



TADEUSZ HRYNIEWICZ

WSTĘP DO OBRÓBK
POWIERZCHNIOWEJ,
**BIOMATERIAŁÓW
METALOWYCH**

WSTĘP DO OBRÓBKI POWIERZCHNIOWEJ BIOMATERIAŁÓW METALOWYCH

POLITECHNIKA KOSZALIŃSKA

Tadeusz Hryniewicz

**WSTĘP DO OBRÓBKI POWIERZCHNIOWEJ
BIOMATERIAŁÓW METALOWYCH**

Koszalin 2008

ISBN

ALL RIGHTS RESERVED

Recenzenci:

- Prof. dr hab. inż. Tadeusz Burakowski, Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa
- Prof. dr hab. inż. Adam Ruszaj, Politechnika Krakowska

Spis treści

Wykaz oznaczeń	7
1. Geneza tematu	9
2. Wprowadzenie	11
3. Biomateriały i technologie	15
3.1. Przegląd biomateriałów metalowych	15
3.2. Nitinol™	19
3.3. Stal austenityczna AISI 316L	22
3.4. Charakterystyka środowiska korozyjnego	23
3.5. Dotychczasowy stan badań biomateriałów metalowych.....	25
3.6. Modelowanie granicy faz biomateriałów.....	28
3.7. Metody badań powierzchni biomateriałów	30
3.8. Biomateriały i metody obróbki powierzchni.....	32
4. Elektropolerowanie.....	35
4.1. Specyfika roztworów do elektropolerowania i mechanizm procesu.....	35
4.2. Charakterystyki polaryzacyjne.....	36
4.3. Zmiana stężenia na granicy faz	43
4.4. Warunki polerowania elektrolitycznego z uwzględnieniem konwekcji	53
4.5. Mikrowygładzanie w procesie elektropolerowania.....	54
4.6. Przemiany elektrochemiczne w procesie elektropolerowania.....	61
4.7. Model granicy faz w procesie elektropolerowania stali.....	63
5. Magnetoelektropolerowanie (MECP)*69
5.1. Wpływ pola magnetycznego [77]*	70
5.2. Magnetoelektropolerowanie a zwilżalność*	74
5.3. Zmiany w warstwie wierzchniej Nitinolu™ [144]*.....	77
5.4. Magnetoelektropolerowanie a chropowatość powierzchni	81
5.4.1. Wstępne badania chropowatości stali 316L.....	81
5.4.2. Badanie chropowatości dla zróżnicowanych	

warunków polerowania.....	86
5.4.3. Warstwa wierzchnia stali 316L po ECP i MECP	91
5.5. Badanie odporności korozyjnej stali 316L	93
5.6. Badanie odporności korozyjnej Nitinolu™	99
5.6.1. Badania impedancyjne EIS	99
5.6.2. Wstępne badania krzywych polaryzacji	104
5.6.3. Badania przegięć drutu NiTi.....	106
5.7. Badanie odporności korozyjnej stopu Co-Cr	109
5.8. Badania porównawcze krzywych polaryzacji	110
5.8.1. Krzywe polaryzacji stali AISI 316L	110
5.8.2. Krzywe polaryzacji Nitinolu™.....	111
5.8.3. Krzywe polaryzacji stopu Co-Cr	113
5.9. Krytyczna analiza wyników badań korozyjnych.....	113
5.10. Badanie SEM powierzchni biomateriałów	116
6. Podsumowanie.....	123
6.1. Roztworzenie selektywne	123
6.2. Wzrost odporności korozyjnej.....	123
6.3. Hemokompatybilność.....	124
6.4. Konkluzja	124
7. Pojęcia medyczne	126
L I T E R A T U R A.....	127
Spis tablic i rysunków	139
STRESZCZENIE.....	151

WYKAZ OZNACZEŃ

- C_{ox} – jednostkowa pojemność warstwy tlenków, $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$
 CR – szybkość korozji, $\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$ (a – annum, rok)
 D – współczynnik dyfuzji, $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
 E – potencjał, V, zwykle względem standardowej elektrody wodorowej SEW, lub względem nasyconej elektrody kalomelowej NEK
 E_{kor} – potencjał korozyjny, V/NEK
 F – stała Faraday’a
 I – natężenie prądu, A
 M – ciężar atomowy metalu
 Δm – ubytek masy metalu, g
 $Im(Z)$ – oś urojona, impedancja, Ω
 $Re(Z)$ – oś rzeczywista, rezystancja, Ω
 R_a, R_z, R_{zSO}, R_i – znormalizowane parametry chropowatości powierzchni, μm
 R_{ox} – rezystancja warstwy tlenków, Ω
 R_{sol} – rezystancja warstwy roztworu, Ω
 V_l – objętość molowa warstewki produktów reakcji
 $S_y(\omega_h)$ – funkcja energii gęstości widmowej
 $Y(x)$ – proces stochastyczny
 σ_{Y_p} – odchylenie standardowe rzędnych procesu $Y_p(x)$, μm
 γ – kąt zwilżania, deg
 γ_{kryt} – krytyczne napięcie powierzchniowe, $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$
 δ – grubość warstwy dyfuzyjnej (lepkiej), cm
 $\tau_{l...m}$ – stała czasowa
 ω – prędkość kątowna wirującej elektrody, $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$
 a – długość fali
 b – wysokość fali; stała przy określaniu napięcia powierzchniowego cieczy
 c – stężenie roztworu elektrolitu, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
 c_b – stężenie jonów metalu wewnątrz elektrolitu, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
 $c_{I...III}$ – stężenie roztworu elektrolitu w stadium I...III
 c_s – stężenie nasycenia, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
 c_{ss} – stężenie przesylenia, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
 d – grubość warstwy produktów reakcji, nm

i_a – anodowa gęstość prądu, $A \cdot dm^{-2}$, ważna w procesach polerowania elektrolitycznego

i_b – początkowa gęstość prądu, $A \cdot dm^{-2}$

m – liczba wskazująca rząd

s – średnia odległość od linii odniesienia

t – czas procesu, s

t_s – czas nasycenia, s

t_{ss} – czas przesylenia, s

x – odległość wzdłuż osi x

y – odległość wzdłuż osi y

z – liczba elektronów biorących udział w reakcji, stopień utlenienia

A – oznaczenie anody

K – oznaczenie katody

M – oznaczenie magnezu

MP – oznaczenie przyjęte dla polerowania ściernego (mechanicznego)

ECP – oznaczenie przyjęte dla polerowania elektrolitycznego standardowego

MECP – oznaczenie przyjęte dla polerowania elektrolitycznego w polu magnetycznym (magnetoelektropolerowania)

OCP – oznaczenie przyjęte dla potencjału obwodu otwartego

1. GENEZA TEMATU

Tematyka niniejszego opracowania zrodziła się po analizie rynku zapotrzebowania na optymalną technologię obróbki powierzchniowej dla materiałów metalowych stosowanych w medycynie, ogólnie zwanych biomateriałami. Biomateriały metalowe są to zazwyczaj stopy wykazujące dobrą odporność korozyjną w obecności fizjologicznych płynów ustrojowych i tkanki ludzkiej. W ostatnich dziesięcioleciach powstało wiele technologii obróbki powierzchniowej, jak i bardzo wysublimowanych metod badawczych, dających gwarancję wykorzystania elementów/przyrządów wykonanych z tych metali i stopów na implanty i stenty zastępujące organy w ciele człowieka, lub wspomagające jego funkcje życiowe.

Jedną z najważniejszych technologii obróbki powierzchniowej stosowanej do biomateriałów metalowych jest polerowanie elektrolityczne, technologia, którą Autor zajmuje się od ponad 36 lat. Jeden z doktorantów Autora, Ryszard Rokicki, zastosował w swojej pracy badawczej polerowanie elektrolityczne w wytworzonym polu magnetycznym, uzyskując zaskakujące rezultaty. Świeże mleko nalane do naczynia wykonanego ze stali kwasoodpornej AISI 316, wypolerowanego w procesie standardowego polerowania elektrolitycznego, potrzebowało trzech dób do chwili zepsucia (zakwaszenia), podczas gdy to samo mleko nalane do naczynia wypolerowanego elektrolitycznie w polu magnetycznym pozostawało w stanie niezmienionym przez pięć dni. Oba eksperymenty wykonano w tych samych warunkach, w temperaturze pokojowej, bez dostępu światła. Wyniki tego prostego eksperymentu skłoniły doktoranta do wykorzystania nowej technologii do obróbki powierzchniowej biomateriałów metalowych.

W badaniach własności powierzchni biomateriałów metalowych po obróbce powierzchniowej wykorzystuje się obecnie aparaturę i urządzenia do badań fizycznych powierzchni (pomiar statycznego kąta styku – zwilżalność), chropowatości powierzchni (metodą stykową 2D, 3D, bezstykową – mikroskop sił atomowych AFM), korozyjnych (cykliczna polaryzacja anodowa, badanie potencjału obwodu otwartego OCP, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna EIS, badanie krzywych polaryzacyjnych, szum elektrochemiczny EN), jak i aparaturę do badań materiałowych (np. elektronowa mikroskopia skaningowa SEM, spektroskopia furierowska w podczerwieni FTIR, spektroskopia elektronowa z analizą chemiczną ESCA, spektroskopia elektronowa Augera AES oraz XPS). Przygotowana powierzchnia biomateriałów metalowych podlega następnie badaniom medycznym w warunkach naturalnego środowiska

człowieka. Dopiero wówczas można mówić o przydatności poszczególnych technologii obróbki powierzchniowej badanych biomateriałów.

Niniejsza praca ma na celu wykazanie zalet polerowania elektrolitycznego, w tym elektropolerowania z użyciem pola magnetycznego, dla osiągnięcia oczekiwanych rezultatów. Wyniki tej pracy mają służyć ochronie życia człowieka.

2. WPROWADZENIE

Biomateriały metalowe to szczególny rodzaj metali i stopów stosowanych w medycynie na implanty i stenty różnorodnych organów człowieka. Od dziesięcioleci, do takich materiałów zalicza się stale kwasoodporne, w tym w szczególności stal AISI 316L, stopy platynowo-irydowe, stopy kobaltowo-chromowe, oraz tantal. Do nowoczesnych biomateriałów metalowych należy Nitinol™ – związek międzymetaliczny niklu i tytanu, opisywany w literaturze także jako stop metali Ni i Ti. Biomateriały metalowe można podzielić na trwałe, czyli te wymienione powyżej, oraz biodegradowalne, do których zalicza się żelazo, magnez i jego stopy. Dwie najważniejsze cechy biomateriałów metalowych to odporność korozyjna w środowisku fizjologicznych płynów ustrojowych i tkanki ludzkiej oraz ich biokompatybilność. W przypadku narzędzi chirurgicznych istotna jest ich czystość i odporność na zużycie w czasie ich oczyszczania, sterylizacji i eksploatacji oraz odporność na korozję. Materiały stosowane na implanty ludzkie i stenty, oprócz bardzo dobrej odporności korozyjnej, powinny charakteryzować się odpowiednią wytrzymałością i trwałością, odpornością na zużycie i zmęczenie, jak również wieloma innymi unikalnymi cechami.

Takim szczególnym biomateriałem metalowym okazuje się być Nitinol™, który jest nie tyle stopem, co raczej związkiem międzymetalicznym dwu zasadniczych metali: niklu i tytanu w stosunku około 1:1. Związek ten cechuje doskonała biokompatybilność, odporność na korozję w obecności płynów ustrojowych oraz fenomenalna elastyczność (superelastyczność). Pierwszy patent na użycie Nitinolu™ w zastosowaniach medycznych udzielony został w roku 1976 [18]. Jedną z ciekawszych, niezwykłych, właściwości Nitinolu™ jest jego pamięć kształtu. Skonstruowany z drutu Nitinolowego™ lub innych elementów przyrząd może zostać odkształcony do niewielkich rozmiarów w celu osadzenia go w przewidzianym miejscu ciała ludzkiego, gdzie odzyskuje początkowy kształt.

Pierwsze operacje z użyciem Nitinolu™ wykonano pod koniec lat siedemdziesiątych XX wieku. Swoją biokompatybilność Nitinol™ zawdzięcza warstewce rutylu TiO_2 , który tworzy się na jego powierzchni. Nitinol™ wykazuje doskonałą elastyczność w porównaniu z innymi stopami metali, zarówno po martenzytycznej obróbce na zimno jak i po jego austenitycznym wygrzewaniu. W ostatnim dziesięcioleciu poczyniono znaczne wysiłki celem odpowiedniego przygotowania powierzchni i poznania obróbki Nitinolu™, polepszenia jego właściwości, optymalizacji obróbki powierzchniowej,

zwiększenia odporności korozyjnej i biokompatybilności jak również zwiększenia odporności na zmęczenie.

Niniejsze opracowanie dotyczy postępu w obróbce powierzchniowej, jaki poczyniony został szczególnie w ostatnich latach. Praca ta powstała na skutek wcześniej zaproponowanych działań (badania Autora nad procesem elektropolerowania [19-32, 47] od początku lat siedemdziesiątych XX wieku), współpracy międzynarodowej (magneto elektropolerowanie, *Electrobright PA*, USA; badania korozyjne, *Instituto Superior Tecnico* Lisboa; współpraca z Uniwersytetem NTNU Trondheim; wytwarzanie specjalnych warstewek na biomateriałach metalowych, *Instituto Politecnico do Porto*), olbrzymiego zaangażowania Autora w rozwój technologii obróbki powierzchniowej [26-48], znaczący wkład Autora w rozwój badań korozyjnych [48-76] (prace Krzysztofa Rokosza i następców) oraz współpracę z firmami (np. BALTON Warszawa).

Jedną z najważniejszych metod obróbki powierzchniowej biomateriałów metalowych, która przewija się przez dziesiątki prac badawczych, jest polerowanie elektrolityczne [1, 3-10, 12, 19-34, 41-43, 47, 65, 77-80, 108, 109, 139-148]. Wyniki tej obróbki porównuje się często z innymi technologiami, takimi jak: polerowanie mechaniczne, chemiczna pasywacja po elektropolerowaniu powierzchni oraz wiele innych (np. obróbka cieplna Nitinolu™ dla uzyskania warstewki tlenków koloru słomkowego lub niebieskiego). W ostatnich latach bardzo interesujące wyniki uzyskuje się po obróbce biomateriałów metodą magneto elektropolerowania. Jest to metoda polerowania elektrolitycznego w polu magnetycznym [77-80, 108, 109, 139-147]. Proces – chociaż znany był wcześniej, nabiera znaczenia w aspekcie właściwości hydrofilowych powierzchni po obróbce, poprawie odporności na korozję, jak i bio- i hemokompatybilności. Cechy te są szczególnie istotne w biomateriałach stosowanych w chirurgii serca i innych organów człowieka.

Badania eksperymentalne odporności korozyjnej przeprowadza się zwykle w sztucznie przygotowanych płynach ustrojowych Ringera, Hanka, Tyrode'a lub w sztucznie wytworzonej urynie. Głównym składnikiem trzech pierwszych roztworów jest sól NaCl, przy czym dwa pierwsze roztwory mają odczyn lekko zasadowy (pH: 7,4), natomiast fizjologiczny roztwór Tyrode'a zakłada pH = 6,8-7,4. Warunki doświadczenia to temperatura pokojowa lub temperatura ciała człowieka około 37 °C.

Dodać należy, iż niektóre ośrodki naukowe (np. *Instituto Politecnico do Porto*) stosują w badaniach różnego typu warstewki (głównie hydroksyapatyty) na powierzchni Nitinolu™ celem zwiększenia hemokompatybilności [121-123]. Wydaje się jednak, że podobne wyniki lub nawet lepsze można uzyskać po obróbce elektropolerowaniem w odpowiednio dobranym polu magnetycznym. Ważną rolę odgrywa zarówno rodzaj zastosowanego pola magnetycznego,

źródło tego pola jak i parametry obróbki [77, 108]. Podczas ostatniego spotkania FDA (*US Food and Drug Administration*) chirurgów i specjalistów z dziedzin pokrewnych z USA i Europy, które odbyło się 7-8 grudnia 2006 roku niedaleko Washington DC (USA), podkreślano znaczenie optymalnej obróbki powierzchniowej implantów i stentów. Nie przypadkiem ostatnie osiągnięcia w tej dziedzinie zreferował doktorant Autora, mgr inż. Ryszard Rokicki (*Electrobright*, Macungie PA, USA). Rozwijana przez doktoranta metoda polerowania elektrolitycznego w polu magnetycznym została wykorzystana w badaniach biomateriałów metalowych.

Niniejsza praca w pierwszej części zawiera przegląd biomateriałów metalowych i technologii, stanu dotychczasowego w dziedzinie obróbki powierzchniowej, głównie metodą elektropolerowania – w drugiej – wskazuje na zalety magnetoelektropolerowania w porównaniu z dotychczas stosowanymi metodami obróbki powierzchniowej biomateriałów metalowych. Dalszy rozwój technologii magnetoelektropolerowania powinien uwzględniać badania cytotoksyczne i cytostatyczne tak obrobionych biomateriałów oraz badania medyczne *in vitro* i *in vivo*.

3. BIOMATERIAŁY I TECHNOLOGIE

Biomateriały to potoczna nazwa dużej grupy materiałów metalowych i niemetalowych, stosowanych na implanty, stenty, narzędzia i przyrządy używane głównie w chirurgii i dentystyce. Część z tych biomateriałów należy do grupy materiałów biodegradowalnych. W celach utylitarnych wiele biomateriałów metalowych i niemetalowych pokrywa się różnego rodzaju powłokami. Niniejsze opracowanie nie dotyczy wytwarzania, stosowania ani technologii powłok. Dotyczy natomiast wybranych, najważniejszych biomateriałów metalowych trwałych oraz ich obróbki powierzchniowej, którą najczęściej jest polerowanie elektrolityczne.

3.1. Przegląd biomateriałów metalowych

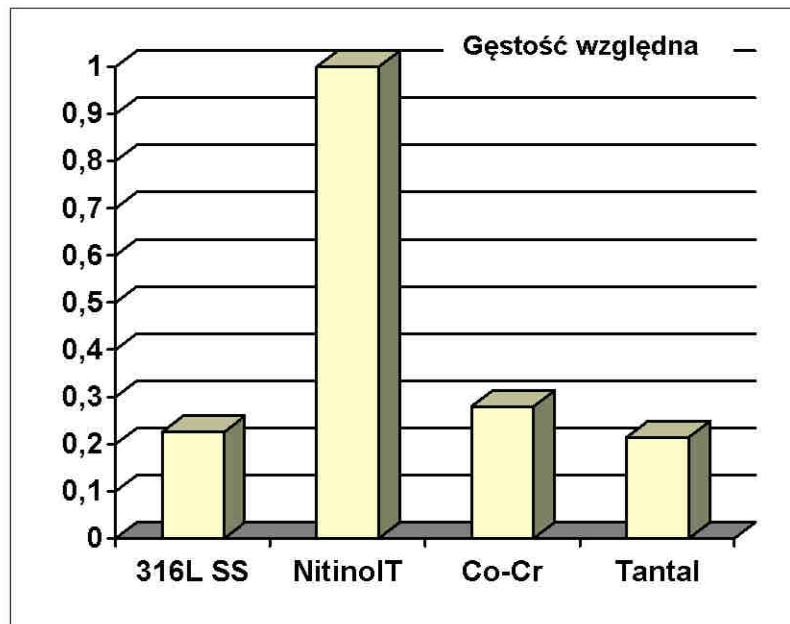
Biomateriały (metalowe) – to metale, takie jak: tantal, tytan czy platyna, stopy – głównie z grupy austenicznych stali kwasoodpornych (304, 304L, 316, 316L), stop niklowo-kobaltowy MP35N, stopy tytanu, takie jak: Ti-6Al-4V, β -Ti-45%Nb, stop kobaltowo-chromowy L-605 oraz związki międzymetaliczne Ni-Ti (Nitinol™). We współczesnej chirurgii, oprócz bezpieczeństwa, ważne są koszty materiałów. Dlatego coraz częściej odchodzi się od stosowania stopów Pt-Ir. Ze względu na dużą wytrzymałość mechaniczną, na biomateriały stosuje się często stopy kobaltowo-chromowe. Stopy Co-Cr od dawna stosowane są w protetyce dentystycznej, a obecnie także na stenty.

W grupie biomateriałów biodegradowalnych stosowanych na stenty, znajdują się głównie: czyste żelazo oraz stopy magnezu. Ze względu na duży moduł sprężystości, z czystego żelaza (ponad 99,5% Fe) wykonuje się cienkościennie rurki na stenty. Biodegradacja takich stentów polega na utlenianiu żelaza do jonów Fe^{2+} oraz Fe^{3+} , które roztwarzają się bez szkody dla środowiska biologicznego. Mechaniczne i korozyjne właściwości czystego magnezu nie spełniają wymagań materiałów stosowanych na stenty, dlatego stosuje się stopy Mg, głównie AE21 i WE43. Stop AE21 zawiera glin (2%) oraz ziemie rzadkie (1%), natomiast WE43 zawiera 4% itru, 0,6% cyrkonu i 4,3% ziem rzadkich – pozostałym składnikiem obu stopów jest Mg.

W środowisku fizjologicznych płynów człowieka biodegradacja stopów magnezu polega na ich korozji i powstaniu związków typu $Mg(OH)_2$, $MgCl_2$ oraz gazowego wodoru. Biodegradowalne stenty ze stopów magnezu wykorzysty-

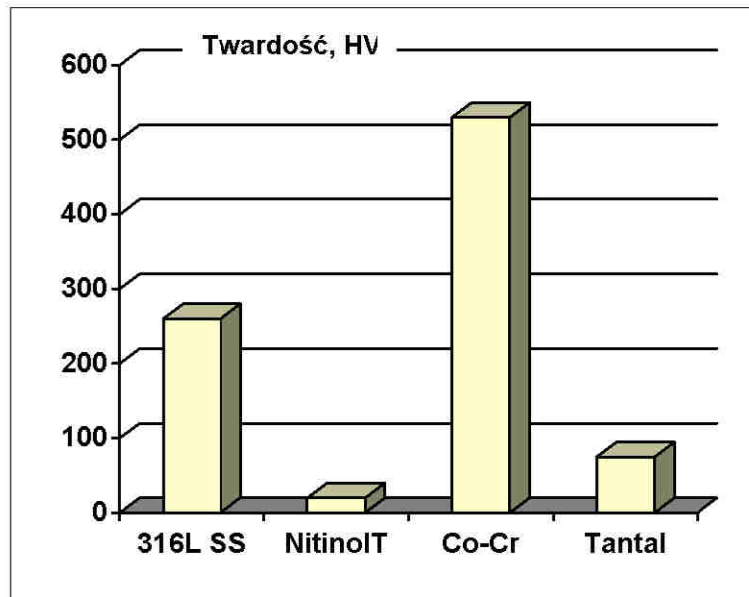
wane są najczęściej przy operacjach dzieci, chociaż w dalszym ciągu trwają badania związane z ich biokompatybilnością. Wyniki badań prezentowanych w niniejszym opracowaniu nie dotyczą tej grupy biomateriałów.

Poniżej podano kilka charakterystyk fizyko-mechanicznych czterech najczęściej stosowanych biomateriałów metalowych: austenitycznej stali kwasoodpornej AISI 316L, Nitinolu™, stopu kobaltowo-chromowego (około 50% Co, 20% Cr) oraz tantalu. Na wykresach (rys. 3.1 do 3.6) przedstawiono odpowiednio [134]: gęstość względną (rys. 3.1), twardość Vickersa (rys. 3.2), wydłużenie (rys. 3.3), wytrzymałość na rozciąganie (rys. 3.4), przewodność cieplną (rys. 3.5) oraz współczynnik rozszerzalności cieplnej (rys. 3.6) wymienionych wyżej biomateriałów metalowych.

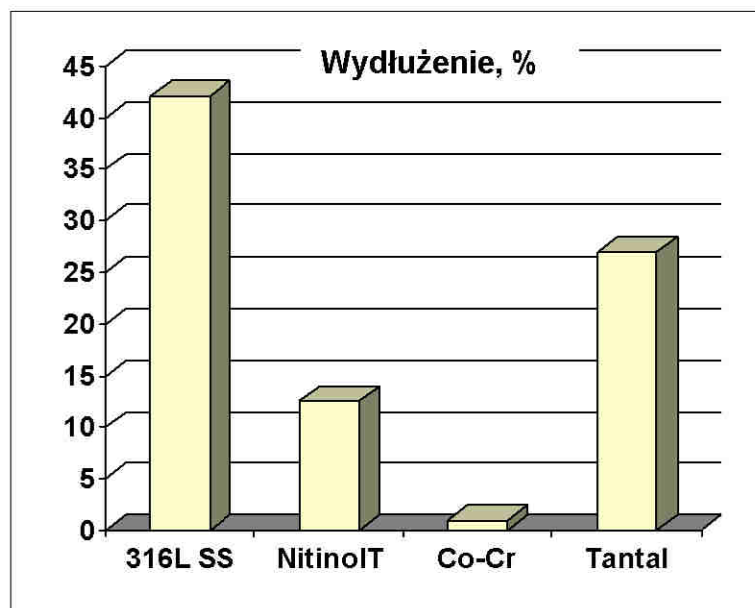


Rys. 3.1. Gęstość względna wybranych biomateriałów metalowych [134]

Fig. 3.1. Relative density of selected metallic biomaterials [134]

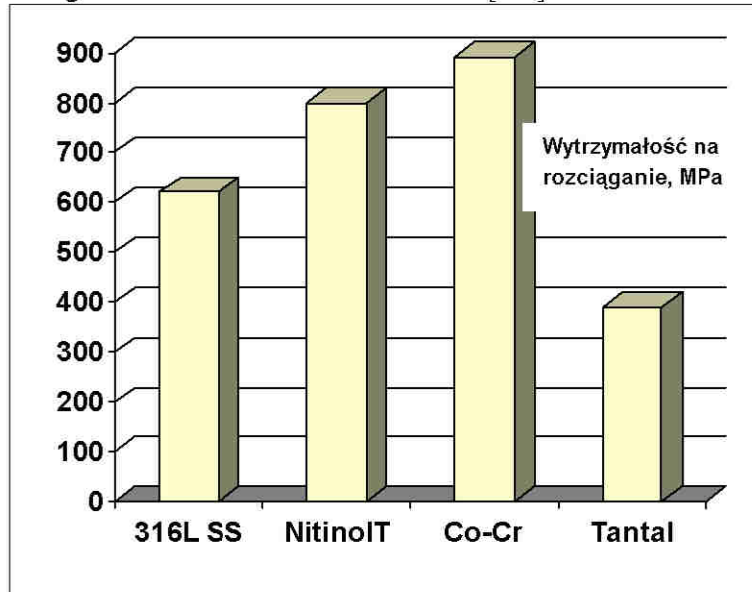


Rys. 3.2. Twardość Vickersa wybranych biomateriałów metalowych [134]
Fig. 3.2. Vickers hardness of selected metallic biomaterials [134]



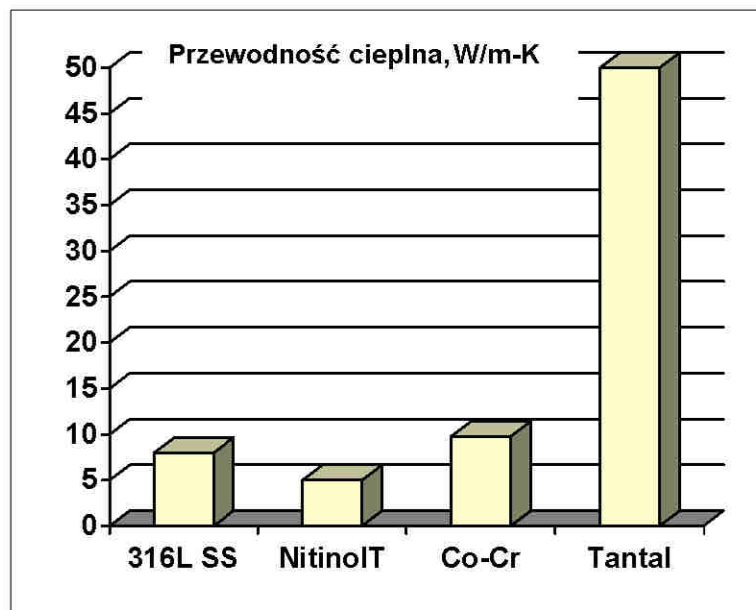
Rys. 3.3. Wydłużenie wybranych biomateriałów metalowych [134]

Fig. 3.3. Elongation of selected metallic biomaterials [134]



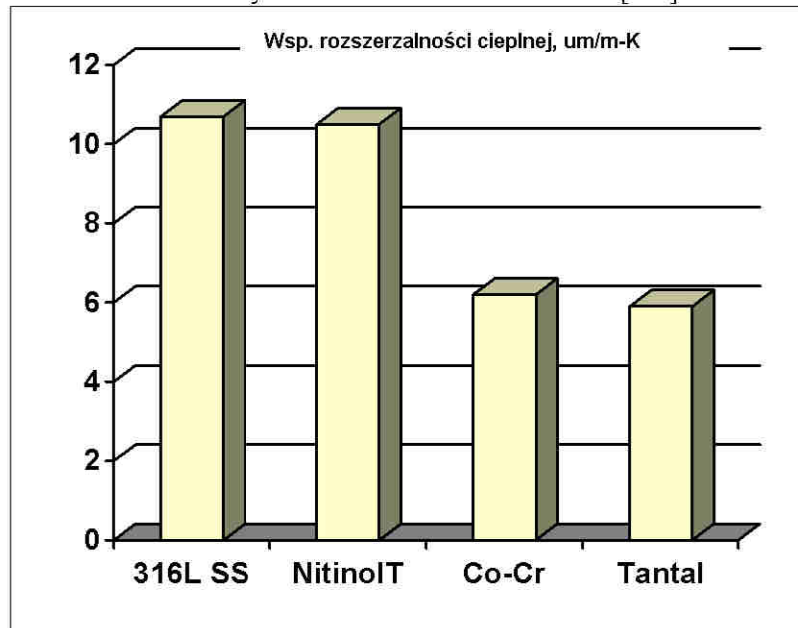
Rys. 3.4. Wtrzymałość na rozciąganie wybranych biomateriałów metalowych [134]

Fig. 3.4. Ultimate tensile strength of selected metallic biomaterials [134]



Rys. 3.5. Przewodność cieplna wybranych biomateriałów metalowych [134]

Fig. 3.5. Thermal conductivity of selected metallic biomaterials [134]



Rys. 3.6. Współczynnik rozszerzalności cieplnej wybranych biomateriałów metalowych [134]

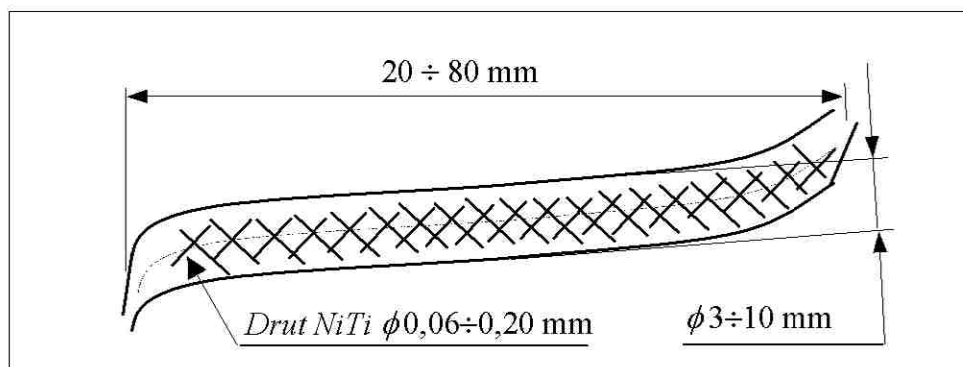
Fig. 3.6. Coefficient of thermal expansion of selected metallic biomaterials [134]

Tromboza jest głównym problemem w stosowaniu metalowych implantów stentowych – spowodowana zakrzepami krwi. Chociaż powody takiego zjawiska nie zawsze są oczywiste – wiadomo, że związane są one ze zjawiskami powierzchniowymi na granicy faz metalu ze środowiskiem. W wielu pracach stwierdza się, że krytyczne napięcie powierzchniowe można skorelować z trombozą materiałów stosowanych na implanty [112-123, 134, 135].

3.2. Nitinol™

Stenty są najważniejszymi implantami stosowanymi obecnie w interwencyjnej kardiologii (rys. 3.7). Są to metaliczne przyrządy w kształcie rurek umieszczane w naczyniach krwionośnych stosowanych w grupie pacjentów podlegającej operacjom chirurgicznym. Obecnie stosuje się około 20 rodzajów stentów, różniących się materiałem, konstrukcją i metodą wytwarzania [113]. Procedura stentowania polega na wprowadzeniu i ułożeniu ściśniętego stentu na

przewodnicy z drutu, który to stent po osadzeniu ulega rozszerzeniu i dopasowaniu w arterii człowieka, a drut prowadzący jest usuwany.



Rys. 3.7. Dane techniczne stentów Nitinolowych™

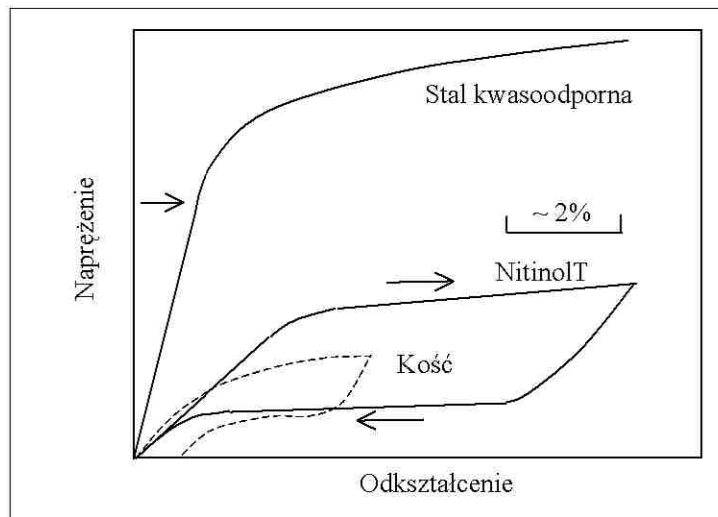
Fig. 3.7. Technical data of Nitinol™ stents

Stenty używane są nie tylko w naczyniach krwionośnych, ale również w układzie oddechowym i moczowym. Miejsca te charakteryzują się nieco odmiennymi warunkami środowiskowymi, które należy uwzględnić przy projektowaniu implantów. W przypadku stentów stosowanych w naczyniach krwionośnych są dwa zasadnicze wymagania dla granicy faz. Po pierwsze na granicy faz ciała ludzkiego z materiałem stentu musi występować dostatecznie dobra reaktywność z komórkami przylegającej tkanki dla długoterminowej implantacji. Drugie ważne wymaganie to brak reakcji materiału stentu z przepływającą krwią – by nie powodować trombozy. Wynika z tego, że dobry stent jest kompromisem pomiędzy tymi dwoma wymaganiami. W praktyce okazuje się najczęściej, że stenty zbudowane z materiałów metalowych nie spełniają drugiego wymagania, czyli po określonym czasie reagują z krwią – powodując trombozę.

Krótkiego przeglądu historii odkrycia Nitinolu™ i jego zastosowania na stenty dokonali m.in. Hodgson [18], Rapp [102], oraz Silva *et al.*[121]. Nitinol™ jako związek międzymetaliczny z pamięcią kształtu został odkryty w 1963 roku przez Buehlera [102] (US Naval Ordnance). W międzyczasie wykazano, że dodatki stopowe, takie jak Hf, Zr, Au, Pd, i Pt mogą wpływać na temperaturę i naturę stopu Nitinolowego. Nitinol™ (tablica 3.1, rys. 3.8) wykazuje dwa interesujące efekty, którymi są jednokierunkowa pamięć kształtu oraz pseudoplastyczność. Oba wiążą się z bezdyfuzyjnym przekształceniem

Tablica 3.1. Nominalny skład Nitinolu™**Table 3.1.** Nitinol™ nominal composition

Pierwiastek	Ni	O	C	Cu	Fe	Co	Ti
Zawartość	55,9	0,34	0,003	<0,005	0,010	<0,005	reszta

**Rys. 3.8.** Porównanie odkształcenia pod wpływem obciążenia kości, Nitinolu™ i stali kwasoodpornej 316L [118]**Fig. 3.8.** Schematic stress-strain diagram for bone, Nitinol™ and 316L stainless steel [118]

z fazy wysokotemperaturowego austenitu do fazy niskotemperaturowego martenzytu. Po odkształceniu elementu z Nitinolu™ (pod obciążeniem, rys. 3.8) nie zmienia on kształtu, jednakże po podgrzaniu następuje powrót do kształtu pierwotnego (pamięć jednokierunkowa). Drugą własność Nitinolu™, pseudoplastyczność, polega na przekształceniu – na skutek obciążenia i odkształcenia nawet do 10% – fazy austenicznej w martenzyt w różnych wariantach, co pozwala na dostosowanie układu do odkształcenia. Po izotermicznym odciążeniu układu, biomateriał – powraca do stanu początkowego. Powyższe zjawiska wykorzystuje się w stentach, które rozmieszczane są w arteriach człowieka.

W rozwoju technologii stentów należało pokonać kilka istotnych przeszkód, takich jak:

- wytwarzanie precyzyjnych rurek o niewielkiej średnicy
- cięcie laserowe rurek na stenty
- uzyskanie pasywnej biokompatybilnej warstewki (tlenków), która może być dopuszczona do stosowania przez FDA (*US Food and Drug Administration*).

Pomimo ogromnego postępu w zakresie powlekania stentów polimerami, które uwalniają farmaceutyki do organizmu, pozostaje do rozwiązania wiele problemów [102]. Dotyczą one rodzaju i szybkości uwalniania farmaceutyku oraz kwestii stabilności poszczególnych środków farmaceutycznych. Kwestie te mogą być rozwiązane metodami elektrochemicznymi poprzez [8, 102]:

- zmianę morfologii powierzchni
- zmianę sposobu uwalniania leków
- wzmocnienia nieprzezroczystości promieniowej
- zapobieganie korozji.

Przynajmniej dwie z tych kwestii można rozwiązać poprzez zastosowanie pola magnetycznego w procesie polerowania elektrolitycznego [108, 109].

3.3. Stal austenityczna AISI 316L

Inne ważne wymagania materiałów przyjmowanych na stenty to własności mechaniczne i odporność na korozję w obecności fizjologicznych płynów ustrojowych. Nie jest zatem zaskoczeniem, że lista możliwych do zastosowania materiałów metalowych nie jest szeroka. Jest nim przede wszystkim wytapiana próżniowo, o niskiej zawartości węgla, austenityczna stal 316L vm (*vacuum melted*), z której wykonuje się około 70% wszystkich stentów (tablica 3.2).

Tablica 3.2. Nominalny skład stali kwasoodpornej 316L

Table 3.2. AISI 316L stainless steel composition

Pierwiastek	Cr	Ni	Mo	Mn	Fe
Zawartość	16-18,00	10-14,00	2-3,00	2,00	reszta
Pierwiastek	C	P	S	Si	N max
Zawartość	0,03	0,045	0,03	0,75	0,1

Stosunkowa łatwość wytwarzania, dostępność surowców, niski koszt – oraz dobre własności mechaniczne i biologiczne, są głównymi zaletami w stosowaniu na stenty stali 316L. Wiadomo jednak, iż nie wszystkie aspekty biokompatybilności stali 316L są zadowalające – i zbadane. W tym względzie każdy proces technologiczny, który zmienia i poprawia charakterystykę po-

wierzchniową metalu czy stopu, może mieć znaczenie dla poprawy trombogeniczności [3-8, 12-15, 19-31, 77-80, 108-110, 112, 113, 116, 118-124, 126, 127, 131, 134-136].

3.4. Charakterystyka środowiska korozyjnego

Biomateriały metalowe stosowane są na implanty w ciele człowieka, a zatem należy brać pod uwagę różnorodne możliwości oddziaływania środowiska. Fizjologiczne płyny ustrojowe w badaniach zastępuje się ich substytutami, takimi jak płyny Ringera (Tablica 3.3), czy płyn Hanka (Tablica 3.4) [90].

Tablica 3.3. Skład chemiczny roztworu Ringera stosowanego do badań korozyjnych
Table 3.3. Ringer's solution composition used for the corrosion study

Składniki roztworu	$\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	Jony	$\text{mEq}\cdot\text{dm}^{-3}$	$\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$
Chlorek sodu	8,60	Na^+	147,16	147,16
Chlorek potasu	0,30	K^+	4,02	4,02
Chlorek wapnia	0,48	Ca^{2+}	4,38	2,19
		Cl^-	156,56	156,56

Tablica 3.4. Skład chemiczny roztworu Hanka
Table 3.4. Hank's physiologic solution composition

Składniki roztworu	$\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	Skład roztworu	$\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$
NaCl	8,0	KH_2PO_4	0,006
KCl	0,40	Na_2HPO_4	0,0475
NaHCO_3	0,48	glukoza	1

*Uwaga: pH obu płynów fizjologicznych wynosi 7,4.

Spśród innych płynów ustrojowych do badań stosuje się płyn Tyrode'a (tablica 3.5), substytut uryny (tablica 3.6) [7, 81, 116] oraz sztuczną plazmę (tablica 3.7). Odczyn pH poszczególnych płynów jest następujący: pH płynu Tyrode'a wynosi 7,2, sztucznej uryny pH = 6-6,4, sztucznej plazmy pH = 7,2-7,6. Do

doświadczeń przyjmuje się zwyczajowo temperaturę otoczenia (25 °C) lub temperaturę ciała ludzkiego 37±1 °C.

Tablica 3.5. Skład chemiczny roztworu Tyrode'a

Table 3.5. Tyrode's physiologic solution composition

Składniki roztworu	g·dm⁻³ wody destylowanej
NaCl	8,000
CaCl ₂	0,200
KCl	0,220
NaHCO ₃	1,000
Na ₂ HPO ₄	0,050
MgCl ₂	0,200

Tablica 3.6. Skład chemiczny sztucznej uryny

Table 3.6. Urine substitute physiologic solution composition

Składniki roztworu	g·dm⁻³ wody destylowanej
CaCl ₂ ·2H ₂ O	1,765
Na ₂ SO ₄	4,862
MgSO ₄ ·2H ₂ O	1,462
NaH ₄ Cl	4,643
KCl	12,130
NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	2,660
Na ₂ HPO ₄	0,869
Na ₃ Cit·2H ₂ O	1,168
NaCl	13,545

Tablica 3.7. Skład chemiczny sztucznej plazmy

Table 3.7. Plasma substitute composition

Składniki roztworu	g·dm⁻³ wody destylowanej
NaCl	6,800
CaCl ₂	0,200
KCl	0,400
MgSO ₄	0,100
NaHCO ₃	2,200
Na ₂ HPO ₄	0,126
NaH ₂ PO ₄	0,026

Wiadomo jednak [124], że dla zbadania elektrochemicznego zachowania się implantów medycznych w żywym organizmie człowieka niezbędne jest przeprowadzenie wielu badań i testów *in vitro* w płynach zawierających – poza wymienionymi w tablicach 3.3÷3.7 składnikami – minerały, aminokwasy i proteiny. Ewentualna korozja implantów prowadzi do przedostawania się szkodliwych jonów metali do organizmu człowieka.

Z praktyki chirurgicznej wiadomo także, że zachowanie się tego samego implantu jest zróżnicowane w zależności od pacjenta, jak również, że zmienia się w czasie. Wykonuje się zatem liczne badania korozyjnego zachowania się biomateriałów *in vitro* – i *in vivo*. W badaniach *in vitro* najczęściej wykorzystuje się sztuczne wytworzone płyny ustrojowe Ringera i Hanka.

3.5. Dotychczasowy stan badań biomateriałów metalowych

Dotychczasowe sposoby na zwiększenie odporności korozyjnej biomateriałów (głównie stali kwasoodpornej 316L vm oraz Nitinolu™) polegały m.in. na:

- stosowaniu różnych technik obróbki powierzchniowej, takich jak np. polerowanie elektrolityczne zamiast polerowania ściernego [12, 19-31]
- pasywacji chemicznej po elektropolerowaniu biomateriałów metalowych [112, 113]
- trawieniu polikrystalicznej warstwy tlenków biomateriału (316L vm oraz Nitinol™) celem uzyskania znacznie lepszego tlenku amorficznego [116, 117]
- obróbce cieplnej biomateriału celem uzyskania warstewki tlenków koloru słonkowego (SCO) lub niebieskiego (BO) na stopach NiTi [10]
- stosowaniu różnego rodzaju powłok organicznych lub ceramicznych i technik laserowych celem modyfikacji powierzchni biomateriałów (np. hydroksyapatyty nakładane przy użyciu techniki napyłania magnetycznego) [118]
- stosowaniu azotków metali (TiN, TaN) na powierzchni stali AISI 316L vm w celu zwiększenia odporności korozyjnej stentów [86, 120].

Jedną z najważniejszych cech wpływających na zachowanie się metalowego implantu w ciele człowieka jest napięcie powierzchniowe [13, 108]. Określenie napięcia powierzchniowego w oparciu o cosinus kąta zwilżania ($\cos \gamma_c$) jest empiryczną funkcją liniową odpowiadającą napięcia powierzchniowego cieczy (γ_L) dla homologicznego szeregu cieczy. Proponowana funkcja liniowa to:

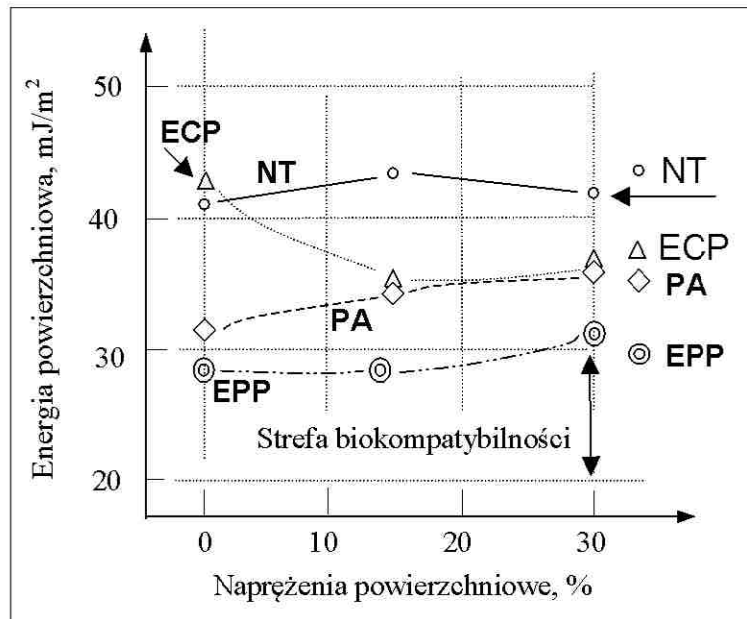
$$\cos \gamma_c = 1 - b (\gamma_L - \gamma_{\text{kryt}}) \quad (3.1)$$

gdzie: b jest stałą, przyjmowaną zwykle w granicach 0,03-0,04 [110].

Krytyczne napięcie powierzchniowe γ_{kryt} oznacza taką jego wartość, przy której ciecz/woda zwilża i rozprzestrzenia się spontanicznie na testowanej powierzchni. Parametr ten jest ściśle związany ze swobodną energią powierzchniową danego materiału [4, 6, 16, 19, 33-41].

Na podstawie literatury wiadomo [6], że istnieje zależność pomiędzy krytycznym napięciem powierzchniowym powierzchni implantu a jego trombozą. Baier zauważył [6], że powierzchnia wykazująca napięcie powierzchniowe γ_{kryt} o wartości większej niż około $40 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ jest powodem znacznego wzrostu oddziaływania implantu z otaczającym środowiskiem. Baier stwierdził również [6], że minimalne oddziaływanie biologiczne pomiędzy tkanką ludzką a biomateriałem występuje w stosunkowo wąskim zakresie wartości napięcia powierzchniowego $20\text{-}30 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, najlepiej przy około $25 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$. Co więcej, spostrzeżenia Baiera [6] wskazują, że w obszarze, w którym implanty nie powodują trombozy, tworzy się cienka warstewka protein prowadząca do spasywowania powierzchni metalu. Wyniki badań Baiera [6] pozwalają na przewidywanie zachowania się implantu *in vivo*.

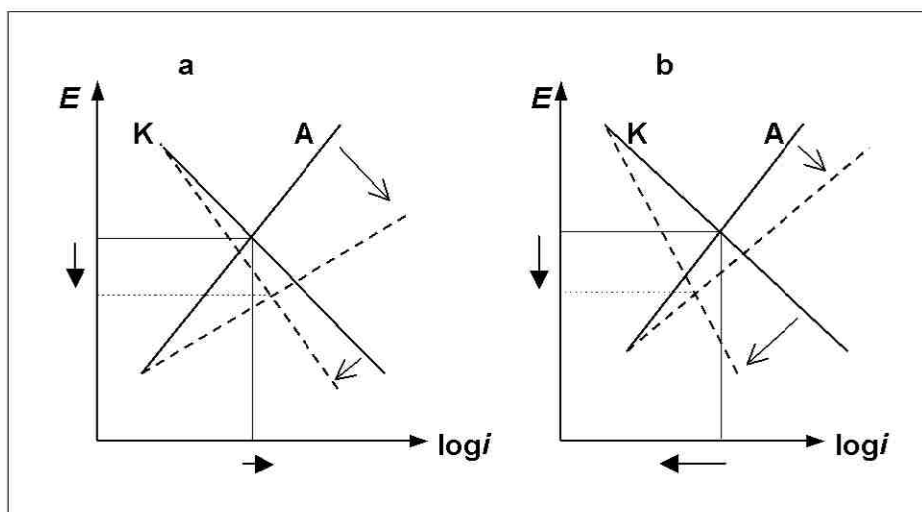
Wyniki wcześniejszych doświadczeń Baiera [6] skłoniły Selvaduray'a i Bueno [110] do przeprowadzenia szeroko zakrojonych badań doświadczalnych zachowania się stali kwasoodpornej 316L po różnego rodzaju obróbkach powierzchniowych. Badaniu podlegało krytyczne napięcie powierzchniowe dla trzech różnych naprężeń powierzchniowych od zera do 30%. W wyniku badań doświadczalnych stwierdzono [110], że w strefie biokompatybilności znalazł się tylko jeden rodzaj obróbki powierzchni stali 316L spasywowanej po polerowaniu elektrolitycznym (rys. 3.9).



Rys. 3.9. Porównanie wyników badania zwilżalności powierzchni stali 316L: NT – bez obróbki, ECP – po elektropolerowaniu, PA – po spasywowaniu, EPP – po elektropolerowaniu i spasywowaniu, wg [110]

Fig. 3.9. Graphical summary of wetting results on 316L SS surface: NT – untreated, PA – passivated, ECP – electropolished, EPP – electropolished and passivated [110]

Coraz częściej badania elektrochemicznego zachowania się powierzchni biomateriałów przeprowadza się obecnie w warunkach *in vitro* z dodatkiem aminokwasów, surowicy wołowej i kolonii komórek endotelialnych [124]. Badania wykonane przez Tanga [127] wskazują na możliwość zmniejszenia prądu korozji pod wpływem zachodzących reakcji, co zilustrowano na wykresie Evansa (rys. 3.10).



Rys. 3.10. Wykresy Evansa ilustrujące zmianę potencjałów korozyjnych pod wpływem zmiany reaktywności anodowej i katodowej stali 316L w roztworze Hanka z dodatkiem (a) aminokwasów i surowicy wołowej, (b) dodatkowo jeszcze komórek L929 w ilości 800 komórek/mm². Linie ciągłe dotyczą reakcji początkowych. Linie przerywane dotyczą reakcji późniejszych, wg [124]

Fig. 3.10. Evans diagram illustrating effect of anodic and cathodic reactivity change on the corrosion potentials, as well as corrosion resistance of stainless steels in Hank's solution with the addition of (a) amino acids and bovine serum, (b) additionally L929 cells with 800 cells/mm². Solid lines indicate initial reactions, broken lines indicate later reactions [124]

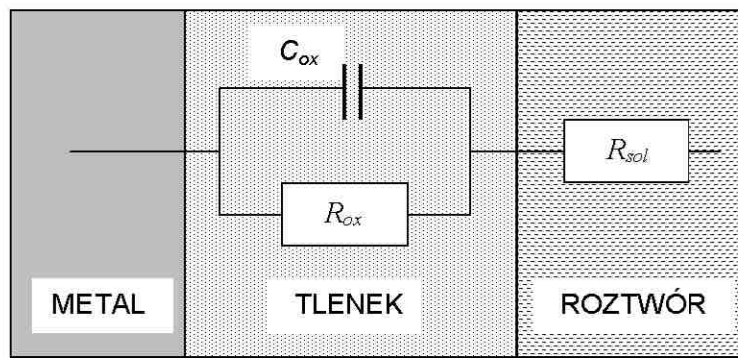
3.6. Modelowanie granicy faz biomateriałów

Ostatnie tendencje w obróbce powierzchniowej biomateriałów metalowych, polegające na odchodzeniu od różnego typu powłok na rzecz czystej powierzchni metalicznej (*bare metals*), spowodowały ponowne zainteresowanie ulepszoną technologią polerowania elektrolitycznego [77-79, 108, 109]. W istocie, w biomateriałach ważna jest nie tylko dobra odporność korozyjna [2-19, 111-120], ale również dobre właściwości hydrofilowe [77, 121], które, niestety, po standardowym elektropolerowaniu nie są zachęcające. Znaczną poprawę zwilżalności powierzchni metali uzyskuje się natomiast po polerowaniu elektrolitycznym w określonym polu magnetycznym. Badania doświadczalne wykazują [78, 108, 109], że w celu uzyskania poprawy właściwości powierzchni obrobionej, nie można zastosować pola wytworzonego przez elektromagnesy, ale pole magnetyczne pochodzące ze stałego magnezu neodymowego.

Zachowanie się jednego z biomateriałów, Nitinolu™, w obecności płynu ustrojowego Hanka przeprowadzono m.in. w pracach [10, 100]. Nitinol™, jako jeden z najczęściej badanych biomateriałów metalowych w ostatnich dwu dekadach [8, 14, 16, 18, 91, 100, 102, 104, 110, 118, 123], charakteryzuje się licznymi właściwościami użytkowymi, na które składają się głównie:

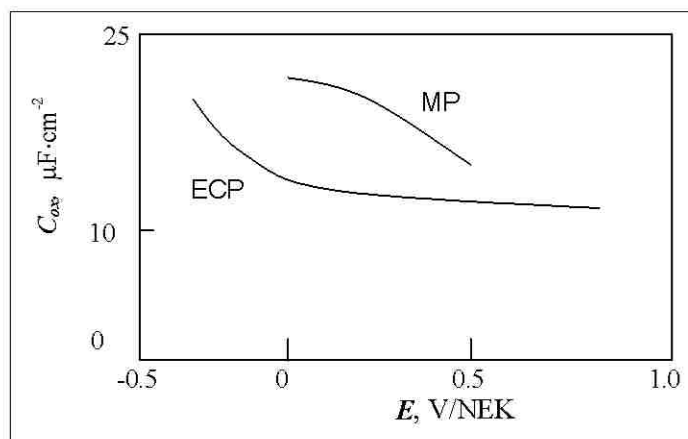
- pamięć kształtu
- doskonała sprężystość
- dobra biokompatybilność –
- dobra odporność na korozję w środowisku płynów ustrojowych.

Na podstawie badań [10] zaproponowano schemat zastępczy granicy faz Nitinol™/roztwór Hanka (rys. 3.11). Badania Nitinolu™ przeprowadzono po polerowaniu mechanicznym (MP), a wyniki porównano z powierzchnią stopu NiTi po elektropolerowaniu (ECP), (rys. 3.12) [10].



Rys. 3.11. Obwód elektryczny granicy faz metal-roztwór (płyn ustrojowy), powierzchnia metalu po elektropolerowaniu (ECP)

Fig. 3.11. Equivalent circuit for ECP metal surface in simulated human fluid



Rys. 3.12. Porównanie C_{ox} po polerowaniu ściernym (MP) i po elektropolerowaniu (ECP); Nitinol™ w płynie fizjologicznym Hanka, wg [10]. Potencjał E, V podano względem nasyconej elektrody kalomelowej NEK

Fig. 3.12. Comparison of C_{ox} for abrasive polished MP and electropolished (ECP) Nitinol™ in a physiological Hank's fluid, acc. to [10]. Potential E, V is given against saturated calomel electrode SCE (NEK)

Pojemność warstwy tlenkowej C_{ox} zależy od trzech czynników:

- (a) grubości tej warstewki,
- (b) rzeczywistego pola powierzchni, –
- (c) stałej dielektrycznej tlenku, a więc jego struktury.

Tlenki metali na powierzchni biomateriałów metalowych mają właściwości pojemnościowe zarówno po obróbce ścierniej (polerowanie mechaniczne), jak i po elektropolerowaniu, przy czym w drugim przypadku wartości pojemności C_{ox} są mniejsze w stosunkowo szerokim zakresie potencjałów (zob. rys. 3.12).

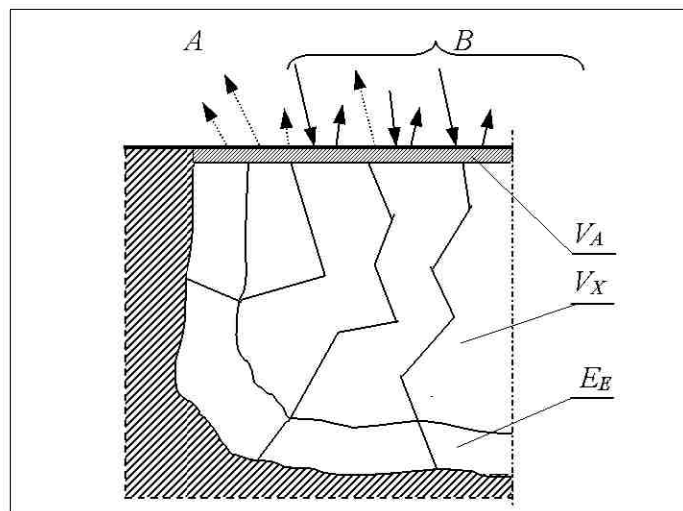
3.7. Metody badań powierzchni biomateriałów

Do badań właściwości biomateriałów metalowych zastosowano następujące techniki:

- mikroskopię skaningową SEM & EDAX (*Scanning Electron Microscopy with Electron Dispersive X-Ray*)
- mikroskopię sił atomowych AFM (*Atomic Force Microscopy*)
- statyczny kąt przylegania CAM (*Contact Angle Measurement*)
- spektroskopię elektronów Augera AES (*Auger Electron Spectroscopy*)
- badania potencjału obwodu otwartego OCP (*Open Circuit Potential*)

- badania krzywych polaryzacyjnych PC (*Polarisation Curve*)
- elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*)
- profilometrię chropowatości powierzchni w układzie 2D, 3D
- mikroskopię optyczną (Neophot E).

Spektroskopia Augera należy do najczulszych metod analizy powierzchni ciał stałych. Technika AES można badać do głębokości kilku – jednej do pięciu – warstw atomowych, co odpowiada głębokości 0-1,5 nm. Dla porównania: promieniowanie rentgenowskie penetruje na głębokość do 2000 nm. Schematyczne porównanie zakresu badania wiązką elektronów pierwotnych Augera z metodą EDAX pokazano na rys. 3.13 [19].



Rys. 3.13. Schematyczne przedstawienie oddziaływania wiązki elektronów pierwotnych na powierzchnię próbki: A – elektrony Augera, B – wiązka elektronów pierwotnych, V_A – objętość, z której mogą być wyemitowane elektrony o energii E_A , V_X – objętość, z której emitowane są elektrony pod wpływem promieniowania rentgenowskiego, E_E – warstwa materiału podlegająca analizie w metodzie EDAX [19]

Fig. 3.13. Action of primary beam electrons on specimen surface: A – Auger electrons, B – primary beam electrons, V_A – volume of which electrons of energy E_A may be emitted, V_X – volume of which electrons coming from X-ray radiation may be emitted, E_E – layer material of the order of microns penetrated by Energy Dispersive Analysis of X Rays EDAX [19]

W obu metodach, AES i EDAX, głębokość przenikania zależy od energii pierwotnego promieniowania i od zmierzonej energii promieniowania. Analiza powierzchni odbywa się w warunkach ultrawysokiej próżni. Energia wzbudzającej wiązki elektronowej (wiązka pierwotna) E_p musi być dostatecznie duża, aby mogła zjonizować atom. W zależności od energii przejścia Augera – i od wymagania dotyczącego zogniskowania wiązki pierwotnej, stosuje się wartości E_p z zakresu od 1,5 keV do 20 keV. Elektrony wtórne, które mają charakterystyczną energię, pochodzą tylko z kilku najwyższych warstw atomowych powierzchni próbki (V_A na rys. 3.13). Najczęściej spotykaną metodą kwantyfikacji jest użycie czystego pierwiastka jako wzorca lub zastosowanie współczynnika czułości S_F . Współczynnik ten wyznaczany jest także w oparciu o czyste pierwiastki.

3.8. Biomateriały i metody obróbki powierzchni

Zainteresowanie materiałami biomedycznymi na stenty, implanty i protezy związane jest ściśle z – od lat rozwijanymi przez Autora – metodami obróbki powierzchniowej i technologią polerowania elektrolitycznego. Przy wprowadzaniu nowych biomateriałów i technologii sięgano nieraz do takich, które nie były dostatecznie sprawdzone – i stawały się przyczyną zakażeń i przedwczesnej śmierci pacjentów (np. implanty tantalowe). W poszukiwaniu nowych metod obróbki powierzchniowej powraca się raczej do sprawdzonych materiałów typu AISI 316L (tabl. 3.2) czy Nitinol™ (tabl. 3.1), posiadających dostateczną biokompatybilność z krwią, płynami ustrojowymi i tkanką człowieka.

Właściwości te związane są ściśle z warstwą wierzchnią biomateriałów i rodzajem wytworzonych na powierzchni metalu tlenków: polikrystalicznych, amorficznych lub kombinacji obu rodzajów. Wiadomo bowiem, iż powstająca na skutek oddziaływań z płynem ustrojowym (roztwór Ringera: zob. tabl. 3.1), krwią, czy tkanką ludzką, degradacja powierzchni stentu w postaci korozji wżerowej czy szczelinowej występuje znacznie szybciej w przypadku tlenków polikrystalicznych, niż tlenków amorficznych. Warstewka tlenków amorficznych wykazuje znacznie lepszą odporność na korozję nie tylko *in vitro*, ale także *in vivo*. Badania biomateriałów metalowych, w szczególności na stenty, kierowane są obecnie na modyfikację właściwości warstwy wierzchniej. Badaniom podlegają takie cechy jak: energia powierzchniowa, zwilżalność, elektryczny ładunek powierzchniowy, skład i struktura (tekstura) warstewek na powierzchni, oraz stabilność warstewki tlenków. Szczególne znaczenie ma długotrwałe wieloletnie oddziaływanie biomateriałów z organizmami żywymi. Elektrochemiczne własności protein i charakterystyka wytworzonej warstewki

tlenków (rodzaj, skład, morfologia) wydają się być kluczowe dla rozwiązania problemu hemokompatybilności.

W rozwiązaniu problemów hemokompatybilności i trombozy duże znaczenie może mieć rozwijany ostatnio proces polerowania elektrolitycznego w obecności pola magnetycznego. Badania tego rodzaju są dopiero na początku drogi. Zauważono na przykład [108, 109], że mleko przechowywane w podobnych warunkach w naczyniu ze stali kwasoodpornej polerowanej elektrolitycznie ulega zepsuciu/zakwaszeniu po trzech dniach, podczas gdy to samo mleko w podobnym naczyniu polerowanym elektrolitycznie w obecności pola magnetycznego (około 300 mT) zachowywało świeżość przez pięć dni. Okazało się więc, że oddziaływanie bakterii w drugim przypadku zostało znacznie opóźnione. Inne doświadczenie wykonane na stentach z Nitinolu™ [110], również z zastosowaniem obu rodzajów polerowania elektrolitycznego, wskazało na podwojenie wytrzymałości zmęczeniowej tego związku między-metalicznego (o składzie około 49% Ni, 51% Ti).

Warstewka tlenków na powierzchni ma charakter półprzewodnikowy przy przenoszeniu elektronu w czasie trombozy, a zmniejszenie trombozy wiąże się z wytworzeniem na powierzchni warstewki tlenków o ujemnym ładunku. Korozyjne zachowanie się takiej warstewki w warunkach fizjologicznych jest bardziej obojętne.

4. ELEKTROPOLEROWANIE

W rozdziale tym analizie poddano dotychczasowy stan badań z zakresu obróbki powierzchniowej materiałów metalowych ze znacznym zawężeniem procesów obróbkowych jedynie do polerowania elektrolitycznego, czyli:

- elektropolerowania jako procesu standardowego
- magnetoelektropolerowania, czyli procesu polerowania elektrochemicznego prowadzonego w odpowiednim polu magnetycznym.

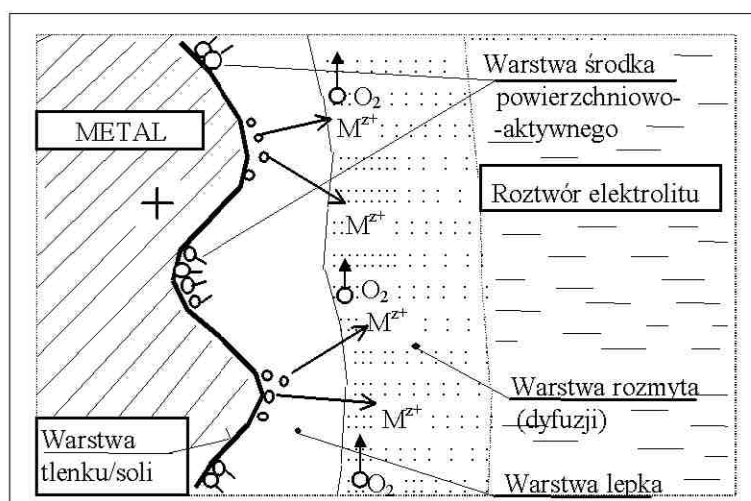
W literaturze dotyczącej elektrochemii (powierzchni) proces polerowania elektrochemicznego, zwanego krócej elektropolerowaniem (ECP), jest uznawany za marginalny [1, 3, 13, 81, 82, 126]. Z kolei w elektrochemii przemysłowej [3, 81, 125] akcentuje się głównie obróbkę elektrochemiczną, natomiast elektropolerowanie omawiane jest zwykle w literaturze specjalistycznej [12, 19-31, 47, 77, 78, 108, 109]. Ze względu na oczekiwany krąg czytelników Autor postanowił poświęcić nieco miejsca elektropolerowaniu także w niniejszej książce.

Zjawisko elektropolerowania opiera się na selektywnym roztwarzaniu anody w warunkach nazywanych nieraz pseudo-pasywnością i jest funkcją polaryzacji stężeniowej. Najważniejszą zmienną sterowaną jest potencjał anody, zależny w praktyce od przyłożonego napięcia. W ten sposób określonym warunkom elektropolerowania odpowiadają różne gęstości prądu anodowego. Dla niektórych metali zalecana gęstość prądu anodowego jest niewielka i wynosi np. około $2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ przy elektropolerowaniu miedzi, podczas gdy przy elektropolerowaniu stali (różnego rodzaju) jest ona zwykle kilkadziesiąt razy większa.

4.1. Specyfika roztworów do elektropolerowania i mechanizm procesu

W odróżnieniu od roztworów spotykanych i badanych w chemii, elektrochemii czy galwanotechnice, roztwory do elektropolerowania oparte głównie na kwasach H_3PO_4 i H_2SO_4 charakteryzują się bardzo wysokim stężeniem elektrolitu i minimalną zawartością wody. W roztworach takich nie ma wolnych cząsteczek wody, gdyż w typowym roztworze do polerowania elektrolitycznego

na 1 mol łącznej ilości elektrolitu (H_2SO_4 , H_3PO_4 , sole) wypada 0,6 mola wody, która jest związana w sferze hydratacyjnej anionów bądź kationów. Podstawowym warunkiem przejścia do roztworu utlenionego atomu metalu (jonu) jest możliwość jego hydratacji, utworzenia pary jonowej lub kompleksu. Wskutek deficytu wody na anodzie, potęgowanego jeszcze rozkładem wody z wydzielaniem tlenu, powstają warunki tworzenia nierozpuszczalnych połączeń chemicznych formujących cienką błonkę oraz tzw. warstwę lepłą (rys. 4.1). Dalsze utrudnienie powoduje tworzenie się warstewek pasywacyjnych (pseudopasywacja anody). Duża rezystancja roztworu elektrolitu powoduje wydzielanie znacznych ilości ciepła, co sprzyja konwekcji. Sprzyja jej również zmiana gęstości roztworu. W takich warunkach szczególnego znaczenia nabierają procesy transportu i mechanizm procesu elektrodowego.

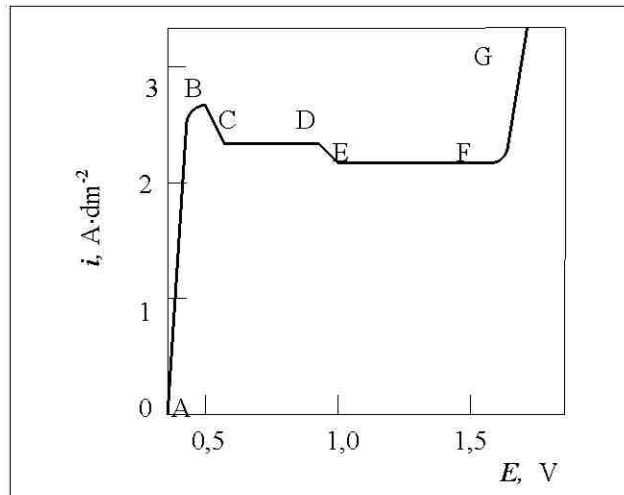


Rys. 4.1. Granica faz metal/roztwór elektrolitu w procesie elektropolerowania [21]

Fig. 4.1. Metal/solution interface during electropolishing [21]

4.2. Charakterystyki polaryzacyjne

Bardzo istotne informacje uzyskuje się na podstawie charakterystyk polaryzacyjnych, zwanych też charakterystykami woltamperometrycznymi lub charakterystykami prądowo-napięciowymi. W przypadku elektropolerowania jest to zależność $i_a = f(E)$, gdzie i_a – gęstość prądu anodowego, E – potencjał anody względem elektrody odniesienia. Typową zależność gęstości prądu anodowego od potencjału przyłożonego do elektrody miedzianej w roztworze kwasu ortofosforowego pokazano na rys. 4.2.



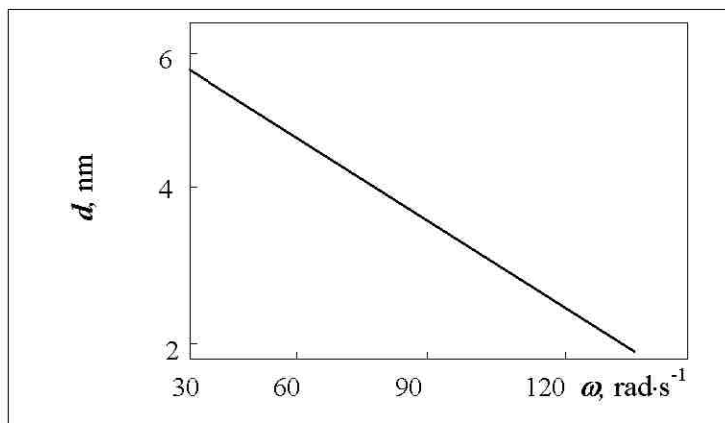
Rys. 4.2. Typowa krzywa polaryzacji anodowej miedzi w roztworze H_3PO_4 : AB – aktywne roztwarzanie metalu, trawienie powierzchni, EF – zakres „najlepszego ECP”, FG – zakres „gazowania” anody [65]

Fig. 4.2. Typical anodic polarisation curve for copper in H_3PO_4 solution: AB – active metal dissolution, surface etching, EF – the best ECP range, FG – oxygen evolution range [65]

Odcinek AB krzywej polaryzacji bardzo mocno zależy od potencjału anody. Jest to zakres potencjału odpowiadający aktywnemu roztwarzaniu miedzi, w którym zachodzi trawienie warstwy wierzchniej próbki. Następnie w stosunkowo szerokim zakresie potencjału anodowego (około 1 V dla układu $\text{Cu}/\text{H}_3\text{O}_4$) występuje niemal poziomy odcinek krzywej, tzw. *plateau* (franc. – równina) krzywej polaryzacji, odpowiadający gęstości prądu granicznego i_{gr} . Odcinek BD krzywej, a w szczególności BC, odpowiada roztwarzaniu powierzchni dającemu jasną strukturę metalu, nie zawsze dobrze wygładzoną. Następny odcinek krzywej polaryzacji, EF odpowiada zakresowi „najlepszego elektropolowania”, a otrzymana powierzchnia jest „gładka i błyszcząca”.

Dalszy wzrost przyłożonego napięcia (odcinek FG na krzywej) powoduje gwałtowny, ciągły wzrost gęstości prądu anodowego i wydzielanie się pęcherzyków tlenu na powierzchni próbki. Przy braku mieszania na powierzchni metalu powstaje *pitting* (ang. *pit* – dół) w postaci widocznych pod mikroskopem małych wżerów. Właśnie w tym obszarze wartości prądu *plateau* krzywej polaryzacji pojawia się bardzo cienka (rzędu nanometrów), niewidoczna warstwa produktów roztwarzania anodowego (rys. 4.3) oraz znacznie grubsza (od

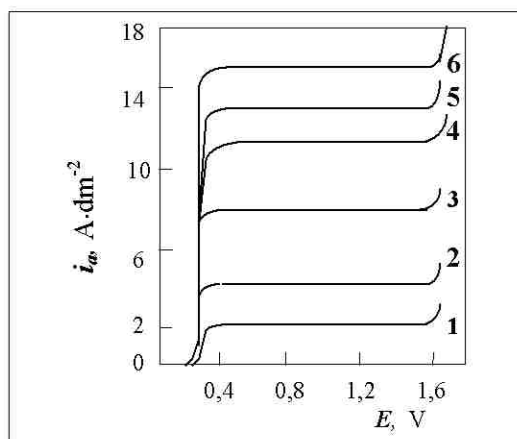
paru mikrometrów do milimetrów), przesycona warstwa lepka. Przyjmuje się, że proces przebiega z udziałem dyfuzji i konwekcji.



Rys. 4.3. Zależność grubości d warstewki produktów reakcji od prędkości kątowej ω zbadana dla układu Cu/H₃PO₄ [21]

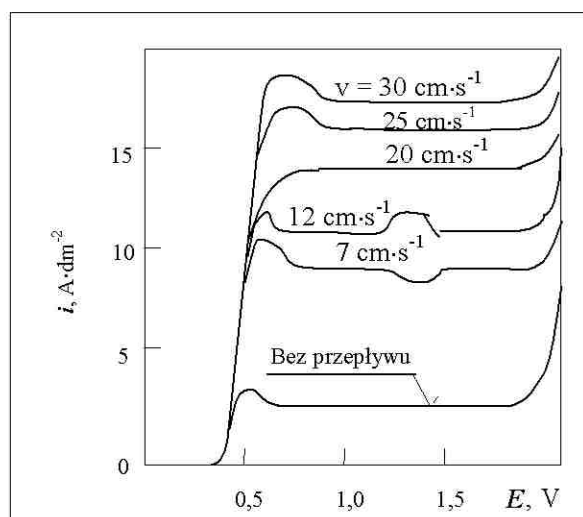
Fig. 4.3. Dependence of the product reaction film thickness d on the angular velocity ω for Cu/H₃PO₄ system [21]

Zarówno sam przebieg krzywej polaryzacji, jak i poziom/wartość prądu *plateau* zależą od wielu czynników, w tym głównie od temperatury roztworu (wzrost), stężenia kwasów (rys. 4.4 – wzrost), rosnącej zawartości roztworzonego metalu (spadek) oraz mieszania (rys. 4.5 – na skutek zwiększenia względnej szybkości roztworu względem polerowanej powierzchni metalu następuje wzrost wartości prądu *plateau*). Są to dość często stosowane, naturalne i efektywne sposoby zwiększania anodowej gęstości prądu. Dodać należy, że można modyfikować (zwiększyć lub zmniejszyć) intensywność procesu elektropolerowania poprzez zastosowanie ultradźwięków lub zewnętrznego pola magnetycznego [21].



Rys. 4.4. Anodowa polaryzacja miedzi w roztworach H_3PO_4 w temperaturze $40\text{ }^\circ\text{C}$. Krzywe podano dla różnych gęstości kwasu H_3PO_4 mierzonej w temperaturze $15\text{ }^\circ\text{C}$: 1 – 1,55; 2 – 1,50; 3 – 1,40; 4 – 1,30; 5 – 1,20; 6 – 1,10 $\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ [21]

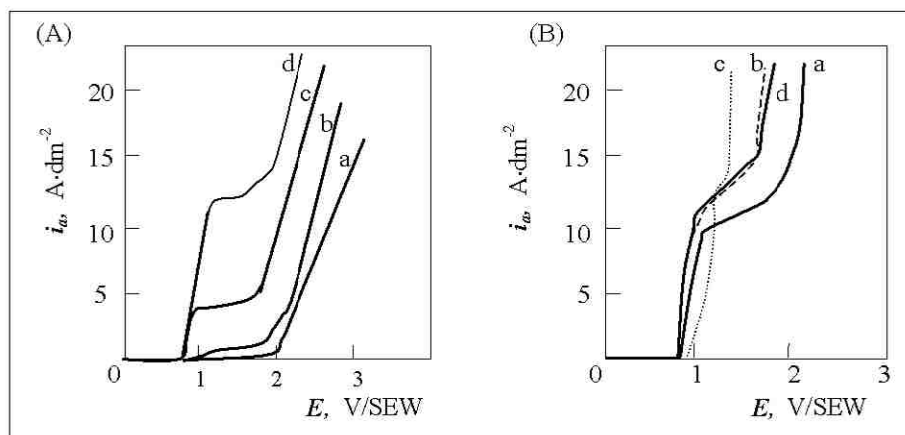
Fig. 4.4. Anodic polarisation of copper in H_3PO_4 solution at $40\text{ }^\circ\text{C}$. The curves are referred to different densities of H_3PO_4 measured at $15\text{ }^\circ\text{C}$: 1 – 1.55; 2 – 1.50; 3 – 1.40; 4 – 1.30; 5 – 1.20; 6 – 1.10 $\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ [21]



Rys. 4.5. Krzywe polaryzacji anodowej miedzi w 6 M roztworze kwasu ortofosforo-wego; temperatura roztworu $18\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$. Na rysunku podano względną prędkość przepływu, wg [65]

Fig. 4.5. Anodic polarisation curves of copper in 6 M H_3PO_4 at $18\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$. Relative flow velocity is presented in the picture [65]

Przy polerowaniu stali krzywe polaryzacyjne mają nieco inny charakter (rys. 4.6). Zakres wartości prądu *plateau*, na ogół mniejszy niż przy polerowa-



Rys. 4.6. Krzywe polaryzacyjne zależne od temperatury (A) i różnych gatunków stali (B) zmierzone na stanowisku z wirującą elektrodą dyskową podczas elektropolerowania (A) stali węglowej 1018, $\omega = 50 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$; wodny roztwór H_3PO_4 70%, H_2SO_4 12%, CrO_3 9% wag. — temperatura (a) 20 °C, (b) 40 °C, (c) 60 °C, (d) 80 °C, oraz (B) elektrolit bez zmian, temperatura 80 °C, $\omega = 100 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$; badane materiały — (a) stal węglowa 1018, (b) stal niskostopowa 4141, (c) stal narzędziowa H13, (d) stal narzędziowa 01 – oznaczenia stali, wg ASTM [21]

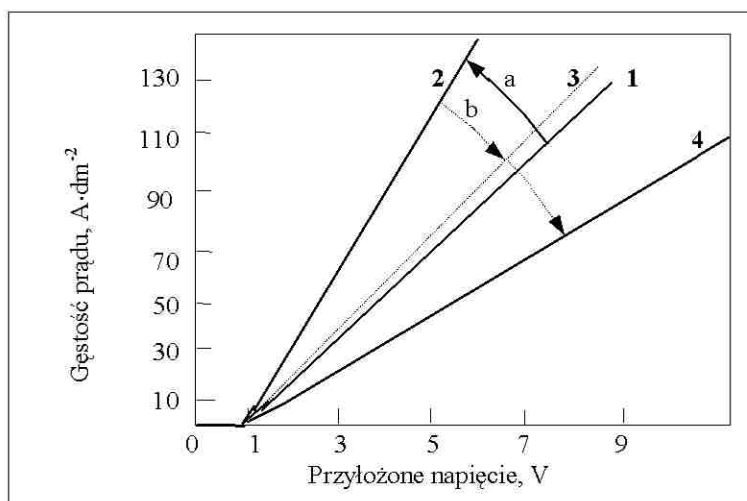
Fig. 4.6. Polarisation curves dependent on temperature (A) and different sorts of steel (B) measured with an RDE system during electropolishing (A) 1018 carbon steel, $\omega = 50 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$; aqueous solution of H_3PO_4 70%, H_2SO_4 12%, CrO_3 9% by weight, — temperature (a) 20 °C, (b) 40 °C, (c) 60 °C, (d) 80 °C, and (B) the same electrolyte, temperature 80 °C, $\omega = 100 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$; materials studied — (a) 1018 carbon steel, (b) 4141 low-alloy steel, (c) H13 tool steel, (d) 01 tool steel – acc. to ASTM [21]

niu miedzi, świadczy jedynie o możliwości uzyskania lepszej lub gorszej powierzchni. Zakres „najlepszego elektropolerowania” znajduje się bowiem poza obszarem wartości prądu *plateau*, w kierunku wyższych potencjałów anody. Jest to więc zakres „gazowania” elektrody, a zatem do uzyskania dobrych wyników jakości powierzchni, konieczne jest zapewnienie odpowiednich warunków hydrodynamicznych dla szybkiego odprowadzenia gazu.

Przykładowe krzywe polaryzacji anodowej przy polerowaniu stali pokazano na rys. 4.6. Graniczna gęstość prądu zależy zarówno od temperatury (rys. 4.6 A), gęstości/składu roztworu (np. przy polerowaniu miedzi, rys. 4.4) oraz mieszania (przykład ECP miedzi, rys. 4.5). Na rys. 4.6 B pokazano, że niektóre

stale wysokowęgłowe i niskostopowe mają bardzo mały odcinek *plateau*. W praktyce oznacza to trudności w uzyskiwaniu „dobrej jakości” powierzchni po polerowaniu elektrolitycznym („dobłą jakość” należy odnosić do powierzchni charakterystycznej po obróbce elektropolerowaniem, przy czym nie zawsze można jej przypisać odpowiednie wartości parametrów Ra i Rz).

Przedstawione wykresy krzywych polaryzacji anodowej dotyczą warunków badań z użyciem wirującej elektrody dyskowej w układzie potencjostatycznym. Wiele interesujących wniosków wynika z badań krzywej polaryzacji w układzie prąd-napięcie (bez potencjostatu – rys. 4.7).

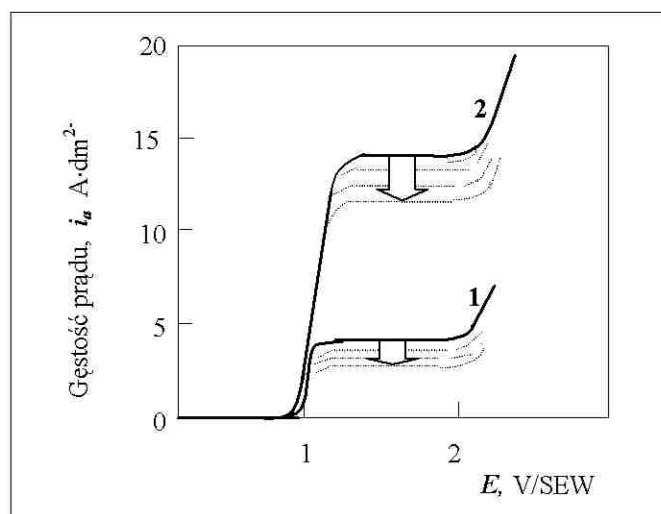


Rys. 4.7. Zmiana rezystancji w czasie elektropolerowania stali w świeżo przygotowanym roztworze: odcinek a, spadek w fazie początkowej (zero do $4 \text{ Ah}\cdot\text{dm}^{-3}$); odcinek b, monotoniczny wzrost. Krzywe 1...4 pokazują zmianę impedancji przy rosnącym zanieczyszczeniu wodnego roztworu $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$, przy czym: krzywa 1, przy 0; krzywa 2, po przepływie $4 \text{ Ah}\cdot\text{dm}^{-3}$; krzywa 3, po około $50 \text{ Ah}\cdot\text{dm}^{-3}$; krzywa 4, po około $240 \text{ Ah}\cdot\text{dm}^{-3}$, wg [26]

Fig. 4.7. Change of resistance during ECP of steel in freshly prepared solution: section a, a decrease at the beginning (zero up to $4 \text{ Ah}\cdot\text{dm}^{-3}$); section b, monotonic increase. Curves 1 ... 4 show change in impedance at growing contamination of aqueous solution $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$, with: curve 1, at 0; curve 2, after $4 \text{ Ah}\cdot\text{dm}^{-3}$; curve 3, after about $50 \text{ Ah}\cdot\text{dm}^{-3}$; curve 4 after about $240 \text{ Ah}\cdot\text{dm}^{-3}$ [26]

Po przygotowaniu roztworu do polerowania, w początkowej fazie (odcinek *a* na rys. 4.7) nie uzyskuje się „dobrej jakości” polerowanej powierzchni, aż do nasycenia roztworu jonami roztwarzanego metalu (krzywe 1 i 2 na rys.

4.8), co następuje po przepływie ładunku około $4 \text{ Ah}\cdot\text{dm}^{-3}$ roztworu. Jest to okres niezbędny na „przepracowanie” elektrolitu. W zakresie krzywych 2 i 3 (odcinek *b* na rys. 4.7) osiąga się najlepsze warunki elektropolerowania, co odpowiada około $180\text{-}200 \text{ Ah}\cdot\text{dm}^{-3}$.



Rys. 4.8. Krzywe polaryzacyjne dla stali węglowej elektropolerowanej, w roztworze jak na rys. 4.7, uzyskane dla temperatur: 1 – 70 °C (krzywa 1), oraz 2 – 90 °C. Strzałkami wskazano rosnące zanieczyszczenie roztworu przy polerowaniu ciągłym [21]

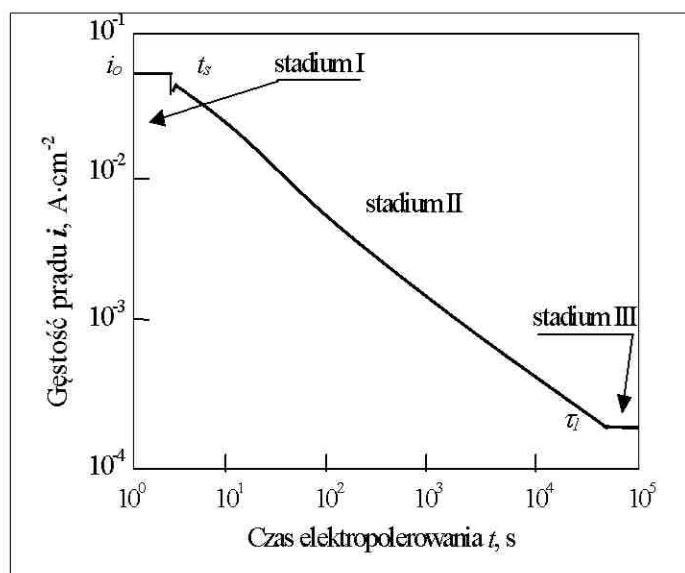
Fig. 4.8. Anodic polarisation curves for carbon steel electropolished in the soln. as of Fig. 4.7, obtained for temperatures: 1 – 70 °C (curve 1), and 2 – 90 °C. Continuing contamination of solution during ECP has been indicated by the arrows [21]

Dalsze elektropolerowanie w tym roztworze (krzywe 3 i 4 na rys. 4.7) charakteryzuje się znaczącym obniżaniem się jakości polerowanej powierzchni. Następuje wzrost rezystancji (krzywa 4 na rys. 4.7 – przy około $240\text{-}250 \text{ Ah}\cdot\text{dm}^{-3}$), jak również znaczne zmniejszenie wartości prądu granicznego (obniżenie wartości prądu *plateau* na wykresie, rys. 4.8, w układzie potencjostaticznym). Efektem jest także spadek wydajności prądowej procesu (25-32% przy elektropolerowaniu stali).

4.3. Zmiana stężenia na granicy faz

Jak wspomniano powyżej, w trakcie procesu elektropolerowania w sposób ciągły rośnie ilość jonów roztwarzanego metalu (rys. 4.8). Czasami roztwarzany metal zostaje osadzony na katodzie, ale w większości przypadków zanieczyszcza on roztwór.

W procesie polerowania elektrolitycznego, zmieniając warunki brzegowe, można wyróżnić trzy stadia funkcji prądowo-czasowej [21] (rys. 4.9). W stadium I, od chwili $t = 0$ do $t = t_s$, stężenie jonów roztwarzanego metalu w warstwie przyelektrodowej anoda/roztwór elektrolitu wzrasta aż do chwili osiągnięcia stężenia roztworu nasyconego c_s . Może dojść do przesylenia i powstania na anodzie trwałej warstewki produktów reakcji w stadium IIa (t_{ss} na rys. 4.11). Na czas trwania stadium II można założyć stałe stężenie jonów metalu, wynikające z równowagi między warstewką produktów reakcji a otaczającym ją roztworem elektrolitu. Jeśli czas elektropolerowania jest długi, albo roztwór elektrolitu jest mieszany (warunki rzeczywiste), wówczas należy wziąć pod uwagę konwekcję naturalną bądź wymuszoną, co oznacza przejście do stadium III.



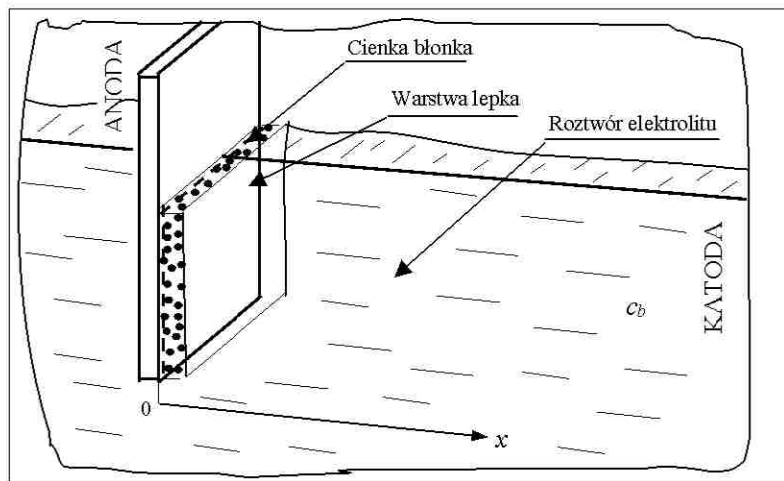
Rys. 4.9. Zmiana gęstości prądu w czasie elektropolerowania. Układ podwójnie logarytmiczny, warunki potencjostatyczne [21]

Fig. 4.9. Change in current density during electroplishing: logarithmic system, potentiodynamic conditions [21]

Biorąc pod uwagę roztworzenie metalu w procesie elektrochemicznym (zob. rys. 4.12), można dyfuzję jonów metalu w roztworze elektrolitu zapisać w postaci drugiego prawa Ficka jako:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4.1),$$

gdzie: D jest współczynnikiem dyfuzji, c stężeniem roztworu. Warunki graniczne dla poszczególnych stadiów (rys. 4.10) są różne, dlatego wygodniej jest analizować każdy z etapów polerowania oddzielnie.



Rys. 4.10. Układ elektrolizera i tworzenie się cienkiej błonki i warstwy lepkiej w procesie ECP

Fig. 4.10. Electrolyser system and solid film and viscous layer formation during ECP

Z chwilą rozpoczęcia elektropolerowania, stężenie jonów metalu w roztworze elektrolitu c_b , jako zerowe na początku, powinno być równomierne [25]. Warunki początkowy i brzegowy wraz z równaniem (4.1) dają następujący układ (rys. 4.10):

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \\ I \quad c_I(x, t) \Big|_{t=0} = c_b \\ (4.2) \\ \frac{\partial c_I(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = -\frac{i_I(t)}{zFD} \end{cases}$$

z warunkiem dodatkowym ważnym na wszystkie stadia,

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c_I(x, t) = c_b \quad (4.3),$$

Rozwiązaniem układu (4.2) dla stadium I [19] będzie:

$$c_I(x, t) = c_b + \frac{1}{zF\sqrt{\pi D}} \int_0^t \frac{i(t')}{\sqrt{t-t'}} e^{-x^2/4D(t-t')} \times dt' \quad (4.4).$$

Dla stałej gęstości prądu i_o , po scałkowaniu (4.4), łatwo uzyskać można zależność między współczynnikiem dyfuzji D i granicą rozpuszczalności c_s a wielkościami mierzalnymi i_o , t_s :

$$i_o \sqrt{t_s} = \frac{zF}{2} \times (c_s - c_b) \sqrt{\pi D} \quad (4.5),$$

gdzie: t_s jest czasem niezbędnym na osiągnięcie stężenia nasycenia c_s przy elektrodzie ($x = 0$).

Dla $t \geq t_s$ stężenie w międzywarstwie anoda/roztwór elektrolitu wynosi c_s , a nowy warunek początkowy będzie profilem stężenia zbudowanym w roztworze w czasie stadium I w postaci równania (4.4). Zagadnienie graniczne przybiera teraz postać:

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \\ II \quad c_{II}(x, t) \Big|_{x=0} = c_s(t), \quad t \geq t_s \\ (4.6) \\ c_{II}(x, t) \Big|_{t=0} = c_I(x, t_s) \end{cases}$$

Dla ułatwienia – na skali czasu dla stadium II zakłada się nowy punkt zerowy przy $t = t_s$. Zatem rozkład stężenia w stadium II będzie [21, 25]:

$$c_{II}(x, t) = c_b + \frac{xc_s}{2\sqrt{\pi D}} \int_{t'=0}^t (t-t')^{-3/2} \times e^{-x^2/4D(t-t')} dt' + \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} \times \\ \times \int_{x'=0}^{\infty} \left[c_b + \frac{1}{zF\sqrt{\pi D}} \times \int_{t'=0}^{t_s} \frac{i_I(t')}{\sqrt{t_s-t'}} \times e^{-x'^2/4D(t_s-t')} dt' \right] \times \\ \times \left[e^{-(x-x')^2/4Dt} - e^{-(x+x')^2/4Dt} \right] \times dx' \quad (4.7).$$

Nie obliczano całek równania (4.7), natomiast gęstość prądu w stadium II

$$i_{II}(t) = -zFD \left. \frac{\partial c_{II}}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (4.8)$$

można obliczyć, korzystając z (4.7) oraz stosując podstawienie $r_1^2 = t_s - t'$

$$i_{II}(t) = \frac{(c_s - c_b)zF\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} - \frac{2}{\pi\sqrt{t}} \int_{r_1=\sqrt{t_s}}^0 \frac{r_1^2 \times i_I(r_1)}{t + r_1^2} \times dr_1 \quad (4.9).$$

Dla prądu stałego $i_I(r_1) = i_0$, a więc podstawiając (4.5) do (4.9), otrzymuje się:

$$\frac{i_{II}(t)}{i_0} = \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{t_s}{t}} \quad (4.10).$$

Materiał, z którego zbudowana jest błonka, pochodzi prawdopodobnie z dyfuzji powrotnej z przesyconego roztworu elektrolitu (repasywacja). W procesie elektrolizy stężenie przy anodzie wzrasta w trakcie stadium I od $t = 0$ do $t = t_s$ do wartości przesylenia c_{ss} . W chwili $t = t_s$ pojawia się cienka błonka na powierzchni anody, a stężenie spada z c_{ss} do do wartości równowagowej c_s . Ten rozkład stężenia w chwili $t = t_{ss}$ opisuje równanie (4.4) poza powierzchnią,

gdzie $c = c_s$. Zastępując teraz t_s przez t_{ss} , rozwiązaniem równania (4.1) będzie równanie (4.7).

Pomijając zużycie ładunku dla utworzenia cienkiej błonki, gęstość prądu dana jest przez gradient stężenia w roztworze elektrolitu. Podstawiając t_{ss} do równania (4.9) stałą gęstość prądu w stadium I oraz zastępując c_s, t_s wartościami c_{ss}, t_{ss} w równaniu (4.5), otrzymuje się:

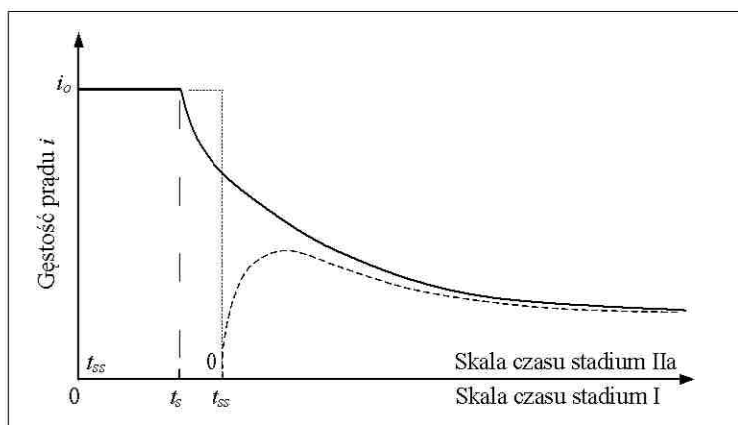
$$\frac{i_{IIa}}{i_0} = \frac{(c_s - c_{ss})zF\sqrt{D}}{\sqrt{\pi \cdot t}} + \frac{2}{\pi} \operatorname{arccctg} \sqrt{\frac{t}{t_{ss}}} \quad (4.11),$$

gdzie: wyrażenie $(c_s - c_{ss})$ określa wielkość przesylenia.

Dla $t \gg t_s$ zakłócenia powodowane tworzeniem się błonki można pominąć i zastosować asymptotyczne rozwiązanie równania (4.10):

$$\frac{i_{II}(t)}{i_0} = \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{t_s}{t}} \quad (4.12).$$

Dla bardzo małych wartości czasu, i_{IIa} odbiega znacznie od i_{II} , jak to pokazano na rys. 4.11, na którym przedstawiono rozwiązania (4.10) i (4.11).



Rys. 4.11. Wykres zmian gęstości prądu w czasie stadiów I i II, odpowiednio z tworzeniem się i bez tworzenia się cienkiej błonki, wg równań (4.10) i (4.11). Linie ciągłe, z tworzeniem się, linie przerywane – bez tworzenia się cienkiej błonki [21]

Fig. 4.11. Changes in current densities during stadia I and II, with and without solid film formation, acc. to formulae (4.10) and (4.11). Solid lines, with formation, dotted lines, without solid film formation [21]

Zgodnie ze wspomnianą wyżej dyfuzją powrotną, i_{IIa} staje się ujemna w przedziale czasowym $0 \leq t \leq t_1$, gdzie t_1 jest jedynym rozwiązaniem równania (4.11) przy $i_{IIa} = 0$. W rzeczywistości prąd ujemny nie płynie przez celkę/komórkę, ale odpowiada równoważnej ilości materiału, który dyfunduje z powrotem do anody w celu utworzenia warstewki produktów reakcji o grubości d_l . Zakładając, że wielkość powierzchni elektropolerowanej wynosi 1 cm^2 , grubość tej warstewki d_l można obliczyć z wielkości ładunku płynącego z powrotem do powierzchni elektropolerowanego metalu w przedziale czasowym $t = 0$ i $t = t_1$:

$$d_l = -\frac{V_l}{zF} \int_{t=0}^{t_1} i_{IIa} dt \quad (4.13),$$

gdzie: V_l jest objętością molową warstewki produktów reakcji [21].

Rozważając dyfuzję w stadiach I i II w pół-nieskończonej przestrzeni roztworu elektrolitu (rys. 4.11) odpowiadającej warunkowi dodatkowemu:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c(x, t) = c_b$$

z równania (4.10) można wnioskować, że gęstość prądu i dąży do zera, jeśli t dąży do nieskończoności. Badania doświadczalne pokazują jednak [21], że osiąga się stan ustalony i_g , który związany jest z wpływem konwekcji. Dla uwzględnienia konwekcji, stosuje się następujący model.

Zakłada się, że przed elektrodą tworzy się nienaruszona warstwa dyfuzyjna (lepka) o grubości δ , w której występuje tylko dyfuzja. Pojawiająca się w procesie elektropolerowania na warstwie od strony roztworu elektrolitu decyduje o szybkości procesu, transportując jony dostarczane drogą dyfuzji. W ten sposób stężenie roztworu utrzymuje się na poziomie wartości początkowej c_b . Zagadnienie graniczne w tym przypadku przyjmuje postać:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \end{array} \right.$$

$$\begin{aligned}
 \text{III} \quad & c_{\text{III}}(x,t) \Big|_{x=0} = c_s \\
 & c_{\text{III}}(x,t) \Big|_{x=\delta} = c_b \\
 & c_{\text{III}}(x,t) \Big|_{t=0} = c_b
 \end{aligned} \tag{4.14}$$

Występujący tutaj prosty warunek początkowy przy $t = 0$ przyjęto zamiast złożonego równania (4.14) profilu stężenia w stadium I. Można to uznać za prawdziwe jedynie w przypadku pojawienia się konwekcji w długi czas po zakończeniu stadium I. Szczegółowe rozwiązanie równań parabolicznych (4.12), (4.13), i (4.14) wraz z warunkami brzegowymi zaprezentowano w pracach [21, 25]. Poniżej przedstawiono rozwiązanie i sprawdzenie układu (4.14).

Niech:

$$c = u + w$$

$$u = c_s + (c_b - c_s) \frac{x}{\delta}$$

$$w = \sum_{m=1}^{\infty} a_m \sin \frac{m\pi \cdot x}{\delta} e^{-Dm^2\pi^2 t / \delta^2}, \quad \tau_m = \frac{\delta^2}{Dm^2\pi^2}$$

$$a_m = \int_0^{\delta} \left[c_b - \left\{ c_s + (c_b - c_s) \frac{x'}{\delta} \right\} \right] \sin \frac{m\pi \cdot x'}{\delta} \times dx'.$$

Po obliczeniu całki i podstawieniu otrzymuje się:

$$c(x,t) = c_s - (c_s - c_b) \frac{x}{\delta} - 2(c_s - c_b) \times \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m\pi} \sin \frac{m\pi x}{\delta} \exp\left(\frac{-t}{\tau_m}\right) \tag{4.15},$$

gdzie stała czasowa:

$$\tau_m = \frac{\delta^2}{m^2 \pi^2 D} \tag{4.16}.$$

Sprawdzenie rozwiązania:

$$\begin{aligned} \mathbf{L} &= \frac{\partial c}{\partial t} = 2 \frac{\pi \cdot D}{\delta^2} (c_s - c_b) \sum_{m=1}^{\infty} m \sin \frac{m\pi \cdot x}{\delta} \times e^{-t/\tau_m} \\ \frac{\partial c}{\partial x} &= \frac{1}{\delta} (c_b - c_s) + 2(c_b - c_s) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{\delta} \cos \frac{m\pi \cdot x}{\delta} \times e^{-t/\tau_m} \\ \mathbf{P} &= D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = D \cdot 2(c_b - c_s) \sum_{m=1}^{\infty} \left(-\frac{m\pi \cdot x}{\delta^2} \sin \frac{m\pi \cdot x}{\delta} \times e^{-t/\tau_m} \right) = \\ &= 2 \frac{\pi \cdot D}{\delta^2} (c_s - c_b) \sum_{m=1}^{\infty} m \sin \frac{m\pi \cdot x}{\delta} \times e^{-t/\tau_m}. \\ \mathbf{L} &= \mathbf{P} \end{aligned}$$

Dla $x = 0$, $c = c_s$ oraz $x = \delta$, $c = c_b$. W celu sprawdzenia warunku dla $t = 0$ rozwija się w szereg funkcje:

(a) $g(x) = x$

$$g(x) = \sum_{m=1}^{\infty} b_m \sin \frac{m\pi \cdot x}{\delta}$$

$$b_m = \frac{2}{\delta} \int_0^{\delta} x \sin \frac{m\pi \cdot x}{\delta} dx = \frac{2}{\delta} \left[-\frac{\delta}{m\pi} x \cos \frac{m\pi \cdot x}{\delta} + \frac{\delta^2}{m^2 \pi^2} \sin \frac{m\pi \cdot x}{\delta} \right] \Bigg|_0^{\delta},$$

czyli:

$$x = \sum_{m=1}^{\infty} (-2\delta) \frac{\cos m\pi}{m\pi} \cdot \sin \frac{m\pi \cdot x}{\delta};$$

(b) $h(x) = c_s \cdot 1 = c_s \sum_{m=1}^{\infty} b_m \sin \frac{m\pi \cdot x}{\delta}$

$$b_m = \frac{1}{\delta} \int_{-\delta}^0 \left(-\sin \frac{m\pi \cdot x}{\delta} \right) \cdot dx + \frac{1}{\delta} \int_0^{\delta} \sin \frac{m\pi \cdot x}{\delta} \cdot dx = -\frac{2}{m\pi} \cos m\pi + \frac{2}{m\pi}$$

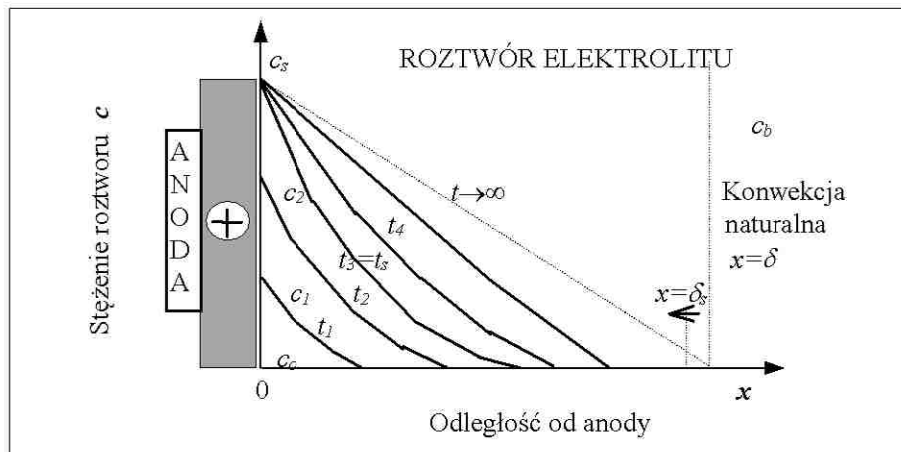
$$c_s = c_s \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2}{m\pi} (1 - \cos m\pi) \cdot \sin \frac{m\pi \cdot x}{\delta}$$

$$c_{III}(x, t) \Big|_{t=0} = c_s \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2}{m\pi} (1 - \cos m\pi) \cdot \sin \frac{m\pi \cdot x}{\delta} - 2(c_b - c_s) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos m\pi}{m\pi} \sin \frac{m\pi \cdot x}{\delta} +$$

$$+ (c_b - c_s) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m\pi} \sin \frac{m\pi \cdot x}{\delta} \times e^{-t/\tau_m} = c_b \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2}{m\pi} (-\cos m\pi + 1) \cdot \sin \frac{m\pi \cdot x}{\delta} = c_b \cdot 1$$

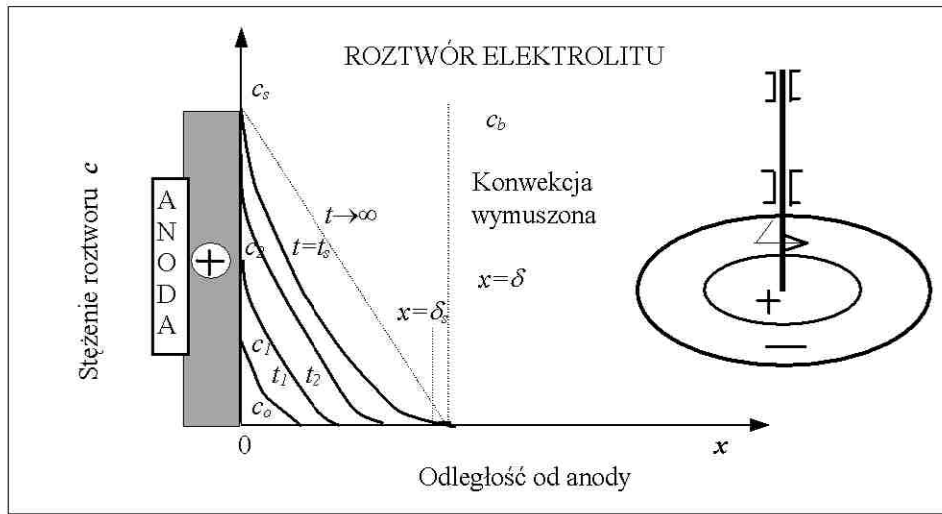
co było do okazania.

Biorąc pod uwagę dyfuzję, konwekcję i tworzenie się cienkiej warstewki produktów reakcji w procesie elektropolowania i uwzględniając zmianę stężenia c w warstwie przyelektrodowej na powierzchni anody w funkcji upływającego czasu t , warto przedstawić schematy procesu z konwekcją naturalną (rys. 4.12) i wymuszoną (rys.4.13) [21].



Rys. 4.12. Schemat tworzenia się warstwy lepkiej i zmiana stężenia w czasie elektropolowania z konwekcją naturalną dla kolejnych chwil $t=0, t_1, t_2, \dots, t \rightarrow \infty$

Fig. 4.12. Viscous layer formation schematic and change in concentration during electropolishing with a natural convection for consecutive moments $t=0, t_1, t_2, \dots, t \rightarrow \infty$



Rys. 4.13. Tworzenie się warstwy lepkiej podczas elektropolierowania przy konwekcji wymuszonej (doświadczenie z wirującą elektrodą dyskową) [21]

Fig. 4.13. Viscous layer formation schematic and change in concentration during electropolishing with a forced convection (reference to RDE) [21]

Po przeprowadzeniu dowodu z (4.15) można obliczyć gęstość prądu i_{III} oraz dla $t > \tau_1$, oprócz pierwszego, pominąć wszystkie składniki potęg. Tak więc:

$$i_{III}(t) = i_g \cdot (1 + 2e^{-t/\tau_1}) \quad (4.17),$$

przy czym gęstość prądu w stanie ustalonym stadium III wynosi:

$$i_g = \frac{zF(c_s - c_b) \cdot \sqrt{D}}{\pi \cdot \sqrt{\tau_1}} = \frac{2}{\pi \cdot \sqrt{\pi \cdot \tau_1}} \times i_0 \sqrt{t_s} \quad (4.18).$$

Ta gęstość prądu stanu ustalonego z (4.17) odpowiada liniowemu spadkowi stężenia c_s (przy $x = 0$) do c_b przy $x = \delta$, zgodnie z zależnością:

$$c_{III}(x, t) \Big|_{t \rightarrow \infty} = c_s - (c_s - c_b) \cdot \frac{x}{\delta}$$

(4.19).

W przypadku konwekcji naturalnej/swobodnej nawet niewielkie wahania temperatury albo drgania pochodzące ze źródeł zewnętrznych powodują zakłócenie stanu z rys. 4.12, dlatego też rozważaniu podlega przypadek pomijający te wpływy.

Z chwilą rozpoczęcia procesu elektropolerowania, stężenie roztworu od wartości c_0 na powierzchni ($x = 0$) będzie po czasie t_1 wynosiło c_1 , po czasie t_2 , c_2 , itd. Powstająca w efekcie warstwa dyfuzyjna o grubości $x = \delta$ spowoduje powstanie konwekcji naturalnej, występującej wzdłuż tej warstwy. Po czasie nasycenia t_s powstanie dynamiczna równowaga, podczas której grubość warstwy dyfuzyjnej będzie oscylowała wokół pewnej wartości δ_s , nie powodując zmiany osiągniętego stężenia nasycenia c_s na powierzchni anody, różniącego się zasadniczo od stężenia w masie roztworu c_b .

Występuje tutaj zależność [21]:

$$i_0 \sqrt{t_s} = \frac{zFc_s}{2} \sqrt{\pi \cdot D} \quad (4.20),$$

natomiast gęstość prądu i po czasie t wyniesie

$$i = \frac{2}{\pi} i_b \sqrt{\frac{t_s}{t}} \quad (4.21).$$

We wzorach powyższych:

c_s – stężenie roztworu nasyconego (jonami roztwarzanego metalu),
mol/dm³

c_b – stężenie jonów metalu wewnątrz elektrolitu, mol·dm⁻³

i_b – początkowa gęstość prądu, A·dm⁻²

m – liczba wskazująca rząd

t_s – czas roztwarzania do osiągnięcia stężenia c_s , s

D – współczynnik dyfuzji, cm²·s⁻¹

δ – grubość warstwy dyfuzyjnej (lepkiej), cm.

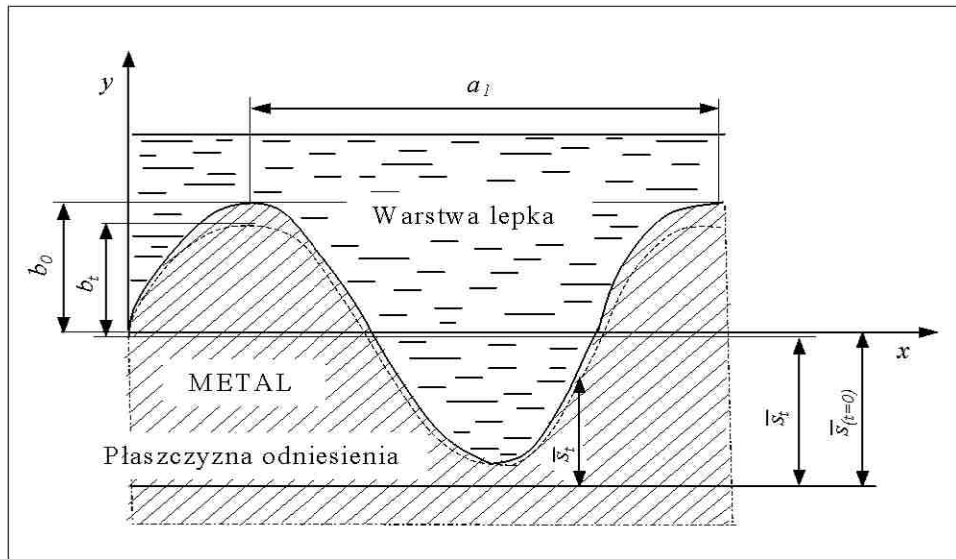
4.4. Warunki polerowania elektrolitycznego z uwzględnieniem konwekcji

W procesie elektropolerowania z użyciem prądu stałego w warunkach konwekcji wymuszonej (rys. 4.13) lokalna grubość warstwy dyfuzyjnej nie będzie równomierna i będzie zależna od lokalnych warunków hydrodynamicznych. Występujące zwykle lokalne nagrzewanie w warstwie dyfuzyjnej może wpływać na transport produktów reakcji w sposób dwukierunkowy. Po pierwsze lokalny wzrost temperatury może powodować wzrost stężenia nasycenia oraz wzrost współczynnika dyfuzji D , zwiększając tym samym szybkość transportu roztwarzanych cząstek metalu. Z drugiej strony, lokalny efekt mieszania przy wydzielaniu się i uwalnianiu gazu może dalej przyspieszać szybkość przenoszenia produktów roztwarzania.

Doświadczenie dowodzi [21], że procesy okresowego narastania i niszczenia warstewki produktów reakcji niekoniecznie muszą odbywać się na całej powierzchni anody. Zachodzi więc transport cząstek stałych, dużą rolę odgrywają zjawiska stanu nieustalonego, a warstewka jest stale tworzona i niszczona lokalnie. W warunkach hydrodynamicznych należy zatem szukać przyczyn zniekształcenia profilu w skali makro- przy zastosowaniu dużych czasów elektropolerowania. Można więc uzyskać ostrze, polerując, np. milimetrową blaszkę stalową z jednej strony albo usuwać zadziory czy ostre krawędzie z drugiej.

4.5. Mikrowygładzanie w procesie elektropolerowania

Dla analizy mikrowygładzania w układzie 2D przyjmuje się profil sinusoidalny polerowanej powierzchni. Zmianę kształtu powierzchni sinusoidalnej pokazano na rys. 4.14.



Rys. 4.14. Zmiana kształtu mikrogeometrii 2D podczas elektropolerowania powierzchni sinusoidalnej

Fig. 4.14. Microgeometry change 2D during electropolishing of a sinusoidal surface

W procesie elektropolerowania zakłada się występowanie lokalnych gradientów stężenia w warstwie dyfuzyjnej/lepkiej [20]. Dla powierzchni przedstawionej w przekroju na rys. 4.12 ważne jest zatem następujące równanie:

$$b_i = b_0 \exp \left[-\frac{2\pi}{a_1} (\bar{s} - s_0) \right] \quad (4.22).$$

Z przytoczonego równania (4.22) wynika, że amplitudy fal krótkich opisujących nierówności powierzchni bardziej zagęszczone ($a_1 \rightarrow 0$, $e^{-\infty} \rightarrow 0$) maleją szybciej niż amplitudy fal długich. Znaczy to, że subchropowatości ulegają szybszemu zrównywaniu, niż chropowatości.

Zastosowanie obliczeń do innych powierzchni o periodycznie zmiennych przekrojach jest zawsze możliwe, gdyż powierzchnie te można rozwinąć w szereg Fouriera jako superpozycję fal sinusoidalnych o różnych długościach i amplitudach. Wiadomo [21, 30], że chropowatości powierzchni o krótkich falach sinusoidalnych znikają przy polerowaniu elektrolitycznym szybciej niż powierzchnie o długich falach. Podczas elektropolerowania poprzeczny profil powierzchni będzie się zbliżał do profilu powierzchni sinusoidalnej o pierwotnie najdłuższej fali.

Specyficzny charakter warstwy wierzchniej po polerowaniu elektrolitycznym wymaga zastosowania odpowiednich parametrów oceny tych powierzchni. O ile po makrowygładzaniu mogły to być parametry chropowatości R_w , R_z , to po mikrowygładzaniu są nimi połysk i pochodna profilu [21, 30].

Wykorzystując równanie (4.22), można teoretycznie wyznaczyć zależność pomiędzy określonymi parametrami powierzchni przedmiot przed polerowaniem elektrolitycznym i po tym procesie. Należy przyjąć stacjonarność i ergodyczność procesu stochastycznego.

Oznaczając przez $S_Y(\omega_h)$ funkcję energii gęstości widmowej stacjonarnego i ergodycznego procesu stochastycznego $Y(x)$, odchylenie standardowe rzędnych procesu $Y(x)$ można zapisać następująco:

$$\sigma_Y = \sqrt{\int_0^{\infty} S_Y(\omega_h) \cdot d\omega_h} \quad (4.23).$$

W wyniku elektrolitycznego polerowania powierzchni przedmiotu amplitudy poszczególnych składowych harmonicznym procesu $Y(x)$ będą się zmniejszać

zgodnie z zależnością (4.22). Przyjmując tę zależność dla przypadku procesu stochastycznego, można napisać:

$$\sigma_{\omega_h} = \sigma_{0\omega_h} \exp(-\omega_h k) \quad (4.24),$$

przy czym

$$k = EsY(x) - EsY_p(x) \quad (4.25).$$

Uwzględniając fakt, iż rzędne funkcji energii gęstości widmowej procesu stochastycznego są proporcjonalne do wariancji amplitud poszczególnych składowych harmonicznym tego procesu, można wzór (4.24) uogólnić i zapisać w postaci:

$$S_{Y_p}(\omega_h) = S_Y(\omega_h) \cdot \exp(-2\omega_h k) \quad (4.26).$$

Jeżeli oznaczyć odchylenie standardowe rzędnych procesu $Y_p(x)$ przez σ_{Y_p} , to uwzględniając (4.26), otrzymuje się:

$$\sigma_{Y_p} = \sqrt{\int_0^{\infty} S_Y(\omega_h) \cdot \exp(-2\omega_h k) \cdot d\omega_h} \quad (4.27).$$

Wzór (4.27) wyraża zależność wartości odchylenia standardowego rzędnych profilu powierzchni po polerowaniu elektrolitycznym od funkcji energii gęstości widmowej profilu powierzchni wejściowej. Wiadomo [21, 30], że połysk względny powierzchni w dużym stopniu zależy od wariancji pochodnej profilu powierzchni. Można zatem wyprowadzić zależność pomiędzy odchyleniem standardowym pochodnej profilu przed polerowaniem elektrolitycznym i po tym procesie. Niech więc procesy $Y(x)$ i $Y_p(x)$ będą różniczkowalne i mają pierwsze pochodne $Y'(x)$ i $Y_p'(x)$. Niech odchylenie standardowe procesów $Y'(x)$ i $Y_p'(x)$ będą oznaczone odpowiednio przez $S_{Y'}(\omega_h)$ i $S_{Y_p'}(\omega_h)$.

W takim przypadku można zapisać:

$$\sigma_{Y_p} = \sqrt{\int_0^{\infty} S_{Y_p}(\omega_h) \cdot d\omega_h} \quad (4.28).$$

Wiadomo, że funkcję energii gęstości widmowej pochodnej procesu stochastycznego można przedstawić jako iloczyn kwadratu częstotliwości i funkcji energii gęstości widmowej tego procesu:

$$S_{Y_p}(\omega_h) = \omega_h^2 \cdot S_Y(\omega_h) \quad (4.29).$$

Podstawiając zatem równania (4.29) i (4.26) do (4.28), otrzymuje się:

$$\sigma_{Y_p} = \sqrt{\int_0^{\infty} \omega_{h0}^2 \cdot S_Y(\omega_h) \cdot \exp(-2\omega_h k) \cdot d\omega_h} \quad (4.30).$$

Równanie (4.30) przedstawia zależność pomiędzy odchyleniem standardowym pochodnej profilu powierzchni po polerowaniu elektrolitycznym i funkcją energii gęstości widmowej profilu powierzchni przed polerowaniem.

Dla przykładu: niech dana będzie powierzchnia, której profil można przedstawić za pomocą procesu stochastycznego $Y(x)$ o funkcji energii gęstości widmowej określonej następująco:

$$S_Y(\omega_h) = \begin{cases} 0, & \text{dla } \omega_{h0} < \omega_h < 0 \\ A, & \text{dla } 0 \leq \omega_h \leq \omega_{h0} \end{cases}.$$

Określa się wartości odchyłeń standardowych procesu i jego pochodnej. Można je zapisać w postaci:

$$\sigma_Y = \sqrt{\omega_{h0} \cdot A} \quad \text{i} \quad \sigma_{Y_p} = \sqrt{\frac{A \cdot \omega_{h0}^3}{3}}.$$

Wartości tych samych parametrów po polerowaniu elektrolitycznym w czasie t wyniosą odpowiednio:

$$\sigma_{y_p} = \sqrt{\frac{A}{2k} [1 - \exp(-2k\omega_{h0})]}$$

oraz

$$\sigma_{y_p'} = \sqrt{A \frac{2 - [(2k\omega_{h0} + 1)^2 + 1] \cdot \exp(-2k\omega_{h0})}{8k^3}}$$

przy czym wartość k przyjęto jako stałą dla wszystkich składowych harmonicznych procesu. Przyjmując $k = 0,02 \text{ mm}$ i $\omega_{h0} = 200 \text{ mm}^{-1}$, można wyznaczyć wartości wszystkich wymienionych wyżej parametrów. Wyniosą one odpowiednio:

$$\begin{aligned} \sigma_y &= 14,13 \cdot \sqrt{A} & \sigma_{y_p} &= 5 \cdot \sqrt{A} \\ \sigma_{y'} &= 1630 \cdot \sqrt{A} & \sigma_{y_p'} &= 175,5 \cdot \sqrt{A}. \end{aligned}$$

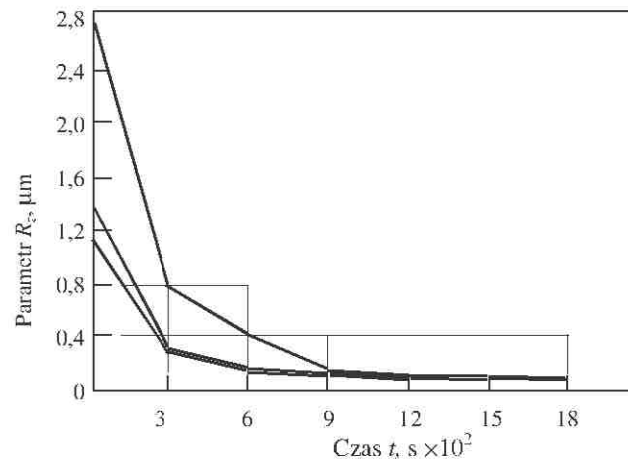
Przy innych wartościach $k = 0,05 \text{ mm}$ i $\omega_{h0} = 100 \text{ mm}^{-1}$ parametry te przyjmą wartości:

$$\begin{aligned} \sigma_y &= 10 \cdot \sqrt{A} & \sigma_{y_p} &= 3,15 \cdot \sqrt{A} \\ \sigma_{y'} &= 577 \cdot \sqrt{A} & \sigma_{y_p'} &= 44,75 \cdot \sqrt{A} \end{aligned}$$

Jak wynika z przytoczonych obliczeń, proces polerowania elektrolitycznego w podanych przypadkach zmniejsza wartość odchylenia standardowego rzędnych profilu od 2,83- do 3,15-krotnie, podczas gdy zmniejszenie odchylenia standardowego pochodnej profilu wynosi odpowiednio od 9,3 do 12,9.

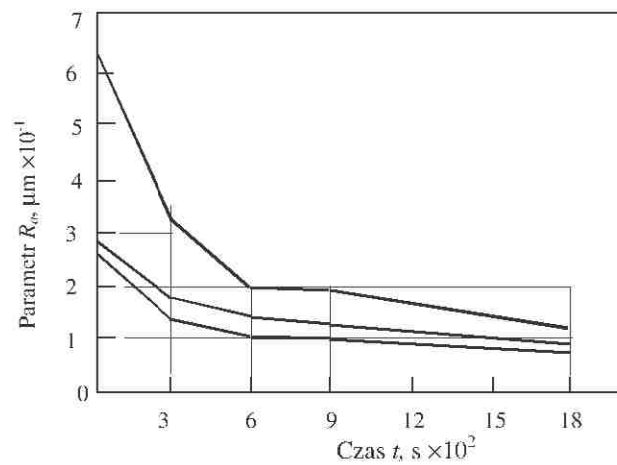
Powyższe rozważania pozwalają na postawienie wniosku, że proces polerowania elektrolitycznego (jeden z ważniejszych w technologii powierzchni procesów anodowych), będzie intensywniej wpływał na wzrost połysku powierzchni, niż na zmniejszanie się wartości odchylenia standardowego rzędnych profilu.

W badaniach własnych elektropolerowania stali [21] parametry chropowatości R_c i R_a zmieniły się w sposób przedstawiony na rysunkach 4.15 i 4.16.



Rys. 4.15. Zależność parametru R_c od czasu elektropolerowania dla 3 próbek stali 1H18N9T [20]

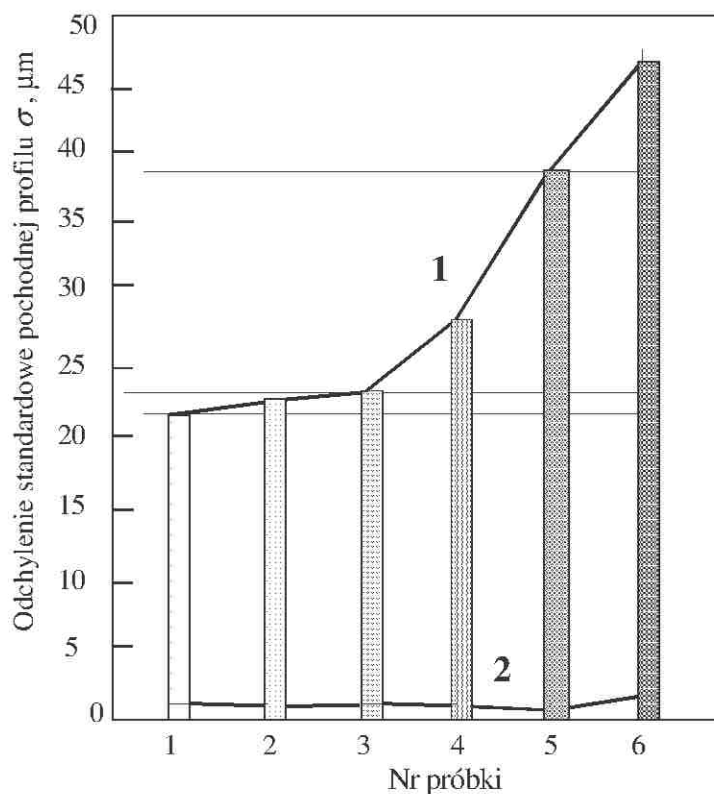
Fig. 4.15. Dependence of R_c on electropolishing time for 3 samples of 1H18N9T steel [20]



Rys. 4.16. Zależność parametru R_a od czasu elektropolerowania dla 3 próbek stali 1H18N9T [20]

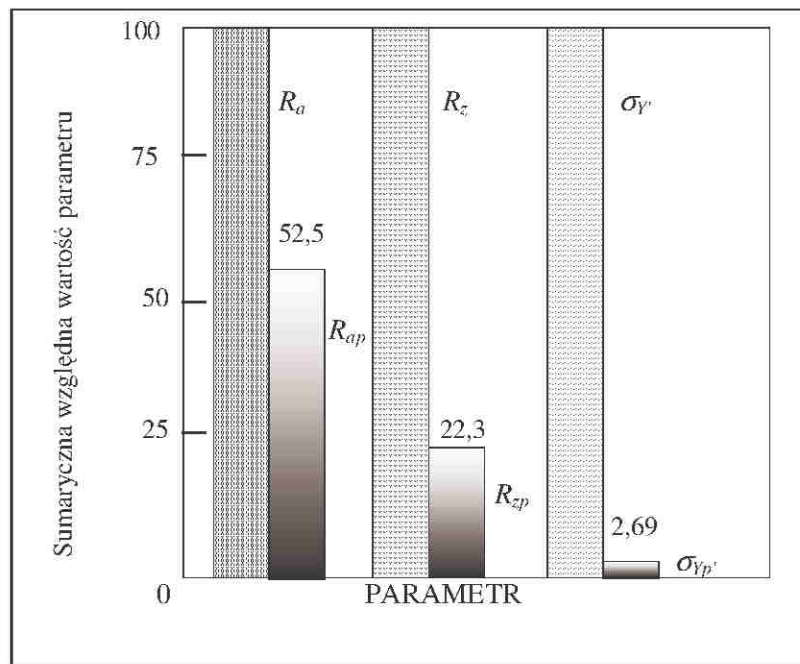
Fig. 4.16. Dependence of R_a on electropolishing time for 3 samples of 1H18N9T steel [20]

Czas elektropolerowania próbek, których wyniki przytoczono na rysunkach 4.15 i 4.16, był wydłużony dla celów doświadczenia. Natomiast na rys. 4.17 pokazano porównanie zmian odchylenia standardowego pochodnej profilu po operacjach szlifowania i polerowania elektrolitycznego dla 6 różnych próbek stali. Dla uzupełnienia, warto przytoczyć jeszcze sumaryczną zmianę istotnych parametrów powierzchni po obróbce polerowaniem elektrolitycznym, po czasie 300 s (rys. 4.18).



Rys. 4.17. Odchylenie standardowe pochodnej profilu: 1 – po szlifowaniu stali, 2 – po elektropolerowaniu w czasie 300 s dla 6 wybranych próbek stali 1H18N9T [20]

Fig. 4.17. Standard deviation of the profile derivative after: 1 – grinding, 2 – electropolishing within 300 s for 6 samples of 1H18N9T steel [20]



Rys. 4.18. Zmiana parametrów powierzchni R_a , R_z i σ_y po elektropolerowaniu [20]

Fig. 4.18. Variation of surface parameters R_a , R_z and σ_y after electropolishing of 1H18N9T steel [20]

Zakładając wartość względną parametrów R_a , R_z i σ_y przed polerowaniem elektrolitycznym jako 100, rys. 4.18 ilustruje ich zmianę po 5 minutach polerowania. Jeżeli stosunek $R_a/R_{ap} = 1,90$ oraz $R_z/R_{zp} = 4,39$, to iloraz sumarycznych wartości odchylenia standardowego pochodnych profilu po szlifowaniu i polerowaniu elektrolitycznym (doświadczenie wykonano na 6 próbkach) wynosi $\sigma_y / \sigma_{yp} = 37,14$.

4.6. Przemiany elektrochemiczne w procesie elektropolerowania

Najprostszy przypadek anodowego roztwarzania metalu M można zapisać jako:



Znając stechiometrię reakcji roztwarzania, ubytek masy metalu można obliczyć z równania:

$$It = F \frac{z \cdot \Delta m}{M} \quad (4.32),$$

gdzie: Δm – ubytek masy metalu, M – ciężar atomowy metalu.

Znając wielkości ładunku i ubytku masy, można weryfikować stechiometrię. W rzeczywistości jednak podczas roztwarzania anodowego metalu równocześnie ma miejsce więcej niż jedna prosta reakcja elektrochemiczna. Są to reakcje wtórne, uboczne, szkodliwe (parazytowe) i inne, a przez międzywarstwę metal/roztwór płynie prąd pojemnościowy. W efekcie stopień utlenienia – wielkość z obliczona z równania (4.32) – nie będzie liczbą całkowitą.

W przypadku miedzi mogą tworzyć się stany o stopniach utlenienia Cu (I), (II) lub (III) w określonych warunkach polaryzacji anodowej i składu roztworu elektrolitu. W przypadku stali węglowych będą to stopnie utlenienia Fe (II), (III) lub (IV), a dla stali chromowych – stopnie utlenienia Cr (III) lub (VI). Może zachodzić także anodowy rozkład wody, a metal może korodować w obecności każdego utleniającego elektrolitu, lub bez niego. Ostatecznie w trakcie roztwarzania może zasadniczo zmieniać się ilość i udział poszczególnych procesów anodowych.

Poniżej wartości prądu i_{gr} i na poziomie wartości prądu *plateau* krzywej polaryzacji anodowej (rys. 4.2) miedź roztwarza się, wg wzorów:



W układzie Cu/H₃PO₄, gdy stężenie fosforanów osiąga wartość krytyczną, warstwa lepka przy anodzie zawiera najprawdopodobniej, oprócz H₂O i H₃PO₄, także:



lub asocjaty



Wartość pH warstwy nasyconej Cu(H₂PO₄)₂ szacuje się na około 2.

Podczas badań elektropolerowania stali, pozorny stopień utlenienia żelaza wynosił od 6,40 do 8,12 przy wydajnościach prądowych odpowiednio 31,25% do 24,43% [18]. Roztworzenie żelaza zachodzi zgodnie ze wzorami:



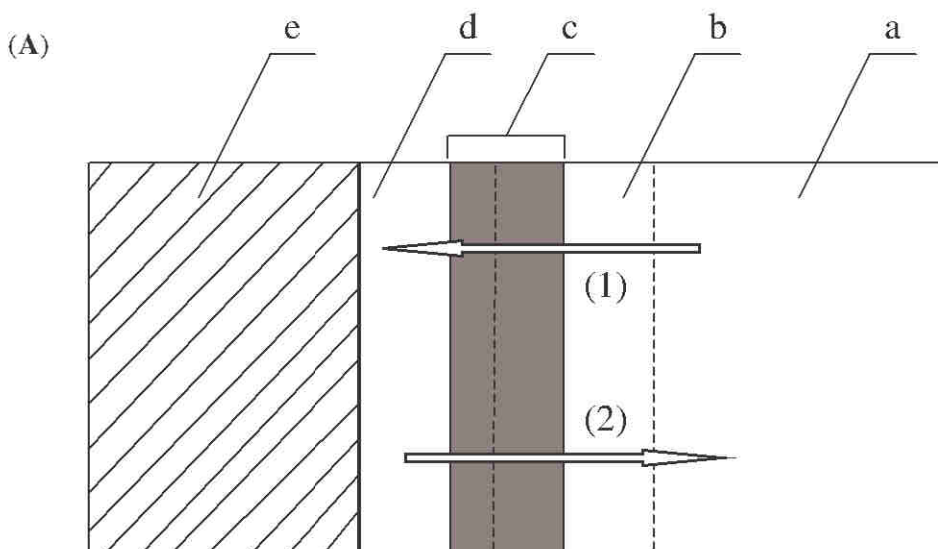
Z przytoczonych danych wynika, że pierwszy etap utleniania metalu odbywa się na drodze heterogenicznego przeniesienia ładunku, podczas gdy drugi – homogenicznego, tzn. w roztworze w reakcji chemicznej z tlenem, nadtlenkami, kwasem chromowym (CrO_3 jako dodatek przy polerowaniu stali węglowych), itp. Z uwagi na złożoność procesów w warstwie elektrochemicznej, widoczne występowanie różnego rodzaju transportu oraz dużą dynamikę i zmienność układu bardzo trudno jest w prosty sposób zweryfikować równanie Ficka (zob. rozwiązanie – wzór 4.25) na drodze doświadczalnej, tym bardziej że wydajność prądowa procesu nie jest stuprocentowa.

4.7. Model granicy faz w procesie elektropolerowania stali

Na podstawie badań własnych procesu elektropolerowania stali [19-31] oraz aktualnych badań innych autorów [136] można zaproponować model procesu wraz z granicą faz metal-roztwór (rys. 4.19).

Nie można przedstawić prostego modelu, który łączyłby w sposób jednoznaczny różne koncepcje elektropolerowania, uwzględniające oddziaływania molekularne pomiędzy zaadsorbowanymi cząstkami tworzącymi się na powierzchni polerowanego przedmiotu. Stosunkowo logiczną koncepcję przedstawili ostatnio Lin i Hu [136] (rys. 4.19). Na rys. 4.19 (A) podano roztwór zawierający akceptory, tj. cząsteczki wody, które przyporządkowują sobie jony metalu, kwasy i dodatki zwiększające lepkość, jak np. alfa-aminokwasy, gliceryna, glicerol. Symbolem b oznaczono stosunkowo zwartą warstwę składającą się z preferencyjnie zaadsorbowanych cząsteczek wraz z akceptorami (mechanizm preferencyjnej adsorpcji cząstek osłaniających). Warstwę c tworzy roztwór soli składający się z elektrolitu i jonów metali dyfundujących z warstw odpowiednio: b i d. Warstwę d tworzą nagromadzone jony metalu powstające na skutek roztwarzania podłoża metalu czy stopu (e), które odkładają się jako zwarta warstewka soli metalu lub jako warstewka tlenku metalu. Zauważyć należy, że jony metalu będą dyfundowały z warstwy d do warstwy a ze względu na gradient stężenia i siły oddziaływania elektrostatycznego. Poza tym, ze względu na ciągłe zużywanie cząsteczek wody w warstwie granicznej pomiędzy warstwami b i c (mechanizm akceptorowy), w warstwie b można znaleźć gradient stężenia cząsteczek wody, tj. akceptora,

który jest łatwiejszy do koordynowania/solvatowania jonów metalu. Uwzględnić należy fakt, że roztworzenie substratu (warstwa e) i transport masy



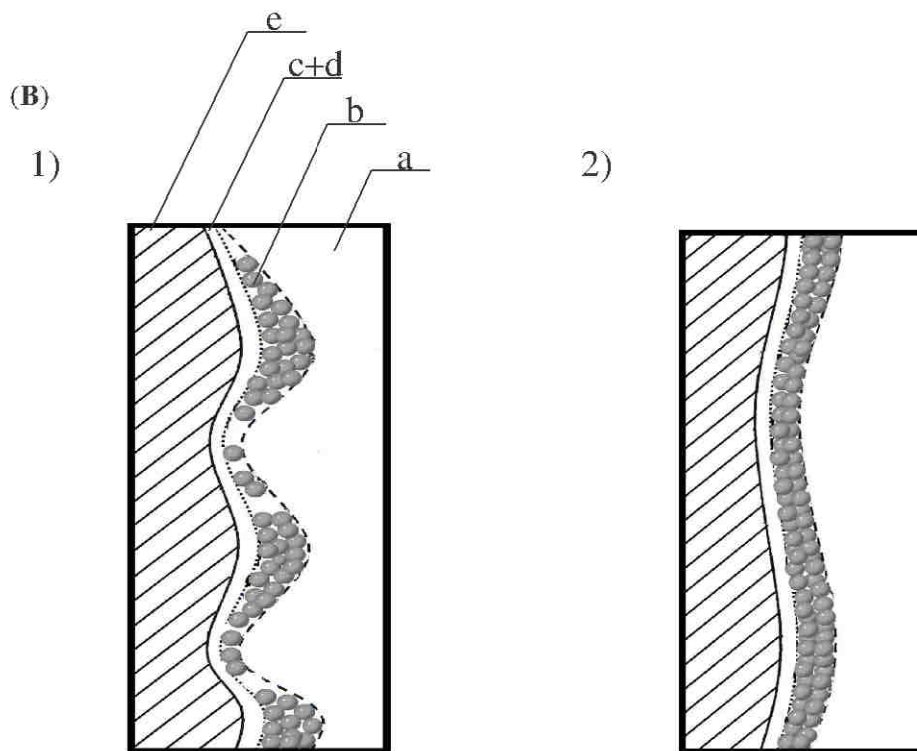
Rys. 4.19. (A) Model roztworzenia anodowego w procesie ECP ukazujący poprzez strzałki: (1) kierunek ruchu akceptora, (2) kierunek ruchu jonów metalu

Fig. 4.19. (A) Model of anodic dissolution during ECP with arrows: (1) the moving direction of acceptors and (2) the moving direction of metal ions

roztworzonych jonów metali będą zdominowane przez mikrostruktury warstw b, c, i d, które zależą głównie od roztworu użytego do polerowania elektrolitycznego.

Jeśli w procesie elektropolerowania obowiązuje mechanizm tworzenia warstwy soli, dyfuzja roztwarzanych jonów metalu z powierzchni anody do roztworu będzie zdeterminowana przez mikrostruktury warstw c i d. W takim środowisku wpływ warstwy b na proces elektropolerowania jest niewielki, a nawet pomijalny. W tym przypadku warstwa d jest zwartą warstwą soli metalu na skutek osadzania się fosforanów i/lub siarczanów (ze względu na główne składniki roztworów do polerowania elektrolitycznego: H_3PO_4 i H_2SO_4), podczas gdy warstwę c uważa się za warstwą płynną, zawierającą stężone sole metalu, aż do granicy nasycenia. Z drugiej strony, jeśli proces elektropolerowania odbywa się zgodnie z mechanizmem akceptorowym,

dyfuzja akceptorów ku anodzie i solwatowanych/kompleksowych jonów metalu od anody powinny wystąpić równocześnie w warstwie b. W tym przypadku



Rys. 4.19. (B) Przekrój poprzeczny elektropolerowanego (ECP) metalu ukazujący osłaniającą warstwę zaadsorbowanych cząstek o (1) małej/słabej oraz (2) dużej/mocnej strukturze polimerowej.

Na rysunku: (a) roztwór elektrolitu, (b) zaadsorbowana osłaniająca warstewka cząstek, (c) warstwa roztworu soli, (d) warstwa jonów metalu wzbogacona anionami, (e) polerowany/roztwarzany metal

Fig. 4.19. (B) Cross-section of electropolished (ECP) metal dominated by the microstructure/coverage of the adsorbed shielding molecules with (1) small/weak and (2) large/strong polymeric structure.

In the picture: (a) bulk solution, (b) adsorbed shielding molecules, (c) salt-solution layer, (d) metal ions layer enriched with anion/oxygen-deficient sites, (e) ECP/dissolved metal

mikrostrukturę warstwy b zdominuje transport masy w procesie elektropolerowania. Warstwa d zacznie zanikać, a warstwa c będzie warstwą płynną ze stosunkowo rozcieńczoną warstwą soli metalu osadzonej na podłożu e.

W oparciu o tę koncepcję, dominować powinien mechanizm akceptorowy przy niewielkiej zawartości akceptora. Model ten dotyczy ECP stali chromowych polerowanych w kwasach z niewielką zawartością wody jako akceptora. Podobny mechanizm obowiązuje przy polerowaniu stali kwasoodpornych, a zatem ważną rolę odgrywa warstwa b. Jednakże duże cząsteczki zawierające specjalne grupy funkcjonalne, np. glicerol zawierający trzy grupy OH^- prowadzące do silnych wiązań wodorowych pomiędzy sobą, w formie stężonej tworzą – w warstwie b – struktury polimerowe lub agregaty. Taka właściwość wzmocni efekt powstrzymywania dyfuzji akceptorów i jonów metalu (uwodnione bądź kompleksowe jony metalu) odpowiednio w kierunku anody lub z jej powierzchni. Poza tym struktura polimerowa warstwy b, gdy oddziaływania pomiędzy cząsteczkami stają się coraz silniejsze, zacznie stawać się bardziej zwarta i gęsta na coraz większej powierzchni. Wystąpi zmniejszenie szybkości roztwarzania stali, spowodowanej prawdopodobnie stosunkowo silnym powstrzymywaniem rozległej, stężonej i zwartej warstwy b (agregaty składające się z licznych cząsteczek). Z drugiej strony, mniej zwarta warstwa b o stosunkowo słabej sile powstrzymywania, spowodowanej ruchami cieplnymi cząsteczek, które losowo prowadzą do słabszych oddziaływań molekularnych i ułatwiają dyfuzję akceptorów oraz roztworzonych produktów poprzez te słabsze punkty, będzie zwykle początkiem powstawania wgłębień.

Zgodnie z tą koncepcją, na rys. 4.19 (B) schematycznie pokazano morfologię wynikającą z pokrycia słabych i silnych agregatów struktury polimerowej. Obecność pików/szczytów i wgłębień/dolin przypisuje się lokalnej różnicy szybkości roztwarzania stali kwasoodpornej. Im większa różnica w szybkości roztwarzania, tym bardziej chropowata powierzchnia po polerowaniu.

Skomplikowany wpływ temperatury procesu polerowania elektrolitycznego na chropowatość powierzchni można zrozumieć na podstawie opisu modelu przedstawionego na rys. 4.19. Zwarta struktura warstwy b, wraz ze wzrostem temperatury procesu, powinna ulegać rozluźnieniu na skutek konkurencji pomiędzy oddziaływaniami molekularnymi, np. wiązania wodoru, i ruchami cieplnymi. W ten sposób szybkość dyfuzji oraz migracji jonów i akceptorów będzie rosła, szczególnie na obszarach mniej zwartych, prowadząc tym samym do wzrostu chropowatości.

W przypadku wzrostu temperatury, wzrost zawartości składnika zwiększającego lepkość roztworu do elektropolerowania (kwas mlekowy,

gliceryna, glicerol) lub wzrost gęstości prądu mogą spowodować wzmocnienie zwartości struktury zaadsorbowanych cząsteczek, powodując w efekcie zmniejszenie chropowatości powierzchni. W przypadku niskiej temperatury roztworu duże agregaty mogą być tak zwarte (przy wzroście składnika zwiększającego lepkość lub wzroście gęstości prądu), że większość cząstek zacznie dyfundować lub migrować przy granicach agregatów, powodując przerwanie stosunkowo słabych punktów w zwartych polimerowych agregatach, ze względu na wysoką gęstość prądu. Co więcej, zjawisko to może być spowodowane ciepłem Joule'a elektrolitu, wzmocnione silniejszym spadkiem potencjału w warstwie b. Spadek potencjału w warstwie b jest stosunkowo wysoki, kiedy temperatura procesu jest niska z powodu natury zwartej warstwy b wynikającej z silnych oddziaływań pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami. Gdy zawartość środka zwiększającego lepkość i gęstość prądu rosną przy niskiej temperaturze, zwiększy się spadek potencjału, co do pewnego stopnia wzmocni efekt ciepła Joule'a. To zmniejszy oddziaływania molekularne pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami na granicach/słabych punktów agregatów, powodujące zniszczenie zwartej warstewki i prowadzące do większych chropowatości.

Jak widać, w procesie elektropolerowania, na granicy faz metal/roztwór występują bardzo złożone oddziaływania molekularne pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami, solami i jonami metalu. Ich schematyczne ujęcie pokazano na rys. 4.19.

5. MAGNETOELEKTROPOLEROWANIE (MECP)*

Magnetochemia jest dziedziną wiedzy, która wykorzystuje pole magnetyczne do modyfikacji procesów elektrochemicznych. Badania procesu polerowania elektrolitycznego w sztucznie wytworzonym polu magnetycznym (do 1000 mT) nie przynosiły sukcesów. Dopiero niedawno jeden z doktorantów Autora, Rokicki [108, 109], opatentował nowy proces – magnetoelektropolerowanie (MECP) [109].

W warunkach zastosowania zewnętrznego pola magnetycznego proces elektropolerowania staje się jeszcze bardziej złożony. Wzmianki o tego typu modyfikacji procesu polerowania elektrolitycznego pojawiały się od paru dziesięcioleci, jednak dotychczas nie uczyniono z nich użytku. Jedno z ciekawszych doniesień naukowych stanowi publikacja [98] z 2006 roku. Wykazano w niej zmianę właściwości wody pod wpływem przyłożonego pola magnetycznego („magnetyzowana” woda).

W innej pracy [130] metodą holograficzną badano wpływ pola magnetycznego (60 mT) na granicę faz Fe/H₂SO₄. Szeroko zakrojone badania podstaw kinetyki elektrochemicznego zachowania się żelaza w procesach roztwarzania anodowego, pasywacji i zachowania transpasywnego w słabych roztworach alkalicznych [89, 90] oraz korozji żelaza w roztworach kwasu siarkowego [88, 89] w obecności pola magnetycznego są przykładami istotności, coraz częściej podejmowanej obecnie, tematyki badawczej. Pole magnetyczne zastosowane w procesie polerowania elektrolitycznego może oddziaływać w dwojaki sposób: może ono wzmacniać lub osłabiać intensywność roztwarzania polerowanego metalu. Dalszym ciekawym spostrzeżeniem jest to, że szybkość roztwarzania metalu w procesie polerowania nie zależy od właściwości magnetycznych samego metalu lub składu roztworu elektrolitu, jest natomiast funkcją indukcji magnetycznej wytworzonego pola.

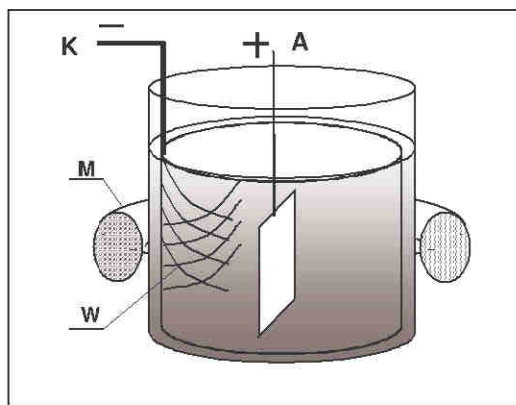
=====

*Przypis: w rozdziałach 5.1, 5.2 i 5.3 wykorzystano wyniki badań uzyskane przez Ryszarda Rokickiego [108, 109] oraz wyniki które zostały opublikowane [77] lub przygotowane do publikacji [144, 145] we współautorstwie

5.1. Wpływ pola magnetycznego [77]*

Wiadomo, że pole magnetyczne ma wpływ na proces elektrolizy [17, 77-79, 108, 109, 139-148]. Chociaż przeprowadzono badania wpływu indukcji magnetycznej na proces powlekania galwanicznego [17], niewiele jest publikacji na temat elektropolerowania w polu magnetycznym [108], pomijając niektóre patenty [77, 109] stosowane dla przypadków szczególnych. Ogólne warunki magnetoelektropolerowania (MECP) stosowane w naszych doświadczeniach obejmują (rys. 5.1):

- elektrolit własny: mieszanina kwasów siarkowego (około 30%) i ortofosforowego (około 70%)
- temperatura roztworu, 65-70 °C
- stałe napięcie, 10 V
- kąpiel bez mieszania
- pole magnetyczne, do 500 mT.



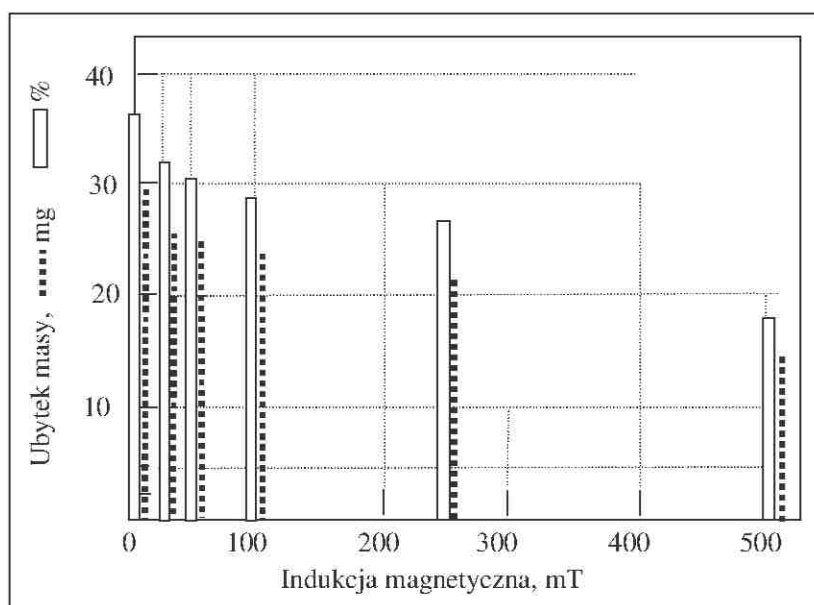
Rys. 5.1. Schemat układu do magnetoelektropolerowania: A – anoda, K – katoda, M – magnes lub elektromagnes, W – drut stalowy uformowany w postaci walca

Fig. 5.1. Magneto-electropolishing system schematic: A – anode, K – cathode, M – magnet or electromagnet, W – steel wire mesh of cylindrical shape

Przeprowadzone badania z użyciem pola magnetycznego [108, 109] dotyczyły transpasywnego obszaru krzywej anodowej. Jak wykazał Autor we wcześniejszych badaniach z użyciem wirującej elektrody dyskowej [21, 24], obszar ten jest jedynym właściwym zakresem parametrów prądowo-napięcio-

wych (w układzie dwuelektrodowym), w którym odbywa się polerowanie elektrolityczne stali, w tym w szczególności stali kwasoodpornych. W warunkach ustalonych parametrów procesu roztwarzanie metalu zachodzi poprzez dyfuzję przez warstwę lepłą lub też miejscowe utlenianie w miejscach sprzyjających takiemu procesowi.

W procesie magnetoelektropolerowania (MECP) [77-80, 108, 109] zewnętrznie przyłożone pole magnetyczne (rys. 5.1) oddziałuje w ten sposób, że może wzmacniać lub łagodzić/zmniejszać szybkość roztwarzania. Zmiana szybkości roztwarzania nie zależy od właściwości magnetycznych roztwarzanego/polerowanego materiału ani składu roztworu elektrolitu, zależy natomiast od indukcji użytego pola magnetycznego (rys. 5.2). Wpływ indukcji magnetycznej na ubytek masy próbki w procesie polerowania elektrolitycznego przedstawiono na rys. 5.2.



Rys. 5.2. Zmiana ubytku masy próbki w funkcji wielkości indukcji magnetycznej wytworzonej w procesie elektropolerowania stali kwasoodpornej 316L [77, 108]

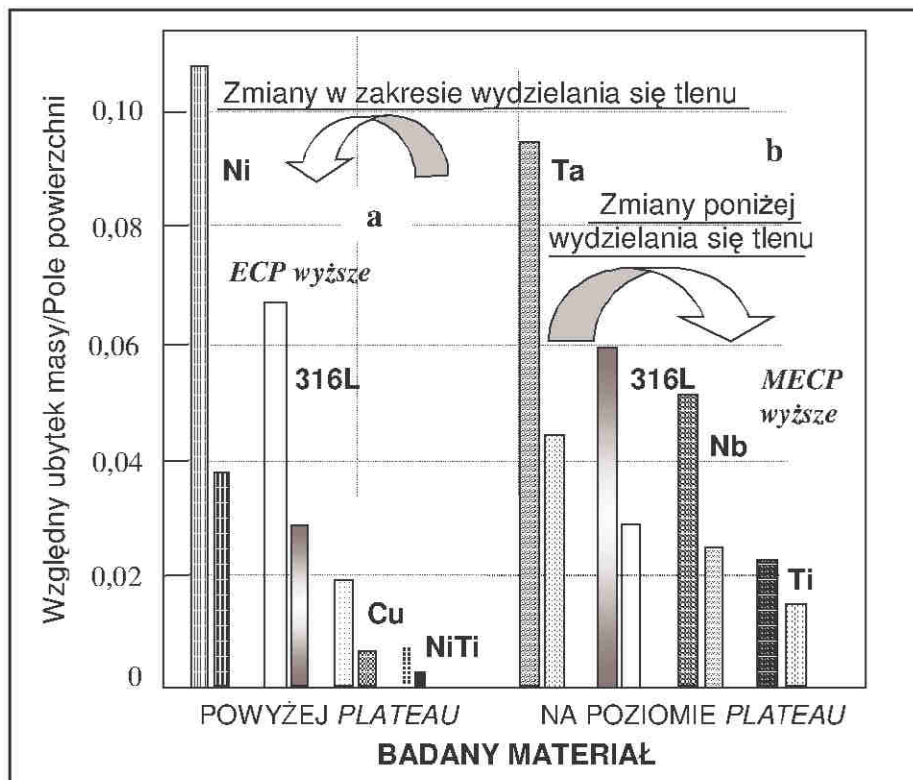
Fig. 5.2. Change in sample mass loss (expressed in mg and percentage) vs magnetic induction applied during electropolishing of 316L stainless steel [77, 108]

W warunkach ustalonego potencjału proces magnetoelektropolerowania odbywa się zgodnie z zasadami dyfuzji. Przyłożone pole magnetyczne wytwarza siłę Lorentza, która oddziałuje na roztwór i obrabiany przedmiot.

Efektom oddziaływania pola magnetycznego jest wirowanie roztworu elektrolitu dookoła osi równoległej do kierunku pola magnetycznego. Wytworzony ruch wirowy roztworu przyczynia się do zmniejszenia grubości warstwy dyfuzyjnej, zwanej tutaj warstwą lepka. Takie zmniejszenie grubości warstwy lepkiej powinno przyczynić się do zwiększenia szybkości roztwarzania i wzrostu szybkości transportu masy. Powinno się to również ujawniać wzrostem gęstości prądu. Należy jednak zauważyć, że efekt ten występuje wtedy, kiedy proces polerowania elektrolitycznego odbywa się w warunkach prądowych, przy których nie występuje jeszcze wydzielanie tlenu. W przypadku ustalonego potencjału elektropolerowania w warunkach wydzielania się tlenu (powyżej prądowego *plateau*) proces jest zupełnie różny od opisanego powyżej. Na rys. 5.3 pokazano wpływ pola magnetycznego w procesie elektropolerowania różnych metali i stopu 316L [77]:

- (a) w obszarze wydzielania tlenu
- (b) poniżej obszaru wydzielania tlenu (na poziomie *plateau* krzywej polaryzacji anodowej).

Doświadczenia wykonane na różnych metalach wykazują, że w obszarze wydzielania tlenu pole magnetyczne wpływa na zmniejszenie ubytku masy próbki, podczas gdy na poziomie *plateau* krzywej polaryzacji anodowej polerowanie elektrolityczne w obecności pola magnetycznego zwiększa ubytek masy próbki. Poczynione w tym doświadczeniu obserwacje wskazują na sposoby postępowania w zależności od oczekiwanych efektów obróbki w określonym przypadku.



Rys. 5.3. Wpływ pola magnetycznego na ubytek metalu w procesie elektropolerowania różnych metali i stopu 316L: (a) w obszarze wydzielania tlenu, (b) poniżej obszaru wydzielania tlenu (na poziomie *plateau* krzywej polaryzacji anodowej) [77, 108]

Fig. 5.3. Effects of magnetic field used in electropolishing on the mass loss of different metals and alloy 316L: (a) within the oxygen evolution regime, (b) below the oxygen evolution regime (on the anodic curve *plateau*) [77, 108]

W ten sposób można udowodnić, że wpływ siły Lorentza przeczy dyfuzyjnej teorii procesu polerowania elektrolitycznego. Znaczne zmniejszenie grubości lub wyeliminowanie warstwy lepkiej przez siłę Lorentza (pole magnetyczne) zmniejsza szybkość roztwarzania, a to z kolei zmniejsza gęstość prądu, dając dobre efekty jakości powierzchni, co potwierdzają badania doświadczalne (pomiar) wykonane po procesie elektropolerowania [108]. Należy podkreślić, że proces magnetoelektropolerowania przeprowadzony w warunkach wydzielania tlenu (proces typowy dla polerowania stali) przeczy

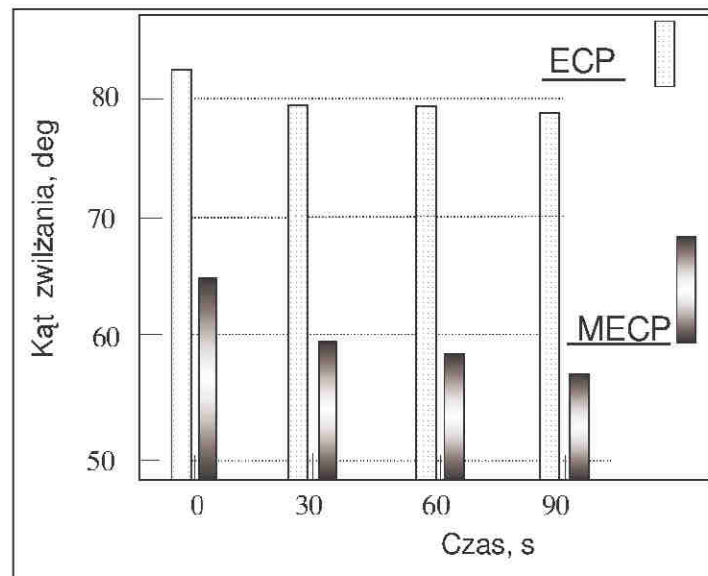
wszystkim trzem znanym teoriom elektropolerowania. Potwierdza to doświadczenia Autora przeprowadzone z wirującą elektrodą dyskową a wykonane kilkadziesiąt lat temu.

Na podstawie powyższych rozważań można zauważyć, że były to doświadczenia bardzo istotne dla rozwoju procesu polerowania elektrolitycznego [24] i wnoszące poważny wkład w poznanie procesu. W dalszej części zaprezentowana zostanie próba wyjaśnienia roli pola magnetycznego w procesie polerowania elektrolitycznego.

5.2. Magnetoelektropolerowanie a zwilżalność*

Bardzo istotną cechą powierzchni metalu po polerowaniu elektrolitycznym jest jej zwilżalność. Szczególnego znaczenia nabiera możliwość wpływania na zwilżalność (zmniejszenie właściwości hydrofobowych powierzchni) we wszelkiego typu biomateriałach (stale kwasoodporne, związki międzymetaliczne). W prowadzonych dotychczas doświadczeniach [108] zbadano tę właściwość w obu przypadkach: powierzchni po polerowaniu elektrolitycznym oraz po magnetoelektropolerowaniu. Wykazano [108], że następuje znaczna poprawa zwilżalności powierzchni w przypadku nowego procesu magnetoelektropolerowania – dotyczy stali kwasoodpornych i Nitinolu™. Bardzo interesujące są inne spostrzeżenia dokonane na elementach po obróbce polerowaniem w polu magnetycznym, np. znaczna poprawa odporności zmęczeniowej materiału. Takie cechy materiału mogą okazać się bardzo interesujące, zwłaszcza wobec przypadków nietolerancji stosowania implantów tantalowych [92, 117, 121] przez żywe organizmy. Poza tym powierzchnie po magnetoelektropolerowaniu są bardziej hemokompatybilne i bardziej odporne na oddziaływanie bakterii.

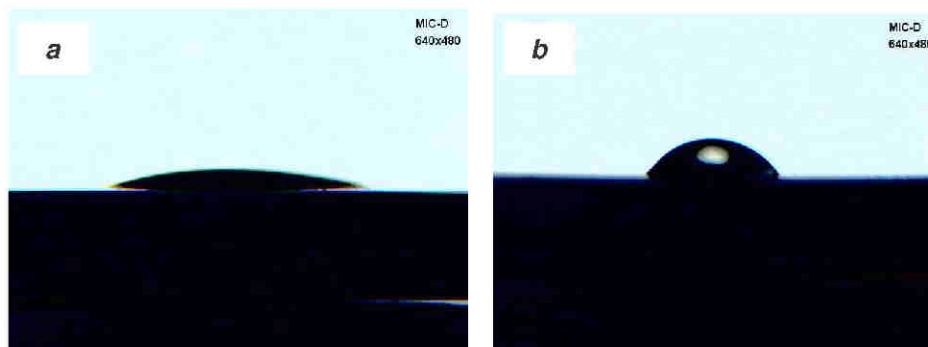
Badania procesu magnetoelektropolerowania wykazują, że powierzchnia próbki charakteryzuje się zwiększoną zwilżalnością. Na rys. 5.4 pokazano porównanie wyników badań kąta zwilżania próbek wykonanych ze stali 316L. Obserwuje się znaczne zmniejszenie statycznego kąta styku na próbkach polerowanych w obecności pola magnetycznego, w porównaniu z wynikami pomiarów kąta styku uzyskanymi po polerowaniu elektrolitycznym, bez stosowania pola magnetycznego [77, 108, 144].



Rys. 5.4. Zależność kąta zwilżania od czasu dla stali kwasoodpornej 316L po: ECP – elektropolerowaniu, MECP – magnetoelektropolerowaniu [77, 108]

Fig. 5.4. Changes in contact angle vs time on 316L stainless steel samples after: ECP – electropolishing, MECP – magneto-electropolishing [77, 108]

Podobne badania zwilżalności powierzchni wykonano [144] na wypolerowanej elektrolitycznie płycie Nitinolu™ (rys. 5.5).

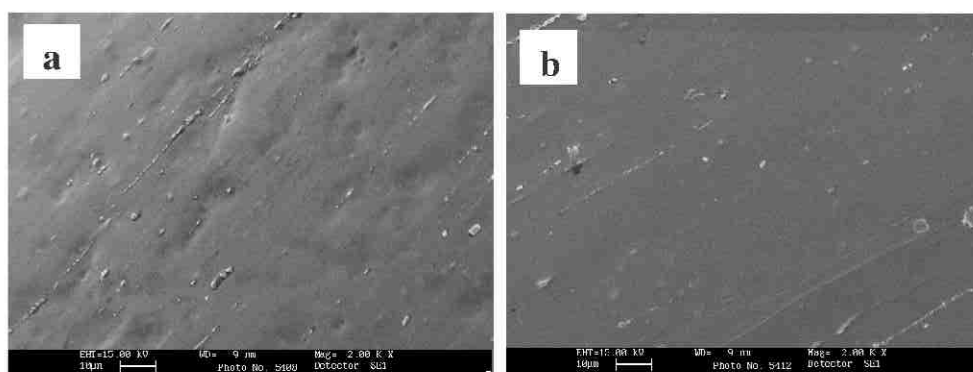


Rys. 5.5. Widok zwilżania powierzchni Nitinolu™ po: a – magnetoelektropolerowaniu, b – standardowym polerowaniu elektrolitycznym [144]

Fig. 5.5. Pictures of water droplet deposited on Nitinol™ surfaces after: a – magneto-electropolishing, b – standard electropolishing [144]

Rys. 5.5a przedstawia powierzchnię próbki z bardzo dobrą zwilżalnością powierzchni Nitinolu™ po magnetoelektropolerowaniu (kąąt zwilżania około $7,9^\circ$), natomiast rys. 5.5b – próbkę po standardowym polerowaniu elektrolitycznym ze znacznie gorszą zwilżalnością (kąąt zwilżania około $49,2^\circ$). Różnica w zwilżalności powierzchni biomateriałów, na korzyść powierzchni po magnetoelektropolerowaniu, wskazuje na zwiększoną energię powierzchniową tak przygotowanych powierzchni próbek, w stosunku do energii powierzchni elektropolerowanych standardowo. Jest to bardzo istotne z punktu widzenia wykorzystania tych materiałów na implanty, stenty i przyrządy chirurgiczne.

Na rys. 5.6 [144, 145] pokazano mikrofotografie Nitinolu™ z mikroskopii skaningowej: (a) po standardowym polerowaniu elektrolitycznym, oraz (b) po magnetoelektropolerowaniu.



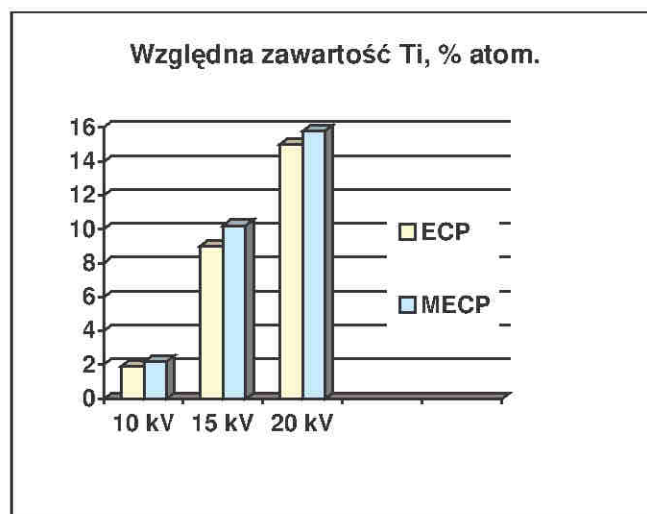
Rys. 5.6. Mikrofotografie SEM powierzchni Nitinolu™ po: (a) elektropolerowaniu standardowym (ECP), (b) magnetoelektropolerowaniu (MECP) [144, 145]

Fig. 5.6. Scanning electron microscope micrographs of Nitinol™: (a) ECP – electropolished, (b) MECP – magnetoelectropolished [144, 145]

Widoczna na zdjęciu (rys. 5.6a) falistość powierzchni spotykana była również w innych doświadczeniach Autora [20-24] po polerowaniu elektrolitycznym stali węglowych. Fotografia po magnetoelektropolerowaniu (rys. 5.6b) ujawnia znaczne polepszenie powierzchni Nitinolu™, co wydaje się być istotną cechą biomateriałów metalowych.

5.3. Zmiany w warstwie wierzchniej Nitinolu™ [144]*

Badania warstwy wierzchniej wykonano kilkoma technikami: AFM, EDAX oraz metodą elektronów Augera. EDAX nie jest metodą zalecaną do badania warstwy wierzchniej po polerowaniu elektrolitycznym ze względu na niewielki udział istotnej warstwy tlenków w całkowitej głębokości penetracji. Tym bardziej zadziwiający jest rezultat uzyskany na stali 316L po magneto-elektropolerowaniu, który wskazuje na wyższą zawartość pierwiastków stopowych, głównie chromu i tytanu. Na rys. 5.7 pokazano, że dla każdej energii rozpraszania, odpowiednio 10, 15, i 20 kV, zawartość procentowa tytanu jest wyższa w warstwie wierzchniej po magnetoelektropolerowaniu MECP w porównaniu z zawartością tytanu w warstwie po elektropolerowaniu ECP.

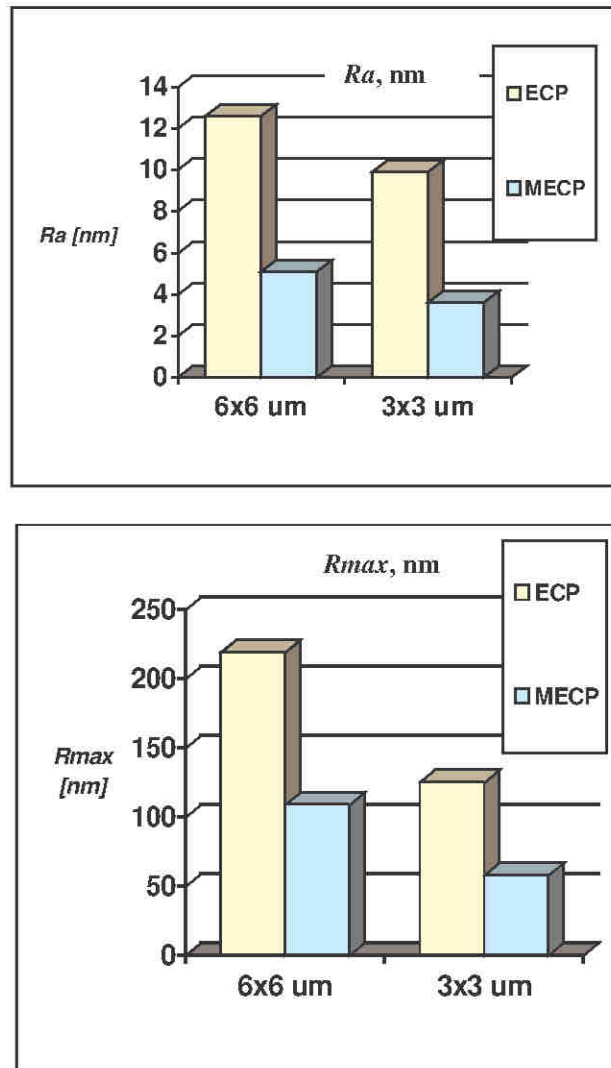


Rys. 5.7. Atomowa względna zawartość Ti w warstewce tlenku na powierzchni Nitinolu™ zbadana metodą EDAX dla trzech energii rozpraszania. Większe wartości – po MECP [144]

Fig. 5.7. Relative atomic Ti concentration measured on Nitinolu™ surface by EDAX for three dispersive energies. Higher values – after MECP [144]

Metodą mikroskopii sił atomowych AFM zbadano chropowatość powierzchni Nitinolu™ po elektrolitycznym polerowaniu standardowym oraz po magnetoelektropolerowaniu (rys. 5.8) [144, 145]. Dla obu zbadanych wielkości pól skanowania, 3x3 μm oraz 6x6 μm, parametry *Ra* i *Rmax* są znacznie mniejsze po polerowaniu w polu magnetycznym (MECP) w porów-

naniu z parametrami chropowatości uzyskanymi po elektropolerowaniu standardowym ECP.

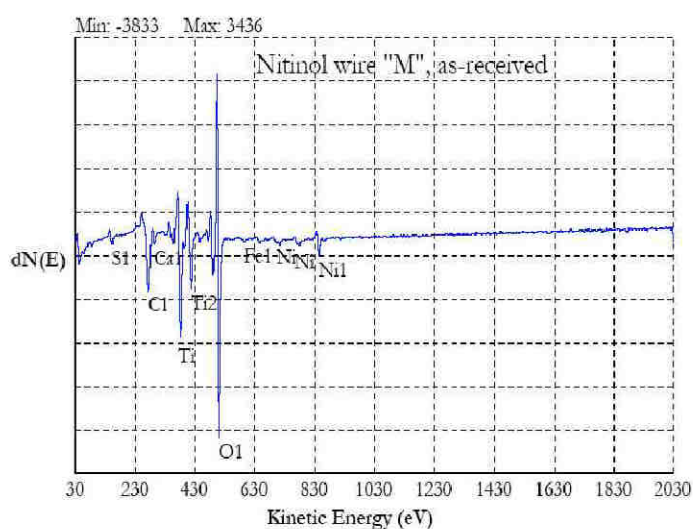


Rys. 5.8. Chropowatość (Ra , $Rmax$) powierzchni Nitinolu™ po elektropolerowaniu (ECP) i magneto elektropolerowaniu (MECP) zmierzona na mikroskopie sił atomowych AFM [145]. Mniejsze (Ra , $Rmax$) – po MECP

Fig. 5.8. Roughness (Ra , $Rmax$) of ECP and MECP Nitino]™ surface measured by Atomic Force Microscopy [145]. Lower (Ra , $Rmax$) – after MECP

Wyniki badania chropowatości z użyciem mikroskopii sił atomowych AFM można by zakwestionować ze względu na woluntaryzm w doborze miejsca obserwacji. Dlatego dla potwierdzenia zalet magnetoelektropolerowania – w dalszej części pracy – po MECP podano także zasadnicze wyniki badań chropowatości powierzchni z użyciem profilometru.

Do badań warstwy wierzchniej Nitinolu™ (oraz stali 316L) po magnetoelektropolerowaniu zastosowano spektroskopię elektronów Augera (rys. 5.9 i rys. 5.10) [144]. Na rys. 5.9 pokazano widmo chemiczne warstwy tlenków na Nitinolu™ po magnetoelektropolerowaniu, natomiast w tablicy 5.1 podano zawartość procentową pierwiastków w powstałej po MECP warstwie tlenków.



Rys. 5.9. Widmo chemiczne warstwy tlenku na Nitinolu™ po magnetoelektropolerowaniu [144]

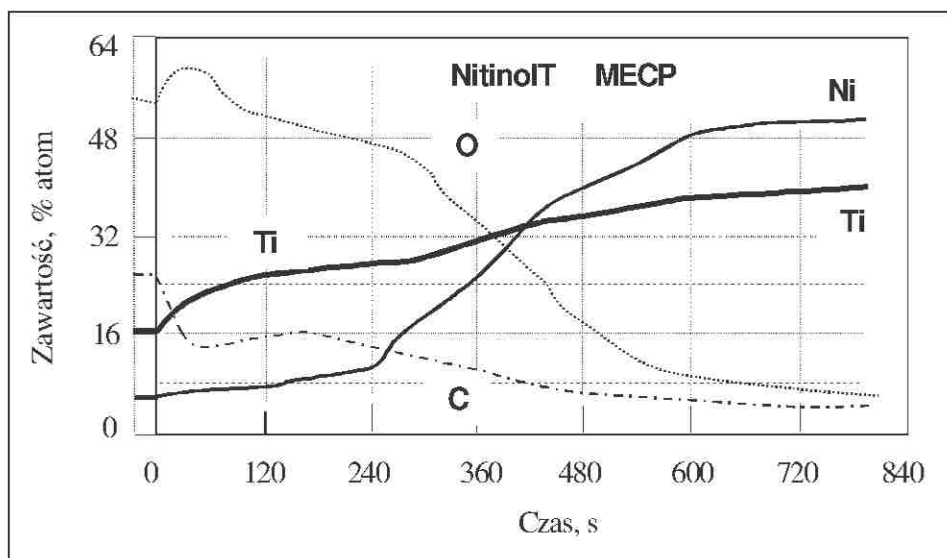
Fig. 5.9. Chemical spectrum of magnetoelectropolished Nitinol™ oxide film [144]

Tablica 5.1. Zawartość procentowa pierwiastków w warstewce tlenków na Nitinolu™ po MECP [144]

Table 5.1. Auger atomic concentration of MEP Nitinol™ oxide [144]

Pierwiastek	C	Ca	Fe	Ni	O	S	Ti
Zawartość % po MECP	24,8	2,1	1,3	4,5	51,6	1,1	14,5

Przebieg zmian zawartości poszczególnych pierwiastków w warstwie tlenków, jak i jej grubość (60 Å czyli 6 nm), przedstawiono na rys. 5.10 [144] (Nitinol™ po magnetoelektropolerowaniu).



Rys. 5.10. Zmiana grubości warstwy tlenków (60 Å lub 6 nm) w funkcji czasu oddziaływania elektronów Augera na powierzchni Nitinolu™ po magnetoelektropolerowaniu MECP [144]

Fig. 5.10. Thickness of oxide (60 Å or 6 nm) in terms of sputtering time for MECP Nitinol™ [144]

5.4. Magnetoelektropolerowanie a chropowatość powierzchni

5.4.1. Wstępne badania chropowatości stali 316L

Badania doświadczalne powierzchni próbek ze stali 316L polerowanych elektrolitycznie wykonano zarówno przy pomocy mikroskopu sił atomowych AFM, jak i przy użyciu skomputeryzowanego systemu HOMMEL TESTER T800 produkcji Hommelwerke. Wyniki badań doświadczalnych nierówności z użyciem mikroskopu sił atomowych AFM na Nitinolu™ były następujące: 2,59 nm po standardowym polerowaniu elektrolitycznym oraz 2,34 nm po magnetoelektropolerowaniu [108].

Badania porównawcze chropowatości powierzchni próbek stali 316L po polerowaniu elektrolitycznym metodą standardową ECP i po magnetoelektropolerowaniu MECP wykonano w układzie 2D i 3D. Próbki do badań chropowatości i badań elektrochemicznych wycinano metodą wyłaczania z jednego arkusza blachy stalowej 316L. Następnie próbki polerowano elektrolitycznie. Pierwszy zestaw metodą standardową (ECP), drugi zestaw z użyciem pola magnetycznego (MECP). Po elektropolerowaniu wszystkie próbki były myte przez 20 minut w wodzie destylowanej w łaźni ultradźwiękowej, następnie płukane przez 5 minut w metanolu i na końcu myte przez 5 minut w acetonie w łaźni ultradźwiękowej.

Na rys. 5.11 przedstawiono zestaw próbek użytych do badań, przy czym trzy z nich były elektropolerowane standardowo (rząd dolny), a trzy pozostałe polerowane w obecności pola magnetycznego.



Rys. 5.11. Zestaw próbek ze stali kwasoodpornej 316L ϕ 18 mm, użyty do badań wstępnych po: ECP – elektropolerowaniu (rząd dolny), oraz po MECP – magneto-elektropolerowaniu (rząd górny)

Fig. 5.11. Set of AISI 316L stainless steel samples, dia 18 mm, used for initial studies after: ECP – electropolishing (lower row), and MECP – magneto-electropolishing (upper row)

W tabelicy 5.2 zestawiono wyniki badań chropowatości powierzchni dla trzech próbek, a na rysunkach 5.12 i 5.13 pokazano przykładowe profilogramy – odpowiednio w układzie 2D (rys. 5.12) i 3D (rys. 5.13).

Tabela 5.2. Wyniki badań chropowatości powierzchni 2D [77]

Table 5.2. Surface roughness results in 2D [77]

Parametr chropowatości w μm Metoda polerowania	R_a	R_z	R_{zISO}	R_t
	$R_{a:av}$	$R_{z:av}$	$R_{zISO:av}$	$R_{t:av}$
Elektropolerowanie standardowe ECP	0,12	0,71	0,76	0,94
	0,114	0,570	0,586	0,755
	0,077	0,387	0,413	0,490
	0,104	0,556	0,587	0,729
Magneto- elektropolerowanie MECP	0,11	0,57	0,58	0,77
	0,082	0,451	0,457	0,559
	0,050	0,293	0,303	0,382
	0,081	0,438	0,447	0,571

Na rysunkach 5.12 i 5.13 załączono pełny wydruk z profilografu, ponieważ jest to istotne w analizie chropowatości po elektrolitycznej obróbce powierzchniowej z zastosowaniem obu metod, standardowej i z użyciem pola magnetycznego.

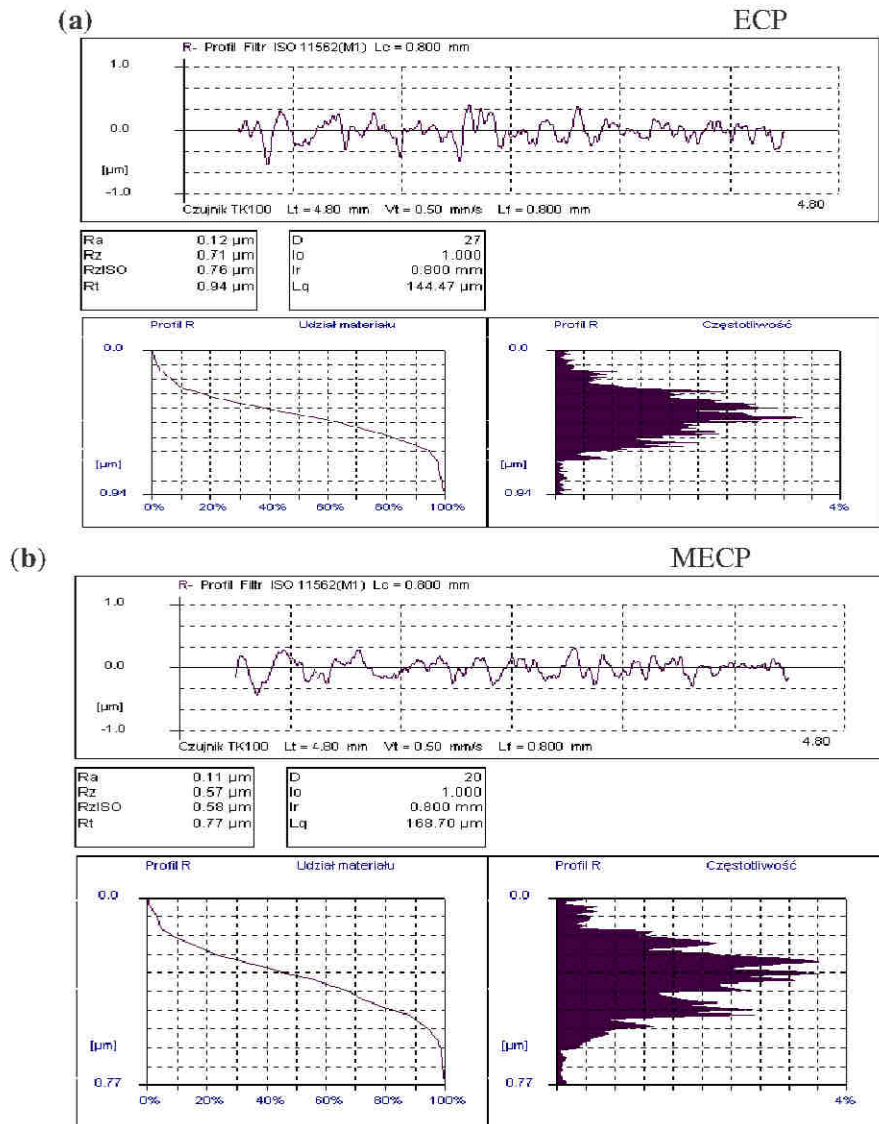
W tabelicy 5.2 zestawiono wyniki badań chropowatości powierzchni dla trzech próbek, a na rysunkach 5.12 i 5.13 pokazano przykładowe profilogramy – odpowiednio w układzie 2D (rys. 5.12) i 3D (rys. 5.13).

Tabela 5.2. Wyniki badań chropowatości powierzchni 2D [77]

Table 5.2. Surface roughness results in 2D [77]

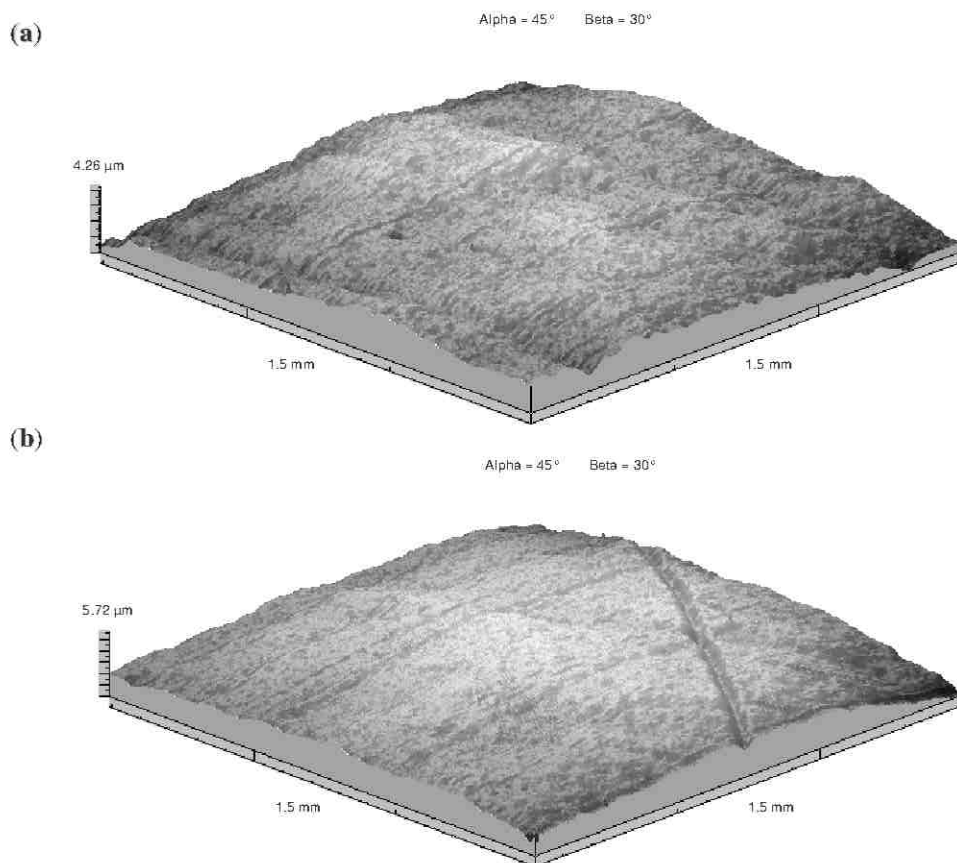
<i>Parametr chropowatości w μm</i>	R_a	R_z	R_{zISO}	R_t
Metoda polerowania	$R_{a:av}$	$R_{z:av}$	$R_{zISO:av}$	$R_{t:av}$
Elektropolerowanie standardowe ECP	0,12	0,71	0,76	0,94
	0,114	0,570	0,586	0,755
	0,077	0,387	0,413	0,490
	0,104	0,556	0,587	0,729
Magneto-elektropolerowanie MECP	0,11	0,57	0,58	0,77
	0,082	0,451	0,457	0,559
	0,050	0,293	0,303	0,382
	0,081	0,438	0,447	0,571

Na rysunkach 5.12 i 5.13 załączono pełny wydruk z profilografu, ponieważ jest to istotne w analizie chropowatości po elektrolitycznej obróbce powierzchniowej z zastosowaniem obu metod, standardowej i z użyciem pola magnetycznego.



Rys. 5.12. Wyniki badań chropowatości 2D powierzchni próbek stali kwasoodpornej 316L po: (a) ECP – elektropolerowaniu, (b) MECP – magnetoelektropolerowaniu [77]

Fig. 5.12. 2D roughness results obtained on 316L stainless steel samples after: (a) ECP – electropolishing, (b) MECP – magneto-electropolishing [77]



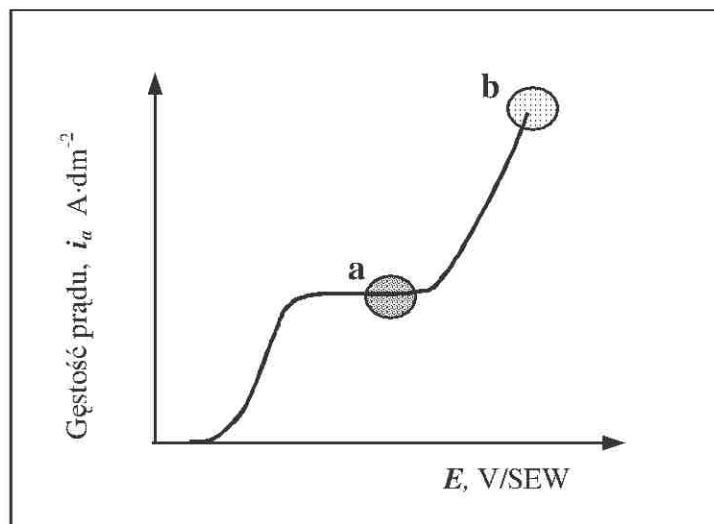
Rys. 5.13. Obrazy 3D próbek ze stali 316L po: (a) elektropolerowaniu ECP, (b) magneto elektropolerowaniu MECP [77]

Fig.5.13. 3D surface pictures of AISI 316L stainless steel after: (a) standard electro polishing ECP, (b) magnetoelectropolishing MECP [77]

Wartości średnie parametrów chropowatości (np. R_{av}) obliczone z trzech pomiarów i podane w tabelicy 5.2 mają służyć jedynie porównaniu wyników doświadczeń po ECP i MECP. Wyniki pomiarów doświadczalnych chropowatości ukazują polepszenie/zmniejszenie wszystkich zbadanych parametrów powierzchni stali 316L magneto elektropolerowanej w porównaniu z parametrami chropowatości powierzchni po standardowym polerowaniu elektrolitycznym.

5.4.2. Badanie chropowatości dla zróżnicowanych warunków polerowania

Badania procesu elektropolerowania stali 316L bez stosowania pola magnetycznego (ECP) oraz z użyciem pola magnetycznego (MECP) przeprowadzono dla dwu warunków prądowych (rys. 5.14):



Rys. 5.14. Krzywa polaryzacji anodowej stali 316L i zakresy polerowania: (a) na poziomie *plateau*, (b) w obszarze intensywnego wydzielania tlenu

Fig.5.14. Anodic polarization curve for AISI 316L stainless steel and the modes of electropolishing: (a) on the *plateau* level, (b) in the range of oxygen evolution

- (a) na poziomie *plateau* krzywej polaryzacji anodowej, bez wydzielania się tlenu
- (b) powyżej *plateau* krzywej polaryzacji anodowej, z wydzielaniem się tlenu.

W tym celu przygotowano nowe zestawy próbek (rys. 5.15) o wymiarach analogicznych jak w badaniach rozpoznawczych.



Rys. 5.15. Zestaw próbek ze stali kwasoodpornej 316L, ϕ 18 mm (po polerowaniu), użyty do badań zasadniczych po: ECP – elektropolerowaniu (rząd dolny) oraz po MECP – magnetoelektropolerowaniu (rząd górny)

Fig. 5.15. Set of AISI 316L vm stainless steel samples, dia 18 mm, (after treatment) used for general studies after: ECP – electropolishing (lower row), and MECP – magnetoelectropolishing (upper row)

Badania chropowatości każdej z polerowanych elektrolitycznie próbek stali 316L wykonano w dwu płaszczyznach prostopadłych $x-x$ i $y-y$ na poziomie *plateau* krzywej polaryzacji anodowej (tablica 5.3) oraz powyżej – w zakresie intensywnego wydzielania tlenu (tablica 5.4). Wyniki doświadczeń badania chropowatości w postaci tabelarycznej (tablice 5.3 i 5.4) i graficznej (rysunki 5.16 i 5.17) przedstawiono poniżej. Wartości średnie poszczególnych parametrów chropowatości w tablicach zaznaczono pogrubioną czcionką.

Tablica 5.3. Zestawienie wyników badań chropowatości powierzchni próbek 316L po polerowaniu elektrolitycznym na poziomie plateau (a) w dwu prostopadłych płaszczyznach: *x-x* i *y-y*

Table 5.3. Comparison of surface roughness results on AISI 316L samples after electrolytic polishing on the plateau level (a) in two perpendicular directions: *x-x* and *y-y*

x-x

Parametr chropowatości w μm Metoda polerowania	R_a	R_z	R_{zISO}	R_t
	$R_{a:av}$	$R_{z:av}$	$R_{zISO:av}$	$R_{t:av}$
Elektropolerowanie standardowe	0,043	0,212	0,216	0,286
ECP	0,083	0,403	0,414	0,547
	0,063	0,308	0,315	0,417
Magneto- elektropolerowanie	0,122	0,713	0,763	0,999
MECP	0,115	0,595	0,622	0,960
	0,118	0,654	0,692	0,979

y-y

Parametr chropowatości w μm Metoda polerowania	R_a	R_z	R_{zISO}	R_t
	$R_{a:av}$	$R_{z:av}$	$R_{zISO:av}$	$R_{t:av}$
Elektropolerowanie standardowe	0,074	0,368	0,373	0,475
ECP	0,058	0,285	0,277	0,443
	0,066	0,326	0,325	0,459
Magneto- elektropolerowanie	0,040	0,193	0,202	0,313
MECP	0,073	0,342	0,347	0,476
	0,056	0,267	0,274	0,394

Tablica 5.4. Zestawienie wyników badań chropowatości powierzchni próbek 316L po polerowaniu elektrolitycznym w zakresie intensywnego wydzielania tlenu (b) w dwu prostopadłych płaszczyznach: *x-x* i *y-y*

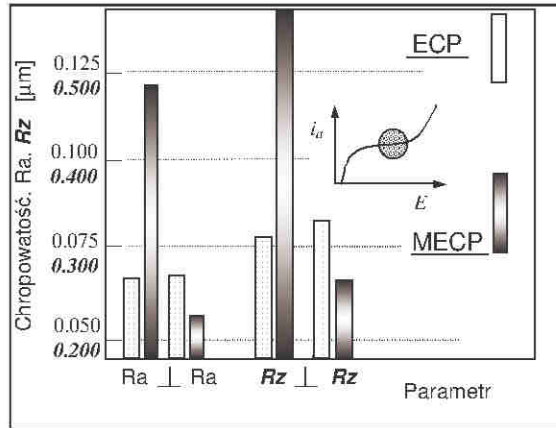
Table 5.4. Comparison of surface roughness results on AISI 316L samples after electrolytic polishing in the range of intensive oxygen evolution (b): in two perpendicular directions: *x-x* and *y-y*

x-x

<i>Parametr chropowatości w μm</i>	R_a	R_z	R_{zISO}	R_t
Metoda elektropolerowania	$R_{a:av}$	$R_{z:av}$	$R_{zISO:av}$	$R_{t:av}$
Elektropolerowanie standardowe ECP	0,114	0,570	0,586	0,755
	0,114	0,512	0,604	0,826
	0,077	0,387	0,413	0,490
	0,102	0,490	0,534	0,690
Magneto-elektropolerowanie MECP	0,082	0,451	0,457	0,559
	0,094	0,465	0,484	0,705
	0,050	0,293	0,303	0,382
	0,075	0,403	0,415	0,549

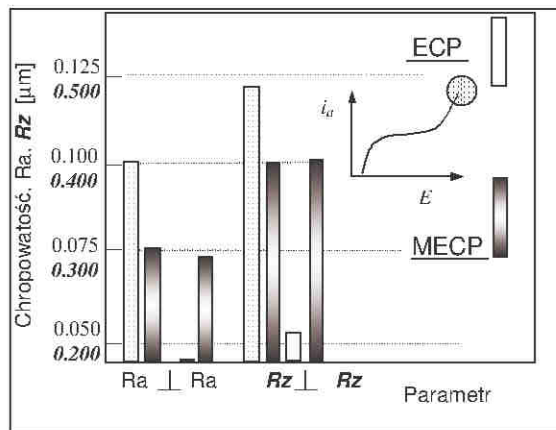
y-y

<i>Parametr chropowatości w μm</i>	R_a	R_z	R_{zISO}	R_t
Metoda elektropolerowania	$R_{a:av}$	$R_{z:av}$	$R_{zISO:av}$	$R_{t:av}$
Elektropolerowanie standardowe ECP	0,039	0,235	0,237	0,275
	0,035	0,208	0,222	0,312
	0,036	0,185	0,200	0,243
	0,037	0,209	0,220	0,277
Magneto-elektropolerowanie MECP	0,050	0,358	0,323	0,547
	0,093	0,464	0,448	0,592
	0,079	0,392	0,419	0,506
	0,074	0,405	0,397	0,548



Rys. 5.16. Wyniki badań parametrów chropowatości Ra i Rz powierzchni próbek ze stali kwasoodpornej 316L w dwu płaszczyznach prostopadłych po: ECP – elektropolerowaniu, oraz po MECP – magnetoelektropolerowaniu (polerowanie na poziomie *plateau*)

Fig. 5.16. Results of surface roughness parameters Ra and Rz on AISI 316L stainless steel samples, after: ECP – electropolishing, and MECP – magneto-electropolishing (the *plateau* level mode)



Rys. 5.17. Wyniki badań parametrów chropowatości Ra i Rz powierzchni próbek ze stali kwasoodpornej 316L w dwu płaszczyznach prostopadłych po: ECP – elektropolerowaniu, oraz MECP – magnetoelektropolerowaniu (polerowanie w zakresie wydzielania się tlenu)

Fig. 5.17. Results of surface roughness parameters Ra and Rz on AISI 316L stainless steel samples, after: ECP – electropolishing, and MECP – magneto-electropolishing (the oxygen evolution mode)

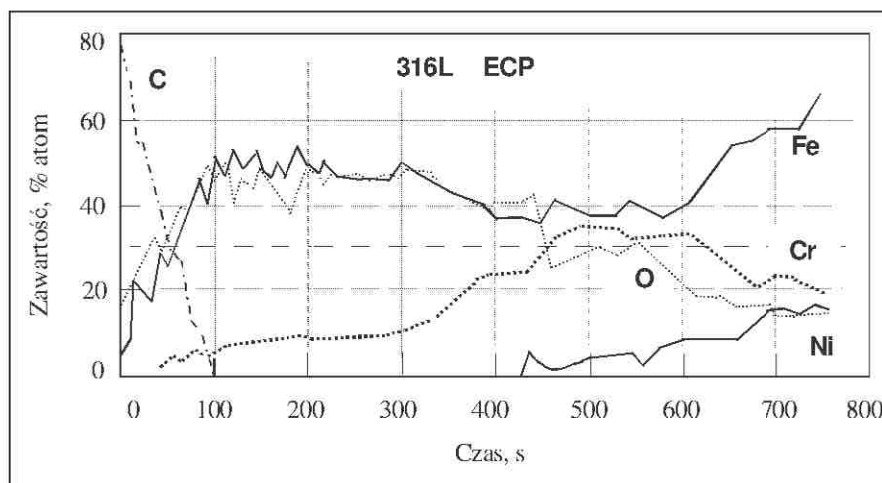
Na podstawie wyników badań chropowatości powierzchni stali 316L polerowanej elektrolitycznie z parametrami prądowymi w zakresie *plateau* (tablica 5.3 i rys. 5.16) można stwierdzić pogorszenie w przypadku stosowania pola magnetycznego oraz duże zróżnicowanie wielkości parametrów otrzymanych w dwu płaszczyznach prostopadłych. Potwierdzono wyniki uzyskane wcześniej [19-24] potwierdzające, że nie jest to zakres parametrów zalecany przy polerowaniu stali.

Bardzo interesujące wyniki badań chropowatości powierzchni uzyskano na próbkach polerowanych elektrolitycznie z użyciem pola magnetycznego w zakresie parametrów wydzielania się tlenu (tablica 5.4 i rys. 5.17). Wyniki badań chropowatości powierzchni stali 316L po polerowaniu elektrolitycznym wskazują na równomierną redukcję parametrów chropowatości powierzchni w obu prostopadłych płaszczyznach.

Podobne zalety mikrowyrównywania odnotowano na powierzchni polerowanego elektrolitycznie, w obecności pola magnetycznego, Nitinolu™.

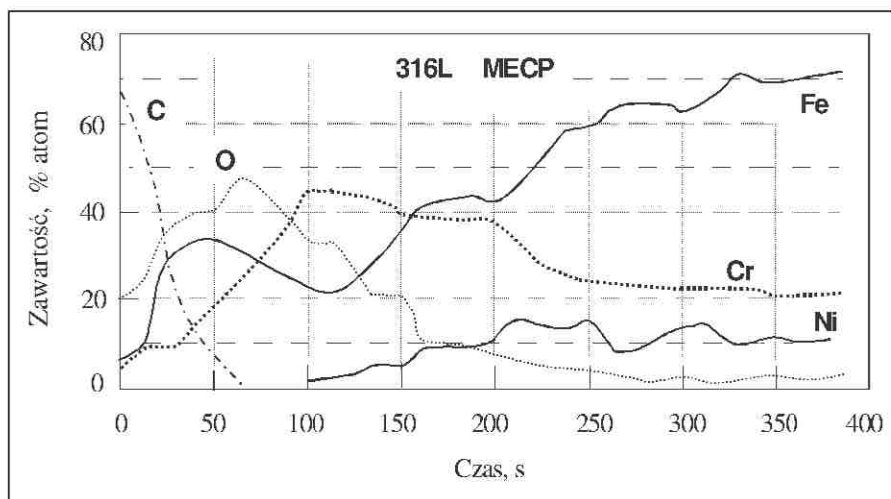
5.4.3. Warstwa wierzchnia stali 316L po ECP i MECP

Wyniki badań warstwy wierzchniej stali 316L metodą spektroskopii Augera pokazano na rysunkach 5.18 i 5.19 [80], odpowiednio po polerowaniu standardowym (ECP) oraz po magnetoelektropolerowaniu MECP.



Rys. 5.18. Wyniki badań stali 316L metodą spektroskopii Augera: ECP – po polerowaniu standardowym [80]

Fig. 5.18. Results of AISI 316L analysis using Auger Electron Spectroscopy: ECP – after standard electropolishing [80]



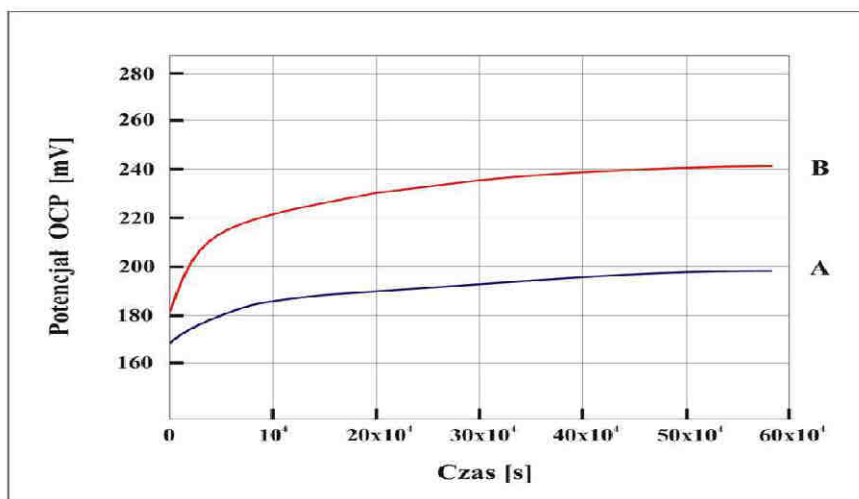
Rys. 5.19. Wyniki badań stali 316L metodą spektroskopii Augera: MECP – po magneto-elektropolowaniu [80]

Fig. 5.19. Results of AISI 316L analysis using Auger Electron Spectroscopy: MECP – aftermagneto-electropolishing [80]

Porównując oba rysunki, 5.18 i 5.19, można odnotować przede wszystkim zasadniczo różne zawartości dwu podstawowych pierwiastków stali 316L, tzn. żelaza i chromu [80]. Po polerowaniu elektrolitycznym standardowym (ECP) w warstwie wierzchniej dominuje żelazo, natomiast zawartość chromu wzrasta w miarę penetrowania w głąb warstewki tlenków stali 316L, osiągając na pewnej głębokości zawartość powyżej 35%. Na podstawie badań także innych autorów [117] wiadomo, iż stosunek zawartości pierwiastków Cr:Fe w stali 316L po ECP wynosi 1:1,71.

Po magneto-elektropolowaniu (MECP) stali 316L procentowa zawartość chromu w warstwie wierzchniej gwałtownie rośnie (rys. 5.19), przekraczając na pewnej głębokości 43%, natomiast zawartość procentowa żelaza maleje nawet znacznie poniżej zawartości chromu. Można zatem określić stosunek zawartości procentowej Cr:Fe po MECP tej stali na 1:0,71 [141]. Oznacza to, iż w wyniku polerowania elektrolitycznego stali 316L w określonym polu magnetycznym wytworzony na powierzchni próbki tlenek Cr_2O_3 dominuje w warstewce wierzchniej. Tego typu zmiana zawartości podstawowych pierwiastków stali 316L w warstwie wierzchniej po magneto-elektropolowaniu powinna oznaczać również znaczącą zmianę w odporności korozyjnej tego biomateriału.

Wyniki badania potencjału obwodu otwartego OCP stali kwasoodpornej 316L w roztworze Ringera w temperaturze pokojowej (rys. 5.21) [143] wskazują, że występuje znaczna różnica potencjałów, wynosząca około 200 mV, pomiędzy powierzchnią próbki elektropolerowanej standardowo ECP (A) a potencjałem po magnetoelektropolerowaniu MECP (B). Po czasie około 5×10^4 s OCP po standardowym polerowaniu elektrolitycznym ECP wynosił 197 mV, podczas gdy OCP po magnetoelektropolerowaniu sięgał 400 mV. Może to wskazywać na znaczną poprawę odporności korozyjnej stali kwasoodpornej w tym środowisku.

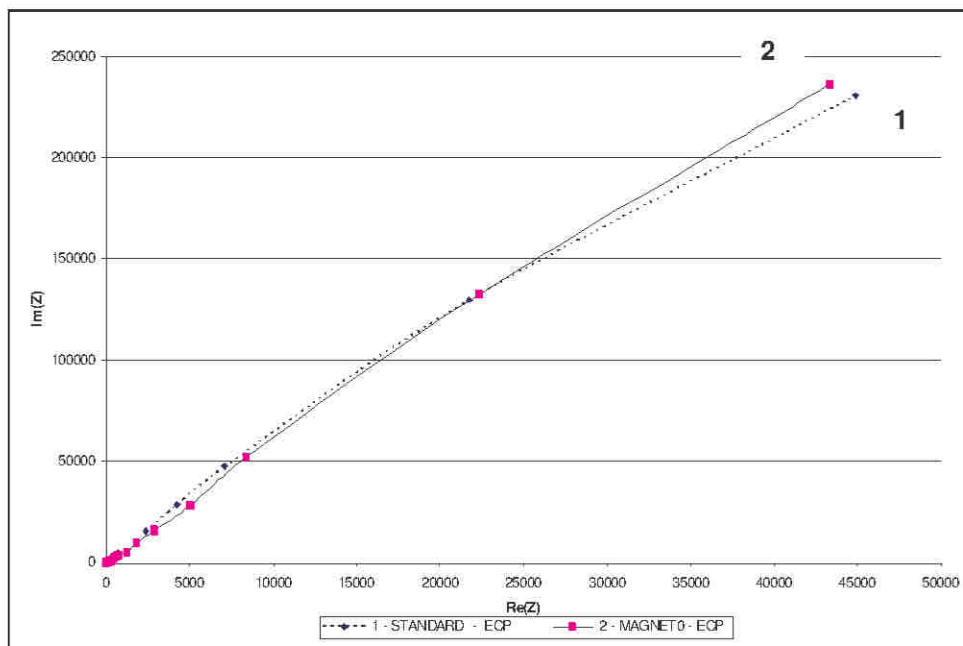


Rys. 5.21. Wyniki badania potencjału obwodu otwartego stali 316L w roztworze Ringera w funkcji czasu po: A – elektropolerowaniu standardowym ECP, B – po magnetoelektropolerowaniu MECP [143]

Fig. 5.21. Open circuit potential of 316L SS obtained in Ringer's solution vs time plot after: A – standard electropolishing ECP, B - magnetoelectropolishing MECP [143]

Warstewka tlenków na powierzchni ma charakter półprzewodnikowy przy przenoszeniu elektronu w czasie trombogenezы. Zmniejszenie działania tego efektu wiąże się z wytworzeniem na powierzchni warstewki tlenków o ujemnym ładunku. Korozyjne zachowanie się takiej warstewki w warunkach fizjologicznych jest bardziej obojętne. Wstępne wyniki badań elektrochemicznych EIS korozyjnego zachowania się stali 316L w roztworze Ringera po polerowaniu elektrolitycznym z udziałem pola magnetycznego podano na rys. 5.22. Jak wiadomo, im większy promień półokręgu na wykresie Nyquista w badaniach impedancji elektrochemicznej (przypadek 2 na rys. 5.22), tym

szybkość procesu korozyjnego jest mniejsza. Na podstawie przeprowadzonych

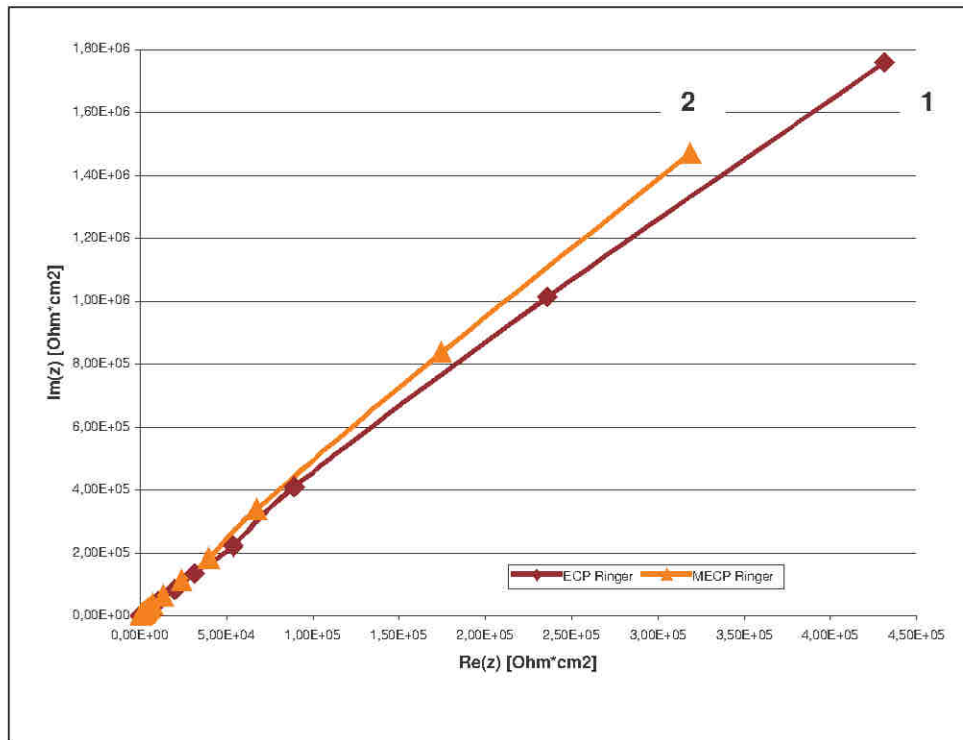


Rys. 5.22. Porównanie wyników badań wstępnych impedancji elektrochemicznej EIS powierzchni próbek ze stali 316L po: 1-ECP – polerowaniu elektrolitycznym, 2-MECP – magnetoelektropolerowaniu. Na osiach $Im(Z)$ i $Re(Z)$ podano w omach; temperatura pokojowa; elektrolit – płyn Ringera [77]

Fig. 5.22. Comparison of preliminary EIS corrosion results obtained on 316L stainless steel samples after: 1-ECP – standard electropolishing, 2-MECP – magnetoelectropolishing. $Im(Z)$ and $Re(Z)$ in ohm; room temperature; electrolyte used: Ringer's solution [77]

badń wstępnych (rys. 5.22), przeprowadzonych w temperaturze pokojowej (około 25 °C), zauważono polepszenie odporności korozyjnej stali 316L (po magnetoelektropolerowaniu) w płynie Ringera. Dalsze badania impedancyjne krzywych EIS w płynie Ringera wskazywały na znaczną poprawę odporności korozyjnej stali 316L (rys. 5.23). Wyniki badań stali 316L w płynie Ringera, przedstawione na rys. 5.23, odniesiono do jednostkowej powierzchni próbki.

Na obu rysunkach: 5.22 oraz 5.23, krzywa 1 odpowiada wynikom uzyskanym po standardowym polerowaniu elektrolitycznym, natomiast krzywa

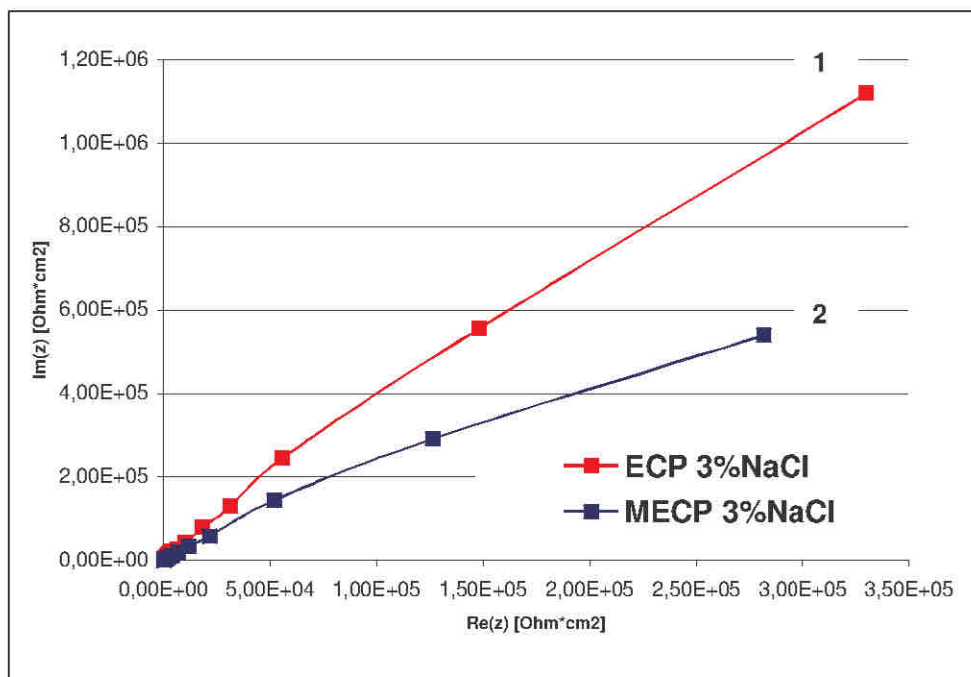


Rys. 5.23. Charakterystyki EIS – wyniki badań korozji stali 316L w roztworze Ringera po: 1-ECP – polerowaniu elektrolitycznym, 2-MECP – magnetoelektropolerowaniu. Temperatura pokojowa [141]

Fig. 5.23. EIS characteristics: corrosion results of 316L biomaterial in Ringer's solution after: 1-ECP – standard electropolishing, 2-MECP – magneto-electropolishing. Room temperature [141]

2 – po magnetoelektropolerowaniu. Wyniki badań EIS wskazują na jakościową zmianę i poprawę odporności korozyjnej powierzchni po MECP.

Badania zachowania się stali kwasoodpornej 316L przeprowadzono także w bardziej agresywnym środowisku, jakim jest 3% wodny roztwór NaCl. W badaniach impedancyjnych EIS otrzymywano początkowo dość rozbieżne wyniki, co przedstawiono przykładowo na rys. 5.24 dla przypadku – wydawałoby się – pogorszenia odporności korozyjnej stali 316L w 3% wodnym roztworze NaCl, po magnetoelektropolerowaniu w odniesieniu do powierzchni po standardowym polerowaniu elektrolitycznym. Takie niejednoznaczne lub gorsze wyniki wpływu pola magnetycznego na odporność korozyjną po

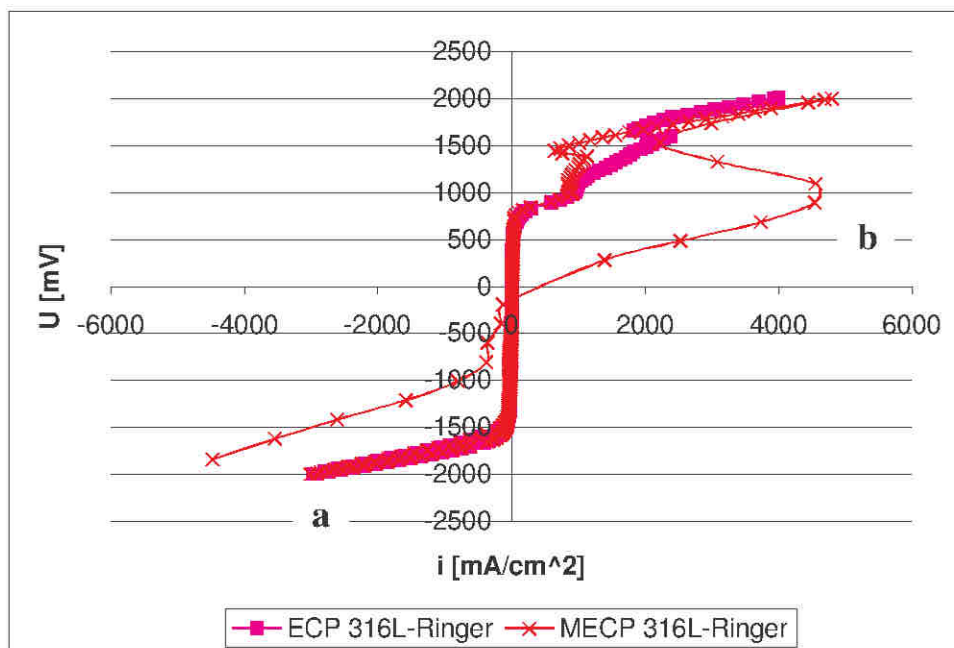


Rys. 5.24. Porównanie wyników badań impedancji elektrochemicznej EIS powierzchni próbek ze stali 316L po: 1-ECP – polerowaniu elektrolitycznym, 2-MECP – magnetoelektropolerowaniu. Elektrolit – 3% wodny roztwór NaCl

Fig. 5.24. Comparison of EIS corrosion results obtained on 316L stainless steel samples after: 1-ECP – standard electropolishing, 2-MECP – magnetoelectropolishing. Electrolyte – 3% aqueous soln NaCl

procesie polerowania elektrolitycznego wskazują na potrzebę szczególnej uwagi w doborze aparatury i metody badawczej. Dalsze badania odporności korozyjnej stali kwasoodpornej 316L, przeprowadzone przy użyciu kilku innych metod, a przedstawione w dalszej części książki, wskazują, że odporność korozyjna stali austenitycznych znacznie wzrasta po magnetoelektropolerowaniu w każdym z badanych środowisk korozyjnych.

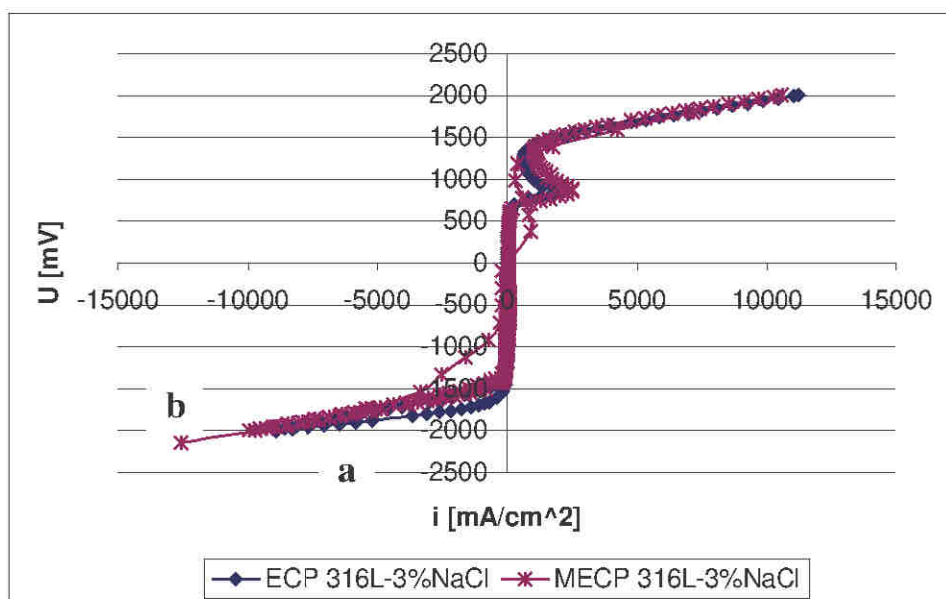
Badania impedancji elektrochemicznej EIS stali 316L uzupełniono badaniami krzywych polaryzacyjnych. Zbadano charakterystyki polaryzacyjne korozyjnego zachowania się stali 316L w roztworze Ringera (rys. 5.25) oraz w 3% wodnym roztworze NaCl (rys. 5.26). Na obu rysunkach: 5.25 i 5.26 [142] widoczne są znaczące różnice w przebiegu krzywych polaryzacji stali 316L po



Rys 5.25. Charakterystyki polaryzacyjne korozji stali 316L w roztworze Ringera po polerowaniu elektrolitycznym (w warunkach wydzielania tlenu): a – standardowym, b – w polu magnetycznym. Temperatura pokojowa [142]

Fig. 5.25. Polarisation corrosion characteristics of 316L in Ringer's body fluid after electropolishing (under the oxygen evolution mode) after: a – standard electropolishing, b – magnetoelectropolishing. Room temperature [142]

polerowaniu elektrolitycznym standardowym ECP (a) oraz po magnetoelektropolerowaniu MECP (b). Tak znaczne różnice w przebiegu krzywych polaryzacyjnych a i b na rysunkach 5.25 i 5.26 świadczą o różnym korozyjnym zachowaniu się stali 316L w obu ośrodkach. Nie pozwalają jednak na ilościowe określenie szybkości korozji.



Rys. 5.26. Charakterystyki polaryzacyjne badań korozji stali 316L w 3% wodnym roztworze NaCl po polerowaniu elektrolitycznym (w warunkach wydzielania tlenu): a – standardowym, b – w polu magnetycznym. Temperatura pokojowa [142]

Fig. 5.26. Polarisation curves: corrosion characteristics of 316L in 3% aqueous soln. NaCl after electropolishing (under the oxygen evolution mode) after: a – standard electropolishing, b – magneto-electropolishing. Room temperature [142]

5.6. Badanie odporności korozyjnej Nitinolu™

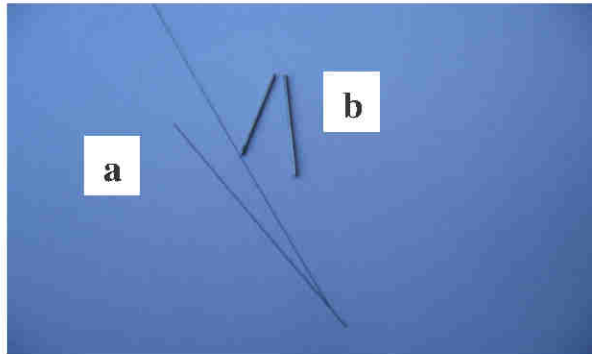
5.6.1. Badania impedancyjne EIS

Widok powierzchni płytki Nitinolu™ po polerowaniu elektrolitycznym bez stosowania pola magnetycznego (rys. 5.6a) i elektropolerowanej z użyciem pola magnetycznego przedstawiono nieco wcześniej, na rys. 5.6b.

Dalsze badania Nitinolu™ przeprowadzono na dwu rodzajach próbek w postaci drutów (rys. 5.27), których średnice przed polerowaniem wynosiły:

- (a) ϕ 0,14 mm
- (b) ϕ 0,87 mm

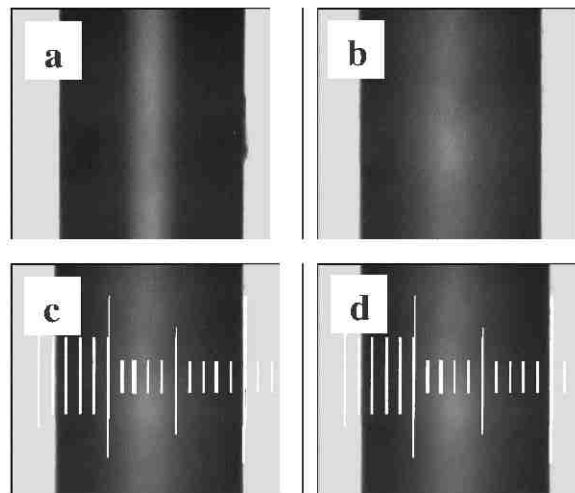
oraz na próbkach NiTi o średnicy ϕ 0,48 mm, zastosowanych do badań przegięcia.



Rys. 5.27. Widok próbek Nitinolu™ użytych do badań odporności korozyjnej: (a) o średnicy ϕ 0,14 mm, (b) o średnicy ϕ 0,87 mm

Fig. 5.27. View of Nitinol™ samples used for corrosion studies (as received) of diameters: (a) ϕ 0.14 mm, (b) ϕ 0.87 mm

Poniżej (rys. 5.28) pokazano obrazy drutu Nitinolowego™ ϕ 0,14 mm przed obróbką (a) i po polerowaniu elektrolitycznym w polu magnetycznym



Rys. 5.28. Porównanie próbek Nitinolu™ – obrazy z Neophotu: (a) po otrzymaniu – bez obróbki, (b) po magnetoelektropolerowaniu (MECP); (c, d) porównanie średnic próbek (ϕ 0,14 mm)

Fig. 5.28. Comparison of Nitinol™ samples' surface (Neophot images): (a) as received, (b) after magnetoelectropolishing (MECP), (c, d) comparison of change in sample diameters (ϕ 0.14 mm)

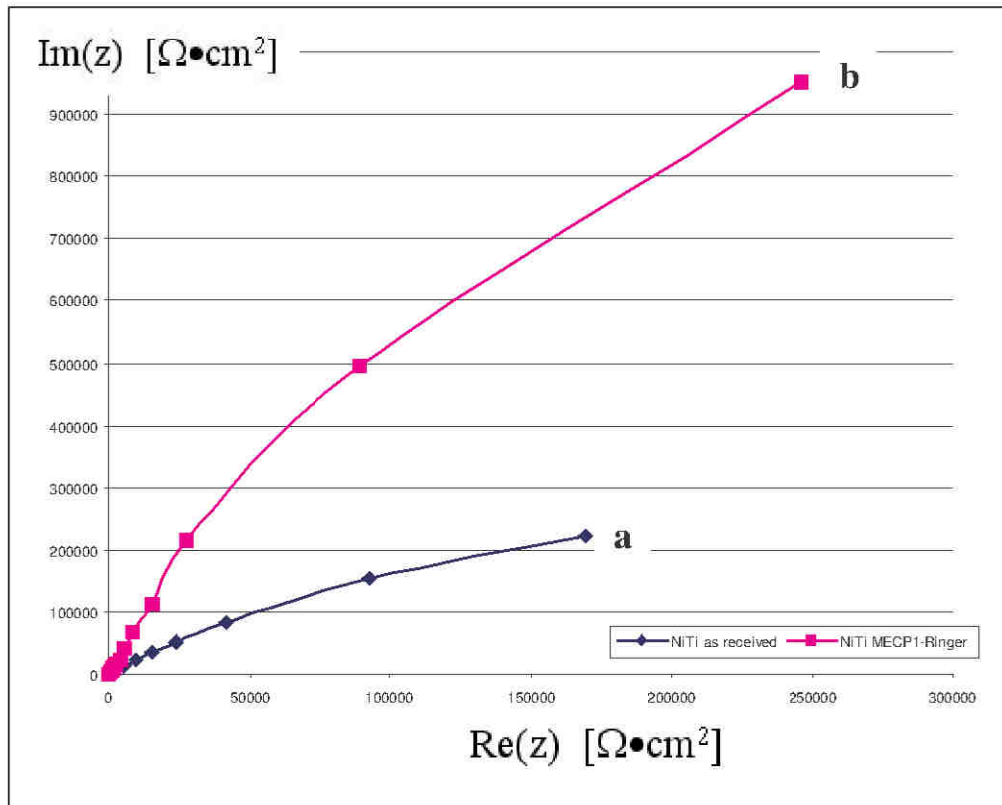
(b); obrazy pochodzą z Neophotu. Dwa kolejne obrazy – ze skalą (c, d) – przedstawiają zmianę średnicy próbki po obróbce powierzchniowej poprzez elektropolerowanie w polu magnetycznym.

Badania elektrochemiczne korozyjnego zachowania się Nitinolu™ w płynie Ringera w temperaturze 25 °C wykonano na stanowisku przedstawionym powyżej (rys. 5.20). Wyniki badań spektroskopii impedancyjnej EIS Nitinolu™ w postaci wykresów Nyquista podano poniżej (rysunki 5.29, 5.30, 5.31).

Na pierwszym z nich (rys. 5.29) zestawiono wyniki EIS wykonane na próbkach Nitinolu™ (ϕ 0,87 mm) po otrzymaniu – przed polerowaniem (krzywa a) oraz po magnetoelektropolerowaniu (krzywa b). Łatwo można odczytać znaczny wzrost odporności korozyjnej tak obrabianej próbki.

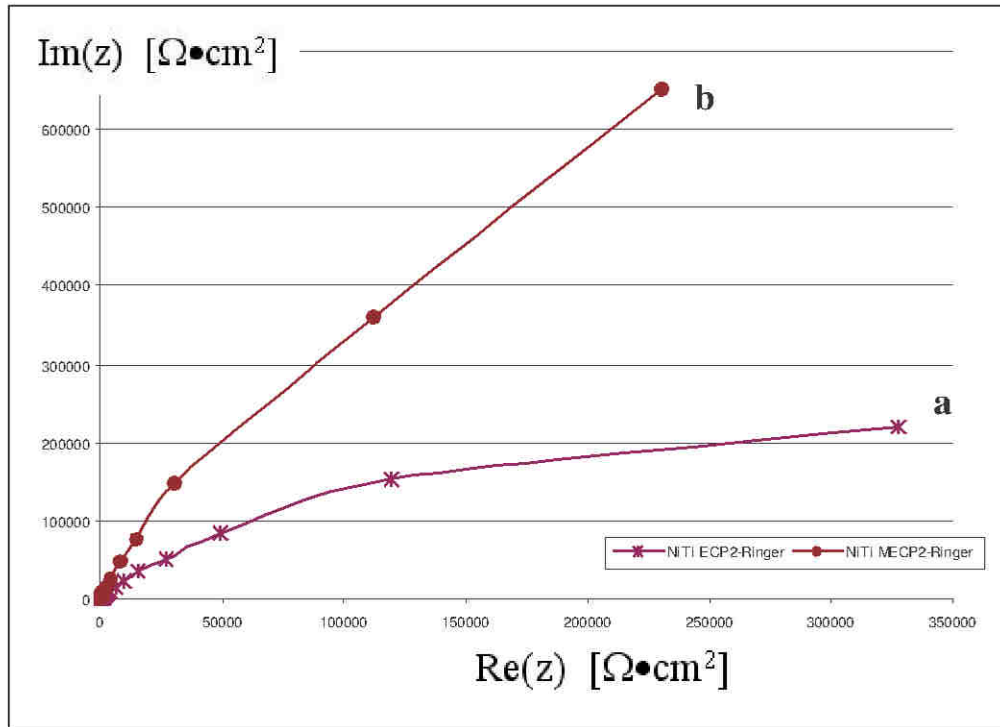
Na rys. 5.30 przedstawiono wyniki badań EIS innej pary próbek Nitinolu™ (ϕ 0,84 mm) w płynie Ringera po standardowym polerowaniu elektrolitycznym (krzywa a) z wynikami badań EIS po magnetoelektropolerowaniu (krzywa b). Wyniki badań odporności korozyjnej próbek Nitinolu™ wskazują na pozytywny wpływ pola magnetycznego. Wskazują na to otrzymane krzywe Nyquista.

Porównawcze wyniki badań EIS na próbkach Nitinolu™ o różnych średnicach (ϕ 0,84 mm i ϕ 0,14 mm) w płynie fizjologicznym Ringera pokazano na rys. 5.31. Pewnym zaskoczeniem były wyniki badania Nitinolu™ (ϕ 0,14 mm) po ECP i MECP (krzywe c, d na rys. 5.31), jednak mając sprzeczne wcześniejsze wyniki badania stali 316L (zob. rys. 5.24), stwierdzić należy potrzebę zweryfikowania wyników z użyciem innych metod badawczych, co przedstawiono w dalszej części książki.



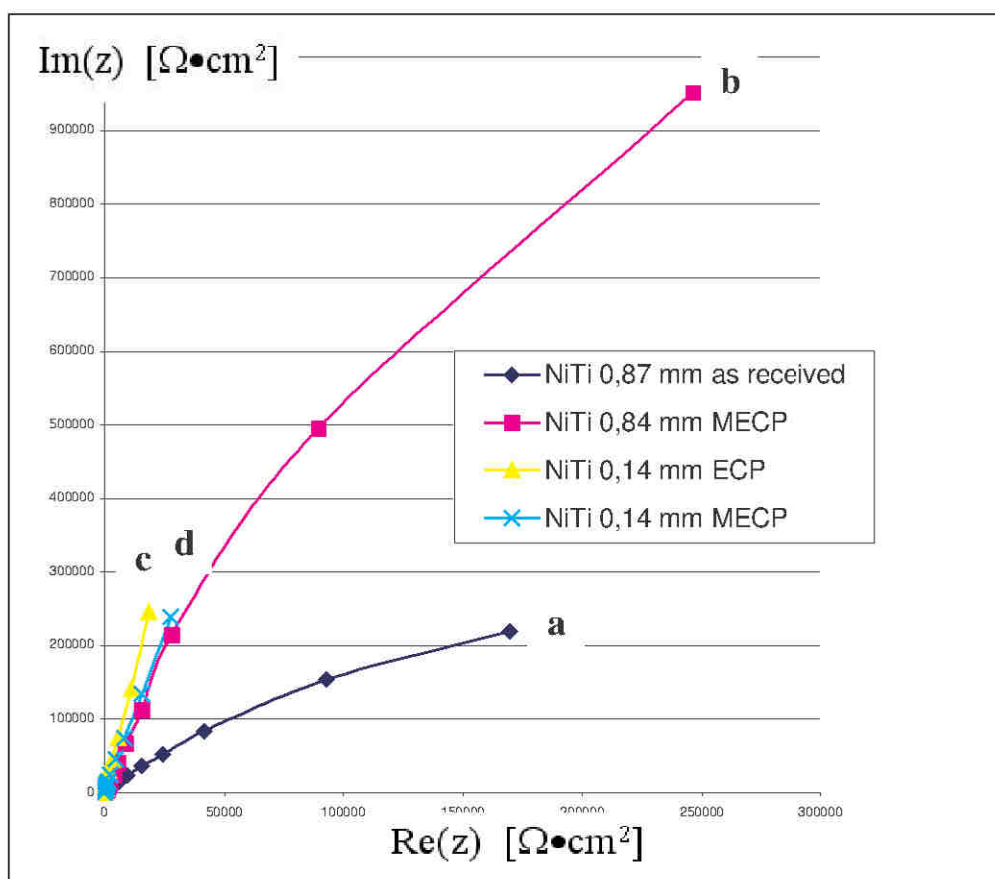
Rys. 5.29. Wyniki EIS badań Nitinolu™ w płynie Ringera na próbkach (ϕ 0,87 mm): (a) po otrzymaniu – przed polerowaniem, (b) po magnetoelektropolerowaniu MECP. Temperatura pokojowa

Fig. 5.29. EIS results obtained on Nitinol™ in Ringer's solution samples (ϕ 0,87 mm): (a) as received, and (b) after magnetoelectropolishing MECP. Room temperature



Rys. 5.30. Wyniki EIS badań Nitinolu™ w płynie Ringera na próbkach (ϕ 0,84 mm): (a) po standardowym polerowaniu elektrolitycznym ECP, (b) po magnetoelektropolerowaniu MECP. Temperatura pokojowa

Fig. 5.30. EIS results obtained on Nitinol™ in Ringer's solution samples (ϕ 0,84 mm): (a) after standard electropolishing ECP, and (b) after magneto-electropolishing MECP. Room temperature



Rys. 5.31. Porównanie wyników badań EIS dla próbek Nitinolu™ (a,b – ϕ 0,87 mm, c,d – ϕ 0,14 mm) w płynie Ringer'a: (a) po otrzymaniu – przed polerowaniem elektrolitycznym, (b) po magnetoelektropolerowaniu oraz (c) po elektropolerowaniu standardowym, (d) po magnetoelektropolerowaniu. Temperatura pokojowa

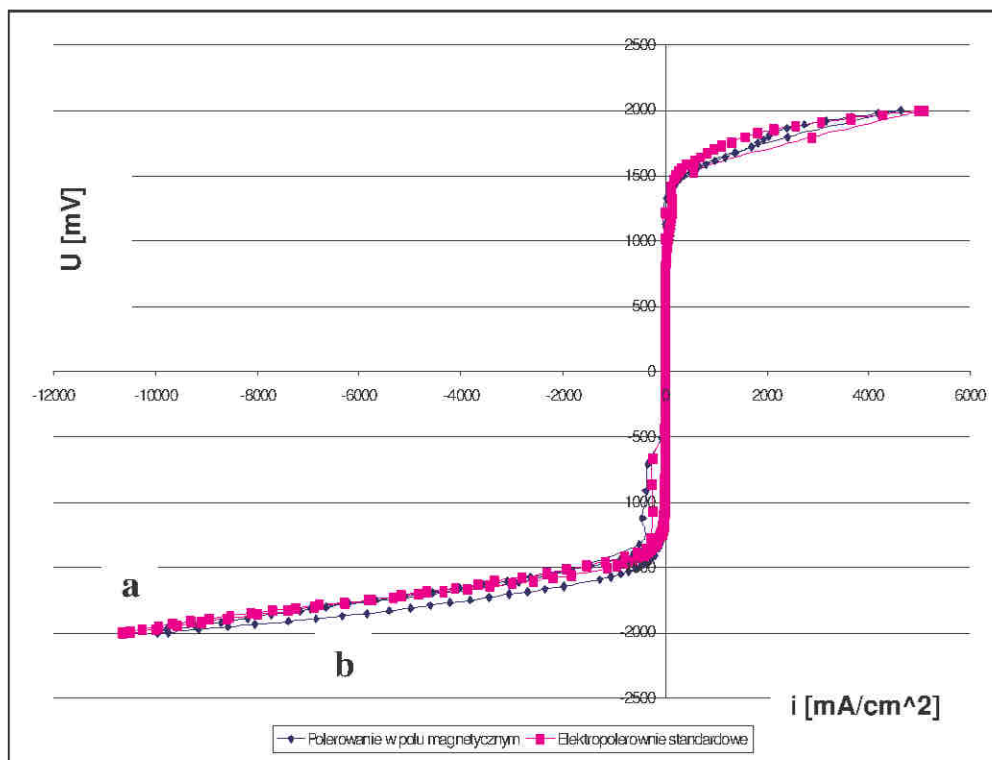
Fig. 5.31. Comparison of EIS results obtained on Nitinol™ samples (a,b – ϕ 0,87 mm, c,d – ϕ 0,14 mm) in Ringer's solution: (a) as received, (b) after magneto-electropolishing, (c) after standard electropolishing, (d) after magneto-electropolishing. Room temperature

5.6.2. Wstępne badanie krzywych polaryzacji

Odporność korozyjna biomateriałów metalowych, w tym Nitinolu™, ma olbrzymie znaczenie praktyczne, dlatego istnieje potrzeba stosowania różnych metod celem weryfikacji wyników badań doświadczalnych. Otrzymane

i przedstawione tutaj wyniki EIS powinny być skonfrontowane z wynikami badań krzywych polaryzacji.

Badanie krzywych polaryzacji procesu korozyjnego próbek Nitinolu™ o średnicy ϕ 0,84 mm w płynie Ringera przeprowadzono bezpośrednio po badaniach EIS (rys. 5.32).



Rys. 5.32. Wstępne porównawcze wyniki badań krzywych polaryzacyjnych dla próbek Nitinolu™ w płynie Ringera: (a) po polerowaniu elektrolitycznym standardowym ECP, (b) po magnetoelektropolerowaniu MECP (dla próbek ϕ 0,84 mm). Temperatura pokojowa

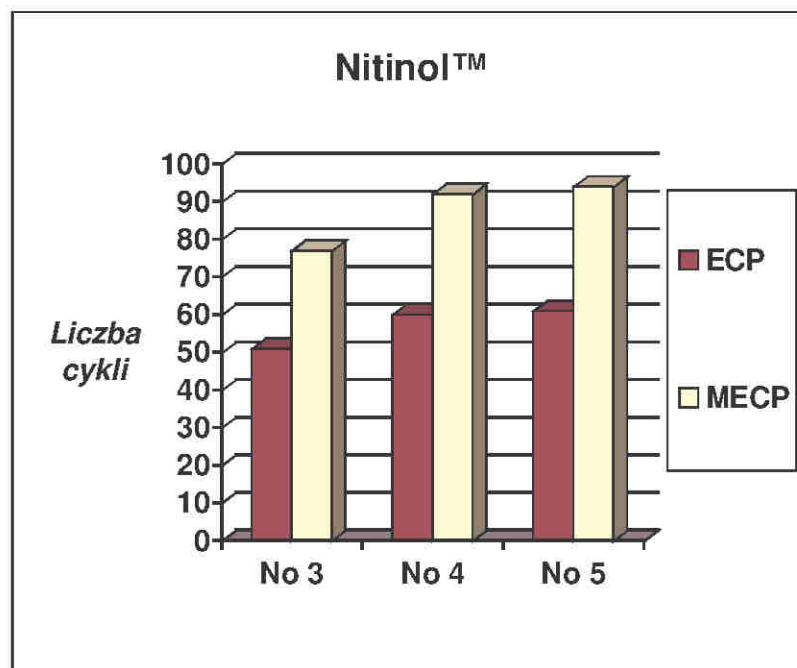
Fig. 5.32. Preliminary polarisation curves obtained on Nitinol™ samples in Ringer's solution: (a) after standard electropolishing ECP, (b) after magnetoelectropolishing MECP (samples of dia 0.84 mm). Room temperature

Na rys. 5.32 przedstawiono wyniki badań krzywych polaryzacji dla próbek NiTi po polerowaniu standardowym (a) i po magnetoelektropolerowaniu (b). Wstępne wyniki badań (rys. 5.31) nie pokazały zasadniczych różnic

w przebiegu krzywych na próbkach otrzymanych po obu procesach obróbki, ECP i MECP.

5.6.3. Badanie przegięć drutu NiTi

Badanie liczby przegięć drutu Nitinolowego™ przeprowadzono zgodnie z Polską Normą PN-75/M-80002 [138]. Badania przeprowadzono dla siedmiu par próbek przygotowanych z drutu o średnicy wyjściowej około 0,5 mm po jego polerowaniu elektrolitycznym: (a) standardowym ECP, (b) w polu magnetycznym MECP. Badania wykazały dużą rozbieżność wyników z liczbą przegięć: od 44 do 72 po ECP i od 69 do 94 po MECP, wobec czego odrzucono po dwa skrajne maksymalne i minimalne wyniki w każdej z prób. Wyniki badań przedstawiono na rys. 5.33, a numerami 3, 4, 5 oznaczono pozostałe, po odrzuceniu skrajnych.

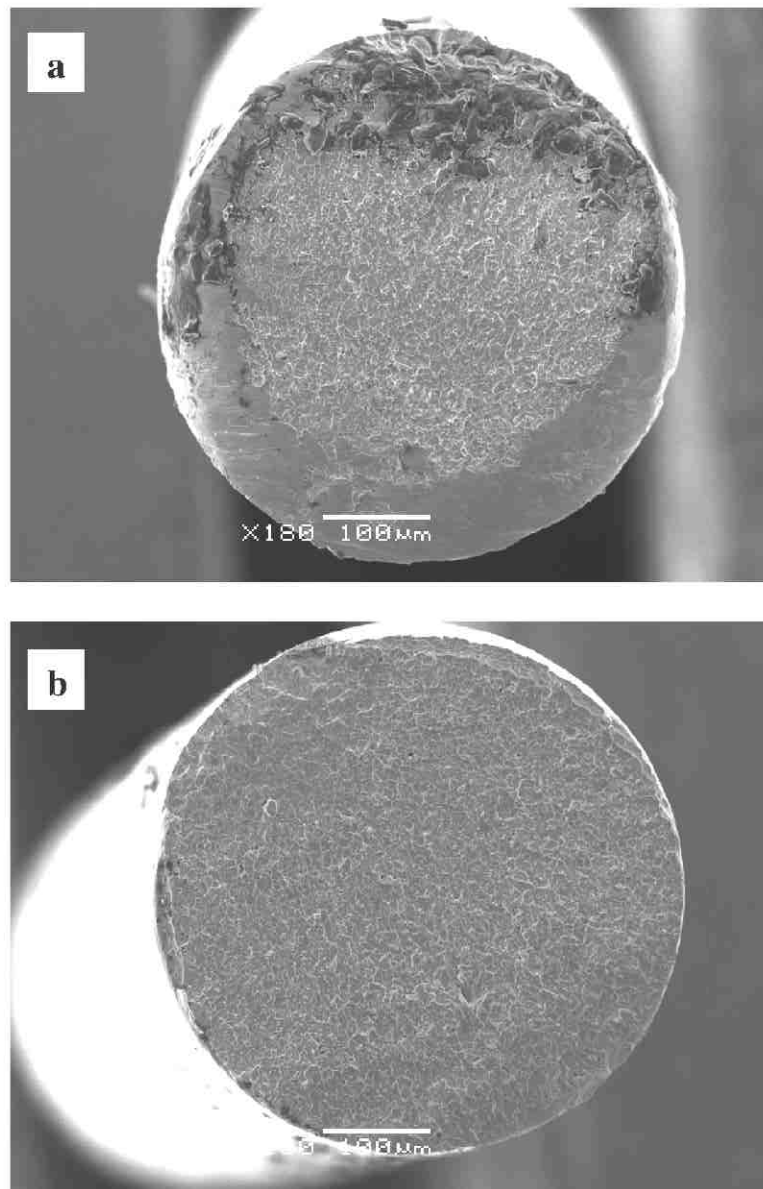


Rys. 5.33. Wyniki badań (liczba cykli) przegięć Nitinolu™ na próbkach polerowanych elektrolitycznie: ECP – standardowo, MECP – w polu magnetycznym

Fig. 5.33. Results of investigation (number of cycles) of bendings obtained on Nitinol™ samples after electrolytic polishing: ECP – standard, and MECP – in a magnetic field

Z przeprowadzonych badań liczby przegięć drutu NiTi wynika, że drut po magnetoelektropolerowaniu okazał się znacznie trwalszy (od 30 do 40%) od drutu NiTi po standardowym polerowaniu elektrolitycznym. Należy dodać, że są to jedynie wyniki orientacyjne, ponieważ dla ustalenia ilościowej przewagi liczby przegięć po magnetoelektropolerowaniu, ze względu na duży rozrzut otrzymanej liczby przegięć, należałoby wykonać większą liczbę doświadczeń. Dodatkowy wniosek z przeprowadzonych prób przeginania drutu dotyczy samej Polskiej Normy PN-75/M-80002 [138]. Wydaje się, iż należałoby dokładniej określić warunki przeprowadzania próby na przeginanie, których powyżej przytoczona norma nie precyzuje. Pewien woluntaryzm w ustaleniu warunków przeprowadzania próby na przeginanie może być przyczyną dużej rozbieżności uzyskanych wyników.

Na rys. 5.34 pokazano zdjęcia przełomu kruchego drutu NiTi po obróbce elektropolerowaniem (a) standardowym ECP, (b) w polu magnetycznym MECP. Rysunek 5.34 obrazuje pewne różnice w strukturze przełomów oraz regularność struktury krystalicznej przełomu Nitinolu™ po magneto-elektropolerowaniu (b).



Rys. 5.34. Obrazy SEM przełomów próbek Nitinolu™ polerowanych elektrolitycznie: (a) ECP – standardowo, (b) MECP – w polu magnetycznym

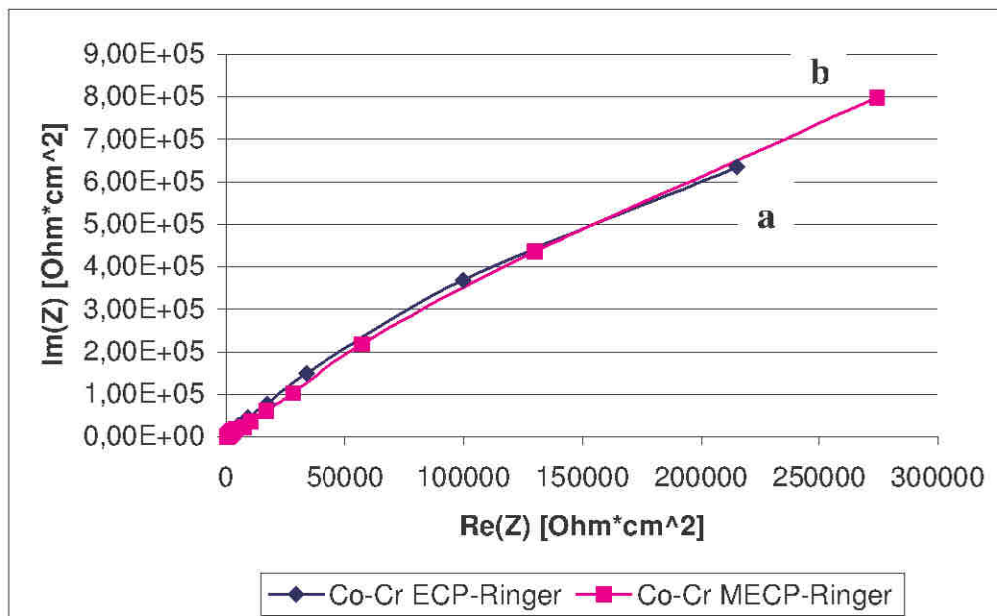
Fig. 5.34. SEM pictures of Nitinol™ samples' fracture after electrolytic polishing: (a) ECP – standard, (b) MECP – in a magnetic field

5.7. Badanie odporności korozyjnej stopu Co-Cr

Do badań elektropolerowania i elektrochemicznych badań korozyjnych przyjęto stop kobaltowo-chromowy L-605, o składzie chemicznym podanym w Tablicy 5.5. Wyniki badań impedancyjnych EIS przedstawiono na rys. 5.35 [146].

Tablica 5.5. Skład chemiczny stopu L-605
Table 5.5. Chemical composition of L-605 alloy

<i>Pierwiastek</i>	<i>Zawartość, %wag.</i>	
	<i>nominalna</i>	<i>stosowana</i>
Co	reszta	50
Cr	19-21	20
W	14-16	15
Ni	9-11	10
Mn	1-2	2
Fe	max 3	2
Si	max 0,4	1
P	max 0,04	
S	max 0,03	
C	0,05-0,15	



Rys. 5.35. Wyniki EIS badań stopu Co-Cr na próbkach po polerowaniu elektrolitycznym: (a) standardowym ECP, (b) w polu magnetycznym MECP. Elektrolit – płyn Ringera. Temperatura pokojowa [146]

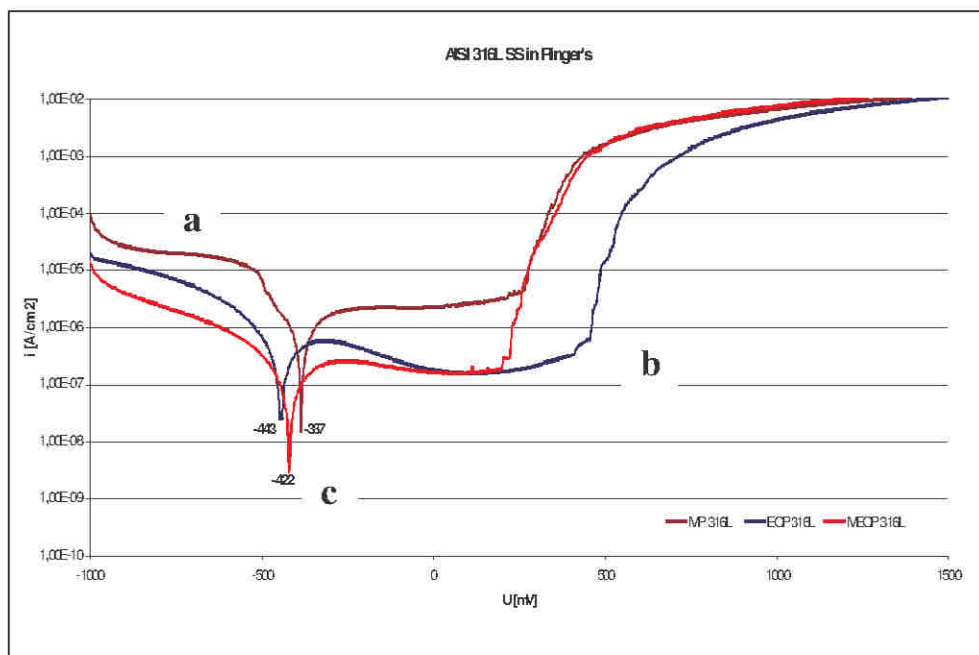
Fig. 5.35. EIS results obtained on Co-Cr alloy samples after electrolytic polishing: (a) standard ECP, and (b) in a magnetic field MECP. Electrolyte used: Ringer's solution; room temperature [146]

Wyniki badań impedancyjnych EIS w środowisku płynu Ringera (rys. 5.35) wskazują na bardzo niewielką poprawę odporności korozyjnej stopu Co-Cr po polerowaniu elektrolitycznym w polu magnetycznym.

5.8. Badania porównawcze krzywych polaryzacji

5.8.1. Krzywe polaryzacji stali AISI 316L

Wyniki badań porównawczych krzywych polaryzacji stali kwasoodpornej 316L w płynie Ringera (temperatura pokojowa) pokazano na rys. 5.36 [145].



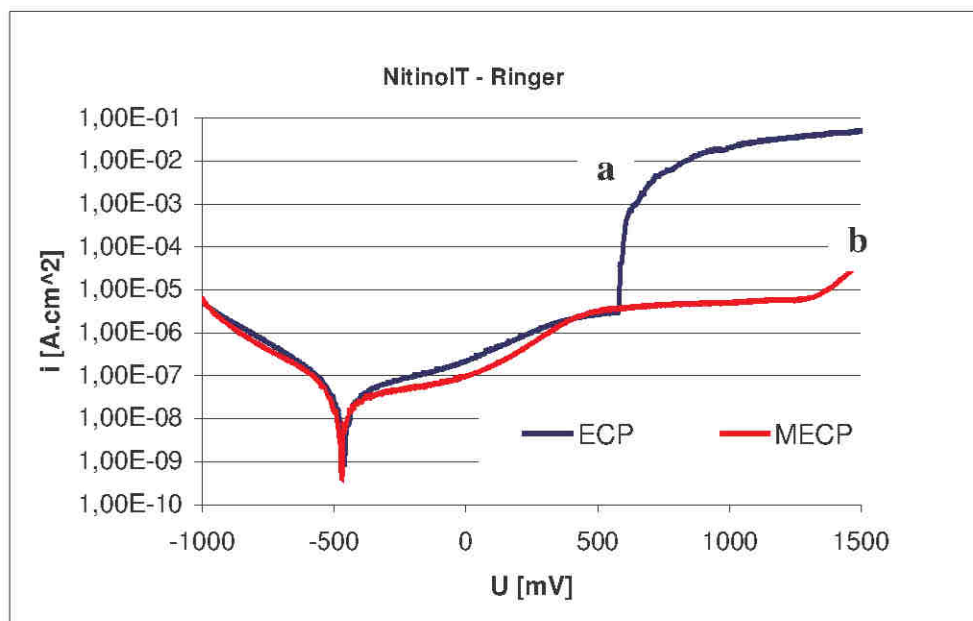
Rys. 5.36. Krzywe polaryzacyjne uzyskane na stali 316L w płynie Ringera po trzech obróbkach: (a) polerowaniu ściernym MP (wielkość ziarna 1000), (b) standardowym polerowaniu elektrolitycznym ECP, i (c) elektropolerowaniu w polu magnetycznym MECP. Temperatura pokojowa [145]

Fig. 5.36. Polarization curves obtained on 316L SS samples in Ringer's solution after: (a) mechanical abrasive polishing MP (grit size 1000), (b) standard electrolytic polishing ECP, and (c) electropolishing in a magnetic field MECP. Room temperature [145]

Na podstawie zaprezentowanych wyników badań (rys. 5.36) można stwierdzić, że najmniejszy prąd korozji występuje po magnetoelektropolerowaniu MECP (krzywa a). Znacznie wyższy jest prąd korozji po standardowym polerowaniu elektrolitycznym ECP (krzywa b), natomiast najwyższy – po polerowaniu ściernym MP (krzywa c).

5.8.2. Krzywe polaryzacji Nitinolu™

Wyniki badań porównawczych krzywych polaryzacji Nitinolu™ w płynie Ringera (temperatura pokojowa) pokazano na rys. 5.37 [145].



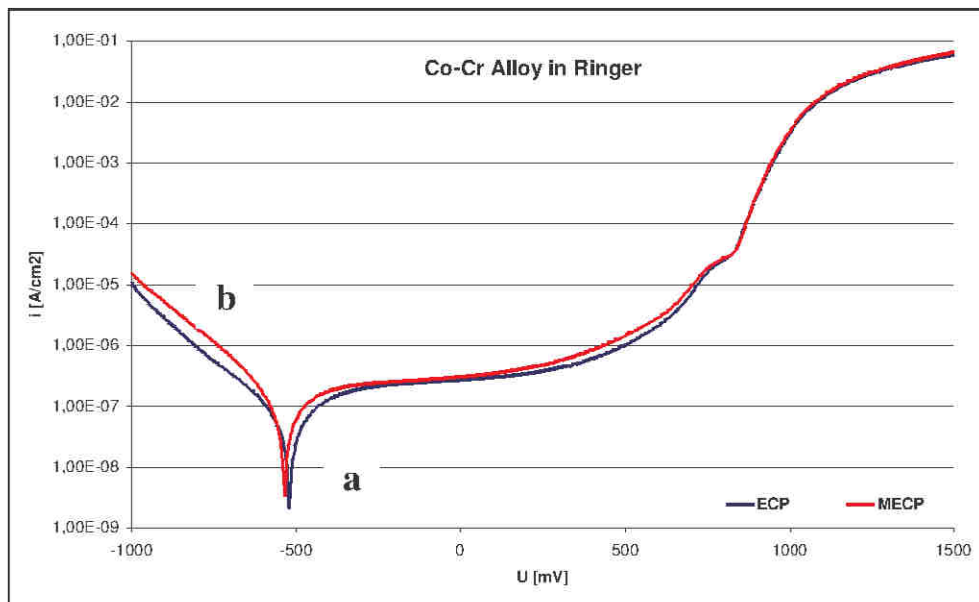
Rys. 5.37. Krzywe polaryzacyjne uzyskane na Nitinolu™ w płynie Ringera po dwu obróbkach: (a) standardowym polerowaniu elektrolitycznym ECP, i (b) elektropolerowaniu w polu magnetycznym MECP. Temperatura pokojowa [145]

Fig. 5.37. Polarization curves obtained on Nitinol™ samples in Ringer's solution after two treatments: (a) standard electrolytic polishing ECP, and (b) electropolishing in a magnetic field MECP. Room temperature [145]

Na podstawie zaprezentowanych wyników badań Nitinolu™ w płynie Ringera (rys. 5.37) można stwierdzić, że mniejszy prąd korozji występuje po magnetoelektropolerowaniu MECP (krzywa b) niż po standardowym polerowaniu elektrolitycznym (krzywa a). Poza tym po standardowym polerowaniu elektrolitycznym Nitinolu™ przy potencjale około 590 mV/SEK pojawia się korozja wżerowa, której nie zauważa się po magnetoelektropolerowaniu. Łatwo można również odnotować, że względna poprawa odporności korozyjnej jest nieco mniejsza niż w przypadku stali kwasoodpornej 316L (por. rys. 5.36).

5.8.3. Krzywe polaryzacji stopu Co-Cr

Wyniki badań porównawczych krzywych polaryzacji stopu Co-Cr (tablica 5.5) w płynie Ringera (temperatura pokojowa) pokazano na rys. 5.38 [146].



Rys. 5.38. Krzywe polaryzacyjne uzyskane na stopie Co-Cr w płynie Ringera po dwu obróbkach: (a) standardowym polerowaniu elektrolitycznym ECP, i (b) elektro-polerowaniu w polu magnetycznym MECP; temperatura pokojowa [146]

Fig. 5.38. Polarization curves obtained on Co-Cr alloy samples in Ringer's solution after two treatments: (a) standard electrolytic polishing, and (b) electropolishing in a magnetic field: room temperature [146]

Podobnie jak w badaniach EIS (rys. 5.35) krzywe polaryzacji stopu Co-Cr w płynie Ringera są bardzo zbliżone do siebie (rys. 5.38) po obu rodzajach polerowania elektrolitycznego: (a) standardowym ECP i (b) w polu magnetycznym MECP.

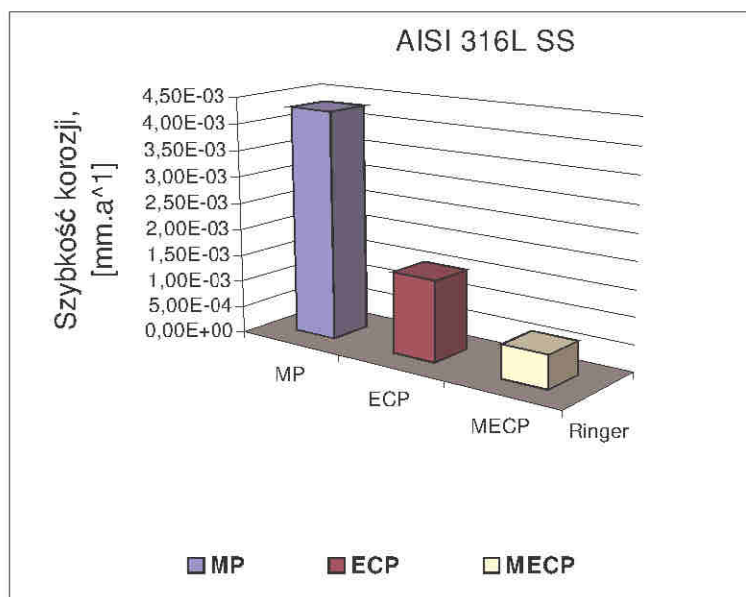
5.9. Krytyczna analiza wyników badań korozyjnych

Analiza wyników badań impedancyjnych EIS przeprowadzonych na trzech biomateriałach metalowych (stali AISI 316L, NitinoluTM, oraz stopie Co-Cr) w środowisku płynu Ringera wskazują na ich ograniczoną przydatność.

Dzieje się tak prawdopodobnie dlatego, iż układ potencjostatu automatycznie wybiera punkt startu na krzywej polaryzacji dla wykreślenia krzywej Nyquista. W efekcie niektóre z zaprezentowanych wcześniej wyników badań impedancyjnych biomateriałów nie pokazują jednoznacznie poprawy odporności korozyjnej, a czasem okazują się rozbieżne.

Wobec powyższego postanowiono wykonać badania porównawcze krzywych polaryzacji w płynie Ringera dla trzech podstawowych biomateriałów metalowych: (a) stali kwasoodpornej AISI 316L, (b) Nitinolu™, (c) stopu Co-Cr.

Pierwszy z wymienionych biomateriałów, stal 316L, została przygotowana do badań korozyjnych, poza polerowaniem elektrolitycznym ECP i MECP, także metodą polerowania ściernego (wielkość ziarna ściernego 1000). Porównanie szybkości korozji stali 316L w roztworze Ringera pokazano na rys. 5.39 [135].

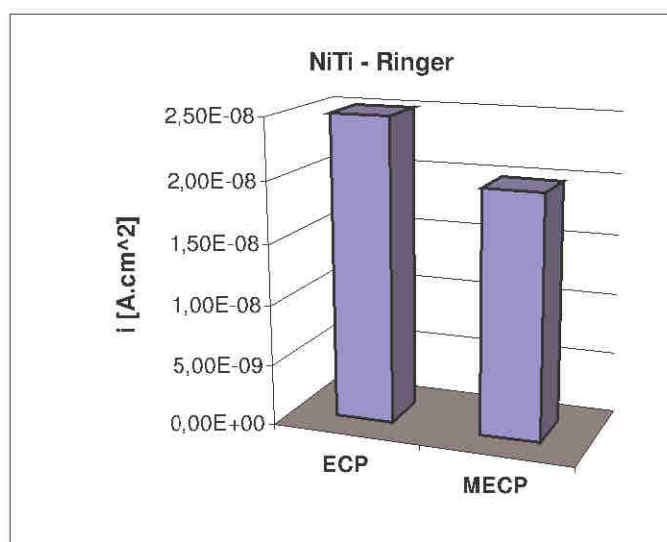


Rys. 5.39. Szybkość korozji stali 316L w roztworze Ringera (temperatura 25 °C) po obróbce: MP – polerowaniu ściernym (papier o ziarnistości 1000), ECP – standardowym polerowaniu elektrolitycznym, MECP – magnetoelektropolerowaniu [135]

Fig. 5.39. Corrosion rate of AISI 316L SS in Ringer's solution at 25 °C after treatment by: MP – abrasive polishing (grit size 1000), ECP – standard electropolishing, MECP – magneto-electropolishing [135]

Największą odporność korozyjną stali kwasoodpornej 316L otrzymano po jej obróbce elektropolerowaniem w polu magnetycznym MECP (rys. 5.39). Gorszą po ECP, natomiast najgorszą po polerowaniu ściernym MP.

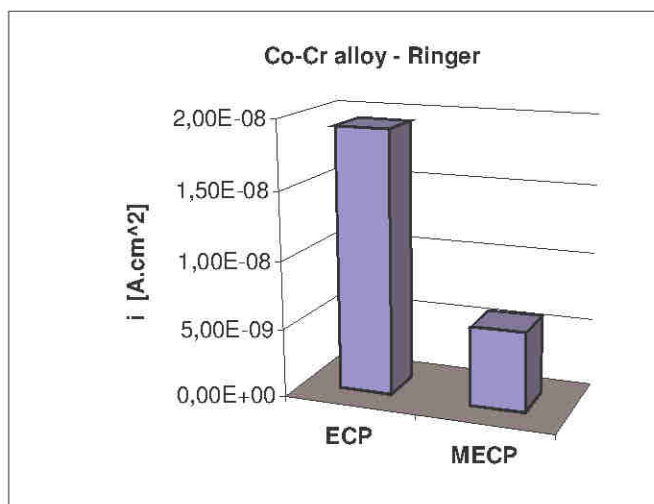
Na podstawie badań krzywych polaryzacji Nitinolu™ w płynie Ringera (rys. 5.37) dokonano wyliczenia prądów korozji po standardowym polerowaniu elektrolitycznym ECP oraz po magnetoelektropolerowaniu MECP (rys. 5.40) [135]. Mniejszy prąd korozji po MECP oznacza polepszenie odporności korozyjnej Nitinolu™, którego szybkość korozji jest o kilka rzędów wielkości mniejsza niż stali kwasoodpornej (por. rys. 5.39).



Rys. 5.40. Porównanie prądu korozji Nitinolu™ w roztworze Ringera (temperatura 25 °C) po obróbce: ECP – standardowym polerowaniu elektrolitycznym, MECP – magnetoelektropolerowaniu

Fig. 5.40. Corrosion current of Nitinol™ in Ringer's solution at 25 °C after treatment by: EP – standard electropolishing, MECP – magnetoelectropolishing

Zmniejszenie szybkości korozji obserwuje się również w przypadku polerowania elektrolitycznego stopu Co-Cr w polu magnetycznym (rys. 5.41), w stosunku do wyników uzyskanych po elektrolitycznym polerowaniu standardowym [136]. Mniejszy prąd korozji po MECP oznacza polepszenie odporności korozyjnej biomateriału Co-Cr w stosunku do powierzchni tego stopu po standardowym polerowaniu elektrolitycznym ECP.

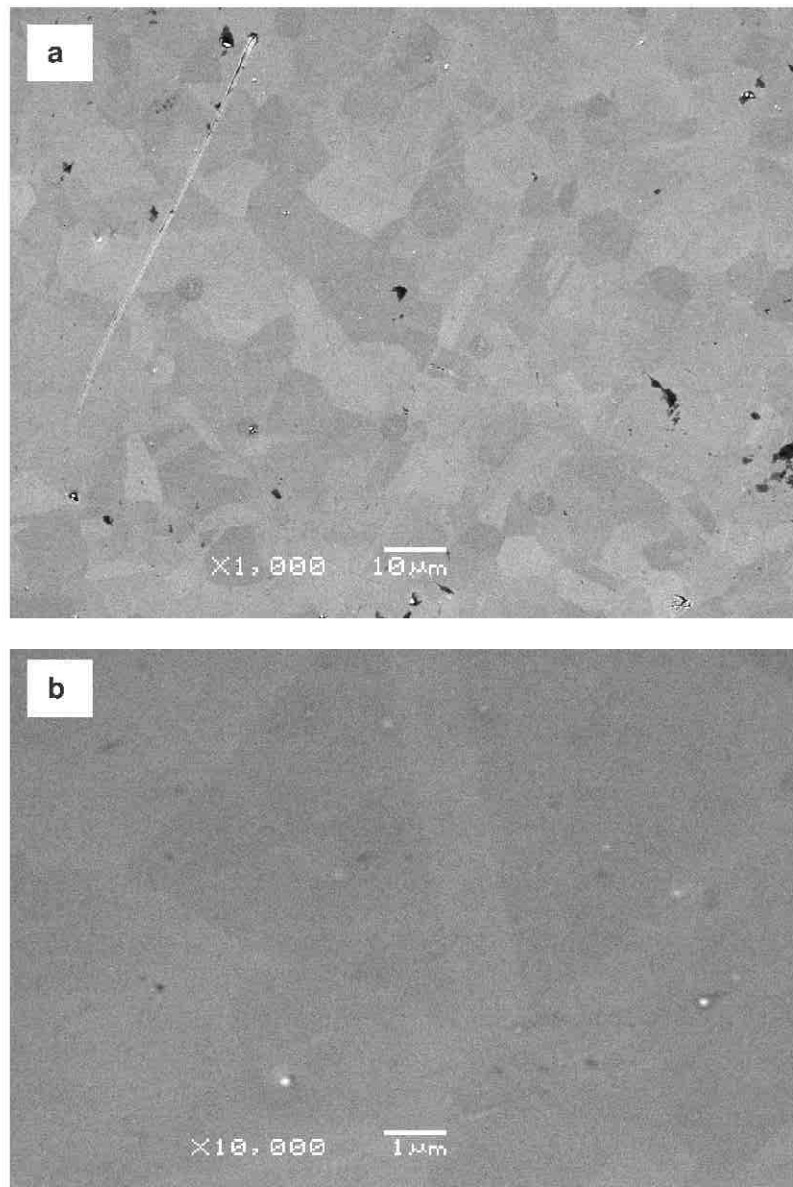


Rys. 5.41. Porównanie prądu korozji stopu Co-Cr w roztworze Ringera (temperatura 25 °C) po obróbce: ECP – standardowym polerowaniu elektrolitycznym, MECP – magnetoelektropolerowaniu

Fig. 5.41. Corrosion current of Co-Cr alloy in Ringer's solution at 25 °C after treatment by: ECP – standard electropolishing, MECP – magnetoelectropolishing

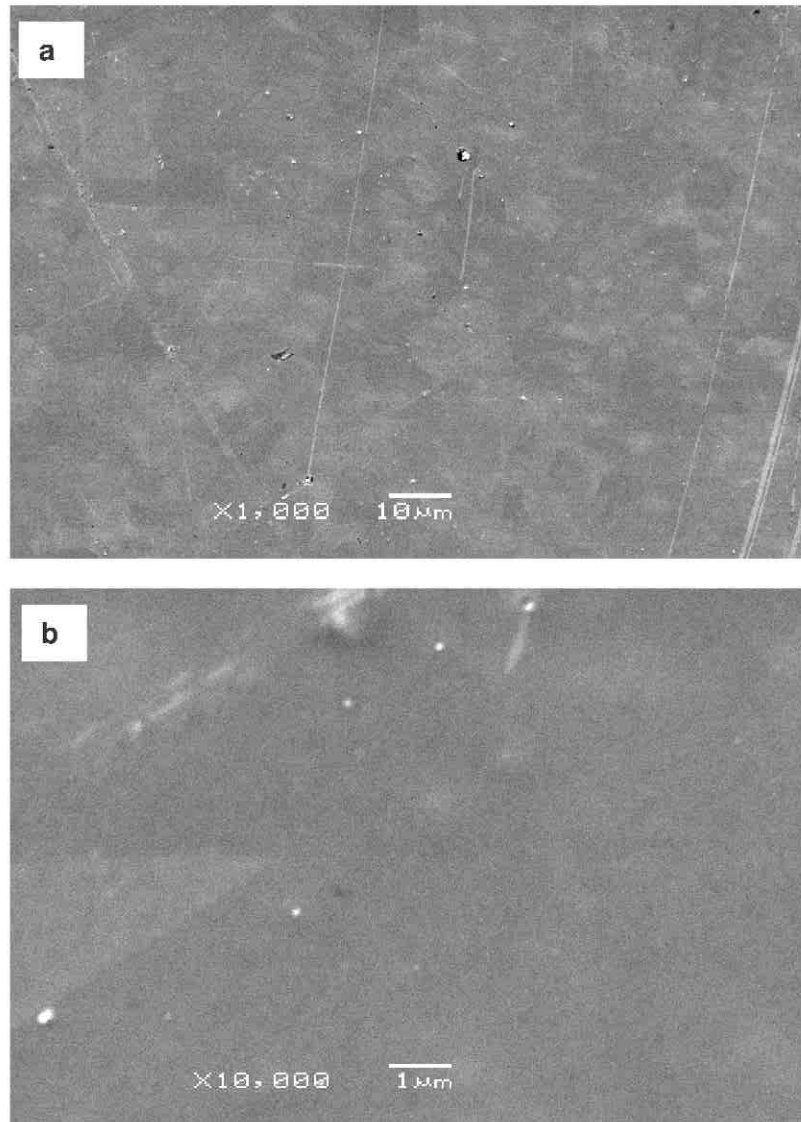
5.10. Badanie SEM powierzchni biomateriałów

Badania powierzchni próbek biomateriałów, stali kwasoodpornej 316L vm i Nitinolu™ przeprowadzono na mikroskopie skaningowym. Na rysunkach 5.42 i 5.43 pokazano powierzchnie próbek stali 316L vm po standardowym polerowaniu elektrolitycznym (rys. 5.42 a, b) oraz po magnetoelektropolerowaniu (rys. 5.43 a, b), przy powiększeniach odpowiednio: (a) 1000x, (b) 10000x. Zmniejszenie grubości oraz zmiana składu warstwy wierzchniej po magnetoelektropolerowaniu [141] powodują większe ujednoczenie struktury, widoczne na rys. 5.42 niż w przypadku powierzchni po standardowym polerowaniu elektrolitycznym.



Rys. 5.42. Obrazy SEM powierzchni próbek stali kwasoodpornej 316L po standardowym polerowaniu elektrolitycznym: (a) powiększenie 1000X, (b) powiększenie 10000X

Fig. 5.42. SEM images of 316L SS surface after a standard electropolishing: (a) magnification 1000X, (b) magnification 10000X

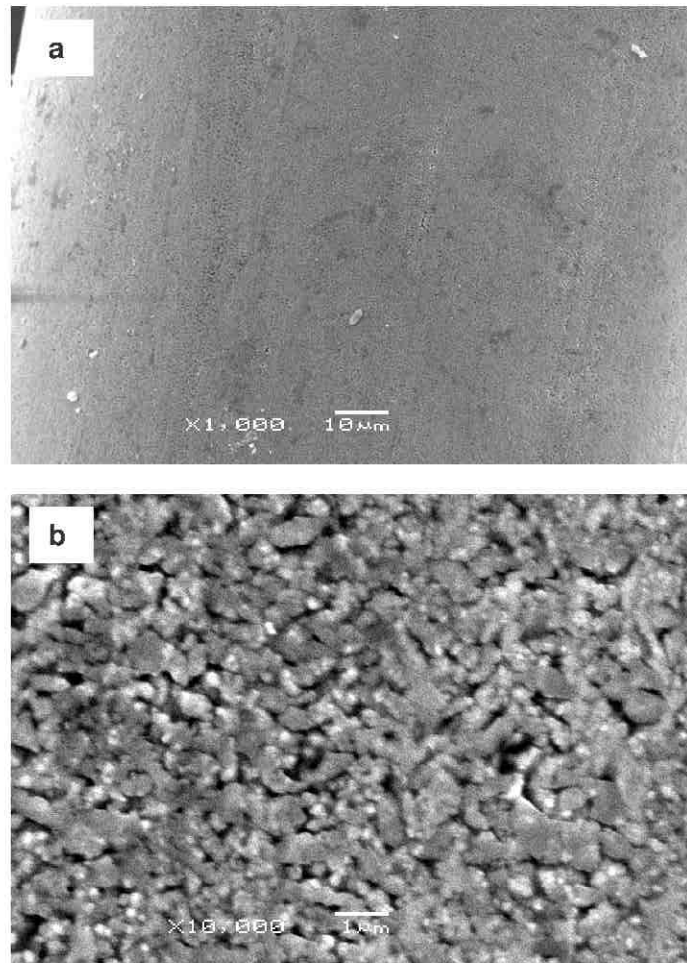


Rys. 5.43. Obrazy SEM powierzchni próbek stali kwasoodpornej 316L po magnetoektopolerowaniu: (a) powiększenie 1000x, (b) powiększenie 10000x

Fig. 5.43. SEM images of 316L SS surface after magnetoelectropolishing: (a) magnification 1000x, (b) magnification 10000x

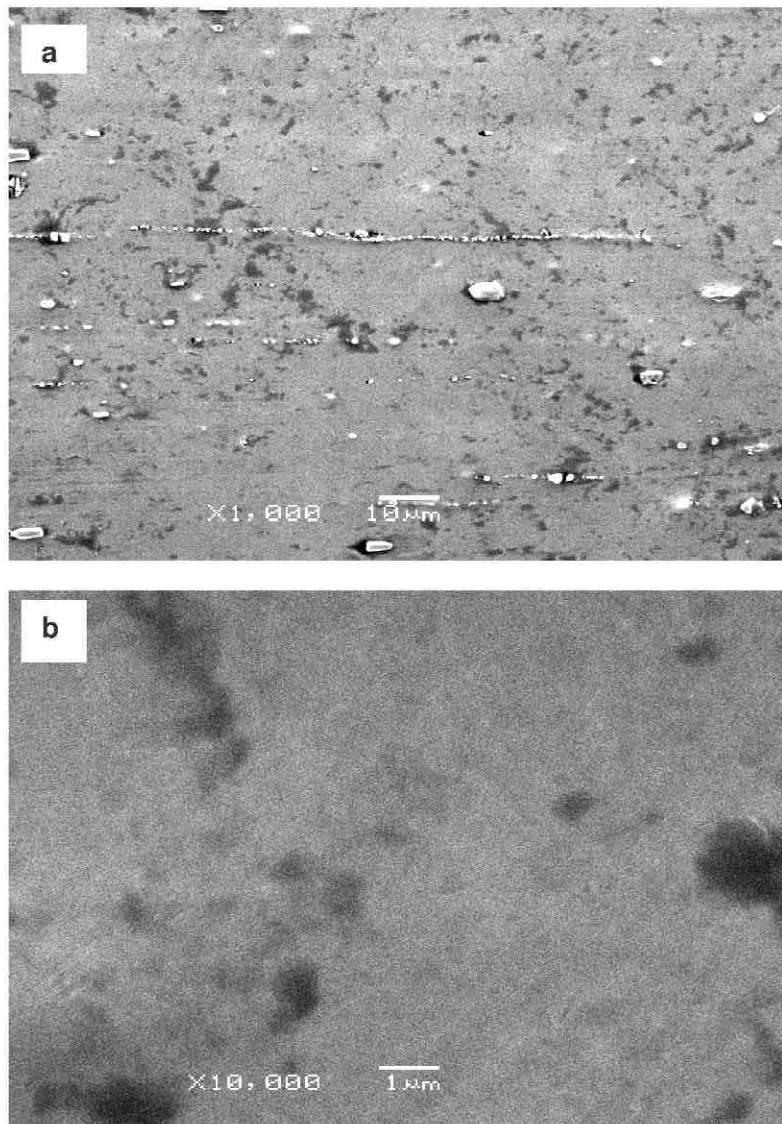
Na trzech kolejnych rysunkach: 5.44, 5.45, 5.46 przedstawiono obrazy mikroskopowe powierzchni Nitinolu™ (drut ϕ 0,14 mm). Powierzchnię drutu

NitinoluTM przed polerowaniem pokazano na rys. 5.44, przy powiększeniach odpowiednio: (a) 1000x oraz (b) 10000x. Bardzo charakterystyczną strukturę surowego NitinoluTM można obserwować na obrazie SEM przy większym powiększeniu (rys. 5.44b).



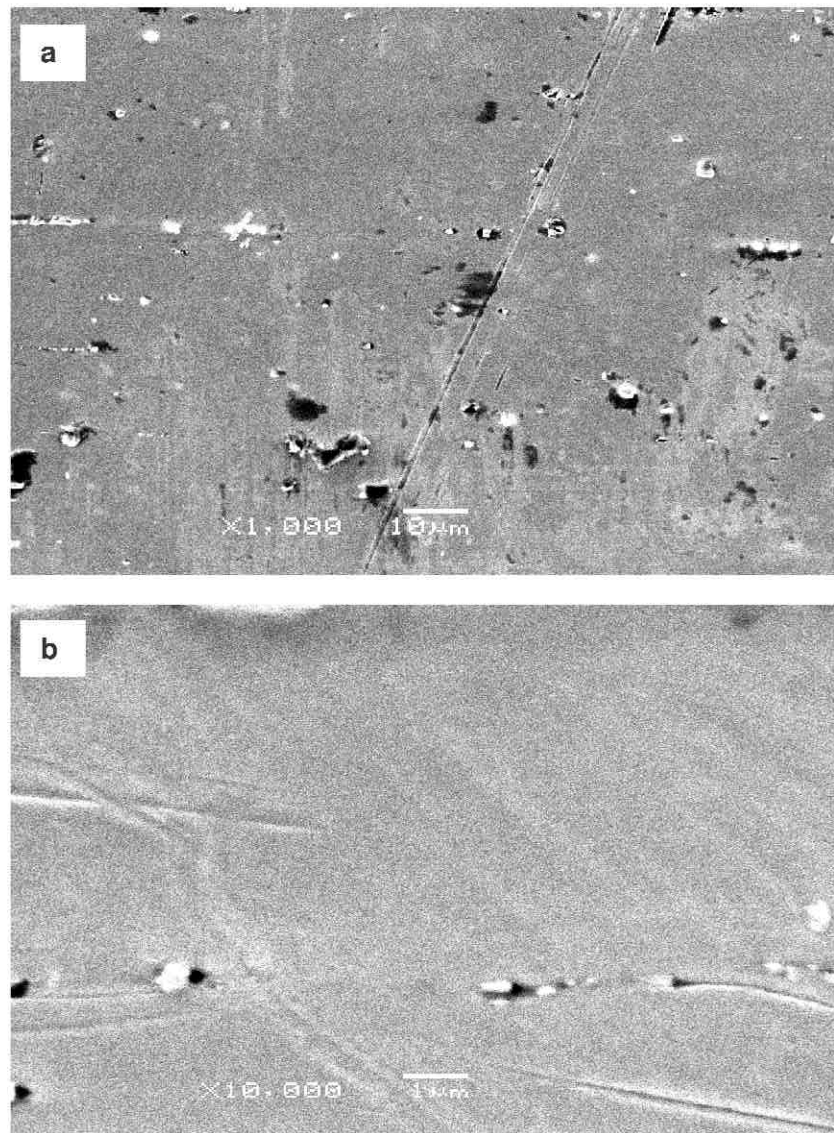
Rys. 5.44. Obrazy SEM powierzchni próbek NitinoluTM w stanie surowym (bez obróbki powierzchniowej): (a) powiększenie 1000x, (b) powiększenie 10000x

Fig. 5.44. SEM images of NitinolTM sample surface as received: (a) magnification 1000x, (b) magnification 10000x



Rys. 5.45. Obrazy SEM powierzchni próbek Nitinolu™ po polerowaniu elektrolitycznym: (a) powiększenie 1000x, (b) powiększenie 10000x

Fig. 5.45. SEM images of Nitinol™ sample surface after electrolytic polishing: (a) magnification 1000x, (b) magnification 10000x



Rys. 5.46. Obrazy SEM powierzchni próbek Nitinolu™ po magnetoektopolerowaniu: (a) powiększenie 1000x, (b) powiększenie 10000x

Fig. 5.46. SEM images of Nitinol™ sample surface after magnetoelectropolishing: (a) magnification 1000x, (b) magnification 10000x

Na dwu kolejnych rysunkach pokazano obrazy SEM powierzchni Nitinolu™ po polerowaniu elektrolitycznym: na rys. 5.45 – po polerowaniu bez użycia pola magnetycznego ECP, a na rys. 5.46 – po magnetoelektropolerowaniu MECP. Na obu przy powiększeniach odpowiednio: (a) 1000x oraz (b) 10000x.

Porównując obrazy SEM powierzchni Nitinolu™ po polerowaniu elektrolitycznym (rysunki 5.45, 5.46), łatwo można odnotować pewną poprawę wygładzenia powierzchni po magnetoelektropolerowaniu w odniesieniu do powierzchni próbki polerowanej standardowo. Dodatkowe efekty, polegające na zanikaniu mikrofalistości po magnetoelektropolerowaniu powierzchni płaskich, pokazano na jednym z wcześniej przedstawionych obrazów (por. rys.5.6 a, b).

6. PODSUMOWANIE

6.1. Roztwarzanie selektywne

Cechą dobrego elektropolerowania jest możliwość selektywnego roztwarzania wybranych pierwiastków metalu/stopu. W wyniku tego procesu następuje wzbogacenie warstewki pasywnej w pierwiastek, którego tlenek jest najbardziej odporny na korozję w warunkach pracy implantu. Pierwsze testy [77, 108], badania elektrochemiczne EIS oraz badania krzywych polaryzacyjnych wykonane w elektrolicie, który odpowiada płynowi fizjologicznemu (roztwór Ringera) wskazują na znaczną poprawę całkowitej odporności korozyjnej próbek ze stali kwasoodpornej obrabianej magnetoelektropolerowaniem w stosunku do zwykłego polerowania elektrochemicznego. Wydaje się, iż powodem takiego stanu jest m.in. zmniejszenie wypłukiwania niklu w stali 316L czy też chromu w stopach kobaltowo-chromowych [77], w porównaniu z polerowaniem elektrolitycznym bez stosowania pola magnetycznego.

Podobne zjawisko obserwuje się w stopach tytanu, takich jak Nitinol™, który swoją odporność korozyjną oraz biokompatybilność zawdzięcza tlenkom tytanu. Te szczególne cechy charakteryzują powierzchnie polerowane elektrolitycznie bez udziału pola magnetycznego, natomiast w przypadku zastosowania pola magnetycznego zostają one jeszcze wzmocnione [141-147]. Istotne jest jednak, aby proces polerowania przebiegał w warunkach intensywnego wydzielania się tlenu. Na podstawie badań własnych pokazano, że polerowanie elektrolityczne na poziomie prądowego *plateau* krzywej polaryzacji anodowej daje gorszy efekt wygładzenia powierzchni.

6.2. Wzrost odporności korozyjnej

We wszystkich zbadanych elektrochemicznie biomateriałach metalowych (stal 316L, stopy NiTi, stop Co-Cr) obserwuje się poprawę odporności korozyjnej powierzchni po magnetoelektropolerowaniu w stosunku do powierzchni po standardowym polerowaniu elektrolitycznym. Badania warstwy wierzchniej metodą spektroskopii elektronowej Augera pozwoliły na ustalenie przyczyny zmniejszenia szybkości korozji biomateriałów metalowych po magnetoelektropolerowaniu. Odporność na korozję w obecności płynów ustrojowych jest bardzo istotnym kryterium stosowalności biomateriałów metalowych na implanty i stenty.

6.3. Hemokompatybilność

Biorąc pod uwagę powszechną i pewną metodę obróbki powierzchniowej zasadniczych biomateriałów metalowych, duże nadzieje wiąże się obecnie z procesem polerowania elektrolitycznego w polu magnetycznym. Poczyniony został pierwszy poważny krok w tym kierunku [77, 108]. Stwierdzono bowiem, że, poza chropowatością powierzchni, zwilżalność polerowanych elektrolitycznie powierzchni metalowych odgrywa istotną rolę i jest funkcją składu chemicznego (grupy funkcjonalne). Hydroksylowe grupy funkcjonalne dają kombinację atomów, które podlegają charakterystycznym reakcjom chemicznym i wpływają na właściwości warstwy wierzchniej. Zasadne wydaje się przyjęcie założenia, że hemokompatybilność hydrofilowej powierzchni metalu spowodowana jest hydrostatycznymi i hydrofobowymi oddziaływaniami pomiędzy krwią i grupami hydroksylowymi. Grupy hydroksylowe wytworzone podczas procesu magnetoelektropolerowania są odpowiedzialne za wzrost zwilżalności powierzchni. Grupy hydroksylowe wiążą cząsteczki wody z krwi i stabilizują warstewkę hydratów na metalowej powierzchni implantu. Wiadomo bowiem, iż ujemnie spolaryzowane cząstki wody odpychają ją z powierzchni. To może tłumaczyć oczekiwane, poważne zmniejszenie oddziaływania z metalową powierzchnią implantów, co wiąże się z minimalizacją powstawania zakrzepów, trombozy, restenozy, zapalenia, itp.

6.4. Konkluzja

Jedno z możliwych wyjaśnień dwoistego wpływu pola magnetycznego na proces polerowania elektrolitycznego może być następujące: w czasie procesu polerowania elektrolitycznego prowadzonego w warunkach wydzielania się tlenu krytycznymi okazują się właściwości tlenu i jego zachowanie w polu magnetycznym. Tlen jest pierwiastkiem paramagnetycznym z dwoma niesparowanymi elektronami, które są przyciągane przez pole magnetyczne. Niektóre cząsteczki tlenu, uwalniane podczas dekompozycji warstwy tlenków, uciekają z roztworu elektrolitu, inne natomiast podlegają przyciąganiu w wytworzonym polu magnetycznym. Te przyciągane cząsteczki tlenu prawdopodobnie mogą migrować w kierunku powierzchni metalu poprzez okresowo utlenianą powierzchnię lub wolne miejsca na powierzchni metalu i są adsorbowane przez dysocjację. To sprawia, że tlenkowo-wodorotlenkowa warstewka produktów reakcji staje się bardziej zwarta i jednorodna, a więc i trudniejsza do

rozpuszczenia. Tak zaadsorbowany tlen jest powodem zmniejszenia gęstości prądu, a zatem i szybkości roztwarzania elektropolerowanego materiału.

Proces magnetoelektropolerowania (MECP) w warunkach intensywnego wydzielania tlenu (obszar transpasywny krzywej anodowej procesu elektropolerowania) wydaje się być unikalnym rozwiązaniem dla obróbki wykończającej biomateriałów stosowanych na ludzkie implanty ze względu na bardzo wysoką hemo- i biokompatybilność.

Wstępne doświadczenia wskazują na jeszcze jedną interesującą cechę tak obrabianych materiałów metalowych – jest nią poprawa odporności na zmęczenie. Wstępne wyniki doświadczeń wymagają jednak dalszych, poszerzonych badań właściwości metali i stopów w celu dokładnego ustalenia warunków procesu, jak i stopnia zintegrowania otrzymanych powierzchni z ludzką tkanką. W przypadku potwierdzenia osiągniętych dotychczas wyników badań wstępnych możliwa będzie wkrótce miniaturyzacja wielu przyrządów, protez i stentów.

7. POJĘCIA MEDYCZNE

Pojęcia medyczne spotykany przy badaniu biomateriałów:

Biokompatybilność – zdolność dostosowania powierzchni biomateriału, bez skutków ubocznych, do warunków środowiska.

Endotelializacja – pokrywanie się wszczepionych metalowych elementów od wewnątrz nabłonkiem, komórkami, które normalnie pokrywają od środka naczynia krwionośne; tzw. *endothelium*.

Endothelial cells – komórki stosowane w badaniach biologicznych *in vitro*, zwykle w ilości 800 komórek na milimetr kwadratowy badanej powierzchni biomateriału..

Hemokompatybilność – zdolność dostosowania powierzchni biomateriału, bez skutków ubocznych, do styczności z krwią.

Tromboza (*thrombosis, thrombogenicity*) – zdolność do tworzenia się skrzepu; im jest mniejsza na powierzchniach wszczepionych stentów, tym lepiej.

Restenoza – to powtórne zwężenie (zjawisko niekorzystne); stent, który został wszczepiony do już zwężonego naczynia wieńcowego i początkowo poprawił przepływ krwi, a następnie na skutek np. zwiększonej zdolności do tworzenia skrzepin na swych powierzchniach (*higher thrombogenicity*) został powtórnie zwężony.

Stenty – to przygotowane z biomateriałów metalowych (lub niemetalowych) elementy (lub przyrządy) osadzone w trakcie operacji w arteriach człowieka.

LITERATURA

1. Adamson A.W., *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th Edition, A. Wiley Interscience Publication, John Wiley&Sons, Inc., New York/Chichester/Brisbane/Toronto/ Singapore 1990.
2. Agarwaj P., Orazem M.E., *Measurement models for electrochemical impedance spectroscopy*, J. Electrochem Soc., Vol. 139, No.7, 1992.
3. Alkire R., *Principles of Electrochemical Engineering*, Department of Chemical Engineering, University of Illinois, Urbana IL 1973.
4. Arnold J.W., and Bailey G.W., *Surface Finishes on Stainless Steel Reduces Bacterial Attachment and Early Biofilm Formation: Scanning Electron and Atomic Force Microscopy Study*, Poultry Science 79, Supp. 1, 2000, pp. 1839-1845.
5. *ASM Handbook*, Formerly Ninth Edition, Metals Handbook, Vol. 13, *Corrosion*, 5th printing 1996 (1415 pages), ASM Intl. USA.
6. Baier R.E., *The Role of Surface Energy in Thrombogenesis*, Bull. NY Acad.Med., Vol. 48, 1972, pp. 257-272.
7. Baron A., Simka W., Nawrat G., Szewieczek D., Krzyżak A., *Influence of electrolytic polishing on electrochemical behaviour of austenitic steel*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, vol. 18, issue 1-2, Sept.-October 2006, pp. 55-58.
8. Bonifas A., Taylor E.J., and Sun J., *Advanced Electrochemical Finishing Techniques for Medical Devices Applications*, ASM 2004 Materials and Processes for Medical Devices Conference and Exposition, Faraday Technology Inc., www.faradaytechnology.com
9. Burakowski T., Wierzchoń T., *Inżynieria powierzchni metali*, WNT, Warszawa 1995.
10. Cissé O., Savadogo O., Wu M., Yahia L'H., *Effect of surface treatment of NiTi alloy on its corrosion behavior in Hank's solution*, J. Biomed. Mater. Res., 61, 2002, pp. 339-345.
11. Darowicki K., *Corrosion rate measurements by non-linear electrochemical impedance spectroscopy*, Corrosion Science, Vol. 37, No. 6, 1995.
12. Dettner P., *Electrolytic and Chemical Polishing of Metals*, Copyright 1987, Ordentlich Publishers Second Printing, May 1988, Express-SDAR Ltd., Needar Press, Tel Aviv, 340 pages.
13. Dutkiewicz E.T., *Fizykochemia powierzchni*, WNT Warszawa 1998.

14. Fender W., Brown R., *Alloys for Surgical Instruments*, Advanced Materials and Processes, April 2005, vol. 163, No 4, pp. 36-38.
15. Hallab N.J., Bundy K.J., O'Connor K., Moses R.L., Jacobs J.J., *Evaluation of Metallic and Polymeric Biomaterial Surface Energy and Surface Roughness Characteristics for Directed Cell Adhesion*, Tissue Engineering, Vol. 7, Number 1, 2001, Mary Ann Liebert, Inc.
16. Hassel A.W., *Surface treatment of NiTi for medical application*, Min. Invas. Ther. & Allied Technol. 2004, 13(4), pp. 240-24.
17. Hinds G., Spada F.E., Coey J.M.G., Mhiochain T.R.N., *Magnetic Field Effects on Copper Electrolysis*, J. Phys. Chem. B, 105B, No. 39, 2001, 9487-9502
18. Hodgson D., *Nitinol in Medical Devices*, Advanced Materials & Processes, Jan. 2005, 163, No. 1, pp. 63-64.
19. Hryniewicz T., *Elektrochemia dla Inżynierii Powierzchni*, ed. by Tadeusz Hryniewicz, Biblioteka Główna Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2005 (stron 386).
20. Hryniewicz T., *Wybrane zagadnienia polerowania elektrolitycznego*, Praca doktorska, ITBM Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1978.
21. Hryniewicz T., *Fizykochemiczne i technologiczne podstawy procesu elektro-polerowania stali*, Monografie 26, WSI Koszalin 1989 (stron 161).
22. Hryniewicz T., *The solution of electropolishing problems for some particular cases*, Surface Technology, 1979, 8, pp. 37-45.
23. Hryniewicz T., *Technological Aspects of the Workpieces Treated by Electropolishing*, Proc. of the 6th Inter-American Conf. on Materials Technology, Century 2 - Emerging Technology Conferences: "Advances in Materials Technology in the Americas - 1980, vol. 2 - Materials Processing and Performance", ed. by Iain le May, University of Saskatchewan, Saskatoon, Canada, The America Society of Mechanical Engineers, New York, N.Y., San Francisco, California, August 12-15, 1980, pp.73-77.
24. Hryniewicz T., Muller R.H., and Tobias C.W., *A Study of Electropolishing of Ferrous Alloys Using Rotating Disk Electrodes*, Work prep. for the US Dept. of Energy under Contract no. W-7405 ENG-48, Materials And Molecular Research Division, Lawrence Berkeley Laboratory, University of California , Berkeley CA, June 1981, (LBL-12879 and UC-25), (122 pages).
25. Hryniewicz T., and Hryniewicz Z., *On the Solution of Equations of Diffusion in ECP*, Journal of the Electrochemical Society, 1989, 136(12), pp. 3767-3769.
26. Hryniewicz T., *Concept of microsmoothing in the electropolishing process*, Surface and Coatings Technology, 1994, 64, 75-80
27. Hryniewicz T., *Optymalizacja procesu polerowania elektrolitycznego*, Mater. Konfer. Nauk.-Techn. „MECHANIKA'95. NAUKA i PRAKTYKA”, Wyd. Mech. Politechniki Gdańskiej, paźdz. 1995.

28. Hryniewicz T., *On the quality standards in electropolishing*, Proc. of the 3rd Intern. Confer. on the Influence of Production Engineering on State of the Surface Layer SL'96, Studia i Materiały t. XIV, nr 1-2, Gorzów Wlkp.-Lubniewice, 1996, pp. 301-304.
29. Hryniewicz T., *Custom Electropolishing of Metal Surfaces*, Proc. of the 5th Intern. Confer. „Problems of Surface Treatments and Corrosion” INTERANTICOR'96, 21-24.10.1996, Košice, Slovak Republic, 1996, pp. 21-29.
30. Hryniewicz T., Karpinski C., and Łukianowicz C., *The evaluation of electrolytically polished surfaces*, Wear, 1977, 45(3), pp. 335-343.
31. Hryniewicz T., *Krzywe polaryzacji anodowej a proces elektropolerowania metali*, Ochrona przed Korozją, 1985, 28(11-12), s. 273-276.
32. Hryniewicz T., *Niektóre aspekty spektrometrii elektronów Augera w badaniach metali po elektropolerowaniu*, Zeszyty Naukowe WM, WSI Koszalin, nr 14, 1990, s. 91-106.
33. Hryniewicz T., *Czystość powierzchni metali i metody jej oceny*, Zeszyty Naukowe WM, WSI Koszalin, nr 14, 1990, s. 77-90.
34. Hryniewicz T., *Powierzchnia metali (substratów) i jej aspekty energetyczne*, Proc. of the 5th International Summer School Mielno' 94, Modern Plasma Surface Technology, 30 Sept.-2 Oct. 1994, 1995, 150-164
35. Hryniewicz T., and Skubała W., *Some Problems in the Study of Electrified Metal Surfaces*, Proc. of Intern.Confer. on Progress in Electrocatalysis: Theory and Practice, 12-15 Sept. 1993, Ferrara, Italy.
36. Hryniewicz T., *Towards the Optimization of Mechanical Methods in Revealing the Surface Effects of Electrified Metal Surfaces*, Conf. Proc. of the 40th Intern. Soc. of Electrochemistry Meeting, Kyoto, Japan, 17-22 Sept. 1989, EA36.
37. Hryniewicz T., and Skubała W., *A new approach to the active control of material surface properties*, Proc. of the 9th Inter-American Conference on Materials Technology, ed. By Universidad de Chile, Santiago, Chile, 5-9 October 1987, pp. 167-171.
38. Hryniewicz T., *New techniques in the study of surface effects on electrically polarized solids*, Proc. of the 5th Intern. Symposium on Advances in Electrochemical Science and Technology, Madras, India, 24-26 November, 1994, 2.52.
39. Hryniewicz T., *On the methods of surface effects measurement in solids*, Proc. of the 14th Intern. Scientific Confer. on Advanced Materials and Technologies, Ext. Abst. Volume ed. by L.A. Dobrzański, Gliwice-Zakopane, Poland, May 17-21, 1995, pp. 185-188.
40. Hryniewicz T., *Triboelectrochemical and Related Methods for Metal Surface Characterization*, Proc. of the 5th World Seminar on Heat Treatment and

- Surface Engineering, ed. Mehdi Salehi, Isfahan, Iran, 26-28 September, 1995, pp. 99-105.
41. Hryniewicz T., *The Range and Directions of Research in Triboelectrochemistry*, Proc. of the 4th Intern. Symposium - Chemistry Forum'98, „Applied Electrochemistry”, ed. by M. Jarosz, Dept. of Chemistry, Warsaw Univ. of Technology, 27-29 April, 1998, O-AE1, p. 166.
 42. Hryniewicz T., *Elektrochemia powierzchni — stan i zarys rozwoju*, Ref. przygot. na 2. Warsztaty Profesorskie TECHNOLOGIA MASZYN'96, Mielno-Unieście, 22-25 czerwca 1996.
 43. Hryniewicz T., *Surface Electrochemistry for Materials and Mechanical Engineering*, Proc. of the Intern.Sci.Confer. "Challenges to Civil and Mechanical Engineering in 2000 and Beyond", vol. 2, ed. by R. Ciesielski, B. Ciszewski, J.Z. Gronostajski, H. Hawrylak, J. Kmita and S. Kobiela, Wrocław, June 2-5, 1997, pp. 515-524.
 44. Hryniewicz T., Skubała W., and Chrzczonowicz M., *Natural Gas Fuel Cell Study*, Powder Technology, 1990, 61, pp. 217-223.
 45. Hryniewicz T., Skubała W., *A new method for the study of potential-dependent interface characteristics for solids*, *J. Electroanal. Chem. & Interfacial Electrochem.*, 1987, 237, pp. 171-179.
 46. Hryniewicz T., *Protección de los metales. Selección de materiales*, Rep.deliv. at the Interinstitutional (Ciencias & Arquitectura) Seminar at the Universidad de Granada, ETSI de Caminos, Canales y Puertos, Granada, Hiszpania, 28 April 1999.
 47. Hryniewicz T., *Conditions for Effective Electropolishing of Sculptured Surfaces*. Proc. of the 1st Intern. Confer. on Machining and Measurements of Sculptured Surfaces, (ed. by Adam Ruszaj, IOS) 24-26 November, 1997, Kraków, Poland, G13, A75-76, pp. 331-340.
 48. Hryniewicz T., *Anti-Corrosion Protection Systems*, Rep.deliv. at the Conference at the Universidad de Granada, ETSI de Caminos, Canales y Puertos, Granada, Hiszpania, 31 March 2000.
 49. Hryniewicz T., *Materials' selection for anti-corrosion systems*, Seminar lecture, Department of Chemical Engineering, Instituto Superior Tecnico, Lisboa, Portugal, 13-18 February 2001.
 50. Hryniewicz T., *Corrosion resistance of coatings produced by combined surface treatment*, Seminar lecture, Mechanical Engineering Department of the Technological Education Institute, Piraea, Greece, 2 March 2001.
 51. Hryniewicz T., *Corrosion measurements*, Seminar lecture, Electrical and Civil Engineering Departments, the Technological Education Institute, Piraea, Greece, 5 March 2001.

52. Hryniewicz T., *Materials Selection for Anti-Corrosion Applications*. Seminar lecture, Department of Chemical Engineering, Instituto Superior Tecnico, Lisboa, Portugal, 13-18 February 2002.
53. Hryniewicz T., *General Approach to Corrosion Problems*, Rep.deliv. at the Interinstitutional (Caminos&Arquitectura) Seminar at the Universidad de Granada, Granada, Hiszpania, 1-5 March 2002.
54. Hryniewicz T., *Corrosion, Passivation, and Depassivation Problems*, Seminar lecture, Mechanical Engineering Department of the Technological Education Institute, Piraea, Greece, 8 November 2002.
55. Hryniewicz T., *Development of Corrosion, Measurement Methods*, Seminar lecture, Mechanical Engineering Department of the Technological Education Institute, Piraea, Greece, 11 November 2002.
56. Hryniewicz T., Rokosz K., *The preliminary studies of corrosion resistance of steel parts surface after burnishing*, Proc. of 12th International Metallurgical & Materials Conference METAL 2003, 20-22 May 2002, Hradec nad Moravici, Czech Republic, Poster Session, p. 62.
57. Hryniewicz T., Rokosz K., *Potencjostat jako urządzenie do badania granicy faz metal-roztwór*, Mater. 4 Konfer.Nauk. „Pomorska Inżynieria Materiałowa 2004” Gdańsk-Bychowo, 19-21 maja 2004, CD-ITEM04-17, (4 strony).
58. Hryniewicz T., Rokosz K., *Wpływ obróbek wykonczajaco-wzmacniających stali węglowych na ich odporność na korozję*, Mater. 4 Konfer.Nauk. „Pomorska Inżynieria Materiałowa 2004”, Gdańsk-Bychowo, 19-21 maja 2004, CD-ITEM04-18, (4 strony).
59. Hryniewicz T., Rokosz K., *Potencjostat – urządzenie do badania korozji*, Mater. VII Konfer.Nauk.-Techn. Współczesne technologie w motoryzacji a bezpieczeństwo ruchu drogowego, Słupsk, 14 maja 2004, s. 125-136.
60. Hryniewicz T., Rokosz K., *Wpływ chropowatości powierzchni stali 45 na jej odporność korozyjną*, Mater. VII Konfer.Nauk.-Techn. Współczesne technologie w motoryzacji a bezpieczeństwo ruchu drogowego, Słupsk, 14 maja 2004, s. 137-148.
61. Hryniewicz T., Rokosz K., *Wpływ nagniatania powierzchni stali 45 na jej odporność korozyjną*, Mater. VII Konfer.Nauk.-Techn. Współczesne technologie w motoryzacji a bezpieczeństwo ruchu drogowego, Słupsk, 14 maja 2004, s. 149-160.
62. Hryniewicz T., Borowski T., *Wpływ środowiska agresywnego na proces utleniania stali niskowęglowej*, Mater. VII Konfer.Nauk.-Techn. Współczesne technologie w motoryzacji a bezpieczeństwo ruchu drogowego, Słupsk, 14 maja 2004, s. 67-78.
63. Hryniewicz T., Rokosz K., *Corrosion Behaviour of C45 Carbon Steel After Mechanical Surface Finishing*, Proc. of 13th International Metallurgical & Materials Conference METAL 2004, 18-20 May 2004, Hradec nad Moravici, Czech Republic, Symp. D, p. 17.

64. Hryniewicz T., Rokosz K., *Badania rozpoznawcze odporności korozyjnej stali węglowej 45 po wybranych obróbkach wykończająco-wzmacniających*, Materiały i Technologie, roczniki naukowe Pomorskiego Oddziału PTM, wyd. Wydz. Mechan. Politechniki Gdańskiej, 2004, nr 1, s. 61-64.
65. Hryniewicz T., *Technologia powierzchni i powłok*, Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2004, (382 strony).
66. Hryniewicz T., Rokosz K., *Laboratoryjne metody badania korozji stali*, Mater. VIII Konfer.Nauk.-Techn. Współczesne technologie w motoryzacji a bezpieczeństwo ruchu drogowego, Słupsk, 24 maja 2005, s. 91-102.
67. Hryniewicz T., Rokosz K., *Szum elektrochemiczny jako narzędzie do monitoringu szybkości korozji*, Mater. VIII Konfer.Nauk.-Techn. Współczesne technologie w motoryzacji a bezpieczeństwo ruchu drogowego, Słupsk, 24 maja 2005, s. 103-110.
68. Hryniewicz T., Rokosz K., *Ekonomiczne konsekwencje korozji*, Mater. VIII Konfer.Nauk.-Techn. Współczesne technologie w motoryzacji a bezpieczeństwo ruchu drogowego, Słupsk, 24 maja 2005, s. 77-90
69. Hryniewicz T., Rokosz K., *Corrosion Rate Studies of Carbon Steel Components after Burnishing*, Surface Engineering (Inżynieria Powierzchni) 2A'2005, (Proc. Vol. 2, Session 6. Corrosion of ferrous metals, Warsaw, Poland 8-10 June 2005), pp. 63-70.
70. Hryniewicz T., Rokosz K., *Corrosion Behaviour of C45 Carbon Steel after Roller Burnishing*, Proc. of 14th International Metallurgical & Materials Conference METAL 2005, 24-26 May 2005, Hradec nad Moravici, Czech Republic, p. 74, Symp. D, paper No. 77.
71. Hryniewicz T., *Review of Corrosion Mitigation Methods by Surface Enhancement of Metals and Alloys*, Proc. of 14th International Metallurgical & Materials Conference METAL 2005, 24-26 May 2005, Hradec nad Moravici, Czech Republic, p. 71, Symp. D, paper No. 78.
72. Hryniewicz T., Rokosz K., *Corrosion Resistance Improvement of Metal Components by Burnishing: Effect of Pretreatment*, Proc. of EUROCORR 2005, Book of Abstracts, The European Corrosion Congress, EFC Event Nr 273, IST Lisboa, 4-8 September, 2005, Session B, O-577-B, p. 69.
73. Hryniewicz T., Rokosz K., Fuchs-Rokosz E., *Wpływ obróbki nagniataniem na szybkość korozji stali 45 – badania modelowe*, Mater. IX Konfer.Nauk.-Techn. Współczesne technologie w motoryzacji a bezpieczeństwo ruchu drogowego, Słupskie Forum Motoryzacji, Słupsk, 26 maja 2006, s. 103-114.
74. Hryniewicz T., Rokosz K., *Badanie szybkości korozji stali 45 metodą grawimetryczną*, Mater. IX Konfer.Nauk.-Techn. Współczesne technologie w motoryzacji a bezpieczeństwo ruchu drogowego, Słupskie Forum Motoryzacji, Słupsk, 26 maja 2006, s. 115-124.
75. Hryniewicz T., Rokosz K., *Korozja stali niestopowych w ośrodkach wodnych*, Mater. IX Konfer.Nauk.-Techn. Współczesne technologie w motoryzacji a

- bezpieczeństwo ruchu drogowego, Słupskie Forum Motoryzacji, Słupsk, 26 maja 2006, s. 125-136.
76. Hryniewicz T., Rokosz K., *Effect of Burnishing Surfaces of Regular Triangle-in-Section Unevennesses on the Corrosion Resistance*, Proc. of 14th International Metallurgical & Materials Conference METAL 2006, 23-25 May 2006, Hradec nad Moravici, Czech Republic, p. 66, Symp. D, paper No. 85.
 77. Hryniewicz T., Rokicki R., Rokosz K., *Magneto-electropolishing Process Improves Characteristics of Finished Metal Surfaces*, Metal Finishing, December, 2006, Vol. 104, Nr 12, pp. 26-33.
 78. Hryniewicz T., Rokicki R., Rokosz K., *Investigation of Corrosion Resistance of 316L Austenitic Steel after Electropolishing/Badanie odporności korozyjnej stali austenitycznej 316L po polerowaniu elektrolitycznym*, Mater. X Słupsk. Forum Motoryzacji, Konfer. Słupsk, 25 May 2007, s. 141-152.
 79. Hryniewicz T., Rokicki R., Rokosz K., *Metal Surface Modification by Magneto-electropolishing*, Proc. of 16th International Metallurgical & Materials Conference METAL 2007, 22-24 May 2007, Hradec nad Moravici, Czech Republic, Surf.Engng., D2, 1-8.
 80. Hryniewicz T., Fernandes S.J., Rokicki R., *Comparative Auger Studies of 316L Stainless Steel*, Private investigation, IST Lisboa, Portugal, November 2006.
 81. Kaczmarek M., Simka W., Baron A., Szewczenko J., Marciniak J., *Electrochemical behavior of Ni-Ti alloy after surface modification*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, vol. 18, issue 1-2, Sept.-October 2006, pp. 111-114.
 82. Kajzer W., Krauze A., Walke W., Marciniak J., *Corrosion resistance of Cr-Ni-Mo steel in simulated body fluids*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, vol. 18, issue 1-2, Sept.-October 2006, 115-118
 83. Kortüm G., *Elektrochemia*, PWN, Warszawa 1970.
 84. Koryta J., Dvorak J., Bohackova V., *Elektrochemia*, PWN, Warszawa 1980.
 85. Krasicka-Cydzik E., Kowalski K., Glazowska I., *Electrochemical formation of bioactive surface layer on titanium*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, vol. 18, issue 1-2, Sept.-October 2006, pp. 147-150.
 86. Lee I.H., Lee H.B., *Platelet adhesion onto wettability gradient surfaces in the absence and presence of plasma proteins*, J. Biomed. Mater. Res. 41 (August 1998), pp. 304-3118.
 87. Lévesque J., Dubé D., Fiset M., and Mantovani D., *Materials and Properties for Coronary Stents*, Advanced Materials & Processes, Sept. 2004, 162, No. 9, pp. 45-48.
 88. Liu C.L., Chu P.K., Lin G.Q., Qi M., *Anti-corrosion characteristics of nitride coated AISI 316L stainless steel coronary stents*, Surface & Coatings Technology, 201, 2006, pp. 2802-2806.

89. Lu Z., Huang D., Yang W., *Probing into the effects of a magnetic field on the electrode processes of iron in sulphuric acid solutions with dichromate based on the fundamental electrochemistry kinetics*, Corrosion Science, Vol. 47, 2005, pp. 1471-1492.
90. Lu Z., Huang C., Huang D., and Yang W., *Effects of a magnetic field on the anodic dissolution, passivation and transpassivation behaviour of iron in weakly alkaline solutions with or without halides*, Corrosion Science, Vol. 48, Issue 10, October 2006, pp. 3049-3077.
91. Maitz M.F., Tsyganov I., Pham M.T., and Wieser E., *Blood Compatibility of Titanium Oxides with Various Crystal Structures and Element Doping*, Journal of Biomaterials Applications, 2005, Vol. 17, No. 4, pp. 303-319.
92. Mani G., Feldman M.D., Patel D., Agrawal C.M., *Coronary stents: A Material perspective*, Biomaterials, 28, 2007, pp. 1689-1710.
93. Mansfeld F., *Corrosion mechanisms*, ed. Marcel Dekker Inc., New York 1987.
94. Mansfeld F., *Concerning the display of impedance data*, Corrosion Science, Vol. 44, No. 8, 1988.
95. McNaughton J.K., *Materials engineering II: controlling corrosion in process equipment*, ed. McGraw Hill, 1980.
96. Metals Handbook, 10th edition, vol. 1, *Properties and Selection: Iron, Steels, and High-Performance Alloys*, ASM International, Materials Park, OH 44073, USA, 1990.
97. Oltra R., Keddani M., *Application of impedance technique to localized corrosion*, Corrosion Science, Vol. 28, No. 1, 1988.
98. Otsuka I., and Ozeki S., *Does Magnetic Treatment of Water Change Its Properties*, J. Phys. Chem. Letters B, No. 110, 2006, pp. 1509-1512.
99. Piron D.L., *The Electrochemistry of Corrosion*, published by NACE International, Houston TX, USA, 1994.
100. Pound B.G., *Electrochemical Behavior of Nitinol in Simulated Bile Solution*, SMST-2006, Proc. Int. Conf. on Shape Memory and Superelastic Technologies (to be published).
101. Pourbaix M., *Wykłady z korozji elektrochemicznej*, PWN, Warszawa, 1978
102. Rapp B., *Nitinol for stents*, Materials Today, May 2004, 13 (www.materialstoday.com)
103. Revie R.W., *Uhlig's corrosion handbook*, John Wiley & Sons Inc., USA/Canada 2000.
104. Roberge P.R., Halliop E., Asplund M., Sastri V.S., *Electrochemical impedance spectroscopy as a valuable monitoring technique for various forms of corrosion*, Journal of Applied Electrochemistry, 20, 1990.

105. Roberge P.R., Halliop E., Sastri V.S., *Corrosion of mild steel using electrochemical impedance spectroscopy data analysis*, Corrosion Science, Vol. 48, No.6, 1992.
106. Roberge P.R., Sastri V.S., *On-line corrosion monitoring with electrochemical impedance spectroscopy*, Corrosion Science, Vol. 50, No.10, 1994.
107. Roberge P.R., *Handbook of corrosion engineering*, The McGraw-Hill Companies, Inc, USA 2000.
108. Rokicki R., *(Machining) Magnetic Fields and Electropolished Metallic Implants*, Medical Device & Design Industry, Vol. 28, No. 3/March, 2006, pp. 116-123.
109. Rokicki R., *Apparatus and method for enhancing electropolishing utilizing magnetic fields*, US Patent Appl. 2006124472, publ. 15th June, 2006.
110. Selvaduray G.S., and Bueno H., *The Critical Surface Tension of 316L Stainless Steel: Implications for Stent Thrombogenicity*, Proc. of ASM Materials & Processes for Medical Devices Conference, 8-10 September, 2003, Anaheim, California, USA, 1-6.
111. Sato N., *Corrosion*, 1989, 45(5), pp. 354-368.
112. Sawyer P.N., *Significance of electrochemical phenomena in intravascular thrombosis*, Nature, 206, 1965, pp. 1162-1163.
113. Sawyer P.N. *The effect of various metal interfaces on blood and other living cells*, Ann NY Acad.Sci., 146, 1968, pp. 49-65.
114. Scully J.C., *The Fundamentals of Corrosion*, 3rd ed., Pergamon Press, 1990
115. Sedriks A.J., *Corrosion of Stainless Steels*, 2nd edition, A Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, New York/Chichester/ Brisbane/Toronto/ Singapore, 1996.
116. Selvaduray G., Trigwell S., *Effect of Surface Treatment on Surface Characteristics of 316L Stainless Steel*, Proc. of the Confer. Materials and Processes for Medical Devices Conference, Boston MA, Nov. 14-18, 2005.
117. Serruys P.W., *Handbook of Coronary Stents*, Mosby, UK, 1997.
118. Shabalovskaya S.A., *Surface, corrosion and biocompatibility aspects of Nitinol as an implant material*, Bio-Medical Materials and Engineering, 12 (2002) 69-109 IOS Press.
119. Shih C.C., Lin S.J., Chung Y.L., Su Y.Y., *Increased corrosion resistance of stent materials by converting current surface film of polycrystalline oxide into amorphous oxide*, J.Biomed.Mater.Res., 52, 2000, pp. 323-332.
120. Shih C.C., Shih C.M., Su Y.Y., Lin S.J., *Impact on the thrombogenicity of surface oxide properties of 316L stainless steel for biomedical applications*, J.Biomed.Mater.Res., 67A, 2003, pp. 1320-1328.

121. Silva R.A, Silva I.P., and Rondot B., *Effect of Surface Treatments on Anodic Oxide Film Growth and Electrochemical Properties of Tantalum used for Biomedical Applications*, J. Biomaterials Applications, Vol. 00, 2006, pp. 1-11.
122. Silva T., Silva T.M., Carmezim M.J., Fernandes J.C.S., *Nitinol – A New Material for Biomedical Applications*, Ciência e Tecnologia dos Materiais, Vol. 17, Nr 1-2, 2005, pp. 34-37.
123. Silva C., Rangel C.M., Pires E., *Titanium Nitride Coatings on Stainless Steels for Corrosion Resistance*, Ciência e Tecnologia dos Materiais, Vol. 17, Nr 1-2, 2005, pp. 38-44.
124. Spijker H.T., Graaff R., Boonstra P.W., Busscher H.J., van Oeveren W., *On the influence of flow condition and wettability on blood material interaction*, Biomaterials, 2003 Nov., 24 (26), pp. 4717-4727.
125. Staronka A., *Chemia fizyczna dla metalurgów*, PWN, Warszawa 1980.
126. Summy S.A., Trepanier C., and Venugoplan R., *Topographical and Compositional Homogeneity of Electropolished NiTi Alloy Surface*, In Society for Biomaterials 28th Annual Meeting Transactions (Mt. Laurel, NJ: Society for Biomaterials, 2002): 510.
127. Tang Y-C., Katsuma S., Fujimoto S., Hiromoto S., *Electrochemical study of Type 304 and 316L stainless steels in simulated body fluids and cell cultures*, Acta Biomaterialia, 2, 2006, pp. 709-715.
128. Ufnalski W., *Elementy elektrochemii*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1996.
129. Uhlig H.H., *Corrosion and Corrosion Control*, John Wiley & Sons Inc., New York-London-Sydney-Toronto, 2nd ed., 1971; Uhlig H.H., *Korozja i jej zapobieganie*, WNT, Warszawa, 1976; Uhlig H.H., and Revie R.W., *Corrosion and Corrosion Control*, John Wiley, New York 1985.
130. Wang C., and Chen S., *A study of the effect of magnetic fields on the diffusion layer at the Fe/H₂SO₄ interface by holographic microphotography*, J.Serb. Chem.Soc., 66(7), 2001, pp. 477-481.
131. Wierchoń T., Czarnowska E., Krupa D., *Inżynieria powierzchni w wytwarzaniu biomateriałów tytanowych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2004.
132. Wranglén G., *Podstawy korozji i ochrony metali*, WNT, Warszawa 1985.
133. Zhou Qingchu, Xu Naixin, Shih Shengtai, *The analysis of impedance data by means of a random simplex method*, Corrosion, Vol. 32, No.10, 1991.
134. Mulero L., Alicea L., Sanchez L., Aviles J., Lopez I., *Engineering Biomaterials of Stents*, and contributors: Aviles J.St., (Guidant Caribe Inc.), and Santos J., (Eng.Faculty of University of Puerto Rico at Mayaguez), Group F, 2007.
135. Es-Souni M., Es-Souni M., Fischer-Brandies H., *Assessing the biocompatibility of NiTi shape memory alloys used for medical applications*, Anal. Bioanal. Chem., 381, 2005, pp. 557-567.

136. Lin C.C., Hu C.C., *Electropolishing of 304 stainless steel: surface roughness control using experimental design strategies and a modified electropolishing model*, Surface & Coatings Technology, 2007 (to appear).
137. Polska Norma PN-75/M-80002 Próby technologiczne dla drutów i walcówki. Próba przeginania.
138. Shuman B., Finger C, and Perry K., *High Strain Accelerated Fatigue Failure Testing of NiTi Implantable Devices*, ASM International, Medical Device Materials, 2005, #051107G.

Publikacje własne z ostatniej chwili, lub w realizacji

139. Hryniewicz T., Rokicki R., Rokosz K., *Advantages of Electropolishing in the Magnetic Field*, Proc. of Physical Metallurgy and Science Conference, Advanced Materials and Technologies, 18-21 June 2007, Warsaw University of Technology, Warsaw-Jachranka, Poland, AMT 2007, Poster Session SE 7 (Surface Engineering and Thin Films).
140. Hryniewicz T., Rokicki R., *On the surface modification of stainless steels*, Proc. of 15th Annual Intl.Confer. on Composites/Nano-Engineering, ICCE-15, 15-21 July, 2007, Haikou, Hainan Island, China, ed. by David Hui, pp. 345-346.
141. Hryniewicz T., Rokicki R., Rokosz K., *Surface characterization of AISI 316L biomaterials obtained by electropolishing in a magnetic field*, Surface & Coatings Technology, Available online 7 August, 2007.
142. Hryniewicz T., Rokicki R., Rokosz K., *Metal Surface Modification: Magneto-electropolishing 4*, Transactions of the Institute of Metal Finishing, November 2007, vol. 85, 1-8 (to appear).
143. Hryniewicz T., Rokicki R., Rokosz K., *Corrosion Characteristics of Medical Grade AISI 316L Stainless Steel Surface after Electropolishing in a Magnetic Field*, JCSE (Bob Cottis), 9 August, 2007.
144. Rokicki R., Hryniewicz T., *Nitinol™ Surface Finishing by Magneto-electropolishing*, Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2007, (to appear).
145. Rokicki R., Hryniewicz T., Rokosz K., *Modification of bare metal implants by a „magneto-electropolishing” process*, Medical Device & Diagnostic Industry, January 2008, (invited paper, to appear 2007).
146. Hryniewicz T., Rokicki R., Rokosz K., *Corrosion behaviour of Co-Cr biomaterial after magneto-electropolishing*, Mater. Letters, 2007 (to appear).
147. Hryniewicz T., Rokicki R., *Progress in Surface Treatment of Biomaterials*, Proc. of 4th Intern. Congress on Precision Machining ICPM 2007, Vol. 2, Sandomierz-Kielce, Sept. 25-28,2007, pp. 159-164.

148. Hryniewicz T., Rokicki R., Rokosz K., *Modification of Stainless Steel Surface by Magneto-electropolishing*, Proc. of 5th Sci.Confer. Mechanika'2007, Gdańsk, 23 Nov., 2007, 1-8.

SPIS RYSUNKÓW I TABLIC

TABLE OF CONTENTS

Rys. 3.1. Gęstość względna wybranych biomateriałów metalowych [134]

Fig. 3.1. Relative density of selected metallic biomaterials [134]

Rys. 3.2. Twardość Vickersa wybranych biomateriałów metalowych [134]

Fig. 3.2. Vickers hardness of selected metallic biomaterials [134]

Rys. 3.3. Wydłużenie wybranych biomateriałów metalowych [134]

Fig. 3.3. Elongation of selected metallic biomaterials [134]

Rys. 3.4. Wytrzymałość na rozciąganie wybranych biomateriałów metalowych [134]

Fig. 3.4. Ultimate tensile strength of selected metallic biomaterials [134]

Rys. 3.5. Przewodność cieplna wybranych biomateriałów metalowych [134]

Fig. 3.5. Thermal conductivity of selected metallic biomaterials [134]

Rys. 3.6. Współczynnik rozszerzalności cieplnej wybranych biomateriałów metalowych [134]

Fig. 3.6. Coefficient of thermal expansion of selected metallic biomaterials [134]

Rys. 3.7. Dane techniczne stentów Nitinolowych™

Fig. 3.7. Technical data of Nitinol™ stents

Rys. 3.8. Porównanie odkształcenia pod wpływem obciążenia kości, Nitinolu™ i stali kwasoodpornej 316L [118]

Fig. 3.8. Schematic stress-strain diagram for bone, Nitinol™ and 316L stainless steel [118]

Rys. 3.9. Porównanie wyników badania zwilżalności powierzchni stali 316L: NT – bez obróbki, ECP – po elektropolerowaniu, PA – po spasywowaniu, EPP – po elektropolerowaniu i spasywowaniu, wg [110]

Fig. 3.9. Graphical summary of wetting results on 316L SS surface: NT – untreated, PA – passivated, ECP – electropolished, EPP – electropolished and passivated [110]

Rys. 3.10. Wykresy Evansa ilustrujące zmianę potencjałów korozyjnych pod wpływem zmiany reaktywności anodowej i katodowej stali 316L w roztworze Hanka z dodatkiem (a) aminokwasów i surowicy wołowej, (b) dodatkowo jeszcze komórek L929 w ilości 800 komórek/mm². Linie ciągłe dotyczą reakcji początkowych. Linie przerywane dotyczą reakcji późniejszych, wg [124]

Fig. 3.10. Evans diagram illustrating effect of anodic and cathodic reactivity change on the corrosion potentials, as well as corrosion resistance of stainless steels in Hank's solution with the addition of (a) amino acids and bovine serum, (b) additionally L929 cells with 800 cells/mm². Solid lines indicate initial reactions, broken lines indicate later reactions [124]

Rys. 3.11. Obwód elektryczny granicy faz metal-roztwór (płyn ustrojowy), powierzchni metalu po elektropolerowaniu (ECP)

Fig. 3.11. Equivalent circuit for ECP metal surface in simulated human fluid

Rys. 3.12. Porównanie C_{ox} po polerowaniu ściernym (MP) i po elektropolerowaniu (ECP); Nitinol™ w płynie fizjologicznym Hanka, wg [10]. Potencjał E, V podano względem nasyconej elektrody kalomelowej NEK

Fig. 3.12. Comparison of C_{ox} for abrasive polished MP and electropolished (ECP) Nitinol™ in a physiological Hank's fluid, acc. to [10]. Potential E, V is given against saturated calomel electrode SCE (NEK)

Rys. 3.13. Schematyczne przedstawienie oddziaływania wiązki elektronów pierwotnych na powierzchnię próbki: A – elektrony Augera, B – wiązka elektronów pierwotnych, V_A – objętość, z której mogą być wyemitowane elektrony o energii E_A , V_X – objętość, z której emitowane są elektrony pod wpływem promieniowania rentgenowskiego, E_E – warstwa materiału podlegająca analizie w metodzie EDAX [19]

Fig. 3.13. Action of primary beam electrons on specimen surface: A – Auger electrons, B – primary beam electrons, V_A – volume of which electrons of energy E_A may be emitted, V_X – volume of which electrons coming from X-ray radiation may be emitted, E_E – layer material of the order of microns penetrated by Energy Dispersive Analysis of X Rays EDAX [19]

Rys. 4.1. Granica faz metal/roztwór elektrolitu w procesie elektropolerowania [21]

Fig. 4.1. Metal/solution interface during electropolishing [21]

Rys. 4.2. Typowa krzywa polaryzacji anodowej miedzi w roztworze H_3PO_4 : AB – aktywne roztwarzanie metalu, trawienie powierzchni, EF – zakres „najlepszego ECP”, FG – zakres „gazowania” anody [65]

Fig. 4.2. Typical anodic polarisation curve for copper in H_3PO_4 solution: AB – active metal dissolution, surface etching, EF – the best ECP range, FG – oxygen evolution range [65]

Rys. 4.3. Zależność grubości d warstewki produktów reakcji od prędkości kątowej ω zbadana dla układu Cu/ H_3PO_4 [21]

Fig. 4.3. Dependence of the product reaction film thickness d on the angular velocity ω for Cu/ H_3PO_4 system [21]

Rys. 4.4. Anodowa polaryzacja miedzi w roztworach H_3PO_4 w temperaturze 40 °C. Krzywe podano dla różnych gęstości kwasu H_3PO_4 mierzonej w temperaturze 15 °C: 1 – 1,55; 2 – 1,50; 3 – 1,40; 4 – 1,30; 5 – 1,20; 6 – 1,10 kg·dm⁻³ [21]

Fig. 4.4. Anodic polarisation of copper in H_3PO_4 solution at 40 °C. The curves are referred to different densities of H_3PO_4 measured at 15 °C: 1 – 1.55; 2 – 1.50; 3 – 1.40; 4 – 1.30; 5 – 1.20; 6 – 1.10 $\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ [21]

Rys. 4.5. Krzywe polaryzacji anodowej miedzi w 6 M roztworze kwasu ortofosforowego; temperatura roztworu 18 ± 1 °C. Na rysunku podano względną prędkość przepływu, wg [65]

Fig. 4.5. Anodic polarisation curves of copper in 6 M H_3PO_4 at 18 ± 1 °C. Relative flow velocity is presented in the picture [65]

Rys. 4.6. Krzywe polaryzacyjne zależne od temperatury (A) i różnych gatunków stali (B) zmierzone na stanowisku z wirującą elektrodą dyskową podczas elektropolerowania (A) stali węglowej 1018, $\omega = 50 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$; wodny roztwór H_3PO_4 70%, H_2SO_4 12%, CrO_3 9% wag. — temperatura (a) 20 °C, (b) 40 °C, (c) 60 °C, (d) 80 °C, oraz (B) elektrolit bez zmian, temperatura 80 °C, $\omega = 100 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$; badane materiały — (a) stal węglowa 1018, (b) stal niskostopowa 4141, (c) stal narzędziowa H13, (d) stal narzędziowa 01 – oznaczenia stali, wg ASTM [21]

Fig. 4.6. Polarisation curves dependent on temperature (A) and different sorts of steel (B) measured with an RDE system during electropolishing (A) 1018 carbon steel, $\omega = 50 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$; aqueous solution of H_3PO_4 70%, H_2SO_4 12%, CrO_3 9% by weight, — temperature (a) 20 °C, (b) 40 °C, (c) 60 °C, (d) 80 °C, and (B) the same electrolyte, temperature 80 °C, $\omega = 100 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$; materials studied — (a) 1018 carbon steel, (b) 4141 low-alloy steel, (c) H13 tool steel, (d) 01 tool steel – acc. to ASTM [21]

Rys. 4.7. Zmiana rezystancji w czasie elektropolerowania stali w świeżo przygotowanym roztworze: odcinek a, spadek w fazie początkowej (zero do $4 \text{ Ah}\cdot\text{dm}^{-3}$); odcinek b, monotoniczny wzrost. Krzywe 1...4 pokazują zmianę impedancji przy rosnącym zanieczyszczeniu wodnego roztworu $\text{H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4$, przy czym: krzywa 1, przy 0; krzywa 2, po przepływie $4 \text{ Ah}/\text{dm}^3$; krzywa 3, po około $50 \text{ Ah}\cdot\text{dm}^{-3}$; krzywa 4, po około $240 \text{ Ah}\cdot\text{dm}^{-3}$, wg [26]

Fig. 4.7. Change of resistance during ECP of steel in freshly prepared solution: section a, a decrease at the beginning (zero up to $4 \text{ Ah}\cdot\text{dm}^{-3}$); section b, monotonic increase. Curves 1 ... 4 show change in impedance at growing contamination of aqueous solution $\text{H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4$, with: curve 1, at 0; curve 2, after $4 \text{ Ah}\cdot\text{dm}^{-3}$; curve 3, after about $50 \text{ Ah}\cdot\text{dm}^{-3}$; curve 4 after about $240 \text{ Ah}\cdot\text{dm}^{-3}$ [26]

Rys. 4.8. Krzywe polaryzacyjne dla stali węglowej elektropolerowanej, w roztworze jak na rys. 4.7, uzyskane dla temperatur: 1 – 70 °C (krzywa 1), oraz 2 – 90 °C. Strzałkami wskazano rosnące zanieczyszczenie roztworu przy polerowaniu ciągłym [21]

Fig. 4.8. Anodic polarisation curves for carbon steel electropolished in the soln. as of Fig. 4.7, obtained for temperatures: 1 – 70 °C (curve 1), and 2 – 90 °C. Continuing conamination of solution during ECP has been indicated by the arrows [21]

Rys. 4.9. Zmiana gęstości prądu w czasie elektropolerowania. Układ podwójnie logarytmiczny, warunki potencjostatyczne [21]

Fig. 4.9. Change in current density during electropolishing: logarithmic system, potentiodynamic conditions [21]

Rys. 4.10. Układ elektrolizera i tworzenie się cienkiej błonki i warstwy lepkiej w procesie ECP

Fig. 4.10. Electrolyser system and solid film and viscous layer formation during ECP

Rys. 4.11. Wykres zmian gęstości prądu w czasie stadiów I i II, odpowiednio z tworzeniem się i bez tworzenia się cienkiej błonki, wg równań (4.10) i (4.11). Linie ciągłe, z tworzeniem się, linie przerywane – bez tworzenia się cienkiej błonki [21]

Fig. 4.11. Changes in current densities during stadia I and II, with and without solid film formation, acc. to formulae (4.10) and (4.11). Solid lines, with formation, dotted lines, without solid film formation [21]

Rys. 4.12. Schemat tworzenia się warstwy lepkiej i zmiana stężenia w czasie elektropolerowania z konwekcją naturalną dla kolejnych chwil $t=0, t_1, t_2, \dots, t \rightarrow \infty$

Fig. 4.12. Viscous layer formation schematic and change in concentration during electropolishing with a natural convection for consecutive moments $t=0, t_1, t_2, \dots, t \rightarrow \infty$

Rys. 4.13. Tworzenie się warstwy lepkiej podczas elektropolerowania przy konwekcji wymuszonej (doświadczenie z wirującą elektrodą dyskową) [21]

Fig. 4.13. Viscous layer formation schematic and change in concentration during electropolishing with a forced convection (reference to RDE) [21]

Rys. 4.14. Zmiana kształtu mikrogeometrii 2D podczas elektropolerowania powierzchni sinusoidalnej

Fig. 4.14. Microgeometry change 2D during electropolishing of a sinusoidal surface

Rys. 4.15. Zależność parametru R_c od czasu elektropolerowania dla 3 próbek stali 1H18N9T [20]

Fig. 4.15. Dependence of R_c on electropolishing time for 3 samples of 1H18N9T steel [20]

Rys. 4.16. Zależność parametru R_a od czasu elektropolerowania dla 3 próbek stali 1H18N9T [20]

Fig. 4.16. Dependence of R_a on electropolishing time for 3 samples of 1H18N9T steel [20]

Rys. 4.17. Odchylenie standardowe pochodnej profilu: 1 – po szlifowaniu stali, 2 – po elektropolerowaniu w czasie 300 s dla 6 wybranych próbek stali 1H18N9T [20]

Fig. 4.17. Standard deviation of the profile derivative after: 1 – grinding, 2 – electropolishing within 300 s for 6 samples of 1H18N9T steel [20]

Rys. 4.18. Zmiana parametrów powierzchni R_a , R_c i σ_y po elektropolerowaniu [20]

Fig. 4.18. Variation of surface parameters R_a , R_c and σ_y after electropolishing of 1H18N9T steel [20]

Rys. 4.19. (A) Model roztwarzania anodowego w procesie ECP ukazujący poprzez strzałki: (1) kierunek ruchu akceptora, (2) kierunek ruchu jonów metalu

Fig. 4.19. (A) Model of anodic dissolution during ECP with arrows: (1) the moving direction of acceptors and (2) the moving direction of metal ions

Rys. 4.19. (B) Przekrój poprzeczny ECP metalu ukazujący osłaniającą warstwę zaadsorbowanych cząstek o (1) małej/słabej, oraz (2) dużej/mocnej strukturze polimerowej.

Na rysunku: (a) roztwór elektrolitu, (b) zaadsorbowana osłaniająca warstewka cząstek, (c) warstwa roztworu soli, (d) warstwa jonów metalu wzbogacona anionami, (e) polerowany/roztwarzany metal

Fig. 4.19. (B) Cross-section of ECP metal dominated by the microstructure/coverage of the adsorbed shielding molecules with (1) small/weak and (2) large/strong polymeric structure.

In the picture: (a) bulk solution, (b) adsorbed shielding molecules, (c) salt-solution layer, (d) metal ions layer enriched with anion/oxygen-deficient sites, (e) ECP/dissolved metal

Rys. 5.1. Schemat układu do magnetoektopolerowania: A – anoda, K – katoda, M – magnes lub elektromagnes, W – drut stalowy uformowany w postaci walca

Fig. 5.1. Magneto-electropolishing system schematic: A – anode, K – cathode, M – magnet or electromagnet, W – steel wire mesh of cylindrical shape

Rys. 5.2. Zmiana ubytku masy próbki w funkcji wielkości indukcji magnetycznej wytworzonej w procesie elektropolerowania stali kwasoodpornej 316L [77, 108]

Fig. 5.2. Change in sample mass loss (expressed in mg and percentage) vs magnetic induction applied during electropolishing of 316L stainless steel [77, 108]

Rys. 5.3. Wpływ pola magnetycznego na ubytek metalu w procesie elektropolerowania różnych metali i stopu 316L: (a) w obszarze wydzielania tlenu, (b) poniżej obszaru wydzielania tlenu (na poziomie *plateau* krzywej polaryzacji anodowej) [77, 108]

Fig. 5.3. Effects of magnetic field used in electropolishing on the mass loss of different metals and alloy 316L: (a) within the oxygen evolution regime, (b) below the oxygen evolution regime (on the anodic curve *plateau*) [77, 108]

Rys. 5.4. Zależność kąta zwilżania od czasu dla stali kwasoodpornej 316L po: ECP – elektropolerowaniu, MECP – magnetoektopolerowaniu [77, 108]

Fig. 5.4. Changes in contact angle vs time on 316L stainless steel samples after: ECP – electropolishing, MECP – magneto-electropolishing [77, 108]

Rys. 5.5. Widok zwilżania powierzchni Nitinolu™ po: a – magnetoektopolerowaniu, b – standardowym polerowaniu elektrolitycznym [144]

Fig. 5.5. Pictures of water droplet deposited on Nitinol™ surfaces after: a – magneto-electropolishing, b – standard electropolishing [144]

Rys. 5.6. Mikrofotografie SEM powierzchni Nitinolu™ po: (a) elektropolerowaniu standardowym (ECP), (b) magnetoektopolerowaniu (MECP) [144, 145]

Fig. 5.6. Scanning electron microscope micrographs of Nitinol™: (a) ECP – electropolished, (b) MECP – magneto-electropolished [144, 145]

Rys. 5.7. Atomowa względna zawartość Ti w warstewce tlenku na powierzchni Nitinolu™ zbadana metodą EDAX dla trzech energii rozpraszania. Większe wartości – po MECP [144]

Fig. 5.7. Relative atomic Ti concentration measured on Nitinolu™ surface by EDAX for three dispersive energies. Higher values – after MECP [144]

Rys. 5.8. Chropowatość (R_a , R_{max}) powierzchni Nitinolu™ po elektropolerowaniu (ECP) i magnetoelektropolerowaniu (MECP) zmierzona na mikroskopie sił atomowych AFM [145]. Mniejsze (R_a , R_{max}) – po MECP

Fig. 5.8. Roughness (R_a , R_{max}) of ECP and MECP Nitinolu™ surface measured by Atomic Force Microscopy [145]. Lower (R_a , R_{max}) – after MECP

Rys. 5.9. Widmo chemiczne warstwy tlenku na Nitinolu™ po magnetoelektropolerowaniu [144]

Fig. 5.9. Chemical spectrum of magneto-electropolished Nitinolu™ oxide film [144]

Rys. 5.10. Zmiana grubości warstwy tlenków (60 Å lub 6 nm) w funkcji czasu oddziaływania elektronów Augera na powierzchni Nitinolu™ po magnetoelektropolerowaniu MECP [144]

Fig. 5.10. Thickness of oxide (60 Å or 6 nm) in terms of sputtering time for MECP Nitinolu™ [144]

Rys. 5.11. Zestaw próbek ze stali kwasoodpornej 316L ϕ 18 mm, użyty do badań wstępnych po: ECP – elektropolerowaniu (rząd dolny), oraz po MECP – magnetoelektropolerowaniu (rząd górny)

Fig. 5.11. Set of AISI 316L stainless steel samples, dia 18 mm, used for initial studies after: ECP – electropolishing (lower row), and MECP – magneto-electropolishing (upper row)

Rys. 5.12. Wyniki badań chropowatości 2D powierzchni próbek stali kwasoodpornej 316L po: (a) ECP – elektropolerowaniu, (b) MECP – magnetoelektropolerowaniu [77]

Fig. 5.12. 2D roughness results obtained on 316L stainless steel samples after: (a) ECP – electropolishing, (b) MECP – magneto-electropolishing [77]

Rys. 5.13. Obrazy 3D próbek ze stali 316L po: (a) elektropolerowaniu ECP, (b) magnetoelektropolerowaniu MECP [77]

Fig. 5.13. 3D surface pictures of AISI 316L stainless steel after: (a) standard electropolishing ECP, (b) magneto-electropolishing MECP [77]

Rys. 5.14. Krzywa polaryzacji anodowej stali 316L i zakresy polerowania: (a) na poziomie *plateau*, (b) w obszarze intensywnego wydzielania tlenu

Fig. 5.14. Anodic polarization curve for AISI 316L stainless steel and the modes of electropolishing: (a) on the *plateau* level, (b) in the range of oxygen evolution

Rys. 5.15. Zestaw próbek ze stali kwasoodpornej 316L, ϕ 18 mm (po polerowaniu), użyty do badań zasadniczych po: ECP – elektropolerowaniu (rząd dolny) oraz po MECP – magnetoelektropolerowaniu (rząd górny)

Fig. 5.15. Set of AISI 316L vm stainless steel samples, dia 18 mm, (after treatment) used for general studies after: ECP – electropolishing (lower row), and MECP – magnetoelectropolishing (upper row)

Rys. 5.16. Wyniki badań parametrów chropowatości R_a i R_z powierzchni próbek ze stali kwasoodpornej 316L w dwu płaszczyznach prostopadłych po: ECP – elektropolerowaniu, oraz po MECP – magnetoelektropolerowaniu (polerowanie na poziomie *plateau*)

Fig. 5.16. Results of surface roughness parameters R_a and R_z on AISI 316L vm stainless steel samples, after: ECP – electropolishing, and MECP – magnetoelectropolishing (the *plateau* level mode)

Rys. 5.17. Wyniki badań parametrów chropowatości R_a i R_z powierzchni próbek ze stali kwasoodpornej 316L w dwu płaszczyznach prostopadłych po: ECP – elektropolerowaniu, oraz MECP – magnetoelektropolerowaniu (polerowanie w zakresie wydzielania się tlenu)

Fig. 5.17. Results of surface roughness parameters R_a and R_z on AISI 316L stainless steel samples, after: ECP – electropolishing, and MECP – magnetoelectropolishing (the oxygen evolution mode)

Rys. 5.18. Wyniki badań stali 316L metodą spektroskopii Augera: ECP – po polerowaniu standardowym [80]

Fig. 5.18. Results of AISI 316L analysis using Auger Electron Spectroscopy: ECP – after standard electropolishing [80]

Rys. 5.19. Wyniki badań stali 316L metodą spektroskopii Augera: MECP – po magnetoelektropolerowaniu [80]

Fig. 5.19. Results of AISI 316L analysis using Auger Electron Spectroscopy: MECP – after magnetoelectropolishing [80]

Rys. 5.20. Komórka elektrochemiczna stosowana do badań korozji: A – rysunek, B – po uzbrojeniu wraz z elektrodami: WE – roboczą, CE – prądową/platynową, RE – odniesienia/kalomelową

Fig. 5.20. Electrochemical cell used for corrosion investigation: A – drawing, B – mounted with electrodes: WE – working, CE – current/platinum, RE – reference/calomel

Rys. 5.21. Wyniki badania potencjału obwodu otwartego stali 316L w roztworze Ringera w funkcji czasu po: A – elektropolerowaniu standardowym ECP, B – po magnetoelektropolerowaniu MECP [143]

Fig. 5.21. Open circuit potential of 316L SS obtained in Ringer's solution vs time plot after: A – standard electropolishing ECP, B - magnetoelectropolishing MECP [143]

Rys. 5.22. Porównanie wyników badań wstępnych impedancji elektrochemicznej EIS powierzchni próbek ze stali 316L po: 1-ECP – polerowaniu elektrolitycznym, 2-MECP – magnetoelektropolerowaniu. Na osiach $\text{Im}(Z)$ i $\text{Re}(Z)$ podano w omach; temperatura pokojowa; elektrolit – płyn Ringera [77]

Fig. 5.22. Comparison of preliminary EIS corrosion results obtained on 316L stainless steel samples after: 1-ECP – standard electropolishing, 2-MECP – magnetoelectropolishing. $\text{Im}(Z)$ and $\text{Re}(Z)$ in ohm; room temperature; electrolyte used: Ringer's solution [77]

Rys. 5.23. Charakterystyki EIS – wyniki badań korozji stali 316L w roztworze Ringera po: 1-ECP – polerowaniu elektrolitycznym, 2-MECP – magnetoelektropolerowaniu. Temperatura pokojowa [141]

Fig. 5.23. EIS characteristics: corrosion results of 316L biomaterial in Ringer's solution after: 1-ECP – standard electropolishing, 2-MECP – magnetoelectropolishing. Room temperature [141]

Rys. 5.24. Porównanie wyników badań impedancji elektrochemicznej EIS powierzchni próbek ze stali 316L po: 1-ECP – polerowaniu elektrolitycznym, 2-MECP – magnetoelektropolerowaniu. Elektrolit – 3% wodny roztwór NaCl

Fig. 5.24. Comparison of EIS corrosion results obtained on 316L stainless steel samples after: 1-ECP – standard electropolishing, 2-MECP – magnetoelectropolishing. Electrolyte – 3% aqueous soln NaCl

Rys 5.25. Charakterystyki polaryzacyjne korozji stali 316L w roztworze Ringera po polerowaniu elektrolitycznym (w warunkach wydzielania tlenu): a – standardowym, b – w polu magnetycznym. Temperatura pokojowa [142]

Fig. 5.25. Polarisation corrosion characteristics of 316L in Ringer's body fluid after electropolishing (under the oxygen evolution mode) after: a – standard electropolishing, b – magnetoelectropolishing. Room temperature [142]

Rys. 5.26. Charakterystyki polaryzacyjne badań korozji stali 316L w 3% wodnym roztworze NaCl po polerowaniu elektrolitycznym (w warunkach wydzielania tlenu): a – standardowym, b – w polu magnetycznym. Temperatura pokojowa [142]

Fig. 5.26. Polarisation curves: corrosion characteristics of 316L in 3% aqueous soln. NaCl after electropolishing (under the oxygen evolution mode) after: a – standard electropolishing, b – magnetoelectropolishing. Room temperature [142]

Rys. 5.27. Widok próbek Nitinolu™ użytych do badań odporności korozyjnej: (a) o średnicy ϕ 0,14 mm, (b) o średnicy ϕ 0,87 mm

Fig. 5.27. View of Nitinol™ samples used for corrosion studies (as received) of diameters: (a) ϕ 0.14 mm, (b) ϕ 0.87 mm

Rys. 5.28. Porównanie próbek Nitinolu™ – obrazy z Neophotu: (a) po otrzymaniu – bez obróbki, (b) po magnetoelektropolerowaniu (MECP); (c, d) porównanie średnic próbek (ϕ 0,14 mm)

Fig. 5.28. Comparison of Nitinol™ samples' surface (Neophot images): (a) as received, (b) after magnetoelectropolishing (MECP), (c, d) comparison of change in sample diameters (ϕ 0.14 mm)

Rys. 5.29. Wyniki EIS badań Nitinolu™ w płynie Ringera na próbkach (ϕ 0,87 mm): (a) po otrzymaniu – przed polerowaniem, (b) po magnetoelektropolerowaniu MECP. Temperatura pokojowa

Fig. 5.29. EIS results obtained on Nitinol™ in Ringer's solution samples (ϕ 0,87 mm): (a) as received, and (b) after magneto-electropolishing MECP. Room temperature

Rys. 5.30. Wyniki EIS badań Nitinolu™ w płynie Ringera na próbkach (ϕ 0,84 mm): (a) po standardowym polerowaniu elektrolitycznym ECP, (b) po magnetoelektropolerowaniu MECP. Temperatura pokojowa

Fig. 5.30. EIS results obtained on Nitinol™ in Ringer's solution samples (ϕ 0,84 mm): (a) after standard electropolishing ECP, and (b) after magneto-electropolishing MECP. Room temperature

Rys. 5.31. Porównanie wyników badań EIS dla próbek Nitinolu™ (a,b – ϕ 0,87 mm, c,d – ϕ 0,14 mm) w płynie Ringer'a: (a) po otrzymaniu – przed polerowaniem elektrolitycznym, (b) po magnetoelektropolerowaniu oraz (c) po elektropolerowaniu standardowym, (d) po magnetoelektropolerowaniu. Temperatura pokojowa

Fig. 5.31. Comparison of EIS results obtained on Nitinol™ samples (a,b – ϕ 0,87 mm, c,d – ϕ 0,14 mm) in Ringer's solution: (a) as received, (b) after magneto-electropolishing, (c) after standard electropolishing, (d) after magneto-electropolishing. Room temperature

Rys. 5.32. Wstępne porównawcze wyniki badań krzywych polaryzacyjnych dla próbek Nitinolu™ w płynie Ringera: (a) po polerowaniu elektrolitycznym standardowym ECP, (b) po magnetoelektropolerowaniu MECP (dla próbek ϕ 0,84 mm). Temperatura pokojowa

Fig. 5.32. Preliminary polarisation curves obtained on Nitinol™ samples in Ringer's solution: (a) after standard electropolishing ECP, (b) after magneto-electropolishing MECP (samples of dia 0.84 mm). Room temperature

Rys. 5.33. Wyniki badań (liczba cykli) przegięć Nitinolu™ na próbkach polerowanych elektrolitycznie: ECP – standardowo, MECP – w polu magnetycznym

Fig. 5.33. Results of investigation (number of cycles) of bendings obtained on Nitinol™ samples after electrolytic polishing: ECP – standard, and MECP – in a magnetic field

Rys. 5.34. Obrazy SEM przelomów próbek Nitinolu™ polerowanych elektrolitycznie: (a) ECP – standardowo, (b) MECP – w polu magnetycznym

Fig. 5.34. SEM pictures of Nitinol™ samples' fracture after electrolytic polishing: (a) ECP – standard, (b) MECP – in a magnetic field

Rys. 5.35. Wyniki EIS badań stopu Co-Cr na próbkach po polerowaniu elektrolitycznym: (a) standardowym ECP, (b) w polu magnetycznym MECP. Elektrolit – płyn Ringera. Temperatura pokojowa [146]

Fig. 5.35. EIS results obtained on Co-Cr alloy samples after electrolytic polishing: (a) standard ECP, and (b) in a magnetic field MECP. Electrolyte used: Ringer's solution; room temperature [146]

Rys. 5.36. Krzywe polaryzacyjne uzyskane na stali 316L w płynie Ringera po trzech obróbkach: (a) polerowaniu ściernym MP (wielkość ziarna 1000), (b) standardowym polerowaniu elektrolitycznym ECP, i (c) elektropolerowaniu w polu magnetycznym MECP. Temperatura pokojowa [145]

Fig. 5.36. Polarization curves obtained on 316L SS samples in Ringer's solution after: (a) mechanical abrasive polishing MP (grit size 1000), (b) standard electrolytic polishing ECP, and (c) electropolishing in a magnetic field MECP. Room temperature [145]

Rys. 5.37. Krzywe polaryzacyjne uzyskane na Nitinolu™ w płynie Ringera po dwu obróbkach: (a) standardowym polerowaniu elektrolitycznym ECP, i (b) elektropolerowaniu w polu magnetycznym MECP. Temperatura pokojowa [145]

Fig. 5.37. Polarization curves obtained on Nitinol™ samples in Ringer's solution after two treatments: (a) standard electrolytic polishing ECP, and (b) electropolishing in a magnetic field MECP. Room temperature [145]

Rys. 5.38. Krzywe polaryzacyjne uzyskane na stopie Co-Cr w płynie Ringera po dwu obróbkach: (a) standardowym polerowaniu elektrolitycznym ECP, i (b) elektropolerowaniu w polu magnetycznym MECP; temperatura pokojowa [146]

Fig. 5.38. Polarization curves obtained on Co-Cr alloy samples in Ringer's solution after two treatments: (a) standard electrolytic polishing, and (b) electropolishing in a magnetic field: room temperature [146]

Rys. 5.39. Szybkość korozji stali 316L w roztworze Ringera (temperatura 25 °C) po obróbce: MP – polerowaniu ściernym (papier o ziarnistości 1000), ECP – standardowym polerowaniu elektrolitycznym, MECP – magnetoelektropolerowaniu [135]

Fig. 5.39. Corrosion rate of AISI 316L SS in Ringer's solution at 25 °C after treatment by: MP – abrasive polishing (grit size 1000), ECP – standard electropolishing, MECP – magnetoelectropolishing [135]

Rys. 5.40. Porównanie prądu korozji Nitinolu™ w roztworze Ringera (temperatura 25 °C) po obróbce: ECP – standardowym polerowaniu elektrolitycznym, MECP – magnetoelektropolerowaniu

Fig. 5.40. Corrosion current of Nitinol™ in Ringer's solution at 25 °C after treatment by: ECP – standard electropolishing, MECP – magnetoelectropolishing

Rys. 5.41. Porównanie prądu korozji stopu Co-Cr w roztworze Ringera (temperatura 25 °C) po obróbce: ECP – standardowym polerowaniu elektrolitycznym, MECP – magnetoelektropolerowaniu

Fig. 5.41. Corrosion current of Co-Cr alloy in Ringer's solution at 25 °C after treatment by: ECP – standard electropolishing, MECP – magnetoelectropolishing

Rys. 5.42. Obrazy SEM powierzchni próbek stali kwasoodpornej 316L po standardowym polerowaniu elektrolitycznym: (a) powiększenie 1000x, (b) powiększenie 10000x

Fig. 5.42. SEM images of 316L SS surface after a standard electropolishing: (a) magnification 1000x, (b) magnification 10000x

Rys. 5.43. Obrazy SEM powierzchni próbek stali kwasoodpornej 316L po magneto-elektropolerowaniu: (a) powiększenie 1000x, (b) powiększenie 10000x

Fig. 5.43. SEM images of 316L SS surface after magnetoelectropolishing: (a) magnification 1000x, (b) magnification 10000x

Rys. 5.44. Obrazy SEM powierzchni próbek Nitinolu™ w stanie surowym (bez obróbki powierzchniowej): (a) powiększenie 1000x, (b) powiększenie 10000x

Fig. 5.44. SEM images of Nitinol™ sample surface as received: (a) magnification 1000x, (b) magnification 10000x

Rys. 5.45. Obrazy SEM powierzchni próbek Nitinolu™ po polerowaniu elektrolitycznym: (a) powiększenie 1000x, (b) powiększenie 10000x

Fig. 5.45. SEM images of Nitinol™ sample surface after electropolishing: (a) magnification 1000x, (b) magnification 10000x

Rys. 5.46. Obrazy SEM powierzchni próbek Nitinolu™ po magneto-elektropolerowaniu: (a) powiększenie 1000x, (b) powiększenie 10000x

Fig. 5.46. SEM images of Nitinol™ sample surface after magnetoelectropolishing: (a) magnification 1000x, (b) magnification 10000x

TABLICE/TABLES

Tablica 3.1. Nominalny skład Nitinolu™

Table 3.1. Nitinol™ nominal composition

Tablica 3.2. Nominalny skład stali kwasoodpornej 316L

Table 3.2. AISI 316L stainless steel composition

Tablica 3.3. Skład chemiczny roztworu Ringera stosowanego do badań korozyjnych

Table 3.3. Ringer's solution composition used for the corrosion study

Tablica 3.4. Skład chemiczny roztworu Hanka

Table 3.4. Hank's physiologic solution composition

Tablica 3.5. Skład chemiczny roztworu Tyrode'a

Table 3.5. Tyrode's physiologic solution composition

Tablica 3.6. Skład chemiczny sztucznej uryny

Table 3.6. Urine substitute physiologic solution composition

Tablica 3.7. Skład chemiczny sztucznej plazmy

Table 3.7. Plasma substitute composition

Tablica 5.1. Zawartość procentowa pierwiastków w warstewce tlenków na Nitinolu™ po MECP [144]

Table 5.1. Auger atomic concentration of MEP Nitinol™ oxide [144]

Tablica 5.2. Wyniki badań chropowatości powierzchni 2D [77]

Table 5.2. Surface roughness results in 2D [77]

Tablica 5.3. Zestawienie wyników badań chropowatości powierzchni próbek 316L po polerowaniu elektrolitycznym na poziomie plateau (a) w dwu prostopadłych płaszczyznach: *x-x* i *y-y*

Table 5.3. Comparison of surface roughness results on AISI 316L samples after electrolytic polishing on the plateau level (a) in two perpendicular directions: *x-x* and *y-y*

Tablica 5.4. Zestawienie wyników badań chropowatości powierzchni próbek 316L po polerowaniu elektrolitycznym w zakresie intensywne wydzielania tlenu (b) w dwu prostopadłych płaszczyznach: *x-x* i *y-y*

Table 5.4. Comparison of surface roughness results on AISI 316L samples after electrolytic polishing in the range of intensive oxygen evolution (b): in two perpendicular directions: *x-x* and *y-y*

Tablica 5.5. Skład chemiczny stopu L-605

Table 5.5. Chemical composition of L-605 alloy

STRESZCZENIE

Biomateriały – to metale i stopy wykazujące dobrą odporność korozyjną w obecności fizjologicznych płynów ustrojowych i tkanki ludzkiej. W ostatnich dziesięcioleciach powstało wiele technologii obróbki powierzchniowej, jak i bardzo wysublimowanych metod badawczych biomateriałów, dających gwarancję wykorzystania przyrządów wykonanych z tych metali i stopów na implanty i stenty zastępujące organy w ciele człowieka.

Jeden z pierwszych rozdziałów pracy poświęcono biomateriałom metalowym i ich charakterystyce fizyko-mechanicznej. Opisano stosowane technologie obróbki powierzchniowej, aby skupić się na polerowaniu elektrolitycznym. Scharakteryzowano środowisko korozyjne, oraz dotychczasowy stan badań biomateriałów. Następnie przedstawiono zagadnienie modelowania granicy faz biomateriałów ze środowiskiem i metody badań powierzchni.

Jedną z najważniejszych technologii obróbki powierzchniowej stosowanej do biomateriałów metalowych jest polerowanie elektrolityczne, technologia, którą Autor zajmuje się od ponad 36 lat. Pierwsza część rozdziału 4 pracy zawiera opis matematyczny procesu polerowania elektrolitycznego, specyfikę roztworów stosowanych w procesie elektropolerowania oraz mechanizm procesu. Następnie przedstawiono wpływ konwekcji, naturalnej i wymuszonej, aby przejść do charakterystycznych cech mikrowygładzania w procesie elektropolerowania. Na końcu tego rozdziału, w oparciu o dotychczasowe doświadczenia, przedstawiono dynamiczny model granicy faz w procesie polerowania elektrolitycznego.

Rozdział piąty książki rozpoczęto od zaprezentowania, w pierwszych trzech podrozdziałach, wcześniejszych wyników badań Ryszarda Rokickiego (doktorant Autora) oraz wyników zaczerpniętych ze wspólnych badań własnych. Badania te dotyczyły wpływu wytworzonego pola magnetycznego na ubytek metalu w czasie obróbki elektropolerowaniem, badania zwilżalności oraz zmian w warstwie wierzchniej. W szczególności zaskakujące wyniki badań statycznego kąta styku po magnetoelektropolerowaniu zrodziły potrzebę rozszerzenia badań o inne właściwości: chropowatość powierzchni i odporność korozyjną biomateriałów.

W badaniach własności powierzchni biomateriałów po obróbce powierzchniowej wykorzystuje się obecnie aparaturę i urządzenia do badań

fizycznych powierzchni (pomiar statycznego kąta styku – zwilżalność), chropowatości powierzchni (metodą stykową 2D, 3D, bezstykową – mikroskop sił atomowych AFM), korozyjnych (cykliczna polaryzacja anodowa, krzywe polaryzacyjne, potencjał obwodu otwartego, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna EIS), jak i aparaturę do badań materiałowych (np. elektronowa mikroskopia skaningowa SEM, spektroskopia elektronowa z analizą chemiczną ESCA czy spektroskopia elektronowa Augera AES). Przygotowana powierzchnia biomateriałów podlega następnie badaniom *in vitro* oraz dalszym badaniom medycznym *in vivo* w warunkach naturalnego środowiska człowieka. Dopiero wówczas można sądzić o przydatności poszczególnych technologii obróbki powierzchniowej badanych biomateriałów.

Badaniom chropowatości powierzchni poddano próbki stali austenitycznej 316L i Nitinolu™. Ich wyniki wskazują w każdym przypadku na zmniejszenie parametrów mikrochropowatości powierzchni magnetoelektropolerowanych w stosunku do powierzchni uzyskiwanych po standardowym polerowaniu elektrolitycznym. Metodami elektrochemicznymi zbadano następnie korozyjne zachowanie się wybranych próbek biomateriałów (AISI 316L, stopy NiTi oraz stop Co-Cr) w płynie ustrojowym Ringera, porównując wyniki badań powierzchni po obu obróbkach elektropolerowaniem, a dla stali 316L dodatkowo po polerowaniu ściernym. W pracy zamieszczono zdjęcia z mikroskopu skaningowego powierzchni próbek biomateriałów, wykazując wyższość technologii magnetoelektropolerowania.

Niniejsza praca ma na celu wykazanie zalet polerowania elektrolitycznego z użyciem pola magnetycznego nad elektropolerowaniem standardowym dla osiągnięcia oczekiwanych rezultatów. Wyniki tej pracy ukazują podstawę dla modyfikacji powierzchni biomateriałów i mogą być przyczynkiem dla poprawy tolerancji implantów w organizmie człowieka.

ABSTRACT

Biomaterials are metals and alloys showing good corrosion resistance in the presence of body fluids and human tissue. During recent decades, many surface technologies have been developed. Also several quite intricate investigation techniques have been introduced to allow for using devices made of these biomaterials for implants and stents to replace human organs and/or improve their action.

One of the first chapters of this book is devoted to the metallic biomaterials and their physico-mechanical characteristics. Then surface technologies are described to focus on electropolishing technology. The human corrosion environment and the up-to-date research state-of-art is described. The problem of biomaterials interface modeling and surface investigation methods are presented.

One of the most important surface technologies applied for biomaterials is electrolytic polishing, the technology developed by the Author for 36 years now. The first part of the Chapter 4 covers mathematical description of the process, specifics of the solutions used for electropolishing, and the process mechanism. Then the effect of natural and forced convection is discussed to come to characteristics of electropolishing process. Based on the up-to-date experience, at the end of this Chapter, a dynamic model of electropolishing process has been presented.

Chapter 5 of this book begins with presentation of some research results obtained by Mr R. Rokicki, the Author's PhD student, as well as our common study results published. Specifically, the results of biomaterials wettability and surface film investigation have been presented. General part of this Chapter 5 is devoted to reveal improvement in surface roughness characteristics after magnetoelectropolishing, corrosion study results performed by means of electrochemical techniques, in these especially the impedance spectroscopy and polarization curves' measurements.

The following surface techniques have been used in the study: static contact angle measurement, surface roughness measurement (using 2D and 3D stylus, and AFM methods), electrochemical impedance spectroscopy EIS, open circuit potential OCP, polarization curves, Neophot and SEM, as well as material film studies using Auger Electron Spectroscopy with XPS. This way prepared biomaterials surface should undergo to medical *in vitro* and *in vivo* studies under natural human environment. Positive results of such biomedical experiments may be a good basis for selection of the most proper surface

technology to use for a specific biomaterial, 316L stainless steel, Nitinol™, and/or Co-Cr alloy.

The study results of surface roughness of the AISI 316L SS and Nitinol™ are presented in the paper. The results indicate more uniform and better surface microlevelling after magnetoelectropolishing in comparison with the results obtained after standard electropolishing. Electrochemical corrosion study results indicate on better performance of biomaterials studied (AISI 316L SS, NiTi alloy, and Co-Cr alloy) in the Ringer's body fluid of surfaces obtained after magnetoelectropolishing in comparison with the surfaces after standard electropolishing. The images of metallic biomaterials surfaces obtained from a scanning electron microscopy SEM reveal superiority of the proposed surface technology, the electropolishing in the magnetic field, over the results obtained from standard electropolishing.

The purpose of this work is to show advantages of electropolishing in the presence of a magnetic field over a standard electropolishing, specifically in the reference to biomaterials surface treatment. The results of this work are fundamental for modification of biomaterials surface and should contribute to improve tolerance of implants and stents in the human body.

PODZIĘKOWANIA

Wyrażam szczególne podziękowania Panu mgr inż. Ryszardowi Rokickiemu, *Electrobright, Macungie PA, USA* (www.electrobright.com) za współpracę, dyskusję i dostarczanie próbek biomateriałów metalowych polerowanych elektrolitycznie.

Autor składa również podziękowania dr inż. Krzysztofowi Rokoszowi za wykonanie badań korozyjnych wybranych biomateriałów, pracownikom Zakładu Metrologii Wydziału Mechanicznego Politechniki Koszalińskiej za wykonanie pomiarów chropowatości powierzchni oraz pracownikom Instytutu Mechatroniki, Nanotechnologii i Techniki Próżniowej PK za wykonanie zdjęć mikroskopowych próbek wybranych biomateriałów.

ACKNOWLEDGEMENTS

I express my best gratitude to Mr Ryszard Rokicki, *Electrobright, Macungie PA, USA USA* (www.electrobright.com), for the co-operation, discussion and delivery of electropolished samples of metallic biomaterials.

The Author wishes to acknowledge Dr K. Rokosz for performing corrosion studies of biomaterials, to the staff of Metrology Division, Department of Mechanical Engineering, Koszalin University of Technology, for getting surface roughness measurements on the delivered samples, and to the staff of the Institute of Nanotechnology and Materials Engineering TUK for getting microscopic images of selected biomaterials.