

Załącznik nr 3

Autoreferat

Porowate biomateriały metalowe na bazie tytanu i tantalu

dr inż. Grzegorz Adamek



Politechnika Poznańska

Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej

Instytut Inżynierii Materiałowej

Poznań, 2023

Moją pracę dedykuję żonie i dzieciom

Spis treści

1. Imię i nazwisko
2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe
3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu
4. Wskazanie osiągnięcia naukowego stanowiącego cykl powiązanych tematycznie publikacji, o których mowa w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.).
 - 4.1. Tytuł osiągnięcia
 - 4.2. Jednotematyczny cykl publikacji
 - 4.3. Omówienie celu naukowego i osiągniętych rezultatów
5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych
 - 5.1. Działalność naukowa prowadzona przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora
 - 5.2. Działalność naukowa prowadzona po uzyskaniu stopnia naukowego doktora
6. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.
7. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.
8. Pozostałe informacje dotyczące kariery zawodowej

1. Imię i nazwisko

Grzegorz Adamek

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

Doktor nauk technicznych

Dyscyplina / specjalność: Inżynieria materiałowa / biomateriały nanokrystaliczne

Tytuł pracy: Modyfikacja warstwy wierzchniej nanokrystalicznych stopów tytanu do zastosowań na implanty

Data obrony: 03.09.2012

Miejsce: Politechnika Poznańska, Wydział Budowy Maszyn i Zarządzania

Promotor: dr hab. inż. Jarosław Jakubowicz, prof. nadzw.

Recenzenci: prof. dr hab. inż. Tadeusz Wierzchoń
dr hab. inż. Michał Kulka, prof. nadzw.

Magister inżynier

Kierunek / specjalność: Inżynieria materiałowa / nanomateriały

Tytuł pracy: Warstwa porowata na stopach Ti-6Al-4V

Data obrony: 10.06.2009

Miejsce: Politechnika Poznańska, Wydział Budowy Maszyn i Zarządzania

Promotor: dr hab. inż. Jarosław Jakubowicz

Recenzent: prof. dr hab. Mieczysław Jurczyk

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu

Asystent

- Politechnika Poznańska, Wydział Budowy Maszyn i Zarządzania, Instytut Inżynierii Materiałowej 01.10.2010 - 28.02.2014

Adiunkt

- Politechnika Poznańska, Wydział Budowy Maszyn i Zarządzania, Instytut Inżynierii Materiałowej 01.03.2014 - 31.12.2019
- Politechnika Poznańska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej, Instytut Inżynierii Materiałowej 01.01.2020 - obecnie

4. Wskazanie osiągnięcia naukowego stanowiącego cykl powiązanych tematycznie publikacji, o których mowa w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.).

4.1. Tytuł osiągnięcia

Porowate biomateriały metalowe na bazie tytanu i tantalu

4.2. Jednotematyczny cykl publikacji

Jako osiągnięcie naukowe, o którym mowa w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.), przedstawiam jednotematyczny cykl

13. publikacji naukowych:

- H1.* J. Jakubowicz, **G. Adamek**, M. Dewidar,
“Titanium foam made with saccharose as a space holder”, *Journal of Porous Materials* 20 (2013) 1137-1141.
IF (2013) 1,316, punkty MNiSW (2013): 25

Mój wkład w powstanie pracy polegał na współprzygotowaniu jej koncepcji, wytworzeniu wszystkich materiałów, planowaniu prowadzonych badań, wykonaniu analiz XRD oraz SEM, interpretacji wyników badań, przygotowaniu wyników do manuskryptu

- H2.* **G. Adamek**, D. Andrzejewski, J. Jakubowicz,
„Sugar crystals as a space holder material for Ti void metal composites”, *J. Biomaterials and Tissue Engineering*, 4 (2014) 300-307.
IF (2014) 2,066, punkty MNiSW (2014): 15

Mój wkład w powstanie pracy polegał na współprzygotowaniu jej koncepcji, modyfikacji i przygotowaniu poroforu, wytworzeniu wszystkich materiałów, zaplanowaniu części prowadzonych badań, wykonaniu analiz XRD oraz SEM, interpretacji wyników badań, przygotowaniu wyników do publikacji i manuskryptu.

- H3.* **G. Adamek**, J. Jakubowicz,
“Tantalum foam made with sucrose as a space holder”, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 53 (2015) 51-55
IF (2015) 2,263, punkty MNiSW (2015): 35

Mój wkład w powstanie pracy polegał na przygotowaniu jej koncepcji, wytworzeniu wszystkich materiałów, zaplanowaniu prowadzonych badań, wykonaniu analiz, interpretacji wyników badań, przygotowaniu wyników, zredagowaniu manuskryptu oraz późniejszej dyskusji z recenzentami. Jestem autorem korespondencyjnym pracy.

- H4. J. Jakubowicz, J.K. Koper, **G. Adamek**, M. Połomska, J. Wolak, „Silver Nano-Trees Deposited in the Pores of Anodically Oxidized Titanium and Ti Scaffold”, *International Journal of Electrochemical. Science* 10 (2015) 4165-4172

IF (2015) 1,692, punkty MNiSW (2015): 25

Mój wkład w powstanie pracy polegał na współprzygotowaniu jej koncepcji, wytworzeniu materiałów piankowych, zaplanowaniu części prowadzonych badań, wykonaniu analiz SEM, interpretacji wyników badań, przygotowaniu wyników do publikacji.

- H5. K. Jurczyk, **G. Adamek**, M.M. Kubicka, J. Jakubowicz, M. Jurczyk, “Nanostructured titanium-10 wt.% 45S5 Bioglass-Ag composite foams for medical applications”, *Materials* 8 (2015) 1398-1412

IF (2015) 2,728, punkty MNiSW (2015): 35

Mój wkład w powstanie pracy polegał na współprzygotowaniu jej koncepcji, wytworzeniu wszystkich materiałów piankowych, zaplanowaniu części prowadzonych badań, przygotowaniu części rysunków i schematów oraz współredagowaniu wniosków.

- H6. J. Jakubowicz, **G. Adamek**, K. Pałka, D. Andrzejewski, „Micro-CT analysis and mechanical properties of Ti spherical and polyhedral void composites made with saccharose as a space holder material”, *Materials Characterization* 100 (2015) 13-20

IF (2015) 2,383, punkty MNiSW (2015): 45

Mój wkład w powstanie pracy polegał na współprzygotowaniu jej koncepcji, modyfikacji i przygotowanie poroforu, wytworzeniu wszystkich materiałów, zaplanowaniu części prowadzonych badań, wykonaniu analiz SEM, interpretacji wyników badań, przygotowaniu wyników do publikacji i manuskryptu.

- H7. K. Pałka, **G. Adamek**, J. Jakubowicz, “Compression behavior of Ti foams with spherical and polyhedral pores”, *Advanced Engineering Materials* 18 (2016) 1511-1518,

IF (2016) 2,319, punkty MNiSW (2016): 30

Mój wkład w powstanie pracy polegał na współprzygotowaniu jej koncepcji, modyfikacji i przygotowaniu poroforu, wytworzeniu wszystkich materiałów, zaplanowaniu części prowadzonych badań, wykonaniu analiz SEM, przygotowaniu wyników SEM do publikacji i korekcie manuskryptu.

- H8. **G. Adamek**, “Tantalum foams prepared by the thermal dealloying process”, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 65 (2017) 88-93

IF (2017) 2,606, punkty MNiSW (2017): 35

Mój wkład w powstanie pracy polegał na przygotowaniu jej koncepcji, wytworzeniu wszystkich materiałów, zaplanowaniu prowadzonych badań, wykonaniu analiz, interpretacji wyników badań, przygotowaniu wyników, zredagowaniu manuskryptu oraz późniejszej dyskusji z recenzentami. Jestem autorem korespondencyjnym pracy.

H9. G. Adamek,

„Tantalum-45S5Bioglass composite foams prepared in thermal dealloying process”, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 81 (2019) 58–62

IF (2019) 3,407, punkty MEiN (2019): 140

Mój wkład w powstanie pracy polegał na przygotowaniu jej koncepcji, wytworzeniu wszystkich materiałów, zaplanowaniu prowadzonych badań, wykonaniu analiz, interpretacji wyników badań, przygotowaniu wyników, zredagowaniu manuskryptu oraz późniejszej dyskusji z recenzentami. Jestem autorem korespondencyjnym pracy.

H10. J. Jakubowicz, G. Adamek, P. Siwak, K. Palka, M.U. Jurczyk, P.K. Wirstlein, M. Pilch, M. Dewidar,

“Micromechanical measurements and biocompatibility of the high porosity Ti scaffold made with saccharose as a space holder”, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 55, (2019) 1124–1133

IF (2019) 0,985, punkty MEiN (2019): 40

Mój wkład w powstanie pracy polegał na przygotowaniu jej koncepcji, wytworzeniu wszystkich materiałów, zaplanowaniu prowadzonych badań, wykonaniu analiz strukturalnych oraz mikrostrukturalnych, interpretacji wyników badań, przygotowaniu wyników.

H11. G. Adamek, M. Kozłowski, M. U. Jurczyk, P.Wirstlein, J. Zurawski, J. Jakubowicz,

„Formation and Properties of Biomedical Ti-Ta Foams Prepared from Nanoprecursors by Thermal Dealloying Process”, *Materials* 12 (2019) 1-8

IF (2019) 3,057, punkty MEiN (2019): 140

Mój wkład w powstanie pracy polegał na przygotowaniu jej koncepcji, wytworzeniu wszystkich materiałów, zaplanowaniu prowadzonych badań, wykonaniu analiz, interpretacji większości wyników badań, przygotowaniu wyników, zredagowaniu manuskryptu oraz późniejszej dyskusji z recenzentami. Jestem autorem korespondencyjnym pracy.

H12. G. Adamek, A. Junka, P. Wirstlein, M.U. Jurczyk, P. Siwak, J. Koper, J.Jakubowicz,

“Biomedical Ti-Nb-Zr Foams Prepared by Means of Thermal Dealloying Process and Electrochemical Modification”, *Materials* 15 (2022) 1-15

IF (2022) 3,748, punkty MEiN (2022): 140

Mój wkład w powstanie pracy polegał na przygotowaniu jej koncepcji, wytworzeniu wszystkich materiałów, zaplanowaniu prowadzonych badań, wykonaniu analiz, interpretacji wyników badań, przygotowaniu wyników, zredagowaniu manuskryptu oraz późniejszej dyskusji z recenzentami. Jestem autorem korespondencyjnym pracy.

- H13. **G. Adamek**, M. Kozłowski, A. Junka, P. Siwak, J. Jakubowicz,
„Preparation and Properties of Bulk and Porous Ti-Ta-Ag Biomedical Alloys”
Materials 15 (2022) 1-14
IF (2022) 3,748, punkty MEiN (2022): 140

Mój wkład w powstanie pracy polegał na przygotowaniu jej koncepcji, wytworzeniu materiałów, zaplanowaniu prowadzonych badań, wykonaniu analiz, interpretacji wyników badań, przygotowaniu wyników, zredagowaniu manuskryptu oraz późniejszej dyskusji z recenzentami. Jestem autorem korespondencyjnym pracy.

Sumaryczny współczynnik oddziaływania *impact factor* (IF) publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego zgodnie z rokiem opublikowania: **32,318**

Sumaryczna liczba punktów ministerialnych publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego, zgodnie z rokiem opublikowania: **845**

4.3. Omówienie celu naukowego i osiągniętych rezultatów

W niniejszej części przedstawiam najważniejsze wyniki badań uzyskane w ramach prac nad piankami metalicznymi na bazie tytanu i tantalu. Wyniki te zostały opublikowane w czasopismach naukowych z listy JRC stanowiących jednotematyczny cykl i osiągnięcie prezentowane w niniejszym wniosku. Wytworzone materiały posiadają szereg wyróżniających właściwości i potencjalnie zastosowane w produkcji implantów tkanek twardych.

Spis treści (dot. pkt.4.3.)

- 1. Wstęp**
- 2. Pianki metaliczne wytwarzane z użyciem sacharozy**
 - 2.1. Pianki na bazie tytanu
 - 2.2. Pianki na bazie tantalu
 - 2.3. Pianki kompozytowe Ti-bioszkło
- 3. Pianki metaliczne wytwarzane w procesie odstopowania magnezu**
 - 3.1. Pianki na bazie układu Ta-Ti / Ti-Ta
 - 3.2. Pianki na bazie układu Ta-bioszkło
 - 3.3. Pianki na bazie układu Ti-Nb-Zr
- 4. Modyfikacja powierzchni pianek**
 - 4.1. Elektrochemiczne trawienie powierzchni
 - 4.2. Elektrochemiczne osadzanie srebra
- 5. Pianki metaliczne wytwarzane z użyciem mocznika**

W tej części autoreferatu przedstawiam najważniejsze wyniki badań opublikowane w cyklu publikacji. Jest ona podzielona na pięć rozdziałów. Pierwszy to wprowadzenie do tematyki pianek metalicznych. W drugim rozdziale opisane są pianki wytwarzane z użyciem sacharozy jako poroforu. Badania te prowadzone były w ramach projektu NCN DEC-2012/07/B/ST8/03570 „Zbadanie procesu powstawania pianek metalowych na bazie Ti i Ta z zastosowaniem sacharozy jako środka generującego pory”, w którym byłem głównym wykonawcą, a kierownikiem był prof. Jarosław Jakubowicz. Inspiracją do przygotowania koncepcji wytwarzania pianek metalicznych z wykorzystaniem sacharozy była współpraca habilitanta i prof. Jakubowicza z prof. Montasserem Dewidarem z Egiptu, potwierdzona współautorskimi publikacjami. W rozdziale trzecim opisuję pianki metaliczne wytwarzane w procesie termicznego odstopowania magnezu. Badania te prowadzone były w ramach projektu NCN DEC-2014/15/D/ST8/03969 „Zbadanie procesu wytwarzania i właściwości pianek metalowych na bazie nanokrystalicznych stopów tytanu beta w procesie odstopowania magnezu”, którego byłem kierownikiem. Wcześniejsze doświadczenia pozwoliły na zaproponowanie nowego sposobu wytwarzania pianek dającego szerokie możliwości wytwarzania struktur porowatych. W rozdziale czwartym przedstawiam wyniki dotyczące modyfikacji powierzchni pianek poprzez obróbkę elektrochemiczną: trawienie oraz osadzanie srebra. W piątym natomiast przedstawiam wyniki dla nowego stopu tytanu ze srebrem z formą piankową przygotowaną z użyciem mocznika.

1. Wstęp

Pianki metaliczne to materiały składające się z litego metalu i porów wypełnionych gazem stanowiącymi znaczną część jego objętości. Pory te mogą być zamknięte lub połączone. Można mówić wówczas o piankach zamknięto- lub otwarto- komórkowych. Porowatość w piankach metalicznych przeważnie przekracza 50% i często dochodzi do 70-90%. Tak duży poziom porowatości zapewnia szereg unikatowych właściwości fizycznych i mechanicznych.

Stopy tytanu są powszechnie stosowane w implantach tkanek twardych ze względu na ich właściwości: doskonałą odporność na korozję, stosunkowo dobre właściwości mechaniczne i doskonałą biokompatybilność. Podobne właściwości prezentują tantal i jego stopy. Jednak biomateriały metaliczne, w tym stopy tytanu, mają znacznie większe wartości modułu sprężystości niż kości, co może skutkować obłuzowaniem implantu [1,2]. Istnieją dwa sposoby na zmniejszenie sztywności: poprzez odpowiedni dobór składu chemicznego i fazowego lub poprzez wytworzenie w materiale porowatości. Porowatość równie skutecznie obniża masę wyrobu. Dodatkowo, w zastosowaniach biomedycznych, taka postać materiału może działać jak rusztowanie (ang. *scaffold*) dla tkanki a otwarte przestrzenie mogą prowadzić do wrastania tkanki kostnej skutkując dobrym połączeniem implantu z kością. Porowatość otwarta umożliwia transport płynów ustrojowych i zwiększa dostęp do substancji odżywczych, może również być miejscem celowanego dostarczania leków [3–8]. Opracowanych jest szereg metod wytwarzania struktur porowatych. Możemy do nich zaliczyć: technologię spieniania ciekłego metalu, spiekanie proszków z tzw. wypełniaczami przestrzeni czyli porofoarami, replikacja, a także technologie przyrostowe [9]. Ze względu na cechy charakterystyczne każdej z technologii oraz właściwości poszczególnych metali i stopów istnieje szereg ograniczeń ich stosowania do konkretnych materiałów.

Porowate materiały na bazie tytanu są trudne do przetworzenia za pomocą metalurgii cieczonej ze względu na reaktywność chemiczną Ti i stosunkowo wysoką temperaturę topnienia (1668°C) [10]. Powszechną techniką otrzymywania pianek metalicznych na bazie tytanu jest spiekanie z poroforem. W metodzie tej cząstki poroforu są mieszane z proszkiem metalicznym, a następnie zagęszczane i ostatecznie usuwane podczas lub przed spiekaniem. Do usuwania poroforów wykorzystuje się podwyższoną temperaturę lub wybrany rozpuszczalnik. W momencie podejmowania przez mnie pierwszych badań istniało mniej niż 10 poroforów badanych i opisanych w literaturze. Były to m.in.: chlorek sodu, fluorek sodu, wodorowęglan amonu, wodorek tytanu, magnez, tapioka i mocznik [11–17].

stosowania poroforów jest to, że wielkość porów, poziom porowatości i morfologię porów można zaprojektować, zmieniając rodzaj, ilość i jakość stosowanego wypełniacza przestrzeni. W pracy M.M. Shbeha i R. Goodalla [18] autorzy pokazali zestawienie różnych poroforów oraz parametry ich usuwania i ich właściwości. Zostały one pokazane w tabeli 1. Parametry dotyczące kryształów sacharozy stanowią cytowanie jednej z prac habilitanta.

Tabela 1. Zestawienie poroforów stosowanych do wytwarzania pianek na bazie tytanu [18].

Material	Method	Removal	Comments
Carbamide (Urea)	Space holder + Cold isostatic pressing	Thermal removal 200 °C for 2 h ^[46] 300 °C for 2 h ^[47] 200 °C for 3 h + 350 °C for 3 h ^[48]	Low melting point (133 °C). Very good water solubility. Possibility of deforming. Breaking at pressure >200 MPa ^[49]
Ammonium bicarbonate	Cold isostatic pressing	Thermal removal 120 °C for 3 h ^[50] 95 °C for 12 h ^[51]	Very low melting point (41.9 °C). Unsuitable for MIM and HIP
Sodium chloride	Space holder	Water dissolution 4 h at 50–60 °C ^[52] 60 °C for 5 h ^[53] 60 °C for more than 72 h ^[53]	High melting temperature (801 °C). Good water solubility and low cost
Potassium chloride	MIM + Space holder	50 °C for 40 h (92% removed) ^[57] 24 h (96% removed) ^[54] 2–3 h ^[56]	Good water solubility and low cost. Available in different shapes and sizes
	Warm compaction		
	Hot pressing		
Starch	Space holder	Water Dissolution 60 °C for 5 h	Low cost, high contamination Very good solubility in water and low cost. Very hard to use in MIM ^[60] Can be used as a binder and as a space holder
	Saccharose crystals	60 °C for more than 72 h ^[53] 60 °C for 24 h ^[58] Thermal removal 450 °C for 2 h Water dissolution with magnetic stirrer at 20–80 °C for 2–6 h	
Poly(methyl methacrylate)	Space holder	Thermal removal 200–450 °C for 2 h. ^[62]	Melting point 175 °C. High carbon contamination
	MIM + Space holder	Solvent dissolution Acetone 40 h (90–100% removed) ^[57]	
Polyoxymethylene	Space holder	Catalytic decomposition at 110 °C	Relatively expensive. Presence of MgO ^[67]
Polypropylene carbonate	Space holder	Thermal removal 220 °C for 1 h	
Acrowax	Space holder	Thermal removal 200 °C for 3 h.	Expensive. Hard to remove completely
Hydrogen carbonate	Space holder	Thermal removal 200 °C for 5 h.	
Magnesium	Space holder	Evaporation by heating	
Steel spheres, wires and mesh	Space holder	Electrochemical dissolution 10–20 h	

Tantal jest metalem, który wykazuje dobrą biokompatybilność i jest bezpieczny w użyciu *in vivo*, o czym świadczy jego obecne zastosowanie w obudowach i elektrodach rozruszników serca, znacznikach radiocieniujących i płytkach do plastyki czaszkowej [19, 20]. Ze względu na wysoką temperaturę topnienia tantalu pianki z tego materiału są trudne do wykonania i stosunkowo słabo opisane. Przykładami dostępnymi w literaturze mogą być materiały wytworzone w Zimmer Inc. (Warsaw, IN, USA), przygotowane poprzez chemiczne osadzanie z fazy gazowej komercyjnie czystego Ta na wcześniej przygotowane szkielety polimerowe o wysokiej porowatości 80% [21–24] lub porowate struktury wytwarzane przez Balla i współautorów z wykorzystaniem technologii LENS [25]

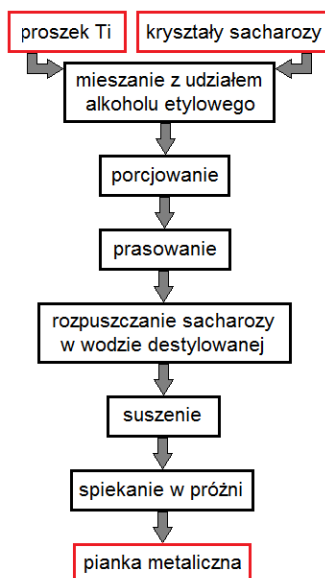
2. Pianki metaliczne wytwarzane z użyciem sacharozy

Inspiracją do przygotowania koncepcji wytwarzania pianek metalicznych z wykorzystaniem sacharozy była współpraca habilitanta i prof. Jakubowicza z prof. Montasserem Dewidarem z Egiptu. Po wspólnych konsultacjach pojawił się pomysł wykorzystania sacharozy, czyli cukru spożywczego jako poroforu do wytwarzania pianek na bazie tytanu. W kolejnych badaniach rozszerzyłem zakres materiałowy o tantal i kompozyty z układu Ti-bioszkło 45s5. Modyfikacji została poddana sacharoza skutkując zmianą kształtu poroforu i w dalszej kolejności zmianą kształtu i wymiarów porów w przygotowanych spiekach.

2.1. Pianki na bazie tytanu

Wytwarzanie i charakterystyka porowatości

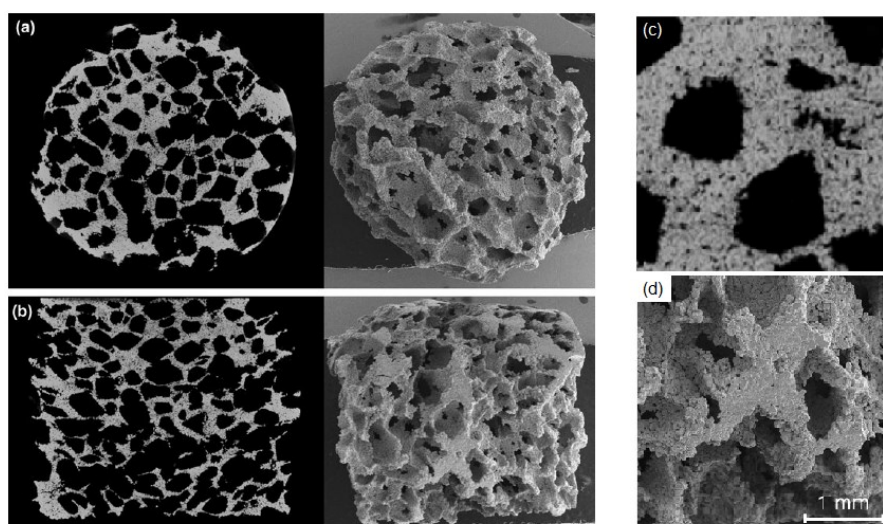
Schemat przygotowywania próbek został pokazany na rysunku 1. Pierwszym krokiem było mieszanie proszku tytanu z kryształami sacharozy z niewielką ilością alkoholu etylowego. Dodatek etanolu ułatwiał równomierne wymieszanie cukru i tytanu, nie powodując rozpuszczania się sacharozy. Ilości składników zostały dobrane z uwzględnieniem udziału objętościowego. Dla pianek o zakładanej 60% porowatości użyto 60% obj., sacharozy.



Rys. 1. Schemat wytwarzania pianek metalicznych na bazie tytanu z użyciem sacharozy.

Następnie mieszaninę podzielono na porcje i poddano prasowaniu jednoosiowemu. Kolejnym etapem było usuwanie sacharozy poprzez rozpuszczanie w wodzie destylowanej, czego efektem było powstanie tytanowego szkieletu, który to z kolei poddawany był suszeniu w

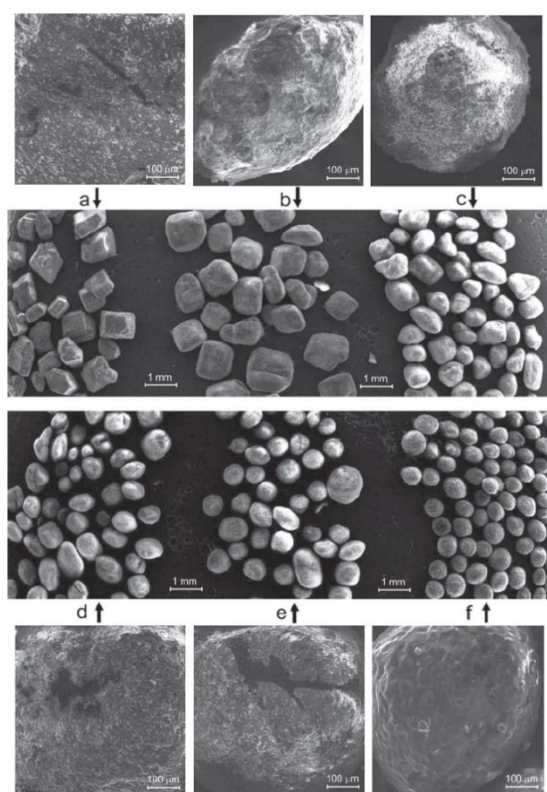
eksykatorze lub na powietrzu w temperaturze 80°C. Ostatnim etapem było spiekanie swobodne w próżni. Podczas spiekania integralność mechaniczna spieków wzrasta, ponieważ dyfuzja w wysokiej temperaturze prowadzi do powstawania połączeń metalurgicznych między cząstkami sprasowanego proszku. Rysunek 2. przedstawia obrazy z mikrotomografu komputerowego (lewy rząd) i SEM (prawy rząd) pianek tytanowych. Próbki charakteryzowano w różnych kierunkach i płaszczyznach, przy użyciu techniki μ CT. Przekroje rejestrowano w trzech kierunkach z krokiem 0,01 mm. Rysunek 2a przedstawia widok z góry a rysunek 2b przedstawia widok z boku. Rysunki 2c i 2d przedstawiają odpowiednio obraz z tomografii komputerowej i SEM przy większym powiększeniu. W przygotowanych piankach pory są równomiernie rozmieszczone a ich kształt odpowiada kształtem początkowych wielościennych kryształów cukru. Wytworzone pianki wykazują 72% porowatości. W materiale obserwuje się dwa rodzaje porowatości, które wykryto za pomocą zarówno μ CT, jak i SEM (odpowiednio rys. 2c i d). Większe makropory są efektem stosowania poroforu – cukru, ich wymiary wynoszą średnio 0,8–1,0 mm. Mniejsze pory powstałe pomiędzy cząstkami tytanu o średnicy 2–50 μ m. Całkowita objętość próbki wynosiła około 320 mm³, natomiast objętość materiału Ti i zamkniętych porów wynosiła odpowiednio 91,18 mm³ i 0,447 mm³. Według pomiarów μ CT, pory utworzone w piance są w większości połączone ze sobą, o łącznej objętości około 228,37 mm³.



Rys. 2. Przekroje μ CT (po lewej) i zdjęcia SEM (po prawej) pianki Ti wykonanej z sacharozy jako poroforu; widok z góry (a), widok z boku (b) oraz przekrój μ CT (c) i zdjęcie SEM (d) pianki Ti pokazujące dwa rodzaje porów [H1].

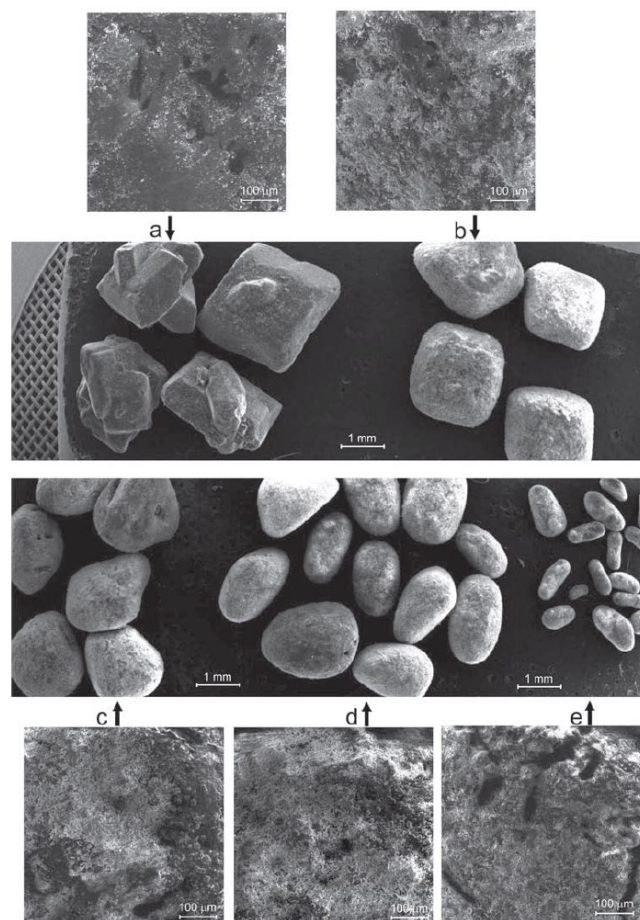
Kryształy sacharozy są głównym składnikiem cukru spożywczego (inaczej cukru białego lub rafinowanego) o wzorze chemicznym C₁₂H₂₂O₁₁. Otrzymywane są głównie z trzciny i buraków cukrowych. Sacharoza jest najbardziej popularną substancją dającą słodki

smak w wyrobach spożywczych i napojach. Jest to nieredukujący disacharyd złożony z glukozy i fruktozy połączonych ze sobą wiązaniem *O*-glikozydowym. Sacharoza jest krystaliczną bezbarwną substancją o słodkim smaku, jest nietoksyczna i bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie (do 342 g/100 ml w 20°C). W moich badaniach wykorzystywałem sacharozę kupioną jako cukier spożywczy od producenta *Pfeifer und Langen* o standardowej wielkości kryształów wielościennych. W prowadzonych badaniach podjęto próbę modyfikacji kryształów poprzez ich zaokrąglenie. Proces ten prowadzony był w młynach typu shaker marki Spex8000 bez stosowania mielników. W trakcie pracy młyna kryształy cukru umieszczone w reaktorze uderzały o siebie wzajemnie i o ścianki reaktora co skutkowało zaokrągleniem ostrych krawędzi cząstek i redukcji ich rozmiarów. Na rysunku 3. i 4. pokazano zmiany kształtu i rozmiaru kryształów cukru w zależności od czasu mielenia. Obróbka kryształów sacharozy trwała od 1 do 50 godzin. Modyfikacji poddano cukier o dwóch rozmiarach początkowych: jeden o wielkości 1 mm (rys. 3), a drugi o wielkości 2 mm (rys. 4). W obu przypadkach wejściowe cząstki cukru mają wielościenny kształt (rys. 3a, 4a), ale bardziej jednorodny w przypadku mniejszych kryształów (rys. 3a). Po jednej godzinie mielenia kryształy cukru są wyraźnie zaokrąglone (rys. 3b, 4b).



Rys. 3. Obrazy SEM standardowych kryształów cukru w stanie przed modyfikacją (a) i po mieszanii przez: 1 godzinę (b), 2 godziny (c), 5 godzin (d), 10 godzin (e) i 50 godzin (f) [H2].

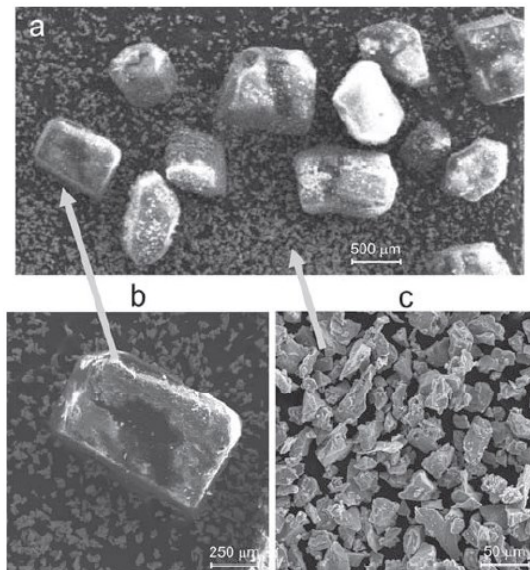
Dłuższy czas mieszania (50 h) skutkuje prawie idealnym kulistym kształtem cukru mniejszego (rys. 3f) bez istotnej redukcji rozmiaru kryształów. Powierzchnia jest stosunkowo gładka z niewielkimi nierównościami. W przypadku większych kryształów cukru czas mielenia dłuższy niż 1 h prowadzi do nierównomiernego zaokrąglenia. Kształt kryształów jest bardziej wydłużony w jednym kierunku i po 10 godzinach mieszania (rys. 4e) mają kształt „fasolkowaty” i są znacznie mniejsze w stosunku do kryształów przed mieleniem. We wszystkich przypadkach powierzchnia jest raczej chropowata, nieporównywalna do przedstawionych na rysunku 3f. Wielkość i kształt kryształków cukru określają wielkość i kształt porów w piance. Poprzez staranną selekcję warunków mieszania/mielenia, możemy zaprojektować pożądane właściwości, określone przez kształt i rozmiar porów.



Rys. 4. Obrazy SEM większych kryształów cukru w stanie przed modyfikacją (a) i po mieszanii przez: 1 godzinę (b), 2 godziny (c), 5 godzin (d) i 10 godzin (e) [H2].

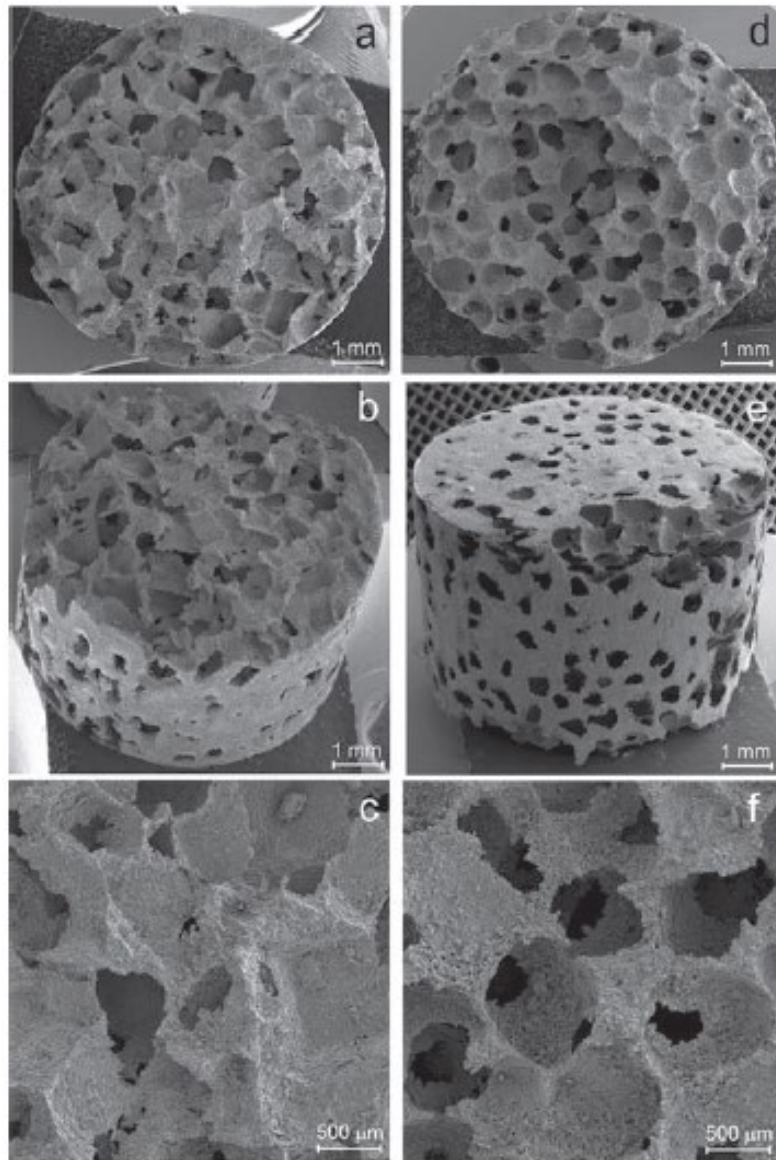
W pracy [H2] zaproponowano wykorzystanie dwóch rodzajów cukru: wielościennego (pokazanego na rys. 3a) oraz kulistego po modyfikacji w młynku (pokazanego na rys. 3f). Sacharozę z tytanem zmieszano w proporcjach wagowych 50:50% z dodatkiem etanolu. Mieszanie pokazano na rysunku 5. wraz z osobnym obrazowaniem Ti i sacharozy przy

większym powiększeniu. Cząsteczki Ti mają niejednorodny kształt, co jest przydatne do zapewnienia ich mechanicznego wiązania podczas prasowania jak również równomiernego rozkładu cząstek podczas mieszania.



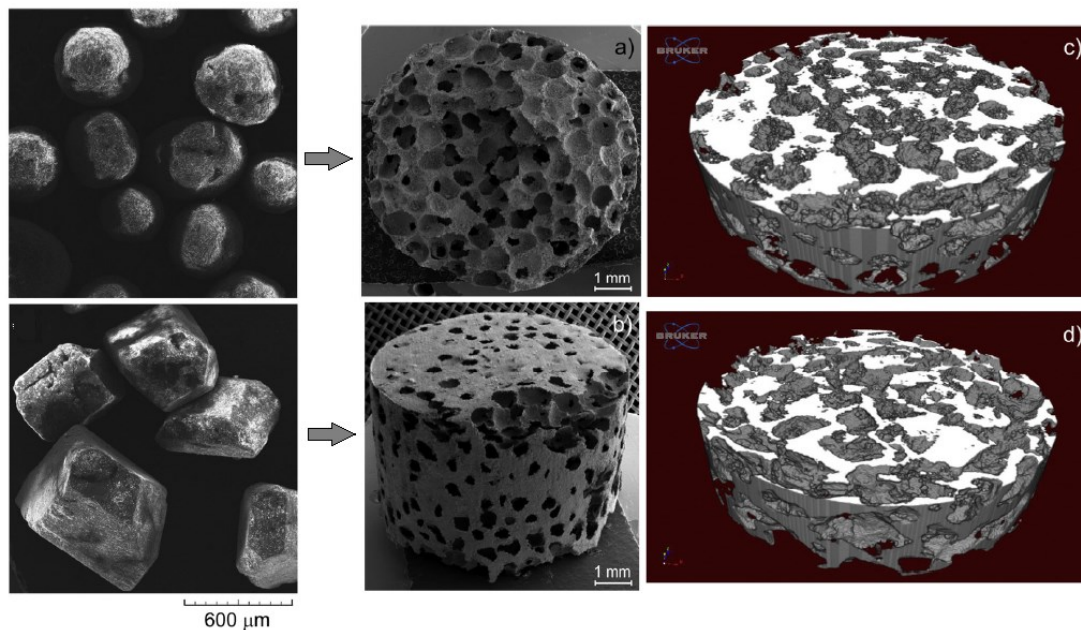
Rys. 5. Mieszanina (a) kryształów sacharozy (b) i proszku tytanu (c) [H2].

Mieszaninę sprasowano metodą na zimno w stalowej matrycy przy ciśnieniu 1000 MPa, stąd stosunkowo dobra wytrzymałość mechaniczna wyprasek. Następnie wypraski zostały umieszczone w wodzie celem rozpuszczenia cukru i jego wypłukanie z tytanowego szkieletu. Wypłukiwanie było ułatwione dzięki mieszaniu wody za pomocą mieszadła magnetycznego. Po całkowitym rozpuszczeniu cukru wypraski były umieszczone w eksykatorze z granulakami silnie wchłaniającymi wilgoć. Po 24 godzinach suszenia, wypraski spiekano w temperaturze 1300°C. Gotowe spieki pokazano na rysunku 6. Próbki te miały kształt walca o średnicy 8 mm i wysokości ok 5 mm. W przypadku wielościennych cząstek cukru użytych jako porofor, tytanowy szkielet otoczony jest przez wielościenne puste przestrzenie (rys. 6a, b, c), natomiast sferyczne cząsteczki cukru sprawiają, że pory są kuliste (rys. 6d, e, f). Na obrazach 6a-d i f pokazano przełom próbek, natomiast na obrazie 6e płaską powierzchnię zewnętrzną spieku. W obu rodzajach próbek oszacowano porowatość na poziomie 75%. Sferyczne pory są bardziej jednorodnie rozmieszczone i mają bardziej jednolity kształt i rozmiar w porównaniu z porami wielościennymi. Kształt porów i ich wzajemne połączenia są wyraźnie widoczne. Pory są połączone a więc należy przypuszczać, że cały cukier został usunięty podczas rozpuszczania w wodzie. Połączone ze sobą pory odgrywają kluczową rolę zarówno we wzroście tkanki, jak i transporcie płynów ustrojowych do tkanki.



Rys. 6. Obrazy SEM Ti-VMC wykonane z wielościennych (a)–(c) i kulistych (d)–(f) cząstek cukru; widok z góry (a), (d), widok pod kątem (b), (e), widok powiększony (c), (f) [H2].

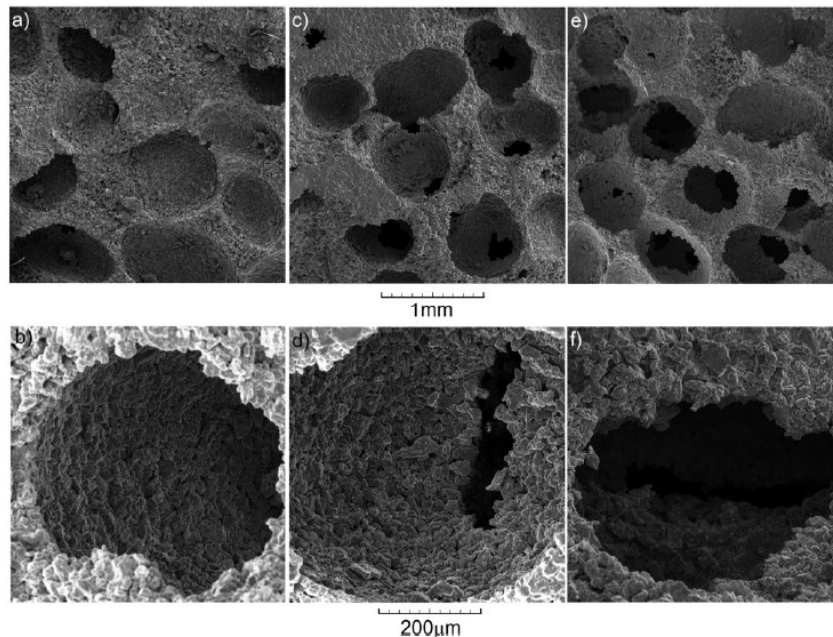
W pracy [H6] opisano powstawanie, morfologię i właściwości mechaniczne pianek tytanowych. Materiały te zostały wykonane przy użyciu proszku Ti 100 i 325 mesh. Sferyczne i wielościenne pory zostały utworzone przy użyciu cząstek sacharozy o różnych kształtach (rys. 7). Zaprojektowana porowatość wynosiła 50–70%. Rysunek 7. przedstawia widok ogólny wytworzonych materiałów. Pory były równomiernie rozmieszczone wewnątrz spieków i co istotne były ze sobą połączone. Wizualizacja 3D μ CT przedstawia widok przestrzenny pianek i różnicę między pustkami sferycznymi (rys. 7c) i wielościennymi (rys. 7d).



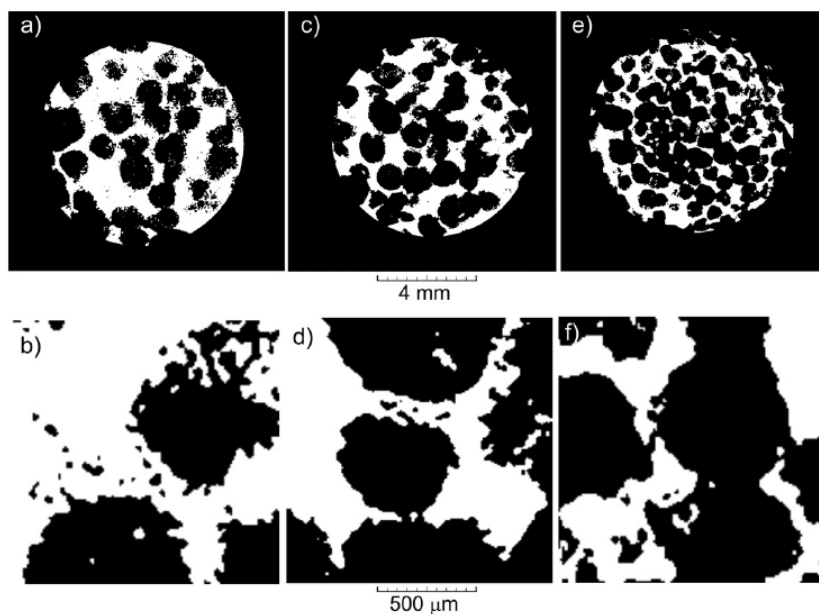
Rys. 7. Obrazy SEM (po lewej) kulistych i wielościennych cząstek sacharozy użytych jako porofor, oraz obrazy SEM (a, b) i μ CT (c, d) pianek Ti o projektowanej porowatości 70% z pustkami sferycznymi (a, b, c) i wielościennymi (d); wykonane z Ti 325 mesh (a, b) i 100 mesh (c, d) [H6].

Wyniki badań szczegółowych pokazano na rysunkach 8. (SEM) i 9. (μ CT). Zdjęcia SEM pianek o projektowanej porowatości 50, 60 i 70% pokazano odpowiednio na rysunkach (a, b), (c, d) i (e, f). Przedstawione spieki porowate posiadają określone pory sferyczne. Ilość połączeń między pustkami wzrasta wraz ze wzrostem porowatości. Na ściankach spieku wyraźnie widoczna jest morfologia materiału, z którego wykonany został spiek, w tym przypadku proszek Ti 325mesh. Cząstki Ti były mechanicznie spajane podczas prasowania, a następnie spiekane. Grubość ścianki maleje wraz ze wzrostem porowatości. We wszystkich przypadkach, niezależnie od wartości porowatości, pory są jednolicie ukształtowane i równomiernie rozmieszczone w matrycy tytanowej. Rozmiar porów odpowiada rozmiarowi cząstek sacharozy i zwykle mieści się w zakresie 0,6–0,8 mm. Przykładowe skany μ CT próbek o porowatości 50, 60 i 70%, wykonane w połowie wysokości próbki, przedstawiono na rysunku 9. i odpowiadają one próbkom pokazanym na rysunku 8. Są to pełne przekroje poprzeczne i powiększone. Poziom porowatości potwierdzają pomiary μ CT. Na zdjęciach czarne plamy wskazują puste przestrzenie otoczone białym rusztowaniem tytanowym. Wyniki te potwierdzają równomierne rozmieszczenie porów i ich kształt pochodzący od kulistych cząstek sacharozy. Powiększone części skanów wskazują, że poza dużymi pustkami wewnątrz litego rusztowania znajdują się również mniejsze pory utworzone jako typowy efekt metalurgii proszków przy spiekaniu swobodnym. Zmniejszanie grubości ścianek wraz ze

wzrostem porowatości jest oczywiste i wpłynie ono na właściwości mechaniczne pianek. Zastosowanie wielościennych cząstek sacharozy prowadzi do powstania tzw. porów wielościennych.



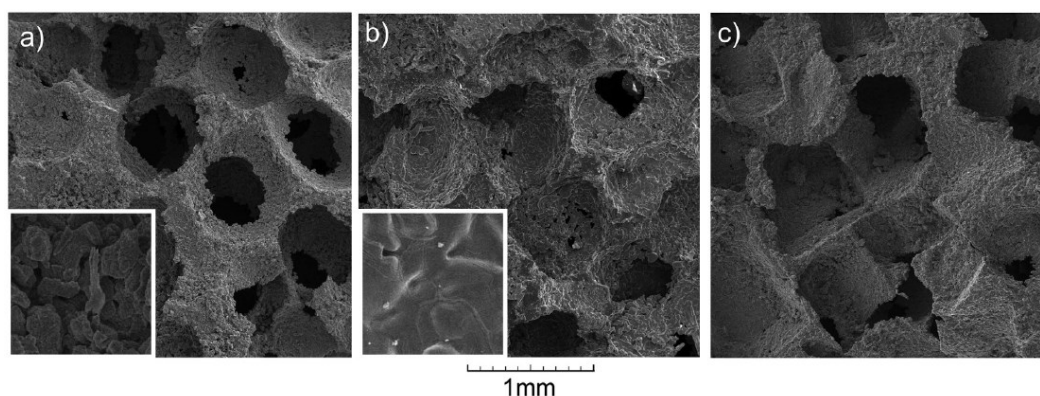
Rys. 8. Obrazy SEM pianek Ti o projektowanej porowatości 50% (a, b), 60% (c, d) i 70% (e, f) wytworzonych z Ti 325 mesh z porami sferycznymi [H6].



Rys. 9. Obrazy µCT pianek Ti o projektowanej porowatości 50% (a, b), 60% (c, d) i 70% (e, f) wykonanych z Ti 325mesh z porami sferycznymi; białe obszary to tytan [H6].

Porównanie porów kulistych i wielościennych pokazano na rysunku 10. Jednym z parametrów przy wytwarzaniu pianek była wielkość ziarna proszku tytanu. Pianki z proszku 325 mesh pokazano na rysunku 10b i dla porównania pianki z proszku 100 mesh na rysunku

10a i c. Różnica między kształtem porów jest wyraźnie widoczna. Większe cząstki Ti (100 mesh) są lepiej spieczone co widać przy większym powiększeniu – obraz wewnątrz kadru ma rozmiar $100 \times 100 \mu\text{m}$). Cząstki te wydają się być znacznie lepiej połączone w porównaniu z mniejszymi cząstkami (325 mesh). Powinno to prowadzić do uzyskania lepszych właściwości mechanicznych. Pory wielościenne (c) nie mają tak jednolitego kształtu i są mniej równomiernie rozłożone niż pory sferyczne (a, b).



Rys. 10. Obrazy SEM pianek Ti o projektowanej porowatości 70% z różnymi kształtami porów: kulisty (a, b) i wielościenny (c), wykonany z Ti 325 mesh (a, c) i 100 mesh (b) [H6].

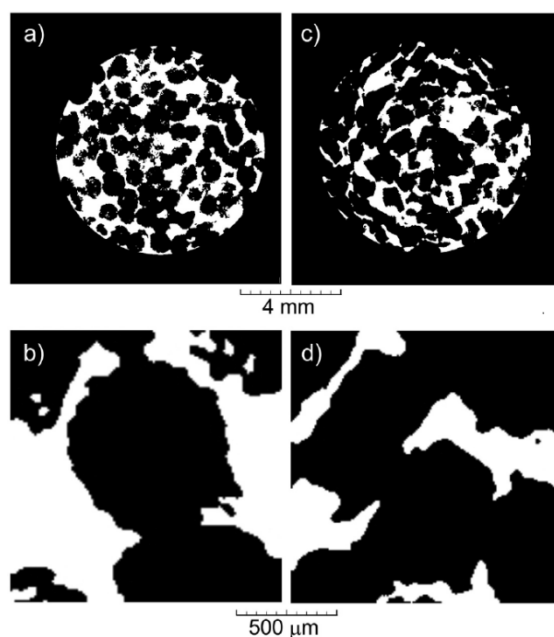
Pomiary za pomocą mikrotomografu komputerowego dają nie tylko dane związane z zewnętrznym czy wewnętrznym kształtem próbki, ale zapewniają również możliwość określenia powierzchni i objętości obszaru będącego przedmiotem badań. Szereg parametrów zestawiono w tabeli 2. Analizę przeprowadzoną na tomografie pokazano na rysunku 11. Są to obrazy / przekroje μCT pianek Ti o projektowanej porowatości 70% z porami sferycznymi (a, b) i wielościennymi (c, d), wykonane z Ti 100 mesh); białe obszary to tytanowy szkielet. Wymiary porów są porównywalne, jednak w przypadku porów wielościennych składają się one z prostych ścian (głównie prostokątów), które są ze sobą dobrze połączone. W materiałach porowatych o projektowanej porowatości najważniejsze czynniki są związane z objętością porów i ich rozmieszczeniem. We wszystkich przypadkach analiza μCT wykazała dużą zbieżność zaprojektowanej porowatości do porowatości uzyskanej. Różnice wynosiły zaledwie kilka procent. Porowatość miała głównie charakter otwarty, natomiast porowatość zamknięta kształtowała się na poziomie 0,03–0,24%. W przypadku biomateriałów najważniejsze znaczenie mają pory otwarte (połączone), które dominują w badanych spiekach. Tak więc pianki metaliczne na bazie tytanu wykonane z użyciem sacharozy mogą być atrakcyjnym materiałem do zastosowań biomedycznych. Duża objętość porów otwartych, dostępnych od powierzchni do środka próbki, zapewnia kanały niezbędne do wzrostu tkanki i transportu substancji odżywczych. W porach zachodzi osadzanie się i proliferacja komórek

kostnych i w ten sposób porowaty implant porasta tkanką co powinno skutkować silną stabilizacją w kości.

Tabela 2. Parametry pianek tytanowych określone w analizie μ CT[H6].

CT parameter				Sample *						Trabecular bone [15]	
	General scientific	Bone ASBMR	Unit	325/o/50	325/o/60	325/o/70	100/o/50	100/o/60	100/o/70		100/□/70
SMI		-		-0.10	0.51	1.73	0.10	1.22	2.18	1.77	1.26-1.58
St.Th	Tb.Th	μ m		243	294	195	186	238	206	200	140-176
St.LiDn	Tb.N	1/mm		2.61	1.55	1.81	2.64	1.80	1.85	1.60	1.08-1.31
St.Sp	Tb.Sp	μ m		156	343	285	188	314	275	350	800-1100
Obj.V/TV	BV/TV	%		63.61	45.70	35.27	49.26	42.88	38.05	31.99	13-20

* Sample description: 325, 100 – Ti powder size (mesh); o, □ – pore shape (spherical and polyhedral, respectively); and 50, 60, 70 – samples designed porosity (%).



Rys. 11. Obrazy μ CT pianek Ti o projektowanej porowatości 70% z porami sferycznymi (a, b) i wielościennymi (c, d), wykonane z Ti 100 mesh); białe obszary to tytan [H6].

Analiza μ CT wykazała również, że puste przestrzenie (pory) mają kształt kulisty i wielościenny. Wskaźnik modelu struktury (SMI) wskazuje na obecność obiektów przypominających płyty (SMI = 0) i pręty (SMI = 3) lub obiekty mające kształt pośredni (tabela 2). Głównym powodem takich rezultatów może być to, że puste przestrzenie są ze sobą połączone a kanały między pustkami powodują rozbieżność między badanymi obiektami a wzorcem. Wzrost porowatości prowadzi do wzrostu wartości SMI zarówno w próbkach z Ti 100 jak i 325 mesh, przy czym większe wartości uzyskano dla spieków z Ti 100 mesh dzięki tworzeniu bardziej zwartej struktury podczas spiekania. Wielościenny kształt porów (oznaczenie próbki 100/□/70) pozwolił osiągnąć wartość SMI 1,77, która to jest zbliżona do wartości uzyskanych dla wzorców kulistego kształtu pustej przestrzeni i tej samej porowatości (70%). Uzyskane wartości SMI wskazują na duże podobieństwo do wartości dla kości

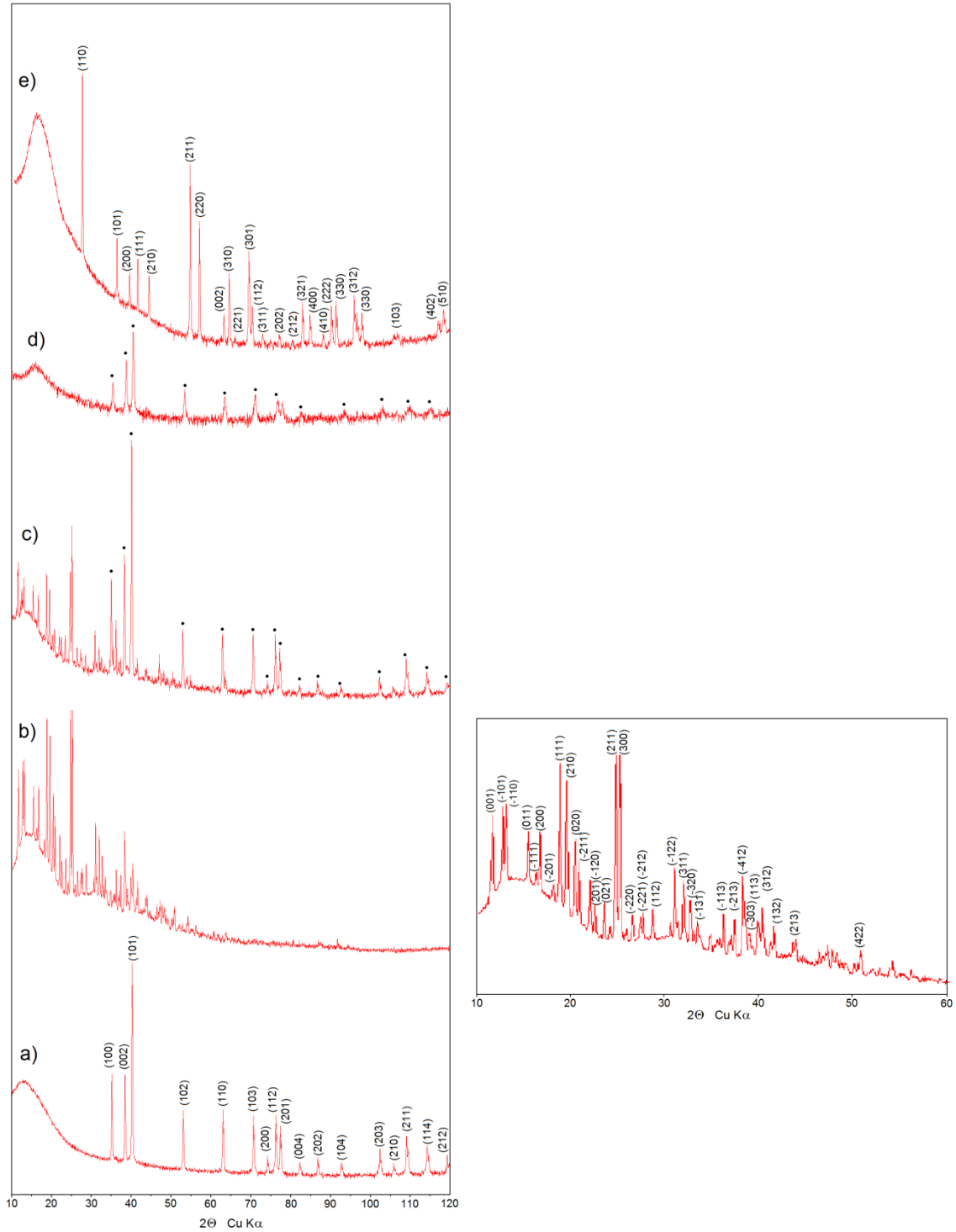
beleczkowej (tab. 2). Parametr grubości struktury (St.Th) związany z grubością obszaru litego mieścił się w przedziale 186–294 μm . Najwyższe wartości St.Th miały próbki o porowatości 60% zarówno dla Ti 100, jak i 325 mesh i wynosiły odpowiednio: 238 i 294 μm . Jednak dla próbek z Ti 100 mesh parametr ten miał na ogół niższe wartości w porównaniu do Ti 325 mesh. Proszek Ti o większym rozmiarze cząstek (100mesh) pozwala na tworzenie grubszych ścian, jak i uzyskiwanie większych wytrzymałości w porównaniu z mniejszym rozmiarem cząstek (325 mesh). Wartości St.Th uzyskane z analizy na tomografii dla wszystkich próbek są wyższe w porównaniu do kości beleczkowej. Wskazuje to na większą grubość ścian w porównaniu z kością. Parametr separacji struktury (St.Sp) jest powiązany z grubością badanej przestrzeni w materiale lub kości. Jego wartość mieściła się w przedziale 156–350 μm , a największe wartości uzyskano, podobnie jak dla wskaźnika St.Th, dla porowatości 60%. Wartości St.Sp były bardzo podobne dla obu wielkości cząstek Ti i odpowiedniej porowatości próbki, natomiast duży wpływ na ten parametr wywierał kształt porów. W przypadku próbki 100/ \square /70 (wielościenne pory) parametr St.Sp osiągnął 350 μm . Parametr gęstości liniowej struktury (St.Li.Dn) mieścił się w przedziale 1,55–2,64 1/mm, a obliczone wartości były zbliżone do odpowiadającej im porowatości dla obu rozmiarów cząstek w piankach o kulistych porach. Były one nieco wyższe od wartości uzyskanych dla kości (1,08–1,31 1/mm). Dla wielościennego kształtu porów wartości St.Li.Dn były wyraźnie mniejsze (1,60 1/mm) niż dla próbek o odpowiedniej porowatości sferycznej (około 1,80 1/mm). Wskaźnik objętości (Obj.V/TV) wskazuje ilość materiału litego w stosunku do całości wybranego obszaru. W przypadku zarejestrowanych danych można doszukać się wielu zbieżności w stosunku do wartości projektowanych.

Badania strukturalne i mikrostrukturalne

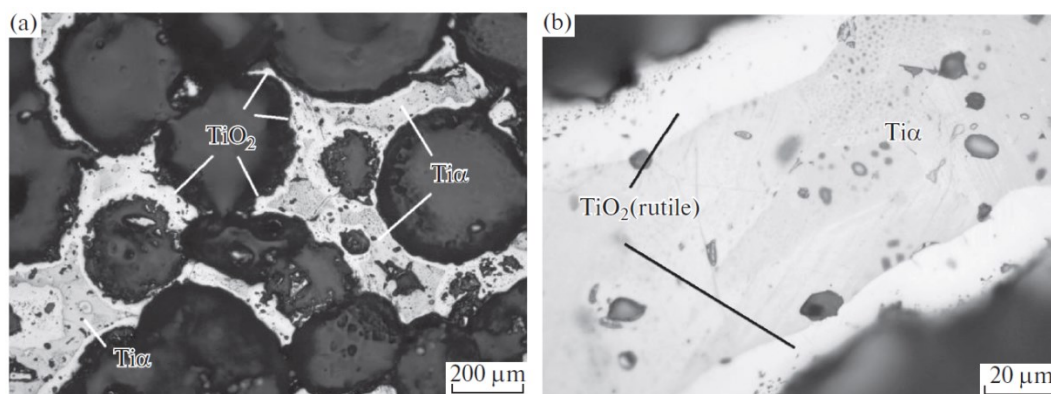
Na kolejnych etapach wytwarzania pianek metalicznych prowadzono badania strukturalne w celu kontroli składu fazowego. Rysunek 12. przedstawia widma XRD proszku Ti (a), kryształów cukru (b) (powiększona część widma pokazana jest w osobnej ramce po prawej), wypraski wykonanej z cząstek cukru i tytanu (c), wypraski po rozpuszczeniu cukru (d) i pianki tytanowej po spiekaniu (e). Na widmach (c) i (d) refleksy dyfrakcyjne od tytanu oznaczone są kropkami. Na widmie (d) dla próbki po rozpuszczeniu cukru w wodzie obserwujemy jedynie refleksy pochodzące od tytanu, co świadczy o ukończeniu procesu rozpuszczania i wypłukiwania cukru. Po procesie spiekania powierzchnia pianek pokryta jest tlenkiem tytanu mimo, iż proces był realizowany w próżni 10^{-2} Pa. Znaczące utlenianie

powierzchni i powstawanie rutylu (widmo (e)) zapewne spowodowane jest kontaktem z sacharozą ($C_{12}H_{22}O_{11}$), obróbką w wodzie destylowanej i późniejszym suszeniem na powietrzu. Z punktu widzenia biomateriałów struktura rutylu może pozytywnie wpłynąć na biokompatybilność i poprawić odporność na korozję spieków tytanowych. Rutyl jest bardziej stabilny chemicznie niż inne rodzaje TiO_2 przy dowolnym poziomie pH. Niestety rutyl, jako faza tlenkowa, w dużej objętości próbki może doprowadzić do pogorszenia jej właściwości mechanicznych powodując wzrost kruchości.

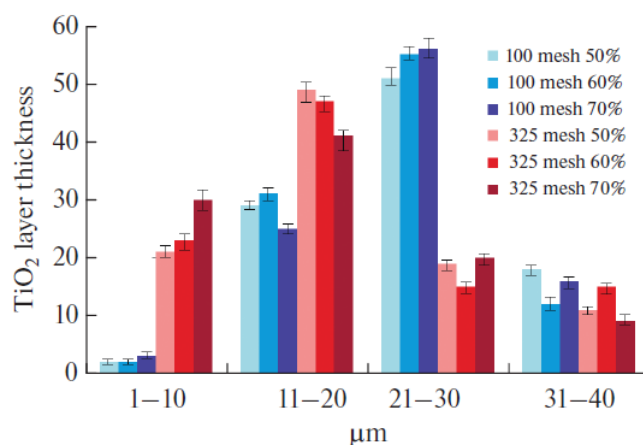
Mikrostruktura pianki metalicznej wykonanej z tytanu pokazana została na rysunku 13. Badania mikrostrukturalne potwierdziły obecność warstwy tlenkowej na tytanowym szkielecie α -Ti. Jej grubość jest nieregularna i może zależeć między innymi od materiału wejściowego – wielkości cząstek proszku. Wyniki pomiarów grubości zestawiono na rysunku 14. Dla każdej próbki obserwuje się ogólną tendencję utleniania, ale na próbkach przygotowanych z proszku o wielkości 100 mesh obserwuje się średnio grubszą warstwę tlenku w porównaniu do próbek przygotowanych z proszku 325 mesh. Średnia grubość warstwy TiO_2 obecnej na spiekach mieściła się w przedziale 10–35 μm . Dla próbek przygotowanych z proszku 325 mesh w ponad 50% warstwa tlenku ma grubość z przedziału 20–30 μm . Dla próbek przygotowanych z proszku 100 mesh większość grubości fazy rutylowej mieści się w zakresie 10–20 μm .



Rys. 12. Widma XRD proszku Ti (a), kryształów cukru (b) (powiększona część widma pokazana jest w ramce po prawej), wypraski wykonanej z cząstek cukru i tytanu (c), wypraski po rozpuszczeniu cukru (d) i pianki tytanowej po spiekaniu (e) [H2].



Rys. 13. Mikrostruktura pianki tytanowej [H10].



Rys. 14. Grubość warstw tlenkowych na piankach tytanowych [H10].

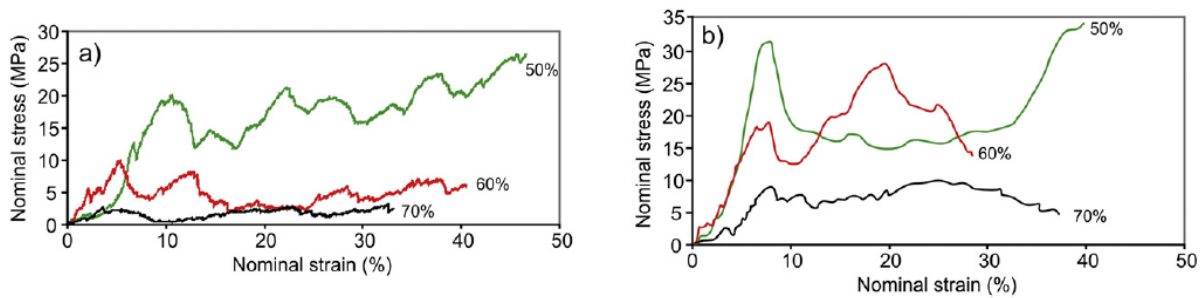
Właściwości mechaniczne

Przez celowe wprowadzanie do materiału porowatości można zmieniać właściwości mechaniczne, które to są często kluczowe do zapewnienia ich bezawaryjnej pracy. Oczywistym jest, że wzrost porowatości prowadzi do pogorszenia właściwości mechanicznych takich jak granica plastyczności czy wytrzymałość zmęczeniowa. Porowatość może jednak wykazywać pozytywny wpływ na właściwości mechaniczne szczególnie w przypadku biomateriałów poprzez bardzo skuteczne obniżenie modułu Younga. Mniejszy moduł sprężystości (najlepiej zbliżony do modułu kości człowieka) zapewnia prawidłowy rozkład naprężeń w układzie implant-tkanka i tym samym pobudza tkanki do wzrostu. Jednak duże pogorszenie parametrów wytrzymałościowych może zdyskwalifikować nadmiernie porowaty implant. Konieczne jest zatem znalezienie kompromisu między porowatością, morfologią i właściwościami mechanicznymi.

W przedstawionych badaniach właściwości mechaniczne określono w statycznej próbie ściskania oraz za pomocą nanoindentacji. Na rysunku 15. pokazano krzywe naprężenie-odkształcenie, zarejestrowane dla pianek o projektowanej porowatości 50, 60 i 70% wykonane z Ti 325 mesh (rys. 15a) i Ti mesh 100 (rys. 15b), w obu przypadkach ze sferycznymi porami. Najważniejsze parametry zestawiono w tabeli 3. Na krzywych naprężenie-odkształcenie można zauważyć pewne charakterystyczne obszary: obszar odkształcenia sprężystego (przy początkowym wzroście odkształcenia), plateau, gdzie materiał zaczyna pękać wokół porów a naprężenie nie zmienia się znacząco przy wzroście odkształcenia (względnie duże fluktuacje naprężeń są spowodowane zapadaniem się porów i pękaniem ścianek pianki) i wzrost naprężeń (zgniecenie pianki i zapadnięcie się porów, co skutkuje zmniejszeniem porowatości i objętości materiału). Wzrost porowatości prowadzi do pogorszenia właściwości mechanicznych (rys. 15, 16 i tab. 3). Najwyższe właściwości mechaniczne uzyskano dla najniższej porowatości 50%. Wokół porów sferycznych naprężenia rozkładają się w łagodniejszy sposób niż wokół porów wielościennych, i tym samym pianki takie posiadają większą wytrzymałość. Przy prostych, wielobocznych i ostrych ścianach w narożnikach wokół porów kumulują się naprężenia, co prowadzi do powstawania pęknięć szybciej niż w przypadku porowatości sferycznej. Pianki wykonane z tytanu o wielkości cząstek proszku 100 mesh mają lepsze właściwości mechaniczne w porównaniu z próbkami z Ti 325 mesh. Prawdopodobnie jest to związane z lepszym połączeniem podczas spiekania (patrz rys. 10.) większych cząstek proszku Ti. Krzywe z próby ściskania dla próbek z Ti 100 mesh są znacznie gładziej w porównaniu z próbkami Ti 325 mesh, co wskazuje na lepszą integralność spieku. Spadek parametru $Obj.V/TV$ wraz ze wzrostem porowatości (rys. 16.) skutkuje zmniejszeniem grubości ścianek pianek i tym samym wzrostem prawdopodobieństwa powstawania pęknięć. Większa liczba porów w materiale działa jak karby ułatwiające propagację pęknięć przez cieńsze ścianki.

Do zastosowań biomedycznych wytrzymałość na ściskanie i moduł Younga powinny być zbliżone do wartości mierzonych dla kości, a kluczowym czynnikiem mającym wpływ na te właściwości jest właśnie porowatość. Jednakże, wartości te różnią się dla różnych typów kości. Na przykład, dla kości gąbczastej moduł Younga i wytrzymałość na ściskanie wynosi odpowiednio 0,1–9,7 GPa i 10–50 MPa [26-28], co oznacza, że przedstawione tutaj pianki tytanowe o porowatości 50–60% mają potencjał w zastosowaniach implantologicznych. Przeprowadzone badania pokazują, że niezwykle trudne jest znalezienie kompromisu

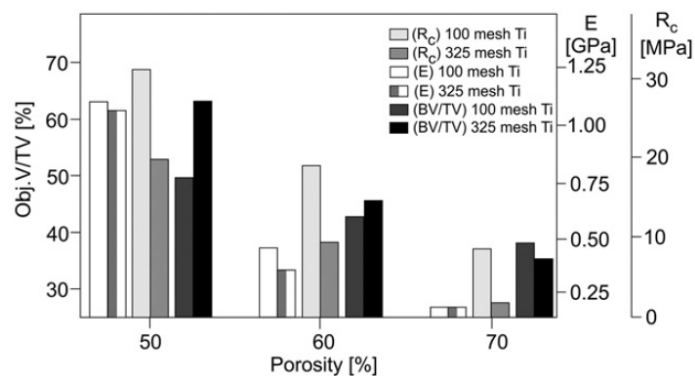
między wysokim poziomem porowatości a odpowiednimi właściwościami wytrzymałościowymi.



Rys. 15. Krzywe napężenie-odkształcenie dla pianek tytanowych z porami sferycznymi o projektowanej porowatości 50%, 60% i 70% wykonanych z Ti 325 mesh (a) i Ti 100 mesh (b) [H6].

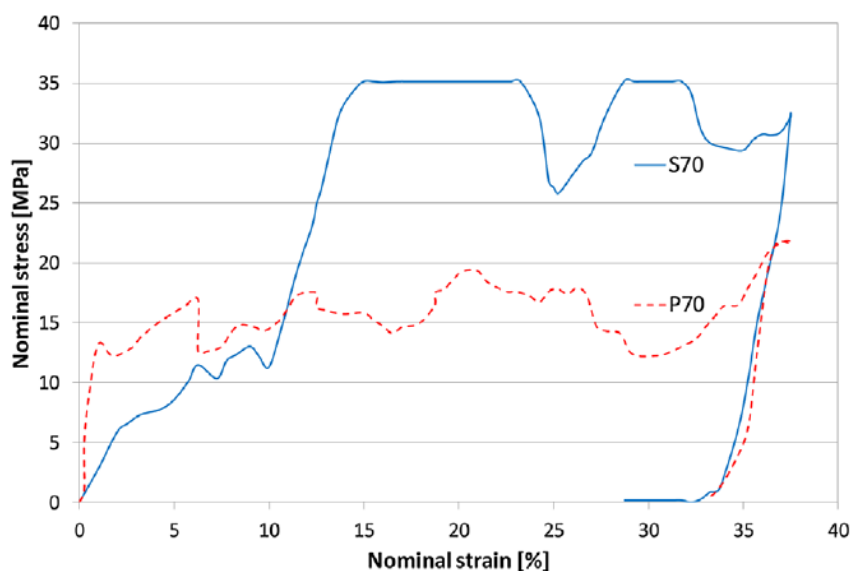
Tabela 3. Parametry wytrzymałościowe pianek tytanowych [H6].

Scaffold Ti particle size (mesh) and voids shape	Porosity [%]	Compressive strength [MPa]	Elastic modulus [GPa]
100 (spherical voids)	50	32.32 ± 3.72	1.16 ± 0.09
	60	19.81 ± 2.63	0.43 ± 0.03
	70	8.66 ± 1.34	0.13 ± 0.02
325 (spherical voids)	50	20.13 ± 2.81	1.11 ± 0.07
	60	9.50 ± 1.93	0.35 ± 0.03
	70	2.38 ± 0.76	0.14 ± 0.02
100 (polyhedral voids)	70	2.32 ± 1.02	0.45 ± 0.04
325 (polyhedral voids)	70	1.52 ± 0.35	0.32 ± 0.04



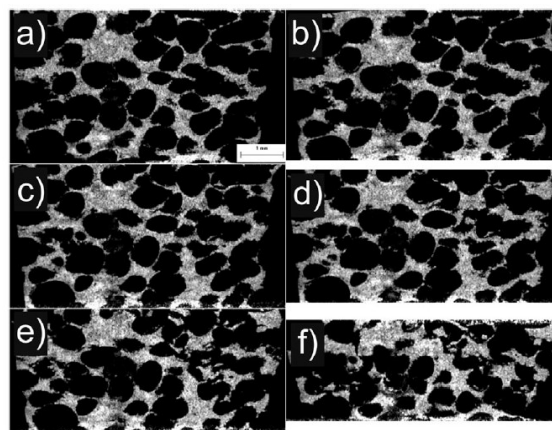
Rys. 16. Zmiana wytrzymałości na ściskanie (R_c), modułu Younga (E) i $Obj.V/TV$ dla pianek Ti o różnej zaprojektowanej porowatości i wykonanych z różnej wielkości proszków [H6].

Zachowanie pianek tytanowych pod obciążeniem w próbie ściskania badane było również za pomocą mikrotomografu komputerowego [H7]. Przerzywane próby ściskania przeprowadzane w ramach badań ze skanowaniem μ CT wykazały podobne zachowanie pianek jak pod obciążeniem w statycznej próbie ściskania. Rysunek 17. pokazuje krzywe naprężenie-odkształcenie zarejestrowane podczas przerywanej próby ściskania. Testy rozpoczęły się od stanu nieodkształconego, a następnie zatrzymywano próbę przy odkształceniach 6,25, 12,5, 18,75, 25,0 i 37,5%. Na krzywych naprężenie-odkształcenie można zauważyć charakterystyczne obszary: obszar odkształcenia sprężystego i plateau, gdzie materiał zaczyna pękać wokół porów, a naprężenie nie zmienia się znacząco przy wzroście odkształcenia (względnie duże fluktuacje naprężeń są spowodowane zapadaniem się porów i pękaniem ścianek pianki). Dla próbek z kulistymi porami zarejestrowano wyraźnie większe naprężenia i bardziej stabilne plateau. Kulisty kształt porów skutkuje korzystniejszym rozkładem naprężeń w materiale i tym samym osiągnięto większe wartości naprężeń. Prawie po każdym etapie kompresji, naprężenie zauważalnie spadało w miejscu wznowienia próby. Był to efekt długiego czasu trwania skanowania, pozwalający na relaksację naprężeń w ściankach. Materiał z wielościennymi porami wykazywał fluktuacje naprężeń w całym badanym zakresie odkształceń, podczas gdy pianka z porami kulistymi wykazywała dwa obszary (15–25% i 29–32%) przy niemalże stałej wartości 35 MPa. Właściwości elastyczne obu materiałów były bardzo podobne, a nachylenie krzywych było zbliżone.

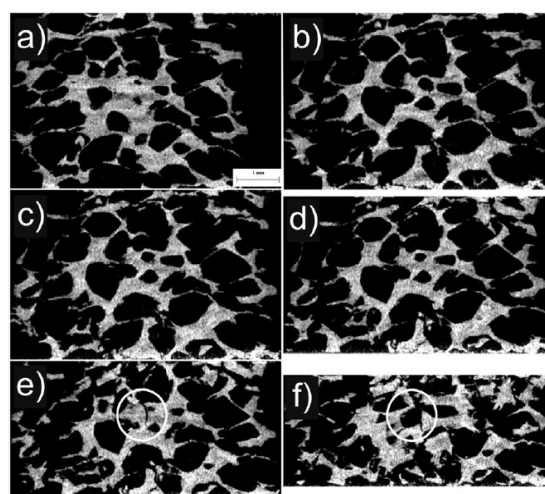


Rys. 17. Krzywe naprężenie-odkształcenie uzyskane w próbie przerywanego ściskania podczas mikrotomografii komputerowej: pianka z porami kulistymi S70, i wielościennymi P70 [H7].

Rysunki 18 i 19 przedstawiają zachowanie materiałów porowatych oraz zmianę kształtu porów w zależności od stopnia odkształcenia. Pianka z porami sferycznymi wykazywała początkowo odkształcenie sprężyste w wąskim zakresie, później obserwowano plateau naprężeń, a następnie pierwsze załamывanie się ścianek porów (rys. 18e). Uszkodzenie ścianek porów było obserwowane głównie w zewnętrznym obszarze próbki, natomiast region środkowy pozostał prawie nienaruszony. Ponieważ pory wielościennie determinowały nierównomierny rozkład naprężeń, pierwsze pęknięcia ścianek porów występowały już podczas pierwszego etapu odkształcenia (rys. 19b). Pierwsze uszkodzenia pojawiły w miejscach bezpośredniego kontaktu próbki z uchwytem urządzenia, a następnie w ścianach bocznych (rys. 19c oraz d). Dalsze ściskanie doprowadziło do pęknięcia w części środkowej próbki, pokazane na rysunkach 19e i f.



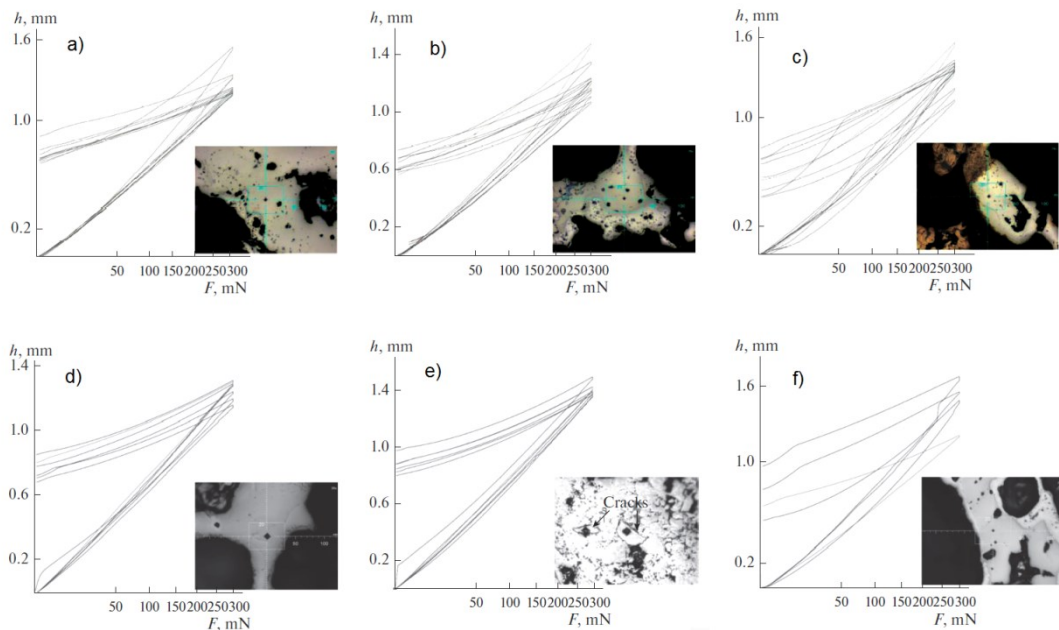
Rys. 18. Zmiany kształtu porów w piance z porami sferycznymi przy odkształceniach nominalnych: a) 0%, b) 6,25%, c) 12,5%, d) 18,75%, e) 25,0% i f) 37,5%.



Rys. 19. Zmiany kształtu porów w piance z porami wielościennymi przy odkształceniach nominalnych: a) 0%, b) 6,25%, c) 12,5%, d) 18,75%, e) 25,0% i f) 37,5%.

Właściwości mechaniczne badane były również z użyciem nanoindentacji. Wyniki odnoszone były do czystego mikrokryształicznego tytanu. Na rysunku 20. pokazano krzywe obciążenie-przemieszczenie dla pianek wytworzonych z proszków Ti 100 i 325 mesh o porowatości 50, 60 i 70%. W porównaniu do próbki referencyjnej, dla której krzywe pokrywały się i pomiary były w dużym stopniu powtarzalne, wyniki dla pianek wykazują duże różnice w kształcie krzywych i ich rozkładzie. Wszelkie odchylenia od liniowości krzywych obciążenia wskazują na pękanie ścianek. Krzywe dla próbek porowatych są niejednorodne z zastrzeżeniem, że bardziej niejednorodne uzyskano dla spieków z tytanu 325 mesh. Pianki z Ti 100 mesh wykazywały stosunkowo dobry stopień odkształcenia podczas wciskania wgłębnika i wpływ porowatości na rozkład krzywych jest wyraźnie widoczny. Próbka o porowatości 50% (rys. 20a) wykazuje jednorodny rozkład krzywych obciążenia. Wzrost porowatości (rys. 20b, c) prowadzi do szerszego rozrzutu wyników, a krzywe są bardziej niejednorodne –nie zachodzą na siebie. Próbki z Ti 325 mesh wykazywały nieco gorsze zachowanie podczas wciskania wgłębnika. Krzywe są bardziej niejednorodne, wykazują duże rozbieżności między sobą, z odchyleniami od liniowości wskazującymi na pękanie podczas próby. Wzrost porowatości do 70% ma wpływ na duży rozrzut wyników (rys. 20f) i jest to powiązane bezpośrednio z porowatością i pękaniem ścianek pianki. Różnice między krzywymi potwierdzają poprzednie obserwacje, że większe cząstki Ti (100 mesh) są lepiej spieczone i wytworzyło się lepsze połączenie metalurgiczne co skutkowało lepszymi właściwościami podczas próby ściskania. Wybrane właściwości zmierzone za pomocą nanoindentera podsumowano w tabeli 4. Na obrazach pokazujących odciski nie wykryto żadnych pęknięć Palmqvista w narożach odcisków, co świadczy o dobrej odporności na pękanie. Jedyne pęknięcia pojawiły się wokół niektórych odcisków (rys. 17e). Wytworzone spieki wykazywały dość dobre właściwości plastyczne potwierdzone plastycznymi wpływkami materiału przy odciskach. Wybrano dwie techniki do pomiaru właściwości mechanicznych w celu przeprowadzenia badań w różnych aspektach: próba ściskania dostarcza informacji o całej próbce, uwzględniając wpływ porowatości podczas gdy w teście nanoindentacji jej wpływ jest ograniczony. Porównując wyniki modułu sprężystości uzyskane w obu próbach można zauważyć, że wartości są zupełnie inne. Moduł zmierzony w teście nanoindentacji jest znacznie wyższy niż w próbie ściskania i przeważnie wyższy niż dla czystego tytanu. Jest tak dlatego, że porowatość dla nanoindentacji nie jest w pełni brana pod uwagę, a nawet istnieje duże prawdopodobieństwo, że za pomocą nanoindentera mierzono właściwości odpowiednie dla materiału litego. Twardość przygotowanych pianek wynosiła

powyżej 1000 HV, a więc zdecydowanie więcej niż dla czystego tytanu. Głównym czynnikiem wpływającym na twardość w badanych materiałach wydaje się być umocnienie roztworowe tlenem.



Rys. 20. Krzywe obciążenie – przemieszczenie i zdjęcia odcisków dla pianek wykonane z Ti 100 mesh o porowatości a) 50, b) 60 i c) 70% oraz 325 mesh o porowatości d) 50, e) 60 i f) 70% i zdjęcia odcisków [H10].

Tabela 4. Wybrane właściwości mechaniczne pianek Ti mierzone w próbie nanoindentacji [H10].

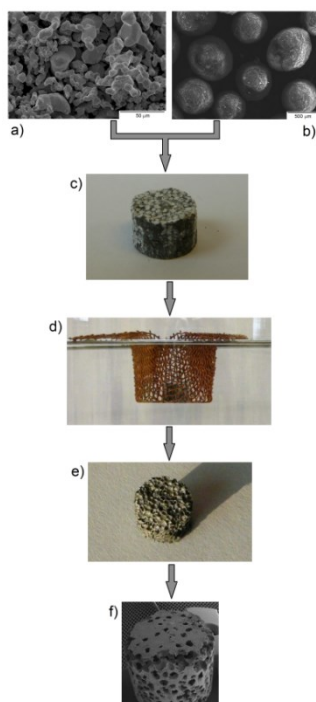
Sample	HM, MPa	HV	E_{IT} , GPa
Bulk Ti	1810 ± 59	207 ± 8	131 ± 1
50% 100 mesh Ti	6574 ± 933	1117 ± 99	175 ± 42
60% 100 mesh Ti	7336 ± 1314	1377 ± 227	173 ± 41
70% 100 mesh Ti	5906 ± 1118	1237 ± 427	129 ± 30
50% 325 mesh Ti	6908 ± 688	1146 ± 138	185 ± 17
60% 325 mesh Ti	5409 ± 340	918 ± 76	134 ± 8
70% 325 mesh Ti	5115 ± 1475	999 ± 394	120 ± 40

HM—Martens Hardness.
HV—Vickers Hardness.
 E_{IT} —indentation modulus.

2.2. Pianki na bazie tantalu

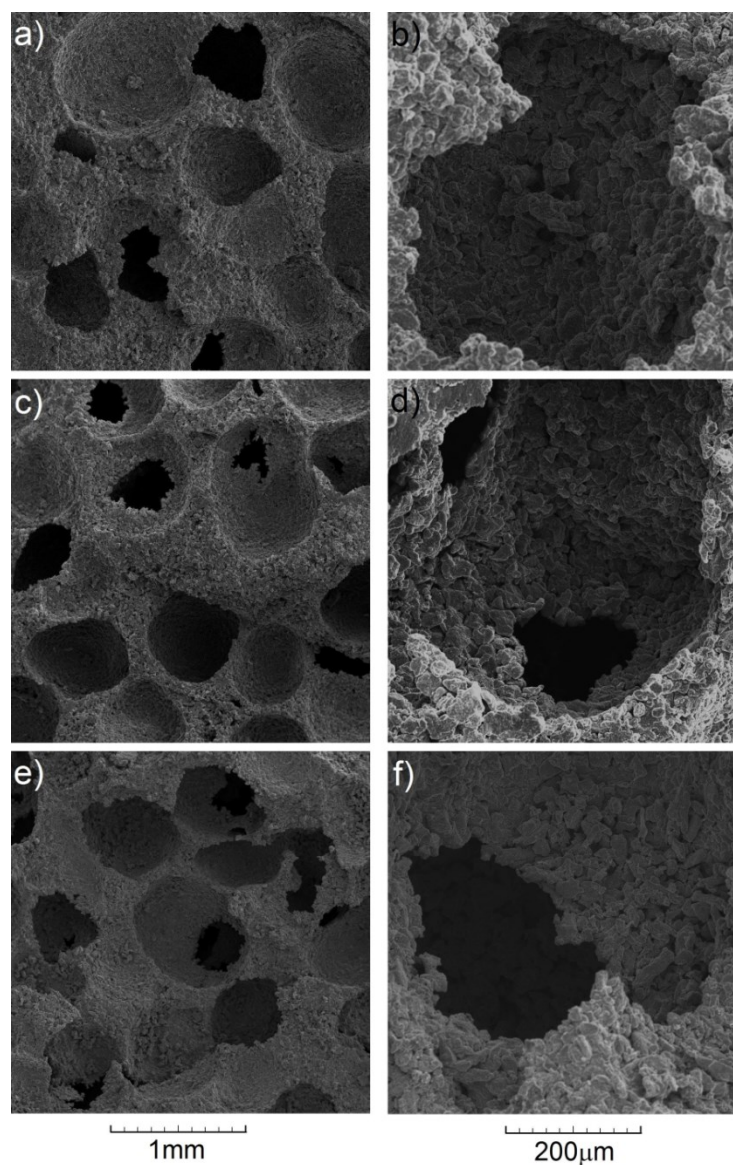
Tantal zyskuje coraz większą uwagę jako biomateriał. Wykazano, że tantal jest odporny na korozję i cechuje go dobra biokompatybilność. Bermudez i in. wykazali doskonałą odporność na korozję tantalu w silnie kwaśnym środowisku, w porównaniu do implantów tytanowych i ze stali nierdzewnej [29]. Tlenek powstający na powierzchni tantalowych implantów w wyniku pasywacji *in vivo* jest stabilny w szerokim zakresie potencjałów i pH [30].

W pracy [H3] opisano proces wytwarzania i właściwości pianek tantalowych o różnym stopniu porowatości. Metoda wykorzystująca sacharozę może być alternatywą do innych metod przygotowania pianek Ta. Procedura przygotowania pianki tantalowej jest analogiczna do wcześniej opisanych pianek na bazie tytanu i została przedstawiona na rysunku 21. Zastosowano kuliste kryształy cukru, które zapewniają sferyczne pory. Proszek Ta i sacharozy ręcznie mieszano przez ok. 60 s w zlewce 100 ml (w różnych proporcjach objętości, aby uzyskać różne porowatości 50, 60 i 70%). Stosunki objętościowe obliczono na podstawie gęstości teoretycznych materiałów ($16,65 \text{ g/cm}^3$ dla Ta i $1,58 \text{ g/cm}^3$ dla sacharozy). Podczas mieszania, dodano 5 kropli etanolu (środek wiążący) na każde 5 g mieszanego materiału.



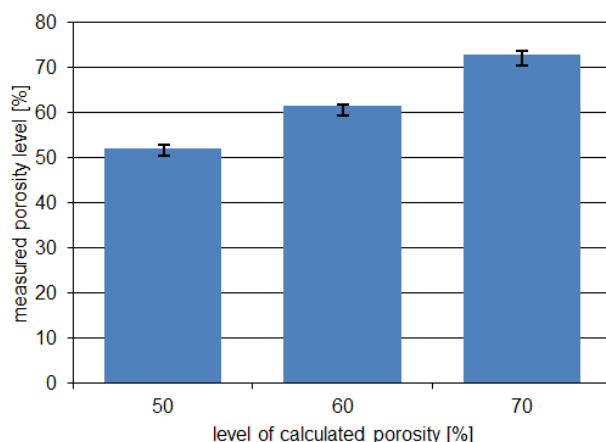
Rys. 21. Poszczególne etapy przygotowania pianek Ta: proszek Ta (a), kryształy cukru (b), wypraska (c), etap rozpuszczania – wypraska w koszycku zanurzona w wodzie (d), szkielet po rozpuszczaniu cukru (e), pianka po spiekaniu (f) [H3].

Mieszanię poddano prasowaniu jednoosiowemu (1000 MPa) w celu ukształtowania wyprasek o średnicy 8 mm i wysokości ok. 5 mm. Wodę mieszano mieszadłem magnetycznym z prędkością 250 obr./min. Porowate szkielety suszono przez 48 h w temperaturze pokojowej w eksykatorze wypełnionym granulkami silnie absorbującymi wilgoć (żel krzemionkowy). Spiekanie prowadzono nagrzewając przez 600 s do temperatury 2000°C i utrzymywano w tej temperaturze przez 30 min przy użyciu nagrzewnicy indukcyjnej. Spiekanie prowadzono w próżni 10^{-2} Pa, aby zapobiec nadmiernemu utlenianiu. Następnie spieki powoli schładzano do temperatury pokojowej razem z piecem. Na rysunku 22. pokazano przełomy pianek o różnej porowatości po spiekaniu. Zdjęcia SEM (rys. 22) pokazują spieki o porowatości ok. 50% (a, b), 60% (c, d) i 70% (e, f).



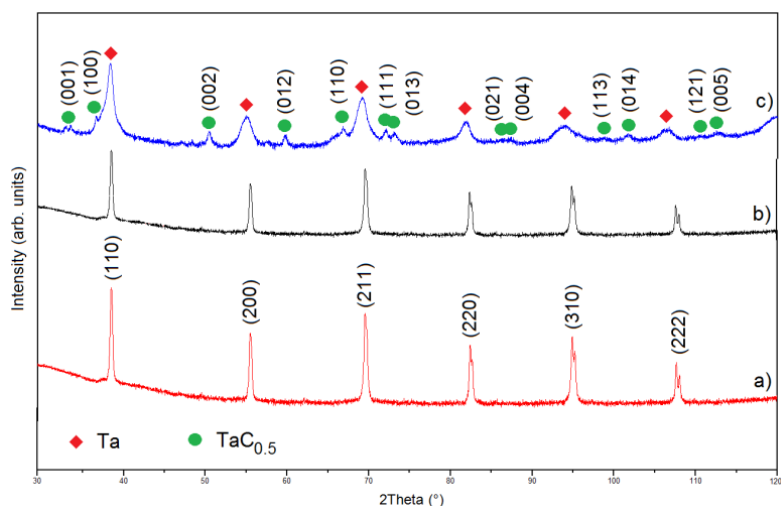
Rys. 22. Obrazy SEM spieków o porowatości ok. 50% (a, b), 60% (c, d) i 70% (e, f) [H3].

Wzrost porowatości prowadzi do wzrostu połączeń między porami, tym samym zwiększa się ilość porów otwartych, które są bardzo przydatne w osteointegracji implantu, czy proliferacji komórek. Większe powiększenie (b, d, f) ujawnia, że oprócz dużych makroporów zdefiniowanych przez kryształy sacharozy, pomiędzy spiekanyimi cząstkami Ta występują mniejsze mikropory jako efekt metalurgii proszków. Morfologia powierzchni ścianek pianki zależy od wielkości cząstek użytego proszku Ta. Średnia wielkość makroporów w przygotowanych piankach Ta wynosiła ok. 0,6–0,7 mm. Poziom porowatości zmierzono za pomocą mikrotomografu, a wyniki przedstawiono na rys. 23. Był on zbliżony do projektowanych porowatości teoretycznych.



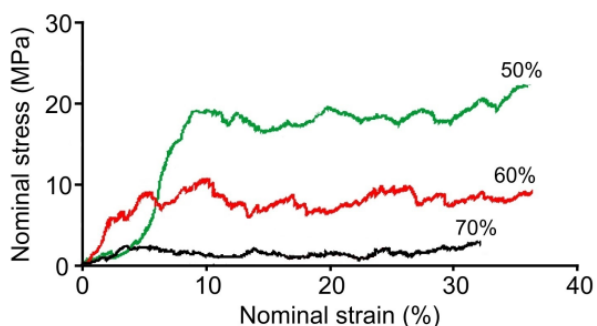
Rys. 23. Porównanie teoretycznego i rzeczywistego poziomu porowatości spieków Ta [H3].

Rysunek 24. przedstawia przykładowe widma XRD proszku Ta (a), wypraski Ta po rozpuszczeniu cukru (b) i pianki Ta po spiekaniu (c). Na widmie po rozpuszczaniu cukru widać refleksy charakterystyczne dla tantalu (próbka do analizy była sproszkowana). Dane XRD sugerują, że rozpuszczanie cukru w wodzie było kompletne, a w materiale nie pozostały krystaliczne zanieczyszczenia od cukru. Spiekanie (prowadzone w próżni 10^{-2} Pa) spowodowało powstanie znacznej ilości węgla tantalowego na powierzchni. Źródłem węgla podczas spiekania mogły być resztki sacharozy w postaci amorficznej pozostałe po procesie rozpuszczania. Warstwa węgla tantalowego może mieć pozytywny wpływ na odporność na korozję i biogodność poprzez ograniczenie szybkości rozpuszczania się jonów metali w płynach ustrojowych. Jednak podobnie jak warstwa rutylu na piankach tytanowych faza ta w dużej objętości próbki może pogarszać właściwości mechaniczne zwiększając kruchość spieku.



Rys. 24. Widma XRD proszku Ta (a), wypraski Ta po rozpuszczeniu cukru (b) i pianki Ta po spiekaniu (c) [H3].

Właściwości mechaniczne określono podczas statycznej próby ściskania (rysunek 25. i tabela 5). Krzywe naprężenie-odkształcenie dla pianek Ta posiadają charakterystyczne obszary: odkształcenia sprężystego (przy początkowym wzroście odkształcenie), plateau naprężeń (gdzie pory zaczynają się zapadać – widoczne fluktuacje naprężeń są spowodowane zapadaniem się porów) i wzrostem naprężenia (zgniatanie i zapadanie się porów) skutkujące redukcją porów. Wzrost porowatości prowadzi do pogorszenia właściwości mechanicznych, ale z punktu widzenia biomateriałów prowadzi do korzystnego obniżenia modułu sprężystości. Naprężenie ściskające i moduł Younga powinny być porównywalne do tych mierzonych dla kości. Na przykład moduł Younga kość korowej wynosi 15–20 GPa, a kości gąbczastej 0,1–2 GPa. Wytrzymałość na ściskanie wynosi 100–200 MPa dla warstwy korowej kości i 10–50 MPa dla kości gąbczastej. Uwzględniając jedynie właściwości mechaniczne, pianka Ta o porowatości 50% ma potencjał w zastosowaniach na implanty (wytrzymałość ok. 35 MPa i moduł sprężystości ok. 1,2 GPa).



Rys. 25. Krzywe naprężenie-odkształcenie dla pianek Ta o porowatości 50, 60 i 70% [H3].

Tabela 5. Własności mechaniczne rusztowania Ta o porowatości 50, 60 i 70% Ta [H3].

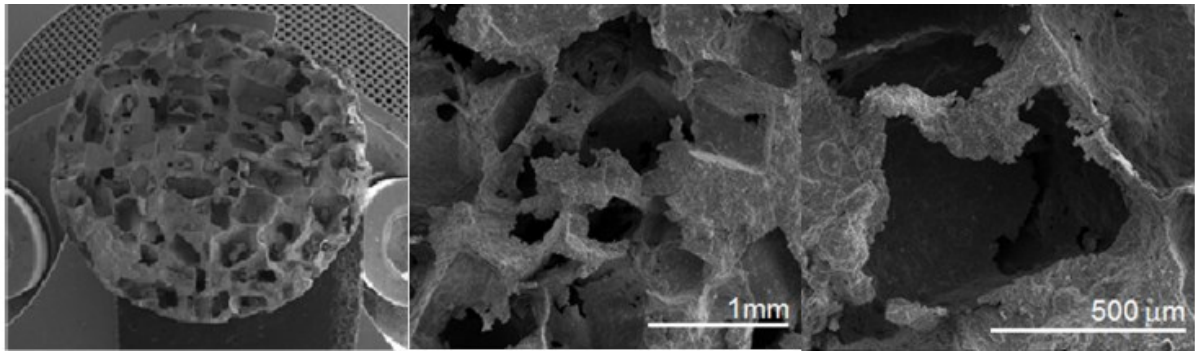
Porosity (%)	Compression strength (MPa)	Elastic modulus (GPa)
50	34.12 ± 3.67	1.17 ± 0.08
60	20.01 ± 2.59	0.48 ± 0.03
70	8.57 ± 1.43	0.14 ± 0.03

2.3. Pianki kompozytowe Ti-bioszkło

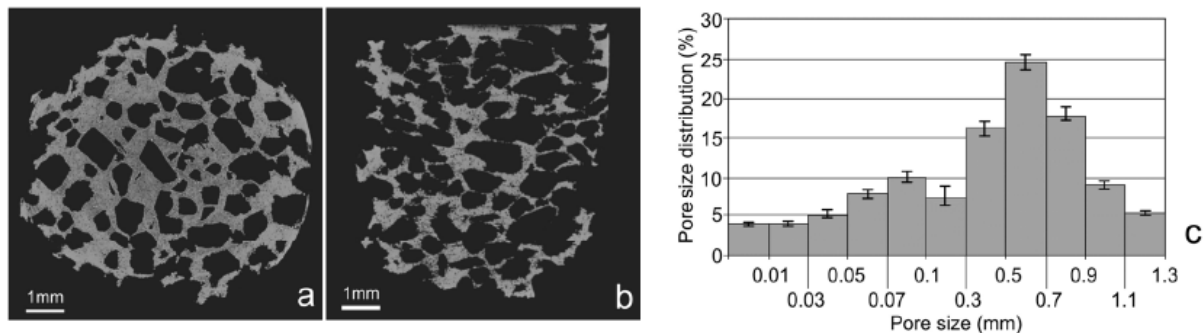
Pianki Ti-bioszkło powstały przy współpracy z grupą prof. Mieczysława Jurczyka, który to zajmował się kompozytami z układu Ti-bioszkło 45s5. Moim udziałem w powstaniu publikacji [H5] było między innymi wytworzenie za pomocą metody *space holder*, wykorzystującej sacharozę, pianek z nanokompozytowego proszku opracowanego przez zespół prof. Jurczyka.

Celem badań było opracowanie nowej generacji nanokompozytów tytanowo-bioceramicznych o budowie piankowej, ściśle określonym składzie chemicznym i fazowym, porowatości i morfologii powierzchni, które będą wykazywały szereg korzystnych cech z punktu widzenia materiałów przeznaczonych na implanty tkanek twardych. W artykule [H5] opisano pianki na bazie tytanu z 10% dodatkiem bioszklą 45s5 i srebra o porowatości około 70% i średnicy porów około 1,0 mm. Materiały ceramiczne stosowane jako biomateriały mają szereg zalet: są biokompatybilne w dużo większym stopniu niż biomateriały metaliczne. Do najlepszych materiałów ceramicznych stosowanych w medycynie zaliczamy hydroksyapatyt (HA), Fosforan trójwapniowy (TCP) czy bioszkło 45S5. Często są one wykorzystywane do wytwarzania powłok. Powłoki ceramiczne na tytanie poprawiają bioaktywność powierzchni, ale często nie wykazują odpowiednich właściwości wytrzymałościowych ze względu na słabe połączenie metal-ceramika, co może spowodować niepowodzenie pooperacyjne. Dlatego też obiecujące są materiały kompozytowe zawierające metal i bioceramikę jako fazę zbrojącą. Proszek nanokompozytowy został wytworzony za pomocą mechanicznej syntezy. Mieszaninę mikrokrystalicznego tytanu, amorficznego bioszklą 45S5 i srebra mielono w młynku SPEX 8000 przez 15h. Po tym czasie uzyskano proszek złożony z amorficznej fazy ceramicznej i nanokrystalicznego tytanu (o wielkości krystalitów ok. 10nm). Kolejne etapy wytwarzania formy piankowej kompozytu były analogiczne do opisanych wcześniej materiałów na bazie tytanu i tantalu. Spiekanie prowadzono w próżni (10^{-2} Pa) w temperaturze 1300°C. Obrazy SEM i μ CT zostały pokazane na rysunkach 26 i 27. Widoczne są symetrycznie rozmieszczone pory o kształcie wielościennym z prostymi ściankami. Ostateczny kształt porów wynika z

kształtu zastosowanych wielościennych kryształków cukru. Pianka ma złożoną budowę, widoczne są dwa rodzaje porów w piankach. Większe makropory, utworzone przez cząsteczki cukru utrzymujące przestrzeń (0,3–1,1 mm) i mniejsze pomiędzy sprasowanymi i spiekanymi cząstkami kompozytu (średnica 5–100 μm). Ponadto pory tworzące się w piance były przeważnie połączone. Analiza XRD (rys. 28.) pianki Ti-bioszkło-Ag o porowatości około 70% wykazała obecność rutylu (TiO_2) z niewielką zawartością fazy TiO (rysunek 28f).

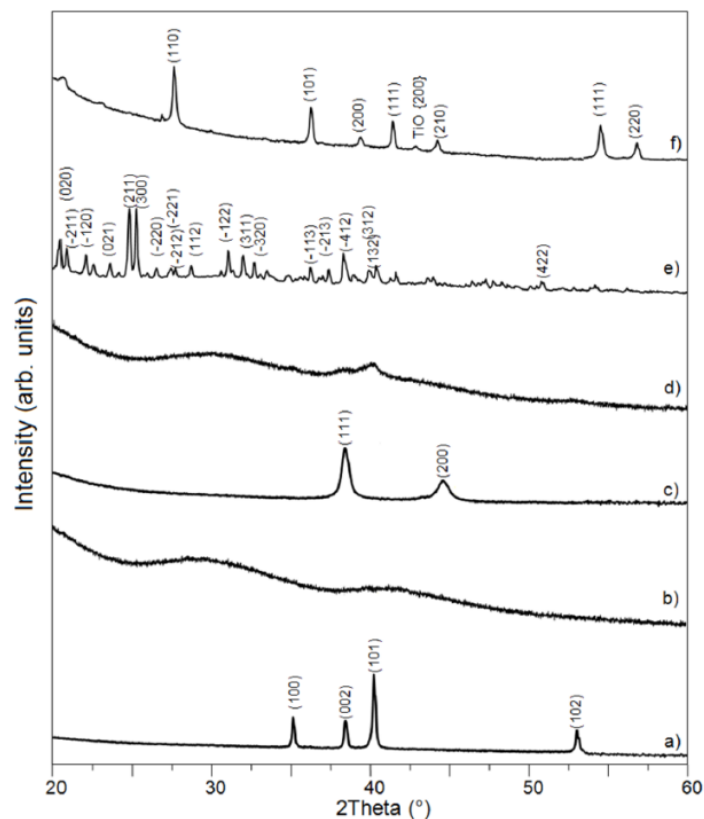


Rys. 26. Zdjęcia SEM pianki nanokompozytowej Ti-10% wag. 45S5 bioszkło-1% wag. Ag o porowatości 70% [H5].

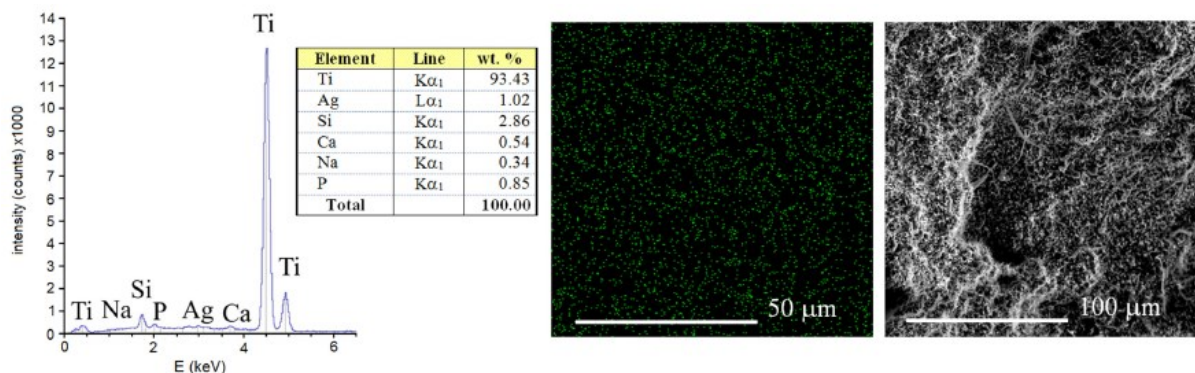


Rys. 27. Przekroje μCT zarejestrowane w różnych pozycjach próbki — widok z góry (a); widok z boku (b); i obliczony rozkład wielkości porów (c) [H5].

Wyniki analizy EDS powierzchni spiekanej pianki Ti-10 wt% 45S5-1 wt% Ag pokazano na rysunku 29. Wyniki potwierdzają zaplanowany skład chemiczny materiału z równomiernym rozkładem srebra w osnowie tytanowej. Twardość Vickersa zbadano dla spieków litych i wynosiła ona 480 HV_{0,3}. Wzrost twardości w stosunku do czystego tytanu jest przede wszystkim związany z dodatkiem fazy 45s5 do osnowy tytanowej.



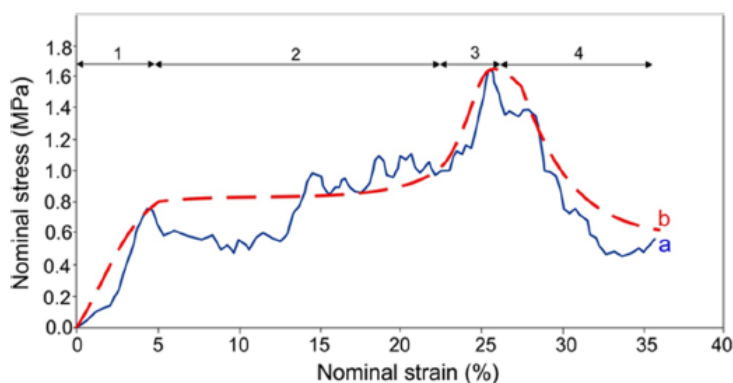
Rys. 28. Widma XRD Ti (a); 45S5 Proszki bioszklá (b) i srebra (c), ich mieszanina po 15h mechanicznej syntezy (d); kryształy sacharozy (e) i pianka Ti-10% wag. 45S5 bioszkló-1% wag. Ag po spiekaniu (f) [H5].



Rys. 29. Widmo EDS i analiza składu chemicznego pianki Ti-10% wag. 45S5 bioszkló-1% wag. Ag z rozmieszczeniem Ag [H5].

Krzywa naprężenie-odkształcenie zarejestrowana dla pianek Ti-10% wag. 45S5 bioszkló-1% wag. Ag jest pokazana na rysunku 30. Ze względu na dużą porowatość, próbka jest stosunkowo krucha. W wyniku zapadania się porów, pękania szkieletu i jego częściowego sproszkowania podczas statycznej próby ściskania, widoczne są oscylacje naprężeń, a zatem typowy zakres plateau nie jest płaski i nie ma stałej wartości (krzywa a). Dopasowana krzywa naprężenie-odkształcenie (b) pokazuje typowe zachowanie dla pianek o dużej porowatości z

szerokim plateau. W obecnym przypadku kształt krzywej przedstawia cztery charakterystyczne obszary: (1) odkształcenie sprężyste; (2) plateau – pory zaczynają pękać, a naprężenie jest prawie stałe przy zwiększaniu obciążenia; (3) znaczny wzrost naprężeń związanych ze zgniataniem porów i ich zapadaniem się, w wyniku czego pory się zmniejszają i tworzy się materiał sypki; (4) spadek naprężeń w wyniku zniszczenia spieku. Wartość wytrzymałości na ściskanie opracowanych pianek wyniosła 1,5 MPa, co jest wartością typową dla pianek o dużej porowatości. Moduł Younga oszacowano na 34 MPa. Dla porównania Moduł Younga kości korowej wynosi 15–20 GPa, a kości gąbczastej 0,1–2 GPa. Wytrzymałość na ściskanie kości korowej i gąbczastej wynosi odpowiednio 100–200 MPa i 10–50 MPa. Pianki kompozytowe z udziałem bioszklą wykazują generalnie słabsze właściwości mechaniczne w porównaniu z kośćmi. W związku z tym, wymagają one dalszej optymalizacji porowatości.



Rys. 30. Krzywe naprężenie-odkształcenie nanokompozytu Ti-10% wag. 45S5 bioszklą-1% wag. Ag o porowatości 70%. Linia ciągła to krzywa oryginalna (a) i linia przerywana to krzywa dopasowanej (b) [H5].

Nowy kompozyt i jego forma porowata wykazywały również inne właściwości mogące świadczyć o potencjale aplikacyjnym tego typu materiałów. Wykazano, że w stosunku do mikrokrystalicznego tytanu kompozyty Ti-bioszklą-Ag posiadają lepszą odporność na korozję w płynie Ringera. Srebro ma bardzo silne działanie antybakteryjne. Dodatek srebra w ilości 1%wag. powoduje, że materiał wykazuje zmniejszoną adhezję bakterii gronkowca złocistego (*Staphylococcus aureus*).

W pracach [H1, H2, H3, H5, H6, H7, H10] przedstawiono prostą i tanią metodę otrzymywania pianek metalicznych z wykorzystaniem powszechnie dostępnego środka spożywczego (cukru) jako poroforu. Badaniami objęto zarówno tytan, tantal jak i wybrane stopy i kompozyty z tych metali. Badano strukturę, porowatość i właściwości mechaniczne i biologiczne i na ich podstawie wyciągnięto następujące wnioski:

- *Kryształy sacharozy mogą być z powodzeniem stosowane do wytwarzania pianek metalicznych na bazie tytanu i tantalu o dużej porowatości i dużej wielkości porów.*
- *Materiał poroforu (sacharoza) ma duży wpływ na skład fazowy powierzchni pianki. Badania wykazały powstawanie struktur tlenkowych i węglkowych podczas spiekania. Pod względem właściwości mechanicznych, takie warstwy mogą pogorszyć wytrzymałość materiału. Jednak w aspekcie zastosowań medycznych warstwy TiO_2 lub TaC mogą poprawiać biokompatybilność i odporność na korozję.*
- *Wzrost porowatości prowadzi do skutecznego obniżenia modułu Younga, w zdecydowanie większym stopniu niż dobór składu chemicznego. Niestety idzie to w parze z pogorszeniem właściwości mechanicznych, co z kolei nasuwa konieczność szukania kompromisu / optymalizacji tych właściwości.*
- *Wyniki przedstawione w publikacjach wyraźnie wskazują na duży potencjał sacharozy w wytwarzaniu metalowych struktur porowatych.*

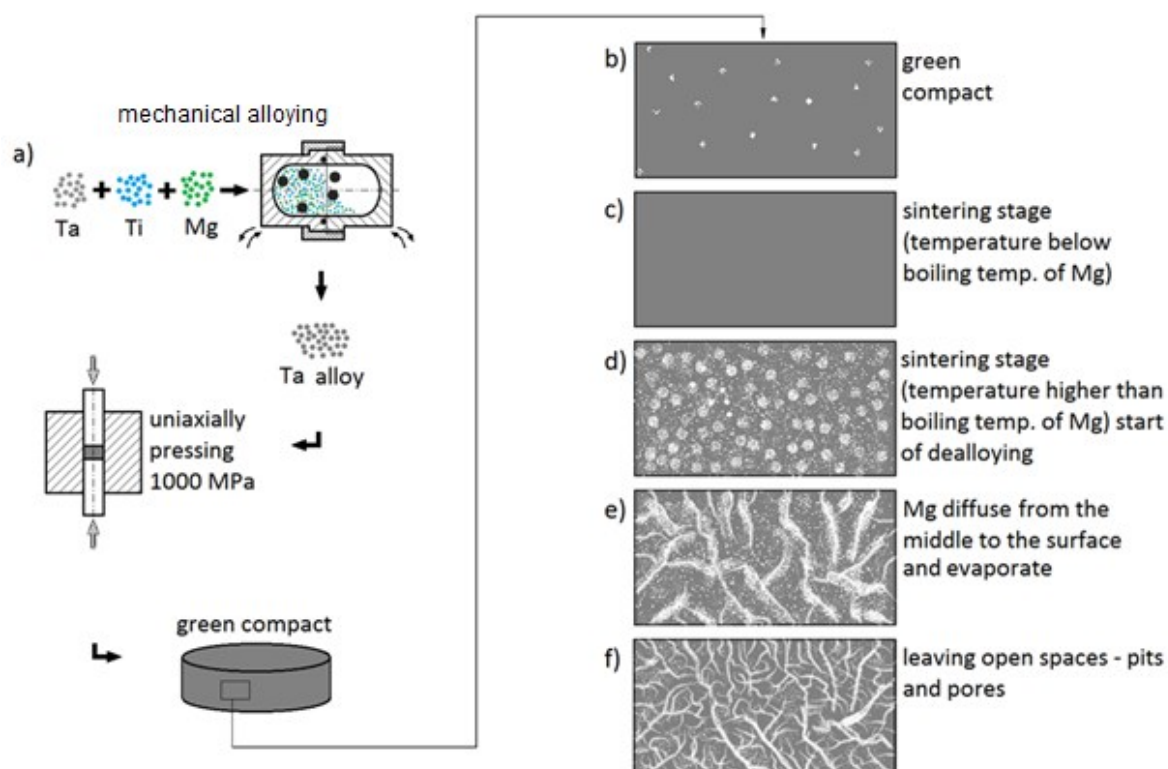
3. Pianki metaliczne wytwarzane w procesie odstopowania magnezu

Wyniki badań pokazane w tej części prowadzone były w ramach projektu NCN DEC-2014/15/D/ST8/03969 „Zbadanie procesu wytwarzania i właściwości pianek metalowych na bazie nanokrystalicznych stopów tytanu beta w procesie odstopowania magnezu”, którego byłem kierownikiem. Wcześniejsze doświadczenia z wytwarzaniem pianek metalicznych pozwoliły na zaproponowanie nowego sposobu wytwarzania pianek dającego szerokie możliwości wytwarzania tego typu struktur.

Celem projektu było zbadanie mechanizmów wytwarzania pianek metalicznych ze stopów tytanu o strukturze beta z systemów Ti-Mg-Ta-Nb-Zr. Struktury porowate są jednym z najnowszych trendów rozwoju biomateriałów. Sprzyjają one szybkiemu i głębokiemu narastaniu tkanki kostnej, skutkując lepszym posadowieniem implantu w kości. Założeniem projektu było, że w pewnych warunkach zostaną wytworzone materiały porowate. Następować to będzie poprzez termiczne odstopowanie magnezu z nanokrystalicznego stopu wytworzonego za pomocą procesu mechanicznej syntezy. Na podstawie analizy literatury i dotychczasowych badań własnych zbudowano następującą hipotezę badawczą: Stosując proces mechanicznej syntezy i konsolidacji nanokrystalicznych proszków stopu tytanu możliwe będzie wytwarzanie pianek metalicznych o kontrolowanej porowatości, dobrej odporności korozyjnej i biozgodności, na skutek odstopowania wybranego dodatku stopowego – magnezu. Dzięki zastosowaniu tego procesu możliwe będzie otrzymanie porów o mniejszych wymiarach niż w technologii *space holder*. W ramach badań wytworzono stopy i kompozyty na bazie tytanu i tantalu.

Procedura wytwarzania dla wszystkich badanych materiałów była podobna i składała się z dwóch etapów. Zostały one schematycznie pokazane na rysunku 31. Pierwszym etapem było przygotowanie stopu/kompozytu w postaci nanokrystalicznego proszku za pomocą procesu mechanicznej syntezy (MA). Mechaniczna synteza prowadzona była w atmosferze argonu przy użyciu młyna typu shaker SPEX 8000 z reaktorem i kulami stalowymi. Z przyczyn bezpieczeństwa i zabezpieczenia materiału przed utlenianiem odważanie, załadunek i rozładunek reaktorów prowadzony był w komorze rękawicowej w atmosferze Ar. Masę wszystkich substancji mierzono za pomocą wagi analitycznej (powtarzalność 0,001 g). Oprócz proszków metali będących składnikami projektowanego stopu w mechanicznej syntezie udział brał również magnez. Proces MA jest bardzo przydatny w przypadku wytwarzania materiałów niekonwencjonalnych z nanostrukturą. Można na przykład wytwarzać stopy nierównowagowe lub złożone z metali o bardzo różnych temperaturach

topnienia, takich jak na przykład Ta i Mg. W badaniach korzystałem z możliwości wytwarzania stopów na bazie tantalum i tytanu zawierających stosunkowo dużą ilość magnezu. Rozpuszczalność magnezu w strukturze tytanu jest niewielka i wynosi ok 1% wag. w temperaturze pokojowej. Mechaniczna synteza pozwala wytworzyć stopy nierównowagowe o zawartości prawie 40%Mg. Magnez był jednym ze składników stopowych na etapie MA, ale jego rolą w tych materiałach jest generowanie porowatości w kolejnym etapie wytwarzania. Proszki następnie porcjowano i poddawano jednoosiowemu prasowaniu pod ciśnieniem 1000 MPa. Wypraski miały średnicę 8 mm i wysokość 3–5 mm.



Rys. 31. Schemat wytwarzania pianek metalicznych w procesie odstopowania magnezu i mechanizm powstawania porów [H8].

Drugim etapem wytwarzania pianek był proces spiekania swobodnego w próżni (10^{-2} Pa) w temperaturze wyższej niż temperatura wrzenia magnezu wynoszącej 1090°C . Przebieg spiekania/odstopowania i mechanizm powstawania porów pokazano na rysunku 31b-f. Pewna porowatość jest obecna w materiale już na etapie przygotowania wypraski (rys. 31b) Zwykle, w materiale w wyniku konsolidacji na zimno występują pory, nawet przy tak wysokim ciśnieniu prasowania jak 1000 MPa. Kolejny krok – spiekanie to skuteczny sposób na zmniejszenie początkowego poziomu porowatości (zagęszczenia spieku). W tym przypadku ma to miejsce w temperaturach poniżej temperatury wrzenia Mg (rys. 31c). Gdy temperatura wzrośnie powyżej temperatury wrzenia Mg, atomy magnezu zaczynają oddzielać

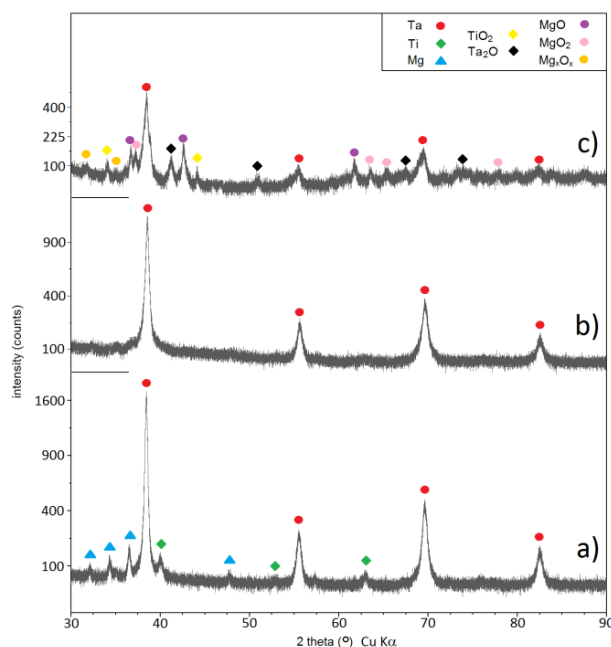
się od stopu. Ten moment jest początkiem procesu odstopowania (rys. 31d). Następnie atomy dyfundują ze środka próbki na powierzchnię (rys. 31e) łączą się tworząc pary i są uwalniane z materiału pozostawiając otwarte przestrzenie – wgłębienia i pory (rys. 31f). Rysunek 31. przygotowany został dla układu Ta-Ti, jednak pokazany tu schemat wytwarzania spieków porowatych jest właściwy dla wszystkich opracowanych materiałów.

3.1. Pianki na bazie układu Ta-Ti / Ti-Ta

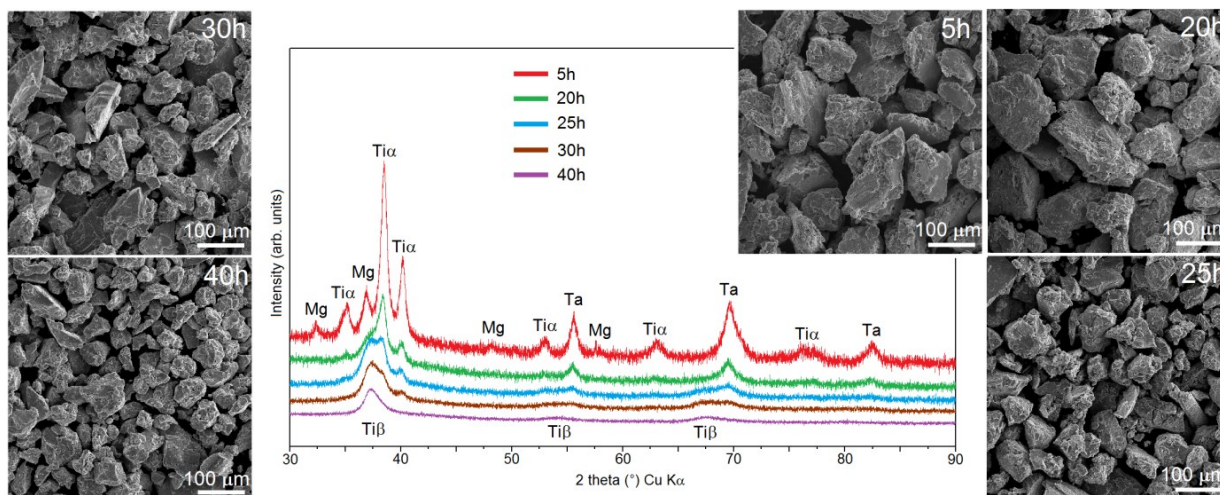
W publikacjach [H8, H11] opisane zostały pianki metaliczne na bazie stopów Ta-20Ti, Ta-30Ti oraz Ti-30Ta. Pierwszym etapem przygotowania pianek było wytworzenie nanokrystalicznego stopu w procesie mechanicznej syntezy. W celu oceny wpływu zawartości magnezu na ostateczną porowatość spieków do badań wybrano następujące proporcje składu chemicznego: Ta-20Ti-30Mg, Ta-20Ti-40Mg, Ta-30Ti-30Mg, Ta-30Ti-40Mg oraz dla stopów na bazie tytanu: Ti-30Ta-30Mg, Ti-30Ta-40Mg, Ti-30Ta-50Mg. Proces mechanicznej syntezy i ewentualne przemiany fazowe kontrolowane były za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej. Na rysunku 32a i b pokazano widma XRD dla stopu Ta-30Ti-40Mg po 1 i 18 godzinach mielenia. Po godzinie widać widoczne refleksy dyfrakcyjne od składników stopowych Ta, Ti i Mg. Tak krótki czas mielenia skutkuje powstaniem jedynie mieszaniny proszków. Wydłużenie czasu mielenia powoduje zmniejszenie intensywności i poszerzenie pików XRD co oznacza zmniejszenie rozmiaru krystalitów. Po 15 i 18 godzinach dla stopów zawierających odpowiednio 30 i 40% magnezu, możemy zaobserwować tylko piki od Ta. Sugeruje to, że Ti i Mg zostały rozpuszczone w strukturze Ta – powstał stop. Według metody Williamsona-Halla, średnie rozmiary krystalitów wynosiły odpowiednio: 15 ± 2 , 16 ± 5 , 15 ± 4 , 15 ± 3 nm dla Ta-20Ti-30Mg, Ta-20Ti-40Mg, Ta-30Ti-30Mg i Ta-30Ti-40Mg. Dla stopów tytanu czas mielenia potrzebny do uzyskania jednorodnego roztworu Ti β był znacznie dłuższy i wynosił 40 godzin (rys. 31.). Po tym czasie dla stopu zawierającego 30% Mg widoczne były tylko piki odpowiadające Ti β . Wraz ze wzrostem zawartości Mg widoczna była dodatkowa faza. Widma XRD dla stopu o zawartości 40 i 50% Mg przedstawiono na rysunku 32. Mechaniczna synteza stopów tytanu z tak dużą zawartością magnezu skutkowałą pojawieniem się dodatkowej fazy Ti $_x$ -Mg $_y$. Dodatkowo dla stopów tytanu potwierdzono zmniejszenie rozmiarów cząstek proszków wraz z wydłużeniem czasu mielenia przy zachowaniu podobnej morfologii ich kształtu. Obrazy SEM proszków w kolejnych etapach MA (rys. 33.) pokazują, że wszystkie proszki charakteryzują się spękaną i porowatą morfologią i składają się z nieregularnych cząstek/aglomeratów typowych dla materiałów

wytwarzanych w mechanicznej syntezie. Wielkość cząstek maleje od ponad 200 μm do ok. 50 μm odpowiednio po 5 i 40 godzinach MA.

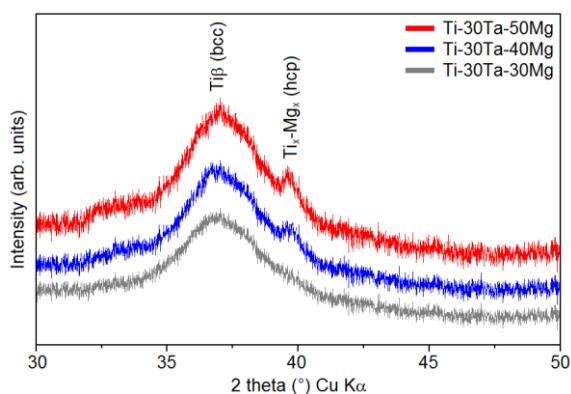
Mikrostrukturę proszków po MA zbadano również metodą TEM. Wykorzystując proces mielenia kulowego, możemy otrzymywać materiały amorficzne, nanokrystaliczne i ultradrobnoziarniste. Rysunek 35. przedstawia przykład mikrostruktury i rozkład wielkości ziaren stopu Ti-30Mo-30Mg po MA. Wyniki dla wszystkich stopów wraz z danymi z analizy strukturalnej przedstawiono w tabeli 6. We wszystkich przygotowanych stopach możemy zaobserwować nanostrukturę. Stopy zawierające 50% Mg zbudowane są z krystalitów o większej średnicy (ok. 70–90 nm) niż te zawierające 30% Mg (ok. 30–50 nm). Wystąpienie efektu rozdrobnienia jest utrudnione przy większej zawartości Mg w wyniku mniejszej akumulacji defektów sieci. Skład chemiczny materiałów ma duży wpływ na parametry sieci. Wzrost zawartości Mg wyraźnie zwiększa objętość komórek, co również zależy od innych pierwiastków stopowych, ale w relatywnie mniejszym stopniu. Analizy TEM porównano z metodą Williamsona-Halla. Główną przyczyną niezgodności prawdopodobnie jest niewystarczająco dobre dopasowanie profilu widma XRD. Najbardziej niezawodną techniką jest TEM. Uzyskana nanostruktura może być pomocna na etapie konsolidacji. Duża liczba granic ziaren (typowa dla nanomateriałów) jest stosunkowo łatwą drogą dyfuzji i odparowania Mg podczas procesu spiekania.



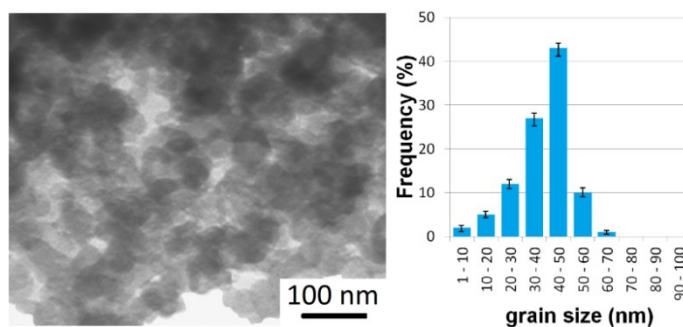
Rys. 32. Widma XRD stopu Ta-30Ti-40Mg w różnych stadiach: proszek po 1 h MA a), po 18 h MA b) i pianka Ta-30Ti/40 Mg po spiekaniu/odpalaniu c) [H8].



Rys. 33. Widma XRD stopu Ti-30Ta-30Mg i obrazy SEM proszków po różnym czasie mielenia [H11].



Rys. 34. Widma XRD stopów Ti-30Ta-(30-50)Mg po 40 h procesu MA [H11].



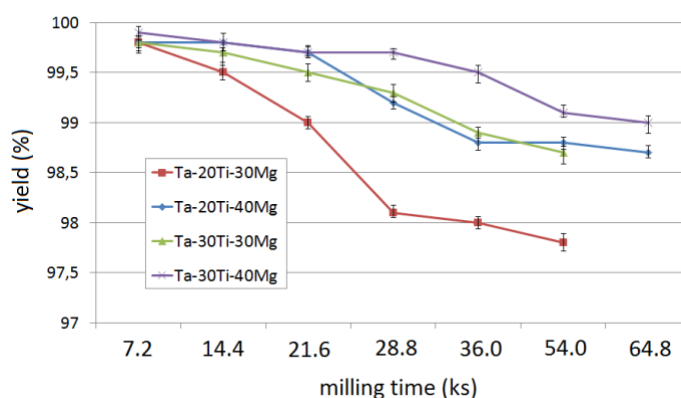
Rys. 35. Obraz TEM i rozkład wielkości ziarna stopu Ti-30Ta-30Mg po MA [H11].

Tabela 6. Dane krystalograficzne proszków po MA [H11].

Alloy	D [nm]	a [Å]	V [Å ³]	Q [%]	Q Ti-Mg hcp [%]	R _{wp} [%]	R _{exp} [%]	GOD
Ti-30Ta + 30Mg	44 ± 8	3.3556	37.78	100	-	4.81	2.85	1.45
Ti-30Ta + 40Mg	53 ± 6	3.3659	38.13	100	-	5.66	3.23	1.70
Ti-30Ta + 50Mg	87 ± 12	3.3778	38.54	95.92	4.08	6.58	3.49	1.98

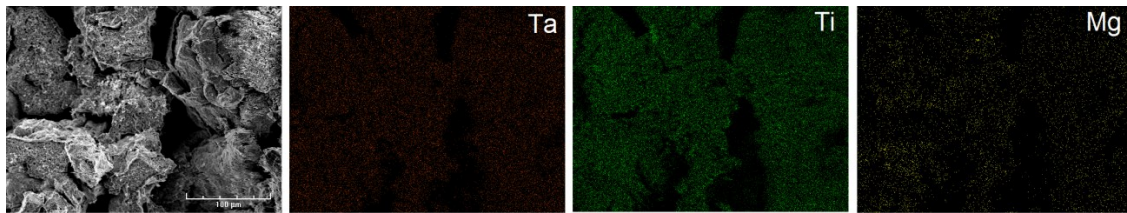
D—crystallite size, a—lattice parameter, V—lattice volume, Q—amount of phase, R_{wp}—weighted pattern residual indicator, R_{exp}—expected residual indicator, GOD—goodness of fit.

Rysunek 36. przedstawia uzysk proszku dla stopów na bazie tantalu w trakcie trwania procesu MA. Mechaniczna synteza stopów tytanu i tantalu bez używania dodatkowych środków kontroli procesu (PCA) jest trudna ze względu na spajanie się proszku ze ściankami reaktora i z mielnikami (ang. *cold welding*). Magnez jako dodatek do stopów tytanu pozwala skutecznie ograniczyć ten efekt zapewniając wysoką wydajność po stosunkowo długim czasie mielenia. Dla badanych stopów nawet po 15 godzinach procesu MA uzyskano ponad 97% wydajność i nie zaobserwowano problemu ze spajaniem na zimno. Stopy o większej zawartości Mg wykazują nieco wyższą wydajność. Podobne wyniki uzyskano dla stopów na bazie tytanu – ponad 94% uzysk po 40 h MA.



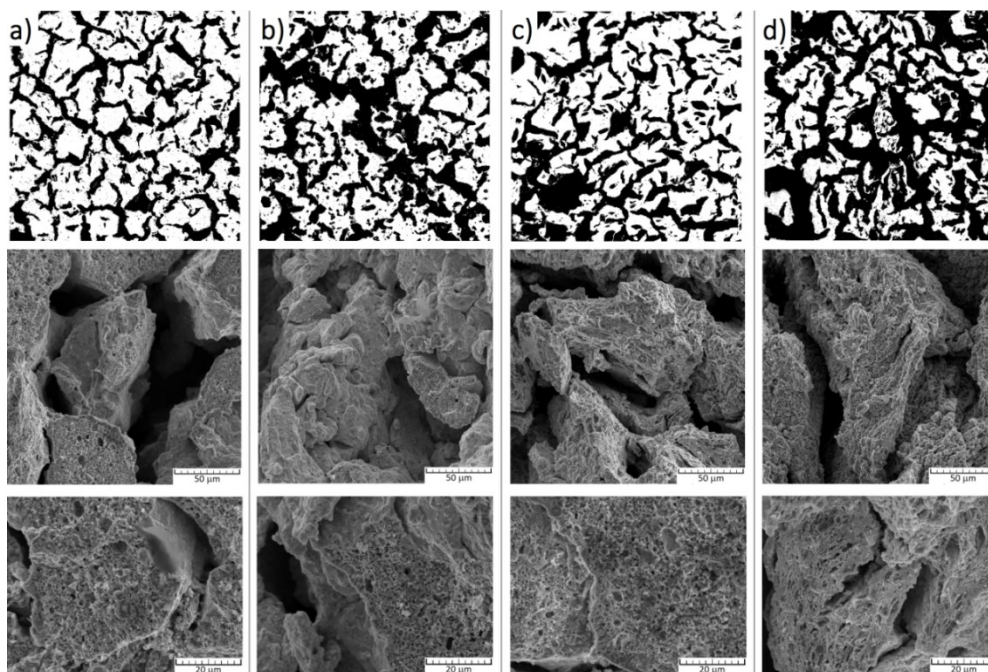
Rys. 36. Uzysk proszku w trakcie procesu mechanicznej syntezy dla stopów Ta-Ti-Mg [H8].

Proces spiekania dla stopów Ta-Ti prowadzony był w temperaturze 1500°C. Rysunek 32c przedstawia dyfraktogram Ta-30Ti-40Mg po spiekaniu. Jedyna widoczna metaliczna faza to tantal, co sugeruje, że tytan jest w pełni rozpuszczony a magnez odparował. Etap spiekania przeprowadzono w rurce z tlenku aluminium w próżni 10^{-2} Pa. Te warunki były niewystarczające do ochrony materiału przed utlenianiem. Na dyfraktogramie wyraźnie widoczne są piki odpowiadające tlenkom: Ta₂O, TiO₂, MgO i MgO₂. Struktura Ta jest nadal dominująca, a tlenki są obecne tylko w cienkiej warstwie wierzchniej. Skład chemiczny i jednorodność rozkładu pierwiastków stopowych zostały sprawdzone poprzez analizę EDS. Zawartość magnezu po spiekaniu była mniejsza niż 3% wag., co stanowi mniej niż 10% początkowej zawartości, potwierdzając tym samym, że większość tego pierwiastka (ponad 90%) odparowało pozostawiając pory. Mapy rozkładu pierwiastków potwierdzają natomiast równomierne rozłożenie wszystkich pierwiastków w materiale (rys. 37.).

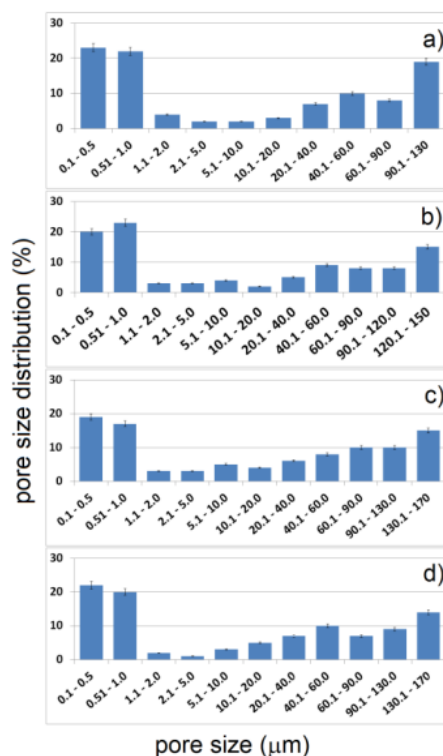


Rys. 37. Mapy rozkładu pierwiastków EDS pianki Ta-30Ti/30Mg [H8].

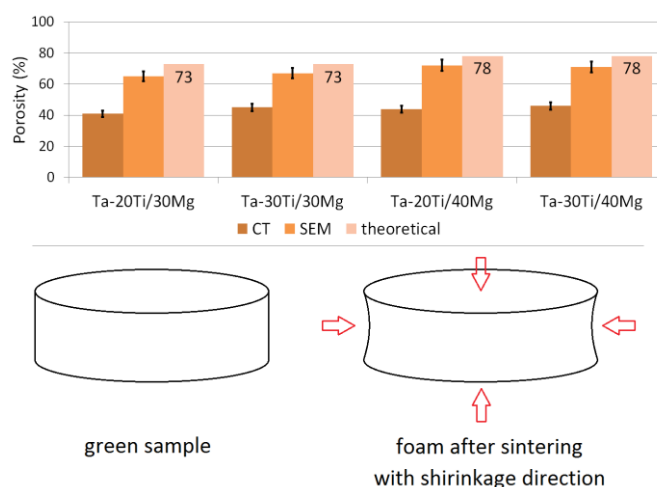
Porowatość badano zarówno techniką SEM, jak i μ -CT. Obrazy μ -CT i SEM przełamanych próbek stopów na bazie tantalu pokazano na rysunku 38. a rozkład wielkości porów na rysunku 39. Istnieje wiele dużych (od około 10 do ponad 100 μm) połączonych ze sobą porów. Są przeważnie ostre i wydłużone. Poziom porowatości mierzony metodą μ -CT wahał się od ok. 40% dla Ta-20Ti/30Mg do ok. 45% dla Ta-30Ti/40Mg, ale te wyniki nie uwzględniają mniejszych porów widocznych przy większym powiększeniu. Obrazy SEM (ze względu na ograniczenia rozdzielczości metody μ -CT) uwidoczniają pozostałe mniejsze pory. Porowatość całkowita jest znacznie większa – około 65% dla stopów o zawartości 30% Mg i około 75% dla stopów o zawartości 40% Mg. Występuje tendencja wzrostu porowatości wraz ze wzrostem zawartości Mg. Niemniej jednak poziom porowatości nie odpowiada wartościom teoretycznym, wartości zmierzone są mniejsze. Powodem jest skurcz materiału podczas odparowywania Mg na etapie spiekania/odstopowania. Zestawienie pomiarów porowatości odniesionych do wartości teoretycznych oraz kierunek skurczu próbek pokazano na rys. 40.



Rys. 38. Kompilacja danych: obrazy μ -CT na górze i obrazy SEM (dwa powiększenie) na dole: Ta-20Ti/30Mg a), Ta-20Ti/40Mg b), Ta-30Ti/30Mg c), Ta-30Ti/40Mg d) [H8].



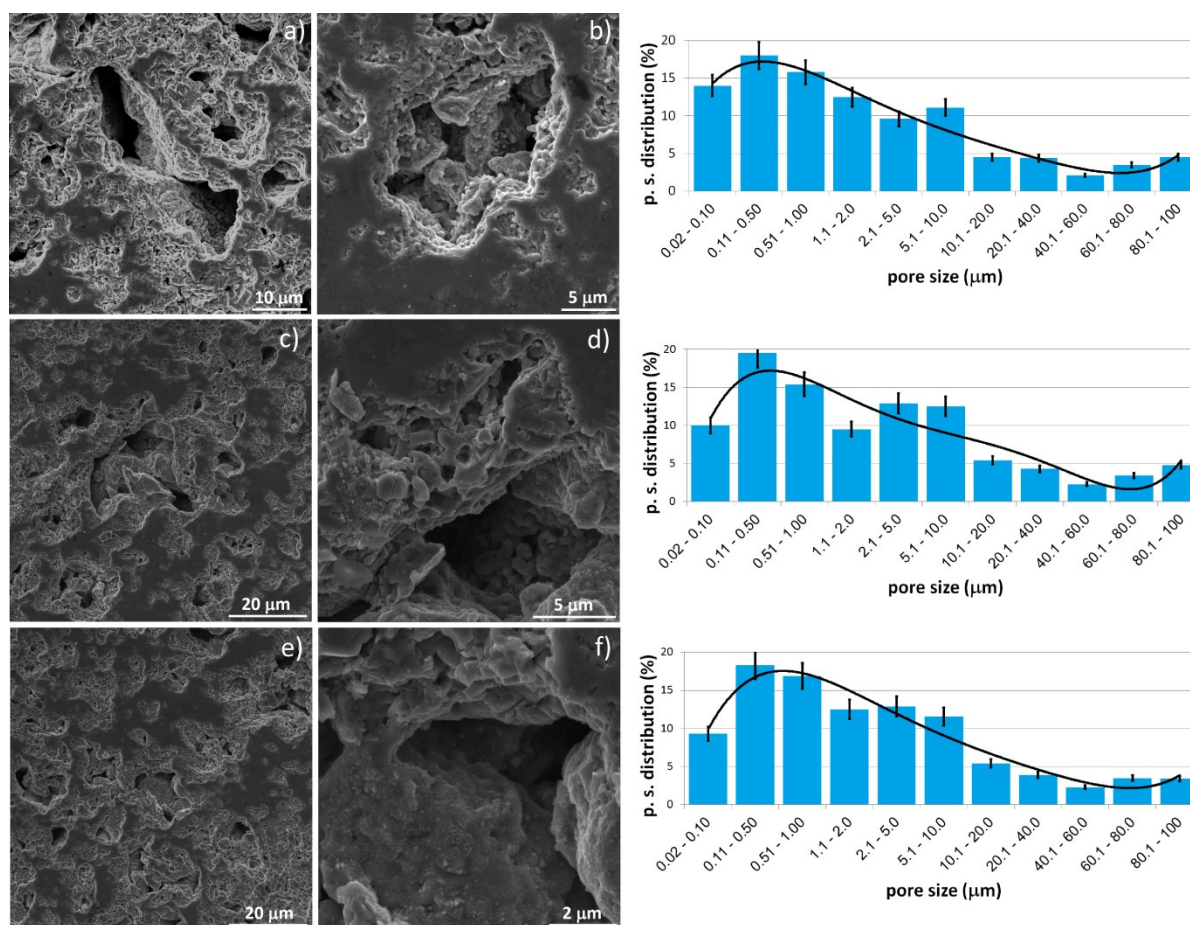
Rys. 39. Rozkład wielkości porów: Ta-20Ti/30 Mg a), Ta-20Ti/40Mg b), Ta-30Ti/30Mg c), Ta-30Ti/40Mg d) [H8].



Rys. 40. Porowatość pianek metalicznych mierzona metodami μ -CT i SEM, ich korelacja z wartościami teoretycznymi i ilustracja tendencji do skurczu [H8].

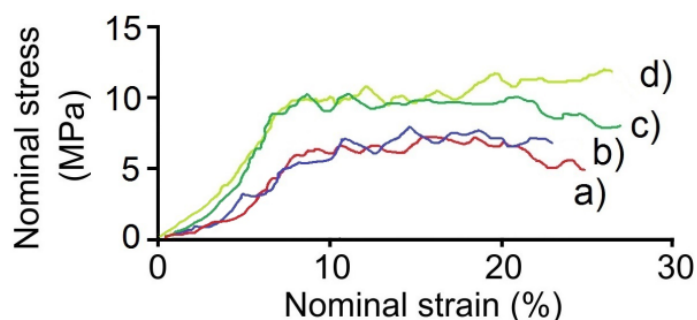
Metoda termicznego odstopowania magnezu pozwala uzyskać materiał o szerokim zakresie wielkości porów od ok. 0,1 do ponad 100 μm . Pory są w większości połączone ze sobą, co jest bardzo ważne w aspekcie biomateriałów. Porowate biomateriały są bardzo atrakcyjne dla zastosowań na implanty tkanek twardych, ze względu na wiele ścieżek do proliferacji komórek, zwiększonego transportu płynów ustrojowych i poprawy właściwości mechanicznych. Na rysunku 41. pokazano przykładowe obrazy pianek ze stopów na bazie

tytanu. Termiczne odstopowanie magnezu powoduje również w tym przypadku tworzenie się połączonych ze sobą porów o stosunkowo dużej średnicy a także szerokiego zakresu rozkładu wielkości porów (od nano- do mikroskali). Pory duże o zakresie wielkości od 5 do ponad 90 μm są wzajemnie połączone i mają wydłużony kształt oraz stanowią ok. 50% wszystkich porów. Druga grupa porów jest znacznie mniejsza (ok. 0,1 do 2 μm) o kulistych kształtach i zlokalizowana głównie w obszarach między większymi porami. Całkowita porowatość wynosi ok. 60%, 72% i 76% dla stopów z odpowiednio 30, 40 i 50% wag. Mg. Obserwuje się tendencję wzrostu porowatości wraz ze wzrostem zawartość Mg.



Rys. 41. Obrazy SEM pianek: a, b Ti-30Ta/30Mg; c, d Ti-30Ta/40Mg; e, f Ti-30Ta/50Mg i odpowiadające im rozkłady wielkości porów [H11].

Właściwości mechaniczne pianek wyznaczono podczas statycznej próby ściskania. Rysunek 42. przedstawia krzywe naprężenie – odkształcenie dla pianek na bazie tantalu, próbek o różnym składzie chemicznym i porowatości. Krzywe te mają dwa charakterystyczne obszary: odkształcenie sprężyste przy początkowym wzroście odkształcenia i plateau naprężenia, gdzie obserwuje się pewne fluktuacje naprężeń, spowodowane zapadaniem się porów i pękaniem ścianek. Wzrost porowatości prowadzi do pogorszenia właściwości natomiast skład chemiczny nie ma aż tak istotnego wpływu na właściwości mechaniczne (tabela 7.).



Rys. 42. Krzywe napężenie – odkształcenie dla: Ta-20Ti/40Mg a); Ta-30Ti/40Mg b); Ta-30Ti/30Mg c); Ta-20Ti/30Mg d) [H8].

Tabela 7. Właściwości mechaniczne pianek na bazie stopów tantalu wytworzonych w procesie odstopowania Mg [H8].

Material	Compression strength (MPa)	Elastic modulus (GPa)
Ta-20Ti/30Mg	12.31 ± 1.47	0.37 ± 0.03
Ta-30Ti/30Mg	10.01 ± 1.39	0.41 ± 0.03
Ta-20Ti/40Mg	6.92 ± 0.92	0.16 ± 0.02
Ta-30Ti/40Mg	7.31 ± 1.02	0.15 ± 0.03

W tabeli 8. zestawiono właściwości pianek na bazie stopów tytanu. Jeśli chodzi o właściwości mierzone w próbie ściskania to materiały te zachowują się bardzo podobnie do pianek ze stopów tantalu. Podsumowując, właściwości mechaniczne takich materiałów (pianki o porowatości około 60–70%) silnie zależą od porowatości, natomiast wpływ składu chemicznego jest znikomy. Należy w tym miejscu podkreślić, że wprowadzanie do materiału porowatości ma też pozytywny wpływ na niektóre właściwości mechaniczne a mianowicie porowatość skutecznie obniża moduł Younga. Z punktu widzenia materiałów przeznaczonych na implanty tkanek twardych jest to niezwykle atrakcyjne zjawisko. Oczywiście w takich zastosowaniach należy brać pod uwagę zespół właściwości, co determinuje potrzebę znalezienia kompromisu pomiędzy korzystnym obniżeniem modułu sprężystości a zachowaniem wystarczających właściwości wytrzymałościowych.

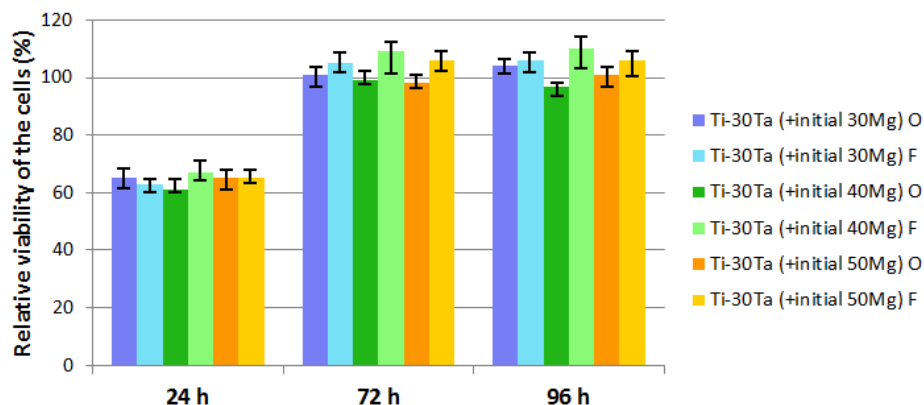
Właściwości mechaniczne badano również w próbach nanoindentacji. W tabeli 8. pokazano wyniki twardości oraz modułu Younga. Wybrano dwie techniki do pomiaru właściwości mechanicznych w celu przeprowadzenia badań w różnych aspektach: próba ściskania dostarcza informacji o całej próbce, uwzględniając wpływ porowatości podczas gdy w teście nanoindentacji jej wpływ jest ograniczony. Porównując wyniki modułu sprężystości uzyskane w obu próbach można zauważyć, że wartości są zupełnie inne. Moduł zmierzony w teście nanoindentacji jest znacznie wyższy niż w próbie ściskania. Jest tak dlatego, że porowatość dla nanoindentacji nie jest w pełni brana pod uwagę, a nawet istnieje duże

prawdopodobieństwo, że za pomocą nanointendera mierzono właściwości odpowiednie dla stopów litych (ścianek litego szkieletu). Dla wszystkich próbek moduł sprężystości wynosił średnio 120 GPa, co jest zbliżone do czystego Ti. Jednak w badaniach materiałów porowatych ważne jest uwzględnienie wpływu porowatości. Moduły mierzone w próbie ściskania oscylowały między 0,65 a 0,5 GPa. Są to wartości nieznacznie wyższe od zmierzonych dla pianek Ta-Ti, zaprezentowanych wcześniej, co potwierdza wniosek znikomego wpływu składu chemicznego na właściwości mechaniczne pianek na bazie tytanu i tantalu. Twardość przygotowanych pianek wynosiła ok. 300 HV, a więc więcej niż dla czystego tytanu i porównywalnie z niektórymi stopami tytanu. Głównym czynnikiem wpływającym na twardość w badanych materiałach wydaje się być umocnienie roztworowe.

Tabela 8. Właściwości mechaniczne pianek na bazie stopów tytanu wytworzonych w procesie odstopowania Mg [H11].

Alloy.	Compression Test		Nanoindentation Test	
	Compression Strength (MPa)	Elastic Modulus (GPa)	Hardness (HV)	Elastic Modulus (GPa)
-				
Ti-30Ta (+initial 30 Mg)	14.60 ± 0.91	0.65 ± 0.03	307.08 ± 23.9	120.45 ± 8.97
Ti-30Ta (+initial 40 Mg)	10.81 ± 1.03	0.56 ± 0.03	299.60 ± 17.10	119.20 ± 8.76
Ti-30Ta (+initial 50 Mg)	9.96 ± 0.93	0.53 ± 0.03	305.05 ± 19.01	117.73 ± 7.89

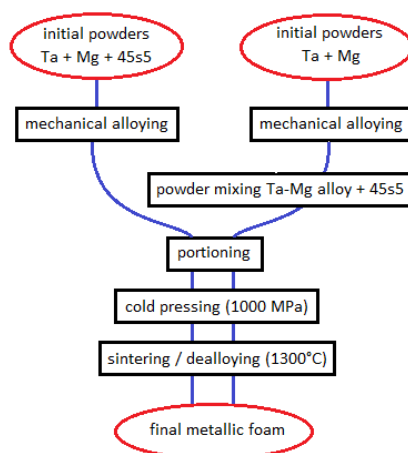
Aktywność cytotoksyczną analizowano stosując test MTT. Uzyskane wyniki względnej żywotności komórek (RVC) zostały pokazane na rysunku 43. Pożywka odniesienia kondycjonowana czystym mikrokryształicznym tytanem jest reprezentowana wartością 100%. Po 24 h RVC dla wszystkich badanych materiałów była niższa (powyżej 60%) niż RVC próbki referencyjnej. Możliwą przyczyną takiej sytuacji może być bogatszy skład chemiczny nowych materiałów niż tytanowej próbki referencyjnej, a co za tym idzie dłuższy czas adaptacji komórek do pożywki. Jednak po trzech i czterech dniach proliferacja zarówno komórek osteoblastów, jak i fibroblastów wyrównała się i wynosiła ok. 98%–110%. Takie wyniki pozwalają wyciągnąć wniosek, że wszystkie przygotowane pianki na bazie Ti są nietoksyczne.



Rys. 43. Wyniki testu MTT wykonanego po 24, 72 i 96 godzinach; komórki osteoblastów (O) NHost i fibroblastów (F) HPLF [H11].

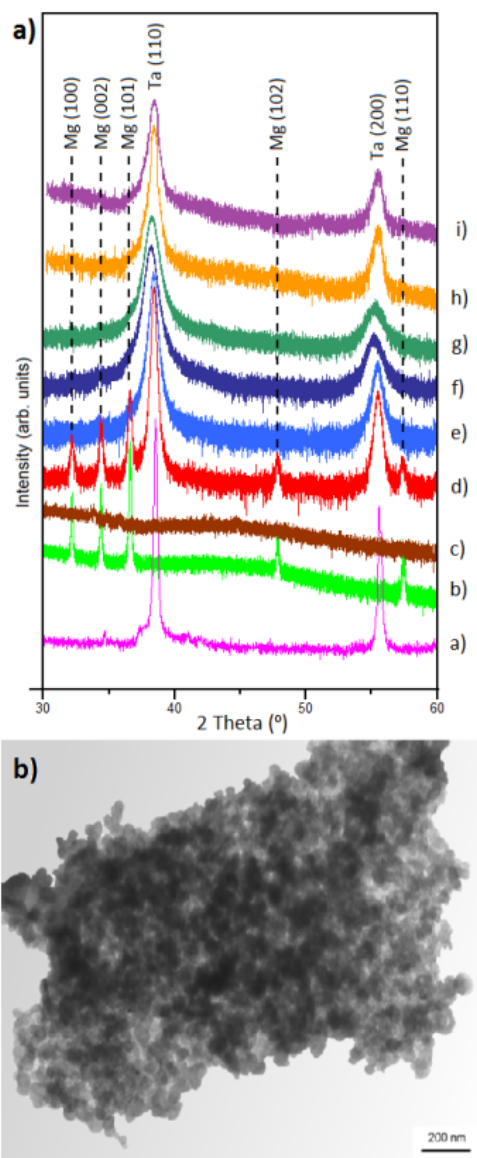
3.2. Pianki na bazie układu Ta-bioszkło

Kolejną grupą materiałów piankowych wytwarzanych przez mnie i opisanych w cyklu publikacji są kompozyty tantal – bioszkło 45S5 [H9]. Pianki kompozytowe Ta-2,5% wag. bioszkło 45S5 zostały przygotowane w procesie termicznego odstopowania magnezu. Proszki kompozytowe przygotowano na dwa sposoby (rysunku 44). Pierwszy sposób polegał na poddaniu wszystkich początkowych proszków (Ta, bioszkło 45S5 i Mg) procesowi mechanicznej syntezy (oznaczone w pracy z dopiskiem MA), drugi natomiast na mechanicznym stopowaniu tantalum i magnezu jako pierwszy krok, a następnie zmieszaniu stopu Ta-Mg z bioszkłem (oznaczone w pracy z dopiskiem MA+mix). Materiały proszkowe przygotowano w proporcjach: Ta-2,5% wag. 45S5 Bioszkło-13,8% wag. Mg (60% obj. Mg). Ilość magnezu została obliczona tak, aby uzyskać porowatość po spiekaniu na poziomie 60% przy założeniu, że magnez zostanie całkowicie usunięty pozostawiając otwarte przestrzenie (pory).



Rys. 44. Schemat przygotowania próbek [H9].

Proces MA przeprowadzono w atmosferze argonu za pomocą młynka SPEX 8000 z mielnikami stalowymi w czasie 32 h. Proces mieszania stopu Ta-Mg z proszkiem bioszklą prowadzony był przy użyciu tego samego młynka, ale bez kulek w czasie 5 min. W celu zabezpieczenia przed utlenianiem i ze względów bezpieczeństwa, wszystkie czynności z proszkami przeprowadzono w atmosferze argonu. Tak przygotowane proszki porcjowano, umieszczono w matrycy i jednoosiowo prasowano pod ciśnieniem 1000 MPa. Wypraski miały średnicę 8 mm i wysokość ok. 5 mm. Etap spiekania/odstopowania przeprowadzono w piecu Nabertherm w temperaturze 1300°C przez 2 h, w próżni 10^{-2} Pa w celu usunięcia oparów magnezu z materiału. Następnie spieki razem z piecem powoli schładzano do temperatury pokojowej. Pierwszym etapem wytwarzania pianek było przygotowanie kompozytów z wykorzystaniem mechanicznego stopowania (MA). Przemiany fazowe kontrolowano przez dyfrakcję rentgenowską. Rysunek 45. przedstawia dane XRD dla początkowych proszków: Ta, Mg i bioszklą 45S5 a także kompozytów po różnych czasach MA. Po czterech godzinach mielenia dobrze widoczne są piki od Ta i Mg, 45S5 miało strukturę amorficzną. Wydłużenie czasu mielenia powoduje zmniejszenie intensywności i poszerzenie pików od składników układu. Po ośmiu godzinach mielenia piki od Mg zaniknęły całkowicie, co sugerowało, że Mg rozpuścił się w strukturze Ta. Dalsze mielenie skutkowało dalszym spadkiem intensywności pików Ta a ich poszerzenie oznaczało redukcję w wielkości krystalitów. Podobny trend obserwuje się dla stopu Ta-Mg. Podczas mielenia zwiększała się objętość sieci krystalicznej Ta, co objawia się przesunięciem dwóch głównych pików w kierunku niższych wartości kąta 2Θ w porównaniu z czystym Ta. Zmienność parametrów sieciowych można wytłumaczyć dodatkiem bioszklą i Mg jako źródeł pierwiastków stopowych. Stała sieciowa dla czystego Ta wynosi $a=0,3306$ nm. Po mieleniu parametr wzrósł do $0,3309$ nm i odpowiednio $0,3319$ nm. Według metody Williamsona-Halla średnie rozmiary krystalitów przygotowanych kompozytów/stopów wynosiły odpowiednio 50 ± 5 i 30 ± 6 nm dla Ta-2,5% wag. 45S5 Bioszklą-13,8% wag. Mg i Ta-13,8%wag. Mg. Potwierdziła to analiza TEM (rysunek 45b). Uzysk proszku po procesie MA dla układów na bazie tantalu również był duży i wynosił odpowiednio 96 i 95% dla kompozytu oraz dla stopu Ta-Mg po 32 h mielenia.

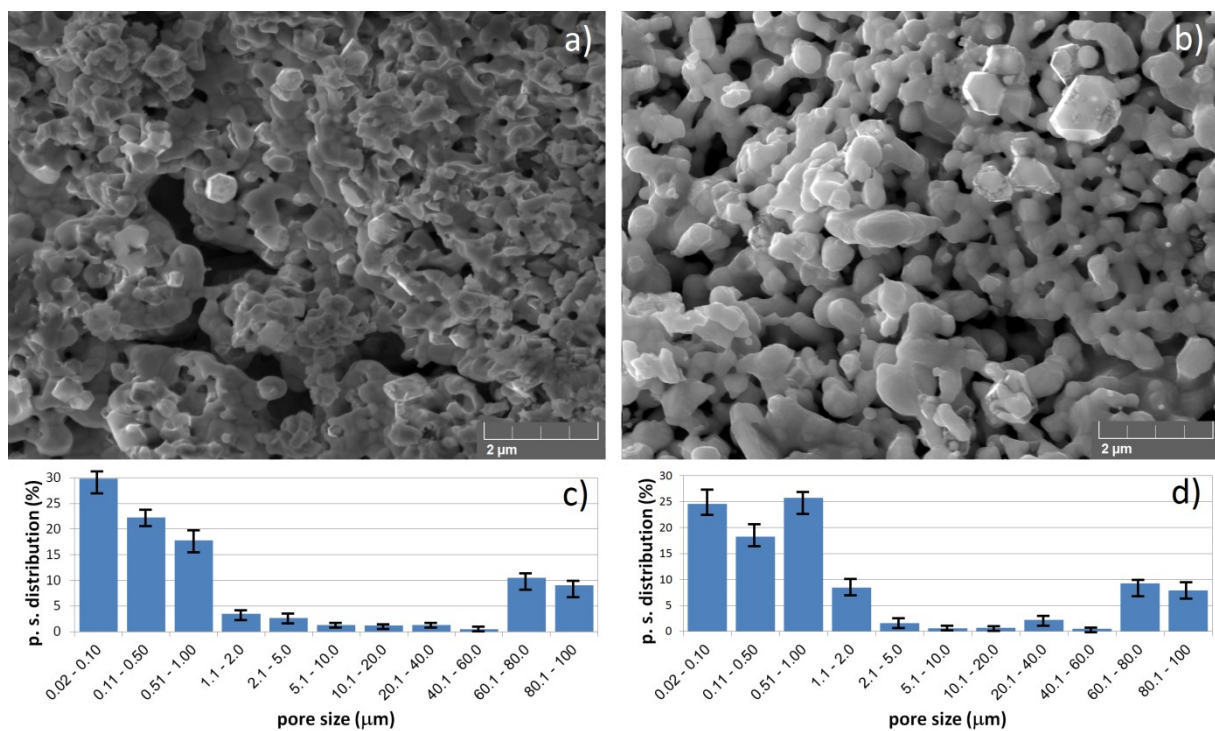


Rys. 45. Widma XRD a) proszków wyjściowych: a) Ta, b) Mg, c) bioszklą 45S5, oraz kompozyt Ta-2,5% wag. 45S5-13,8% wag. Mg na różnych etapach MA: d) 4, e) 8, f) 16 i g) 32 h, h) Ta-13,8% wag. Mg po 32 h MA, i) kompozyt Ta-2,5% wag. 45S5 Bioglass-13,8% wag. Mg (MA+mieszanka); i obraz TEM b) Ta-2,5% wag. 45S5 Bioglass-13,8% wag. Mg po 32 h MA [H9].

Porowatość badano zarówno techniką SEM, jak i μ -CT. Techniki te reprezentują różne poziomy rozdzielczości a ich łączne wykorzystanie pozwala na uzyskanie bardziej reprezentatywnych wyników. Obrazy SEM rozbitych próbek pokazano na rysunku 46a i b oraz rozkład wielkości porów na rys. 46c i d. Dla obu przygotowanych materiałów rozkład wielkości porów był bardzo podobny. Około 70% z nich to pory z zakresu od 20 do 1000 nm. Kolejna grupa (prawie 20%) mieściła się w przedziale od 60 do 100 μ m. Większość z nich miała dość regularny kształt i co bardzo ważne były to pory otwarte – połączone. Średni poziom porowatości, mierzony zarówno za pomocą SEM, jak i μ -CT, wynosił około. $55 \pm 2\%$

i $57 \pm 3\%$ dla materiału przygotowanego odpowiednio przez MA i MA+mieszanie. Wyniki te są zbliżone do wartości zaprojektowanych. W porównaniu ze stopami Ta-Ti opisanymi wcześniej zaobserwowano zmniejszenie zjawiska skurczu materiałów kompozytowych. Wytworzone próbki były stosunkowo małe (8 mm średnicy i około 5 mm wysokości). Dla takich spieków pory były równomiernie rozłożone w całej ich objętości. Nie było różnic w poziomie porowatości w środku próbki i blisko powierzchni.

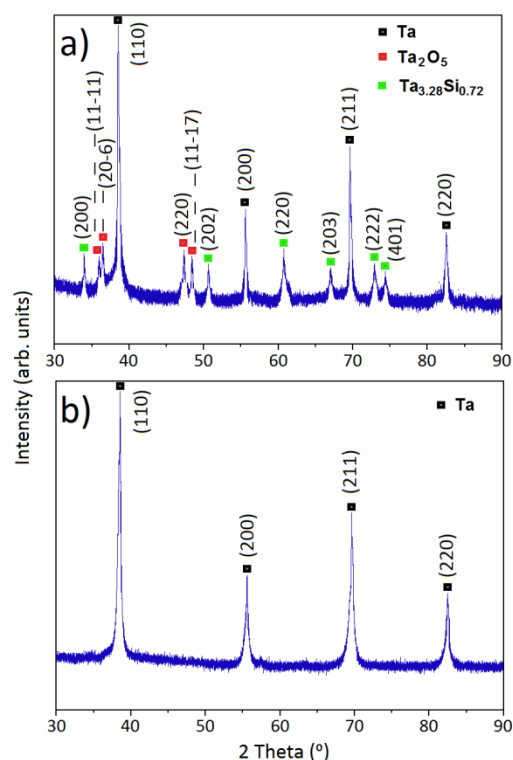
Na podstawie obrazów mikroskopowych możemy również stwierdzić, że średni rozmiar wielkości ziarna jest w zakresie submikronowym 200 – 500 nm. Początkowa nanostruktura proszków wspomaga proces odstopowania dzięki dużej liczbie granic ziaren, które oferują łatwiejszą ścieżkę dyfuzji i odparowania Mg. Z drugiej strony tzw. ostateczna mikrostruktura submikronowa może zmniejszyć reaktywność materiału poprawiając jego odporność na korozję i pozwoli na bardziej stabilne zachowanie materiału w środowisku tkankowym.



Rys. 46. Obrazy SEM i rozkład wielkości porów zmierzone metodą SEM i μ -CT pianki Ta-2,5% wag. 45S5 Bioglass przygotowane przez: MA a) i c), MA+mix b) i d) [H9].

Sposób wytwarzania porowatych spieków kompozytowych miał znaczący wpływ na skład fazowy otrzymanych pianek. Na dyfraktogramie dla próbki po spiekaniu/odprowadzaniu pokazanym na rysunku 47., struktura Ta jest dominująca, ale dla próbki przygotowanej w fazie proszkowej wyłącznie przez MA, wykryto piki odpowiadające dodatkowemu fazom. Były to: tlenek tantalu Ta_2O_5 i związek tantalu i krzemu $Ta_{3,28}Si_{0,72}$, które nie są widoczne na

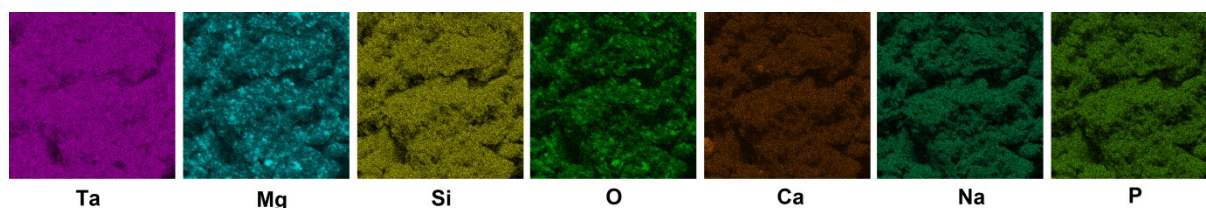
dyfraktogramie dla próbki przygotowanej przez mechaniczne stopowanie stopu Ta-Mg i mieszanie z bioszkłem. Te dodatkowe fazy są również niewidoczne na danych dyfrakcji proszkowej. To sugeruje możliwość rozkładu bioszka 45S5 podczas MA, tworzenie się nowych związków amorficznych i rekrystalizację w trakcie spiekania lub po prostu reakcją chemiczną podczas spiekania pomiędzy bioszkłem i fazą metaliczną, co może być ułatwione dzięki nanostrukturze materiału proszkowego. Obróbka cieplna bioszka w temperaturze powyżej 600 °C i 800 °C może spowodować powstanie faz krystalicznych ($\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$) opisanych przez Cluppera i in. [31] oraz Rizkalla i in. [32] lub rozwój kryształów fosforanów wapnia pokazane przez Chotistavrou i in. [33].



Rys. 47. Widma XRD po procesie spiekania/odstopowania Ta-2,5% wag. 45S5 przygotowane przez: MA a) i MA+mix b) [H9].

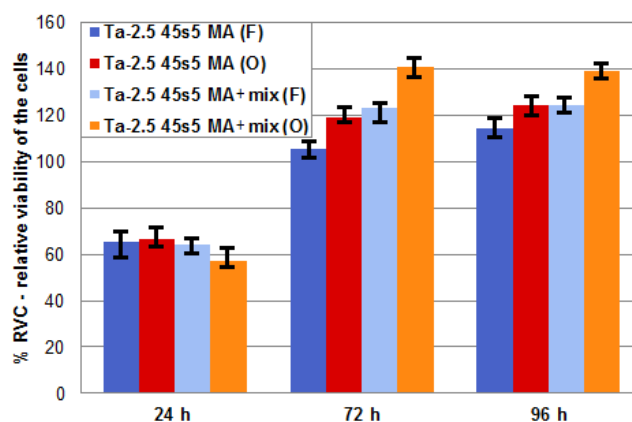
Równomierne rozmieszczenie pierwiastków w materiale potwierdzono analizą EDS (rys. 48.). Zawartość magnezu po spiekanu była mniejsza niż 2% wag., co potwierdza, że większość tego pierwiastka odparowała pozostawiając pory. Podczas porównywania rozkładu Mg i O można zauważyć, że istnieją pewne regiony o wyższym stężeniu obu tych pierwiastków. Sugeruje to obecność fazy tlenku magnezu, którą wykryto w wyżej opisanych stopach. W przypadku kompozytów Ta-bioszkło nie ma potwierdzenia XRD takiej fazy. Możliwym wyjaśnieniem jest struktura amorficzna lub, co bardziej prawdopodobne, niewystarczająca ilość tej fazy dla rozdzielczości urządzenia XRD. Możliwym źródłem tlenu jest oczywiście bioszkło 45s5, Nie wykryto żadnego innego zanieczyszczenia, nawet Fe, które

jest dość powszechnym zanieczyszczeniem pochodzącym z procesu MA prowadzonego w stalowym reaktorze. Poziom tego zanieczyszczenia zależy od właściwości proszku i parametrów MA.



Rys. 48. Mapy rozkładu pierwiastków EDS pianki Ta-2,5% wag. 45S5 [H9].

Aktywność cytotoksyczną analizowano stosując test MTT. Uzyskane wyniki względnej żywotności komórek (RVC) zostały pokazane na rysunku 49. Proliferację ludzkich osteoblastów (NHost) i fibroblastów przyzębia (HPLF) w kondycjonowanych pożywkach wyrażono w procentach wartości względnej żywotności komórek (RVC). Medium odniesienia było kondycjonowane czystym, litym, mikrokrystalicznym tantalem. Po trzech dniach, proliferacja zarówno komórek NHost, jak i HPLF we wszystkich mediach kondycjonowanych badanymi materiałami przekroczyły wskaźnik proliferacji komórek w pożywce kondycjonowanej czystym tantalem. W czwartym dniu proliferacji kultur, zaobserwowano podobną sytuację i takie wyniki pozwalają stwierdzić, że wszystkie badane próbki są nietoksyczne. Wyniki potwierdzają pozytywny wpływ fazy 45S5 Bioglass na biokompatybilność. Obserwuje się lepsze właściwości dla kompozytów przygotowanych przez mechaniczną syntezę i mieszanie z bioszklą. Materiały przygotowane całościowo w procesie MA wykazują gorszą aktywność, co jest prawdopodobnie spowodowane częściowym rozkładem bioszklą 45S5. Niemniej jednak nadal jest to wynik lepszy niż materiał referencyjny.



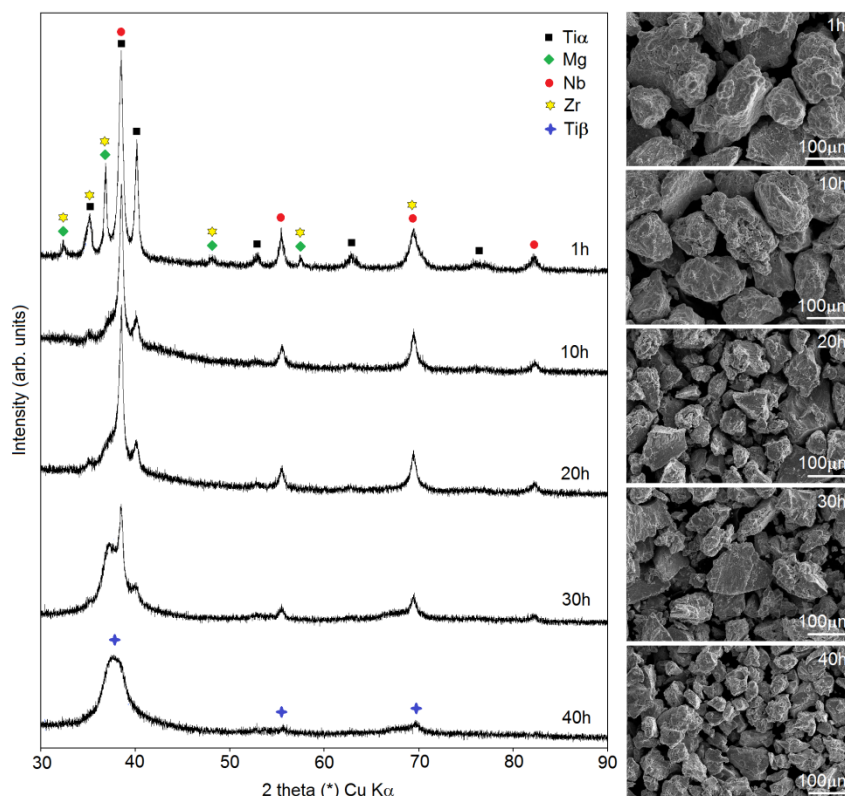
Rys. 49. Wyniki testu MTT wykonanego po 24, 72 i 96 godzinach z udziałem komórek osteoblastów (O) NHost i fibroblastów (F) HPLF [H9].

3.3. Pianki na bazie układu Ti-Nb-Zr

Kolejną grupą materiałów, którą zajmowałem się wytwarzając spieki porowate były stopy z układu Ti-Nb-Zr. W pracy [H12] opisano proces wytwarzania i właściwości pianek ze stopu Ti₂₀Nb₅Zr przygotowanych metodami mechanicznej syntezy i termicznego odstopowania magnezu. Pianki te poddawane były również obróbce elektrochemicznej opisanej w następnym rozdziale autoreferatu.

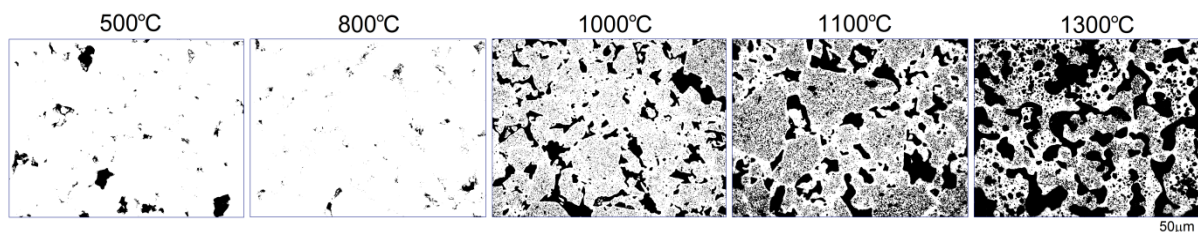
Podobnie jak dla wcześniej opisanych stopów i kompozytów, procedura przygotowania pianek zawierała się w dwóch etapach: mechaniczna synteza, po którym następuje proces spiekania/odstopowania magnezu. Na rysunku 50. przedstawiono dane pokazujące zmiany składu fazowego podczas MA (obserwowane za pomocą XRD) oraz morfologii proszków (zdjęcia SEM). Na tym etapie wytwarzano stop Ti₂₀Nb₅Zr₃₀Mg. Głównym celem pierwszego etapu przygotowania pianki było rozpuszczenie Mg w strukturze Ti. Mechaniczna synteza daje możliwości wytwarzania stopów silnie przesyconych. Ponadto podczas MA w strukturze Ti rozpuszczały się dodatki stopowe, powodując przemianę fazową w Ti α – Ti β . Po 1 h mielenia były dobrze widoczne piki wszystkich pierwiastków stopowych Ti, Mg, Nb i Zr. Obserwowano spadek intensywności pików Zr, Nb i Mg w czasie: po 10 h mielenia nie było już widocznego piku Zr, a po 30 h ostatni pik Mg (2θ ok. 35°) został prawie całkowicie zredukowany. Piki dla Nb (dodatek stabilizujący strukturę beta) były zbliżone do Ti β i analizując dyfraktogramy można było odnieść mylne wrażenie, że intensywność malała w niewielkim stopniu. Jednak w tym przypadku miała miejsce przemiana fazowa z Ti α w Ti β i rozdrobnienie mikrostruktury. W rezultacie po 40 h mielenia otrzymano stop o strukturze Ti β . Dla tego typu stopów tytanu czas potrzebny do uzyskania struktury jednofazowej zależy głównie od składu chemicznego wybranego stopu.

Na różnych etapach MA proszki mogą ulegać aglomeracji lub kruszeniu. Dla stopu Ti₂₀Nb₅Zr₃₀Mg mogliśmy zaobserwować klasyczne zjawisko: po krótkim czasie mielenia proszki aglomerowały do dość dużych wymiarów ok 200 μm , a wraz ze wzrostem czasu rozmiar cząstek zmniejszał się liniowo do ok 25-50 μm . Jednak średni rozmiar krystalitów po 40 godzinach wynosił 51 ± 8 nm. Po 40 h procesu MA osiągnięto ponad 92% uzysku proszku.



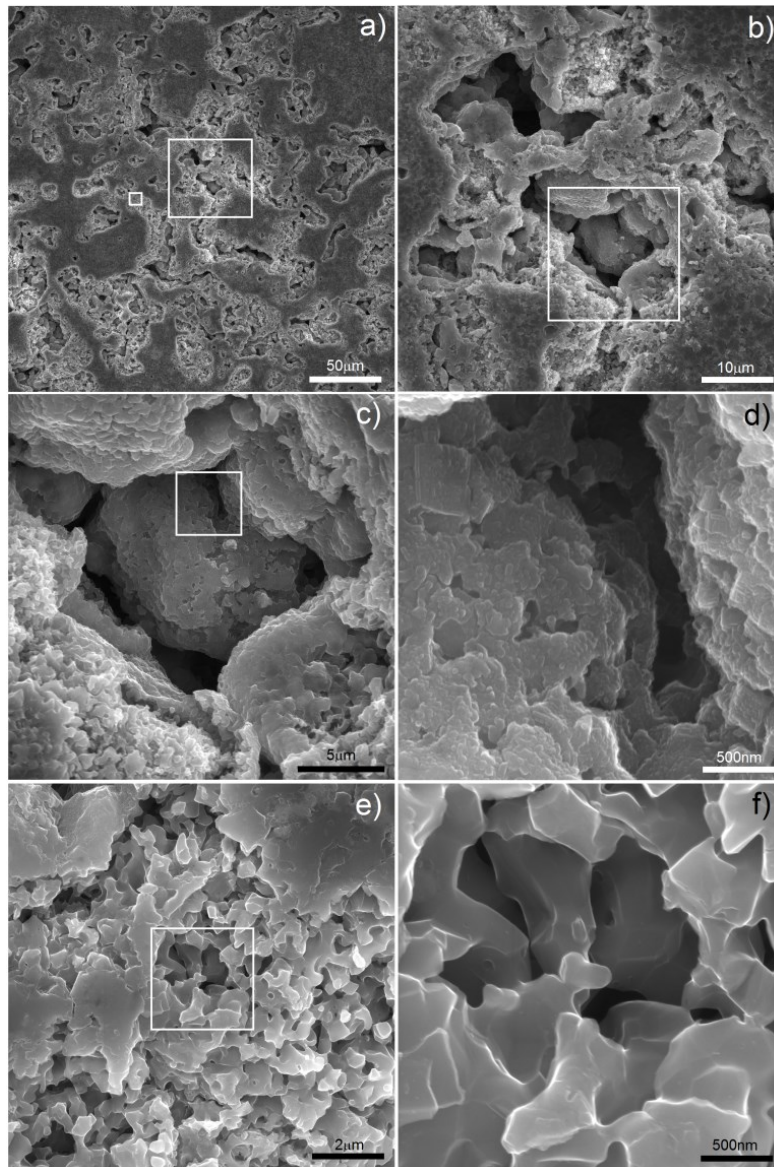
Rys. 50. Dane pokazujące zmiany składu fazowego podczas procesu mechanicznej syntezy (widma XRD) oraz morfologii proszków (zdjęcia SEM) [H12].

Na rysunku 51. przedstawiono schemat procesu termicznego odstopowania utworzony z obrazów z mikroskopu optycznego zglądów nietrawionych i mechanizmu mikrostrukturalnego tworzenia się porów na różnych etapach. Aby przygotować ten schemat, każdy proces spiekania zatrzymywany był w kolejnych temperaturach (500, 800, 1000 i 1100°C). Spiekanie próbki w temperaturze 1300°C trwało 4 godziny. Po prasowaniu na zimno, nawet przy ciśnieniu sięgającym 1000 MPa, w mikrostrukturze występowały pory. W temperaturach poniżej temperatury wrzenia Mg (rys. 51, 500 i 800°C) zachodziły typowe mechanizmy zagęszczania, w wyniku których porowatość spadła odpowiednio z 4,8 do 1,4%, z charakterystycznymi bardziej zaokrąglonymi porami.

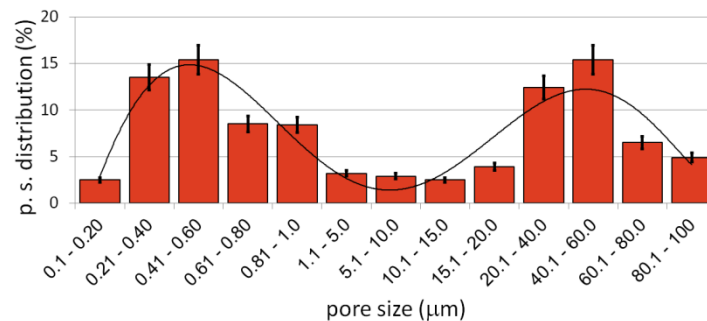


Rys. 51. Schemat procesu termicznego odstopowania magnezu stopu Ti20Nb5Zr-Mg – obrazy z mikroskopu optycznego na różnych etapach [H12].

W tym badaniu odkryto, że proces usuwania magnezu rozpoczynał się poniżej temperatury wrzenia Mg. Na rysunku 51 (1000°C) wyraźnie widoczne są stosunkowo duże pory zlokalizowane na granicach cząstek oraz mniejsze w ich wnętrzu. Powszechnie wiadomo, że nanostruktura może obniżać charakterystyczne temperatury materiałów i tutaj prawdopodobnie mogliśmy zaobserwować efekt obniżenia temperatury wrzenia Mg. Poziom porowatości osiągnął 25,7%. Poziom porowatości zwiększał się wraz ze wzrostem temperatury (38,3%/1100°C) i ostatecznie osiągnęła 58,6% po spiekaniu w temperaturze 1300°C przez 4 godziny. W tak wysokiej temperaturze atomy Mg zaczęły oddzielać się od stopu i miał miejsce proces odstopowania. Z czasem atomy dyfundowały ze środka na powierzchnię i łączyły się, a następnie odparowywały (etap ten odbywał się w próżni), pozostawiając otwarte przestrzenie – wgłębienia i pory, które w większości były ze sobą połączone i charakteryzowały się stosunkowo szerokim zakresem rozkładu wielkości (od skali nano do mikro). Obrazy SEM wypolerowanej próbki przygotowanej w temperaturze 1300 ° C/4 godziny pokazano na rysunku 52. Na rysunku 52a możemy zaobserwować pory oraz płaskie obszary polerowania. Przy różnych powiększeniach widoczne były dwa rodzaje porów. Na rysunku 52b – d widzimy liczne, stosunkowo duże pory (od 1 do ponad 100 μm) połączone ze sobą i o rozbudowanym kształcie. Drugi rodzaj porów był znacznie mniejszy (w przybliżeniu od 0,25 do 1 μm) i miał regularny kształt, zlokalizowany głównie w obszarach pomiędzy większymi porami – wewnątrz cząstek pierwotnych. One także były ze sobą połączone. Całkowita porowatość wyniosła około 58%, co dobrze odpowiadało wartości projektowej (60%). Rozkład wielkości porów przedstawiono na rysunku 53. Linia trendu potwierdza istnienie dwóch rodzajów porów, a stosunek porów mniejszych do większych wyniósł 48,3/51,7, a więc prawie pół na pół. W porównaniu do stopów Ti30Ta, Ta20Ti i Ta30Ti przygotowanych w procesie termicznego usuwania stopu Mg, obecne wyniki wydawały się podobne w zakresie uzyskanej wielkości i kształtu porów. Co więcej, rozkład wielkości porów był również podobny i obejmował zakres od nano do mikroskali. Natomiast w przypadku pianki Ti-30Ta zaobserwowano większy udział mniejszych porów (od 0,02 do 1,00 μm) [H8, H11]. Porównując proces termicznego odstopowania z techniką *space-holder*, zaobserwowaliśmy możliwość uzyskania mniejszych porów w tym w skali nano.



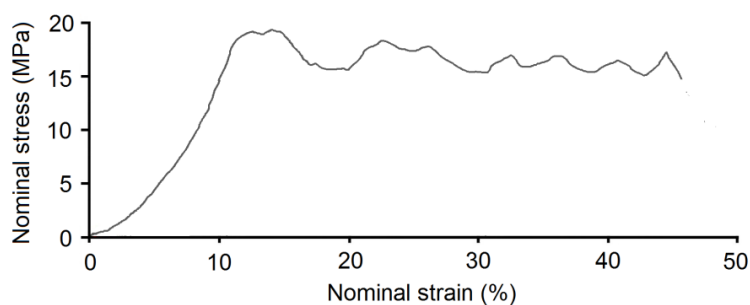
Rys. 52. Obrazy SEM pianki ze stopu Ti20Nb5Zr po procesie odstopowania magnezu - różne powiększenia [H12].



Rys. 53. Rozkład wielkości porów dla pianki Ti20Nb5Zr [H12].

Weześniejsze doświadczenia z piankami otrzymywanymi metodą termicznego usuwania stopu Mg wykazały znikomy wpływ składu chemicznego w stosunku do poziomu

porowatości na właściwości mechaniczne, takie jak wytrzymałość na ściskanie czy moduł sprężystości w materiałach silnie porowatych. Zależność ta została potwierdzona dla stopu Ti20Nb5Zr. Właściwości pianki ze stopu Ti20Nb5Zr o porowatości około 60% kształtowały się następująco: wytrzymałość na ściskanie $15,5 \pm 0,9$ MPa, moduł sprężystości $0,71 \pm 0,1$ GPa, 98 ± 5 GPa mierzone odpowiednio w próbach ściskania i przy użyciu nanoindentera, twardość HV 276 ± 20 , obliczona granica plastyczności 92 MPa ($\sigma = HV/3$). Rysunek 54. przedstawia krzywą naprężenie-odkształcenie zarejestrowaną dla pianki Ti20Nb5Zr. Kształt krzywej pokazuje dwa charakterystyczne obszary. Przy początkowym odkształceniu rosnącym zaobserwowano obszar odkształcenia sprężystego. Drugim obszarem było plateau. Jednakże plateau nie było płaskie i nie miało stałej wartości. Oscylacje naprężeń w tej części krzywej wynikały z zapadania się porów i pękania ścianek porów podczas ściskania próbki. Głównym czynnikiem wpływającym na właściwości mierzone w próbach ściskania jest poziom porowatości, wielkość, kształt i rozkład wielkości porów. Ze względu na umocnienie roztworowe oraz drobną mikrostrukturę, twardość była wyższa niż w przypadku czystego tytanu. Jednakże obliczona granica plastyczności była trzykrotnie niższa niż dla czystego Ti i czterokrotnie niższa niż dla litego stopu Ti20.5Nb5.6Zr [34]. W aspekcie porowatych biomateriałów ważniejsze wydają się właściwości próbki jako całości, zwłaszcza gdy porowatość determinowała właściwości mechaniczne. Moduł Younga był zbliżony do ludzkiej kości gąbczastej (od 0,1 do 2 GPa), dlatego materiały tego typu mają obiecujący potencjał aplikacyjny.



Rys. 54. Krzywa naprężenie-odkształcenie zarejestrowana w statycznej próbie ściskania dla pianki Ti20Nb5Zr [H12].

W publikacjach [H8, H9, H11, H12] opisano nową technologię wytwarzania struktur porowatych w procesie termicznego odstopowania magnezu. W ramach badań opracowano szereg nowych pianek na bazie tantalu i tytanu. Badano strukturę i mikrostrukturę, porowatość, właściwości mechaniczne i biologiczne. Jednym z ważniejszych osiągnięć tych badań jest wprowadzenie do literatury światowej pojęcia termicznego odstopowania podczas spiekania (ang. thermal dealloying). Na podstawie przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące wnioski:

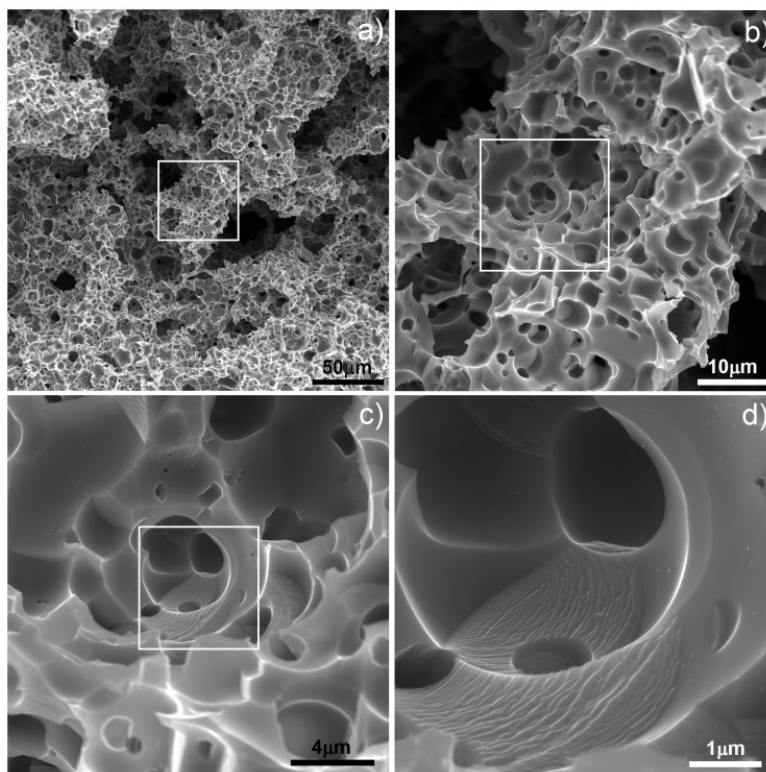
- *Mechaniczna synteza przy użyciu wysokoenergetycznego młyna jest skuteczną metodą otrzymywania stopów Ti-Mg i Ta-Mg z nanostrukturą i o nierównowagowej stechiometrii.*
- *Magnez stosowany jako pierwiastek stopowy do przygotowanych stopów tantalu i tytanu daje doskonale wyniki uzysku proszku i może pełnić dodatkową rolę środka kontroli procesu (PCA).*
- *Spiekanie w temperaturach wyższych niż temperatura wrzenia Mg prowadzi do oddzielenia tego pierwiastka od stopu, jego odparowania z próbki i zwiększenia porowatości stopów.*
- *W piankach wytwarzanych w procesie odstopowania Mg przeważnie obserwuje się dwa rodzaje porów: większe – połączone ze sobą, o wydłużonym kształcie i ostrych ścianach i mniejsze, również w większości połączone ze sobą, o średniej średnicy ok. 1 μm .*
- *Właściwości mechaniczne badanych materiałów silnie zależą od poziomu porowatości, kształtu i charakterystyki porów. Skład chemiczny spieków o tak dużej porowatości ma wręcz znikomy wpływ na właściwości mechaniczne mierzone w statycznej próbie ściskania.*
- *Metoda termicznego odstopowania magnezu może być alternatywą dla wytwarzania pianek metalicznych innymi metodami np. z użyciem poroforu.*

4. Modyfikacja powierzchni pianek

W pracy [H12] opisano proces modyfikacji powierzchni pianek ze stopu Ti20Nb5Zr przygotowanych metodami mechanicznej syntezy i termicznego odstopowania magnezu. Obróbka powierzchni przeprowadzona była na dwa różne sposoby: elektrochemiczne trawienie w elektrolicie składającym się z HF oraz elektrochemiczne osadzanie nanocząstek Ag, badane również w pracy [H4]. Oba mają wpływ na właściwości biologiczne i mogą je poprawić.

4.1. Elektrochemiczne trawienie powierzchni

Zastosowanie elektrochemicznego trawienia stopów biomedycznych powoduje powstawanie porów powierzchniowych i tworzenie się tlenków, co poprawia mocowanie kości i odporność na korozję. Duża objętość granic ziaren oraz porów pierwotnych usprawnia proces trawienia, ułatwiając penetrację elektrolitu spieku, co skutkuje efektywnym usuwaniem materiału i tworzeniem nowych porów [35]. Morfologię próbki po trawieniu przedstawiono na rysunku 55. Zaproponowana obróbka wpłynęła na powierzchnię większych porów ze znacznymi zmianami na ściankach.

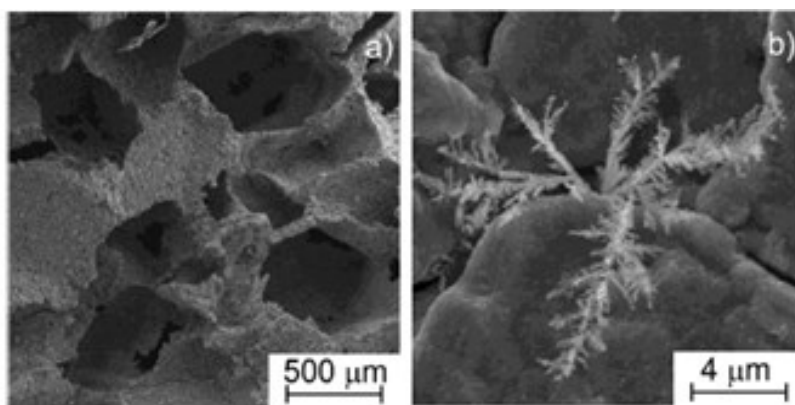


Rys. 55. Obrazy SEM pianki ze stopu Ti20Nb5Zr po procesie odstopowania magnezu po elektrochemicznym trawieniu [H12].

Mniejsze pory zostały radykalnie zmienione pod względem wielkości i kształtu (rys. 52f i 55d). Powierzchnia była bardziej rozwinięta w porównaniu z pianką przed trawieniem. Wielkość porów mieściła się w przedziale 0,5–5 μm i miała zdecydowanie sferyczny kształt. Co więcej, nowa powierzchnia w niektórych obszarach była stosunkowo gładka a w innych można było zaobserwować morfologię nanolamelarną (rys. 55d). Wszystko to może być pomocne w poprawie biokompatybilności ze względu na rozwinięcie powierzchni i wzajemnie powiązaną porowatość. Porowatość prowadzi do wrastania tkanki kostnej, a wzajemne połączenia usprawniają transport płynów ustrojowych.

4.2. Elektrochemiczne osadzanie srebra

Właściwości antybakteryjne są pożądane jeśli chodzi o pooperacyjne ryzyko zakażeniem bakteriami. Skutecznym sposobem osiągnięcia takich właściwości jest osadzanie Ag. Elektrochemiczne osadzanie srebra na piankach tytanowych utworzonych z wykorzystaniem cukru powoduje tworzenie się charakterystycznych struktur opisanych jako „nano-drzewa” i scharakteryzowanych w pracy [H4]. Pianka Ti ma stosunkowo duże pory utworzone przez zastosowanie cząstek utrzymujących przestrzeń (sacharoza), które są przydatne w procesie osteointegracji. Mniejsze pory powstają między spiekanymi cząstkami Ti i przy tym procesie stanowią miejsce zarodkowania cząstek srebra. Podczas procesu spiekania rusztowanie Ti ulega utlenieniu (pomimo, że spiekanie odbywało się w ochronnej atmosferze argonu), stąd też powierzchnia pokryta jest tlenkiem. W materiale nanocząstki srebra osadzone są w mniejszych porach (rys. 56) utworzonych między spiekanymi cząstkami tytanu.

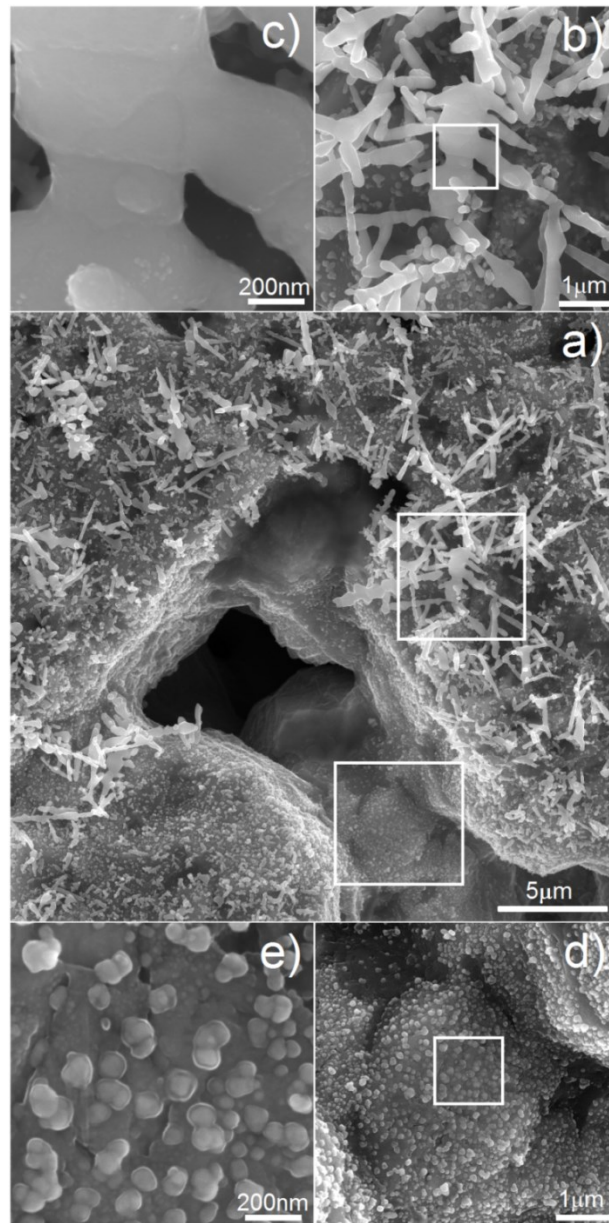


Rys. 56. Obrazy SEM pokazujące piankę tytanową przygotowaną z wykorzystaniem cukru z osadzonymi cząstkami srebra: a) i b) – różne powiększenia [H4].

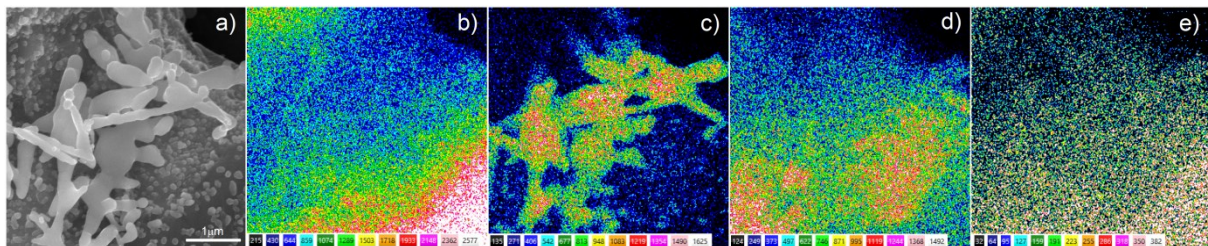
Nano-drzewa Ag znaleziono wewnątrz i na zewnątrz próbki. Zjawisko to jest związane ze swobodnym przenikaniem elektrolitu przez puste przestrzenie w strukturze silnie porowatej. We wszystkich przypadkach nano-drzewa Ag rosną wewnątrz porów. Cząstki Ag mają średnicę pnia ok. 100-150 nm i długości w przedziale 5-100 μm , natomiast długość ramion mieści się w przedziale 0,2-20 μm .

Rysunek 57 przedstawia obrazy SEM pianki Ti20Nb5Zr z osadzonymi cząstkami srebra. Najważniejszym parametrem mającym wpływ na wielkość i kształt osadzonych cząstek procesu jest czas. Na rysunku 57a możemy zobaczyć ogólny widok jaki powstał po osadzeniu przez 60 s. W efekcie uzyskano zarówno pojedyncze nanocząstki o wielkości 30–100 nm, jak i większe, dendrytyczne, wydłużone cząstki o wielkości 1–5 μm . Wraz z wydłużeniem czasu, cząstki Ag rosły. W krótszym czasie (15 s), cała powierzchnia pokryta byłaby tylko cząstkami widocznymi na rys. 57e. Wydłużenie czasu osadzania skutkowało zarodkowaniem większej ilości cząstek, a co za tym idzie zwiększenie powierzchni wydzielań srebra. Skład chemiczny powierzchni po osadzeniu Ag zbadano metodą EDS. Analiza pianki Ti20Nb5Zr z osadzonymi cząstkami srebra, pokazana na rysunku 58, potwierdziła obecność srebra na powierzchni próbki oraz tytanu i pierwiastków stopowych. Ponadto analiza nie wykazała obecności magnezu, co sugerowało kompletność procesu odstopowania.

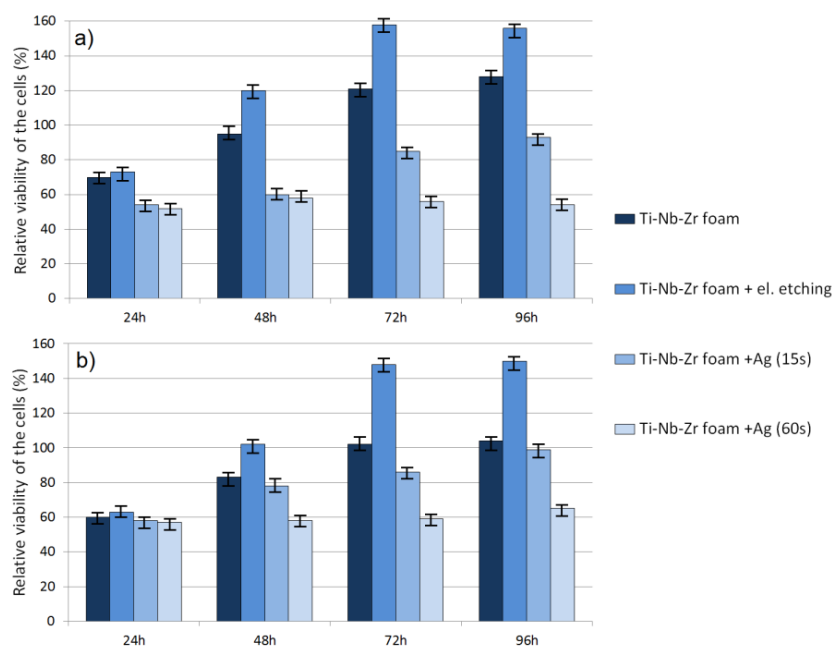
Aktywność cytotoksyczną analizowano stosując test MTT. Uzyskane wyniki RVC dla ludzkich fibroblastów i osteoblastów przedstawiono odpowiednio na rysunku 59a, b. Wyniki pokazały istotny wpływ czasu oraz stanu materiału na żywotność komórek. Po 24 h RVC dla wszystkich badanych materiałów było niższe (oscylujące w przedziale 50–70%) niż dla próbki referencyjnej, co często jest spowodowane dłuższym czasem adaptacji komórek do bogatszego składu chemicznego pożywki z nowego materiału. W przypadku pianek bez obróbki powierzchniowej i trawionych elektrochemicznie cytotoksyczność wyraźnie malała w czasie. Takie wyniki pozwoliły stwierdzić, że pianki tego typu są nietoksyczne. We wszystkich punktach oceny występowały jednak istotne różnice między materiałami przed i po obróbce (trawieniu).



Rys. 57. Obrazy SEM pianki ze stopu Ti20Nb5Zr po procesie odstopowania magnezu z elektrochemicznie osadzonymi cząsteczkami Ag: a) widok ogólny; (b, c) różne powiększenia rozbudowanej struktury nanodrzew Ag; (d,e) różne powiększenia nanocząstki Ag [H12].



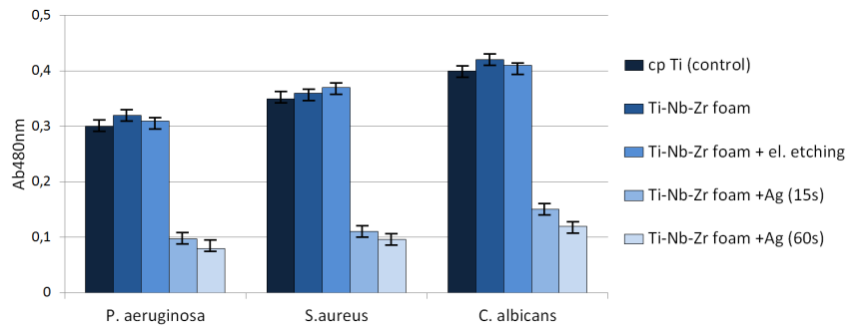
Rys. 58. Mapy rozkładu pierwiastków EDS pianki Ti20Nb5Zr z osadzonymi cząsteczkami Ag: a) obraz SEM, b) Ti, c) Ag, d) Nb, e) Zr, obszary o jaśniejszych odcieniach odpowiadają większej koncentracji danego pierwiastka [H12].



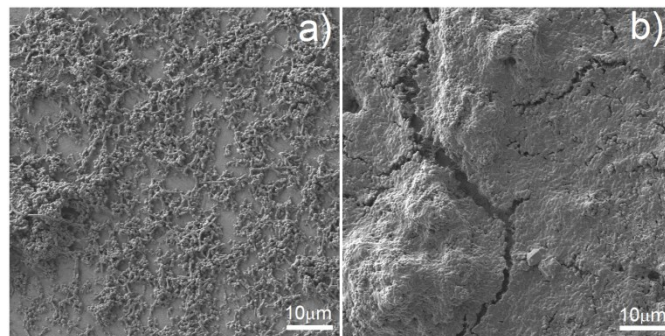
Rys. 59. Wyniki testu MTT wykonanego po 24, 48, 72 i 96 godzinach z udziałem komórek a) fibroblastów HPLF i b) osteoblastów NHost [H12].

Po 96 godzinach wszystkie materiały wykazały najwyższą żywotność. Pianki modyfikowane i nietrawione wykazywały odpowiednio prawie 1,56 i 1,28 razy lepsze RVC (HPLF). Wyniki dla osteoblastów wykazały ten sam trend, ale niższy RVC. Było to 1,5 i 1,04 razy więcej niż w przypadku warunków referencyjnych odpowiednio dla materiałów wytrawionych i nietrawionych. Pianki z cząstkami srebra wykazały zdecydowanie niższe RVC zarówno dla HPLF, jak i NHost. Czas osadzania Ag miał duży wpływ na wielkość, kształt i liczbę osadzonych cząstek oraz cytotoksyczność. Pianka z nano-Ag (15 s) wykazywała wzrost RVC w czasie. Trend był jednak znacznie niższy niż dla pianek bez Ag i nie osiągnął wartości próbki kontrolnej. Pianka z większą ilością cząstek Ag wykazywała stabilną RVC jedynie przy 0,6-krotności wartości w warunkach odniesienia. Potwierdziło to fakt, że istnieje cienka granica między biokompatybilnością Ag a cytotoksycznością. Antybakteryjne zachowanie biomateriałów jest również ważne i współcześnie rozwijane. Jak można zaobserwować na rysunku 60, biofilm wszystkich badanych gatunków drobnoustrojów tworzył się mniej chętnie na powierzchni krążków modyfikowanych Ag w porównaniu z próbkami niemodyfikowanymi. W przypadku biofilmu utworzonego przez *S. aureus*, *P. aeruginosa* i *C. albicans* różnice te były istotne statystycznie (test t, $p < 0,05$). Niemodyfikowane, jak również trawione elektrochemicznie pianki wykazywały podobne zachowanie jak lity tytan. Jak pokazano na rysunku 60, redukcja tworzenia się biofilmu na spiekach modyfikowanych Ag była znaczna, ale nie całkowita. Dlatego zdecydowano się zbadać przetrwałe struktury

biofilmu na piankach modyfikowanych Ag w porównaniu ze strukturami biofilmu na próbkach kontrolnych za pomocą SEM (rys. 61). Biofilm utworzony na próbkach modyfikowanych Ag wykazywał mniejszą gęstość. Widoczne były powierzchnie całkowicie pozbawione bakterii (rys. 61a), podczas gdy na próbkach kontrolnych gruba, gęsta struktura biofilmu pokrywała praktycznie całą powierzchnię próbki (rys. 61b).



Rys. 60. Wyniki testów redukcji biofilmu utworzonego przez *S. aureus*, *P. aeruginosa* i *C. albicans* na piankach przed i po modyfikacji elektrochemicznej [H12].



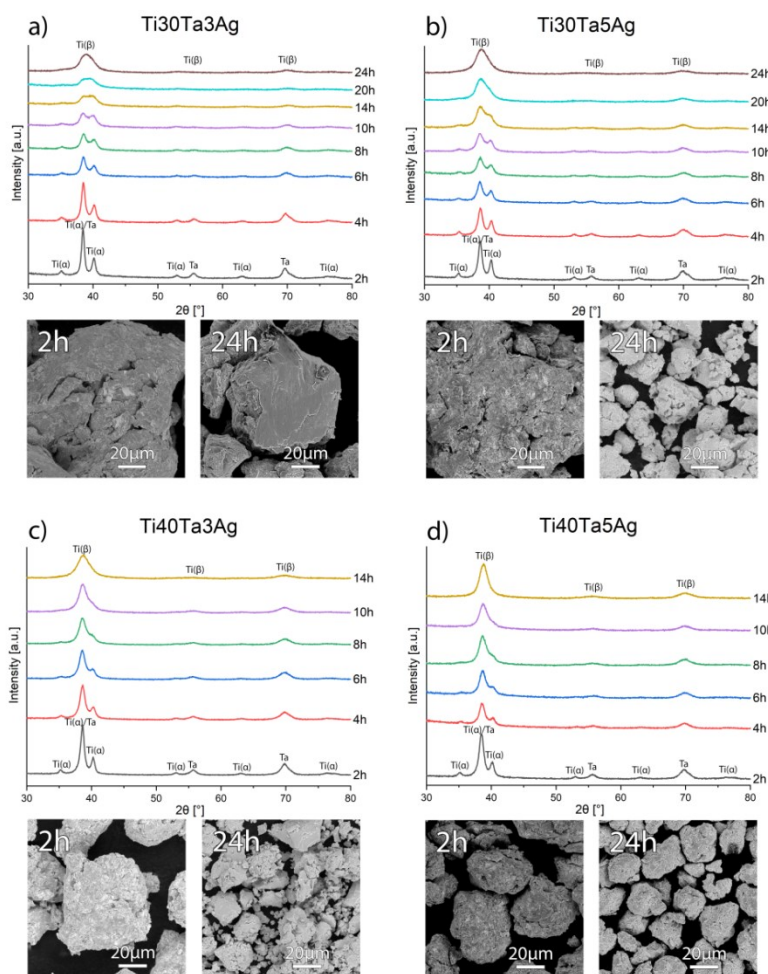
Rys. 61. Obrazy SEM biofilmu utworzonego na próbkach: a) modyfikowanych Ag i b) kontrolnych [H12].

W pracach [H4, H12] przedstawiono nową metodę wytwarzania pianek z elektrochemicznie modyfikowaną powierzchnią. Takie materiały mogłyby znaleźć zastosowanie w produkcji implantów tkanek twardych. Na podstawie przedstawionych wyników można wyciągnąć następujące wnioski:

- *Obróbka elektrochemiczna pianek prowadzi do poprawy rozwinięcia powierzchni oraz może przyczynić się do poprawy właściwości biologicznych.*
- *Srebro osadzone na powierzchni pianek w postaci nanocząstek lub struktur o charakterze dendrytycznym (nanodrzewa) w zdecydowany sposób zmienia właściwości antybakteryjne i ma potencjał w zastosowaniach biomedycznych.*

5. Pianki metaliczne wytwarzane z użyciem mocznika

Głównym celem pracy [H13] było zbadanie wpływu różnej zawartości (30, 40% wag.) Ta przy niewielkiej ilości (3,5% wag.) Ag w trójskładnikowych stopach tytanu, jak również parametrów wytwarzania na mikrostrukturę, właściwości mechaniczne, odporność na korozję i zachowanie biologiczne. W pracy przedstawiono wyniki dla litych i porowatych stopów Ti-Ta-Ag. Pierwszym etapem badań było przygotowanie stopów proszkowych za pomocą mechanicznej syntezy. Drugim była konsolidacja poprzez prasowanie na gorąco i spiekanie z poroforem, w wyniku czego uzyskano odpowiednio próbki o dużej gęstości i wysokiej porowatości (około 70%). Przygotowanie materiałów litych i ich charakterystyka było pierwszą częścią etapu wytwarzania spieków ze stopów Ti-Ta-Ag. W drugiej fazie wytworzono porowate odpowiedniki z proszków po MA. Na rysunku 62. pokazano widma XRD i obrazy SEM proszków: a) Ti₃₀Ta₃Ag, b) Ti₃₀Ta₅Ag, c) Ti₄₀Ta₃Ag, d) Ti₄₀Ta₅Ag, po różnych czasach mielenia.

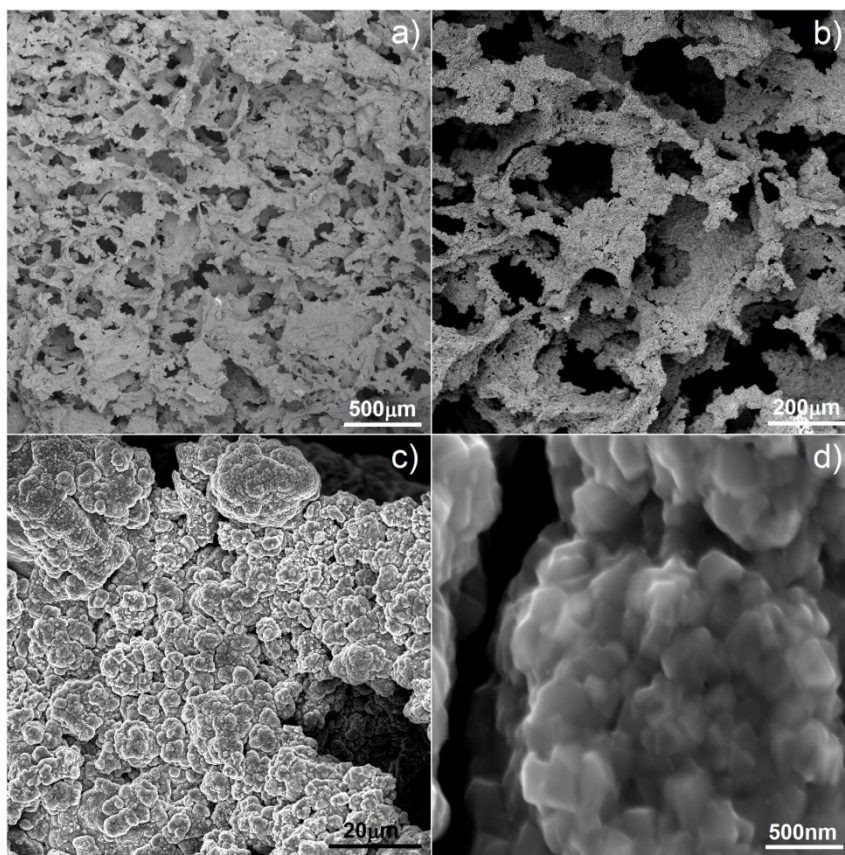


Rys. 62. Widma XRD i obrazy SEM proszków: a) Ti₃₀Ta₃Ag, b) Ti₃₀Ta₅Ag, c) Ti₄₀Ta₃Ag, d) Ti₄₀Ta₅Ag, po różnych czasach mielenia [H13].

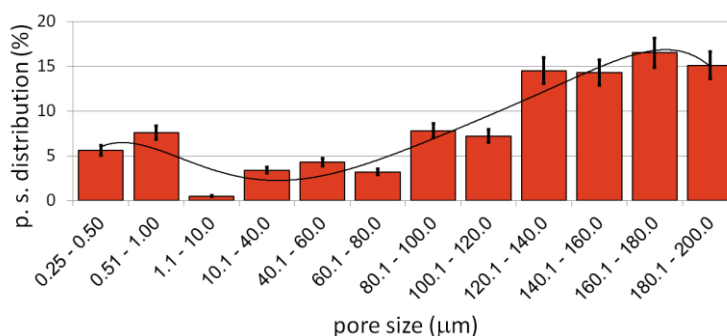
Na podstawie zarejestrowanych dyfraktogramów przedstawiono pewne trendy dotyczące procesu mechanicznego stopowania omawianych stopów. Przede wszystkim dla wszystkich składów chemicznych możemy obserwować przemianę fazową w wyniku rozpuszczenia dodatków stopowych w strukturze Ti. Ta jest silnym stabilizatorem struktury $Ti\beta$, a wyniki potwierdzają, że dla stopów o wyższej zawartości Ta (40%) czas do osiągnięcia struktury beta jest o ponad 40% krótszy (14 h) niż dla stopów o zawartości 30% Ta (24 h). We wszystkich przypadkach ilość Ag była na tyle niska, że zanik pików (prawdopodobne uzyskanie roztworu stałego) można było obserwować już po 2 godzinach mielenia. Proszki (obrazy SEM-BSE na rys. 62.) po 2 h MA tworzą głównie mieszaninę Ti i Ta. Kontrast BSE w aglomeratach po 14 i 24 h mielenia nie uwidacznia obszarów o różnym odcieniu, co potwierdza dobre rozprowadzenie wszystkich dodatków stopowych. Wielkość cząstek wynosiła około 60 μm dla $Ti_{30}Ta_{3}Ag$ i około 20 μm dla pozostały stopów. Wszystkie proszki posiadały nanostrukturę po MA. Wielkość krystalitów po MA obliczono z zależności Williamsona-Halla i wynosiły one odpowiednio: 32 nm dla $Ti_{30}Ta_{3}Ag$, 33 nm dla $Ti_{30}Ta_{5}Ag$, 27 nm dla $Ti_{40}Ta_{3}Ag$, 53 nm dla $Ti_{40}Ta_{5}Ag$.

W części pracy dotyczącej wytwarzania pianek zdecydowałem się zastosować mocznik (karbamid) jako materiał generujący pory. Karbamid był już wcześniej wykorzystywany przez innych autorów do wytwarzania innych pianek na bazie tytanu. Na rysunku 63 przedstawiono przykład morfologii przełomu pianki ze stopu $Ti_{40}Ta_{3}Ag$. Na rys. 63a) i b) pokazano odpowiednio widok ogólny i większe powiększenie. Obrazy na rys. c) i d) pokazują morfologię ścian porów, która również jest rozwinięta. Przy różnych powiększeniach widoczne są dwa rodzaje porów. Na rysunkach a) i b) widać wiele stosunkowo dużych (10 do ponad 200 μm), dobrze połączonych porów o nieregularnym kształcie. Drugi typ porów jest znacznie mniejszy (ok. 0,25 do 1 μm), umiejscowiony w ściankach większych porów. W niewielkim stopniu, ale są też ze sobą powiązane. Na rysunku d) możemy zobaczyć morfologię ziaren spiekanej pianki. Składa się z drobnych ziaren o wielkości z zakresu 200-300 nm. Całkowita porowatość wynosi ok. 70%, co odpowiada obliczeniom teoretycznym wartości projektowanej. Poziom skurczu jest bardzo niski wręcz niezauważalny gołym okiem. Mieszanie metalicznego proszku z mocznikiem prowadzone było na sucho i trwało kilka minut. To, a także zastosowanie proszków po MA z nanostrukturą, może być przyczyną mniejszego skurczu, ponieważ transport masy w celu powstania wiązania metalurgicznego w tak drobnych proszkach, podczas spiekania odbywa się przez granice ziaren, a nie przez ścianki porów. Rozkład wielkości porów przedstawiono

na rysunku 64. Linia trendu potwierdza istnienie dwóch rodzajów porów z dominującą ilością tych większych. Stosunek większych do mniejszych wynosi prawie 7/10.



Rys. 63. Obrazy SEM pianki Ti40Ta3Ag – różne powiększenia [H13].



Rys. 64. Rozkład wielkości porów pianki Ti40Ta3Ag [H13].

Właściwości mechaniczne przygotowanych pianek mierzono podczas statycznej próby ściskania, a wyniki przedstawiono w tabeli 9. Wytrzymałość na ściskanie wszystkich stopów mieści się w przedziale od 15 do ponad 17 MPa, a moduły sprężystości oscylują wokół 1 GPa. Wyniki wskazują na duży potencjalny wpływ porowatości na redukcję modułów Younga i znikomy wpływ składu chemicznego na właściwości mechaniczne tak silnie porowatych materiałów. Potwierdza to wnioski z poprzednich badań dla materiałów

piankowych wytwarzanych innymi technikami. Moduły są zbliżone do ludzkiej kości gąbczastej (0,1 do 2 GPa).

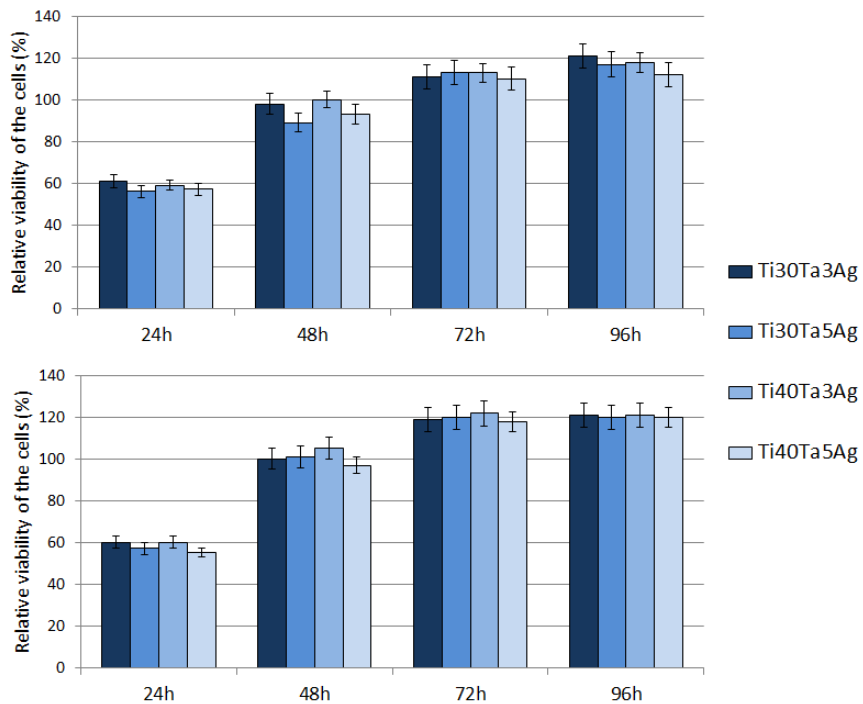
Tabela 9. Właściwości mechaniczne pianek na bazie stopów Ti-Ta-Ag [H13].

Alloy	Compression strength	Elastic moduli
	[MPa]	[GPa]
Ti30Ta3Ag	16.7±0.5	0.91±0.1
Ti30Ta5Ag	15.9±0.6	0.89±0.1
Ti40Ta3Ag	17.5±0.5	1.27±0.1
Ti40Ta5Ag	15.7±0.7	0.98±0.1

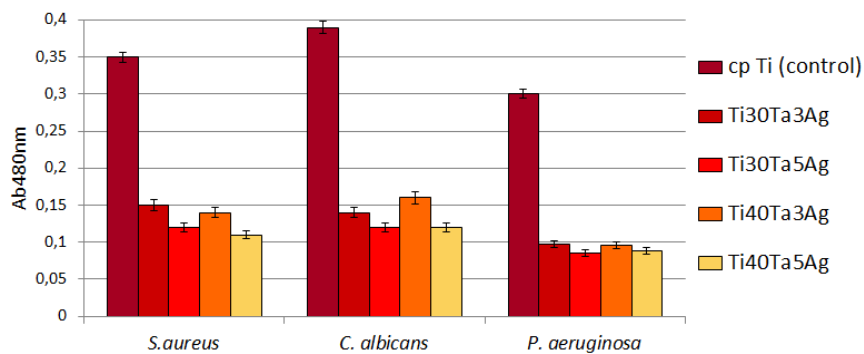
Aktywność cytotoksyczną analizowano za pomocą testu MTT. Uzyskane wyniki RVC dla prawidłowych ludzkich osteoblastów i ludzkich fibroblastów więzadła przyzębia pokazano odpowiednio na rys. 65a i b. Wyniki wykazały istotny wpływ czasu na żywotność komórek. Po 24 h wartość RVC dla wszystkich badanych materiałów była niższa (oscylująca w granicach 57-60%) w porównaniu do próbki referencyjnej, co jest częstą sytuacją spowodowaną dłuższym czasem adaptacji komórek do bogatszego składu chemicznego nowego medium. Z biegiem czasu cytotoksyczność zmniejszała się. Wyniki te pozwalają na stwierdzenie, że wszystkie badane stopy są nietoksyczne. Co więcej, nie było znaczących różnic dla poszczególnych składów chemicznych. Po 96 godzinach wszystkie materiały wykazały najwyższą żywotność. W przypadku fibroblastów (HPLF) stopy wykazywały podobny RVC (ok. 1,2 razy lepszy od referenta). Wyniki dla osteoblastów (NHost) wykazały tę samą tendencję, jednakże RVC było bardziej zróżnicowane. Najlepsze wyniki: 1,21 RVC zanotowano dla Ti30Ta3Ag, a 1,12 RVC dla Ti40Ta5Ag. We wszystkich przypadkach nowe materiały wykazały lepsze zachowanie niż w porównaniu z litym mikrokrystalicznym tytanem.

Antybakteryjne zachowanie biomateriałów jest również ważnym czynnikiem a srebro jest jednym z ważniejszych pierwiastków mających wpływ na te właściwości. Badano stopy zawierające 3 i 5% Ag. Jak można zaobserwować na rysunku 66, biofilm wszystkich badanych gatunków drobnoustrojów tworzył się na powierzchni próbek domieszkowanych srebrem znacznie rzadziej niż w przypadku referenta – czystego Ti. W przypadku biofilmu utworzonego przez *S.aureus*, *P.aeruginosa* i *C.albicans* różnice te były istotne statystycznie (test t, $p < 0,05$). Redukcja tworzenia się biofilmu na materiałach domieszkowanych Ag była

wysoka i często sięgała 70%. Większą redukcję obserwowano dla stopów o wyższym stężeniu srebra.



Rys. 65. Wyniki testu MTT wykonanego po 24, 48, 72 i 96 godzinach na komórkach: a) osteoblastach NHost i b) fibroblastach HPLF [H13].



Rys. 66. Zmniejszona zdolność badanych drobnoustrojów do tworzenia biofilmu na powierzchni stopów Ti-Ta-Ag [H13].

W pracy [H13] omówiono wytwarzanie i charakterystykę nowych stopów litych i porowatych na bazie układu Ti-Ta-Ag oraz proces ich wytwarzania. Materiały takie mogłyby znaleźć zastosowanie w produkcji implantów tkanek twardych. Parametry i technologie wytwarzania materiałów odniesiono do mikrostruktury, właściwości mechanicznych, korozyjnych i biologicznych. Na podstawie przedstawionych badań można wyciągnąć następujące wnioski:

- *Stosując mechaniczną syntezę i dodatki stopowe takie jak Ta i Ag, możliwe jest uzyskanie proszkowych stopów o strukturze $Ti\beta$ z nanostrukturą.*
- *Technika prasowania na gorąco jest korzystna w rozwoju stopów o dużej gęstości. Nowe materiały wykazują gęstość bliską wartości teoretycznej, a z kolei wykorzystanie spiekania swobodnego z udziałem poroforu – mocznika skutkuje wytworzeniem spieku o dużej porowatości.*
- *Badane dodatki stopowe silnie wpływają na mikrostrukturę. Tantal wykazuje potencjał w zakresie ograniczenia rozrostu ziarna w badanych materiałach spiekanych.*
- *Nowo opracowane stopy wykazują dobry poziom właściwości istotnych z punktu widzenia biomateriałów (odporność na korozję, właściwości mechaniczne i zwilżalność)*
- *Zachowanie biologiczne, tj. względna żywotność komórek osteo- i fibroblastów, a także właściwości antybakteryjne były również na dobrym poziomie.*

Literatura

1. Prymak, O.; Bogdanski, D.; Koller, M.; Esenwein, S.; Muhr, G.; Beckmann, F.; Donath, T.; Assad, M.; Epple, M. Morphological Characterization and in Vitro Biocompatibility of a Porous Nickel-titanium Alloy. *Biomaterials* 2015, 26, 5801
2. Van Noort, R. Titanium: The implant material of today. *J. Mater. Sci.* 1987, 22, 3801–3811
3. Davies, J.R. *Handbook of Materials for Medical Devices*; ASM International: Almere, The Netherlands, 2003.
4. Wieding, J.; Jonitz, A.; Bader, R. The Effect of Structural Design on Mechanical Properties and Cellular Response of Additive Manufactured Titanium Scaffolds. *Materials* 2012, 5, 1336–1347
5. Niinomi, M. *Metals for Biomedical Devices*; Woodhead Publishing in Materials: Cambridge, UK, 2010.
6. Wen, C.E.; Mabuchi, M.; Yamada, Y.; Shimojima, K.; Chino, Y.; Asahina, T. Processing of biocompatible porous Ti and Mg. *Scr. Mater.* 2001, 45, 1147–1153
7. Kim, I.H.; Lee, E.; Ko, S.H.; Jang, J.M. Compression temperature and binder ratio on a process for fabrication of open-celled porous Ti. *Mater. Res. Bull.* 2010, 45, 355–358
8. Bose, S.; Roy, M.; Bandyopadhyay, A. Recent advances in bone tissue engineering scaffolds. *Trends Biotechnol.* 2012, 30, 546–554.
9. R. Singh, P. D. Lee, R. J. Dashwood & T. C. Lindley (2010) Titanium foams for biomedical applications: a review, *Materials Technology*, 25:3-4, 127-136,
10. Titanium. Available online: en.wikipedia.org/wiki/Titanium
11. Jakubowicz, J.; Adamek, G.; Dewidar, M. Titanium foam made with saccharose as a space holder. *J. Porous Mater.* 2013, 20, 1137–1141.
12. Zhao, Y.; Sun, D. A novel sintering-dissolution process for manufacturing Al foams. *Scr. Mater.* 2001, 44, 105–110.
13. Wenjuan, N.; Chenguang, B.; Guibao, Q.; Qiang, W. Processing and properties of porous titanium using space holder technique. *Mater. Sci. Eng. A* 2009, 506, 148–151.
14. Bansiddhi, A.; Dunand, D.C. Shape-memory NiTi foams produced by solid-state replication with NaF. *Intermetallics* 2007, 15, 1612–1622
15. Bansiddhi, A.; Dunand, D.C. Shape memory NiTi foams produced by replication of NaCl space holders. *Acta Biomat.* 2008, 4, 1996–2007.
16. Gu, Y.; Yong, M.; Tay, B.; Lim, C. Synthesis and bioactivity of porous Ti alloy prepared by foaming with TiH₂. *Mater. Sci. Eng. C* 2009, 29, 1515–1520.
17. Mansourighasri, A.; Muhamad, N.; Sulong, A.B. Processing titanium foams using tapioca starch as a space holder. *J. Mater. Process. Technol.* 2011, 212, 83–89.
18. M. M. Shbeh and R. Goodall; Open Celled Porous Titanium; *ADVANCED ENGINEERING MATERIALS* 2017, 19, No. 11, 1600664
19. C.B. Johansson, H.A. Hansson, T. Albrektsson, Qualitative interfacial study between bone and tantalum, niobium or commercially pure titanium, *Biomaterials* 11 (1990) 277–280.
20. H. Matsuno, A. Yokoyama, F. Watari, U. Motohiro, T. Kawasaki, Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium, *Biomaterials* 22 (2001) 1253–1262.
21. J.D. Bobyn, G.J. Stackpool, S.A. Hacking, M. Tanzer, J.J. Krygier, Characteristics of bone ingrowth and interface mechanics of a new porous tantalum biomaterial, *J. Bone Joint Surg. (Br.)* 81B (1999) 907–914.
22. S.A. Hacking, J.D. Bobyn, K. Toh, M. Tanzer, J.J. Krygier, Fibrous tissue ingrowth and attachment to porous tantalum, *J. Biomed. Mater. Res.* 52 (2000) 631–638.
23. J.D. Bobyn, K.K. Toh, S.A. Hacking, M. Tanzer, J.J. Krygier, Tissue response to porous tantalum acetabular cups: a canine model, *J. Arthroplast.* 14 (1999) 347–354.
24. B.R. Levine, S. Sporer, R.A. Poggie, C.J.D. Valle, J.J. Jacobs, Experimental and clinical performance of porous tantalum in orthopedic surgery, *Biomaterials* 27 (2006) 4671–4681.
25. V.K. Balla, S. Bodhak, S. Bose, A. Bandyopadhyay, Porous tantalum structures for bone implants: fabrication, mechanical and in vitro biological properties, *Acta Biomater.* 6 (2010) 3349–3359.
26. Y. Quan, F. Zhang, H. Rebl, B. Nebe, O. Keßler, E. Burkel, Ti6Al4V foams fabricated by spark plasma sintering with post heat treatment, *Mater. Sci. Eng. A* 565 (2013) 118–125.
27. T.S. Brown, A.B. Ferguson Jr., Mechanical property distributions in the cancellous bone of the human proximal femur, *Acta Orthop. Scand.* 51 (1980) 429–437.
28. E.B.W. Giesen, M. Ding, M. Dalstra, T.M.G.J. van Eijden, Reduced mechanical load decreases the density, stiffness, and strength of cancellous bone of the mandibular condyle, *Clin. Biomech.* 18 (2003) 358–363.
29. M.D. Bermudez, F.J. Carrion, G. Martinez-Nicolas, R. Lopez, Erosion–corrosion of stainless steels, titanium, tantalum and zirconium, *Wear* 258 (2005) 693–700.
30. H. Kato, T. Nakamura, S. Nishiguchi, Y. Matsusue, M. Kobayashi, T. Miyazaki, et al., Bonding of alkali- and heat-treated tantalum implants to bone, *J. Biomed. Mater. Res.* 53 (2000) 28–35
31. D.C. Clupper, L.L. Hench, Crystallization kinetics of tape cast bioactive glass, *J. Non-Cryst. Solids* 318 (2003) 43–48.
32. A.S. Rizkalla, D.W. Jones, D.W. Clarke, G.C. Hall, Crystallization of experimental bioactive glass compositions, *J. Biomed. Mater. Res.* 32 (1996) 119–124.
33. X. Chatzistavrou, T. Zorba, E. Kontonasaki, K. Chrissafis, P. Koidis, K.M. Paraskevopoulos, Following bioactive glass behavior beyond melting temperature by thermal and optical methods, *Phys. Status Solidi* 201 (2004) 944–951.
34. Brailovski, V.; Prokoshkin, S.; Gauthier, M.; Inaekyan, K.; Dubinskiy, S.; Petrzhik, M.; Filonov, M. Bulk and porous metastable beta Ti–Nb–Zr(Ta) alloys for biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. C* 2011, 31, 643–657.
35. Shi, P.; Cheng, F.T.; Man, H.C. Improvement in corrosion resistance of NiTi by anodization in acetic acid. *Mater. Lett.* 2007, 61, 2385–2388.

PODSUMOWUJĄC

Do moich najważniejszych osiągnięć, które uważam za istotny wkład w rozwój dyscypliny inżynieria materiałowa i opisanych w ramach przedstawionego cyklu publikacji zaliczam:

- *Opracowanie wytwarzania pianek metalicznych na bazie tytanu i tantalu z zastosowaniem sacharozy jako środka porotwórczego.*
- *Opracowanie nowej metody wytwarzania pianek metalicznych w procesie odstopowania magnezu.*
- *Wprowadzenie do literatury światowej terminu termiczne odstopowanie podczas procesu spiekania (ang. thermal dealloying). Wcześniej termin „dealloying” dotyczył raczej obróbki elektrochemicznej lub w fazie ciekłej.*
- *W pracach przedstawionych jako cykl publikacji opisałem pianki metaliczne wytworzone z czystego tytanu, tantalu, kompozytów Ti-bioszko, kompozytów Ta-bioszko oraz stopów Ta-Ti / Ti-Ta, Ti-Nb-Zr, Ti-Ta-Ag.*
- *Przeprowadzenie modyfikacji powierzchni pianek stosując elektrochemiczne trawienie oraz osadzanie srebra.*
- *Wykonanie szeregu badań i analiz opracowanych materiałów.*

Opracowane materiały wykazywały szereg korzystnych właściwości, w tym biogodność i mają potencjalne zastosowanie do wytwarzania implantów tkanek twardych.

1. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną.

Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych

a. Działalność naukowa prowadzona przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora

W roku 2004 rozpocząłem jednolite studia magisterskie na Wydziale Budowy Maszyn i Zarządzania Politechniki Poznańskiej na kierunku inżynieria materiałowa. W czerwcu 2009 roku zakończyłem studia w specjalności nanomateriały broniąc pracę magisterską pt. „*Warstwa porowata na stopach Ti-6Al-4V*” napisaną pod kierownictwem naukowym promotora – dr hab. inż. Jarosława Jakubowicza, prof. nadzw. Praca ta zajęła II miejsce w konkursie INNEO, na najlepsze prace dyplomowe z zakresu innowacyjności, zorganizowanym przez Poznański Akademicki Inkubator Przedsiębiorczości we współpracy z Urzędem Marszałkowskim Województwa Wielkopolskiego. Została również wyróżniona w konkursie Dziekana Wydziału Budowy Maszyn i Zarządzania na wyróżniającą się pracę dyplomową.

Od września 2009 roku brałem aktywny udział w pracach badawczych w Zakładzie Nanomateriałów Funkcjonalnych Instytutu Inżynierii Materiałowej w zakresie obróbki powierzchniowej nanokrystalicznych stopów tytanu. Wyniki z przeprowadzanych eksperymentów i wiedza w zakresie elektrochemicznej obróbki stopów tytanu umożliwiły otwarcie przewodu doktorskiego w marcu 2010 roku. Od października 2010 roku kontynuowałem działalność badawczą na stanowisku asystenta w Instytucie Inżynierii Materiałowej.

Byłem współautorem 9. publikacji w recenzowanych czasopismach, w tym 5. z listy Journal Citation Reports i jednego zgłoszenia patentowego dotyczącego sposobu wytwarzania materiałów porowatych. Wyniki badań zaprezentowałem na pięciu konferencjach naukowych. Za osiągnięcia naukowe w roku 2010 otrzymałem Nagrodę JM Rektora Politechniki Poznańskiej. Badania do pracy doktorskiej prowadziłem w ramach grantu MNiSW „Biomateriały i nanokompozyty porowate na bazie tytanu” jako główny wykonawca (kierownikiem był dr hab. inż. Jarosław Jakubowicz, prof. nadzw.)

W 2011 roku zakończyłem redagowanie rozprawy doktorskiej pt. „*Modyfikacja warstwy wierzchniej nanokrystalicznych stopów tytanu do zastosowań na implanty*”, której promotorem był dr hab. inż. Jarosław Jakubowicz, prof. nadzw. i decyzją Rady Naukowej Wydziału Budowy Maszyn i Zarządzania zamknięty został przewód doktorski.

b. Działalność naukowa prowadzona po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora postanowiłem pozostać przy tematyce biomateriałów, ale odejść od obróbki powierzchniowej na rzecz wytwarzania porowatości objętościowej w materiałach na bazie tytanu. Inspiracją do wybrania nowej tematyki i przygotowania koncepcji wytwarzania pianek metalicznych z wykorzystaniem sacharozy była współpraca habilitanta i prof. Jakubowicza z prof. Montasserem Dewidarem z Egiptu, która to zaowocowała przygotowaniem wniosku o grant. Badania prowadzone były w ramach projektu NCN „Zbadanie procesu powstawania pianek metalowych na bazie Ti i Ta z zastosowaniem sacharozy jako środka generującego pory”, w którym byłem głównym wykonawcą a kierownikiem prof. Jarosław Jakubowicz.

Doświadczenia te pozwoliły na zaproponowanie nowego sposobu wytwarzania pianek w procesie termicznego odstopowania magnezu, dającego szerokie możliwości wytwarzania struktur porowatych. Badania te prowadziłem w ramach projektu NCN „Zbadanie procesu wytwarzania i właściwości pianek metalowych na bazie nanokrystalicznych stopów tytanu beta w procesie odstopowania magnezu”, którego byłem kierownikiem. Szczegółowe wyniki badań i publikacje opisane są w rozdziale drugim i trzecim autoreferatu.

Poza działalnością związaną z wytwarzaniem pianek metalowych, brałem udział w projekcie NCN „Opracowanie nowych nanokrystalicznych stopów i kompozytów tantalu wytworzonych metodą mechanicznej syntezy i spiekania impulsowo-plazmowego” jako wykonawca (kier. prof. J. Jakubowicz). W ramach tych badań prowadziłem jako promotor pomocniczy doktoranta Mateusza Sopotę (jego praca doktorska pt. „Wytwarzanie i właściwości nanokrystalicznych stopów i kompozytów na bazie tantalu” została obroniona w 2020 roku).

W roku 2021 odbyłem roczny staż naukowy w Zakładzie Zaawansowanych Technologii Kształtowania w Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytucie Obróbki Plastycznej. Wykonywałem prace badawcze związane z wytwarzaniem proszków kompozytowych z układu WC-Ti metodą wysokoenergetycznego mielenia kulowego, analizy strukturalne XRD i mikroskopowe SEM w ramach projektu NCBiR LIDER XI pt. „Materiał narzędziowy nowej generacji na osnowie tytanu wytwarzany w szybkim procesie spiekania iskrowo-plazmowego” (kier. dr inż. D. Garbiec).

W okresie 2018 – 2023 prowadziłem jako promotor pomocniczy doktoranta Mikołaja Kozłowskiego (jego praca doktorska pt. „Stopy Ti-Ta otrzymane w procesie mechanicznej syntezy” została obroniona w 2023 roku)

Za działalność naukową otrzymałem kilka Nagród Rektora PP. Wyniki badań prezentowałem na licznych konferencjach naukowych, w zdecydowanej większości międzynarodowych, w tym kilka referatów na zaproszenie. Chętnie współpracuję z innymi naukowcami w ramach konsultacji i prowadzenia badań, co skutkuje przygotowaniem wspólnych publikacji naukowych.

Po uzyskaniu stopnia doktora odbyłem również trzy staże przemysłowe, które to pozwoliły mi na zdobycie cennego doświadczenia pracy w przemyśle i inspiracji do podejmowanych wyzwań w pracy na Politechnice Poznańskiej. Wykonałem kilka ekspertyz i badań na zlecenie partnerów przemysłowych z zakresu badań strukturalnych, mikroskopowych, metalograficznych a także badań technologii materiałowych związanych z procesem mielenia kulowego.

(Szczegółowe informacje zestawiono w załączniku 4.).

2. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

W okresie 02.01.2021 – 31.12.2021r. odbyłem staż naukowy w Zakładzie Zaawansowanych Technologii Kształtowania w Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytucie Obróbki Plastycznej. Staż polegał na realizowaniu badań w ramach projektu LIDER XI (nr umowy: 007/L-11/2019) pt. Materiał narzędziowy nowej generacji na osnowie tytanu wytwarzany w szybkim procesie spiekania iskrowo-plazmowego, (kierownik projektu dr inż. Dariusz Garbiec). Wykonywałem prace badawcze związane z wytwarzaniem proszków kompozytowych z układu WC-Ti metodą wysokoenergetycznego mielenia kulowego, analizy strukturalne XRD i mikroskopowe SEM. *(potwierdzenie odbycia stażu w załączniku 4.).*

Do mojej aktywności naukowej wykraczającej poza Uczelnię zaliczam również współpracę z prof. Montasserem Dewidarem z Egiptu, potwierdzoną współautorskimi publikacjami i patentami z zakresu wytwarzania pianek metalicznych. Prof. Dewidar realizował również badania w ramach kierowanego przeze mnie projektu NCN DEC-2014/15/D/ST8/03969 „Zbadanie procesu wytwarzania i właściwości pianek

metalowych na bazie nanokrystalicznych stopów tytanu beta w procesie odstopowania magnezu”. Projekt ten miał status projektu międzynarodowego.

Odbyłem również trzy staże przemysłowe (szczegółowe informacje przedstawiam w załączniku 4.).

3. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

Prowadzone zajęcia (na kierunkach):

Zajęcia wykładowe prowadzone na studiach I stopnia:

- Materiałoznawstwo (Fizyka techniczna)
- Nauka o materiałach z elementami chemii (Zarządzanie i inżynieria produkcji)
- Nauka o materiałach i elementy chemii (Logistyka, Inżynieria zarządzania)
- Materiałoznawstwo - właściwości i zastosowanie materiałów (Inżynieria zarządzania)
- Właściwości nanomateriałów (Inżynieria materiałowa)

Zajęcia wykładowe prowadzone na studiach II stopnia:

- Synteza nanomateriałów (Inżynieria materiałowa)
- Podstawy projektowania procesów wytwarzania nanomateriałów (Inżynieria materiałowa)
- Nanomateriały metaliczne (Inżynieria materiałowa)

Zajęcia laboratoryjne / projektowe prowadzone na studiach I stopnia:

- Korozja i ochrona przed korozją (Inżynieria materiałowa, Inżynieria biomedyczna)
- Materiałoznawstwo (Fizyka techniczna, Zarządzanie i inżynieria produkcji)
- Nauka o materiałach i elementy chemii (Logistyka, Inżynieria zarządzania)
- Nowoczesne metody badań materiałów (Inżynieria materiałowa)
- Obróbka powierzchniowa biomateriałów (Inżynieria biomedyczna)
- Właściwości nanomateriałów (Inżynieria materiałowa)
- Biomateriały i ochrona przed korozją (Inżynieria biomedyczna)

Zajęcia laboratoryjne / projektowe prowadzone na studiach II stopnia:

- Badania właściwości biomateriałów i tkanek (Inżynieria biomedyczna)
- Zaawansowane metody badania struktury i właściwości materiałów (Inżynieria materiałowa)
- Nanomateriały metalowo – ceramiczne (Inżynieria materiałowa)

Sprawowanie funkcji opiekuna pierwszego roku na kierunku: Inżynieria materiałowa w latach 2014-2015, 2015-2016, 2016-2017.

Wyróżnienie: „Najlepszy prowadzący laboratoria” przyznane przez studentów Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej. Wyróżnienie przyznawane jest na podstawie anonimowych ankiet przeprowadzanych przez Politechnikę Poznańską w ramach oceny wszystkich zajęć dydaktycznych i prowadzących je nauczycieli. Z tego względu, oprócz promotorstwa prac dyplomowych, uważam właśnie to wyróżnienie za moje najbardziej satysfakcjonujące osiągnięcie dydaktyczne.



Promotorstwo prac dyplomowych:

- prace doktorskie jako promotor pomocniczy (Inżynieria materiałowa): 2:
 1. Mikołaj Kozłowski, „Stopy Ti-Ta otrzymane w procesie mechanicznej syntezy” prom. Jarosław Jakubowicz, Grzegorz Adamek, Poznań, 2023
 2. Mateusz Maciej Sopata, „Wytwarzanie i właściwości nanokrystalicznych stopów i kompozytów na bazie tantalu” prom. Jarosław Jakubowicz, Grzegorz Adamek, Poznań, 2020

- prace magisterskie (Inżynieria materiałowa, Inżynieria biomedyczna): 13
- prace inżynierskie (Inżynieria materiałowa, Inżynieria biomedyczna): 19
szczegóły: <https://sin.put.poznan.pl/people/details/grzegorz.adamek>

Recenzowanie prac dyplomowych

- prace magisterskie (Inżynieria materiałowa, Inżynieria biomedyczna): 8
- prace inżynierskie (Inżynieria materiałowa, Inżynieria biomedyczna): 11
- prace inżynierskie (Inżynieria materiałowa) na zlecenie Dziekana Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej: 3

Działalność organizacyjna:

- Przygotowanie, organizacja i współprowadzenie laboratorium mikroskopii SEM w Instytucie Inżynierii Materiałowej PP (nadzór nad urządzeniami, kontakt z serwisem, bieżące szkolenia pracowników),
- Przygotowanie i nadzór nad stanowiskami technologicznymi do mechanicznej syntezy i prasowania na gorąco w Instytucie Inżynierii Materiałowej PP (nadzór nad urządzeniami, bezpośredni serwis, bieżące szkolenia pracowników),
- Projekt i wykonanie komory korozyjnej przeznaczonej do badań elektrochemicznych w Instytucie Inżynierii Materiałowej PP wykorzystywanej do celów naukowych i dydaktycznych,
- Przygotowanie stanowisk badawczych do pomiarów kąta zwilżania, mikroskopii świetlnej, badań korozyjnych i termostatowania w sztucznym osoczu.
- Współorganizator (po stronie Politechniki Poznańskiej) warsztatów z możliwości badawczych cyfrowego mikroskopu Keyence VHX6000, organizowanych przez firmę Keyence w Instytucie Inżynierii Materiałowej (2023).
- Współorganizator (po stronie Politechniki Poznańskiej) warsztatów z możliwości badawczych cyfrowego mikroskopu Olympus DSX1000, organizowanych przez firmę Olympus w Instytucie Inżynierii Materiałowej (2023).
- Współorganizator (po stronie Politechniki Poznańskiej) warsztatów z możliwości badawczych urządzenia Bruker UMT Tribolab, organizowanych przez firmę Labsoft w Instytucie Inżynierii Materiałowej (2019).

- Współorganizator (po stronie Politechniki Poznańskiej) warsztatów z możliwości badawczych mikroskopu Tescan Mira 3, organizowanych przez firmę Uniexport w Instytucie Inżynierii Materiałowej (2017).
- Współorganizator (po stronie Politechniki Poznańskiej) warsztatów z możliwości badawczych urządzenia Kruss Drop Shape Analyzer DSA25, organizowanych przez firmę Meranco w Instytucie Inżynierii Materiałowej (2016).

Działania popularyzujące naukę:

- Współorganizacja Pierwszego Ogólnopolskiego Dnia Inżynierii Materiałowej (ODIM) na Politechnice Poznańskiej pod patronatem PTM,
- Udział w ODIM - prowadzenie pokazów na mikroskopie świetlnym z wykorzystaniem autorskich próbek,
- Udział w Nocy Naukowców - prowadzenie pokazów na mikroskopie świetlnym z wykorzystaniem autorskich próbek,
- Reprezentowanie Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej na Targach Edukacyjnych (MTP Poznań),
- Reprezentowanie Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej na Salonie Maturzystów Perspektyw 2023 organizowanym na Politechnice Poznańskiej,
- Reprezentowanie Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej na Dniach Nauki 2023 organizowanych na Politechnice Poznańskiej,
- Organizacja i prowadzenie warsztatów dla uczniów liceów z mikroskopii SEM,
- Przygotowanie merytoryczne i opracowanie graficzne materiałów dydaktycznych / gier edukacyjnych opublikowanych na stronie internetowej WIMiFT (<https://phys.put.poznan.pl/>).

4. Pozostałe informacje dotyczące kariery zawodowej

Odbyłem trzy staże przemysłowe w okresach: 15.05 – 15.09.2017r., 21.05 – 28.09.2018r., 11.05 – 25.09.2020r. w firmie Laboratorium Badawczo-Konstrukcyjne Zawiesi. Staże polegały na realizowaniu badań w zespole Laboratorium dla klientów przemysłowych. Wykonywałem zadania związane z oceną stanu technicznego osprzętu do podnoszenia ładunków, projektowaniem i wykonywaniem wytrzymałościowych badań niszczących. Konsultowałem na etapie projektowania i wytwarzania szczegółowe rozwiązania techniczne zawiesi o specjalnym przeznaczeniu, projektowałem i realizowałem badania odbiorcze.

Uczestniczyłem w projektowaniu i realizacji modernizacji i walidacji hydraulicznej maszyny wytrzymałościowej dedykowanej do badań osprzętu do podnoszenia o zakresie do 1000 kN.

Recenzje prac naukowych: na dzień 24.09.2023 wykonałem 307 recenzji prac dla czasopism z listy JRC (wg bazy Web of Science)

Pozostałe informacje zestawiono w załączniku 4.



.....
(podpis wnioskodawcy)