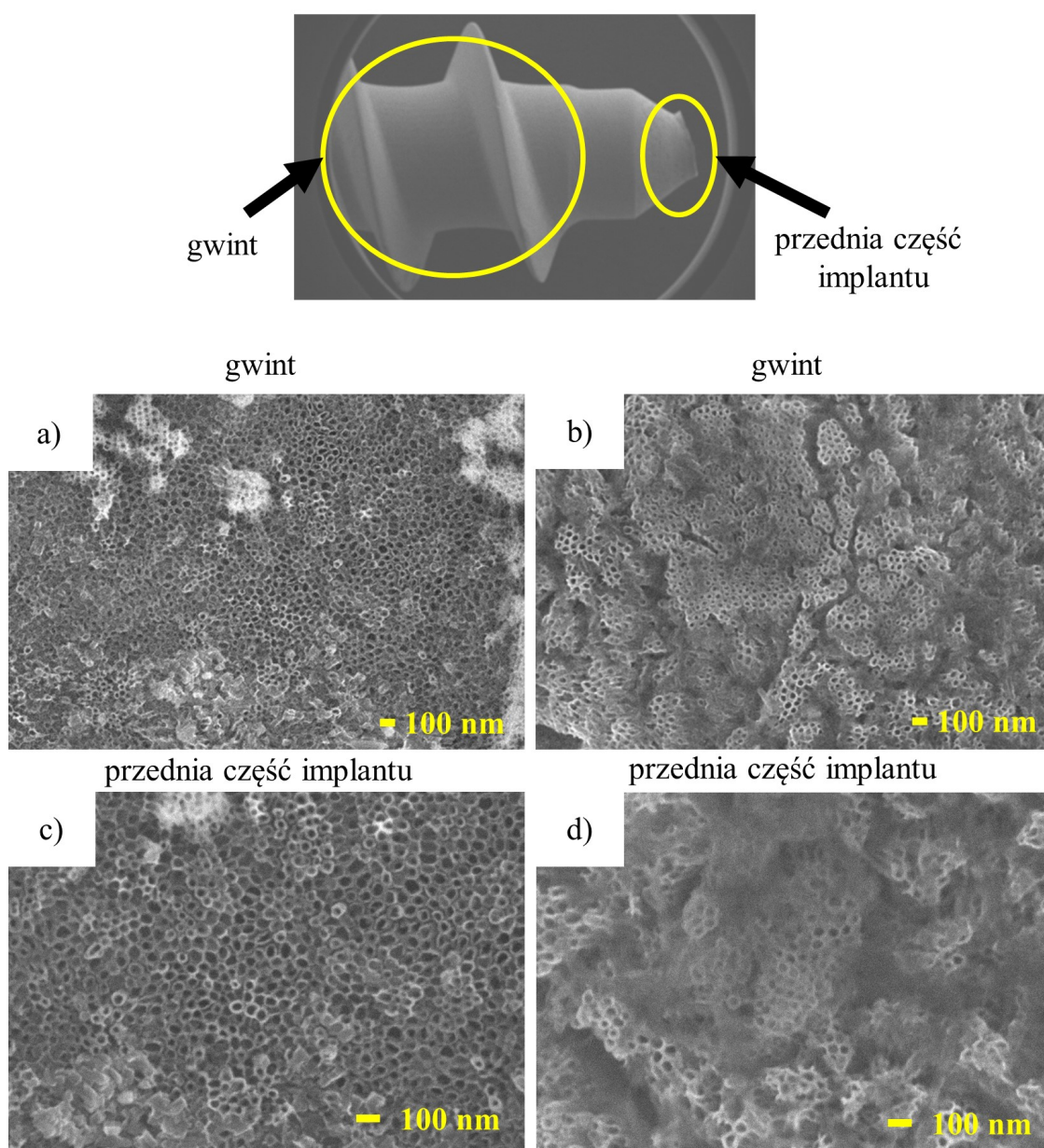
4.4.2 Badania stabilności warstwy hTNTs w procesie implantacji

Etapy implantacji śruby tytanowej przedstawiono na Rys. 4.34. Przed implantacją kość została odsłonięta z otaczających tkanek, następnie nawiercone zostały otwory, a ostatecznie w przygotowane otwory wkrecono implant z hTNTs. Następnie implant wykręcono z kości i poddano badaniom metodą skaningowej mikroskopii elektronowej oraz metodami elektrochemicznymi, tj. pomiar potencjału obwodu otwartego oraz elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej.



Rys. 4.34: Zdjęcia z procesu implantacji: a) odsłonięta kość żuchwy, b) nawiercanie otworu na implant, c) otwór w żuchwie i d) wkrecony implant.

Na Rys. 4.35 przedstawiono obrazy SEM gwintu i przedniej części implantu z wyżarzonymi hTNTs przed Rys. 4.35a i Rys. 4.35c i po implantacji w kość Rys. 4.35b i Rys. 4.35d.

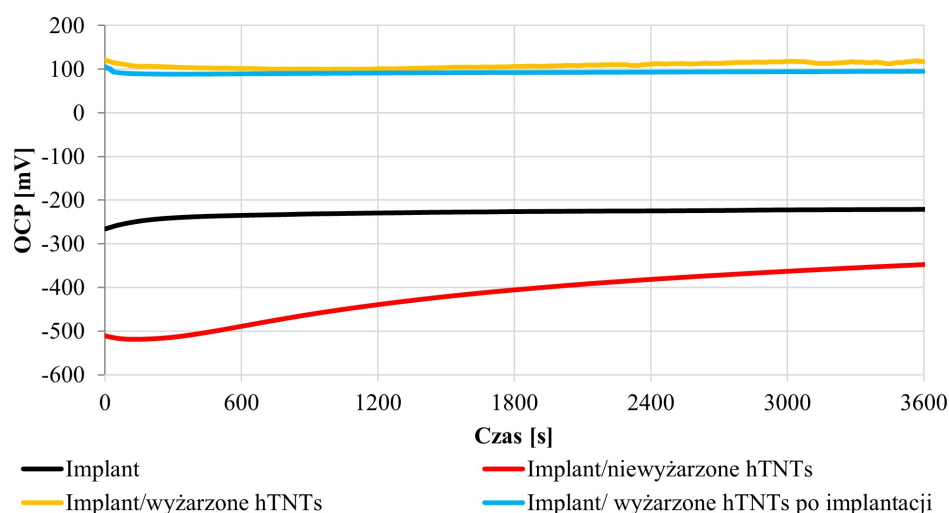


Rys. 4.35: Obrazy SEM implantu z hTNTs: przed implantacją a) i c), po implantacji b) i d).

Parametry elektrochemiczne śruby z hTNTs

Po implantacji w kość na powierzchni implantu pozostały hTNTs. Na skutek sił działających podczas implantacji heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu uległy jednak pewnym zniszczeniom, w szczególności w przedniej części implantu, na którą działały największe siły podczas implantacji. W dalszych częściach implantu hTNTs uległy nieznacznym zniszczeniom polegającym na pochyleniu warstwy tlenkowej bez jej przerywania z uwagi na dużą plastyczność hTNTs (Tab. 4.10 i Tab. 4.21).

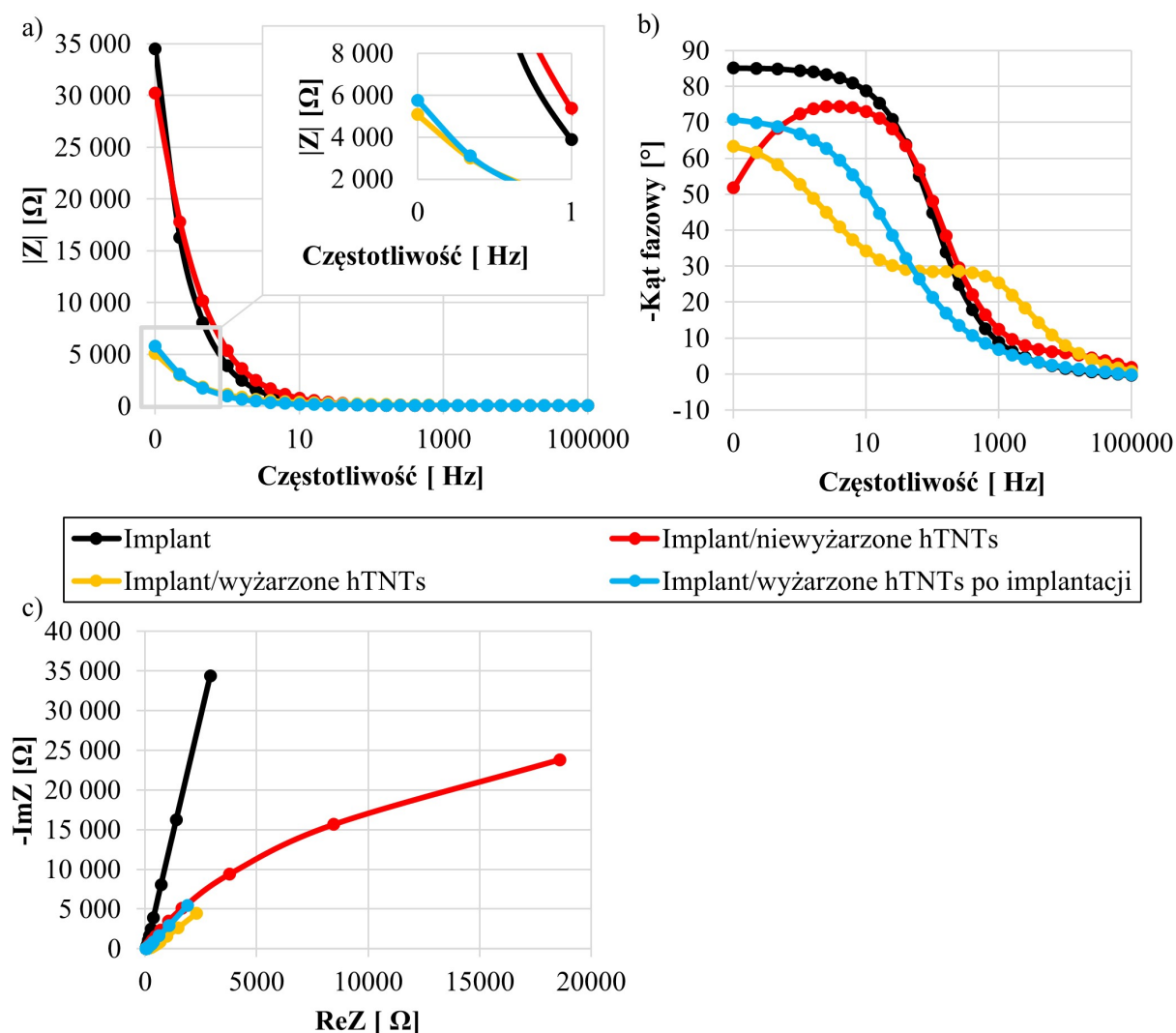
Na skutek modyfikacji implantu heksagonalnymi nanorurkami ditlenku tytanu oraz implantacji zaobserwowano także zmiany jego parametrów elektrochemicznych, które przedstawiono na Rys. 4.36, Rys. 4.37 i w Tab. 4.23.



Rys. 4.36: Zmiany potencjału obwodu otwartego (OCP) implantu po modyfikacji hTNTs i implantacji w kość.

Po wytworzeniu niewyżarzonych hTNTs na powierzchni implantu zmniejszyła się wartość potencjału obwodu otwartego implantu, która wzrosła jednak po wyżarzeniu, a następnie nieznacznie zmniejszyła się na skutek implantacji.

Po wytworzeniu hTNTs na powierzchni implantu zaobserwowano także zmniejszenie $-ImZ$ i kąta fazowego, przy jednoczesnym wzroście ReZ . Po wyżarzeniu wartości $|Z|$, $-ImZ$ i ReZ zmniejszyły się, natomiast kąt fazowy wzrósł. Po implantacji nie zaobserwowano znaczących zmian parametrów impedancji mierzonych przy częstotliwości 0,1 Hz w porównaniu do próbki implant/wyżarzone hTNTs przed implantacją, jednak przebieg krzywej impedancyjnej Bode (Rys. 4.37b) wskazuje na zbliżenie przebiegu krzywej próbki po implantacji do przebiegu krzywej dla czystego implantu. Wynik ten, pomimo wcześniej potwierdzonych niewielkich zmian na obrazach SEM i właściwości próbki, nie pozwala jednoznacznie potwierdzić, że hTNTs pozostały na powierzchni implantu po implantacji.



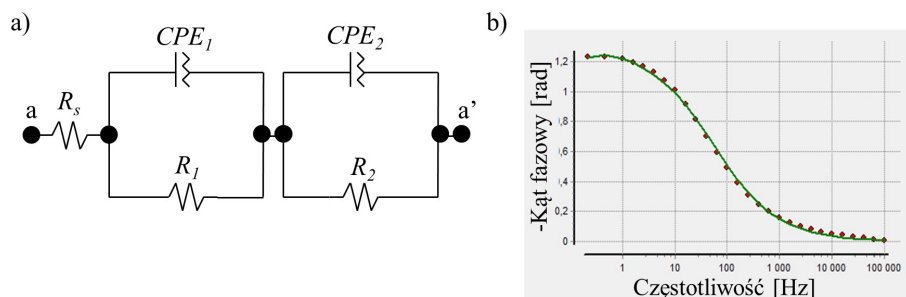
Rys. 4.37: Widmo impedancyjne reprezentacji Bode a) i b) i Nyquista c) implantu po modyfikacji hTNTs i implantacji w kość.

Tab. 4.23: Średnie wartości parametrów impedancji (zarejestrowane przy 0,1 Hz) implantu po modyfikacji hTNTs i implantacji w kość.

Próbka	$ Z $ [Ω]	$-ImZ$ [Ω]	ReZ [Ω]	-Kąt fazowy [°]
Implant	34517 ± 1124	34392 ± 1122	2930 ± 72	85 ± 1
Implant/ niewyżarzone hTNTs	30256 ± 5110	23798 ± 4424	18602 ± 3253	52 ± 4
Implant/ wyżarzone hTNTs	5074 ± 751	4485 ± 336	2315 ± 993	63 ± 8
Implant/wyżarzone hTNTs po implantacji	5767 ± 73	5443 ± 3	1901 ± 214	71 ± 2

Do wyników EIS uzyskanych dla implantu po modyfikacji hTNTs i implantacji w kość dopasowano elektryczny obwód zastępczy [122, 198, 308] przedstawiony na Rys. 4.38a)

wraz z przykładem dopasowania układu do danych otrzymanych w pomiarach EIS Rys. 4.38b). Układ ten składa się ze składników takich jak: rezystancja elektrolitu (R_s), rezystancja (R_1) i admitancja (stały element fazy, CPE_1) zewnętrznej warstwy nanorurkowej oraz rezystancja (R_2) i admitancja (CPE_2) warstwy barierowej TiO_2 [122].



Rys. 4.38: Elektryczny obwód zastępczy dopasowany do widm EIS uzyskanych dla implantu po modyfikacji hTNTs i implantacji w kość: a) schemat elektryczny układu, b) przykład dopasowania układu implantu z hTNTs po wkręceniu w kość.

Parametry dopasowania obwodu elektrycznego do wyników analizy EIS dla implantu po modyfikacji hTNTs i implantacji w kość przedstawiono w Tab. 4.24.

Tab. 4.24: Wyniki dopasowania danych EIS dla implantu po modyfikacji hTNTs i implantacji w kość do elektrycznego obwodu zastępczego przedstawionego na Rys. 4.38.

Parametr	Implant	Implant/ niewyżarzone hTNTs	Implant/ wyżarzone hTNTs	Implant/ hTNTs po hTNTs
R_s [Ωcm^2]	$44,00 \pm 2,99$	$53,94 \pm 8,12$	$49,45 \pm 3,12$	$52,76 \pm 3,85$
$Y_1 \cdot 10^{-4}$ [S/cm^2]	$0,47 \pm 0,09$	$2,60 \pm 2,69$	$1,97 \pm 2,09$	$4,98 \pm 0,03$
N_1	$0,91 \pm 0,13$	$0,89 \pm 0,12$	$0,62 \pm 0,11$	$0,64 \pm 0,02$
$R_1 \cdot 10^3$ [Ωcm^2]	$700,00 \pm 321,00$	$161,00 \pm 306,00$	$0,14 \pm 0,008$	$4,87 \pm 1,22$
$Y_2 \cdot 10^{-4}$ [S/cm^2]	$3,88 \pm 2,24$	$0,78 \pm 0,76$	$3,95 \pm 1,06$	$1,74 \pm 0,43$
N_2	$0,78 \pm 0,14$	$0,88 \pm 0,09$	$0,65 \pm 0,03$	$0,97 \pm 0,01$
$R_2 \cdot 10^5$ [Ωcm^2]	$4,91 \pm 1,64$	$5,31 \pm 5,23$	$7,39 \pm 3,04$	$2,84 \pm 4,61$
$x_2 \cdot 10^{-4}$	$3,28 \pm 2,08$	$9,43 \pm 6,09$	$4,82 \pm 1,81$	$4,85 \pm 1,99$
$\tau_1 = Y_1 \cdot R_1$	33,13	41,88	0,03	2,43
$\tau_2 = Y_2 \cdot R_2$	190,63	41,49	291,94	49,36

Przedstawia ona wyniki dla próbek niewyżarzonych i wyżarzonych takie jak: R_s - rezystancja elektrolitu, Y_1 - admitancja zewnętrznej warstwy nanorurkowej, N_1 - wykładnik elementu stałofazowego warstwy nanorurkowej, R_1 - rezystancja zewnętrznej warstwy nanorurkowej, Y_2 - admitancja warstwy barierowej, N_2 - wykładnik elementu stałofazowego warstwy barierowej, R_2 - rezystancja warstwy barierowej, x_2 - błąd chi-kwadrat, τ_1 - stała czasowa zewnętrznej warstwy nanorurkowej, τ_2 - stała czasowa warstwy barierowej. Wartość R_s implantu nie uległa znaczącym zmianom w wyniku wytworzenia na jego powierzchni hTNTs oraz wyżarzenia i implantacji w kość. Wartość Y_1 natomiast wzrosła

po implantacji w porównaniu do pozostałych próbek. Najbardziej zbliżoną do 1 wartość N_1 posiada implant, ma on więc najbardziej pojemnościowy charakter wśród badanych próbek. Z kolei R_1 jest wysoka dla implantu i ulega znacznemu obniżeniu po wytworzeniu na jego powierzchni hTNTs oraz wyżarzeniu i implantacji. τ_1 po wyżarzeniu implantu z hTNTs i implantacji przesuwa się w stronę mniejszych wartości.

5. Dyskusja

Zaproponowana w pracy technika wytwarzania heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu metodą anodowania sonoelektrochemicznego (podrozdział 4.1) umożliwia syntezę nanostruktur o podstawie tworzącej sześciokąt, zarówno w przypadku podstawy zewnętrznej jak i wewnętrznej. Dotychczas w literaturze dostępne są doniesienia zawierające opisy metod wytwarzania:

- okrągłych nanorurek ditlenku tytanu (TNTs), które są ułożone względem siebie w sposób tworzący heksagonalny układ, nie mają one jednak prostokątnych ścian [76, 246, 247]
- nanorurek ditlenku tytanu o zewnętrznej podstawie w kształcie sześciokąta, a wewnętrznej okrągłej podstawie (określane także jako nanopory) [8, 128, 137, 155, 228, 250, 314]
- heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu (hTNTs) o sześciokątnej zarówno wewnętrznej jak i zewnętrznej podstawie [27, 35, 55, 92, 101, 149, 313]

W dotychczasowej literaturze nie podjęto badań związanych z optymalizacją procesu anodowania oraz określeniem właściwości mechanicznych i fizykochemicznych heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu, dlatego też w niniejszej dyskusji odwołano się do zależności i właściwości zbadanych dla okrągłych nanorurek ditlenku tytanu jako nanostruktur najbardziej zbliżonych kształtem i rodzajem materiału do hTNTs. **Należy jednak podkreślić, że heksagonalne nanorurki TiO_2 (hTNTs) stanowią nowy nanomateriał, różny od okrągłych nanorurek TiO_2 (TNTs).**

W celu realizacji głównego celu pracy doktorskiej, jakim było *wytworzenie na powierzchni tytanu warstwy heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu o budowie nanoiglastej i strukturze plastra miodu o właściwościach mechanicznych i fizykochemicznych adekwatnych do specyfiki materiałów implantacyjnych* hTNTs wytworzono w procesie anodowania sterowanego środkiem chelatującym przy udziale ultradźwięków. Metoda ta pozwala

na kontrolę parametrów geometrycznych wytwarzanej warstwy takich jak: średnica porów i wysokość wytwarzanej warstwy. Standardowo w procesie anodowania prowadzącym do wytworzenia okrągłych nanorurek ditlenku tytanu niezbędny jest organiczny elektrolit z jonami fluoru, odpowiednie napięcie i czas anodowania. Metodę wytwarzania okrągłych nanorurek ditlenku tytanu zmodyfikowano o dodatek środka chelatującego w postaci wersenianu sodu i dodatek środka kompleksującego w postaci EDTA do elektrolitu oraz obecność ultradźwięków, co pozwoliło przekształcić okrągłe nanorurki ditlenku tytanu w struktury heksagonalne.

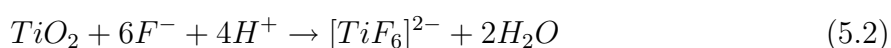
Przeprowadzona w pracy **analiza mechanizmu formowania heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu** za pomocą anodowania sonoelektrochemicznego z udziałem jonów fluoru i kwasu wersenowego wykazała, że w początkowym etapie anodowania powstają okrągłe nanorurki ditlenku tytanu, które w wyniku wydłużania czasu (minimalny czas to 40 min) trwania syntezy przekształcają się w hTNTs (Rys. 4.2). Efekt ten związany jest ze zwiększoną szybkością rozpuszczania tytanu z powodu jego reakcji z EDTA i przyspieszenia procesu na skutek zastosowania ultradźwięków, co z kolei prowadzi do poszerzania nanorurek w miarę ich wzrostu. Poszerzanie nanorurek daje możliwość uwolnienia Ti uwięzionego między ściankami TNTs i jego rozpuszczenia przez jony fluoru, a tym samym prowadzi do powstawania hTNTs [172]. EDTA powoduje dodatkowo zwiększenie powierzchni właściwej hTNTs [266]. Kwas wersenowy i ultradźwięki powodują zwiększenie szybkości rozpuszczania substancji chemicznych, co powoduje wzrost szybkości formowania nanorurek oraz ich większe uporządkowanie [35, 266, 298].

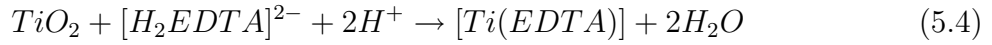
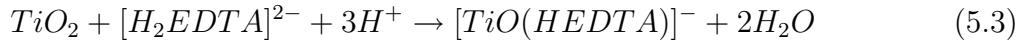
Podczas formowania heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu zachodzą reakcje chemiczne związane z tworzeniem i rozpuszczaniem warstwy TiO_2 . Początkowo, pod wpływem przyłożonego potencjału i pH elektrolitu, na powierzchni tytanu tworzy się cienka pasywna warstwa ditlenku tytanu, zgodnie z równaniem 5.1. Następnie warstwa ta ulega rozpuszczeniu przez jony F^- i $[H_2EDTA]^{2-}$, jak opisano w równaniach 5.2-5.4. W kolejnym etapie pasywna warstwa tlenku rozpuszcza się pod wpływem przyłożonego potencjału i konkurencji między jonami F^- i $[H_2EDTA]^{2-}$ o tworzenie kompleksów z Ti^{4+} . Dodatkowo obecność ultradźwięków powoduje zwiększenie ruchliwości jonów w roztworze, co w konsekwencji prowadzi do szybszego wzrostu hTNTs [35, 266, 298]. W ostatnim etapie EDTA, jako silniejszy czynnik kompleksujący, powoduje uwalnianie jonów F^- z kompleksów $[TiF_6]^{2-}$, zgodnie z równaniami 5.5 lub 5.6.

Etap I [107]

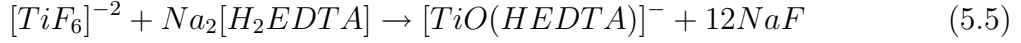


Etap II [22, 107]





Etap III [22]



Przeprowadzone w ramach realizacji niniejszej pracy doktorskiej badania mechanizmu formowania hTNTs nie potwierdzają założeń teorii Lebedeva i in. [135, 136], wskazując na jej błędność w kontekście kolejności formowania okrągłych i heksagonalnych nanorurek TiO_2 . Według teorii Lebedeva i in. hTNTs powstają jako pierwsze w procesie anodowania, a następnie przekształcają się w okrągłe TNTs. Przeprowadzone w pracy wyniki badań potwierdzają wcześniejsze formowanie okrągłych nanorurek TiO_2 , które w procesie anodowania przekształcają się w heksagonalne nanorurki TiO_2 .

Zastosowanie ultradźwięków oraz EDTA jako komponentów procesu anodowania okazało się kluczowe dla wytworzenia heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu. Wyniki przeprowadzonych badań jednoznacznie wskazują, że jednoczesna obecność tych dwóch czynników w układzie anodowania prowadzi do formowania hTNTs, podczas gdy ich brak skutkuje powstawaniem standardowych, cylindrycznych nanorurek TiO_2 (TNTs) (Rys. 4.4). Dotychczas w literaturze wykazano, że EDTA zwiększa szybkość rozpuszczania tlenku tytanu, co sprzyja wydłużaniu nanorurek [172, 266]. Jednakże, zastosowanie EDTA bez jednoczesnego wykorzystania ultradźwięków nie prowadzi do wytworzenia hTNTs [172, 266]. Analogicznie, zastosowanie ultradźwięków przy braku EDTA w elektrolicie, również skutkuje wytworzeniem okrągłych TNTs [298]. Przedstawione w pracy doktorskiej wyniki badań jednoznacznie potwierdzają, że do formowania hTNTs konieczne jest zastosowanie zarówno EDTA, jak i ultradźwięków. Kombinacja obu tych parametrów w procesie anodowania została użyta wyłącznie przez Banerjee i wsp. [35] oraz w badaniach przedstawionych w niniejszej rozprawie doktorskiej i opublikowanych w pracach [22, 114].

5.1 Projektowanie struktury heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu

Zastosowana w pracy metoda wytwarzania heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu została poddana optymalizacji w celu określenia wpływu parametrów anodowania tj. skład elektrolitu, napięcie anodowania, czas anodowania na parametry morfologiczne heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu. Dobór zakresu analizowanych parametrów dokonano

w oparciu o zależności opisane w literaturze dla okrągłych TNTs [22, 114, 129, 156, 157]. W badaniach własnych zastosowano parametry w zakresach: czas anodowania 40÷90 minut, napięcie anodowania 10÷80 V, stężenie glikolu etylenowego 90,0÷97,5% i stężenie fluorku amonu 0,1÷0,5% wag. (Tabela 3.1).

Otrzymane wyniki badań własnych pozwoliły stwierdzić, że minimalny **czas anodowania** wymagany do wytworzenia heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu wynosi 40 minut i jego wydłużenie powoduje zwiększenie długości hTNTs (Rys. 4.2). Zastosowanie dłuższego czasu anodowania (90 minut) powoduje jednak występowanie pęknięć w porowatej warstwie tlenkowej. Przeprowadzone badania wykazały także wzrost długości i powierzchni właściwej hTNTs wraz ze wzrostem czasu anodowania oraz niewielki wpływ czasu anodowania na średnicę hTNTs (Rys. 4.9, Tab. 4.1).

Tupała i in. [266] donoszą, że pęknięcia na powierzchni okrągłych TNTs powstające przy długim czasie anodowania i wysokim napięciu anodowania, przy jednoczesnym zastosowaniu EDTA jako składnika elektrolitu, są wynikiem zapadania się ścian nanorurek, które nie mogą dalej zmniejszać swojej grubości i długości bez uszkodzeń. Podobne wyniki uzyskali Hou i wsp. [99] oraz Ocampo i wsp. [200], którzy potwierdzili, że długość okrągłych TNTs zależy od czasu anodowania, natomiast ich średnica pozostaje niezmienna. Maia i wsp. [161], Munirathinam i wsp. [179] oraz Yi i in. [295] zaobserwowali, że powierzchnia właściwa okrągłych TNTs zwiększa się wraz z wydłużaniem czasu anodowania. Badacze ci wykazali, że porowatość TNTs zależy od czasu anodowania, natomiast w przypadku hTNTs nie zaobserwowano takiej zależności (Tab. 4.1).

Analiza wpływu **stężenia glikolu etylenowego** na morfologię hTNTs wykazała, że jego oddziaływanie zależy od zastosowanego napięcia anodowania (Rys. 4.5). W przypadku 20 V i 50 V nie stwierdzono istotnej zależności pomiędzy stężeniem glikolu a średnicą hTNTs, natomiast dla 80 V zaobserwowano jej systematyczny spadek wraz ze wzrostem stężenia. Długość hTNTs pozostawała niezmienna w zakresie stężeń 90÷94% dla 20 V, po czym ulegała niewielkiemu obniżeniu. Natomiast dla 50 V i 80 V długość hTNTs zwiększała się wraz ze wzrostem stężenia glikolu etylenowego. Najbardziej jednorodną warstwę hTNTs uzyskano przy stężeniu glikolu etylenowego wynoszącym 95%. Zależność ta jest zgodna z wynikami otrzymanymi dla okrągłych TNTs przez Arsha i in. [27], Aiempnakit i wsp. [7], Nirmali in. [190] oraz Valota i wsp. [269]. Wzrost długości nanorurek ditlenku tytanu wraz ze wzrostem stężenia glikolu etylenowego w elektrolicie ma związek ze spadkiem przewodności elektrolitu wraz ze zmniejszaniem zawartości wody. Zmniejsza to natężenie pola elektrycznego w warstwie barierowej ditlenku tytanu i spowalnia proces migracji jonów wodoru, fluoru i $[H_2EDTA]^{-2}$ zwiększając jednocześnie lepkość elektrolitu [190]. Spada także znaczenie elektrochemicznego procesu utleniania wody, podczas

którego uwalniane są jony tlenu i wodoru biorące udział w reakcjach zachodzących podczas anodowania [7]. Spadek zawartości i ruchliwości jonów w elektrolicie jest przyczyną spadku szybkości chemicznego roztwarzania górnej powierzchni nanorurek, a proces ten przestaje dominować nad procesem ich wzrostu. W rezultacie wraz ze wzrostem stężenia glikolu etylenowego zwiększa się końcowa długość TNTs [7].

Kolejnym istotnym czynnikiem wpływającym na długość hTNTs w procesie anodowania jest **stężenie fluorku amonu** w elektrolicie, przy uwzględnieniu zastosowanego napięcia (Rys. 4.7). Dla napięć 20 V i 50 V zaobserwowano, że wzrost stężenia fluorku amonu prowadzi do wydłużenia hTNTs. Natomiast przy napięciu 80 V nanorurki hTNTs powstawały wyłącznie przy stężeniu fluorku amonu wynoszącym 0,3% wag., co wskazuje na brak jednoznacznej zależności długości hTNTs od stężenia fluorku amonu. Podobną zależność odnotowano dla klasycznych, okrągłych TNTs – przy napięciu anodowania 50 V ich długość zwiększała się wraz ze wzrostem stężenia fluorku amonu w zakresie od 0,2% wag. do 0,5% wag. [293]. Badania przeprowadzone przez Yang i in., Zakira i wsp. oraz Ozkana i in. [203, 293, 305] potwierdzają, że dla określonego napięcia anodowania istnieje optymalne stężenie jonów fluoru w elektrolicie, pozwalające na uzyskanie nanorurek o maksymalnych wymiarach oraz wysokim stopniu uporządkowania i jednorodności. Zbyt niskie stężenie fluorku amonu skutkuje powstaniem zwartej warstwy ditlenku tytanu, natomiast zbyt wysokie stężenie prowadzi do nadmiernego wytrawienia nanorurek, co w dalszej kolejności może skutkować ich pękaniem i oddzielaniem się od podłoża [293]. Wyniki badań przeprowadzonych przez Yang i in. [293] wskazują, że dla uzyskania stabilnych nanorurek przy napięciu 20 V minimalne stężenie fluorku amonu wynosi 0,1% wag., przy 50 V – 0,2% wag., a przy 80 V – 0,25% wag.

Przeprowadzone badania własne wykazały istotny wpływ **napięcia anodowania** na parametry morfologiczne heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu (Rys. 4.9a). Potwierdzono, że zarówno średnica, jak i długość hTNTs wykazują dodatnią korelację z napięciem anodowania, osiągając najwyższe wartości przy napięciu 80 V. Zależność tą dla hTNTs potwierdzają Arsha i in. [27] oraz Yahia i wsp. [291], a dla TNTs Yang i in. [293] przy niskich napięciach anodowania (10÷50 V). Analiza współczynnika wzrostu długości nanorurek (Rys. 4.9b) wykazała, że w zakresie 10–60 V zmiany tego parametru są niewielkie, natomiast jego gwałtowny wzrost następuje dla napięć 70 V i 80 V. Obserwacja ta wskazuje na wystąpienie krytycznego napięcia przebicia, tj. 60 V powyżej którego proces anodowania prowadzi do intensyfikacji wzrostu hTNTs. Zjawisko to znajduje potwierdzenie w literaturze [293], gdzie wykazano, że przekroczenie określonego progu napięciowego skutkuje znacznym wzrostem długości nanorurek, przy jednoczesnym odstępstwie od liniowej zależności między długością nanorurek a napięciem anodowania.

Wartość napięcia anodowania wpływa również na: grubość ściany, gęstość porów i powierzchnię właściwą hTNTs (Tab. 4.1). Zgodnie z przedstawionymi wynikami, grubość ściany i powierzchnia właściwa hTNTs są tym wyższe im wyższe napięcie anodowania, gęstość porów z kolei maleje wraz ze wzrostem napięcia anodowania. Takie same zależności Yahia i in. [291] potwierdzili dla TNTs przy napięciach 20÷50 V, co potwierdza poprawność otrzymanych w pracy wyników dla hTNTs.

5.2 Wymiary geometryczne a właściwości funkcjonalne heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu

Właściwości fizykochemiczne określono w pracy dla **czterech wybranych średnic** heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu (25 ± 4 nm, 50 ± 7 nm, 80 ± 9 nm i 100 ± 12 nm) o **zbliżonej długości warstwy**, tj. $3237 \div 3838 \pm 57 \div 181$ (Tab. 4.3). Wyjątek stanowi długość hTNT o średnicy 25 nm uzyskana w procesie anodowania sonoelektrochemicznego, która wynosiła 1802 ± 99 nm, co wynika z niskiego napięcia anodowania, tj. 10 V. Jako próbkę referencyjną w przeprowadzonych badaniach zastosowano warstwę zwartą TiO_2 o długości 370 ± 58 nm (Tab. 4.3).

5.2.1 Właściwości fizykochemiczne hTNTs

Na podstawie **analizy pierwiastkowego składu chemicznego** przeprowadzonej metodą spektroskopii rentgenowskiej (EDS) (Tab. 4.4) wykazano, że poza obecnością tytanu i tlenu, wraz ze wzrostem średnicy hTNTs wzrasta zawartość fluoru, jako pozostałości po procesie anodowania. Ma to związek ze zwiększoną ilością wydzielania fluoru przy zwiększonym napięciu i tym samym zwiększonej ilości osadzanego na powierzchni anody pierwiastka. Identyczną zależność dla okrągłych TNTs wykazali Arkusz i in. [23] oraz Berger i in. [41].

Wraz ze wzrostem średnicy hTNTs, przy zachowaniu zbliżonej ich długości, zaobserwowano wzrost porowatości i obniżenie powierzchni właściwej hTNTs (Tab. 4.3). W ramach realizacji pracy dla hTNTs wyznaczono **parametry chropowatości** R_q i R_a , które zawierały się w zakresie odpowiednio: $21 \div 43$ nm i $17 \div 36$ nm (Tab. 4.7). Najmniejszą chropowatością charakteryzują się hTNTs o średnicy 25 ± 4 nm, a parametry chropowatości hTNTs są wyższe niż parametry zwartej warstwy TiO_2 . Zaobserwowano również nieznaczny wzrost chropowatości hTNTs wraz ze wzrostem ich średnicy, co Durdu i in. [65] zaobserwowali także dla TNTs o średnicach 80÷115 nm. Okrągłe nanorurki ditlenku tytanu według Lu i wsp. [154] mają chropowatość o wartości 46,3 nm dla średnicy 60 nm, co stanowi wartość niewiele wyższą niż zmierzona chropowatość hTNTs, co świadczy o zbliżonych wartościach parametrów chropowatości hTNTs i TNTs. Heksagonalne nanorurki

ditlenku tytanu jako modyfikacja powierzchni tytanu znacznie zmniejszają jego chropowatość, która według Dale i in. [59] dla folii tytanowej wynosi 360 nm dla parametru R_a i 460 nm dla R_q .

Jak wykazano w przeprowadzonych badaniach, niezależnie od wartości średnicy hTNTs wykazują **właściwości superhydrofilowości**, dla których umownie przyjęto wartość kąta zwilżania poniżej 5° z uwagi na brak możliwości wykonania pomiaru przy użyciu goniometru i mikroskopu optycznego (Rys. 4.19). Zwilżalność powierzchni jest korzystna w implantologii ze względu na obniżoną podatność powierzchni do kolonizacji przez większość szczepów bakterii [81, 97]. Hydrofilowe powierzchnie implantów sprawiają, że implanty mają lepszy kontakt z krwią, co sprzyja gojeniu ran i wpływa korzystnie na osteointegrację [81, 230]. Okrągłe nanorurki ditlenku tytanu również posiadają właściwości hydrofilowe o czym świadczy niska wartość kąta zwilżania TNTs wynosząca 26° [50, 223]. Według Quan i in. [223] kąt zwilżania Ti przez wodę wynosi 65° , co oznacza, że podłoże to posiada hydrofilowy charakter. Wartość kąta zwilżania hTNTs jest niższa niż wartość charakteryzująca tytan i okrągłe nanorurki TNTs.

5.2.2 Odporność korozyjna i właściwości elektrochemiczne hTNTs

Mierzony w badaniach **potencjał obwodu otwartego** dla hTNTs obniżał się wraz ze wzrostem ich średnicy i był niższy niż OCP zwartej warstwy TiO_2 dla pomiarów prowadzonych w 3,5% NaCl, roztworze Ringera i SBF (Rys. 4.20, Tab. 4.8). Badania Liu i in. [144] dla TNTs prowadzone w sztucznej ślinie potwierdzają, że najniższą wartość OCP mają nanorurki o największej średnicy 86 nm. Jednocześnie jednak badacze zaobserwowali wzrost OCP wraz ze wzrostem średnicy TNTs z 22 nm do 59 nm, czyli tendencję odwrotną niż wyznaczoną w niniejszej pracy dla hTNTs w zakresie średnic $25 \div 75$ nm. Badania Nycz i wsp. [199] wskazują, że przy wzroście średnicy TNTs z 20 do 50 nm OCP ulega spadkowi dla badań prowadzonych w roztworze soli fizjologicznej buforowanej fosforanem. Badacze ci potwierdzają również, że OCP warstwy zwartej TiO_2 jest wyższe w płynach fizjologicznych w porównaniu do TNTs, co ma to związek z obecnością jonów fluoru we wnętrzu hTNTs.

W przeprowadzonych badaniach **elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej** uzyskano mniejsze wartości modułu impedancji, części rzeczywistej i urojonej impedancji i kąta fazowego hTNTs w porównaniu do zwartej warstwy TiO_2 (Tab. 4.5). Heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu o średnicy 50 ± 7 nm charakteryzują się najlepszą przewodnością jonową w porównaniu do pozostałych średnic hTNTs i zwartej warstwy TiO_2 . Niższe wartości kąta fazowego świadczą o niższej porowatości próbki, a badania Nycz i in. [199] potwierdzają wyższą wartość kąta fazowego warstwy zwartej TiO_2 w porównaniu do TNTs.

Heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu zgodnie z uzyskanymi wynikami **voltamperometrii cyklicznej** (Rys. 4.17) posiadają większą powierzchnię aktywną w porównaniu do warstwy zwartej TiO_2 , a hTNTs o średnicy 50 ± 7 nm charakteryzują się największą powierzchnią aktywną. Badania Nycz i in. [199] potwierdziły występowanie większej powierzchni aktywnej TNTs w porównaniu do warstwy zwartej TiO_2 i jej zwiększenie dla TNTs o większych średnicach ($50 \div 100$ nm). W badaniach tych dla TNTs, podobnie jak w przeprowadzonych w ramach pracy badaniach dla hTNTs, nie zaobserwowano pików utleniania i redukcji w płynie fizjologicznym.

Przeprowadzone testy **polaryzacji potencjodynamicznej** wykazały, że zwarta warstwa TiO_2 charakteryzuje się niższą wartością *ik_{or}* i współczynnikiem korozji w porównaniu do hTNTs (Tab. 4.9), co oznacza jej wyższą odporność na korozję. Niemniej jednak zarówno zwarta warstwa TiO_2 , jak i hTNTs wykazują lepszą odporność na korozję niż czysty tytan. Podobne wyniki przedstawili Quan i wsp. [223] oraz Acar i in. [4], potwierdzając wyższą odporność korozyjną TNTs w porównaniu do tytanu. Zgodnie z ich badaniami, TNTs cechują się wyższym potencjałem korozji i niższym współczynnikiem korozji niż Ti, co jest zgodne z wynikami uzyskanymi w niniejszej pracy.

Dodatkowo, wartości potencjału korozji określone dla hTNTs i zwartej warstwy TiO_2 były wyższe niż dla czystego tytanu. Balakrishnan i in. [33] podali, że współczynnik korozji Ti w SBF wynosi 0,0278 mm/rok, co jest wartością wyższą od tej uzyskanej dla hTNTs w tym samym medium. Oznacza to, że heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu skutecznie zwiększają odporność korozyjną tytanu.

Ponadto, hTNTs przyczyniły się do zmniejszenia prądu korozji Ti w SBF, co dodatkowo potwierdza ich korzystny wpływ na odporność korozyjną. Wartości gęstości prądu korozyjnego dla hTNTs były niższe niż dla czystego tytanu, dla którego według Han i wsp. [91] wynoszą $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Otrzymane wyniki wskazują na skuteczność anodowania sonoelektrochemicznego w poprawie właściwości korozyjnych tytanu.

5.2.3 Charakterystyka mechaniczna hTNTs

Jak wykazano w badaniach, parametry mechaniczne hTNTs takie jak **moduł Younga, twardość wyznaczona metodą Vickersa i Martensa i plastyczność** zależą od średnicy nanorurek (Tab. 4.10). Najwyższą twardością i modułem Younga charakteryzują się hTNTs o najmniejszej badanej średnicy 25 ± 4 nm i są one jednocześnie najmniej plastyczne. Zwarta warstwa ditlenku tytanu posiada moduł Younga i twardość wyższe niż hTNTs i wykazuje niższe odkształcenie plastyczne. Badania wielu naukowców [50, 56, 57, 87, 130, 252, 290] potwierdzają, że właściwości mechaniczne okrągłych nanorurek ditlenku tytanu są zależne od ich średnicy, a moduł Younga TNTs podawany w artykułach naukowych zawiera się w zakresie $4 \div 57$ GPa. Wyznaczony w niniejszej pracy moduł Younga dla

hTNTs wynosi $55 \div 96$ GPa, co oznacza, że hTNTs mają lepsze właściwości mechaniczne niż TNTs. Moduł Younga czystego tytanu wynosi około 100 GPa [188]. Heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu mają więc niższą wytrzymałość niż Ti, co w przypadku zastosowania ich jako materiał na implanty jest pozytywnym wnioskiem, ze względu na to, że moduł Younga implantu powinien być zbliżony do modułu Younga kości korowej, który wynosi 30 GPa [188].

Przeprowadzony **test zarysowania** wykazał, że krytyczna siła adhezji hTNTs do podłoża tytanowego wzrasta wraz ze zmniejszeniem średnicy nanorurek, osiągając najwyższą wartość dla średnicy 25 ± 4 nm. Dla tej średnicy siła adhezji była również wyższa niż w przypadku zwartej warstwy TiO_2 (Tab. 4.11). Zmierzone wartości siły adhezji hTNTs, w zależności od średnicy, mieściły się w zakresie $6,52 \div 9,19$ N. Jak podają Pereria i in. [212] siła adhezji TNTs do podłoża wynosi zaledwie 0,5 N, a według Sarraf i wsp. [234] 0,862 N. Durdu i in. [65] zaobserwowali, że przy wzroście średnicy TNTs z 80 do 100 nm siła adhezji TNTs do podłoża wzrasta z 2,2 N do 4,6 N, co jest zależnością odwrotną niż uzyskana w przeprowadzonych badaniach dla hTNTs. Heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu posiadają więc większą siłę adhezji do podłoża w porównaniu do TNTs.

Charakterystyka właściwości czterech wybranych średnic heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu (25 ± 4 nm, 50 ± 7 nm, 80 ± 9 nm i 100 ± 12 nm) posłużyła do **wyboru optymalnych nanostruktur do dalszych etapów badań**. Kluczowymi kryteriami wyboru były: wartość potencjału obwodu otwartego, parametry impedancji oraz właściwości mechaniczne. Wartość kąta zwilżania pominięto podczas wyboru średnicy z uwagi na superzwilżalność badanych podłoży hTNTs i brak możliwości określenia różnic w wartości kąta zwilżania.

Heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu o średnicy 50 ± 7 nm charakteryzują się wyższą wartością potencjału obwodu otwartego niż próbki o średnicach 80 i 100 nm. Jednocześnie posiadają one niższy moduł Younga niż hTNTs o średnicy 25 ± 4 nm, a tym samym większą plastyczność. hTNTs o średnicy 50 ± 7 nm posiadają także plastyczność niższą niż próbka o średnicy 80 ± 9 nm, która jest zbyt plastyczna co jest niekorzystne dla wytrzymałości hTNTs podczas implantacji. Wyznaczone parametry impedancyjne wskazują, że lepszymi właściwościami elektrochemicznymi charakteryzują się **hTNTs o średnicy 50 ± 7 nm i długości 3237 ± 57 nm**. Jednakże, nie są one wystarczające do jednoznacznego określenia ich przydatności w roli implantów medycznych. Dlatego w kolejnym etapie badań konieczne było wykonanie modyfikacji termicznej, która pozwoli na poprawę właściwości heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu [262].

Według danych literaturowych [21], wyższe wartości potencjału obwodu otwartego podłoża świadczą o jego lepszej adsorpcji i zwiększonej interakcji z białkami osocza [214]. Dodatkowo, wskazują na niższą podatność materiału do zachodzenia procesów roztwarzania [77]. Jak wykazano w badaniach (Tab. 4.4 podrozdział 4.2) na powierzchni oraz we wnętrzu hTNTs na skutek anodowania przy udziale NH_4F pozostają jony fluoru, które mogą zostać usunięte w procesie wyżarzania [26]. Jony te powodują obniżenie OCP heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu, dlatego konieczne jest przeprowadzenie ich modyfikacji termicznej poprzez wyżarzanie, które spowoduje wzrost wartości OCP w kierunku wartości dodatnich. Zgodnie z badaniami Arkusz i wsp. [26] proces wyżarzania prowadzony w temperaturach 450°C i 550°C dla okrągłych nanorurek TiO_2 o średnicach 50 i 75 nm powoduje wzrost potencjału obwodu otwartego.

Adhezja osteoblastów i białek, determinująca poprawny proces osteointegracji zachodzący pomiędzy tkanką, a powierzchnią implantu zachodzi szybciej dla okrągłych nanorurek TiO_2 o mniejszych średnicach (do 50 nm)[83, 174, 254, 285]. Badania Khaw i wsp. [120] oraz Park i wsp. [209] wykazały silną ekspresję różnicowania i dojrzewania komórek kostnych dla TNTs o średnicy 50 nm, podczas gdy dla TNTs o średnicach większych niż 70 nm zaobserwowano spadek aktywności komórkowej, a nawet ich apoptozę. Wysoce rozwinięta powierzchnia okrągłych TNTs zwiększa obszar kontaktu kość-implant, co ma szczególne znaczenie w początkowym okresie osteointegracji [277]. Biorąc pod uwagę spadek adhezji osteoblastów wraz ze wzrostem średnicy TNTs z 30 do 100 nm, ale jednocześnie wzrost wydłużenia komórek, złotym środkiem według Frandsen i inni [72] wydaje się wybór TNTs o średnicy wynoszącej około 60 nm.

Na proces osteointegracji korzystnie wpływa również powierzchnia implantów o niskiej chropowatości rzędu $5\div 50$ nm (parametr R_a) [204]. Wszystkie średnice hTNTs spełniają więc wymogi chropowatości jakie stawiane są implantom, przy czym najniższą wartość chropowatości uzyskano dla hTNTs o średnicy 25 nm (Tab. 4.7). Niskie wartości chropowatości zapewniają także dobre właściwości antybakteryjne hTNTs [31, 153, 294, 296]. Biorąc pod uwagę wyniki badań własnych uzyskanych dla hTNTs, a także dane literaturowe dotyczące TNTs najlepszymi średnicami dla zastosowania na implanty są średnice 25 i 50 nm.

Zgodnie z danymi literaturowymi [58] wartość modułu Younga dla powierzchni implantów nie powinna przekraczać 80 GPa. Warunku tego nie spełniają hTNTs o średnicy 25 nm i są one zbyt sztywne aby zapewnić dobre parametry mechaniczne podczas implantacji i osteointegracji. Parametry te zapewniają zwiększone przyleganie komórek, aktywność fosfatazy alkalicznej, wydzielanie kolagenu, ekspresję markerów osteogenicznych i mineralizację komórek macierzystych mezenchymalnych szpiku kostnego szczura. Również inne badania [45, 62, 187, 315] wskazują pozytywny wpływ niskiego modułu Younga na proces

osteointegracji, biokompatybilność podłoża i zmniejszenie niekorzystnego zjawiska zaniku kości. Badacze [45, 62, 187, 315] podają, że moduł Younga implantu powinien być zbliżony do kości korowej, jednak jak wskazują Kulkarni i wsp. [130], Guo i wsp. [87] i Crawford i wsp. [57] tak niska wartość tego parametru dla TNTs skutkuje ich uszkodzeniem podczas implantacji. Stąd w niniejszym badaniu założono, że moduł Younga hTNTs może być wyższy niż moduł Younga dla kości [20].

5.3 Wpływ obróbki termicznej na właściwości heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu

Obróbka cieplna ma na celu zapewnienie lepszej integracji implantu tytanowego z kością w porównaniu do implantu nie poddanego obróbce cieplnej [193, 237]. Zakres temperatur do modyfikacji termicznej hTNTs wybrano na podstawie analizy parametrów wyżarzania stosowanych do modyfikacji okrągłych nanorurek ditlenku tytanu [103]. Według tych danych ściany TNTs ulegają zniszczeniu w temperaturze 700°C i wyższej. Stąd TNTs mogą być wyżarzane bez degradacji w temperaturach 350÷650°C, a w wybranym zakresie wystąpi krystalizacja zarówno fazy anatazu, jak i rutyłu co pozwoli na pełną charakterystykę badanego materiału po modyfikacji termicznej. Z kolei zastosowanie atmosfery argonu podczas wyżarzania pozwala na uzyskanie mniejszej chropowatości [189], większej stabilności faz [105], większej liczby wakansów tlenowych [199], a przede wszystkim zapewnia obojętną atmosferę, chroni przed zanieczyszczeniem powierzchni i zwiększa zdolność materiału do osadzania na jego powierzchni hydroksyapatytu, który jest korzystny dla osteointegracji [127]. Mniejsze szybkości grzania/chłodzenia (1÷6°C/min) zapewniają większy udział fazy krystalicznej w modyfikowanym materiale i pozwalają na obniżenie twardości [63, 160]. Czas wyżarzania równy trzy godziny zapewnia przejście znacznej części fazy amorficznej w fazę krystaliczną nie powodując przy tym zniszczeń i zmian w morfologii [14, 192, 292].

5.3.1 Właściwości fizykochemiczne hTNTs po wyżarzaniu

Analiza mikroskopowa hTNTs o średnicy 50 ± 7 nm i długości 3237 ± 57 nm poddanych wyżarzaniu w atmosferze argonu przez trzy godziny w temperaturach 350÷550°C potwierdziła stabilność struktury (Rys. 4.23). Temperatury te nie powodują istotnych zmian średnicy i długości hTNTs, w przeciwieństwie do temperatur 600°C i 650°C, w których długość hTNTs jest niższa, a struktura heksagonalna ulega zniszczeniu (Tab. 4.13). Varghese i in. [270] potwierdzają, że wysokie temperatury wyżarzania przekraczające 570°C powodują zniszczenie struktury okrągłych TNTs. Podobne wyniki dla TNTs otrzymali Yu i Wang [300] oraz Bai i wsp. [32] dla wyżarzania prowadzonego w temperaturze 600°C.

Niższe temperatury według Nycz i wsp. [199] oraz Arkusz i in. [26] nie powodują zmian morfologii TNTs.

Kluczową obserwacją analizy składu pierwiastkowego hTNTs po procesie modyfikacji termicznej było usunięcie jonów fluorkowych (Tab. 4.14).

Analiza strukturalna danych widm spektroskopii Ramana i XRD potwierdziła, że podczas wyżarzania hTNTs w temperaturach 350°C i 450°C doszło do przemiany formy amorficznej TiO_2 w formę krystaliczną anatazu, w temperaturze 550°C w formę anatazu i rutylu (Rys. 4.24, Rys. 4.25). Występowanie anatazu podczas wyżarzania hTNTs w temperaturach 350°C i 450°C jest zgodne z wynikami uzyskanymi dla TNTs, podobnie jak obecność zarówno anatazu, jak i rutylu dla próbek wyżarzanych w temperaturze 550°C [46, 199, 259, 280].

W badaniach **nanochropowości** zaobserwowano wzrost parametrów chropowości hTNTs, tj. R_a , R_q i R_{max} w skutek wyżarzania w zakresie temperatur 350÷550°C (Tab. 4.28). Yu i in. [302] oraz Minegar i wsp. [173] dla wyżarzania okrągłych TNTs w zakresie temperatur 450÷650°C potwierdzili brak zależności chropowości od temperatury wyżarzania.

Temperatura wyżarzania nie wpłynęła natomiast na **kąt zwilżania** hTNTs, które pozostają silnie hydrofilowe po modyfikacji termicznej (Rys. 4.29).

5.3.2 Odporność korozyjna i właściwości elektrochemiczne hTNTs po wyżarzaniu

Przeprowadzone badania pomiaru **potencjału obwodu otwartego** potwierdziły, że wyżarzanie hTNTs powoduje wzrost wartości OCP w kierunku wartości dodatnich (Rys. 4.30, Tab. 4.19). Wartości OCP zmierzone dla heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu wzrastają wraz ze wzrostem temperatury wyżarzania z 350°C do 550°C. Po wyżarzeniu hTNTs poprawiły się więc ich właściwości korozyjne. Wzrost wartości OCP hTNTs na skutek wyżarzania ma związek ze zmianami struktury krystalicznej TiO_2 tworzącego nanorurki i usunięcia jonów fluoru, stanowiących pozostałość po procesie anodowania. Usunięcie jonów fluoru i wzrost OCP po wyżarzaniu potwierdzono również w literaturze dla okrągłych TNTs [26, 115, 199, 301]. Badania Grotberg i in. [86] dla TNTs wyżarzonych w 600°C wykazały wzrost wartości OCP po wyżarzaniu.

Na podstawie otrzymanych wyników **elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej** stwierdzono wzrost modułu impedancji, części urojonej impedancji i kąta fazowego hTNTs wyżarzonych w 550°C w porównaniu do hTNTs przed wyżarzeniem (Tab. 4.16). Dla temperatur 350°C i 450°C moduł impedancji i część urojona impedancji uległy obniżeniu na skutek wyżarzenia, a wzrósł kąt fazowy hTNTs. Yu i in. [301] potwierdzają wzrost modułu impedancji i kąta fazowego TNTs po wyżarzeniu, jednak w przypadku TNTs efekt ten wystąpił już w temperaturze 450°C. Autorzy nie wykonali jednak badań

potwierdzających zmianę amorficznej postaci TiO_2 w postać krystaliczną anatazu lub rutylu na skutek zastosowanych warunków wyżarzania TNTs, nie można więc na tej podstawie wnioskować na temat różnic jakie wywołują zastosowane temperatury wyżarzania we właściwościach hTNTs i TNTs. Spadek modułu impedancji, części urojonej impedancji i wzrost kąta fazowego po wyżarzeniu TNTs w 450°C i 550°C potwierdzili także Nycz i wsp. [199] oraz Grotberg i in. [86]. Temperatura wyżarzania 550°C wywołuje więc wzrost modułu impedancji i części urojonej impedancji dla heksagonalnych TNTs, a spadek tych parametrów dla okrągłych TNTs, przy zachowaniu jednakowej średnicy 50 nm.

Modyfikacja termiczna hTNTs spowodowała również **obniżenie prądu korozji i współczynnika korozji oraz wzrost potencjału korozji** (Tab. 4.20). Wyżarzanie wpływa więc na poprawę właściwości korozyjnych hTNTs i są one tym lepsze im wyższa jest temperatura wyżarzania. Sarraf i in. [236] oraz Grotberg i wsp. [86] potwierdzają poprawę właściwości korozyjnych TNTs takich jak potencjał i prąd korozji po wyżarzeniu w 500°C i 600°C . Yu i in. [301] w badaniach nad właściwościami korozyjnymi TNTs również potwierdzili spadek prądu korozji TNTs na skutek wyżarzania podobnie jak Mazare i in. [167].

5.3.3 Charakterystyka mechaniczna hTNTs po wyżarzaniu

Po przeprowadzonej modyfikacji termicznej hTNTs zaobserwowano zmiany parametrów mechanicznych, w tym modułu Younga. Przed wyżarzaniem jego wartość wynosiła $76,50 \pm 8,06$ GPa, natomiast po wyżarzeniu mieściła się w zakresie $65,28 \div 76,40 \pm 1,85 \div 5,33$ GPa, przy czym wyższe temperatury wyżarzania prowadziły do wzrostu modułu (Tab. 4.21). Podobne tendencje zaobserwowano dla twardości i odkształcenia plastycznego hTNTs. Zgodnie z wynikami badań Chang i in. [50] oraz Stassi i wsp. [252], moduł Younga okrągłych TNTs również wzrasta wraz ze wzrostem temperatury wyżarzania, co jest zgodne z uzyskanymi wynikami dla hTNTs. Stassi i in. [252] wykazali, że w przypadku wyżarzania w 600°C moduł Younga TNTs zwiększył się z 57 GPa do 105 GPa. Ponadto Chang i wsp. [50] zaobserwowali, że temperatury wyżarzania 300°C i 400°C prowadzą do obniżenia modułu Younga, podczas gdy temperatura 500°C powoduje jego wzrost. Dla temperatury 550°C wartość modułu Younga okrągłych TNTs jest porównywalna do wartości modułu niewyżarzonych heksagonalnych TNTs. Shokufar i in. [243] oraz Chang i wsp. [50] podają, że moduł Younga TNTs po wyżarzeniu osiąga wartości w przedziale $10 \div 44$ GPa. W porównaniu z nimi, moduł Younga hTNTs po wyżarzeniu pozostaje wyższy, co świadczy o lepszych właściwościach mechanicznych heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu.

Przeprowadzone w temperaturach 350°C i 450°C wyżarzanie spowodowało obniżenie krytycznej siły adhezji hTNTs do podłoża tytanowego, temperatura 550°C pozwoliła zaś

na podniesienie wartości siły adhezji hTNTs (Tab. 4.22). Sarraf i in. [234] potwierdzają wzrost siły adhezji TNTs z 0,86 N do 1,82 N po wyżarzeniu w 500°C. Zalnezhad i wsp. [306] z kolei donoszą o poprawie siły adhezji TNTs zarówno przy wyżarzaniu w 430°C jak i 620°C do odpowiednio 2,86 N i 3,14 N. Uzyskane przez badaczy wartości siły adhezji dla TNTs są niższe niż siła adhezji hTNTs wyżarzonych w 550°C, która wynosi 8,33 N. Heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu mają więc lepszą adhezję do podłoża w porównaniu do okrągłych nanorurek ditlenku tytanu.

5.4 Stabilność warstwy hTNTs w procesie implantacji

Warstwę hTNTs wytworzono na komercyjnym implancie tytanowym do zastosowań stomatologicznych. Wykonano wyżarzanie tak przygotowanego implantu, a następnie implant ten wkręcono w świńską kość żuchwy.

W wyniku implantacji w materiał kostny, przeprowadzonej w końcowej fazie badań, stwierdzono niewielkie uszkodzenia heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu (hTNTs), co potwierdzają obrazy powierzchni uzyskane za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) (Rys. 4.35). Na obrazach widoczne są jedynie drobne ślady degradacji struktury hTNTs. Potwierdzeniem tej obserwacji są również nieznaczne zmiany wartości potencjału obwodu otwartego (OCP), modułu impedancji oraz kąta fazowego po implantacji (Rys. 4.36, Tab. 4.23, Rys. 4.37).

Należy jednak zwrócić uwagę na zbliżenie przebiegu krzywej kąta fazowego w funkcji częstotliwości dla implantu z hTNTs po implantacji do charakterystyki czystego implantu (Rys. 4.37). Wynik ten sugeruje, że pomimo relatywnie niskiego stopnia zniszczeń, nie można wykluczyć pewnego stopnia naruszenia struktury hTNTs w wyniku implantacji.

Podobne wnioski sformułowano po implantacji śruby transpedikularnej pokrytej warstwą TNTs w kręgu świński, gdzie zaobserwowano jedynie niewielkie uszkodzenia, głównie na gwincie implantu [20, 24]. Zakres zmian wartości OCP oraz parametrów impedancji hTNTs jest porównywalny z wynikami uzyskanymi dla TNTs po implantacji. Warto jednak zaznaczyć, że dla TNTs często obserwowano pęknięcia warstwy tlenkowej, podczas gdy w przypadku hTNTs takich uszkodzeń nie stwierdzono. Może to wynikać z lepszych właściwości mechanicznych hTNTs, takich jak wyższy moduł Younga, wyższa twardość oraz dobra plastyczność.

Dodatkowe wsparcie dla tej hipotezy stanowi analiza numeryczna naprężeń przeprowadzona przez Friedricha i wsp. [74], w której wykazano, że podczas wkręcania śruby z warstwą hTNTs naprężenia w materiale były mniejsze niż w przypadku TNTs. Redukcja naprężeń mogła przyczynić się do ograniczenia uszkodzeń powierzchniowych.

W celu dokładniejszego określenia stopnia degradacji hTNTs oraz oceny możliwości poprawy ich właściwości mechanicznych i elektrochemicznych, konieczne są dalsze badania. Przyszłe prace powinny koncentrować się na opracowaniu strategii minimalizacji degradacji hTNTs, co pozwoli na zwiększenie ich trwałości w warunkach implantacyjnych.

IV. Podsumowanie i wnioski

W ramach pracy opracowano nową metodę syntezy heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu – anodowanie sonoelektrochemiczne. Metoda ta umożliwia wytworzenie jednorodnych hTNTs charakteryzujących się heksagonalnym kształtem ścian wewnętrznych i zewnętrznych o znacznie zmniejszonej w porównaniu do okrągłych nanorurek ditlenku tytanu wolnej przestrzeni oddzielającej sąsiadujące nanorurki. W procesie anodowania sonoelektrochemicznego na powierzchni tytanu początkowo powstaje cienka pasywna warstwa TiO_2 . Powoduje ona gwałtowne obniżenie wartości prądu, obserwowane na krzywej anodowania, wywołane wzrostem warstwy barierowej. Następnie zachodzi aktywacja warstwy barierowej, w której na skutek oddziaływania jonów fluoru powstają pory. W miarę trwania procesu anodowania porowata warstwa tlenku przekształca się w szablon nanorurek, co wywołuje stabilizację natężenia prądu na wykresie anodowania. W badaniach potwierdzono **hipotezę szczegółową 1** Stwierdzono także, że okrągłe nanorurki ditlenku tytanu w zaproponowanym procesie anodowania sonoelektrochemicznego w miarę wydłużania czasu anodowania przekształcają się w hTNTs.

Zastosowanie anodowania sonoelektrochemicznego do wytworzenia hTNTs na podłożu tytanowym umożliwia kontrolę i modyfikację parametrów morfologicznych nanorurek takich jak średnica, długość i grubość ściany, porowatość, gęstość porów i powierzchnia właściwa. Kontrola tych parametrów odbywa się przez zmianę napięcia anodowania, czasu anodowania i składu elektrolitu (stężenie glikolu etylenowego i fluorku amonu). Parametry te mogą być jednak modyfikowane w ściśle określonych zakresach, tak aby proces anodowania skutkował wytworzeniem heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu. hTNTs powstają w procesie, w którym stężenie glikolu etylenowego zawiera się w zakresie od 90% do 97,5% i dla czasu anodowania równego lub dłuższego 40 min. Z kolei napięcia anodowania $10 \div 80$ V umożliwiają wytworzenie hTNTs o średnicach 33 ± 3 nm $\div$ 203 ± 33 nm. Zakres możliwych zmian stężeń fluorku amonu zależy natomiast od przyłożonego napięcia anodowania. Dla 20 V wynosi - $0,2 \div 0,5\%$ wag., dla 50 V - $0,2 \div 0,4\%$ wag. i dla 80 V - $0,3\%$ wag. Wpływ stężenia glikolu etylenowego i fluorku amonu na średnicę i długość hTNTs jest zależny od zastosowanego napięcia anodowania. Z kolei zastosowane napięcia anodowania w zakresie $10 \div 80$ V skutkuje wzrostem średnicy, długości, grubości ściany, porowatości i powierzchni właściwej oraz spadek gęstości porów hTNTs. Wraz

z wydłużeniem czasu anodowania zwiększa się średnica i długość oraz maleje powierzchnia właściwa hTNTs.

Wzrost średnicy heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu koreluje ze wzrostem potencjału obwodu otwartego i siłą adhezji nanostruktur do podłoża tytanowego. Najwyższą twardością i modułem Younga oraz najniższą chropowatością charakteryzują się hTNTs o najmniejszej badanej średnicy 25 nm, są one jednocześnie najmniej plastyczne. hTNTs mają charakter hydrofilowy korzystny dla implantologii, ze względu na gorszą kolonizację przez większość szczepów bakterii. Badania wykazały korzystne dla zastosowań na implanty właściwości takie jak wysoka wartość potencjału obwodu otwartego, dobra plastyczność i właściwości elektrochemiczne oraz niski moduł Younga dla hTNTs o średnicy 50 ± 7 nm.

Modyfikacja termiczna heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu wpływa na poprawę ich odporności korozyjnej i wytrzymałości mechanicznej, co potwierdza **hipotezę szczegółową 2**. Modyfikacja ta może być przeprowadzona w temperaturach $350 \div 550^\circ\text{C}$ bez wpływu na morfologię i zniszczeń hTNTs. Wyżarzanie hTNTs w 550°C przynosi najbardziej korzystne efekty takie jak: przemiana formy amorficznej TiO_2 w formę anataz-rutyl, wzrost wartości potencjału obwodu otwartego, moduły impedancji i kąta fazowego, spadek wartości prądu korozyjnego i współczynnika korozji oraz wzrost krytycznej siły adhezji. Wyżarzane hTNTs pozostają silnie hydrofilowe.

Implantacja śruby tytanowej z hTNTs wykazała, że hTNTs są odporne na ścieranie w procesie implantacji, a ich właściwości ulegają nieznacznemu pogorszeniu na skutek implantacji. Opracowana metoda modyfikacji powierzchni tytanu heksagonalnymi nanorurkami ditlenku tytanu może być stosowana do modyfikacji powierzchni implantów z tytanu i jego stopów. Właściwości hTNTs dla zastosowań na implanty medyczne długoterminowe wymagają poprawy przez modyfikację termiczną – wyżarzanie. Heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu posiadają liczne zalety, a ich właściwości są lepsze niż właściwości dotychczas stosowanych okrągłych nanorurek ditlenku tytanu. Modyfikacja powierzchni tytanu za pomocą hTNTs poprawia właściwości Ti. Badania potwierdziły **hipotezę szczegółową 3**, czyli odporność heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu na ścieranie w procesie implantacji..

Ostatecznie zrealizowano więc **cel badań**, którym było wytworzenie na powierzchni tytanu warstwy heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu o budowie nanoiglastej i strukturze plastra miodu o właściwościach mechanicznych i fizykochemicznych adekwatnych do specyfiki materiałów implantacyjnych. Potwierdzono także **hipotezę główną** pracy, że modyfikacja powierzchni tytanu heksagonalnymi nanorurkami ditlenku tytanu modyfikowanymi termicznie poprawia właściwości mechaniczne (takie jak wytrzymałość adhezyjna

i twardość) oraz fizykochemiczne (w tym odporność na korozję i zwilżalność), co umożliwi zastosowanie takich powłok w implantologii.

Bibliografia

- [1] 10993-15:2023-10, PN-EN ISO. *Biological evaluation of medical devices — Part 15: Identification and quantification of degradation products of metals and alloys*. PKN (2023).
- [2] 14577-1:2015, ISO. *Metallic Materials—Instrumented Indentation Test for Hardness and Materials Parameters - Part 1: Test Method*. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland (2015).
- [3] Abu-Amer, Y., Darwech, I., Clohisy, J. C. *Aseptic loosening of total joint replacements: mechanisms underlying osteolysis and potential therapies*. Arthritis research & therapy 9 (2007), s. 1–7. DOI: 10.1186/ar2170.
- [4] Acar, M. T., Kovaci, H., Celik, A. *Comparison of the structural properties, surface wettability and corrosion resistance of TiO₂ nanotubes fabricated on Cp-Ti, Ti6Al4V and Ti45Nb*. Materials Today Communications 33 (2022), s. 104396. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2022.104396.
- [5] Accioni, F., Vazquez, J., Merinero, M., Begines, B., Alcudia, A. *Latest Trends in Surface Modification for Dental Implantology: Innovative Developments and Analytical Applications*. Pharmaceutics 14.2 (2022). DOI: 10.3390/pharmaceutics14020455.
- [6] Ahmad, A., Haq, E. U., Akhtar, W., Arshad, M., Ahmad, Z. *Synthesis and characterization of titania nanotubes by anodizing of titanium in fluoride containing electrolytes*. Applied Nanoscience 7.8 (2017), s. 701–710. DOI: 10.1007/s13204-017-0608-5.

- [7] Aiempanakit, C., Junbang, P., Suphap, W., Aiempanakit, K. *Influence of water content on structural and electrochromic properties of TiO₂ nanotube prepared by anodization*. Journal of Metals 33.3 (2023), s. 1680–1680. DOI: 10.55713/jmmm.v33i3.1680.
- [8] Albu, S. P., Ghicoy, A., Macak, J. M., Schmuki, P. *250 μm long anodic TiO₂ nanotubes with hexagonal self-ordering*. Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters 1.2 (2007), s. 65–67. DOI: 10.1002/pssr.200600069.
- [9] Alexander, R., Vijayalakshmi, U., Manivasagam, G. *Comparative study of electrochemical behaviour of CP-titanium and Ti–6Al–4V with other titanium-based alloys for bio-medical applications*. Mater. Technol. 29 (2014), s. B49–B53. DOI: 0.1179/1753555713Y.0000000109.
- [10] Alijani, M., Sopha, H., Ng, S., Macak, J. M. *High aspect ratio TiO₂ nanotube layers obtained in a very short anodization time*. Electrochimica Acta 376 (2021), s. 138080. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.138080.
- [11] Alipal, J., Lee, T.C., Koshy, P., Abdullah, H.Z., Idris, M.I. *Evolution of anodised titanium for implant applications*. Heliyon 7.7 (2021), s. e07408. DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e07408.
- [12] Alkanad, K., Hezam, A., Al-Zaqri, N., Bajiri, M. A., Alnaggar, G., Drmosh, Q. A., Almukhlifi, H. A., Neratur, K. L. *One-Step Hydrothermal Synthesis of Anatase TiO₂ Nanotubes for Efficient Photocatalytic CO₂ Reduction*. ACS Omega 7.43 (2022), s. 38686–38699. DOI: 10.1021/acsomega.2c04211.
- [13] Álvaro, R. J., Diana, N. D, María, A. M. *Impedance analysis of TiO₂ nanoparticles prepared by green chemical mechanism*. Cont. Eng. Sci. 11 (2018), s. 737–744. DOI: 10.12988/ces.2018.8261.
- [14] Alwattar, N. A., Vacandio, F., Vassalo, L., Djenizian, T., Coulomb, B., Boudenne, J.-L. *Effects of Mode of Preparation of Titanium Dioxide Nanotube Arrays on Their Photocatalytic Properties: Application to p-Nitroaniline Degradation*. Micro 3.1 (2023), s. 369–381. DOI: 10.3390/micro3010025.
- [15] Amin-Yavari, S., Chai, Y.C., Bottger, A.J., Wauthle, R., Schrooten, J., Weinans, H., Zadpoor, A.A. *Effects of anodizing parameters and heat treatment on nanotopographical features, bioactivity, and cell culture response of additively manufactured porous titanium*. Materials Science and Engineering: C 51 (2015), s. 132–138. DOI: 10.1016/j.msec.2015.02.050.

- [16] Anil, U., Singh, V., Schwarzkopf, R. *Diagnosis and Detection of Subtle Aseptic Loosening in Total Hip Arthroplasty*. The Journal of Arthroplasty 37.8 (2022), s. 1494–1500. DOI: 10.1016/j.arth.2022.02.060.
- [17] Anitha, V. C., Lee, J.-H., Lee, J., Banerjee, A. N., Joo, S. W., Min, B. K. *Biofilm formation on a TiO₂ nanotube with controlled pore diameter and surface wettability*. Nanotechnology 26.6 (2015), s. 065102. DOI: 10.1088/0957-4484/26/6/065102.
- [18] Apolinario, A., Sousa, C. T., Ventura, J., Costa, J. D., Leitao, D. C., Moreira, J. M., Sousa, J. B., Andrade, L., Mendes, A. M., Araujo, J. P. *Highly Ordered Hexagonal Arrays of TiO₂ Nanotubes*. Microscopy and Microanalysis 21.S5 (2015), s. 5–6. DOI: 10.1017/S1431927615013835.
- [19] Apostu, D., Piciu, D., Oltean-Dan, D., Cosma, D., Lucaciu, O., Popa, C., Mester, A., Benea, H. *How to Prevent Aseptic Loosening in Cementless Arthroplasty: A Review*. Applied Sciences 12.3 (2022). DOI: 10.3390/app12031571.
- [20] Arkusz, K. *The influence of implantation on mechanical degradation of the nanotubular oxide layer on titanium screws*. Innovations in Biomedical Engineering (2018). Ed. by M. Gzik, E. Tkacz, Z. Paszenda, E. Piętka, s. 339–347.
- [21] Arkusz, K. *Wpływ modyfikacji wielofunkcyjnych macierzy nanorurek ditlenku tytanu na właściwości adsorpcyjne*. Oficyna Wydaw. Uniwersytetu Zielonogórskiego (2021), s. 91.
- [22] Arkusz, K., Jędrzejewska, A., Siwak, P., Jurczyk, M. *Electrochemical and Mechanical Properties of Hexagonal Titanium Dioxide Nanotubes Formed by Sonoelectrochemical Anodization*. Materials 17.9 (2024). DOI: 10.3390/ma17092138.
- [23] Arkusz, K., Krasicka-Cydzik, E. *The effect of phosphates and fluorides, included in TiO₂ nanotube layers on the performance of hydrogen peroxide detection*. Arch. Metall. Mater 63 (2018), s. 765–772. DOI: 10.24425/122402.
- [24] Arkusz, K., Nycz, M., Paradowska, E. *Electrochemical Evaluation of the Compact and Nanotubular Oxide Layer Destruction under Ex Vivo Ti6Al4V ELI Transpedicular Screw Implantation*. Materials 13.1 (2020). DOI: 10.3390/ma13010176.
- [25] Arkusz, K., Nycz, M., Paradowska, E., Pijanowska, D. G. *Electrochemical stability of TiO₂ nanotubes deposited with silver and gold nanoparticles in aqueous environment*. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management 15 (2021), s. 100401. DOI: 10.1016/j.enmm.2020.100401.

- [26] Arkusz, K., Paradowska, E., Nycz, M., Krasicka-Cydzik, E. *Influence of Thermal Modification and Morphology of TiO₂ Nanotubes on Their Electrochemical Properties for Biosensors Applications*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology 18.5 (2018), s. 3713–3721. DOI: 10.1166/jnn.2018.14685.
- [27] Arsha, A. S., Raja, D. H. *Generation honeycomb-structure of titania nanotubes and their characterization*. Nanoscience and Technology: An International Journal 15.1 (2024), s. 27–37. DOI: 10.1615/NanoSciTechnolIntJ.2023045069.
- [28] ASTM, G44. *Standard Practice for Exposure of Metals and Alloys by Alternate Immersion in Neutral 3.5% Sodium Chloride Solution*. U.S. Department of Defense (2021).
- [29] Atsushi, A., Masaki, H., Ryohei, M., Yuka, I., Jun, T. *Physicochemical properties of anodized-hydrothermally treated titanium with a nanotopographic surface structure promote osteogenic differentiation in dental pulp stem cells*. Journal of Prosthodontic Research 65.4 (2021), s. 474–481. DOI: 10.2186/jpr.JPR_D_20_00114.
- [30] Avena, M. J., Camara, O. R., De Pauli, C. P. *Open circuit potential measurements with Ti/TiO₂ electrodes*. Colloids and Surfaces 69.4 (1993), s. 217–228. DOI: 10.1016/0166-6622(93)80003-X.
- [31] Azelmad, K., Hamadi, F., Mimouni, R., Amzil, K., Latrache, H., Mabrouki, M., El Boulani, A. *Adhesion of Staphylococcus aureus and Staphylococcus xylosus to materials commonly found in catering and domestic kitchens*. Food Control 73 (2017), s. 156–163. DOI: 10.1016/j.foodcont.2016.07.044.
- [32] Bai, Y., Park, I. S., Park, H. H., Lee, M. H., Bae, T. S., Duncan, W., Swain, M. *The effect of annealing temperatures on surface properties, hydroxyapatite growth and cell behaviors of TiO₂ nanotubes*. Surface and Interface Analysis 43.6 (2011), s. 998–1005. DOI: 10.1002/sia.3683.
- [33] Balakrishnana, A., Leea, B. C., Kima, T. N., Panigrahib, B. B. *Corrosion Behaviour of Ultra Fine Grained Titanium in Simulated Body Fluid for Implant Application*. Trends Biomater. Artif. Organs 22 (2008), s. 58–64.
- [34] Bandyopadhyay, A., Mitra, I., Ciliveri, S., Avila, J. D., Dernell, W., Goodman, S. B., Bose, S. *6. Chapter six: Titanium Alloy Design Using Additive Manufacturing for Enhanced Osseointegration and Infection Control*. Designing Titanium Alloys with Enhanced Biological Functionalities Using Additive Manufacturing (2023), s. 235.

- [35] Banerjee, S., Misra, M., Mohapatra, S. K., Howard, C., Mohapatra, S. K., Kamilla, S.K. *Formation of chelating agent driven anodized TiO₂ nanotubular membrane and its photovoltaic application*. Nanotechnology 21.14 (2010), s. 145201. DOI: 10.1088/0957-4484/21/14/145201.
- [36] Baradaran, S., Basirun, W. J., Zalnezhad, E., Hamdi, M., Sarhan, A. A. D., Alias, Y. *Fabrication and deformation behaviour of multilayer Al₂O₃/Ti/TiO₂ nanotube arrays*. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials 20 (2013), s. 272–282. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2013.01.020.
- [37] Bartolomeu, F., Gasik, M., Silva, F. S., Miranda, G. *Mechanical Properties of Ti6Al4V Fabricated by Laser Powder Bed Fusion: A Review Focused on the Processing and Microstructural Parameters Influence on the Final Properties*. Metals 12.6 (2022). DOI: 10.3390/met12060986.
- [38] Basova, T. V., Vikulova, E. S., Dorovskikh, S. I., Hassan, A., Morozova, N. B. *The use of noble metal coatings and nanoparticles for the modification of medical implant materials*. Materials and Design 204 (2021), s. 109672. DOI: 10.1016/j.matdes.2021.109672.
- [39] Batool, S. A., Salman Maqbool, M., Javed, M. A., Niaz, A., Rehman, Mu. A. U. *A Review on the Fabrication and Characterization of Titania Nanotubes Obtained via Electrochemical Anodization*. Surfaces 5.4 (2022), s. 456–480. DOI: 10.3390/surfaces5040033.
- [40] Behera, A., Sahoo, A.K., Mohapatra, S.S. *14 - Nickel–titanium smart hybrid materials for automotive industry*. Micro and Nano Technologies (2022). Ed. by Sabu T., Ajit B., Tuan A. N., s. 271–295. DOI: 10.1016/B978-0-323-91173-3.00015-8.
- [41] Berger, S., Albu, S. P., Schmidt-Stein, F., Hildenbrand, H., Schmuki, P., Hammond, J. S., Paul, D. F., Reichlmainer, S. *The origin for tubular growth of TiO₂ nanotubes: A fluoride-rich layer between tube-walls*. Surface Science 605 (2011), s. L57–L60. DOI: 10.1016/j.susc.2011.06.019.
- [42] Block, M. S., Christensen, B. J., Mercante, D. E., Chapple, A. G. *What Factors Are Associated With Implant Failure?* Journal of Oral and Maxillofacial Surgery 79.1 (2021), s. 91–97. DOI: 10.1016/j.joms.2020.08.023.
- [43] Bokov, D., Turki Jalil, A., Chupradit, S., Suksatan, W., Javed Ansari, M., She-wael, I. H., Valiev, G. H., Kianfar, E. *Nanomaterial by sol-gel method: synthesis and application*. Advances in materials science and engineering 2021.1 (2021), s. 5102014. DOI: 10.1155/2021/5102014.

- [44] Boutinguiza, M., Fernández-Arias, M., Del Val, J., Buxadera-Palomero, J., Rodríguez, D., Lusquiños, F., Gil, F. J., Pou, J. *Synthesis and deposition of silver nanoparticles on cp Ti by laser ablation in open air for antibacterial effect in dental implants.* Materials Letters 231 (2018), s. 126–129. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.07.134.
- [45] Brizuela, A., Herrero-Climent, M., Rios-Carrasco, E., Rios-Santos, J. V., Pérez, R. A., Manero, J. M., Gil Mur, J. *Influence of the Elastic Modulus on the Osseointegration of Dental Implants.* Materials 12.6 (2019). DOI: 10.3390/ma12060980.
- [46] Caglar, A., Kivrak, H., Aktas, N., Solak, A. O. *Fabrication of Carbon-Doped Titanium Dioxide Nanotubes as Anode Materials for Photocatalytic Glucose Fuel Cells.* J. Electron. Mater. 50 (2021), s. 2242–2253. DOI: 10.1007/s11664-020-08671-0.
- [47] Cao, G., Yi, N. *Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures by Raman Spectroscopy.* Chemistry Select 5.37 (2020), s. 11530–11533. DOI: 10.1002/slct.202002931.
- [48] Cao, S., Zou, Y., Lim, C. V. S., Wu, X. *Review of laser powder bed fusion (LPBF) fabricated Ti-6Al-4V: process, post-process treatment, microstructure, and property.* Light: Advanced Manufacturing 2.3 (2021), s. 313–332. DOI: 10.37188/lam.2021.020.
- [49] Chahrour, K.M., Yam, F.K., Samuel, J.J., Abdalrheem, R., Beh, K.P., Lim, H.S. *Controlled synthesis of vertically aligned honeycomb TiO₂ nanotube arrays: effect of high-temperature annealing on physical properties.* Applied Physics A 125 (2019), s. 1–9. DOI: 10.1007/s00339-019-2707-5.
- [50] Chang, W-Y., Fang, T-H., Chiu, Z-W., Hsiao, Y-J., Ji, L-W. *Nanomechanical properties of array TiO₂ nanotubes.* Microporous and Mesoporous Materials 145.1 (2011), s. 87–92. DOI: 10.1016/j.micromeso.2011.04.035.
- [51] Chauhan, P., Koul, V., Bhatnagar, N. *Critical role of etching parameters in the evolution of nano micro SLA surface on the Ti6Al4V alloy dental implants.* Materials 14.21 (2021), s. 6344. DOI: 10.3390/ma14216344.
- [52] Cheng, C., Lai, W.-H., Huang, C.-K., Liu, C.-Y. *Effect of annealing atmosphere (CO and N₂ gas flow) on surface morphology and crystal quality of AlN buffer layer.* Ceramics International 46.8, Part A (2020), s. 11080–11088. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.01.128.
- [53] Chopra, D., Gulati, K., Ivanovski, S. *Understanding and optimizing the antibacterial functions of anodized nano-engineered titanium implants.* Acta Biomaterialia 127 (2021), s. 80–101. DOI: 10.1016/j.actbio.2021.03.027.

- [54] Civantos, A., Martínez-Campos, E., Ramos, V., Elvira, C., Gallardo, A., Abarategi, A. *Titanium coatings and surface modifications: toward clinically useful bioactive implants*. ACS Biomaterials Science & Engineering 3.7 (2017), s. 1245–1261. DOI: 10.1021/acsbiomaterials.6b00604.
- [55] Cossuet, T., Rapenne, L., Renou, G., Appert, E., Consonni, V. *Template-assisted growth of open-ended TiO₂ nanotubes with hexagonal shape using atomic layer deposition*. Crystal growth and Design 21 (2020), s. 125–132. DOI: 10.1021/acs.cgd.0c00952.
- [56] Crawford, G.A., Chawla, N., Das, K., Bose, S., Bandyopadhyay, A. *Microstructure and deformation behavior of biocompatible TiO₂ nanotubes on titanium substrate*. Acta Biomaterialia 3.3 (2007). 2nd TMS Symposium on biological materials science, s. 359–367. DOI: 10.1016/j.actbio.2006.08.004.
- [57] Crawford, G.A., Chawla, N., Houston, J.E. *Nanomechanics of biocompatible TiO₂ nanotubes by Interfacial Force Microscopy (IFM)*. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials 2.6 (2009). Biological Materials Science, s. 580–587. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2008.10.004.
- [58] Dai, X., Zhang, X., Xu, M., Huang, Y., Heng, B. Ch., Mo, X., Liu, Y., Wei, D., Zhou, Y., Wei, Y., Deng, X., Deng, X. *Synergistic effects of elastic modulus and surface topology of Ti-based implants on early osseointegration*. RSC Adv. 6 (49 2016), s. 43685–43696. DOI: 10.1039/C6RA04772F.
- [59] Dale, G. R., Hamilton, J. W. J., Dunlop, P. S. M., Lemoine, P., Byrne, J. A. *Electrochemical growth of titanium oxide nanotubes: the effect of surface roughness a applied potential*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology 9.7 (2009), s. 4215–4219. DOI: 10.1166/jnn.2009.M35.
- [60] Dash, K., Sahoo, B. P. *Exploring the effect of TiO and ionic liquid on the dielectric properties of polyurethane and polyaniline blend nanocomposites*. Polymer International 71.7 (2022), s. 847–855. DOI: 10.1002/pi.6355.
- [61] Denry, I., Abdelaal, M., Dawson, D. V., Holloway, J. A., Kelly, J. R. *Effect of crystalline phase assemblage on reliability of 3Y-TZP*. The Journal of prosthetic dentistry 126.2 (2021), s. 238–247. DOI: 10.1016/j.prosdent.2020.05.023.
- [62] Didier, P., Piotrowski, B., Fischer, M., Laheurte, P. *Mechanical stability of custom-made implants: Numerical study of anatomical device and low elastic Young’s modulus alloy*. Materials Science and Engineering: C 74 (2017), s. 399–409. DOI: 10.1016/j.msec.2016.12.031.

- [63] Dikici, T, Demirci, S., Tuncay, M.M., Yildirim, B. K., Kaya, N. *Effect of heating rate on structure, morphology and photocatalytic properties of TiO₂ particles: thermal kinetic and thermodynamic studies*. Journal of Sol-Gel Science and Technology 97 (2021), s. 622–637. DOI: 10.1007/s10971-020-05466-x.
- [64] Durdu, S., Cihan, G., Yalcin, E., Altinkok, A. *Characterization and mechanical properties of TiO₂ nanotubes formed on titanium by anodic oxidation*. Ceramics International 47.8 (2021), s. 10972–10979. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.12.218.
- [65] Durdu, S., Sancak, M., Yalcin, E., Usta, M., Akagunduz, M., Altinkok, A. *Surface characterization of TiO₂ nanotube arrays produced on Ti6Al4V alloy by anodic oxidation*. Surface and Coatings Technology 428 (2021), s. 127903. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.127903.
- [66] Durdu, S., Yalçin, E., Altinkök, A., Çavuşoğlu, K. *Characterization and investigation of electrochemical and biological properties of antibacterial silver nanoparticle-deposited TiO₂ nanotube array surfaces*. Scientific Reports 13.1 (2023), s. 4699. DOI: 10.1038/s41598-023-31937-6.
- [67] Dutta, B., (Sam) Froes, F.H. *The Additive Manufacturing (AM) of titanium alloys*. Metal Powder Report 72.2 (2017), s. 96–106. DOI: 10.1016/j.mprp.2016.12.062.
- [68] El Khalloufi, M., Drevelle, O., Soucy, G. *Titanium: An Overview of Resources and Production Methods*. Minerals 11.12 (2021). DOI: 10.3390/min11121425.
- [69] Elsayed, A. M., Rabia, M., Shaban, M. *Preparation of hexagonal nanoporous Al₂O₃/TiO₂/TiN as a novel photodetector with high efficiency*. Scientific Reports 11.17572 (2021). DOI: 10.1038/s41598-021-96200-2.
- [70] Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D., Pillai, S. C. *Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 25 (2015), s. 1–29. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003.
- [71] Feng, F., Wu, Y., Xin, H., Chen, X., Guo, Y., Qin, D., An, B., Diao, X., Luo, H. *Surface characteristics and biocompatibility of ultrafine-grain Ti after sandblasting and acid etching for dental implants*. ACS Biomaterials Science & Engineering 5.10 (2019), s. 5107–5115. DOI: 10.1021/acsbiomaterials.9b00579.
- [72] Frandsen, Ch. J., Brammer, K. S., Jin, S. *Variations to the Nanotube Surface for Bone Regeneration*. International Journal of Biomaterials 2013.1 (2013), s. 513680. DOI: 10.1155/2013/513680.

- [73] Frank, O., Zukalova, M., Laskova, B., Kurti, J., Koltai, J., Kavan, L. *Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18)*. Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (42 2012), s. 14567–14572. DOI: 10.1039/C2CP42763J.
- [74] Friedrich, C. R., Kolati, M., Moser, T., Sukotjo, C., Shokuhfar, T. *Survivability of TiO₂ nanotubes on the surface of bone screws*. Surface Innovations 2.1 (2014), s. 60–68. DOI: 10.1680/si.13.00020.
- [75] Froes, F. H. *Titanium: physical metallurgy, processing, and applications* (2015).
- [76] Galstyan, V., Vomiero, A., Concina, I., Braga, A., Brisotto, M., Bontempi, E., Faglia, G., Sberveglieri, G. *Vertically aligned TiO₂ nanotubes on plastic substrates for flexible solar cells*. Small 7.17 (2011), s. 2437–2442. DOI: 10.1002/smll.201101356.
- [77] Ganapathy-Kanniappan, S. *pI Determination of Native Proteins In Biological Samples*. Current Protocols in Protein Science 96.1 (2019), s. e85. DOI: 10.1002/cpp.85.
- [78] Garlapally, R., Niharika, M. P., Rao, B. M., Channegowda, M., Venkateswarlu, B., Neella, N. *Recent advances in Anodically fabricated amorphous TiO₂ nanotubes crystallization techniques and their applications*. Physica Scripta (2024). DOI: 10.1088/1402-4896/ad3583.
- [79] Gibran, K., Ibadurrahman, M., Slamet, M. *Effect of electrolyte type on the morphology and crystallinity of TiO₂ nanotubes from Ti-6Al-4V anodization*. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science 105 (2018), s. 012038. DOI: 10.1088/1755-1315/105/1/012038.
- [80] Giner, L., Mercadé, M., Torrent, S., Punset, M., Pérez, R. A., Delgado, L. M., Gil, F. J. *Double acid etching treatment of dental implants for enhanced biological properties*. Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials 16.2 (2018), s. 83–89. DOI: 10.5301/jabfm.5000376.
- [81] Gittens, R. A., Scheideler, L., Rupp, F., Hyzy, S. L., Geis-Gerstorfer, J., Schwartz, Z., Boyan, B. D. *A review on the wettability of dental implant surfaces II: Biological and clinical aspects*. Acta Biomaterialia 10.7 (2014), s. 2907–2918. DOI: 10.1016/j.actbio.2014.03.032.
- [82] Gong, D., Grimes, C. A., Varghese, O. K., Hu, W., Singh, R. S., Chen, Z., Dickey, E. C. *Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation*. Journal of Materials Research 16 (2001), s. 3331–3334. DOI: 10.1557/JMR.2001.0457.

- [83] Gong, Z., Hu, Y., Gao, F., Quan, L., Liu, T., Gong, T., Pan, C. *Effects of diameters and crystals of titanium dioxide nanotube arrays on blood compatibility and endothelial cell behaviors*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 184.110521 (2019), s. 1–10. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2019.110521.
- [84] Goodman, S. B., Gallo, J. *Periprosthetic osteolysis: mechanisms, prevention and treatment*. Journal of Clinical Medicine 8.12 (2019), s. 2091. DOI: 10.3390/jcm8122091.
- [85] Grimes, C. A., Mor, G. K. *Fabrication of TiO₂ nanotube arrays by electrochemical anodization: four synthesis generations*. TiO₂ Nanotube Arrays: Synthesis, Properties, and Applications (2009), s. 1–66. DOI: 10.1007/978-1-4419-0068-5_1.
- [86] Grotberg, J., Hamlekhan, A., Butt, A., Patel, S., Royhman, D., Shokuhfar, T., Sukotjo, C., Takoudis, C., Mathew, M. T. *Thermally oxidized titania nanotubes enhance the corrosion resistance of Ti6Al4V*. Materials Science and Engineering: C 59 (2016), s. 677–689. DOI: 10.1016/j.msec.2015.10.056.
- [87] Guo, L., Hu, Y. W., Yu, B., Davis, E. M., Irvin, R. T., Yan, X. G., Li, D. Y. *Incorporating TiO₂ nanotubes with a peptide of D-amino K122-4 (D) for enhanced mechanical and photocatalytic properties*. Scientific Reports 6 (2016). DOI: 10.1038/srep22247.
- [88] Guo, T., Ivanovski, S., Gulati, K. *Optimizing titanium implant nano-engineering via anodization*. Materials & Design 223 (2022), s. 111110. DOI: 10.1016/j.matdes.2022.111110.
- [89] Haase, F., Siemers, C., Klinge, L., Lu, C., Lang, P., Lederer, S., Konig, T., Rosler, J. *Aluminum- and Vanadium-free Titanium Alloys for Medical Applications*. MATEC Web Conf. 321 (2020), s. 05008. DOI: 10.1051/mateconf/202032105008.
- [90] Hamlekhan, A., Butt, A., Patel, S., Royhman, D., Takoudis, C., Sukotjo, C., Yuan, J., Jursich, G., Mathew, M. T., Hendrickson, W., Viridi, A., Shokufar, T. *Fabrication of anti-aging TiO₂ nanotubes on biomedical Ti alloys*. PloS one 9.5 (2014), s. e96213. DOI: 10.1371/journal.pone.0096213.
- [91] Han, M.-K., Kim, J.-Y., Hwang, M.-J., Song, H.-J., Park, Y.-J. *Effect of Nb on the Microstructure, Mechanical Properties, Corrosion Behavior, and Cytotoxicity of Ti-Nb Alloys*. Materials 8.9 (2015), s. 5986–6003. DOI: 10.3390/ma8095287.
- [92] Han, S. C., Doh, J. M., Yoon, J. K., Kim, G. H., Byun, J. Y., Han, S. H., Kwun, S. I. *Highly ordered self-organized TiO₂ nanotube arrays prepared by a multi-step anodic oxidation process*. Metals and Materials International 15 (2009), s. 493–499. DOI: 10.1007/s12540-009-0493-x.

- [93] Hanawa, T. *Biocompatibility of titanium from the viewpoint of its surface*. Science and Technology of Advanced Materials 23.1 (2022), s. 457–472. DOI: 10.1080/14686996.2022.2106156.
- [94] Hao, J., Li, Y., Li, B., Wang, X., Li, H., Liu, S., Liang, C., Wang, H. *Biological and mechanical effects of micro-nanostructured titanium surface on an osteoblastic cell line in vitro and osteointegration in vivo*. Applied Biochemistry and Biotechnology 183 (2017), s. 280–292. DOI: 10.1007/s12010-017-2444-1.
- [95] Hidalgo-Bastida, L. A., Cartmell, S. H. *Mesenchymal Stem Cells, Osteoblasts and Extracellular Matrix Proteins: Enhancing Cell Adhesion and Differentiation for Bone Tissue Engineering*. Tissue Engineering Part B: Reviews 16.4 (2010), s. 405–412. DOI: 10.1089/ten.teb.2009.0714.
- [96] Hilario, F., Roche, V., Nogueira, R. P., Junior, A. M. J. *Influence of morphology and crystalline structure of TiO₂ nanotubes on their electrochemical properties and apatite-forming ability*. Electrochim. Acta 245 (2017), s. 337–349. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.05.160.
- [97] Holmberg, K. V., Abdolhosseini, M., Li, Y., Chen, X., Gorr, S. U., Aparico, C. *Bio-inspired stable antimicrobial peptide coatings for dental applications*. Acta Biomater 9 (2013), s. 8224–8231. DOI: 10.1016/j.actbio.2013.06.017.
- [98] Hou, C., An, J., Zhao, D., Ma, X., Zhang, W., Zhao, W., Wu, M., Zhang, Z., Yuan, F. *Surface modification techniques to produce micro/nano-scale topographies on Ti-based implant surfaces for improved osseointegration*. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology 10 (2022), s. 835008.
- [99] Hou, X., Lund, P. D., Li, Y. *Controlling anodization time to monitor film thickness, phase composition and crystal orientation during anodic growth of TiO₂ nanotubes*. Electrochemistry Communications 134 (2022), s. 107–168. DOI: 10.1016/j.elecom.2021.107168.
- [100] Hu, N., Tong, L., Wang, H. *Structural member with titanium dioxide nanotube array, preparation method therefor and use thereof*. Chinese patent no. WO2021093785A1 (2020).
- [101] Hu, X., Meng, G., Xu, Q., Xu, W., Han, F. *Honeycomb ordered titanium dioxide nanotube array film and preparation method thereof*. Chinese patent no. CN102191529A (2011).

- [102] Hübsch, C., Dellinger, P., Maier, H. J., Stemme, F., Bruns, M., Stiesch, M., Borchers, L. *Protection of yttria-stabilized zirconia for dental applications by oxidic PVD coating*. Acta Biomaterialia 11 (2015), s. 488–493. DOI: 10.1016/j.actbio.2014.09.042.
- [103] Hybasek, V., Fojt, J., Kacenska, Z., Jarolimova, P., Pruchova, E. *Effect of The Heat Treatment on The Bioactivity of Nanostructured Surfaces*. Manufacturing Technology Journal 18.2 (2018), s. 239–242. DOI: 10.21062/ujep/84.2018/a/1213-2489/MT/18/2/239.
- [104] Hybavsek, V., Fojt, J., Kacenska, Z., Jarolimova, P., Pruchova, E. *Effect of The Heat Treatment on The Bioactivity of Nanostructured Surfaces*. Manufacturing Technology 18.2 (2018), s. 239–242. DOI: 10.21062/ujep/84.2018/a/1213-2489/MT/18/2/239.
- [105] Hyjam, R. S., Lee, J., Cho, E., Khim, J., Lee, H. *Effect of Annealing Environments on Self-Organized TiO₂ Nanotubes for Efficient Photocatalytic Applications*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology 12 (2012), s. 8909–8912. DOI: 10.1166/jnn.2012.6734.
- [106] Ionita, D., Bajenaru-Georgescu, D., Totea, G., Mazare, A., Schmuki, P., Demetrescu, I. *Activity of vancomycin release from bioinspired coatings of hydroxyapatite or TiO₂ nanotubes*. International Journal of Pharmaceutics 517.1 (2017), s. 296–302. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2016.11.062.
- [107] Izmir, M., Arcan, B. *Anodization of titanium alloys for orthopedic applications*. Front. Chem. Sci. Eng 13 (2019), s. 28–45. DOI: 10.1007/s11705-018-1759-y.
- [108] Jaber, M., Mushtaq, A., Zhang, K., Wu, J., Luo, D., Yi, Z., Iqbal, M. Z., Kong, X. *Gram-scale synthesis of splat-shaped Ag–TiO₂ nanocomposites for enhanced anti-microbial properties*. Beilstein Journal of Nanotechnology 11 (2020), s. 1119–1125. DOI: 10.3762/bjnano.11.96.
- [109] Javed, F., Al-Hezaimi, K., Almas, K., Romanos, G. E. *Is Titanium Sensitivity Associated with Allergic Reactions in Patients with Dental Implants? A Systematic Review*. Clinical Implant Dentistry and Related Research 15.1 (2013), s. 47–52. DOI: 10.1111/j.1708-8208.2010.00330.x.
- [110] Jawed, S. F., Rabadia, C. D., Khan, M. A., Khan, S. J. *Effect of Alloying Elements on the Compressive Mechanical Properties of Biomedical Titanium Alloys: A Systematic Review*. ACS Omega 7.34 (2022), s. 29526–29542. DOI: 10.1021/acsomega.2c02096.

- [111] Jedynak, B., Mierzwińska-Nastalska, E. *Tytan–właściwości i zastosowanie w protetyce stomatologicznej*. 1 (2013), s. 75–58.
- [112] Jemat, A., Ghazali, M. J., Razali, M., Otsuka, Y. *Surface modifications and their effects on titanium dental implants*. BioMed research international 2015.1 (2015), s. 791725. DOI: 10.1155/2015/791725.
- [113] Jiang, W., Cui, H., Song, Y. *Electrochemical corrosion behaviors of titanium covered by various TiO₂ nanotube films in artificial saliva*. Journal of Materials Science 53.21 (2018), s. 15130–15141. DOI: 10.1007/s10853-018-2706-5.
- [114] Jędrzejewska, A., Arkusz, K. *Mechanism and growth kinetics of hexagonal TiO₂ nanotubes with an influence of anodizing parameters on morphology and physical properties*. Sci Rep 14.24721 (2024). DOI: 10.1038/s41598-024-76336-7.
- [115] Jędrzejewska, A., Pasik, K., Nycz, M., Arkusz, K. *The Affinity for Dialysate Species of Thermally Modified Titania Nanotubes Under Static and Dynamic Conditions*. Acta of Bioengineering and Biomechanics 23 (4 2021), s. 1–21. DOI: 10.37190/ABB-01902-2021-01.
- [116] Kajli, S. K., Ray, D., Roy, S. C. *Space charge limited conduction in anatase and mixed-phase (anatase/rutile) single TiO₂ nanotubes*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 136 (2022), s. 115030. DOI: 10.1016/j.physe.2021.115030.
- [117] Kang, S. H., Kim, J.-Y., Kim, H. S., Sung, Y.-E. *Formation and mechanistic study of self-ordered TiO₂ nanotubes on Ti substrate*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 14.1 (2008), s. 52–59. DOI: 10.1016/j.jiec.2007.06.004.
- [118] Katsuura, Y., Wright-Chisem, J., Wright-Chisem, A., Virk, S., McAnany, S. *The importance of surface technology in spinal fusion*. HSS Journal 16.2 (2020), s. 113–116. DOI: 10.1007/s11420-020-09752.
- [119] Kaur, A., Bajaj, B., Kaushik, A., Saini, A., Sud, D. *A review on template assisted synthesis of multi-functional metal oxide nanostructures: Status and prospects*. Materials Science and Engineering: B 286 (2022), s. 116005. DOI: 10.1016/j.mseb.2022.116005.
- [120] Khaw, J. Sh., Bowen, Ch. R., Cartmell, S. H. *Effect of TiO₂ Nanotube Pore Diameter on Human Mesenchymal Stem Cells and Human Osteoblasts*. Nanomaterials 10.11 (2020). DOI: 10.3390/nano10112117.
- [121] Kia, C., Antonacci, C. L., Wellington, I., Makanji, H. S., Esmende, S. M. *Spinal Implant Osseointegration and the Role of 3D Printing: An Analysis and Review of the Literature*. Bioengineering 9.3 (2022). DOI: 10.3390/bioengineering9030108.

- [122] Kim, H.-S., Chun, M.-H., Suh, J. S., Jun, B.-H., Rho, W.-Y. *Dual Functionalized Freestanding TiO₂ Nanotube Arrays Coated with Ag Nanoparticles and Carbon Materials for Dye-Sensitized Solar Cells*. Applied Sciences 7.6 (2017). DOI: 10.3390/app7060576.
- [123] Kim, K. T., Eo, M. Y., Nguyen, T. T. H. *General review of titanium toxicity*. Int J Implant Dent 5.10 (2019). DOI: 10.1186/s40729-019-0162-x.
- [124] Kochar, S. P., Reche, A., Paul, P. *The Etiology and Management of Dental Implant Failure: A Review*. Cureus 14.10 (2022), s. e30455. DOI: 10.7759/cureus.30455.
- [125] Kokubo, T., Takadama, H. *How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?* Biomaterials 27.15 (2006), s. 2907–2915. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2006.01.017.
- [126] Kotian, R., Bangera, M. K., Boaz, K., Madhyastha, P.S. *Effect of plasma gas atmosphere on hydroxyapatite-coated titanium-based implants*. Metall. Res. Technol. 118.1 (2021), s. 103. DOI: 10.1051/metall/2020072.
- [127] Kotian, R., Bangera, M. K., Boaz, Ka., Madhyastha, P. S. *Effect of plasma gas atmosphere on hydroxyapatite-coated titanium-based implants*. Metall. Res. Technol. 118.1 (2021), s. 7. DOI: 10.1051/metall/2020072.
- [128] Kowalski, D., Kim, D., Schmuki, P. *TiO₂ nanotubes, nanochannels and mesosponge: Self-organized formation and applications*. Nano Today 8.3 (2013), s. 235–264. DOI: 10.1016/j.nantod.2013.04.010.
- [129] Krasicka-Cydzik, A., Arkusz, K., Kaczmarek-Pawelska, A. *A mathematical model for selection of formation parameters of TiO₂ nanotube by anodizing*. Engineering of Biomaterials 15.114 (2012), s. 34–40.
- [130] Kulkarni, M., Sepitka, J., Junkar, I., Bencina, M., Rawat, N., Mazare, A., Rode, C., Gokhale, S., Schmuki, P., Daniel, M., Iglic, A. *Mechanical Properties of Anodic Titanium Dioxide Nanostructures*. Mater. Technol. 55.1 (2021), s. 19–24. DOI: 10.17222/mit.2020.109.
- [131] Kumar, S., Narayanan, T. S. N. S., Raman, S. G. S., Seshadri, S. K. *Surface modification of CP-Ti to improve the fretting-corrosion resistance: Thermal oxidation vs. anodizing*. Mater. Sci. Eng. C. 30 (2010), s. 921–927. DOI: 10.1016/j.msec.2010.03.024.

- [132] Kunrath, M. F., Garaicoa-Pazmino, C., Giraldo-Osorno, P. M., Haj Mustafa, A., Dahlin, C., Larsson, L., Asaad, F. *Implant surface modifications and their impact on osseointegration and peri-implant diseases through epigenetic changes: A scoping review*. Journal of Periodontal Research 59.6 (2024), s. 1095–1114. DOI: 10.1111/jre.13273.
- [133] Kuszelnicka, I., Rudawska, A., Ginter-Kramarczyk, D., Michałkiewicz, M., Zajchowski, S., Tomaszewska, J. *Wpływ zwilżalności powierzchni kompozytów polimerowo-drzewnych na tworzenie biofilmu w procesach oczyszczania ścieków*. Polimery 63.9 (2018), s. 619–625. DOI: 10.14314/polimery.2018.9.6.
- [134] Laskowska, D., Balasz, B., Zawadka, W. *Microstructure and Mechanical Properties of As-Built Ti-6Al-4V and Ti-6Al-7Nb Alloys Produced by Selective Laser Melting Technology*. Materials 17.18 (2024). DOI: 10.3390/ma17184604.
- [135] Lebedeva, O., Kudryavtsev, I., Kultin, D., Dzhungurova, G., Kalmykov, K., Kustov, L. *Self-Organized Hexagonal Nanostructures on Nickel and Steel Formed by Anodization in 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(triflate)imide Ionic Liquid*. The Journal of Physical Chemistry C 118.36 (2014), s. 21293–21298. DOI: 10.1021/jp507319r.
- [136] Lebedeva, O., Kultin, D., Kudryavtsev, I., Root, N., Kustov, L. *The role of initial hexagonal self-ordering in anodic nanotube growth in ionic liquid*. Electrochemistry Communications 75 (2017), s. 78–81. DOI: 10.1016/j.elecom.2017.01.005.
- [137] Lee, K. C., Saharudin, K. A., Sreekantan, S. *The morphological development of ordered nanotube structure due to the anodization of Ti foil with axial and radial current flow*. Current Nanoscience 17.1 (2021), s. 109–119. DOI: 10.2174/1573413716999200529115830.
- [138] Li, G., Zhao, Q., Yang, H., Cheng, L. *Antibacterial and microstructure properties of titanium surfaces modified with Ag-incorporated nanotube arrays*. Materials Research 19.3 (2016), s. 735–740. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2015-0534.
- [139] Li, H., Zhang, W., Liu, D., Li, W. *Template-directed synthesis of mesoporous TiO₂ materials for energy conversion and storage*. Emergent Materials 3 (2020), s. 315–329. DOI: 10.1007/s42247-020-00091-4.
- [140] Li, J., Zhang, T., Liao, Z., Wei, Y., Hang, R., Huang, D. *Engineered functional doped hydroxyapatite coating on titanium implants for osseointegration*. Journal of Materials Research and Technology (2023). DOI: 10.1016/j.jmrt.2023.09.239.

- [141] Li, S., Lee, W.-T., Yeom, J.-T., Kim, J. G., Oh, J. S., Lee, T., Liu, Y., Nam, T.-H. *Towards bone-like elastic modulus in TiNbSn alloys with large recovery strain for biomedical applications*. Journal of Alloys and Compounds 925 (2022), s. 166724. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.166724.
- [142] Li, Y., Yang, Y., Li, R., Tang, X., Guo, D., Qing, Y., Qin, Y. *Enhanced antibacterial properties of orthopedic implants by titanium nanotube surface modification: a review of current techniques*. International journal of nanomedicine (2019), s. 7217–7236. DOI: 10.2147/IJN.S216175.
- [143] Lin, D.-J., Fuh, Li.-J., Chen, W.-C. *Nano-morphology, crystallinity and surface potential of anatase on micro-arc oxidized titanium affect its protein adsorption, cell proliferation and cell differentiation*. Materials Science and Engineering: C 107 (2020), s. 110204. DOI: 10.1016/j.msec.2019.110204.
- [144] Liu, Ch., Wang, Y., Wang, M., Huang, W., Chu, P. K. *Electrochemical stability of TiO₂ nanotubes with different diameters in artificial saliva*. Surface and Coatings Technology 206.1 (2011), s. 63–67. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.06.038.
- [145] Liu, G., Du, K., Wang, K. *Surface wettability of TiO₂ nanotube arrays prepared by electrochemical anodization*. Applied Surface Science 388 (2016), s. 313–320. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.01.010.
- [146] Liu, H., Hou, X., Sun, T., Yao, J., Wu, P., Li, D., Li, J., Han, J. *Cytocompatibility and antibacterial property of N⁺ ions implanted TiO₂ nanotubes*. Surface and Coatings Technology 359 (2019), s. 468–475. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.12.108.
- [147] Liu, J., Liu, J., Attarilar, S., Wang, C., Tamaddon, M., Yang, C., Xie, K., Yao, J., Wang, L., Liu, C. *Nano-modified titanium implant materials: a way toward improved antibacterial properties*. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology 8 (2020), s. 576969. DOI: 10.3389/fbioe.2020.576969.
- [148] Liu, L., Liu, H., Zhang, X., Wang, Y., Hao, X. *Corrosion Behavior of TiMoNbX (X = Ta, Cr, Zr) Refractory High Entropy Alloy Coating Prepared by Laser Cladding Based on TC4 Titanium Alloy*. Materials 16.10 (2023). DOI: 10.3390/ma16103860.
- [149] Liu, Y., Wang, D., Cao, L., Chen, S. *Structural engineering of highly ordered TiO₂ nanotube array by periodic anodization of titanium*. Electrochemistry Communications 23 (2012), s. 68–71. DOI: 10.1016/j.elecom.2012.07.007.

- [150] Liu, Z., Xu, Z., Wang, X., Zhang, Y., Wu, Y., Jiang, D., Jia, R. *Construction and osteogenic effects of 3D-printed porous titanium alloy loaded with VEGF/BMP-2 shell-core microspheres in a sustained-release system*. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* 10 (2022). DOI: 10.3389/fbioe.2022.1028278.
- [151] Lou, B.-S., Wang, C.-J., Chen, Y.-Y., Hung, S.-B., Lin, Y.-C., Lee, J.-W. *Phase, mechanical property and corrosion resistance evaluation of W-Nb-Ta-Ti and W-Nb-Ta-Ti-N medium entropy alloy thin films*. *Surface and Coatings Technology* 442 (2022), s. 128339. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128339.
- [152] Lozano, D., Hernández-López, J. M., Esbrit, P., Arenas, M. A, Gómez-Barrena, E., Damborenea, J. de, Esteban, J., Pérez-Jorge, C., Pérez-Tanoira, R., Conde, A. *Influence of the nanostructure of F-doped TiO₂ films on osteoblast growth and function*. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 103.6 (2015), s. 1985–1990. DOI: 10.1002/jbm.a.35337.
- [153] Lu, A., Gao, Y., Jin, T., Luo, X., Zeng, Q., Shang, Z. *Effects of surface roughness and texture on the bacterial adhesion on the bearing surface of bio-ceramic joint implants: An in vitro study*. *Ceramics International* 46.5 (2020), s. 6550–6559. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.11.139.
- [154] Lu, K., Tian, Z., Gelgmeier, J. A. *Polishing effect on anodic titania nanotube formation*. *Electrochimica Acta* 56.17 (2011), s. 6014–6020. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.04.098.
- [155] Macak, J. M., Albu S. P. Schmuki, P. *Towards ideal hexagonal self-ordering of TiO₂ nanotubes*. *Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters* 1.5 (2007), s. 181–183. DOI: 10.1002/pssr.200701148.
- [156] Macak, J. M., Schmuki, P. *Anodic growth of self-organized anodic TiO₂ nanotubes in viscous electrolytes*. *Electrochimica Acta* 52.3 (2006), s. 1258–1264. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.07.021.
- [157] Macak, J. M., Tsuchiya, H., Ghicov, A., Yasuda, K., Hahn, R., Bauer, S., Schmuki, P. *TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications*. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 11.1 (2007), s. 3–18. DOI: 10.1016/j.cossms.2007.08.004.
- [158] Mahade, S., Narayan, K., Govindarajan, S., Björklund, S., Curry, N., Joshi, S. *Exploiting suspension plasma spraying to deposit wear-resistant carbide coatings*. *Materials* 12.15 (2019), s. 2344. DOI: 10.3390/ma12152344.

- [159] Maharani, D., Anawati, A., Jujur, I. N., Damisih, D. *Effect of Solution Treatment on Microstructure and Mechanical Hardness of Ti-6Al-7Nb*. Physics Symposium: Key Research in Materials Science 860 (2020), s. 218–222. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.860.218.
- [160] Mai, P. T., Bormann, T., Sonntag, R., Kretzer, J. P., Gibmeier, J. *Short-Term Heat Treatment of Ti6Al4V ELI as Implant Material*. Materials 13.21 (2020). DOI: 10.3390/ma13214948.
- [161] Maia, V. A., Paschoel, F. M., Braga, N. A. *TiO₂ nanotubes produced by the anodization process under different parameters*. Journal of Porous Materials 29 (2022), s. 1981–1989. DOI: 10.1007/s10934-022-01307-0.
- [162] Mandracci, P., Mussano, F., Rivolo, P., Carossa, S. *Surface treatments and functional coatings for biocompatibility improvement and bacterial adhesion reduction in dental implantology*. Coatings 6.1 (2016), s. 7. DOI: 10.3390/coatings6010007.
- [163] Marin, E., Lanzutti, A. *Biomedical Applications of Titanium Alloys: A Comprehensive Review*. Materials 17.1 (2024). DOI: 10.3390/ma17010114.
- [164] Matos, G. R. M. *Surface roughness of dental implant and osseointegration*. Journal of maxillofacial and oral surgery 20 (2021), s. 1–4. DOI: 10.1007/s12663-020-01437-5.
- [165] Mazare, A., Hwang, I., Tesler, A. B. *Surface modification of TiO₂ nanotubes via pre-loaded hydroxyapatite towards enhanced bioactivity*. Materials Today Communications 39 (2024), s. 109216. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2024.109216.
- [166] Mazare, A., Park, J., Simons, S., Mohajernia, S., Hwang, I., Yoo, J.E., Schneider, H., Fischer, M.J., Schmuki, P. *Black TiO₂ nanotubes: Efficient electrodes for triggering electric field-induced stimulation of stem cell growth*. Acta Biomaterialia 97 (2019), s. 681–688. DOI: 10.1016/j.actbio.2019.08.021.
- [167] Mazare, A., Totea, G., Burnei, C., Schmuki, P., Demetrescu, I., Ionita, D. *Corrosion, antibacterial activity and haemocompatibility of TiO₂ nanotubes as a function of their annealing temperature*. Corrosion Science 103 (2016), s. 215–222. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.11.021.
- [168] Mazăre, A., Voicu, G., Truscă, R., Ioniță, D. *Heat treatment of TiO₂ nanotubes, a way to significantly change their behaviour*. UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science 73.1 (2011), s. 97–108.

- [169] McCafferty, E. *Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method*. Corrosion Science 47.12 (2005). A Century of Tafel's Equation: A Commemorative Issue of Corrosion Science, s. 3202–3215. DOI: 10.1016/j.corsci.2005.05.046.
- [170] Medvids, A., Onufrijevs, P., Kaupuzs, J., Eglitis, R., Padgurskas, J., Zunda, A., Mimura, H., Skadins, I., Varnagiris, S. *Anatase or rutile TiO₂ nanolayer formation on Ti substrates by laser radiation: Mechanical, photocatalytic and antibacterial properties*. Optics & Laser Technology 138 (2021), s. 106898. DOI: 10.1016/j.optlastec.2020.106898.
- [171] Mihai, D., Mihalache, R., Popa, I. F., Vintila, I. S., Datcu, D., Ciocan, I., Braic, V., Pana, J., Kiss, A. E., Zoita, N. C., Burlacu, P. *Design, analysis and evaluation of titanium antenna reflector for deep space missions*. Acta Astronautica 184 (2021), s. 101–118. DOI: 10.1016/j.actaastro.2021.04.006.
- [172] Min, H., Thein, M. M., Phoo, M. T., Oo, T. Z. *Effect of Chelating Agent on Surface Morphology and Electrochemical Properties of TiO₂ Nanotube Arrays*. Yadanabon University Research Journal (2019), s. 1–8.
- [173] Minagar, S., Wang, J., Berndt, C. C., Ivanova, E. P., Wen, C. *Cell response of anodized nanotubes on titanium and titanium alloys*. Journal of Biomedical Materials Research Part A 101A.9 (2013), s. 2726–2739. DOI: 10.1002/jbm.a.34575.
- [174] Minegar, S., Li, Y., Berndt, Ch. C., Wen, C. *The influence of titania–zirconia–zirconium titanate nanotube characteristics on osteoblast cell adhesion*. Acta Biomaterialia 12 (2015), s. 281–289. DOI: 10.1016/j.actbio.2014.10.037.
- [175] Moazeni, M., Hajipour, H., Askari, M., Nusheh, M. *Hydrothermal synthesis and characterization of titanium dioxide nanotubes as novel lithium adsorbents*. Materials Research Bulletin 61 (2015), s. 70–75. DOI: 10.1016/j.materresbull.2014.09.069.
- [176] Moloodi, A., Toraby, H., Kahrobaee, S., Razavi, M. K., Salehi, A. *Evaluation of fluorohydroxyapatite/strontium coating on titanium implants fabricated by hydrothermal treatment*. Prog Biomater 10 (2021), s. 185–194. DOI: 10.1007/s40204-021-00162-7.
- [177] Montiel, S H., Torres, J. H., Peredo, L. Z., Sánchez, A. M., Palma, C. F., Rodríguez, A. B., González, L. G. *Effect of hardness and abrasive properties of TiO₂ anodized with HCl and heat treated*. Materials Letters 320 (2022), s. 132329. DOI: 10.1016/j.matlet.2022.132329.

- [178] Mosallanejad, M. H., Abdi, A., Karpasand, F., Nassiri, N., Iuliano, L., Saboori, A. *Additive Manufacturing of Titanium Alloys: Processability, Properties, and Applications*. Advanced Engineering Materials 25.24 (2023), s. 2301122. DOI: 10.1002/adem.202301122.
- [179] Munirathinam, B., Neelakantan, L. *Titania nanotubes from weak organic acid electrolyte: Fabrication, characterization and oxide film properties*. Mater. Sci. Eng. C. 49 (2015), s. 567–578. DOI: 10.1016/j.msec.2015.01.045.
- [180] Muthee, D. K., Dejene, B. F. *Effect of annealing temperature on structural, optical, and photocatalytic properties of titanium dioxide nanoparticles*. Research article 7 (2021), s. e07269. DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e07269.
- [181] Nagar, J., Shukla, A. *Reduced TiO₂ nanotube array electrode based supercapacitor with kilohertz frequency response*. Journal of Power Sources 614 (2024), s. 234951. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2024.234951.
- [182] Najafizadeh, M., Yazdi, S., Bozorg, M., Ghasempour-Mouziraji, M., Hosseinzadeh, M., Zarrabian, M., Cavaliere, P. *Classification and applications of titanium and its alloys: A review*. Journal of Alloys and Compounds Communications 3 (2024), s. 100019. DOI: 10.1016/j.jacomc.2024.100019.
- [183] Nakpan, P., Aeimbhu, A. *Fabrication of titanium dioxide nanotubes by difference the anodization voltage and time*. Materials Today: Proceedings 47 (2021), s. 3436–3440. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.03.290.
- [184] Nguyen, A. N., Solard, J., Nong, H. T. T., Ben Osman, C., Gomez, A., Bockelée, V., Tencé-Girault, S., Schoenstein, F., Simón-Sorbed, M., Carrillo, A. E. *Spin coating and micro-patterning optimization of composite thin films based on PVDF*. Materials 13.6 (2020), s. 1342. DOI: 10.3390/ma13061342.
- [185] Niedzielski, K., Synder, M., Zamorska, L., Łączka, M., Cholewa-Kowalska, K., Żołnierek, M., Menaszek, E., Koktysz, R. *Badania biogodności tkankowej materiału Sz2 otrzymanego metodą zol-żel*. Engineering of Biomaterials= Inżynieria Biomateriałów 6.28 (2003).
- [186] Niinomi, M., Boehlert, C. J. *Titanium Alloys for Biomedical Applications* (2015). Ed. by M. Niinomi, T. Narushima, M. Nakai, s. 179–213. DOI: 10.1007/978-3-662-46836-4_8.
- [187] Niinomi, M., Hattori, T. *Effect of Young's modulus in metallic implants on atrophy and bone remodeling*. Interface Oral Health Science 2009 (2010). Ed. by T. Sasano, O. Suzuki, s. 90–99.

- [188] Niinomi, M., Liu, Y., Nakai, M., Liu, H., Li, H. *Biomedical titanium alloys with Young's moduli close to that of cortical bone*. Regenerative Biomaterials 3.3 (2016), s. 173–185. DOI: 10.1093/rb/rbw016.
- [189] Nilkar, M., Ghodsi, F.E. *Effects of annealing atmospheres (Ar, N₂ and air) on structural, morphological, and surface corrosion properties of a-C:H thin films*. Diamond and Related Materials 98 (2019), s. 107482. DOI: 10.1016/j.diamond.2019.107482.
- [190] Nirmal, K. A., Nbivekar, G. S., Khot, A. C., Dongale, T. D., Kim, T. G. *Unraveling the Effect of the Water Content in the Electrolyte on the Resistive Switching Properties of Self-Assembled One-Dimensional Anodized TiO₂ Nanotubes*. The Journal of Physical Chemistry Letters 13.2022 (2022), s. 7870–7880. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.2c01075.
- [191] Nischk, M. *Cienkie warstwy TiO₂: metoda otrzymywania, charakterystyka oraz zastosowania*. Rozprawa doktorska. Politechnika Gdańska, wydział chemiczny. 1 (2016).
- [192] Nishanthi, S.T., Raja, D. H., Subramanian, E., Padiyan, D. P. *Remarkable role of annealing time on anatase phase titania nanotubes and its photoelectrochemical response*. Electrochimica Acta 89 (2013), s. 239–245. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.11.008.
- [193] Nishiguchi, S., Kato, H., Fujita, H., Oka, M., Kim, H-M., Kokubo, T., Nakamura, T. *Titanium metals form direct bonding to bone after alkali and heat treatments*. Biomaterials 22.18 (2001), s. 2525–2533. DOI: 10.1016/S0142-9612(00)00443-9.
- [194] Nogueira, R. P., Uchoa, J. D., Hilario, F., Santana-Melo, G., Vasconcellos, L. M. Reis de, Marciano, F. R., Roche, V., Jorge Junior, A. M., Lobo, A. O. *Characterization of Optimized TiO₂ Nanotubes Morphology for Medical Implants: Biological Activity and Corrosion Resistance*. International Journal of Nanomedicine 16 (2021), s. 667–682. DOI: 10.2147/IJN.S285805.
- [195] Nowacki, J., Dobrzański, L. A., Gustavo, F. *3. Biomateriały w konstrukcji implantów*. Open Access Library 11.17 (2012), s. 52–113.
- [196] Nowak, K., Żmudzińska-Żurek, B., Rutkowski, K., Suryło, P., Vogt, E., Vogt, O. *Rozwój chemii w XIX wieku*. Politechnika Krakowska (2023).
- [197] Nyamekye, P., Saeed, R. G., Piili, H., Kraslawski, A., Luukka, P. *Impact of additive manufacturing on titanium supply chain: Case of titanium alloys in automotive and aerospace industries*. Advances in Industrial and Manufacturing Engineering 6.C (2023). DOI: 10.1016/j.aime.2023.100112.

- [198] Nycz, M., Arkusz, K., Pijanowska, D. G. *Electrodes Based on a Titanium Dioxide Nanotube–Spherical Silver Nanoparticle Composite for Sensing of Proteins*. ACS Biomaterials Science & Engineering 7.1 (2021), s. 105–113. DOI: 10.1021/acsbiomaterials.0c01207.
- [199] Nycz, M., Paradowska, E., Arkusz, K., Pijanowska, D. G. *Influence of geometry and annealing temperature in argon atmosphere of TiO₂ nanotubes on their electrochemical properties*. Acta of Bioengineering and Biomechanics 22 (2020), s. 165–177. DOI: 10.37190/ABB-01479-2019-03.
- [200] Ocampo, R. A., Echeverria, F. E. *Effect of the anodization parameters on TiO₂ nanotubes characteristics produced in aqueous electrolytes with CMC*. Applied Surface Science 469 (2019), s. 994–1006. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.11.097.
- [201] Oliveira, W. F., Arruda, I. R. S., Silva, G. M. M., Machado, G., Coelho, L. C., Correia, M. *Functionalization of titanium dioxide nanotubes with biomolecules for biomedical applications*. Materials Science and Engineering: C 81 (2017), s. 597–606. DOI: 10.1016/j.msec.2017.08.017.
- [202] Omidvar, H., Goodarzi, S., Seif, A., Azadmehr, A. R. *Influence of anodization parameters on the morphology of TiO₂ nanotube arrays*. Superlattices and Microstructures 50.1 (2011), s. 26–39. DOI: 10.1016/j.spmi.2011.04.006.
- [203] Ozkan, S., Mazare, A., Schmuki, P. *Critical parameters and factors in the formation of spaced TiO₂ nanotubes by self-organizing anodization*. Electrochimica Acta 268 (2018), s. 435–447. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.02.120.
- [204] Padial-Molina, M., Galindo-Moreno, P., Fernández-Barbero, J. M., O’Valle, F., Jódar-Reyes, A. B., Ortega-Vinuesa, J. L., Ramon-Torregrosa, P. J. *Role of wettability and nanoroughness on interactions between osteoblast and modified silicon surfaces*. Acta Biomaterialia 7.2 (2011), s. 771–778. DOI: 10.1016/j.actbio.2010.08.024.
- [205] Pan, C., Liu, T., Yang, Y., Liu, T., Gong, Z., Wei, Y., Quan, L., Yang, Z., Liu, S. *Incorporation of Sr²⁺ and Ag nanoparticles into TiO₂ nanotubes to synergistically enhance osteogenic and antibacterial activities for bone repair*. Materials & Design 196 (2020), s. 109086. DOI: 10.1016/j.matdes.2020.109086.
- [206] Pandey, A., Sahoo, S. *Progress on Medical Implant: A Review and Prospects*. J Bionic Eng 20 (2023), s. 470–494. DOI: 10.1007/s42235-022-00284-z.

- [207] Parashar, M., Shukla, V. K., Singh, R. *Metal oxides nanoparticles via sol-gel method: a review on synthesis, characterization and applications*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics 31.5 (2020), s. 3729–3749. DOI: 10.1007/s10854-020-02994-8.
- [208] Parasińska, D., Skowierzak, G., Ossowski, T. *Reaktory elektrochemiczne w przemyśle: konstrukcja i zastosowania*. Wiadomości Chemiczne (2023). DOI: 10.53584/wiadchem.2023.03.8.
- [209] Park, J., Bauer, S., Mark, K., Schmuki, P. *Nanosize and Vitality: TiO₂ Nanotube Diameter Direct Cell Fate*. Nano Letters 7.6 (), s. 1686–1691. DOI: 10.1021/n1070678d.
- [210] Park, J., Bauer, S., Schlegel, K. A., Neukam, F. W., Mark, K. von der, Schmuki, P. *TiO₂ Nanotube Surfaces: 15 nm—An Optimal Length Scale of Surface Topography for Cell Adhesion and Differentiation*. Small 5.6 (2009), s. 666–671. DOI: 10.1002/smll.200801476.
- [211] Peigney, A., Laurent, Ch., Flahaut, E., Bacsa, R.R., Rousset, A. *Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes*. Carbon 39.4 (2001), s. 507–514. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00155-X.
- [212] Pereira, B. L., Beilner, G., Lepienski, C. M., Biscaia de Souza, G., Kuromoto, N. K., Szameitat, E. S., Peng, A. N. S., Lee, J. Y., Claro, A. P. R. A., Nugent, M. J.D. *Scratch-resistant and well-adhered nanotube arrays produced via anodizing process on β -titanium alloy*. Materials Today Communications 26 (2021), s. 101947. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.101947.
- [213] Petrini, M., Pierfelice, T. V., DAmico, E., Di Pietro, N., Pandolfi, A., D’Arcangelo, C., De Angelis, F., Mandatori, D., Schiavone, V., Piattelli, A. *Influence of nano, micro, and macro topography of dental implant surfaces on human gingival fibroblasts*. International Journal of Molecular Sciences 22.18 (2021), s. 9871. DOI: 10.3390/ijms22189871.
- [214] Pihlasalo, S., Auranen, L., Hänninen, P., Härmä, H. *Method for Estimation of Protein Isoelectric Point*. Analytical Chemistry 84.19 (2012), s. 8253–8258. DOI: 10.1021/ac301569b.
- [215] Pilehva, F., Zarei-Hanzaki, A., Moemeni, S., Khalesian, A. R. *High-temperature deformation behavior of a Ti-6Al-7Nb alloy in dual-phase ($\alpha + \beta$) and single-phase (β) regions*. Journal of Materials Engineering and Performance 25 (2016), s. 46–58. DOI: 10.1007/s11665-015-1813-6.

- [216] Pinter, G. T., Trimmel, B., Kivovics, M., Huszar, T., Nemeth, Z., Szabo, G. *Long-Term Results of Anodic and Thermal Oxidation Surface Modification on Titanium and Tantalum Implants*. Coatings 13.4 (2023). DOI: 10.3390/coatings13040760.
- [217] Pittenger, M. F., Discher D. E. Peault, B. M., Phinney, D. G., Hare, J. M., Caplan, A. I. *Mesenchymal stem cell perspective: cell biology to clinical progress*. npj Regenerative Medicine 4.22 (2019). DOI: 10.1038/s41536-019-0083-6.
- [218] Prakasam, H. E., Shankar, K., Paulose, M., Varghese, O. K., Grimes, C. A. *A New Benchmark for TiO₂ Nanotube Array Growth by Anodization*. The Journal of Physical Chemistry C 111.20 (2007), s. 7235–7241. DOI: 10.1021/jp070273h.
- [219] Prasad, S., Ehrensberger, M., Gibson, M. P., Kim, H., Monaco, E. A. *Biomaterial properties of titanium in dentistry*. Journal of Oral Biosciences 57.4 (2015), s. 192–199. DOI: 10.1016/j.job.2015.08.001.
- [220] Prikhodko, S. V., Ivasishin, O. M., Markovsky, P. E., Savvakina, D. G., Stasiuk, O. O. *Titanium armor with gradient structure: Advanced technology for fabrication* (2020), s. 127–140. DOI: 10.1007/978-94-024-2021-0_13.
- [221] Puga, M.L., Venturini, J., ten Caten, C.S., Bergmann, C.P. *Influencing parameters in the electrochemical anodization of TiO₂ nanotubes: Systematic review and meta-analysis*. Ceramics International 48.14 (2022), s. 19513–19526. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.04.059.
- [222] Pushp, P., Dasharath, S.M., Arati, C. *Classification and applications of titanium and its alloys*. Materials Today: Proceedings 54 (2022). 5th International Conference on Advanced Research in Mechanical, Materials and Manufacturing Engineering-2021, s. 537–542. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.01.008.
- [223] Quan, D. H., Tung, N. V., Tuan, T. Q., Tam, L. T., Phung, P. T. M., Thang, C. X., Viet, D. X., Trung, N. K., Huan, P. V., Ngoc, N. T., An, T. T., Vuong, P. H. *Synthesis of TiO₂ nanotubes for improving the corrosion resistance performance of titanium implants*. VNU Journal of Science: Mathematics - Physics 38.4 (2022), s. 61–68. DOI: 10.25073/2588-1124/vnumap.4732.
- [224] Rafiee, K., Naffakh-Moosavy, H., Tamjid, E. *The effect of laser frequency on roughness, microstructure, cell viability and attachment of Ti6Al4V alloy*. Materials Science and Engineering: C 109 (2020), s. 110637. DOI: 10.1016/j.msec.2020.110637.
- [225] Raza, W., Hwang, I., Denisov, N., Schmuki, P. *Thermal Ramping Rate during Annealing of TiO₂ Nanotubes Greatly Affects Performance of Photoanodes*. physica status solidi (a) 218.12 (2021), s. 2100040. DOI: 10.1002/pssa.202100040.

- [226] Regonini, D., Bowen, C. R., Jaroenworarluck, A., Stevens, R. *A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes*. Materials Science and Engineering: R: Reports 74.12 (2013), s. 377–406. DOI: 10.1016/j.mser.2013.10.001.
- [227] Rempel, A. A., Valeeva, A. A., Vokhmintsev, A. S., Weinstein, I. A. *Titanium dioxide nanotubes: synthesis, structure, properties and applications*. Russian Chemical Reviews 90.11 (2021), s. 1397. DOI: 10.1070/RCR4991.
- [228] Ruff, T., Hahn, R., Schmuki, P. *From anodic TiO₂ nanotubes to hexagonally ordered TiO₂ nanocolumns*. Applied Surface Science 257.19 (2011), s. 8177–8181. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.03.050.
- [229] Ruiz, E. P. E., Lago, J. L., Thirumuruganandham, S. P. *Experimental Studies on TiO₂ NT with Metal Dopants through Co-Precipitation, Sol–Gel, Hydrothermal Scheme and Corresponding Computational Molecular Evaluations*. Materials 16.8 (2023). DOI: 10.3390/ma16083076.
- [230] Rupp, F., Liang, L., Geis-Gerstorfer, J., Scheideler, L., Huttig, F. *Surface characteristics of dental implants: A review*. Dental Materials 34.1 (2018), s. 40–57. DOI: 10.1016/j.dental.2017.09.007.
- [231] Salari, M., Aboutalebi, S. H., Chidembo, A. T., Nevirkovets, I. P., Konstantinov, K., Liu, H. K. *Enhancement of the electrochemical capacitance of TiO₂ nanotube arrays through controlled phase transformation of anatase to rutile*. Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (14 2012), s. 4770–4779. DOI: 10.1039/C2CP40410A.
- [232] Salihu, S. A., Suleiman, Y. I., Eyinavi, A. I. *Classification, Properties and Applications of titanium and its alloys used in automotive industry—A Review*. Am. J. Eng. Res 4 (2019), s. 92–98.
- [233] Sandhaanam, S. D., Ganesan, P., Dorairaj, S., Vincent, S. *Mesenchymal stem cells (MSC): Identification, Proliferation and Differentiation – A Review Article*. PeerJ PrePrints 1.148 (2013), s. 1–13. DOI: 10.7287/peerj.preprints.148v1.
- [234] Sarraf, M., Razak, B. A., Crum, R., Gamez, C., Ramirez, B., Kasim, N. H. B. A., Nasiri-Tabrizi, B., Gupta, V., Sukiman, N. L., Basirun, W. J. *Adhesion measurement of highly-ordered TiO₂ nanotubes on Ti-6Al-4V alloy*. Processing and Application of Ceramics 11 (2017), s. 311–321. DOI: 10.2298/PAC1704311S.
- [235] Sarraf, M., Rezvani Ghomi, E., Alipour, S., Ramakrishna, S., Liana Sukiman, N. *A state-of-the-art review of the fabrication and characteristics of titanium and its alloys for biomedical applications*. Bio-design and Manufacturing (2021), s. 1–25. DOI: 10.1007/s42242-021-00170-3.

- [236] Sarraf, M., Sukiman, N. L., Bushroa, A. R. *In vitro bioactivity and corrosion resistance enhancement of Ti-6Al-4V by highly ordered TiO₂ nanotube arrays*. J Aust Ceram Soc 55 (2019), s. 187–200. DOI: 10.1007/s41779-018-0224-1.
- [237] Scarano, A., Crocetta, E., Quaranta, A., Lorusso, F. *Influence of the Thermal Treatment to Address a Better Osseointegration of Ti6Al4V Dental Implants: Histological and Histomorphometrical Study in a Rabbit Model*. BioMed Research International 2018.1 (2018), s. 2349698. DOI: 10.1155/2018/2349698.
- [238] Seckin, E., Urgan, M. *A kinetic model for determining morphology transitions and growth kinetics of titania nanotubes during anodization of titanium in ethylene glycol based electrolytes*. Surface and Coatings Technology 409 (2021), s. 126840. DOI: 0.1016/j.surfcoat.2021.126840.
- [239] Shayeb, M. A., Elfadil, S., Abutayyem, H., Shqaidef, A., Marrapodi, M. M., Cicciu, M., Minervini, G. *Bioactive surface modifications on dental implants: a systematic review and meta-analysis of osseointegration and longevity*. Clin Oral Invest 28.592 (2024), s. 592. DOI: 10.1007/s00784-024-05958-y.
- [240] Shekhawat, D., Singh, A., Bhardwaj, A., Patnaik, A. *A short review on polymer, metal and ceramic based implant materials*. IOP conference series: materials science and engineering 1017.1 (2021), s. 012038. DOI: 10.1088/1757-899X/1017/1/012038.
- [241] Shi, X., Xu, L., Munar, M. L., Ishikawa, K. *Hydrothermal treatment for TiN as abrasion resistant dental implant coating and its fibroblast response*. Materials Science and Engineering: C 49 (2015), s. 1–6. DOI: 10.1016/j.msec.2014.12.059.
- [242] Shin, D. H., Shokuhfar, T., Choi, C. K., Lee, S.-H., Friedrich, C. *Wettability changes of TiO₂ nanotube surfaces*. Nanotechnology 22.31 (2011), s. 315704. DOI: 10.1088/0957-4484/22/31/315704.
- [243] Shokuhfar, T., Arumugam, G. K., Heiden, P. A., Yassar, R. S., Friedrich, C. *Direct compressive measurements of individual titanium dioxide nanotubes*. ACS Nano 3.10 (2009), s. 3098–3102. DOI: 10.1021/nn900202x.
- [244] Siddiqi, A., Payne, A. G. T., De Silva, R. K., Duncan, W. J. *Titanium allergy: could it affect dental implant integration?* Clinical oral implants research 22.7 (2011), s. 673–680. DOI: 10.1111/j.1600-0501.2010.02081.x.
- [245] Sierra-Urbe, H., Cordoba-Tuta, E. M., Acevedo-Pena, P. *The Effect of the Heating Rate on Anatase Crystal Orientation and Its Impact on the Photoelectrocatalytic Performance of TiO₂ Nanotube Arrays*. Journal of The Electrochemical Society 164.6 (2017), s. H279. DOI: 10.1149/2.0241706jes.

- [246] Sitler, S. J., Raja, K. S. *Self-ordering dual-layered honeycomb nanotubular titania: A study of formation mechanism*. RSC Adv. 6 (2016), s. 11991–12002. DOI: 10.1039/C5RA24667A.
- [247] Sitler, S. J., Raja, K. S., Karmiol, Z., Chidambaram, D. *Self-ordering dual-layered honeycomb nanotubular titania: Enhanced structural stability and energy storage capacity*. Applied Surface Science 401 (2017), s. 127–141. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.12.222.
- [248] Sivaprakash, V., Narayanan, R. *Synthesis of TiO₂ nanotubes via electrochemical anodization with different water content*. Materials Today: Proceedings 37 (2021). International Conference on Newer Trends and Innovation in Mechanical Engineering: Materials Science, s. 142–146. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.04.657.
- [249] Son, I. H., Park, J. H., Kwon, S., Choi, J. W., Rummeli, M. H. *Graphene Coating of Silicon Nanoparticles with CO₂-Enhanced Chemical Vapor Deposition*. Small 12.5 (2016), s. 658–667. DOI: 10.1002/smll.201502880.
- [250] Spoha, H., Samoril, T., Palesch, E., Hromadko, L., Zazpe, R., Skoda, D., Urbanek, M., Ng, S., Prikrýl, J., Macak, J. M. *Ideally Hexagonally Ordered TiO₂ Nanotube Arrays*. ChemistryOpen 6.4 (2017). DOI: 10.1002/open.201700108.
- [251] Spurr, R. A., Mayers, H. *Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer*. Analytical Chemistry 29 (1957), s. 760–762. DOI: 10.1021/ac60125a006.
- [252] Stassi, S., Lamberti, A., Roppolo, I., Casu, A., Bianco, S., Scaiola, D., Falqui, A., Pirri, C. F., Ricciardi, C. *Evolution of nanomechanical properties and crystallinity of individual titanium dioxide nanotube resonators*. Nanotechnology 29.8 (2018), s. 085702. DOI: 10.1088/1361-6528/aaa46c.
- [253] Stepień, M., Handzlik, P., Fitzner, K. *Electrochemical synthesis of oxide nanotubes on Ti₆Al₇Nb alloy and their interaction with the simulated body fluid*. J Solid State Electrochem 20 (2016), s. 2651–2661. DOI: 10.1007/s10008-016-3258-8.
- [254] Su, E. P., Justin, D. F., Pratt, C. R., Sarin, V. K., Nguyen, V. S., Oh, S., Jin, S. *Effects of titanium nanotubes on the osseointegration, cell differentiation, mineralisation and antibacterial properties of orthopaedic implant surfaces*. The Bone and Joint Journal 100-B.1 Supple A (2018), s. 9–16. DOI: 10.1302/0301-620X.100B1.BJJ-2017-0551.R1.
- [255] Sulka, G. D. *Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing* (2008), s. 1–116. DOI: 10.1002/9783527621507.ch1.

- [256] Sulka, G. D., Kapusta-Kołodziej, J., Brzózka, A., Jaskuła, M. *Fabrication of nanoporous TiO₂ by electrochemical anodization*. *Electrochimica Acta* 55.14 (2010), s. 4359–4367. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.12.053.
- [257] Sun, X.-D., Liu, T.-T., Wang, Q.-Q., Zhang, J., Cao, M.-S. *Surface Modification and Functionalities for Titanium Dental Implants*. *ACS Biomaterials Science & Engineering* 9.8 (2023), s. 4442–4461. DOI: 10.1021/acsbiomaterials.3c00183.
- [258] Szabo, E., Rimnac, C. *Biomechanics of immature human cortical bone: A systematic review*. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 125 (2022), s. 104889. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2021.104889.
- [259] Talla, A., Suliali, N.J., Goosen, W.E., Urgessa, Z.N., Motloun, S.V., Botha, J.R. *Effect of annealing temperature and atmosphere on the structural, morphological and luminescent properties of TiO₂ nanotubes*. *Physica B: Condensed Matter* 640 (2022), s. 414026. DOI: 10.1016/j.physb.2022.414026.
- [260] Tang, X., Li, D. *Fabrication, geometry, and mechanical properties of highly ordered TiO₂ nanotubular arrays*. *The Journal of Physical Chemistry C* 113.17 (2009), s. 7107–7113. DOI: 10.1021/jp900311d.
- [261] Taudul, B., Tielens, F., Calatayud, M. *On the Origin of Raman Activity in Anatase TiO₂ (Nano) Materials: An Ab Initio Investigation of Surface and Size Effects*. *Nanomaterials* 13.12 (2023), s. 1856. DOI: 10.3390/nano13121856.
- [262] Tighineanu, A., Ruff, T., Albu, S., Hahn, R., Schmuki, P. *Conductivity of TiO₂ nanotubes: Influence of annealing time and temperature*. *Chemical Physics Letters* 494.4 (2010), s. 260–263. DOI: 0.1016/j.cplett.2010.06.022.
- [263] Torres-Avila, I. P., Souza, R. M., Chino-Ulloa, A., Ruiz-Trabolsi, P. A., Tadeo-Rosas, R., Carrera-Espinoza, R., Hernandez-Sanchez, E. *Effect of Anodization Time on the Adhesion Strength of Titanium Nanotubes Obtained on the Surface of the Ti-6Al-4V Alloy by Anodic Oxidation*. *Crystals* 13.7 (2023). DOI: 10.3390/cryst13071059.
- [264] Trevisan, F., Calignano, F., Aversa, A., Marchese, G., Lombardi, M., Biamino, S., Ugues, D., Manfredi, D. *Additive manufacturing of titanium alloys in the biomedical field: processes, properties and applications*. *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials* 16.2 (2018), s. 57–67. DOI: 10.5301/jabfm.5000371.
- [265] Tuikampee, S., Chaijareenont, P., Rungsiyakull, P., Yavirach, A. *Titanium Surface Modification Techniques to Enhance Osteoblasts and Bone Formation for Dental Implants: A Narrative Review on Current Advances*. *Metals* 14.5 (2024). DOI: 10.3390/met14050515.

- [266] Tupala, J., Kemell, M., Hyvonen, H., Ritala, M., Leskela, M. *Voltage-Dependent Properties of Titanium Dioxide Nanotubes Anodized in Solutions Containing EDTA*. Journal of The Electrochemical Society 161.4 (2014), s. E61. DOI: 10.1149/2.039404jes.
- [267] Uwanyuze, R. S., Alpay, S. P., Schaffner, S., Sahoo, S. *A first principles analysis of oxidation in titanium alloys with aluminum and vanadium*. Surface Science 719 (2022), s. 122026. DOI: 10.1016/j.susc.2022.122026.
- [268] Valeeva, A. A., Dorosheva, I. B., Kozlova, E. A., Kamalov, R. V., Vokhmintsev, A. S., Selishchev, D. S., Saraev, A. A., Gerasimov, E. Y., Weinstein, I. A., Rempel, A. A. *Influence of calcination on photocatalytic properties of nonstoichiometric titanium dioxide nanotubes*. Journal of Alloys and Compounds 796 (2019), s. 293–299. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.04.342.
- [269] Valota, A., LeClere, D.J., Skeldon, P., Curioni, M., Hashimoto, T., Berger, S., Kunze, J., Schmuki, P., Thompson, G.E. *Influence of water content on nanotubular anodic titania formed in fluoride/glycerol electrolytes*. Electrochimica Acta 54.18 (2009), s. 4321–4327. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.02.098.
- [270] Varghese, O. K., Gong, D., Paulose, M., Grimes, C. A., Dickey, E. C. *Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays*. Journal of Materials Research 18.1 (2003), s. 156—165. DOI: 10.1557/JMR.2003.0022.
- [271] Vasi, S., Ceccio, G., Cannavò, A., Pleskunov, P., Vacík, J. *Study of wettability of polyethylene membranes for food packaging*. Sustainability 14.10 (2022), s. 5863. DOI: 10.3390/su14105863.
- [272] Vega, V., Montero-Moreno, J.M., Garcia, J., Prida, V.M., Rahimi, W., Waleczek, M., Bae, C., Zierold, R., Nielsch, K. *Long-Range Hexagonal Arrangement of TiO₂ Nanotubes by Soft Lithography-Guided Anodization*. Electrochimica Acta 203 (2016), s. 51–58. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.04.016.
- [273] Vimbela, G. V., Ngo, S. M., Frazee, C., Yang, L., Stout, D. A. *Antibacterial properties and toxicity from metallic nanomaterials*. International journal of nanomedicine (2017), s. 3941–3965. DOI: 10.2147/IJN.S134526.
- [274] Wan, J., Yan, X., Ding, J., Wang, M., Hu, K. *Self-organized highly ordered TiO₂ nanotubes in organic aqueous system*. Materials characterization 60.12 (2009), s. 1534–1540. DOI: 10.1016/j.matchar.2009.09.002.

- [275] Wang, G., Feng, H., Hu, L., Jin, W., Hao, Q., Gao, A., Peng, X., Li, W., Wong, K.-Y., Wang, H., Li, Z., Chu, P. K. *An antibacterial platform based on capacitive carbon-doped TiO₂ nanotubes after direct or alternating current charging*. Nature communications 9.1 (2018), s. 2055. DOI: 10.1038/s41467-018-04317-2.
- [276] Wang, K., Jin, H., Song, Q., Huo, J., Zhang, J., Li, P. *Titanium dioxide nanotubes as drug carriers for infection control and osteogenesis of bone implants*. Drug Delivery and Translational Research 11.4 (2021), s. 1456–1474. DOI: 10.1007/s13346-021-00980-z.
- [277] Wang, N., Li, H., Lu, W., Li, J., Wang, J., Zhang, Z., Liu, Y. *Effects of TiO₂ nanotubes with different diameters on gene expression and osseointegration of implants in minipigs*. Biomaterials 32.29 (2011), s. 6900–6911. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2011.06.023.
- [278] Wang, P., He, F., Wang, J., Yu, H., Zhao, L. *Graphene oxide nanosheets as an effective template for the synthesis of porous TiO₂ film in dye-sensitized solar cells*. Applied Surface Science 358 (2015), s. 175–180. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.06.102.
- [279] Wang, W., Liu, H., Guo, Z., Hu, Z., Wang, K., Leng, Y., Yuan, C., Li, Z., Ge, X. *Various Antibacterial Strategies Utilizing Titanium Dioxide Nanotubes Prepared via Electrochemical Anodization Biofabrication Method*. Biomimetics 9.7 (2024). DOI: 10.3390/biomimetics9070408.
- [280] Wang, Z., Chen, K., Xue, D. *Crystallization of amorphous anodized TiO₂ nanotube arrays*. RSC Adv. 14 (12 2024), s. 8195–8203. DOI: 10.1039/D4RA00852A.
- [281] Warlimont, H. *Titanium and Titanium Alloys* (2018). Ed. by H. Warlimont, W. Martienssen, s. 199–210. DOI: 10.1007/978-3-319-69743-7_7.
- [282] Watanabe, K., Fukuzaki, S., Sugino, A., Benson, N., Metcalf, N., Nakamura, M., Matsumoto, M. *Cobalt–chromium alloy has superior antibacterial effect than titanium alloy: in vitro and in vivo studies*. Spine 46.17 (2021), s. E911–E915. DOI: 10.1097.
- [283] Wei, Y., Hu, Y., Li, M., Li, D. *Sr-containing micro/nano-hierarchical textured Ti₂ nanotubes on 3D printing titanium*. Inorganic Chemistry Communications 117 (2020), s. 107947. DOI: 10.1016/j.inoche.2020.107947.
- [284] Williams, J. C., Boyer, R. R. *Opportunities and Issues in the Application of Titanium Alloys for Aerospace Components*. Metals 10.6 (2020). DOI: 10.3390/met10060705.

- [285] Wilmowsky, C. von, Bauer, S., Lutz, R., Meisel, M., Neukam, F. W., Toyoshima, T., Schmuki, P., Nkenke, E., Schlegel, K. A. *In vivo evaluation of anodic TiO₂ nanotubes: An experimental study in the pig*. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials 89B.1 (2009), s. 165–171. DOI: 10.1002/jbm.b.31201.
- [286] Winnicki, M., Łatka, L., Jasiorski, M., Baszczuk, A. *Mechanical properties of TiO₂ coatings deposited by low pressure cold spraying*. Surface and Coatings Technology 405 (2021), s. 126516. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.126516.
- [287] Wong, C. L., Tan, Y. N., Mohamed, A. R. *A review on the formation of titania nanotube photocatalysts by hydrothermal treatment*. Journal of Environmental Management 92.7 (2011), s. 1669–1680. DOI: 10.1016/j.jenvman.2011.03.006.
- [288] Xie, Y., Lu, M., Mao, X., Yu, H., Zhang, E. *Enhancing the Antibacterial Properties and Biocompatibility of Ti-Cu Alloy by Roughening and Anodic Oxidation*. Metals 12.10 (2022), s. 1726. DOI: 10.3390/met12101726.
- [289] Xing, R., Lyngstadaas, S. P., Ellingsen, J. E., Taxt-Lamolle, S., Haugen, H. *The influence of surface nanoroughness, texture and chemistry of TiZr implant abutment on oral biofilm accumulation*. Clinical oral implants research 26.6 (2015), s. 649–656. DOI: 10.1111/clr.12354.
- [290] Xu, Y. N., Liu, M. N., Wang, M. C., Oloyede, A., Bell, J. M., Yan, C. *Nanoindentation study of the mechanical behavior of TiO₂ nanotube arrays*. Journal of Applied Physics 118.14 (2015), s. 145301. DOI: 10.1063/1.4932213.
- [291] Yahia, S. A. A., Hamadou, L., Kadri, A., Benbrahim, N., Sutter, E. M. M. *Effect of Anodizing Potential on the Formation and EIS Characteristics of TiO₂ Nanotube Arrays*. Journal of The Electrochemical Society 159.4 (2012), s. K83. DOI: 10.1149/2.077204jes.
- [292] Yang, B., Ng, C.K., Fung, M.K., Ling, C.C., Djurišić, A.B., Fung, S. *Annealing study of titanium oxide nanotube arrays*. Materials Chemistry and Physics 130.3 (2011), s. 1227–1231. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.08.063.
- [293] Yang, F., Feng, X., Ge, F., Zhang, T., Qi, J., Li, D., Zhu, X. *Rapid growth of titanium oxide nanotubes under the critical breakdown voltage: Evidence against the dissolution reaction of fluoride ions*. Electrochemistry Communications 103 (2019), s. 17–21. DOI: 10.1016/j.elecom.2019.04.010.

- [294] Yang, K., Shi, J., Wang, L., Chen, Y., Liang, Ch., Yang, L., Wang, L-N. *Bacterial anti-adhesion surface design: Surface patterning, roughness and wettability: A review*. Journal of Materials Science and Technology 99 (2022), s. 82–100. DOI: 10.1016/j.jmst.2021.05.028.
- [295] Yi, Z., Zeng, Y., Wu, H., Chen, X., Fan, Y. *Synthesis, surface properties, crystal structure and dye-sensitized solar cell performance of TiO₂ nanotube arrays anodized under different parameters*. Results in Physics 15 (2019), s. 102609. DOI: 10.1016/j.rinp.2019.102609.
- [296] Yoda, I., Koseki, H., Tomita, M., Shida, T., Horiuchi, H., Sakoda, H., Osaki, M. *Effect of surface roughness of biomaterials on Staphylococcus epidermidis adhesion*. BMC Microbiol 14.234 (2014). DOI: 10.1186/s12866-014-0234-2.
- [297] Yoo, K., Kim, M., Kim, Y.-T., Lee, K., Choi, J. *Catalyst-Doped Anodic TiO₂ Nanotubes: Binder-Free Electrodes for (Photo)Electrochemical Reactions*. Catalysts 8.11 (2018). DOI: 10.3390/catal8110555.
- [298] Yousif, Q. A., Haran, N. H. *Ultrasound effects on titanium dioxide compact layer and its application of dye-sensitized solar cell*. Optik 270 (2022), s. 169964. DOI: 10.1016/j.ijleo.2022.169964.
- [299] Yu, D., Zhu, X., Xu, Z., Zhong, X., Gui, Q., Song, Y., Zhang, S., Chen, X., Li, D. *Facile method to enhance the adhesion of TiO₂ nanotube arrays to Ti substrate*. ACS applied materials & interfaces 6.11 (2014), s. 8001–8005. DOI: 10.1021/am5015716.
- [300] Yu, J., Wang, B. *Effect of calcination temperature on morphology and photoelectrochemical properties of anodized titanium dioxide nanotube arrays*. Applied Catalysis B: Environmental 94.3 (2010), s. 295–302. DOI: 10.1016/j.apcatb.2009.12.003.
- [301] Yu, W. Q., Qiu, J., Xu, L., Zhang, F. Q. *Corrosion behaviors of TiO₂ nanotube layers on titanium in Hank's solution*. Biomedical Materials 4.6 (2009), s. 065012. DOI: 10.1088/1748-6041/4/6/065012.
- [302] Yu, W. Q., Zhang, Y. L., Jiang, X. Q., Zhang, F. Q. *In vitro behavior of MC3T3-E1 preosteoblast with different annealing temperature titania nanotubes*. Oral Diseases 16.7 (2010), s. 624–630. DOI: 10.1111/j.1601-0825.2009.01643.x.
- [303] Zakir, O., Ait-Karra, A., Idouhli, R., Khadiri, M., Dikici, B., Aityoub, A., Abouelfida, A., Outzourhit, A. *A review on TiO₂ nanotubes: Synthesis strategies, modifications, and applications*. Journal of Solid State Electrochemistry 27.9 (2023), s. 2289–2307. DOI: 10.1007/s10008-023-05538-2.

- [304] Zakir, O., Ait-Karra, A., Idouhli, R., Khadiri, M., Dikici, B., Aityoub, A., Abouelfida, A., Outzourhit, A. *Effect of anodization time on the morphological, structural, electrochemical, and photocatalytic properties of anodic TiO₂ NTs*. Journal of Solid State Chemistry 322 (2023), s. 123939. DOI: 10.1016/j.jssc.2023.123939.
- [305] Zakir, O., Idouhli, R., Elyaagoubi, M., Khadir, M., Aityouh, A., Koumya, Y., Outzourbit, A. *Formation of anodic TiO₂ nanotube arrays with ultra-small pore size*. Journal of Nanomaterials 405 (2020), s. 1–11. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.126661.
- [306] Zalnezhad, E., Hamouda, A.M.S., Faraji, G., Shamshirband, S. *TiO₂ nanotube coating on stainless steel 304 for biomedical applications*. Ceramics International 41.2, Part B (2015), s. 2785–2793. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.10.098.
- [307] Zalnezhad, E., Maleki, E., Banihashemian, S. M., Park, J. W., Kim, Y.-B., Sarraf, M., Sarhan, A. A. D. M., Ramesh, S. *Wettability, structural and optical properties investigation of TiO₂ nanotubular arrays*. Materials Research Bulletin 78 (2016), s. 179–185. DOI: 10.1016/j.materresbull.2016.01.035.
- [308] Zare, A., Behaein, S., Moradi, M., Hosseini, Z. *Application of a dual functional blocking layer for improvement of the responsivity in a self-powered UV photo-detector based on TiO₂ nanotubes*. RSC Adv. 12 (16 2022), s. 9909–9916. DOI: 10.1039/D2RA00379A.
- [309] Zarebidaki, A., Mofidi, S. H. H., Nodezh, A. S. *Corrosion mechanism of titanium dioxide nanotubes in Ringer's solution*. Mater. Today Commun. 29 (2021), s. 102943. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2021.102943.
- [310] Zhang, L., Haddouti, E.-M., Welle, K., Burger, C., Wirtz, D. C., Schildberg, F. A., Kabir, K. *The effects of biomaterial implant wear debris on osteoblasts*. Frontiers in cell and developmental biology 8 (2020), s. 352. DOI: 10.3389/fcell.2020.00352.
- [311] Zhang, L.-C., Chen, L.-Y. *A review on biomedical titanium alloys: recent progress and prospect*. Advanced engineering materials 21.4 (2019), s. 1801215. DOI: 10.1002/adem.201801215.
- [312] Zhang, L.-C., Chen, L.-Y., Wang, L. *Surface modification of titanium and titanium alloys: technologies, developments, and future interests*. Advanced Engineering Materials 22.5 (2020), s. 1901258. DOI: 10.1002/adem.201901258.
- [313] Zhang, S., Hu, D., Xu, L., Xia, X. *Formation of sunken hexagonal TiO₂ nanotube-clusters in sol electrolyte*. Chemical Physics Letters 786 (2022), s. 139–168. DOI: 10.1016/j.cplett.2021.139168.

- [314] Zhang, S. Y., Gui, Q. F., Zhong, X. M., Chen, X., Xiao, H. P., Zhu, X. F. *Self-Ordering Process of Hexagonal Cells in Porous Anodic TiO₂ Nanotubes*. Advanced Materials Research 805-806 (2013), s. 1330–1335. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.805-806.1330.
- [315] Zhang, Y., Wang, J., Wang, P., Fan, X., Li, X., Fu, J., Li, S., Fan, H., Guo, Z. *Low elastic modulus contributes to the osteointegration of titanium alloy plug*. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials 101B.4 (2013), s. 584–590. DOI: 10.1002/jbm.b.32860.
- [316] Zhao, Q., Sun, Q., Xin, S., Chen, Y., Wu, C., Wang, H., Xu, J., Wan, M., Zeng, W, Zhao, Y. *High-strength titanium alloys for aerospace engineering applications: A review on melting-forging process*. Materials Science and Engineering: A 845 (2022), s. 143260. DOI: 10.1016/j.msea.2022.143260.

Spis rysunków

1.1	Struktury krystaliczne tytanu	9
1.2	Główne obszary zastosowań tytanu w przemyśle i medycynie	11
2.1	Okrągłe nanorurki ditlenku tytanu: a) obraz SEM, b) schemat idealnej struktury	19
2.2	Etapy powstawania nanorurek ditlenku tytanu metodą zol-żel	21
2.3	Etapy wytwarzania nanorurek ditlenku tytanu metodą szablonową	22
2.4	Rozwój samoorganizacji i długości nanorurek ditlenku tytanu od I do IV generacji	23
2.5	Przekrój nanorurek ditlenku tytanu wytworzonych dla różnych zawartości wody i stężeń NH_4F	25
2.6	Etapy powstawania nanorurek ditlenku tytanu w procesie anodowania . . .	26
2.7	Struktury krystaliczne TiO_2 - anataz i rutil	32
2.8	Formy heksagonalnego TiO_2 według literatury	34
2.9	Plan badań	43
3.1	Zależność zawartości anatazu ($\omega_{\text{tAR}}\%$) od intensywności ramanowskiej dla przesunięcia Ramana 525 cm^{-1}	49
3.2	Idealna struktura heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu (a) i widok przekroju poprzecznego warstwy anodowanej (b)	50
3.3	Prezentacja heksagonalnej nanorurki ditlenku tytanu jako graniastosłup prawidłowy sześciokątny	51
3.4	Standardowy układ trójelektrodowy	52
3.5	Elektryczny obwód zastępczy stosowany najczęściej dla TNTs	53
4.1	Obrazy SEM przedstawiające widok z góry okrągłych a) i heksagonalnych b) nanorurek ditlenku tytanu z pustymi przestrzeniami między nanorurkami oznaczonymi czerwonymi trójkątami oraz widok z dołu okrągłych c) i heksagonalnych d) nanorurek ditlenku tytanu	58
4.2	Obrazy SEM powierzchni tytanu po anodowaniu sonoelektrochemicznym w czasie $0\div 90\text{ min}$	59

4.3	Wykres zmian natężenia prądu w czasie i schemat zmian zachodzących na powierzchni tytanu w etapach anodowania I-IV	60
4.4	Obrazy SEM powierzchni tytanu po anodowaniu bez udziału EDTA a), bez udziału ultradźwięków b) i bez udziału EDTA i ultradźwięków c)	61
4.5	Wykres zmian średnicy a) i długości b) hTNTs w zależności od stężenia glikolu etylenowego	62
4.6	Obrazy SEM warstw TiO_2 wytwarzanych przez anodowanie sonoelektrochemiczne przy napięciach 20 V, 50 V i 80 V i stężeniach glikolu etylenowego 90÷97,5%	64
4.7	Wykres zmian średnicy i długości hTNTs w zależności od stężenia fluorku amonu	65
4.8	Obrazy SEM warstw TiO_2 wytwarzanych przez anodowanie sonoelektrochemiczne przy napięciach 20, 50 i 80 V i stężeniach fluorku amonu 0,20÷0,50% wag	66
4.9	Wykres zmian średnicy i długości oraz współczynnika wzrostu hTNTs w zależności od napięcia anodowania	67
4.10	Obrazy SEM hTNTs wytwarzanych przez anodowanie sonoelektrochemiczne przy napięciach 10÷80 V	68
4.11	Wykres zmian średnicy i długości hTNTs w zależności od czasu anodowania	69
4.12	Obrazy SEM zwartej warstwy TiO_2 i hTNTs o różnych średnicach	72
4.13	Widma impedancyjne reprezentacji Bode - charakterystyka amplitudowa a), fazowa b) i Nyquista c) zwartej warstwy TiO_2 i hTNTs o różnych średnicach dla pomiarów prowadzonych w 3,5% NaCl	74
4.14	Widma impedancyjne reprezentacji Bode - charakterystyka amplitudowa a), fazowa b) i Nyquista c) zwartej warstwy TiO_2 i hTNTs o różnych średnicach dla pomiarów prowadzonych w roztworze Ringera	75
4.15	Widma impedancyjne reprezentacji Bode - charakterystyka amplitudowa a), fazowa b) i Nyquista c) zwartej warstwy TiO_2 i hTNTs o różnych średnicach dla pomiarów prowadzonych w SBF	75
4.16	Elektryczny obwód zastępczy dopasowany do widm EIS uzyskanych dla zwartej warstwy TiO_2 i hTNTs o różnych średnicach: a) schemat elektryczny układu, b) przykład dopasowania układu dla zwartej warstwy TiO_2	77
4.17	Krzywe woltamperometrii cyklicznej uzyskane dla zwartej warstwy TiO_2 i hTNTs o różnych średnicach dla pomiarów w 3,5% NaCl, roztworze Ringera i SBF	80
4.18	Topografia powierzchni zwartej warstwy TiO_2 i hTNTs o różnych średnicach	81

4.19	Kropla wody na powierzchni zwartej warstwy TiO_2 i hTNTs o średnicy 50 nm	83
4.20	Zmiany potencjału obwodu otwartego (OCP) zwartej warstwy TiO_2 i hTNTs o różnych średnicach w czasie 3600 s dla pomiarów w 3,5% NaCl, roztworze Ringera i SBF	84
4.21	Krzywe polaryzacji potencjodynamicznej zwartej warstwy TiO_2 i hTNTs o różnych średnicach dla pomiarów wykonanych w roztworach: 3,5% NaCl, Ringera i SBF	86
4.22	Otwór o kształcie rombu powstający na badanej powierzchni po kontakcie z węgelnikiem nanoindentera	88
4.23	Obrazy SEM niewyżarzonych i wyżarzonych w różnych temperaturach hTNTs	92
4.24	Widma Ramana wykonane dla hTNTs przed i po procesie wyżarzania w różnych temperaturach	94
4.25	Widma dyfrakcji rentgenowskiej wykonane dla hTNTs przed i po procesie wyżarzania w różnych temperaturach	95
4.26	Widmo impedancyjne reprezentacja Bode a) i b) i Nyquista c) dla niewyżarzonych i wyżarzonych w różnych temperaturach hTNTs	97
4.27	Elektryczny obwód zastępczy dopasowany do widm EIS uzyskanych dla niewyżarzonych i wyżarzonych w różnych temperaturach hTNTs: a) schemat elektryczny układu, b) przykład dopasowania układu dla hTNTs wyżarzonych w temperaturze 450°C	98
4.28	Topografia powierzchni niewyżarzonych i wyżarzonych w różnych temperaturach hTNTs	100
4.29	Kropla wody na powierzchni niewyżarzonych i wyżarzonych w różnych temperaturach hTNTs	101
4.30	Zmiany potencjału obwodu otwartego (OCP) niewyżarzonych i wyżarzonych w różnych temperaturach hTNTs w czasie	102
4.31	Krzywe polaryzacji potencjodynamicznej niewyżarzonych i wyżarzonych w różnych temperaturach hTNTs	103
4.32	Obrazy SEM hTNTs na powierzchni implantu z Ti oraz Ti6Al4V	107
4.33	Obrazy SEM: czystego implantu a) i b), implantu z hTNTs c) i d), implantu z wyżarzonymi hTNTs e) i f)	108
4.34	Zdjęcia z procesu implantacji: a) odsłonięta kość żuchwy, b) nawiercanie otworu na implant, c) otwór w żuchwie i d) wkręcony implant	109
4.35	Obrazy SEM implantu z hTNTs: przed implantacją a) i c), po implantacji b) i d)	110

4.36	Zmiany potencjału obwodu otwartego (OCP) implantu po modyfikacji hTNTs i implantacji w kość	111
4.37	Widmo impedancyjne reprezentacji Bode a) i b) i Nyquista c) implantu po modyfikacji hTNTs i implantacji w kość	112
4.38	Elektryczny obwód zastępczy dopasowany do widm EIS uzyskanych dla implantu po modyfikacji hTNTs i implantacji w kość: a) schemat elektryczny układu, b) przykład dopasowania układu implantu z hTNTs po wkręceniu w kość	113

Spis tabel

1.1	Właściwości fizyczne i mechaniczne tytanu i stopów Ti6Al4V oraz Ti6Al7Nb	10
2.1	Moduł Younga okrągłych nanorurek ditlenku tytanu	28
2.2	Siła adhezji do podłoża okrągłych nanorurek ditlenku tytanu	28
2.3	Kąt zwilżania okrągłych nanorurek ditlenku tytanu	28
2.4	Parametry anodowania tytanu stosowane w literaturze do wytworzenia hTNTs	35
2.5	Parametry morfologiczne i obrazy SEM hTNTs	37
3.1	Parametry anodowania podłoża tytanowego	47
4.1	Wpływ napięcia anodowania (E) na parametry hTNTs	69
4.2	Wpływ czasu anodowania na parametry hTNTs	70
4.3	Parametry anodowania i morfologiczne zwartej warstwy TiO ₂ i hTNTs o różnych średnicach	71
4.4	Skład pierwiastkowy zwartej warstwy TiO ₂ i hTNTs o różnych średnicach .	73
4.5	Średnie wartości parametrów impedancyjnych prowadzonych (zarejestrowane przy 0,1 Hz) dla zwartej warstwy TiO ₂ i hTNTs o różnych średnicach dla pomiarów prowadzonych w 3,5% NaCl, roztworze Ringera i SBF	77
4.6	Wyniki dopasowania danych EIS uzyskanych dla zwartej warstwy TiO ₂ i hTNTs o różnych średnicach w roztworach 3,5% NaCl, roztworze Ringera i SBF dla elektrycznego układu zastępczego przedstawionego na Rys. 4.16 .	79
4.7	Średnie wartości parametrów chropowatości zwartej warstwy TiO ₂ i hTNTs o różnych średnicach	82
4.8	Średnie wartości potencjału obwodu otwartego (OCP) zwartej warstwy TiO ₂ i hTNTs o różnych średnicach dla pomiarów w 3,5% NaCl, roztworze Ringera i SBF	85
4.9	Średnie wartości parametrów korozji zwartej warstwy TiO ₂ i hTNTs o różnych średnicach dla pomiarów wykonanych w roztworach: 3,5% NaCl, Ringera i SBF	87

4.10 Średnie wartości parametrów nanomechanicznych zwartej warstwy TiO ₂ i hTNTs o różnych średnicach	89
4.11 Średnie wartości siły krytycznej adhezji zwartej warstwy TiO ₂ i hTNTs o różnych średnicach do podłoża tytanowego	90
4.12 Zestawienie najważniejszych właściwości zwartej warstwy TiO ₂ i hTNTs o różnych średnicach	91
4.13 Średnica i długość niewyżarzonych i wyżarzonych w różnych temperaturach hTNTs	93
4.14 Średnica i długość niewyżarzonych i wyżarzonych w różnych temperaturach hTNTs	93
4.15 Ułamek wagowy fazy anatazowej ($\omega_{tA}\%$) niewyżarzonych i wyżarzonych w różnych temperaturach hTNTs zmierzony za pomocą korelacji opartej o spektroskopię Ramana i XRD	96
4.16 Średnie wartości parametrów impedancji (zarejestrowane przy 0,1 Hz) niewyżarzonych i wyżarzonych w różnych temperaturach hTNTs	98
4.17 Wyniki dopasowania danych EIS dla niewyżarzonych i wyżarzonych w różnych temperaturach hTNTs dla układu równoważnego przedstawionego na Rys. 4.27	99
4.18 Średnie wartości parametrów chropowatości niewyżarzonych i wyżarzonych w różnych temperaturach hTNTs	100
4.19 Wartości potencjału obwodu otwartego (OCP) w czasie 3600 s dla hTNTs przed i po procesie wyżarzania w różnych temperaturach	102
4.20 Średnie wartości parametrów korozji niewyżarzonych i wyżarzonych w różnych temperaturach hTNTs	103
4.21 Średnie wartości parametrów nanomechanicznych niewyżarzonych i wyżarzonych w różnych temperaturach hTNTs	104
4.22 Średnie wartości siły krytycznej adhezji niewyżarzonych i wyżarzonych w różnych temperaturach hTNTs do podłoża tytanowego	105
4.23 Średnie wartości parametrów impedancji (zarejestrowane przy 0,1 Hz) implantu po modyfikacji hTNTs i implantacji w kość	112
4.24 Wyniki dopasowania danych EIS dla implantu po modyfikacji hTNTs i implantacji w kość do elektrycznego obwodu zastępczego przedstawionego na Rys. 4.38	113

Dorobek naukowy

Artykuły w czasopismach

1. Arkusz, K., **Jędrzejewska, A.**, Siwak, P., Jurczyk, M. *Electrochemical and Mechanical Properties of Hexagonal Titanium Dioxide Nanotubes Formed by Sonoelectrochemical Anodization*. Materials 17.9 (2024), s. 1–15, ISSN: 1996-1944, DOI: 10.3390/ma17092138. (IF: 3,100, 140 pkt. MNiSW)
2. **Jędrzejewska, A.**, Arkusz, K. *Mechanism and growth kinetics of hexagonal TiO_2 nanotubes with an influence of anodizing parameters on morphology and physical properties*. Scientific Reports 14 (2024), s. 1–13, ISSN: 2045-2322, DOI: 10.1038/s41598-024-76336-7. (IF: 3,800, 140 pkt. MNiSW)
3. Arkusz, K., Pasik, K., **Jędrzejewska, A.**, Klekiel, T., Woźniak, W., Nycz, M., Stryjski, R. *Shedding light on the problem: Influence of the radiator power, source-sample distance, and exposure time on the performance of UV-C lamps in laboratory and real-world conditions*. PLoS ONE 19, e0302258 (2024), s. 1–12, ISSN: 1932-6203, DOI: 10.1371/journal.pone.0302258. (IF: 2,900, 100 pkt. MNiSW)
4. **Jędrzejewska, A.**, Pasik, K., Nycz, M., Arkusz, K. *The Affinity for Dialysate Species of Thermally Modified Titania Nanotubes Under Static and Dynamic Conditions*. Acta of Bioengineering and Biomechanics 23.4 (2021), s. 1–21, ISSN: 1509-409X, DOI: 10.37190/ABB-01902-2021-01. (IF: 1,238, 100 pkt. MNiSW)

Rozdziały w monografiach

1. Kielec, R., **Jędrzejewska, A.**, Kaźmierczak, P. *Inżynieria współbieżna w przebiegu procesu produkcyjnego w wybranym przedsiębiorstwie*. Inżynieria produkcji : Badania w inżynierii mechanicznej, 20 (2023), (Red.) Justyna Patalas-Maliszewska, Julian Jakubowski, Zielona Góra: Wydaw. Naukowe Instytutu Inżynierii Mechanicznej Uniwersytetu Zielonogórskiego, s. 21–31, ISBN: 9788395932670, <https://iim.uz.zgora.pl/badania/monografie/>

inżynieria-produkcji (5 pkt. MNiSW)

2. **Jędrzejewska, A.**, Wiśniewska, K., Ratajczak, M., Klekiel, T. *Numerical Investigations of Mechanical Properties of Head Protection Systems Against the Effects of Dynamic Loads*. Innovations in Biomedical Engineering, (2023), (Red.) Marek Gzik, Zbigniew Paszenda, Ewa Piętka, Ewaryst Tkacz, Krzysztof Milewski, Jacek Jurkojć / eds. M. Gzik, Z. Paszenda, E. Piętka, E. Tkacz, K. Milewski, J. Jurkojć, Cham: Springer Nature Switzerland AG, (Lecture Notes in Networks and Systems), s. 255–266, ISBN: 9783030991128, DOI: 10.1007/978-3-030-99112-8.(20 pkt. MNiSW)

3. Kielec, R., Kaźmierczak, P., **Jędrzejewska, A.** *Rozwiązania konstrukcyjne rozpraszacza fal akustycznych oraz ich wpływ na skuteczność minimalizowania poziomu dźwięku na stanowisku pracy*. Inżynieria produkcji : Badania w inżynierii mechanicznej, 20 (2023), (Red.) Justyna Patalas-Maliszewska, Julian Jakubowski , Zielona Góra: Wydaw. Naukowe Instytutu Inżynierii Mechanicznej Uniwersytetu Zielonogórskiego, s. 21–31, ISBN: 9788395932670, <https://iim.uz.zgora.pl/badania/monografie/inzynieria-produkcji> (5 pkt. MNiSW)

4. **Jędrzejewska, A.**, Kielec, R., Kaźmierczak, P. *Spektroskopia Ramana w procesie wytwarzania tlenku tytanu (IV)*. Inżynieria produkcji : Badania w inżynierii mechanicznej, 20 (2023), (Red.) Justyna Patalas-Maliszewska, Julian Jakubowski , Zielona Góra: Wydaw. Naukowe Instytutu Inżynierii Mechanicznej Uniwersytetu Zielonogórskiego, s. 21–31, ISBN: 9788395932670, <https://iim.uz.zgora.pl/badania/monografie/inzynieria-produkcji> (5 pkt. MNiSW)

5. **Jędrzejewska, A.**, Kielec, R. *Anodowy ditlenek tytanu modyfikowany jonami fosforu jako powłoka implantu tytanowego kości - metoda wytwarzania*. Inżynieria produkcji : Badania w inżynierii mechanicznej, (2022), (Red.) Justyna Patalas-Maliszewska, Julian Jakubowski . T. 18, Zielona Góra: Wydaw. Naukowe Instytutu Inżynierii Mechanicznej Uniwersytetu Zielonogórskiego, s. 85–91, ISBN: 9788395932632 <https://www.iim.uz.zgora.pl/monografie/inzynieria-produkcji> (5 pkt. MNiSW)

6. Majewski, K., **Jędrzejewska, A.** *Centrum Innowacji: Technologie dla Zdrowia Człowieka*. Nauka bliżej biznesu. Nowoczesne rozwiązania badawczo-technologiczne, (2022), (Red.) Kamil Majewski , Poznań: Wydawnictwo Naukowe FNCE, s. 33–71, ISBN: 9788367372688 <http://www.fnce.info/katalog/> (20 pkt. MNiSW)

7. Wiśniewska, K., **Jędrzejewska, A.**, Ratajczak, M., Klekiel, T. *Analysis of the Mechanical Properties of Impact Absorbing Structures Used in Military Helmets*. Biocybernetics and Biomedical Engineering - Current Trends and Challenges: Proceedings of the 22nd Polish Conference on Biocybernetics and Biomedical Engineering, Warsaw, Poland May 19-21, (2021) / ed. D. G. Pijanowska, K. Zieliński, A. Liebert, J. Kacprzyk, Cham: Springer Nature Switzerland, (Lecture Notes in Networks and Systems, Vol. 293), s. 17–28, ISBN: 9783030837037, DOI: 10.1007/978-3-030-83704-4_3 (20 pkt. MNiSW)
8. **Jędrzejewska, A.** *Corrosion Properties of Double-Walled TiO₂ Nanotubes Measured in 0.9% NaCl - Preliminary Results*. Biocybernetics and Biomedical Engineering - Current Trends and Challenges: Proceedings of the 22nd Polish Conference on Biocybernetics and Biomedical Engineering, Warsaw, Poland May 19-21, (2021) / ed. D. G. Pijanowska, K. Zieliński, A. Liebert, J. Kacprzyk, Cham: Springer Nature Switzerland, (Lecture Notes in Networks and Systems, Vol. 293), s. 17–28, ISBN: 9783030837037, DOI: 10.1007/978-3-030-83704-4_13 (20 pkt. MNiSW)

Uczestnictwo w konferencjach naukowych

1. **Jędrzejewska, A.**, Kielec, R. *Projekt i konstrukcja prototypowego urządzenia do rehabilitacji dłoni z wykorzystaniem technologii druku 3D*. Problemy inżynierii: zeszyt streszczeń wystąpień na Konferencji Naukowej zorganizowanej w ramach obchodów Jubileuszu 55-lecia kształcenia kadr inżynierskich na Warmii i Mazurach, Polska, Olsztyn (2024), s. 31, ISBN: 9788397207813 – prezentacja posterowa
2. **Jędrzejewska, A.**, Arkusz, K. *Synteza i charakterystyka dwuściennych nanorurek di-tlenku tytanu w aspekcie wykorzystania jako powłoka implantu dentystycznego*. VII Ogólnopolska Konferencja Naukowa "Nanotechnologia wobec oczekiwań XXI, abstrakty, Polska, Lublin (2023), s. 21–22, ISBN: 9788367670173, <https://konferencja-nanotechnologia.pl/> – prezentacja ustna
3. Wiśniewska, K., **Jędrzejewska, A.**, Ratajczak, M., Klekiel, T. *Analysis of the Mechanical Properties of Impact Absorbing Structures Used in Military Helmets*. XXII Polish Conference on Biocybernetics and Biomedical Engineering - PCBBE: Abstract Book, Polska, Warszawa: Committee of Biocybernetics and Biomedical Engineering of the Polish Academy of Sciences (2021), s. 145, <https://pcbbe.ibib.waw.pl/> – prezentacja ustna

4. **Jędrzejewska, A.** *Corrosion Properties of Double-Walled TiO₂ Nanotubes Measured in 0.9% NaCl - Preliminary Results*. XXII Polish Conference on Biocybernetics and Biomedical Engineering - PCBBE: Abstract Book, Polska, Warszawa: Committee of Biocybernetics and Biomedical Engineering of the Polish Academy of Sciences (2021), s. 66, <https://pcbbe.ibib.waw.pl/> – prezentacja ustna
5. **Jędrzejewska, A.**, Wiśniewska, K., Ratajczak, M., Klekiel, T. *Numerical Investigations of Mechanical Properties of Head Protection Systems Against the Effects of Dynamic Loads*. 3rd Conference Advances in Applied Biomechanics w połączeniu z konferencją pt. Majówka Młodych Biomechaników im. Prof. Dagmary Tejszerskiej, 18-20 czerwca 2021, Wisła – prezentacja ustna
6. **Jędrzejewska, A.**, Pasik, K. *Nanorurki ditlenku tytanu modyfikowane termicznie jako medium filtracyjne w technikach dializacyjnych*. IV Konferencja Inżynierii Biomedycznej, Polska, Poznań (2019), Politechnika Poznańska – prezentacja ustna
7. Pasik, K., **Jędrzejewska, A.** *Nanorurki ditlenku tytanu/grafen w roli podłoża czujników elektrochemicznych*. XI Międzynarodowa Konferencja Studentów „Konstrukcja, Technologia, Eksploatacja i Ekologia w mechanice”, Zielona Góra, Polska (2019), Uniwersytet Zielonogórski – prezentacja ustna
8. Andruszkiewicz, F., **Jędrzejewska, A.**, Mackiewicz, A. *Wykorzystanie materiałów kompozytowych oraz techniki wytwarzania metodą druku 3D w opracowaniu zewnętrznej protezy kończyny przedniej dla psa po traumatologicznej resekcji*. Współczesna myśl techniczna w naukach medycznych i biologicznych: X sympozjum, Polska, Wrocław: Oddział Polskiej Akademii Nauk (2019), s. 1, <https://wroclaw.pan.pl/index.php/wydarzenia/549-x-sympozjum-wspolczesna-mysl-techniczna-w-naukach-medycznych-i-biologicznych> - [poster] – prezentacja posterowa
9. **Jędrzejewska, A.**, Kawulska, A., Nowacka, B., Arkusz, K. *Charakterystyka elektrochemiczna kompozytu nanorurki ditlenku tytanu/grafen monowarstwowy*. Współczesna myśl techniczna w naukach medycznych i biologicznych: VIII sympozjum, Wrocław, Polska, Wrocław: Oddział Polskiej Akademii Nauk, 2017, s. 40–41, ISBN: 9788394271459, <http://katalog.nukat.edu.pl/lib/item?id=chamo:4104564&fromLocationLink=false&theme=nukat> – prezentacja ustna

Projekty badawcze

1. Wykonawca w projekcie badawczym NCBiR pt. *Wykorzystanie technologii UV-C w celu redukcji transmisji wirusa SARS-CoV-2 i ograniczenia przenoszenia zakażeń w szpitalach* Nr SZPITALE-JEDNOIMIENNE/57/2020 NCBiR w ramach przedsięwzięcia „Wsparcie szpitali jednoimiennych w walce z rozprzestrzenianiem się zakażenia wirusem SARS-CoV-2 oraz w leczeniu COVID-19”, 2021-2022.
2. Wykonawca w projekcie *Modernizacja kształcenia zawodowego w Mieście Zielona Góra* - projekty realizowane poza formułą ZIT nr projektu: RPLB.08.04.01-IZ.00-08-P02/16, 2019-2023.
3. Wykonawca w projekcie *Inkubator Innowacyjności 4.0 w ramach Programu Ministra “Inkubator Innowacyjności 4.0” w ramach projektu pozakonkursowego MNiSW “Wsparcie zarządzania badaniami naukowymi i komercjalizacja wyników prac B+R w jednostkach naukowych i przedsiębiorstwach* nr POIR.04.04.00-00-004/15, 2021-2023.

Zgłoszenia patentowe

1. **Jędrzejewska, A.**, Arkusz, K. *Method of preparation of hexagonal TiO₂ nanotubes on titanium substrate.* - Numer: EP23461585.4.- Data zgłoszenia 14-05-2023.- zgłaszający: Uniwersytet Zielonogórski [zgłoszenie patentu europejskiego]
2. **Jędrzejewska, A.**, Kielec, R. *Urządzenie do masażu uciskowego.* - Numer: P.442795.- Data zgłoszenia 14-11-2022.- zgłaszający: Park Naukowo-Technologiczny Uniwersytetu Zielonogórskiego Spółka z o.o.
3. **Jędrzejewska, A.**, Klekiel, T., Kielec, R. *Urządzenie do rehabilitacji spastycznej dłoni.* - Numer: P.440992.- Data zgłoszenia 21-04-2022.-zgłaszający: Park Naukowo-Technologiczny Uniwersytetu Zielonogórskiego Spółka z o.o.

Nagrody i wyróżnienia

1. I miejsce za najlepszą pracę *Badania numeryczne właściwości mechanicznych układów ochrony głowy przed skutkami obciążeń dynamicznych* wygłoszoną podczas 3rd Conference Advances in Applied Biomechanics i Majówka Młodych Biomechaników im. Prof. Dąmmary Tejszerskiej, 18-20 czerwca 2021, Wisła – prezentacja ustna

2. Wyróżnienie Polskiego Towarzystwa Inżynierii Biomedycznej w Konkursie na najlepszą pracę magisterską z dziedziny inżynierii biomedycznej obronioną w 2021 roku za pracę *Synteza i charakterystyka dwuściennych nanorurek ditlenku tytanu w aspekcie wykorzystania jako powłoka implantu dentystycznego*.