

Politechnika Poznańska
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej
Instytut Inżynierii Materiałowej



mgr inż. Mikołaj Kozłowski

Rozprawa Doktorska

**STOPY Ti-Ta OTRZYMANE W PROCESIE
MECHANICZNEJ SYNTEZY**

Promotor: prof. dr hab. inż. Jarosław Jakubowicz

Promotor pomocniczy: dr inż. Grzegorz Adamek

Poznań 2023

Rozprawa doktorska została wykonana w ramach uczestnictwa w projekcie *Interdyscyplinarne Studia Doktoranckie „NanoBioTech”*, realizowanym wspólnie przez trzy jednostki:

- Politechnikę Poznańską,
- Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu,
- Instytut Chemii Bioorganicznej Polskiej Akademii Nauk

w ramach Umowy o dofinansowanie nr POWR.03.02.00-00-I011/16.

Projekt *Interdyscyplinarne Studia Doktoranckie „NanoBioTech”* jest współfinansowany przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój 2014 – 2020.



Część zamieszczonych w rozprawie doktorskiej czynności oraz wyników badań nad stopami Ti-Ta-Mn-Mg:

- preparatyka próbek do obrazowania mikroskopami wysokiej rozdzielczości,
- wysokorozdzielcze obrazowanie mikroskopami transmisyjnymi,
- analiza strukturalna oraz chemiczna stopów,

została zrealizowana, dzięki dofinansowaniu z unijnego programu badań i innowacji Unii Europejskiej Horizon 2020 w ramach umowy o dofinansowanie nr 823717 – ESTEEM3.

Niniejszą pracę doktorską dedykuję

Żonie i Rodzicom

Podziękowania

Na powstanie i ostateczny kształt mojej pracy doktorskiej miało wpływ wiele osób, którym chciałbym w tym miejscu podziękować.

Jako pierwszemu dziękuję mojemu promotorowi **prof. dr hab. inż. Jarosławowi Jakubowiczowi** za poświęcony czas, okazane wsparcie i wskazówki merytoryczne, które pomogły mi dokończyć pracę doktorską.

Dziękuję również promotorowi pomocniczemu **dr inż. Grzegorzowi Adamkowi** za wdrożenie mnie w obsługę sprzętu laboratoryjno-badawczego oraz pomoc przy realizacji badań.

Szczególne podziękowania kieruję do osób zaangażowanych w realizację mojego stażu naukowego w Forschungszentrum Jülich - **dr inż. Marcie Lipińskiej-Chwałek**, **mgr inż. Jagodzie Nowak-Grzebycie**, **Lidii Kibkalo**, **Marie Göcking** za zaopiekowanie się mną podczas stażu oraz za przeszkolenie w zakresie obsługi sprzętu badawczego i pomoc przy przygotowywaniu próbek.

Osobne podziękowania składam na ręce mojej żony **Justyny**, na której pomoc i wsparcie zawsze mogłem liczyć.

Słowa podziękowania należą się także moim rodzicom **Julianowi** i **Mieczysławie**, babci **Zofii** teściowej **Marii** oraz bratu **Michałowi** i jego żonie **Uli**, którzy cały czas wspierali mnie duchowo i wierzyli, że uda mi się dokończyć prace badawcze.

Ponadto dziękuję **mgr inż. Janowi Jakubowskiemu** oraz kolegom i koleżankom: **dr inż. Mateuszowi Marczewskiemu**, **dr inż. Kamilowi Kowalskiemu**, **mgr inż. Darii Piechowiak**, **dr inż. Patrycji Sochackiej**, **dr inż. Mateuszowi Sopacie** i innym, których nie wymieniłem, za prowadzone dyskusje, rozważania i analizy, które także miały swój wkład i były inspiracją w pisaniu pracy doktorskiej.

Spis treści

| | |
|---|----|
| Spis treści | 6 |
| STRESZCZENIE..... | 8 |
| ABSTRACT | 10 |
| 1. Wstęp | 12 |
| 2. Stan zagadnienia..... | 16 |
| 2.1 Tytan i jego stopy jako biomateriał | 16 |
| 2.1.1 Klasyfikacja stopów tytanu | 17 |
| 2.1.2 Wpływ dodatków stopowych i zanieczyszczeń na właściwości tytanu | 21 |
| 2.2 Technologia wytwarzania stopów litych..... | 34 |
| 2.2.1 Mechaniczna synteza | 34 |
| 2.2.2 Proces konsolidacji proszków | 37 |
| 2.2.2.1 Spiekanie swobodne | 38 |
| 2.2.2.2 Prasowanie na gorąco | 40 |
| 2.2.2.3 Spiekanie iskrowo-plazmowe | 43 |
| 2.3 Technologia wytwarzania porowatych stopów | 45 |
| 2.3.1 Metody wprowadzania porowatości do spieków | 46 |
| 2.3.2 Wpływ porowatości na właściwości..... | 48 |
| 3. Wnioski z analizy stanu zagadnienia | 52 |
| 4. Cel naukowy rozprawy | 54 |
| 5. Metodyka badawcza..... | 55 |
| 5.1 Synteza stopów tytanu | 55 |
| 5.1.1 Proces mechanicznej syntezy | 55 |
| 5.1.2 Konsolidacja proszków po procesie mechanicznej syntezy..... | 56 |
| 5.1.2.1 Prasowanie i spiekanie swobodne | 56 |
| 5.1.2.2 Prasowanie na gorąco z grzaniem indukcyjnym | 57 |
| 5.1.2.3 Spiekanie iskrowo-plazmowe | 57 |
| 5.2 Badania struktury i właściwości materiałów..... | 58 |
| 5.2.1 Rentgenowska analiza strukturalna i fazowa | 58 |
| 5.2.2 Badania mikrostruktury..... | 59 |
| 5.2.2.1 Mikroskopia optyczna..... | 59 |
| 5.2.2.2 Mikroskopia elektronowa i analiza składu chemicznego | 59 |
| 5.2.2.2.1 Skaningowa mikroskopia elektronowa | 59 |
| 5.2.2.2.2 Transmisyjna mikroskopia elektronowa | 59 |

| | | |
|------------------|--|-----|
| 5.2.3 | Metody pomiaru właściwości mechanicznych..... | 62 |
| 5.2.4 | Metoda pomiaru zwilżalności powierzchni | 62 |
| 5.2.5 | Metoda pomiaru odporności korozyjnej | 62 |
| 5.2.6 | Badania biogodności | 63 |
| 6. | Wyniki badań..... | 65 |
| 6.1 | Stopy porowate na bazie układu Ti-Ta-X; (X = Mg, Ag)..... | 65 |
| 6.1.1 | Struktura..... | 65 |
| 6.1.2 | Właściwości mechaniczne | 74 |
| 6.1.3 | Właściwości biologiczne..... | 75 |
| 6.2 | Stopy lite trójskładnikowe Ti-Ta-X; (X = Mg, Zn, Ag) | 76 |
| 6.2.1 | Struktura..... | 76 |
| 6.2.2 | Właściwości mechaniczne | 88 |
| 6.2.3 | Zwilżalność powierzchni | 92 |
| 6.2.4 | Odporność korozyjna..... | 94 |
| 6.2.5 | Właściwości biologiczne..... | 97 |
| 6.3 | Stopy lite czteroskładnikowe Ti-Ta-Mn-Mg..... | 100 |
| 6.3.1 | Struktura..... | 100 |
| 6.3.2 | Właściwości mechaniczne | 111 |
| 6.3.3 | Zwilżalność powierzchni | 114 |
| 6.3.4 | Odporność korozyjna..... | 116 |
| 7. | Podsumowanie i wnioski..... | 119 |
| LITERATURA | | 122 |

STRESZCZENIE

Cel pracy polegał na wytworzeniu stopów litych trójskładnikowych (Ti-xTa-yMg/Zn/Ag, $x = 30, 40\%$ wag.; $y = 3, 5\%$ wag.), czteroskładnikowych (Ti₂₅Ta₁₀Mn₅Mg, Ti₃₀Ta₁₀Mn₃Mg, Ti₃₀Ta₁₀Mn₅Mg) oraz pianek metalicznych na bazie układów trójskładnikowych (Ti-30Ta-xMg, $x = 30, 40, 50\%$ wag.; Ti-xTa-yAg, $x = 30, 40\%$ wag.; $y = 3, 5\%$ wag.), a następnie zbadaniu wpływu dodatków stopowych na właściwości stopów Ti. Ponadto, porównano wpływ procesów prasowania na gorąco z nagrzewaniem indukcyjnym (HFIH HP) i spiekania iskrowo-plazmowego (SPS) proszków wytworzonych metodą mechanicznej syntezy na zachowanie się stopów czteroskładnikowych. W piankach metalicznych zbadano wpływ porowatości i jej procentowego udziału na właściwości mechaniczne.

Otrzymane materiały poddano analizie: strukturalnej z zastosowaniem metod dyfraktometrii rentgenowskiej, mikrostruktury z użyciem mikroskopii optycznej oraz skaningowej i transmisyjnej elektronowej, zwilżalności powierzchni przez pomiar kątów zwilżania kropli cieczy, odporności korozyjnej w roztworze Ringer'a z pomocą potencjostatu i właściwości mechanicznych nanoindenterem. Dla stopów trójskładnikowych określono cytotoksyczność wobec osteoblastów i fibroblastów, a dla stopów z dodatkiem Ag ponadto bakteriostatyczność wobec *S. aureus*, *P. aeruginosa*, i *C. albicans*.

Dzięki zastosowaniu procesu mechanicznej syntezy uzyskano nanokrystaliczny, homogeniczny materiał z wyraźnie odznaczoną fazą Ti-β. Obecność magnezu w stopie wpływa pozytywnie na proces mechanicznej syntezy i można go wykorzystać jako usuwany porofor w stopach Ti-Ta. Występowanie porowatości na poziomie 60-76% znacząco oddziałuje na obniżenie właściwości mechanicznych ($R_m = 10 - 15$ MPa, $E < 1$ GPa). Po procesie konsolidacji proszków do litej postaci, występuje wyraźny wzrost udziału fazy Ti-β, wraz ze wzrostem ilości dodatków stopowych, przy jednoczesnym rozdrobnieniu ziaren, np. w stopach Ti₂₅Ta₁₀Mn₅Mg i Ti₃₀Ta₁₀Mn₅Mg po procesie HFIH HP wielkość ziaren wynosi 94,5 i 71,2 nm, a po SPS 117 i 99,2 nm. Moduł Young'a materiałów litych ulega zmniejszeniu przy większym udziale fazy Ti-β, np. w stopach Ti₂₅Ta₁₀Mn₅Mg i Ti₃₀Ta₁₀Mn₅Mg po procesie HFIH HP wynosi 98,1 i 118 GPa, a po SPS – 138 i 148 GPa. Przy większych stężeniach dodatków stopowych, odporność korozyjna ulega poprawie. Stopy bezporowate wykazują umiarkowanie hydrofilowe właściwości powierzchni (kąt zwilżania kropli wody od 50 do 75°).

Proliferacja komórek na powierzchni stopów trójskładnikowych była podobna lub lepsza względem czystego Ti.

Wytworzone przy wybranych parametrach stopy lite charakteryzowały się nano lub ultradrobnyim ziarnem. Wprowadzenie pewnej ilości Mg do stopów na bazie Ti-Ta może pozytywnie wpływać na przebieg szeregu procesów (uzysk materiałowy, skrócenie czasu mechanicznej syntezy, skrócenie czasu konsolidacji) a także brać udział w rafinacji stopu z tlenu. Zaobserwowano wpływ wybranej metody i skali na przebieg konsolidacji i ostateczne właściwości stopu. Lepszymi właściwościami, z drobniejszą mikrostrukturą odznaczały się stopy otrzymane po prasowaniu na gorąco (HFIH HP), w szczególności na uwagę zasługują stopy z grupy Ti-Ta-Mn-Mg, tj. Ti₂₅Ta₁₀Mn₅Mg oraz Ti₃₀Ta₁₀Mn₅Mg.

ABSTRACT

The thesis aim was to produce three- (Ti-xTa-yMg/Zn/Ag, $x = 30, 40\text{wt}\%$; $y = 3, 5\text{wt}\%$), four-components bulk alloys (Ti₂₅Ta₁₀Mn₅Mg, Ti₃₀Ta₁₀Mn₃Mg, Ti₃₀Ta₁₀Mn₅Mg) and metallic foams based on ternary systems (Ti-30Ta-xMg, $x = 30, 40, 50\text{wt}\%$; Ti-xTa-yAg, $x = 30, 40\text{wt}\%$; $y = 3, 5\text{wt}\%$), and then examine the influence of alloy additions on the properties of the Ti alloys. In addition, the impact of hot-pressing with induction heating (HFIH HP) and spark-plasma sintering (SPS) of the mechanically alloyed powders on the behaviour of four-components alloys was investigated. The effect of porosity and its percentage share on the mechanical properties of metallic foams was tested.

The obtained materials were closely inspected: structural with the use of the X-ray diffraction method, microstructure with the help of optical as well as scanning and transmission electron microscopy, surface wettability by measuring the contact angles of liquid drops, corrosion resistance in Ringer's solution with the aid of potentiostat and mechanical properties with a nanoindenter. Cytotoxicity against osteoblast and fibroblast was determined for ternary alloys and bacteriostatic against *S. aureus*, *P. aeruginosa*, and *C. albicans* for alloys with Ag as the additive.

As a result of the mechanical alloying, nanocrystalline, homogeneous materials with clearly marked Ti- β phase were achieved. The presence of magnesium in the alloy positively affects the mechanical alloying process. It also can be used as a removed space-holder for metallic foams in Ti-Ta alloys. The presence of 60-76% porosity significantly affects the reduction of mechanical properties ($R_m = 10 - 15 \text{ MPa}$, $E < 1 \text{ GPa}$). After the powders consolidation process to form of bulk alloys, there is an apparent increase in the share of the Ti- β phase, with simultaneous grain refinement, along with the rise in the concentration of the alloy additives i.e. in Ti₂₅Ta₁₀Mn₅Mg and Ti₃₀Ta₁₀Mn₅Mg after HFIH HP the grain size is 94,5 and 71,2 nm respectively, and after SPS 117 and 99,2 nm. The Young's modulus of solid materials decreases with a more significant share of the Ti- β phase, i.e. in Ti₂₅Ta₁₀Mn₅Mg and Ti₃₀Ta₁₀Mn₅Mg after HFIH HP, E is 98,1 and 118 GPa respectively, and after SPS is 138 and 148 GPa respectively. The corrosion resistance improves with a higher number of alloying additives. Non-porous alloys exhibit moderately hydrophilic surface properties (the water droplet's contact angle is between 50 and 75°). Cell proliferation on the surface of ternary alloys was similar to or better than of CP-Ti.

Solid alloys produced with chosen parameters were characterized with nano- or ultrafine grain. Introducing a certain amount of Mg to Ti-Ta-based alloys can positively affect the course of many processes (powder yield, shortening mechanical alloying process, shortening consolidation processes) and also participate in refining the alloy of oxygen. The influence of the selected method and scale on the procedure of consolidation and the final properties of the alloy was observed. Slightly better properties, with a finer microstructure, were found in the alloys obtained after the hot-pressing (HFIH HP) technique, especially Ti₂₅Ta₁₀Mn₅Mg and Ti₃₀Ta₁₀Mn₅Mg alloys, which belong to the Ti-Ta-Mn-Mg group, are most promising among investigated.

1. Wstęp

Postęp w leczeniu wielu chorób i urazów, a także poprawiające się warunki bytowe, prowadzą do wydłużenia średniej długości życia. Jak podaje Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) od 2000 do 2019 roku, statystycznie o 6,5 lat wzrosła średnia długość życia człowieka [1].

Intensywność życia wzrasta, a wraz z nią szansa na wystąpienie urazu wymagającego interwencji chirurgicznej, w obszarze układu kostnego. Odzwierciedlenie tej tezy jest widoczne chociażby w liczbie przeprowadzanych interwencji chirurgicznych w Polsce, gdzie ich ilość od 2005 roku stale wzrasta. Dla przykładu, według danych NFZ w latach 2018 i 2019, wykonano kolejno prawie 88,2 tys. oraz 94 tys. endoprotezoplastyk stawowych. W roku następnym, kiedy to ogłoszono na świecie pandemię Covid-19, liczba ta zmalała do nieco ponad 72 tys. operacji [2]. Wprowadzenie na terenie Polski stanu epidemicznego, doprowadziło do ograniczenia lub całkowitego wstrzymania przeprowadzania planowanych zabiegów chirurgicznych, co miało na celu zmniejszenie szerzenia się epidemii [2]. W roku 2021 zrealizowano prawie 87 tys. świadczeń endoprotezoplastyki stawowej. Przez zmiany wprowadzone w obostrzeniach i sytuacji epidemicznej w kraju, zwiększono zakres udzielanych świadczeń. Mimo to, nadal jest to poziom niższy niż ten, który został osiągnięty 2019 r., lecz widoczny jest wzrost względem roku ubiegłego [2].

Kiedy już dochodzi do konieczności przeprowadzenia endoprotezoplastyki stawu, należy wybrać endoprotezę wykonaną z materiałów spełniających szereg rygorystycznych wymogów. Idealnymi kandydatami, są materiały zaliczane do tzw. biomateriałów. Biomateriałem, według jednej z przyjętych definicji [3], jest materiał zaprojektowany do przyjmowania takiej formy, dzięki której może on wpływać na przebieg procedur terapeutycznych lub diagnostycznych, poprzez interakcje z żywymi układami. Innymi słowy, są to materiały które w kontakcie ze środowiskiem biologicznym wywołują jakąś pożądaną reakcję ze strony organizmu (np. aktywizację procesów naprawy lub wzrostu tkanki) albo są wobec niego obojętne (np. nie wywołują stanu zapalnego, efektu cytotoksycznego, bądź zakrzepicy).

Zanim biomateriał zostanie wprowadzony do organizmu i będzie mógł spełniać swoje zadanie, musi mu zostać nadana odpowiednia forma. Jedną z takich form jest implant. Implantem nazywamy wyrób medyczny, wykonany z co najmniej jednego biomateriału, który jest umieszczony celowo, całkowicie lub częściowo w ciele [3].

Do grupy biomateriałów przeznaczonych na implanty można zaliczyć: metale i stopy, polimery, ceramikę i kompozyty [4]. Pierwsze z nich na tle reszty wyróżniają się najkorzystniejszymi właściwościami mechanicznymi. Z tego względu są najbardziej pożądane jako materiał konstrukcyjny w wytwarzaniu implantów. W doborze biomateriałów przeznaczonych dla chirurgii kostnej, powinno się dążyć do stosowania takich, o parametrach możliwie zbliżonych do kości (głównie moduł sprężystości), z możliwie jak najmniejszą gęstością, przy zapewnieniu relatywnie wysokich właściwości wytrzymałościowych.

Przyszłym, potencjalnym biomateriałom na implanty stawiane są pewne wymagania (tab. 1.). Ich spełnienie zagwarantuje przyszłemu użytkownikowi bezpieczeństwo w przypadku dłuższego kontaktu z tkankami i płynami ustrojowymi organizmu, jak i w przypadku przeprowadzania ewentualnych badań diagnostycznych.

Początkowo jako biomateriały na implanty wykorzystywano m. in. stopy żelaza, kobaltu i niklu [4,5]. Wiodły one prym od wczesnych lat 30' ubiegłego wieku i były w głównym obiegu do 1965 roku, kiedy to po raz pierwszy wprowadzono implant wykonany z czystego tytanu w formie śruby do szczęki pacjenta [5]. Ze względu na ich pewne niekorzystne cechy dla organizmu, wśród nich wysoki moduł Younga względem kości czy obecność cytotoksycznych pierwiastków, w pewien sposób ograniczają ich zastosowanie w dłuższej perspektywie w ciele ludzkim [6,7]. Głównym ich atutem jest jednak cena, są stosunkowo tanie i nie wymagają stosowania specjalnych warunków podczas ich obróbki (np. atmosfery ochronnej).

Obecnie, coraz bardziej powszechnym jest stosowanie materiałów na bazie czystego tytanu oraz tytanu z dodatkami stopowymi. Ich wprowadzenie do stopu sprawia, że poprawiają się w szczególności parametry mechaniczne [4]. Są to materiały droższe od wymienionych wcześniej, lecz ze względu na posiadane właściwości i atuty jakie za sobą niosą, czynią je konkurencyjnymi do wcześniej wymienionych. Ich duży potencjał aplikacyjny oraz możliwości modyfikacji właściwości powodują, że są to materiały intensywnie badane i rozwijane.

Na właściwości stopów Ti można wpływać nie tylko składem chemicznym, lecz także odpowiednio dobranymi/przeprowadzonymi procesami technologicznymi, od przygotowania stopu [8] po jego konsolidację [9], aż po wszelakiego rodzaju obróbki post-procesowe np. modyfikację warstwy wierzchniej [10], czy obróbkę cieplną [11] albo plastyczną [12]. W ostatnim czasie, coraz więcej zaczyna mówić się o pozytywnym wpływie nanokrystalicznej struktury na właściwości stopów Ti [8,9,13–16]. Łącząc odpowiedni dobór pierwiastków wraz z odpowiednimi procesami przetwórczymi, można indukować dodatkowe właściwości m.in.

(antybakteryjne), poprawiać biokompatybilność (osteointegrację), a także wpływać na poprawę właściwości mechanicznych (obniżenie modułu Young'a, wzrost wytrzymałość na rozciąganie, ściskanie), czy odporności korozyjnej.

Tab. 1. Główne wymagania stawiane biomateriałom na implanty [17]

| Cecha | Opis |
|---|---|
| Biokompatybilność i niska cytotoksyczność | Nie wywołuje jakichkolwiek negatywnych reakcji ze strony organizmu (stanów zapalnych); Nie wywołuje szkodliwych lub niepożądanych efektów tkankom lub narządom (np. uwolnione jony metali wpływają na pojawienie się mutacji w komórce). |
| Cykl życia | Materiał jest odporny na długotrwałe działanie licznych, cyklicznych obciążeń. |
| Wysoki stosunek wytrzymałości do gęstości | Wykazuje wysokie właściwości mechaniczne, umożliwiające przenoszenie obciążenia przy zmniejszonej masie implantu. |
| Niskie zużycie ścierno-korozyjne | Dzięki doskonałym właściwościom trybologicznym, ograniczone jest występowanie zużycia przez tarcie i korozję, w których to materiał jest usuwany z powierzchni kontaktu. |
| Paramagnetyzm | Nie może wykazywać właściwości ferromagnetycznych, gdyż mogłoby to spowodować przemieszczenie się implantu i jego nagrzewania pod wpływem działania silnego pola magnetycznego, występującego podczas obrazowania metodą rezonansu magnetycznego. |
| Pasywacja powierzchni i odporność korozyjna | Wykazuje powstawanie na powierzchni cienkiej, nieprzepuszczalnej, warstwy ochronnej w postaci tlenków, w środowiskach korozyjnych; Odporny na działanie środowiska tkankowego i płynów ustrojowych organizmu, m. in. zachowuje stabilność wymiarową i nie uwalnia jednocześnie anionów metali lub innych produktów rozpadu do środowiska człowieka. |
| Obróbka powierzchniowa | Powierzchnia materiału musi być podatna na modyfikację, co pozwoli na otrzymanie lepszej adhezji biokompatybilnych powłok ceramicznych lub żywych tkanek. |

W nawiązaniu do powyższych założeń, w niniejszej pracy opracowano, trój- i czteroskładnikowe stopy na bazie układu Ti-Ta, otrzymane w procesie mechanicznej syntezy. Na ich podstawie wytworzono struktury porowate objętościowo oraz lite z zachowaniem nano i/lub ultradrobnej mikrostruktury przy wykorzystaniu technik spiekania nierównowagowego. Do składu bazowego Ti i Ta wprowadzono dodatkowo Mg, Zn, Ag i Mn, które miały za zadanie wpłynąć na strukturę, mikrostrukturę, a tym samym na właściwości mechaniczne, korozyjne, zwilżalnościowe i biologiczne.

2. Stan zagadnienia

2.1 Tytan i jego stopy jako biomateriał

Tytan jest dziewiątym najczęściej występującym pierwiastkiem w skorupie ziemskiej, o numerze atomowym 22 i masie atomowej 47,867. Jest pierwszym pierwiastkiem z grupy IVB (4) układu okresowego. Jego gęstość wynosi $4,54 \text{ g/cm}^3$ i mieści się pomiędzy gęstościami aluminium ($2,7 \text{ g/cm}^3$) i żelaza ($7,874 \text{ g/cm}^3$). Wykazuje dwie odmiany alotropowe: niskotemperaturową – o strukturze heksagonalnej zwartej (Ti- α) a po podgrzaniu do temperatury powyżej 883°C ulega przemianie do struktury regularnej przestrzennie centrowanej (Ti- β). Powyżej temperatury 1668°C tytan przechodzi w stan ciekły. Powierzchnia tytanu w powietrzu ulega procesowi samopasywacji, tworząc szczelną warstwę tlenku TiO_2 . Powstała warstwa ma istotny wpływ na właściwości korozyjne oraz biologiczne tytanu i jego stopów [18]. Wprowadzając odpowiednią ilość dodatków stopowych, można w tytanie indukować efekt pamięci kształtu lub efekt supersprężystości (powrót do równowagi, nie wymaga wprowadzenia energii cieplnej do układu, jak ma to miejsce w efekcie pamięci kształtu) [19,20]. Właściwości tytanu silnie zależą od rodzaju wprowadzonego pierwiastka i jego ilości. Na właściwości mechaniczne czystego tytanu szczególny wpływ wywierają niemetale tj. O, N, C, H [19,21].

Pierwsze zastosowania tytanu jako materiału na urządzenia medyczne, chirurgiczne i dentystyczne opierały się na postępach w procesach produkcji tytanu na potrzeby przemysłu lotniczego i wojskowego po II wojnie światowej. Czysty tytan i niektóre stopy o strukturze Ti-($\alpha+\beta$), zaczęto szeroko wykorzystywać w roli biomateriałów konstrukcyjnych i/lub funkcjonalnych, do zastępowania tkanek twardych, w tym całych układów stawowych. Z tego względu, że wykazują znakomite właściwości wytrzymałościowe i odporność na korozję oraz posiadają jedno z najlepszych cech biozgodności wśród stosowanych biomateriałów metalicznych, zaczynały zyskiwać na popularności, przez co zaczęto prowadzić intensywne prace nad rozwojem biomateriałów na bazie tytanu. Kolejne badania zaczęły skupiać się na wprowadzaniu do Ti bardziej szlachetnych pierwiastków stabilizujących fazę Ti- β . Zauważono, że stopy te mają jeszcze lepsze właściwości materiałowe, w tym poprawioną odporność na korozję, biokompatybilność, wytrzymałość i niższy moduł Young'a, względem dotychczas stosowanych biomateriałów na bazie Ti. Aktualnie mogą one przybierać formę pojedynczych elementów śrub albo płytek, a także protez całkowitych stawu biodrowego lub kolanowego, jak również implantów dentystycznych [5,22].

2.1.1 Klasyfikacja stopów tytanu

Powszechny podział stopów tytanu zależy głównie od wprowadzonych do stopu dodatków stopowych i zmian struktury z tego wynikających. Stopy tytanu dzielą się na stopy typu Ti- α , Ti-($\alpha+\beta$) oraz Ti- β . Ogólne podsumowanie porównawcze stopów tytanu z ich właściwościami zamieszczono w tabeli 2.

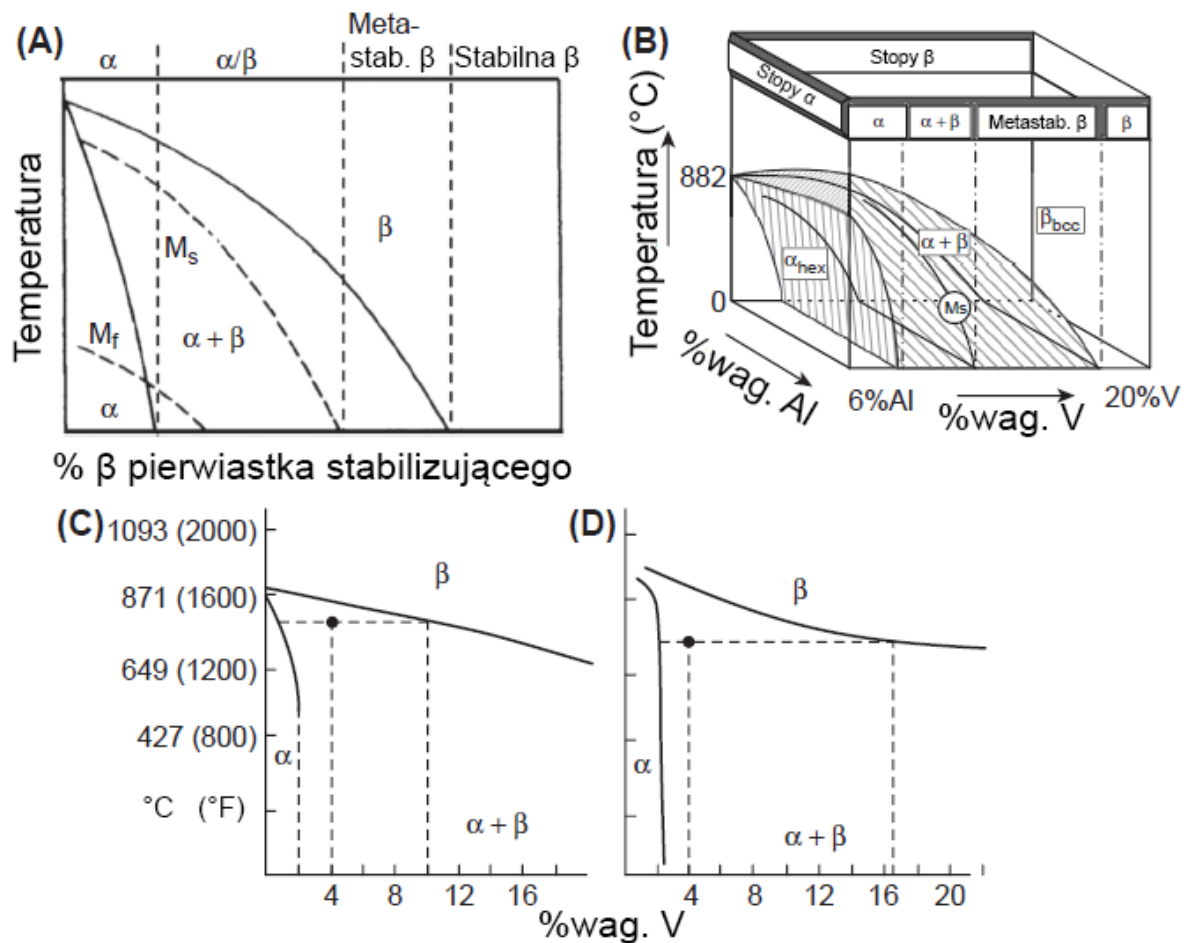
Tab. 2. Porównanie właściwości stopów Ti typu α , $\alpha+\beta$ oraz β [19,21]

| | α | $\alpha+\beta$ | β |
|-----------------------|----------|----------------|---------|
| Gęstość | + | + | - |
| Wytrzymałość | - | + | ++ |
| Ciągliwość | -/+ | + | +/- |
| Odporność na pękanie | + | -/+ | +/- |
| Odporność na pełzanie | + | +/- | - |
| Spawalność | + | +/- | - |
| Obróbka cieplna | - | + | + |
| Formowanie na zimno | -- | - | + |

++ *bardzo dobre*; + *dobre*; +/- *dobre, lecz są pewne wyjątki*; -/+ *słabe, lecz są pewne wyjątki*; - *słabe*; -- *bardzo słabe*

Rys. 1a i b przedstawiają schematyczne diagramy fazowe powszechnie stosowane do opisu indywidulanych i połączonych efektów wprowadzonych pierwiastków stopowych na stabilizację faz oraz sposób ich wykorzystania do klasyfikacji stopów Ti. Jak przedstawiono na rys. 1a, zwiększenie ilości pierwiastka stabilizującego fazę Ti- β , obniża temperaturę przemiany i rozszerza dwufazowy obszar Ti-($\alpha+\beta$). Stop Ti- α pozostaje jednofazowy w danej temperaturze do momentu osiągnięcia granicy rozpuszczalności dodatku stabilizującego fazę Ti- β w Ti- α . Dalszy wzrost stężenia doprowadza do zaniku fazy Ti- α , aż po osiągnięciu pewnego stężenia stop składa się wyłącznie z fazy Ti- β . Rysunek 1b prezentuje trójwymiarowy układ fazowy przedstawiający wpływ pojedynczych i połączonych dodatków Al i V. Dwuwymiarowe pionowe przekroje tego diagramu można wykorzystać jako diagramy pseudobinarne do zobrazowania skutków zmiany ilości stabilizatora Ti- β (lub Ti- α) dla stopu ze stałą zawartością stabilizatora Ti- α (lub Ti- β). Przykład układu binarnego (Ti-V) i pseudobinarne (Ti-6Al-xV) przedstawiono na rysunku 1c i d. Dla danej zawartości dodatku

Al, podwyższa się temperatura przemiany Ti- β , zwiększając tym samym udział objętościowy fazy Ti- α w stopie dla danej temperatury.



Rys. 1. Przykładowe wykresy fazowe stopów Ti: dla stopów dwuskładnikowych zawierających pierwiastki stabilizujące Ti- β a) [21], trójwymiarowa prezentacja układów fazowych z dodatkami stabilizującymi fazy Ti- α i Ti- β b) [23], dwuskładnikowy układ fazowy Ti-V c) [24], pseudobinary układ fazowy Ti-6Al-xV d) [24]

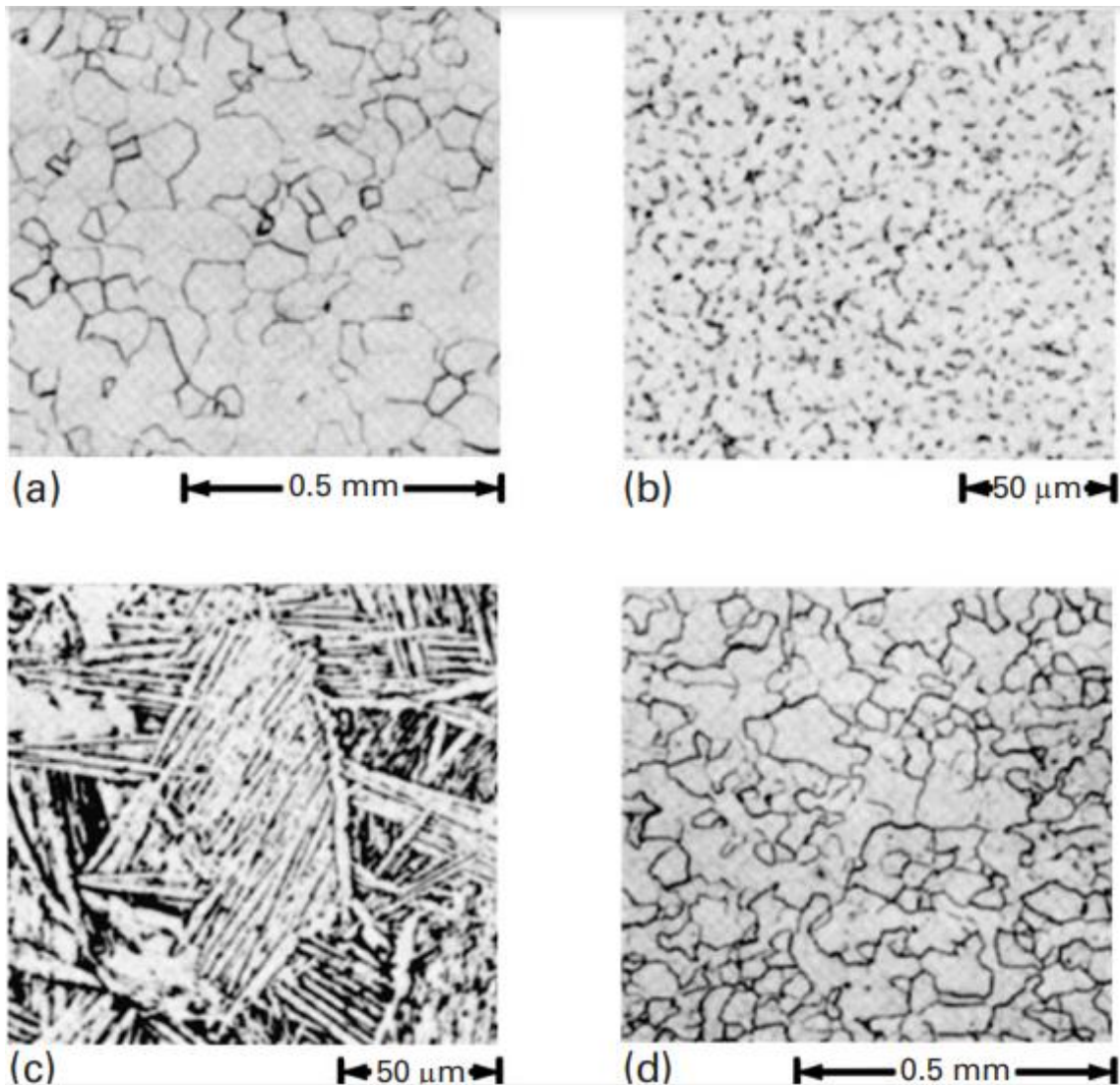
Na stabilizację fazy Ti- α , będą miały wpływ pierwiastki z grupy niemetalii, pierwiastków międzywęzłowych tj. O, C, N, B oraz pierwiastki niektórych metali, a wśród nich Al oraz Sn, Zr, Ga, Ge i niektóre pierwiastki ziem rzadkich [17–19,21,25]. Glin jest głównym dodatkiem dodawanym do stopów tytanu stabilizującym Ti- α . Jest łatwo dostępny, tani, o mniejszej gęstości niż Ti, rozpuszczalnym zarówno w Ti- α , jak i Ti- β wpływając na utwardzenie roztworowe [21]. Zwiększając udział fazy Ti- α , wzrasta temperatura przemiany do Ti- β . Poza tym, wzrasta wytrzymałość na pełzanie, wytrzymałość w wysokiej temperaturze, jak również poprawie ulega granica plastyczności i spawalność stopu Ti. Stopy typu Ti- α są

preferowane do zastosowań w wysokiej i niskiej temperaturze (kriogenicznej). Nie występuje w nich przejście ze stanu ciągliwego w kruchy, co ma miejsce w stopach typu Ti-β. Nie można im poprawić właściwości mechanicznych poprzez obróbkę cieplną, gdyż Ti-α jest fazą stabilną [19]. Przez to, że stopów Ti-α nie obrabia się cieplnie i w stopie nie pojawiają dodatkowe wydzielenia, stopy te są najbardziej odporne na pękanie, gdyż zależy ono głównie od mikrostruktury [23]. Granica plastyczności stopów z wyłączną fazą Ti-α oscyluje w przedziale 173-483 MPa [17]. W głównej mierze granica plastyczności zależy od dodatków stopowych, a nie przeprowadzonej obróbki cieplnej [17–19,21,25,26].

Wprowadzając pierwiastki, które obniżają temperaturę przemiany fazowej z Ti-α do Ti-β, określa się je mianem stabilizatorów fazy Ti-β. Do grupy pierwiastków stabilizujących fazę Ti-β, zalicza się metale z grupy przejściowej, takie jak V, Mo, Nb, Ta, Mn, Fe, Cu, Ni, Cr, ale również Si czy H [17–19,21,25,26]. Generalnie wspomniana grupa metali przejściowych, wpływa na dużą kruchość stopów Ti-β [17,19,27]. Ponadto, ich dodanie do stopu poprawia wytrzymałość mechaniczną, stabilność chemiczną, lejność i pomagają rozdrobnić ziarno. Zwiększając udział fazy Ti-β, poprawia się wytrzymałość w temperaturze pokojowej, zdolność do przeprowadzania obróbki cieplnej i formowania plastycznego na zimno. Wyłącznie niektóre stopy Ti-β oraz czysty komercyjnie Ti nadają się do formowania na zimno bez konieczności wprowadzania dodatkowych operacji cieplnych, ze względu na brak występowania efektu sprężynowania wytłoczki, po wycofaniu narzędzia formującego oraz obecnego efektu umocnienia przez zgmiot w stopach Ti-α i Ti-(α+β) [23,28]. Stopy typu Ti-β mają doskonałą zdolność do utwardzania przez zgmiot i obróbki cieplnej. Powszechnie stosowana obróbka cieplna stopów Ti-β polega na przesyceciu i starzeniu w temperaturze od 450°C do 650°C [29]. Ta grupa stopów, do której zaliczają się stopy Ti-β, metastabilne stopy Ti-β i bogate w Ti-β stopy typu Ti-(α+β), reprezentuje najwyższy zakres wytrzymałości ($R_e = 795-1380$ MPa), odporności na zmęczenie, odporności na warunki środowiskowe i najniższy moduł sprężystości (poniżej 100 GPa) spośród wszystkich rodzajów stopów na bazie Ti [17–19,21,25,26].

Pomiędzy dwoma podstawowymi stopami typu Ti-α i Ti-β, można wyróżnić stopy składające się z mieszaniny obu struktur i określa się je jako stopy typu Ti-(α+β). Mogą zawierać od 10% do 50% fazy Ti-β. Najpopularniejszym przedstawicielem tej grupy jest stop Ti6Al4V. Gdy potrzebne jest umocnienie, stopy poddaje się szybkiemu schładzaniu (tj. hartowaniu) z temperatury przemiany powyżej Ti-β. Następnie, poddaje się je starzeniu, w celu wytworzenia odpowiedniej mieszaniny Ti-α i przekształconych wydzieleni Ti-β. Granica

plastyczności R_e z tej grupy stopów oscyluje w zakresie od 862 MPa do ponad 1200 MPa. Wytrzymałość zmienia się zarówno poprzez wspomnianą obróbkę cieplną, jak i poprzez dobór dodatków stopowych. Ogólnie rzecz biorąc, stopy typu Ti-(α + β) są wykorzystywane w stanie wyżarzonym lub poddane są wyżarzaniu i starzeniu [17–19,21,25,26]. Na rysunku 2 zamieszczono przykładowe mikrostruktury, które zazwyczaj występują w stopach tytanu.



Rys. 2. Najczęściej spotykane mikrostruktury w stopach tytanu: równoosiowe ziarna fazy Ti- α (a), równoosiowe ziarna struktury Ti-(α + β) (b), struktura iglasta Ti-(α + β) (c), równoosiowe ziarna fazy Ti- β (c) [22]

Wśród innych występujących faz można wyróżnić fazy nierównowagowe, występujące na skutek oddziaływania temperaturą, np. podczas szybkiego chłodzenia lub hartowania. Wśród innych spotykanych faz w stopach Ti wyróżnia się fazy Ti- α' , Ti- α'' oraz Ti- ω .

Wymienione dwie pierwsze fazy Ti- α' (układ heksagonalny) i Ti- α'' (układ rombowy), są przesyconymi roztworami stałymi Ti powstającymi w wyniku nagłego przechłodzenia z fazy Ti- β . Wskutek szybkiego chłodzenia dochodzi do wystąpienia bezdyfuzyjnej przemiany martenzytycznej, podobnej do tej występującej w stopach żelaza. Ich pojawienie się zależy głównie od składu chemicznego stopu tytanu oraz szybkości chłodzenia. Przy małej ilości dodatków stopowych może pojawić się struktura Ti- α' . Wraz ze wzrostem ilości dodatków, zaczyna dominować struktura Ti- α'' . Temperatura początku (M_s) oraz końca (M_f) przemiany martenzytycznej, jest zależna od składu chemicznego. Po przekroczeniu pewnej zawartości dodatków stopowych, temperatura M_s przemiany obniży się na tyle, że w stopie nawet po szybkim przechłodzeniu będzie występować wyłącznie faza Ti- β [30].

Faza Ti- ω (układ heksagonalny) jest powiązana z występowaniem fazy Ti- β . Pojawia się na skutek przechłodzenia lub procesów starzenia z obszaru występowania fazy Ti- β . W zależności od zastosowanej operacji, przy zahartowaniu pojawia się atermalna faza Ti- ω_{ath} , albo w czasie starzenia faza Ti- ω_{iso} [30]. Podobnie jak w przypadku faz martenzytycznych, przy większych stężeniach dodatków stopowych tłumione jest jej występowanie [30,31]. Spośród wymienionych faz, Ti- ω charakteryzuje się najwyższymi wartościami modułu Young'a. Wykazano to w wielu badaniach i tak zauważono zależność, że wartość modułu sprężystości jest następująca: Ti- ω > Ti- α' > Ti- α'' > Ti- β [32].

2.1.2 Wpływ dodatków stopowych i zanieczyszczeń na właściwości tytanu

Niewielkie zmiany w składzie chemicznym czystego Ti, a przede wszystkim zawartość pierwiastków międzywęzłowych, ma znaczący wpływ na właściwości mechaniczne. Stąd wprowadzono klasyfikację ASTM czystego tytanu (CP-Ti, z ang. Commercially Pure Titanium) i tak w zależności od jego czystości, podzielono go na klasę Grade 1, Grade 2, Grade 3 oraz Grade 4 (tab. 3). Im niższy numer tym wyższa czystość tytanu. Chociaż każdy materiał zawiera różne ilości N, Fe i O, to określono stałą zawartość C na poziomie 0,08% wag., a także H na poziomie 0,015% wag. (tj. 15 ppm), zgodnie z obowiązującą normą ASTM-B0265-20A [17–19,21]. Stwierdzono, że jeśli CP-Ti będzie zawierał więcej niż 250 ppm wodoru, materiał zaczyna być bardziej podatny na korozję naprężeniową i kruchość wodorową [33]. Grade 1 to tytan niestopowy o najniższej wytrzymałości. Obecność pozostałości tlenu, jak i żelaza wpływa na poprawę udarności. Tlen umacnia międzywęzłowo, stabilizując fazę Ti- α , ale również

wpływa na parametry sieci. Wraz ze wzrostem jego zawartości dochodzi do zwiększenia się objętości komórki elementarnej, wpływając na wzrost wartości parametru c/a komórki elementarnej Ti- α [34]. Żelazo działa na stabilizację Ti- β , rozdrabniając przy tym ziarno, poprawiając tym samym właściwości wytrzymałościowe. Niższa zawartość zanieczyszczeń sprawia, że grade 1 jest gatunkiem o najniższej wytrzymałości, ale ma najwyższą plastyczność na zimno. Grade 2 jest najczęściej wykorzystywanym gatunkiem tytanu w zastosowaniach przemysłowych, posiadającym wyważone właściwości zarówno pod względem wytrzymałości, jak i plastyczności, a to przekłada się na dobrą formowalność na zimno. Grade 3 ma nieco wyższą wytrzymałość ze względu na nieco wyższą zawartość głównie tlenu i azotu, przy nieco mniejszej plastyczności. Grade 4 to najwyższa klasa wytrzymałości, wśród CP-Ti. Ma zastosowanie w przemyśle kosmicznym i lotniczym. Dla omówionych gatunków Ti od 1 do 4 zauważono ścisłą zależność pomiędzy zawartością tlenu, a wpływem na granicę plastyczności i wytrzymałość na rozciąganie [17,19,23]. W tabeli 4 umieszczono niektóre właściwości mechaniczne CP-Ti.

Tab. 3. Podział niestopowanego, czystego Ti [17,35]

| Materiał | N % wag. | C % wag. | H % wag. | Fe % wag. | O % wag. |
|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|
| Grade 1 | 0,03 | 0,08 | 0,015 | 0,20 | 0,18 |
| Grade 2 | 0,03 | 0,08 | 0,015 | 0,30 | 0,25 |
| Grade 3 | 0,05 | 0,08 | 0,015 | 0,30 | 0,35 |
| Grade 4 | 0,05 | 0,08 | 0,015 | 0,50 | 0,40 |

Tab. 4. Właściwości mechaniczne czystego komercyjnie tytanu. [17]

| Materiał | Gęstość [g/cm ³] | E [GPa] | R _e [MPa] | R _m [MPa] | A [%] | Twardość [HB] | $\alpha \rightarrow \beta$ [°C] |
|----------|---------------------------------|------------|-------------------------|-------------------------|----------|------------------|------------------------------------|
| Grade 1 | 4,512 | 103 | 172-310 | 241 | 25-37 | 120 | 888 |
| Grade 2 | 4,512 | 102 | 275-450 | 345-483 | 20-28 | 160 | 913 |
| Grade 3 | 4,512 | 103 | 379-550 | 448-593 | 18-25 | 200 | 921 |
| Grade 4 | 4,512 | 104 | 483-655 | 550-640 | 16-25 | 265 | 950 |

E – moduł Young'a, *R_e* – granica plastyczności, *R_m* – wytrzymałość na rozciąganie, *A* – wydłużenie po zerwaniu, $\alpha \rightarrow \beta$ - temperatura przejścia fazowego

Lefebvre i in. [36] sprawdzili wpływ tlenu, azotu i węgla na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne pianek tytanowych. Za źródło tlenu posłużył tlenek tytanu (TiO₂)

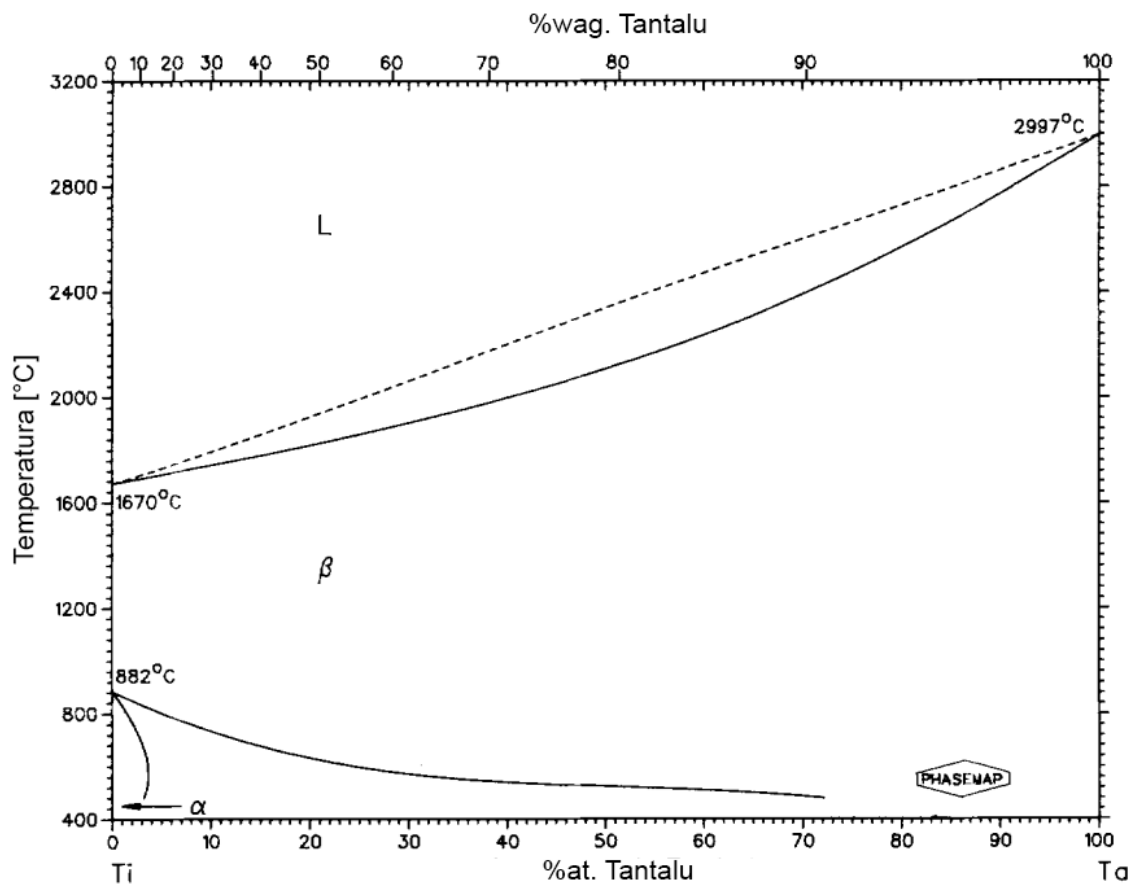
do 0,625% wag., azotu - azotek tytanu (TiN) do 1,14%wag., a węgla - grafit do 0,5% wag. Wzbogacone o dany składnik proszki CP-Ti (Grade 1) wraz ze środkiem wiążącym (wosk polietylenowy) i spieniającym (p,p'-oksybis(hydrazyd benzenosulfonylu)) umieszczono w matrycy. Następnie poddano materiał spienianiu w 210°C w powietrzu, podczas którego środek wiążący ulegał stopieniu i tworzył zawieszinę z cząstkami tytanu i dodatkami. W kolejnym kroku, pozbyto się spoiwa i resztek środka spieniającego wygrzewając w temperaturze 450°C w atmosferze argonu. Na koniec spiekano przez 1 h w 1300°C w próżni, aby zostawić szkielet tytanowy i zapewnić wytrzymałość mechaniczną otrzymanym materiałom. Podczas spiekania doszło do całkowitego rozpuszczenia się dodatkowych składników i nie zauważono ich w mikrostrukturze po spiekaniu. Ze względu na większą rozpuszczalność azotu i tlenu w Ti- α , pozostawały one w roztworze, zaś ograniczona rozpuszczalność węgla w temperaturze pokojowej spowodowała jego wydzielenie w formie węglika tytanu (TiC) w osnowie Ti- α . Ostatecznie stwierdzono, że stężenie tlenu i azotu ma istotny wpływ na właściwości mechaniczne pianek, tj. granicę plastyczności i zwartość pianek podczas ściskania (rozpadały się), zaś wpływ wprowadzonego węgla do tytanu na zachowanie się pianek i właściwości mechaniczne był niewielki.

W pracy [37] autorzy przebadali wpływ dodatku 0,2%wag. C oraz 0,5% wag. C na właściwości mechaniczne litego stopu tytanu Ti6Al4V. Stopy obrobiono cieplnie podobnie jak stop referencyjny bez dodatku węgla, czyli wyżarzono (750°C / 2 h / powietrze), przesycono (925°C / 1 h / woda) i starzono (540°C / 2 h / powietrze). W stopach zawierających dodatek węgla zauważono znaczny wzrost wytrzymałości na rozciąganie i granicy plastyczności, czego nie zaobserwowano dla stopów ściskanych. Efekt umocnienia jest większy, jeżeli węgiel występuje w roztworze stałym tytanu, zaś mniejszy gdy występuje w postaci węglików tytanu (TiC). Dlatego dodatek 0,5% wag. C spowodował nieproporcjonalnie mniejszy przyrost wytrzymałości, niż stop z dodatkiem 0,2% wag. C. Ponadto, utwardzony stop Ti6Al4V0,5C miał gorsze właściwości wytrzymałościowe niż stop Ti6Al4V0,2C. Wskazuje to na konieczność ograniczenia zawartości węgla w stopach wieloskładnikowych lub przy zwiększonej zawartości węgla, konieczność ograniczenia ilości pozostałych pierwiastków międzywęzłowych. Wraz ze wzrostem ilości węgla, oprócz poprawy wytrzymałości stopów, dochodzi do wzrostu twardości zarówno po wyżarzaniu, jak i po przesycaaniu i starzeniu.

Hernandez [38] przebadał wszystkie 4 gatunki CP-Ti pod kątem odporności korozyjnej. Analizy dokonano z wykorzystaniem roztworu Ringera o temperaturze 37°C jako elektrolitu.

Stwierdzono, że Grade 3 wykazywał najmniejszą odporność korozyjną, względem pozostałych gatunków CP-Ti.

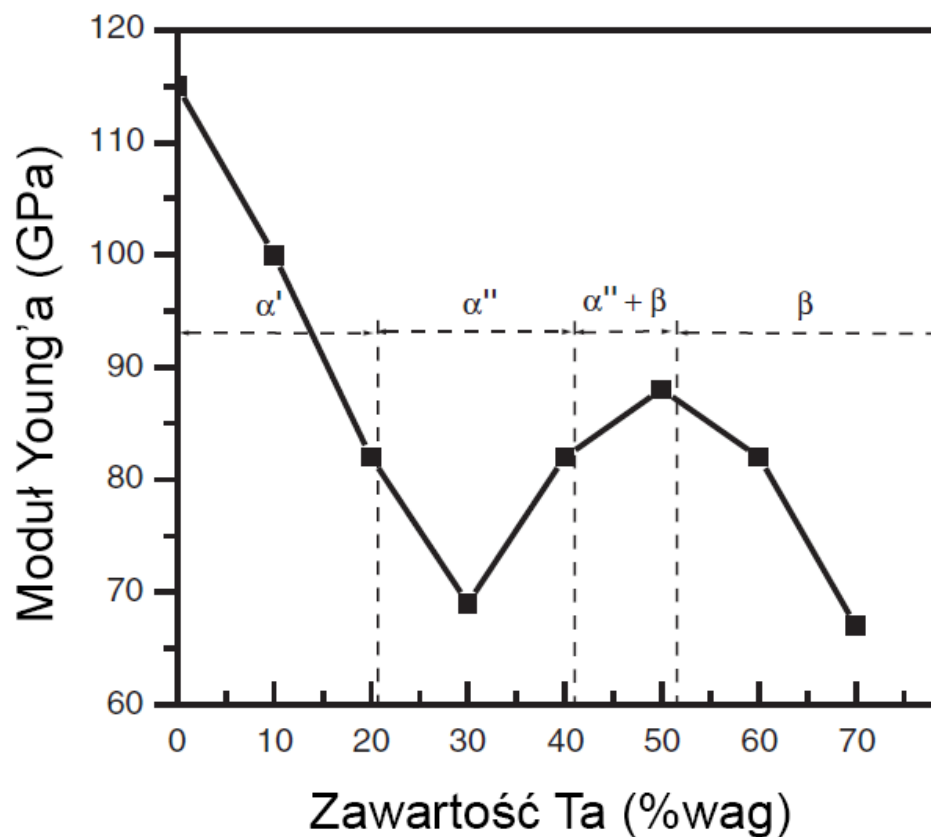
Oprócz wspomnianych czterech gatunków niestopowych. Warto wspomnieć, że do grona tytanu niestopowego zalicza się jeszcze gatunki Grade 7, 11, 16, 17, zawierające 0,04-0,25% wag. Pd, czy 26, 27 z niewielką ilością 0,08-0,14% wag. Ru. Pallad ma na celu poprawę właściwości korozyjnych, zaś ruten pojawił się nieco później w Ti, jako tańszy zamiennik dla Pd [17].



Rys. 3. Układ równowagi fazowej Ti-Ta [40]

Tantal jest obojętnym, samopasywującym i odpornym chemicznie pierwiastkiem, który może być wykorzystany jako dodatek do stabilizacji struktury Ti-β w stopach tytanu [39,40]. Ta rozpuszcza się do 12,4% wag. w Ti-α (rys. 3). W podwyższonej temperaturze, w warunkach równowagi układ Ti-Ta cechuje się nieograniczoną rozpuszczalnością w strukturze regularnej przestrzennie centrowanej. W porównaniu z tantalem, tytan ma znacznie mniejszą gęstość (Ti: 4,51 g/cm³, Ta: 16,69 g/cm³) [17,41], moduł Younga (Ti: 103 GPa [17,41], Ta: 200 GPa [17,42]), ale wyższą temperaturę topnienia (Ti: 1668°C, Ta: 3017°C) [17,41]. Wszystkie te czynniki powodują problemy w otrzymywaniu jednorodnych stopów na bazie układu Ti-Ta

z wykorzystaniem konwencjonalnych metod wytwarzania. Prowadzi to bowiem do segregacji i pojawieniem się obszarów na przemian bogatych w Ti albo Ta [42]. Dlatego do uzyskania lepszej jednorodności materiału, sugeruje się stosowanie metalurgii proszków do otrzymywania homogenicznych materiałów wyjściowych. Szereg publikacji potwierdza wpływ Ta na obniżenie modułu Younga (rys. 4), wraz ze wzrostem jego stężenia [30,41–48], wzrost wytrzymałości [30,41–46,48] oraz poprawę odporności na korozję w porównaniu do czystego tytanu (rys. 5). Ma to związek z wyższą stabilnością tlenku tantalum (Ta₂O₅) nad tlenkiem tytanu (TiO₂) [42–44,47,49–53]. Ponadto, tlenek tantalum wykazuje właściwości antybakteryjne, zmniejszając tym samym ryzyko infekcji w miejscach okołowszczepowych [54,55]. Bahador i jego grupa [45], osiągnęła najniższy moduł sprężystości (61 GPa) dla stopu Ti₃₅Ta (%at.)

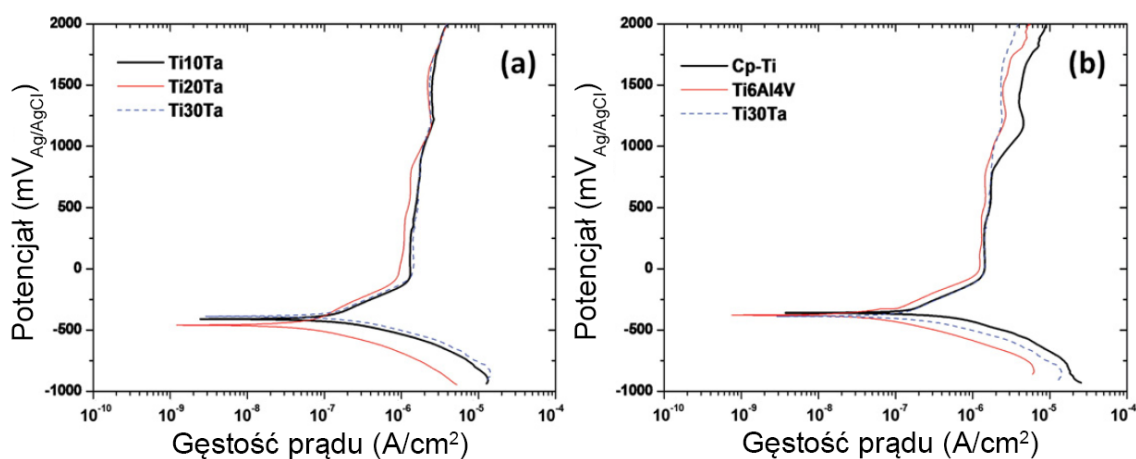


Rys. 4. Wpływ zawartości Ta na strukturę i moduł sprężystości stopów Ti-Ta. Stopy otrzymano w piecu łukowym, następnie wyżarzono powyżej temperatury przemiany i zahartowano w wodzie [44]

wykorzystując metalurgię proszków, spiekanie iskrowo-plazmowe i kucie na gorąco. Zhou i współpracownicy [30] otrzymał najniższy moduł Younga dla stopów Ti₃₀Ta (69 GPa) oraz Ti₄₀Ta (81 GPa), stosując piec trójłukowy i topiąc każdy stop ponad dziesięciokrotnie w celu uzyskania chemicznej homogenizacji. Liu wraz ze swoim zespołem [42], skupili się na

metalurgii proszków. Dla stopu Ti30Ta udało się uzyskać znacznie większą wytrzymałość na rozciąganie (1056 MPa) w porównaniu do tego samego stopu otrzymanego w konwencjonalny sposób tj. stopienia i wymieszania składników w fazie ciekłej (587 MPa) [30].

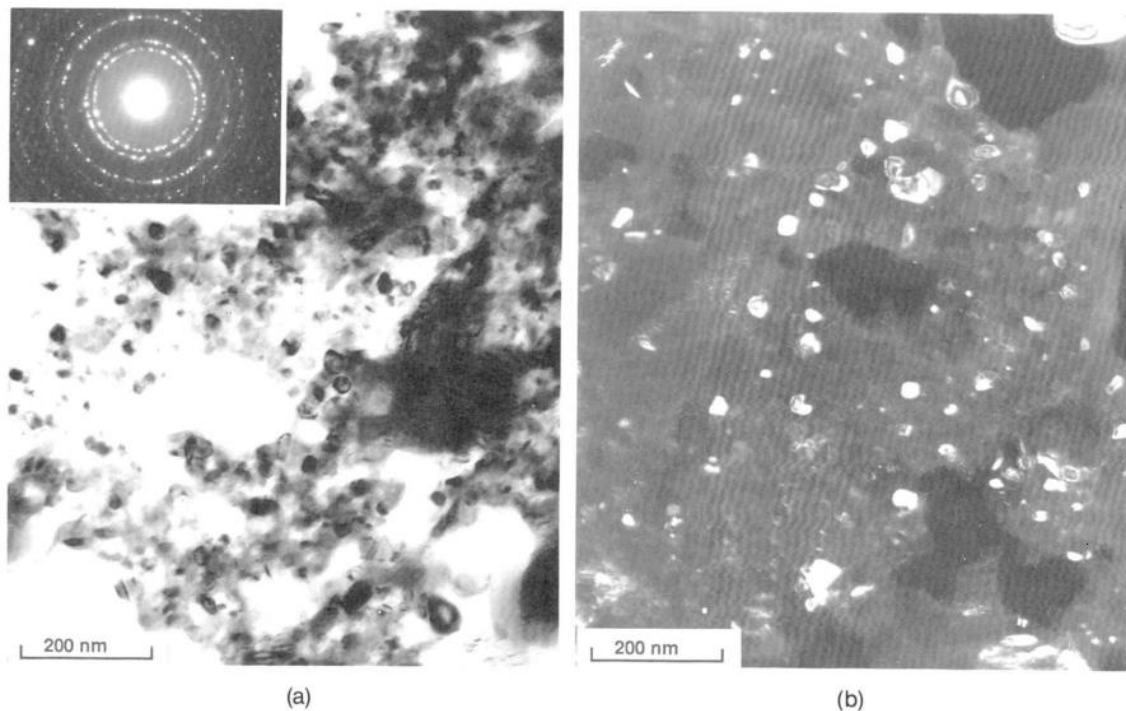
W celu dalszego zmniejszenia modułu sprężystości (E), sugeruje się wytwarzanie struktur porowatych. Pozwala to na osiągnięcie wartości modułu Young'a bliskiej wartości kości. Soro z innymi [56], wykorzystał mechaniczną syntezę do otrzymania jednorodnego stopu Ti25Ta, który następnie poddano działaniu wiązki lasera w technice SLM (Selektywne Topienie Laserem), w celu uzyskania porowatości. Dzięki zastosowanej metodzie SLM, możliwe było uzyskanie materiału o porowatości 42% i module sprężystości 23 GPa. Wraz z wprowadzeniem porowatości do materiału, możliwa jest poprawa procesów osteointegracji poprzez tworzenie i wzrost nowej tkanki kostnej w pory oraz promowanie procesów unaczynienia [49,57]. Efekt może zostać dodatkowo wzmocniony przez połączenie procesów porowania z utlenianiem powierzchni i pojawieniem się tlenków Ti oraz Ta [42]. Wprowadzając odpowiednią ilość Ta do Ti oraz przeprowadzając odpowiednią obróbkę cieplną i plastyczną, można osiągnąć w materiale efekt supersprężystości [45] albo efekt pamięci kształtu [58].



Rys. 5. Badanie odporności korozyjnej stopów w środowisku symulującym ciało człowieka: Wpływ zawartości Ta (%wag.) na odporność korozyjną (a), porównanie krzywych polaryzacji Ti30Ta, CP-Ti i Ti6Al4V (b). Stopy Ti-Ta otrzymano w piecu łukowym, a następnie wyżarzono powyżej temperatury przemiany i zahartowano w wodzie [47]

Magnez naturalnie występuje w organizmie człowieka jako biopierwiastek i bierze czynny udział w procesach biologicznych. Stopy Mg znalazły zastosowanie w grupie

materiałów biomedycznych ze względu na mały moduł Young'a (43 GPa), małą gęstość ($1,74 \text{ g/cm}^3$), doskonałą biokompatybilność i niski koszt wytwarzania [59,60]. Ponadto Mg łatwo ulega biodegradacji w płynach ustrojowych człowieka, ze względu na obecność jonów chlorkowych [60]. Dzięki temu, można z niego wytwarzać tymczasowe implanty i elementy jak śruby, wkręty czy stenty, które przez pewien okres będą spełniać swoją rolę [59,61]. Istnieje jednak szereg ograniczeń związanych z możliwym wykorzystaniem Mg razem z Ti czy Ta. Przede wszystkim, skrajnie różne właściwości fizyczne Mg, Ti i Ta ograniczają możliwość



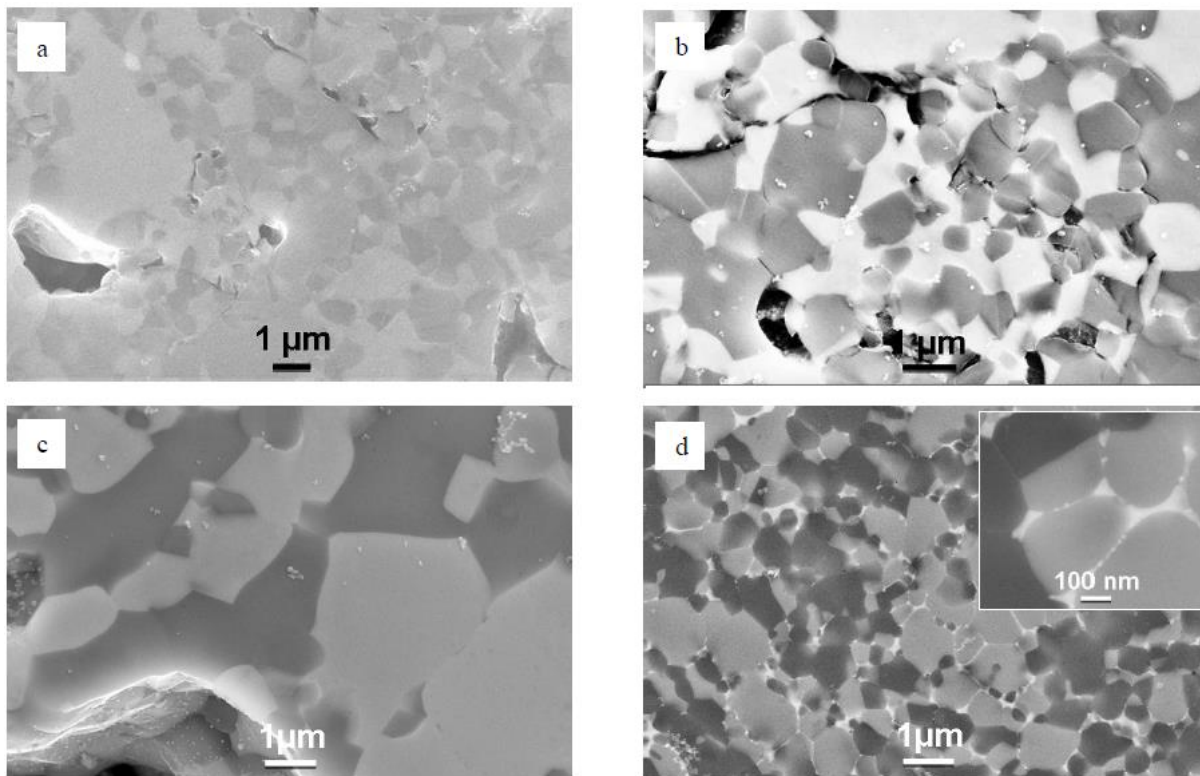
Rys. 6. Mikrostruktura stopu Ti9Mg (%wag.) po 16 h mechanicznej syntezy obfituje w nanokrystality. W lewym górnym rogu pierścieniowy wzór dyfrakcyjny, wskazujący na obecność metastabilnej regularnie ściennie centrowanej fazy Ti-Mg (a), Obraz TEM ciemnego pola z obszaru pierścienia (111) (b) [66]

konwencjonalnego połączenie ze sobą. Dla przykładu, temperatura topnienia Mg wynosi 650°C , jest to o ponad 1000°C mniej niż temperatura topnienia Ti. Warto nadmienić, że temperatura wrzenia Mg wynosi zaledwie 1090°C . To powoduje, że wszelkie procesy powyżej tej temperatury prowadzą do intensywnego odparowywania Mg, w temperaturze przetwórstwa tytanu. Po drugie, rozpuszczalność Mg w fazie Ti- α jest bardzo niska, nieco lepsza w fazie Ti- β , ale dopiero wykorzystanie procesów nierównowagowych, jakim jest mechaniczna synteza (rys. 6), umożliwiła rozszerzenie granicy rozpuszczalności Mg [62–66]. Grupa Ward-Close'a w pracy [63], zdołała osiągnąć rozpuszczalność Mg w Ti na poziomie 28%

stosując jedną z technik odparowania metali tzw. „vapour quenching”. Magnez nie tworzy żadnego trwałego związku z Ti, ani z Ta [67]. Tym samym, możliwe jest przeprowadzenie procesu spiekania z występującą w trakcie grzania fazą ciekłą, umożliwiającą szybkie zagęszczenie spiekane materiału [68]. Po trzecie, mimo że stopy Mg charakteryzują się dużą biogodnością, trudno jest kontrolować tempo ich degradacji w środowisku człowieka. Co może spowodować nieoczekiwane obłuzowanie się wszczepionego elementu. Niemniej, znalazł zastosowanie jako środek porujący (tzw. wypełniacz przestrzeni), w procesie wytwarzania pianek lub struktur porowatych, który na pewnym etapie jest odparowywany [69]. Po czwarte, wprowadzenie do syntezowanego mechanicznie stopu pewnej ilości Mg, ogranicza występowanie zjawiska tzw. cold-welding’u, czyli przylegania materiału do ścianek reaktora i mielników [70]. Wówczas, poprawie ulega m. in. uzysk materiałowy, ale także usprawniony jest sam przebieg procesu mechanicznej syntezy. Tego typu zachowanie wykazują środki wspomagające proces (PCA – Process Control Agents). Są to zazwyczaj środki organiczne, przez co w trakcie mechanicznej syntezy i rozkładu termicznego pod wpływem zderzeń, mogą one negatywnie wpływać na skład chemiczny stopu, zanieczyszczając go [71].

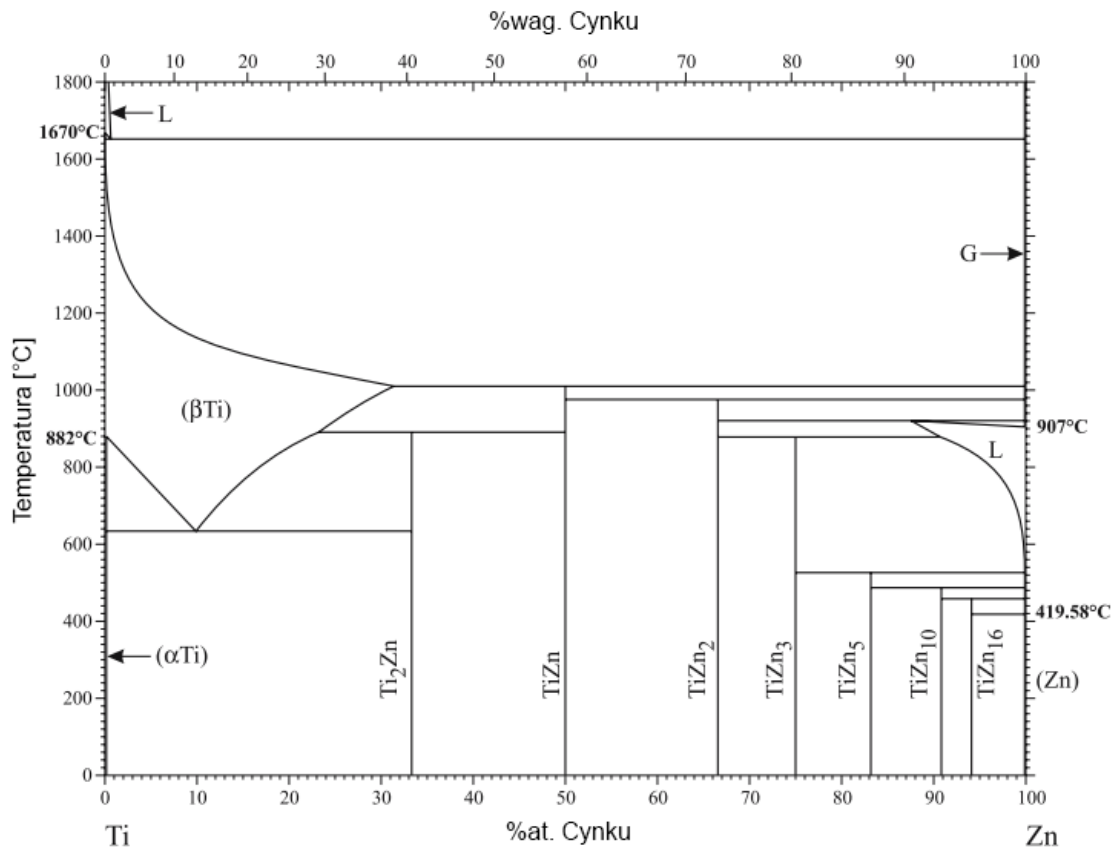
Srebro jest dobrze znanym pierwiastkiem, ze względu na posiadane właściwości antybakteryjne. Gęstość srebra jest większa niż gęstość tytanu ($10,5 \text{ g/cm}^3$), natomiast temperatura topnienia (961°C) i moduł Younga ($82,7 \text{ GPa}$) są niższe [17]. Dodatek kilku % wag. Ag do stopu pomaga w utrzymaniu miejsca implantacji wolnego od bakterii i tym samym zapobiega tworzeniu się biofilmu [72–75]. Pozwala to obniżyć całkowity koszt leczenia, śmiertelność spowodowaną infekcją, a w konsekwencji poprawić komfort pacjenta przez zmniejszoną konieczność ponownych rewizyt szpitalnych. Wen i jego grupa [73] zastosowali Ag w różnych stężeniach ($x = 1, 3, 6\%$ wag.), jako dodatek do stopu $\text{Ti}_{15}\text{Ta}_x\text{Ag}$. Proszki metali poddano syntezie z wykorzystaniem młynka planetarnego. Materiały przygotowano dwoma technikami: dwuetapowym polegającym na przygotowaniu wypraski i spiekaniu swobodnym w próżni oraz spiekaniu proszku w matrycy metodą iskrowo–plazmową (SPS). Wzrost zawartości srebra, powodował wzrost mikrotwardości. Poza tym, spiekanie metodą SPS pozwoliło na uzyskanie materiałów o większej gęstości, twardości i module sprężystości niż w przypadku stopów otrzymanych poprzez spiekanie swobodne. Stopy po SPS charakteryzowały się obecnością nano-Ag na granicach ziaren (rys. 7), co dodatkowo promowało właściwości antybakteryjne. Wydzielenia srebra wzdłuż granic faz $\text{Ti-}\beta$, ograniczają także rozrost ziaren fazy $\text{Ti-}\beta$. Do podobnych wniosków doszła grupa Zhang’a [76]. Zbadano stopy $\text{Ti}_{25}\text{Ta}_x\text{Ag}$ ($x = 1,5; 3; 4,5\%$ wag.) przygotowane techniką

iskrowo-plazmowego spiekania. Mikrostrukturę tworzyły fazy Ti- α , Ti- α' , Ti- β oraz Ag. Stwierdzono, że Ag może znacznie poprawić właściwości mechaniczne. Maharubin i jego grupa [75] otrzymała metalurgią proszków stopy Ti_xAg o różnej zawartości srebra ($x = 0; 0,5; 1; 1,5; 2\%$ wag.), które potem spiekano przy pomocy lasera. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości Ag nasilał się efekt bakteriobójczy. Przy okazji będąc obojętnym dla komórek kostniakomięsaka. Srebro znalazło również zastosowanie jako dodatek w hydroksyapatycie (HA) [72,74]. Obecność Ag w HA nie wpływała negatywnie na adhezję i rozprzestrzenianie się osteoblastów, ale dodatkowo potęgowała właściwości bakteriobójcze [72]. Niemniej, zarówno mikro- jak i nano-Ag mogą wykazywać działanie cytotoksyczne [74,77,78]. Zależy ono od zawartości Ag, a efekt jest silniejszy w przypadku nano srebra, ze względu na niewielki rozmiar i stosunek pola powierzchni do wielkości cząstek [74,78]. Kluczowy jest również kształt cząstek. Srebro w postaci włókien wpływa toksycznie na komórki organizmu, podczas gdy sferyczne nanocząstki srebra nie wykazują takiej cytotoksyczności [78,79].



Rys. 7. Obrazy spieków Ti-Ta-Ag po spiekaniu swobodnym (VS) oraz spiekaniu iskrowo-plazmowym (SPS) z elektronowego mikroskopu skaningowego: Ti₁₅Ta₁Ag-VS (a), Ti₁₅Ta₃Ag-VS (b), Ti₁₅Ta₆Ag-VS (c), Ti₁₅Ta₆Ag-SPS (d) [73]

Cynk nie jest powszechnie stosowanym dodatkiem w stopach na bazie tytanu. Czysty cynk ma większą gęstość niż tytan ($7,13 \text{ g/cm}^3$), jego temperatura topnienia (420°C), jest niższa niż magnezu, a jego moduł sprężystości jest zbliżony do czystego tytanu ($104,5 \text{ GPa}$) [17]. Temperatura wrzenia (906°C) jest nawet niższa niż w przypadku magnezu, co powoduje że

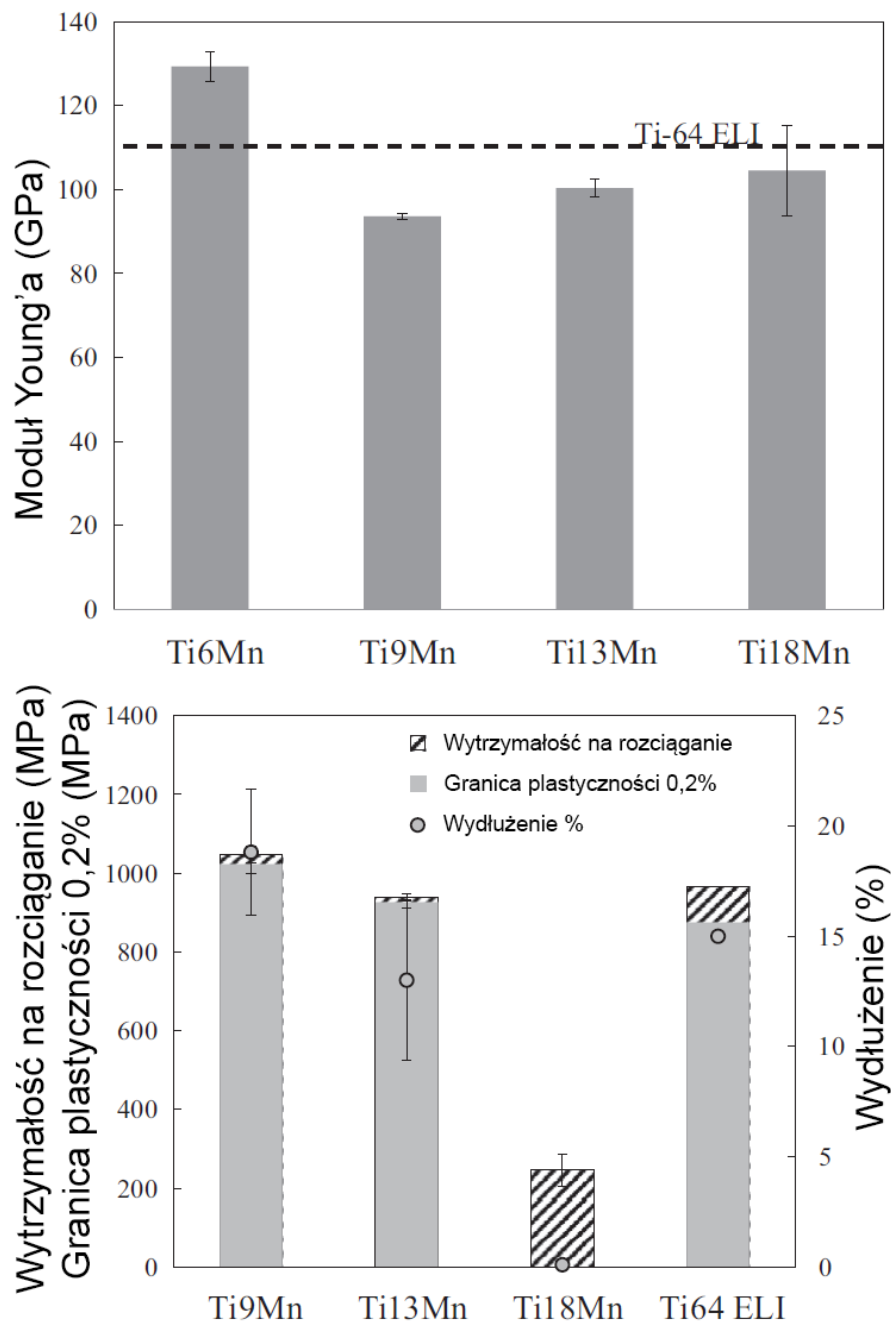


Rys. 8. Układ równowagi fazowej Ti-Zn [80]

wstępują te same ograniczenia przy wytwarzaniu stopów z tytanem, co w przypadku magnezu. Cynk nie rozpuszcza się w fazie Ti- α , ale rozpuszcza się do 31%wag. w fazie Ti- β (rys. 8) [80]. Tworzy z tytanem różnego rodzaju fazy międzymetaliczne, lecz ze względu na niską temperaturę topnienia należy spodziewać się, że podobnie jak w przypadku magnezu, podczas spiekania mieszaniny Ti i Zn wystąpi faza ciekła [68]. Cynk i jego stopy znalazły zastosowanie w implantologii tymczasowej, jako stenty lub narzędzia do mocowania kości [81–86]. Tak samo jak wyroby z Mg i jego stopów, tak i elementy na bazie Zn ulegają bioresorpcji, ale w wolniejszym tempie. Trwałość elementów resorbowalnych z Zn jest dużo większa. Biodegradacja stentu magnezowego trwa trzy miesiące [87], podczas gdy stent cynkowy ulega częściowej degradacji po 20 miesiącach [81]. Literatura podaje, że implanty na bazie Zn są dobrze tolerowane przez ludzki organizm [81,82]. Powstająca na powierzchni wszczepu gruba warstwa korozyjnego tlenku, po dłuższej ekspozycji w środowisku człowieka, tłumi stany

zapalne przyczyniając się do biointegracji, aczkolwiek nie zapobiega to postępującej korozji [81]. Cynk jako metal śladowy w ciele człowieka, pełni również wiele funkcji biologicznych, od katalizy enzymatycznej po odgrywanie zasadniczej roli w komórkach nerwowych [88]. Cynk może poprawiać funkcjonowanie układu krążenia [89] i odgrywa również ważną rolę w funkcjach odpornościowych [90].

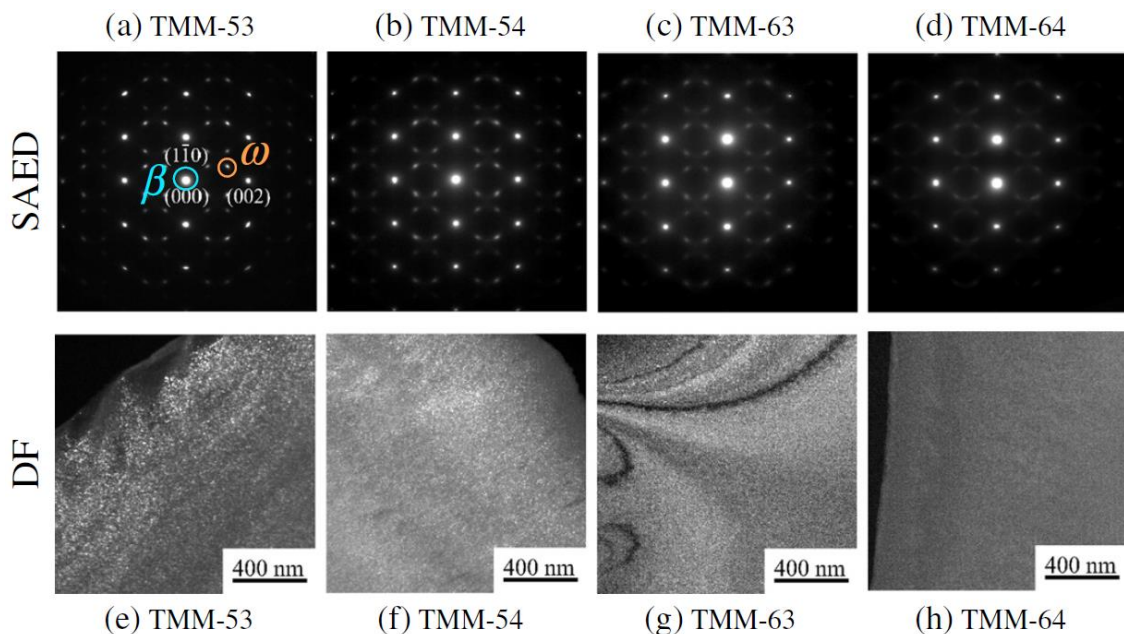
Mangan jest jednym z dodatków silnie stabilizujących fazę Ti-β [25]. Jednocześnie jest tanim pierwiastkiem w odróżnieniu od Ta, a w czystej postaci jego gęstość wynosi 7,44 g/cm³ [17]. Wartość modułu sprężystości Mn (159 GPa) [91] mieści się pomiędzy Ti a Ta. Przechodzi do stanu ciekłego powyżej 1246°C, w międzyczasie ulegając trzem przemianom alotropowym. W warunkach pokojowych do 700°C stabilną strukturą jest Mn-α (złożona regularna), zaś powyżej przemienia się do innej struktury złożonej regularnej Mn-β. Po przekroczeniu 1088°C pojawia się faza Mn-γ (regularna ściennie centrowana), a w ponad 1139°C obecna jest faza Mn-δ (regularna przestrzennie centrowana). Mangan zaczyna silnie parować w temperaturze 2061°C [17]. Przez to, że jest silnym stabilizatorem, już niewielka ilość (8%wag. Mn) wraz z odpowiednią obróbką cieplną pozwala na uzyskanie wyłącznie struktury Ti-β, bez obecności faz Ti-α, Ti-α' czy Ti-ω [92]. Poza stabilizacją fazy Ti-β, wzrost zawartości Mn w Ti działa umacniająco na stop, co można zauważyć poprzez wzrost granicy plastyczności oraz wytrzymałości na rozciąganie. Ponieważ dochodzi do umocnienia stopu, Mn działa także na zmniejszenie plastyczności stopu [11,12,31,93–104]. Wprowadzenie Mn do Ti przyczynia się do obniżenia modułu sprężystości [94,97,100–104]. Można spotkać stopy Ti-Mn, których moduł Young'a wynosi poniżej 90 GPa [94,104]. W pracy [31], przygotowano cztery składy Ti-Mn o zawartości 6, 9, 13 i 18%wag. Mn stosując metodę topienia lewitacyjnego w zimnym tyglu (CCLM). W końcowym etapie przygotowania wyżarzono stopy w 900°C/1 h. Najlepsze parametry mechaniczne uzyskano dla stopu Ti9Mn, który cechował się największą granicą plastyczności (1023 MPa), wydłużeniem przy zerwaniu (19%) i najniższym modułem Young'a (94 GPa), spośród badanych stopów (rys. 9). Przeprowadzając obróbkę plastyczną na zimno na stopach Ti-Mn, możliwe jest uzyskanie bardzo wysokich parametrów wytrzymałościowych. Gouda wraz z innymi [99], wytworzyli sześć stopów Ti o zawartości 8, 10, 12, 14, 16 i 18% wag. Mn. Po przetopieniu składników, każdy stop został poddany wyżarzaniu homogenizującemu w 900°C/30min i zahartowany w wodzie. Stopy odkształcono plastycznie na zimno, ze zgniotem 90%. Dzięki tej operacji uzyskano wysokie umocnienie stopu i tak stop Ti14Mn posiadał granicę plastyczności 1910 MPa i ulegał zerwaniu przy odkształceniu 1,35%. Właściwości mechaniczne są silnie zależne od składu fazowego występującego w stopach



Rys. 9. Porównanie modułu Young'a oraz właściwości wyznaczonych podczas statycznej próby rozciągania stopów Ti-Mn ze stopem Ti6Al4V ELI [31]

Ti-Mn [105]. Faza Ti- ω charakteryzuje się stosunkowo dużymi wartościami modułu Young'a (powyżej 150 GPa), względem typowych wartości modułu sprężystości dla fazy Ti- β (78-103 GPa). Dodatek Mn przyczynia się do poprawy właściwości korozyjnych [93,98,102,106], a przy tym wykazując dobrą biokompatybilność wobec komórek [31,96,104,107]. Pewne badania sugerują, że przy zawartościach Mn powyżej 13% wag. może pojawić się zjawisko cytotoksyczności [31]. Mn w stopach Ti wykorzystuje się również

w kombinacji z innymi pierwiastkami wykorzystywanymi w stopach, jak Zr [98], Nb [100], Mo [101,102] czy Cu [96]. Dowiedziono, że dodatek kilku procent wagowych Zr do stopu Ti-Mn wspomaga stabilizację Ti- β , przyczynia się do wzrostu twardości i poprawy odporności korozyjnej co ma związek z formowaniem się na powierzchni stabilniejszej warstwy tlenku. Podobnie w przypadku dodatku Nb i Mo, dochodzi do wzrostu udziału fazy Ti- β , zwiększenia wytrzymałości, twardości przy jednoczesnym obniżeniu modułu Younga (rys. 10). Jednocześnie Mo poprawia plastyczność stopu poprzez promowanie efektu bliźniakowania mechanicznego przez pełzanie materiału na skutek odkształceń mechanicznych. Wprowadzenie pewnej ilości Cu do stopu Ti-Mn, przyczynia się do wzmocnienia właściwości bakteriobójczych, pogarszając właściwości plastyczne stopu. Stopy Ti-Mn można poddawać także obróbce cieplnej, wpływając tym samym na właściwości mechaniczne [11,12,99]. Przeprowadzając przesycanie i starzenie stopu Ti10Mn można doprowadzić do zmniejszenia



Rys. 10. Charakterystyczna dyfrakcja punktowa dla widoku [110]Ti- β (SAED) stopów TMM-xy (Ti-xMn-yMo; x,y - %wag. pierwiastka) i odpowiadające im obrazy z ciemnego pola (DF) z uwidocznieniem punktów albo smug pochodzących od obecnej w strukturze fazy Ti- ω : TMM-53 (a), (e); TMM-54 (b), (f); TMM-63 (c), (g); TMM-64 (d), (h). Punkty od fazy Ti- ω , zauważono dla pierwszych trzech stopów. Wyłącznie dla stopu TMM-64 widoczne są tylko smugi. Zmniejszenie udziału fazy Ti- ω (zanik punktów na rzecz smug), spowodowało m. in. obniżenie modułu Young'a. Stopy wytworzono w technice CCLM, następnie poddano wyżarzaniu homogenizującemu i zahartowano w wodzie [102]

wytrzymałości na rozciąganie ($1070 \rightarrow 484$ MPa) i wydłużenia ($0,8 \rightarrow 0,6\%$), przy równoczesnym wzroście twardości ($336 \rightarrow 419$ HV). Ma to związek z pojawieniem się wydzielen kruchej fazy Ti- ω w roztworze Ti- β [11]. Przesycenie stopu ułatwia obróbkę plastyczną na zimno i wzrasta do zawartości 14%wag., gdzie powyżej tej wartości stop zaczyna gwałtownie tracić na zdolnościach plastycznych [12,99]. Poza tym, układ Ti-Mn generuje bardzo liczne fazy międzymetaliczne, w tym pożądaną fazę Lavesa C14 [108]. W układach wodorkowych V-Ti-Mn, w których ważną rolę odgrywa proporcja Ti/Mn w stopach zawierających fazę regularną przestrzennie centrowaną oraz fazę międzymetaliczną Lavesa C14, przy stosunkach Ti względem Mn powyżej jedności poprawie ulega zdolność adsorpcyjna wodoru [109].

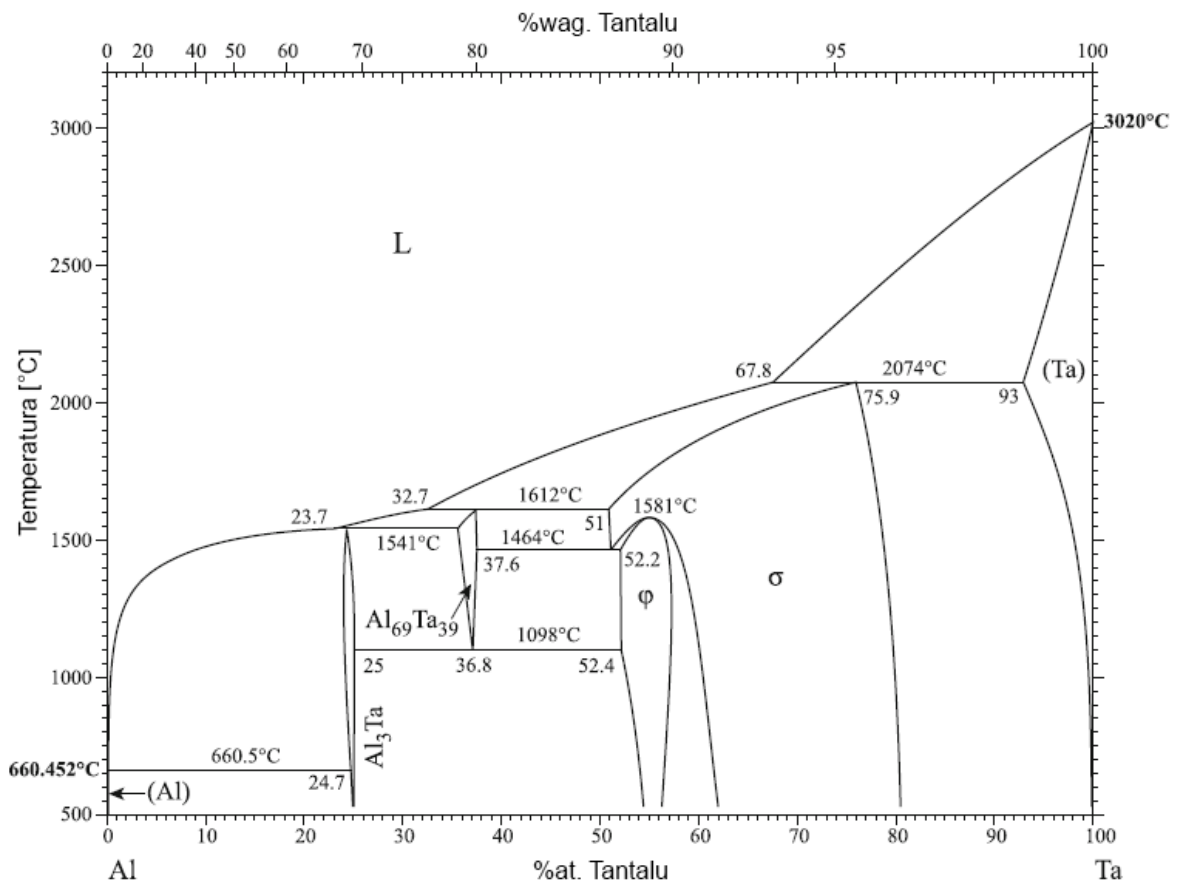
2.2 Technologia wytwarzania stopów litych

Jest wiele dostępnych technologii pozwalających na uzyskanie bezporowatych stopów Ti. Od konwencjonalnych, polegających na wielokrotnym topieniu materiału celem jego homogenizacji, po procesy wysokoenergetyczne, umożliwiające otrzymywanie układów nierównowagowych, określanych jako metastabilne. W pracy głównie skupiono się na technologii mechanicznej syntezy proszków i kolejnych etapach konsolidacji materiału proszkowego, polegających na wstępnym zagęszczeniu i spiekaniu swobodnym w próżni lub jednoczesnym działaniu ciśnienia prasowania oraz temperatury na materiał podczas prasowania na gorąco lub z wykorzystaniem technologii spiekania iskrowo-plazmowego.

2.2.1 Mechaniczna synteza

W ciągu ostatnich dekad mechaniczna synteza (MS) okazała się bardzo skuteczną techniką wytwarzania surowców proszkowych o interesujących właściwościach. Dzięki niej, możliwe jest syntezywanie stopów metali lub materiałów kompozytowych z wysoce rozproszonymi składnikami w osnowie, o strukturach dalekich od równowagowych takich jak materiały amorficzne albo nanokrystaliczne. Ponadto, mechaniczna synteza jest sposobem na syntezywanie (łączenie) poszczególnych składników (proszki czystych pierwiastków lub stopów) ze sobą, których na ogół nie można połączyć za pomocą konwencjonalnych technik przetwarzania tj. topienia i odlewania, np. ze względu na niemieszalność poszczególnych składników albo właściwości fizyczne (znaczną różnicą w temperaturze topnienia) [110].

Dla przykładu, przedstawiony na rysunku 11 układ dwuskładnikowy Al-Ta [111], prezentuje znaczną różnicę między temperaturami topnienia Al (660°C) i Ta (3020°C), co

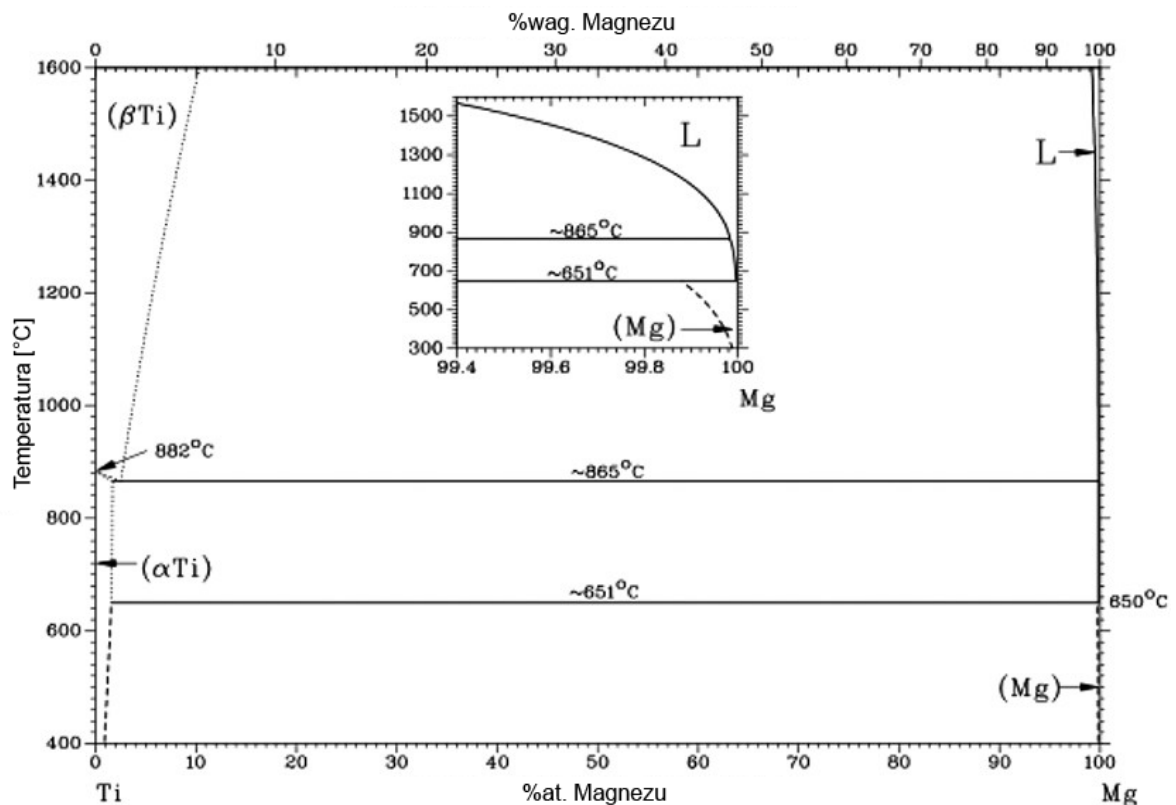


Rys. 11. Układ równowagi fazowej Al-Ta [111]

ogranicza wytwarzanie stopów Al-Ta metodami odlewniczymi [8]. Z tego względu, że proces mechanicznej syntezy przebiega praktycznie w stanie stałym, pozwala to na obejście ograniczenia wynikającego z potencjalnego odparowania jednego składnika w trakcie konwencjonalnego przetwórstwa składników.

Jako drugi przykład (rys. 12) układu dwuskładnikowego właściwie niemieszalnego, gdzie mieszalność obu składników względem siebie jest mocno ograniczona do maksymalnie kilku procent w podwyższonej temperaturze i jednocześnie nie tworzy ze sobą żadnych związków w temperaturze pokojowej jest układ fazowy Ti-Mg [64]. Proces mechanicznej syntezy umożliwia nie tylko wymieszanie obu składników ze sobą, ale jednocześnie otrzymanie materiału amorficznego o szerokim potencjale zastosowania, czego potwierdzenie można znaleźć w szeregu prac poświęconym badaniom tego rodzaju stopów [62,65,112,113].

Powszechnie wiadomo, że właściwości syntezowanego materiału, takie jak wielkość krystalitów, stopień nieuporządkowania lub amorfizacji oraz końcowa stechiometria zależą od warunków mielenia i im większa możliwość kontrolowania oraz monitorowania parametrów,



Rys. 12. Układ równowagi fazowej Ti-Mg [64]

tym lepsza jakość materiału końcowego. Przykładowe główne parametry i czynniki wpływające na przebieg procesu mechanicznej syntezy przedstawiono w tabeli 5 [8,114].

Końcowy produkt proszkowy po procesie mechanicznej syntezy zwykle składa się z drobnych cząstek o średnicy 0,5-5 μm lub mniejszych. Pojedyncze cząstki proszku zaś składają się z krystalitów o średnich rozmiarach około 10 nm. Dlatego otrzymany materiał po MS jest idealnym materiałem wsadowym, który można wykorzystać do wytwarzania złożonych i wysokowydajnych, pozbawionych porowatości stopów. Niewątpliwą zaletą proszków po mechanicznej syntezie, stosowanych w procesie spiekania jest to, że są to małe cząstki i mają wyższą energię powierzchniową, co ułatwia ich zagęszczenie. Jednak konsolidacja omawianej grupy materiałowej w bezporowate spieki, przy jednoczesnym zachowaniu nanostruktury, jest dużym wyzwaniem. Ponieważ celem konsolidacji nanokrystalicznych i amorficznych proszków jest osiągnięcie pełnego zagęszczania przy minimalnym rozroście krystalitów, stąd tradycyjne techniki tj. prasowanie i spiekanie swobodne nie nadają się do proszków otrzymanych po procesie MS. Wiele niekonwencjonalnych technik spiekania, np. prasowanie

Tab. 5. Przykładowe parametry i czynniki wpływające na przebieg mechanicznej syntezy [8]

| | |
|--|--|
| Rodzaj młynka | Generujący dużą lub małą energię zderzeń – co pozwoli na otrzymanie struktur metastabilnych |
| Kształt reaktora | Płaskie lub wklęsłe dno – cała objętość materiału może nie brać udziału w syntezie |
| Materiał reaktora i mielników | Ceramika, Stal nierdzewna, Węgiel wolframu – mogą w niepożądany sposób zanieczyszczać stop |
| Kształt i rozmiar mielników | Kulki albo wałeczki – różna powierzchnia zderzeń, możliwość zaklinowania się mielników |
| Prędkość mielenia | Zbyt duża, zbyt mała – tak dobrana by mielniki miały swobodny kontakt z materiałem |
| Czas syntezy | Zbyt krótki, zbyt długi – niekiedy dalsza synteza nie wprowadza do układu żadnych zmian |
| Rodzaj atmosfery | Powietrze, azot, gaz obojętny – można przereagować proszek z gazem albo uchronić przed zanieczyszczeniem |
| Warunki syntezy | Na mokro, na sucho – dodatkowy czynnik przetwórczy może wspomóc syntezę, ale także zanieczyścić materiał |
| Stosunek masy mielników do syntezerowanego materiału | Dobrana proporcja ma wpływ na amorfizację i skład fazowy syntezerowanego materiału |
| Temperatura mielenia | Podwyższona, pokojowa, kriogeniczna – dobór odpowiedniej temperatury może przyspieszyć syntezę |

na gorąco [28,115], wytłaczanie na gorąco [92], spiekanie przez kucie [116] i prasowanie izostaticzne na gorąco [117], wykorzystuje się do otrzymywania litych, pozbawionych porów spieków posiadając przy tym nanostrukturę.

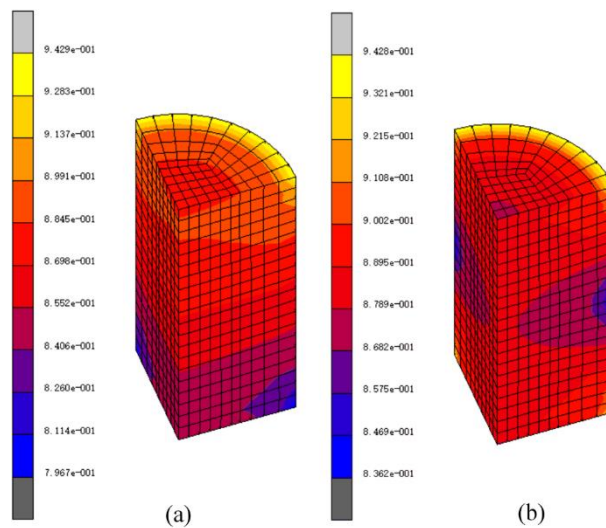
2.2.2 Proces konsolidacji proszków

Ogólnie rzecz biorąc proces, metalurgii proszków można podzielić na dwie części: pierwszą syntezę proszków (np. MS) i drugą, polegającą na wytwarzaniu elementów litych, co określa się konsolidacją proszków. Materiał po procesie mechanicznej syntezy jest dobrym prekursorem w kolejnym procesie mającym na celu otrzymanie materiału litego w etapach:

zagęszczenia a następnie spiekania swobodnego albo kiedy to oba zabiegi tj. zagęszczanie i spiekanie odbywa się jednocześnie. Zarówno w jednym jak i drugim przypadku pod wpływem temperatury powstaje połącznie metalurgiczne pomiędzy ziarnami proszku.

2.2.2.1 Spiekanie swobodne

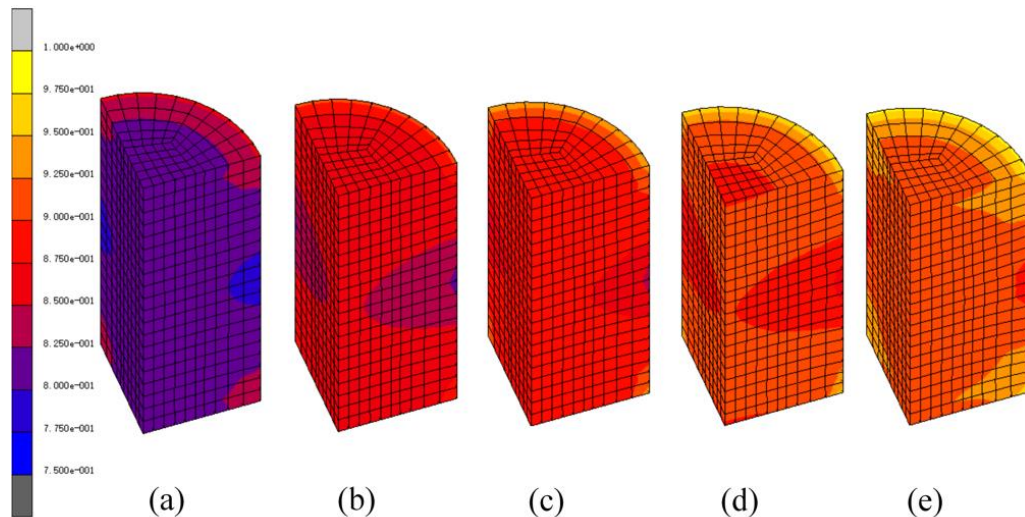
Omawiana metoda jest konwencjonalną metodą otrzymywania litych materiałów w metalurgii proszków i opiera się na procesie dwuetapowym. W pierwszym etapie proszek poddaje się prasowaniu, czego wynikiem jest otrzymanie tzw. wypraski. Zwykle wypraski cechują się gęstością względną na poziomie 70-95% [8,118,119], w zależności od rodzaju zagęszczanego proszku ale i nie tylko. Na zagęszczenie będą miały wpływ m.in. liczba kierunków prasowania (rys. 13), ciśnienie prasowania (rys. 14) czy czas wytrzymywania przy prasowaniu (rys. 15) [120]. Gradienty gęstości obserwowane w materiałach po konsolidacji wynikają zwykle z różnic w ciśnieniu zagęszczania wewnątrz wypraski, głównie z powodu efektów tarcia o ścianki matrycy.



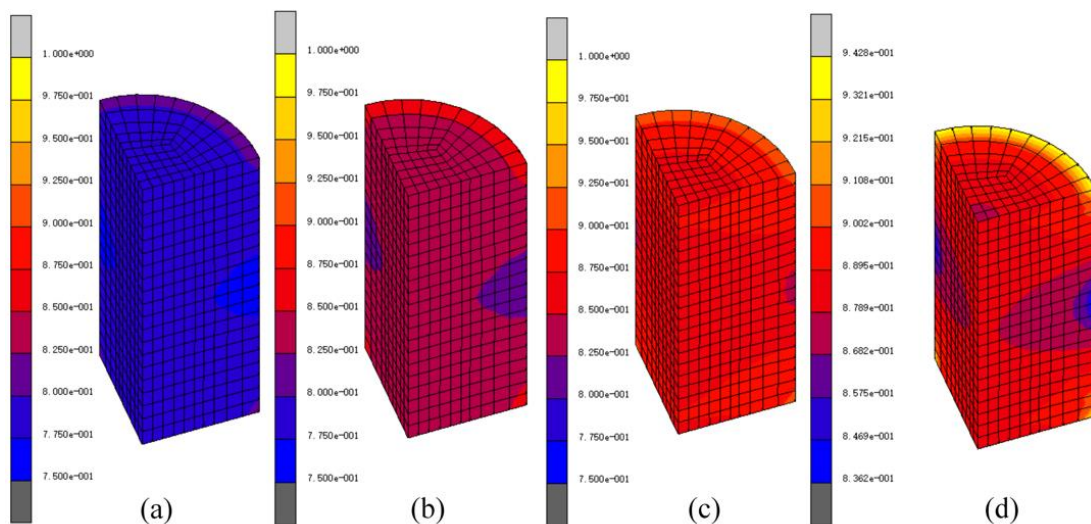
Rys. 13. Wpływ kierunku prasowania na względną gęstość stopu Cu30Al: jednokierunkowy a), dwukierunkowy b) [120]

Gęstość wyprasek uzyskanych po prasowaniu na zimno jest zwykle mała, dlatego w drugim kroku, wypraski o zadanym podczas prasowania kształcie, są spiekane w piecu poniżej temperatury topnienia zastosowanych materiałów. Proces spiekania odbywa się bezciśnieniowo, stąd zwiększenie gęstości odbywa się tylko w niewielkim stopniu [118,119]. Podczas spiekania stopów może wystąpić tzw. efekt Kirkendala [121]. Wynika to z różnicy we współczynnikach dyfuzji pierwiastków stopowych względem siebie w trakcie spiekania, czego skutkiem są pojawiające się puste przestrzenie/porowatości w materiale. Zazwyczaj

temperaturę spiekania wybiera się w zakresie od 0,7 do 0,9 temperatury topnienia materiału proszkowego [8]. Klasyczne spiekanie odbywa się od kilku minut do kilku godzin. Na proces spiekania wpływa kilka parametrów, takich jak zastosowana temperatura, czas spiekania, charakterystyka morfologiczna ziaren wyprasek, gęstość względna i atmosfera ochronna w piecu do spiekania. Spieczoną wypraskę można poddać obróbce plastycznej, takiej jak walcowanie na zimno lub na gorąco w celu zwiększenia gęstości materiału i zmniejszenia jego grubości [122,123].



Rys. 14. Rozkład gęstości względnej wyprasek ze stopu Cu30Al, w zależności od ciśnienia prasowania: 100 MPa a), 150 MPa b), 200 MPa c), 250 MPa d) i 300 MPa e) [120]



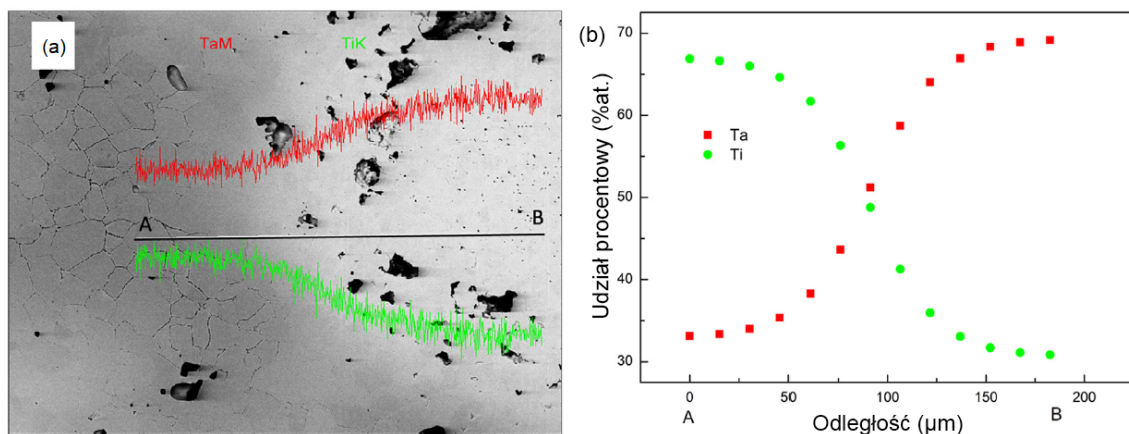
Rys. 15. Wpływ czasu prasowania na względną wartość zagęszczenia wyprasek ze stopu Cu30Al pod ciśnieniem prasowania 200 MPa: 0 min a), 3 min b), 10 min c) i 15 min d) [120]

Przez brak oddziaływania dodatkowego czynnika wpływającego na zaburzenie układu równowagi np. ciśnienia, nie jest możliwe uzyskanie układów metastabilnych. W pracy Sochackiej [118] porównano wpływ temperatury i metod spiekania na właściwości stopu Ti-Mo. W pierwszej kolejności poddano stop Ti_xMo mechanicznej syntezie (gdzie $x = 10, 23, 27, 30, 35\%$ at.), następnie część stopów prasowano pod ciśnieniem 600 MPa i spiekano w temperaturze 600, 700, 800 i 1000°C przez 30 min. Pozostałą część prasowano na gorąco w 800°C pod ciśnieniem 71 MPa przez 300 s. Stwierdzono, że niezależnie od dobranego składu chemicznego i temperatury w strukturze stopów spiekanych swobodnie, były obecne obie podstawowe fazy Ti- α i Ti- β . Zestawiając ze sobą stopy otrzymane w tych samych warunkach temperaturowych, dowiedziono że prasowanie na gorąco pozwala ograniczyć występowanie fazy Ti- α i pojawienie się praktycznie wyłącznie fazy Ti- β . Wyjątkiem były stopy Ti10Mo (Ti- β + Ti- α') oraz Ti35Mo (Ti- β + MoTi), gdzie stwierdzono obecność dodatkowych faz. Marczewski i in. [119] dla odmiany przebadali stop Ti-Zr-Nb i wpływ składu chemicznego, metod spiekania i parametrów na strukturę. Podobnie jak w poprzedniej pracy, otrzymano w mechanicznej syntezie dwa stopy: Ti14Zr16Nb oraz Ti23Zr25Nb (%at.). Jedną partię materiału prasowano pod ciśnieniem 600 MPa i spiekano w temperaturze 600, 750, 800, 850 i 1000°C przez 1800 s. Prasowanie na gorąco odbywało w niższej temperaturze (600°C) niż stopy Ti-Mo w pracy [118]. Stop Ti14Zr16Nb prasowany i spiekany swobodnie w całym badanym zakresie temperatury, charakteryzował się głównie strukturą dwufazową (Ti- α + Ti- β). Dla kontrastu stop Ti23Zr25Nb posiadał prawie wyłącznie strukturę Ti- β . W przypadku obu stopów spiekanych w temperaturze 850°C oraz 1000°C stwierdzono obecność pewnej ilości dodatkowej fazy Nb_{0,81}Zr_{0,19}. Zauważono, że prasowanie na gorąco stopu Ti14Zr16Nb w 600°C, przyczyniało się do zwiększenia udziału fazy Ti- β względem stopów prasowanych i spiekanych swobodnie. Różnic w składzie fazowym stopu Ti23Zr25Nb po prasowaniu na gorąco w temperaturze 600°C, nie stwierdzono.

2.2.2.2 Prasowanie na gorąco

Spiekanie bez udziału ciśnienia oferuje relatywnie opłacalne podejście przy wytwarzaniu wyrobów o kształcie zbliżonym do ostatecznego. Wymaga to jednak zastosowania zazwyczaj wysokiej temperatury spiekania ($\geq 1200^\circ\text{C}$) i długiego czasu wygrzewania (≥ 120 min) zarówno w celu zagęszczania, jak i homogenizacji składu chemicznego [42,48,124,125]. Mimo to uzyskanie jednorodnej mikrostruktury pozbawionej porów, może nadal stanowić wyzwanie, szczególnie w przypadku stopów tytanu zawierających dodatki o małym współczynniku dyfuzji [42,48,124].

Liu i in. [42] spiekali luźno wymieszany proszek Ti i Ta (20, 25, 30, 35, 50%at.), który najpierw sprasowano izostatycznie w 180 MPa przez 2,5 min i tak przygotowane wypraski w kolejnym etapie spieczono w 1400°C przez 2 h. Dodatkowo przygotowano serie stopów Ti₃₀Ta (%at.) spiekanych w temperaturze 1200, 1300, 1400, 1500°C przez 2 h. Pomimo zastosowania wysokiej temperatury i długiego czasu spiekania, w stopach występowały dwie struktury, jedna z nich była bogata w Ta, druga zaś w Ti (rys. 16). Przez to, że współczynnik dyfuzji Ta w Ti jest mały, zauważono wzrost stopnia porowatości oraz pojawiały się w objętości stopów pory Kirekdalla wraz ze wzrostem zawartości Ta.

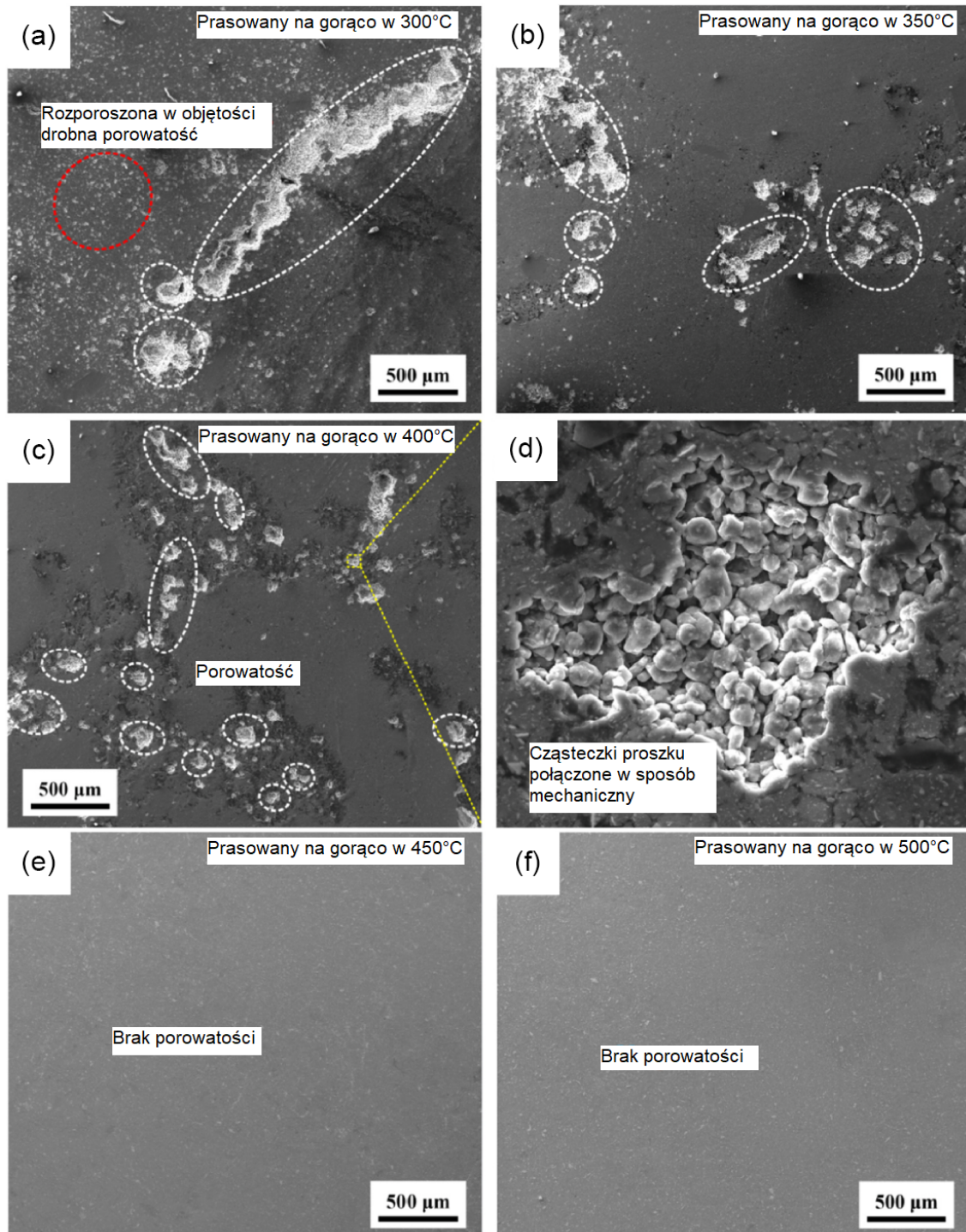


Rys. 16. Obraz SEM-BSE z obszaru występowania rejonów bogatych w Ti (ciemne) albo Ta (jasne) z umieszczoną linią skanowania EDX przechodzącą przez oba te regiony (a), wraz z profilem udziału poszczególnego pierwiastka dla wybranej linii skanowania (b). Stop Ti₃₀Ta spiekany swobodnie w temperaturze 1300°C [42]

Połączenie homogenicznego proszku po mechanicznej syntezy w procesie prasowania na gorąco (HP – z ang. Hot-Pressing), pozwala na ograniczenie wspomnianych wad (rozrost ziarna, znaczna porowatość, nierównomierny rozkład pierwiastków na przekroju materiału) występujących podczas spiekania metodami konwencjonalnymi [28,115,118,119].

Yu ze swoją grupą [28] przeprowadzili mechaniczną syntezę stopu magnezu AZ61 z dodatkiem 10%at Ti. W rezultacie otrzymano proszek stopu AZ61 o wielkości ziaren 43 nm (z pierwotnego rozmiaru 150 μm), w którym rozproszony był Ti o wielkości ziaren 274 nm (początkowy rozmiar ziaren 45 μm). Materiał proszkowy spiekano w temperaturze 300, 350, 400, 450, 475, 773°C przez 60 min, pod ciśnieniem 50 MPa. Po prasowaniu na gorąco w temperaturze 300, 350, 400°C stopy posiadały liczne defekty i porowatości w objętości. Dopiero prasując w temperaturze 450°C i wyższej, spieki po prasowaniu na gorąco były pozbawione jakichkolwiek wad (rys. 17). Rozrost ziaren w temperaturze 450°C wyniósł 76 nm,

podczas gdy ziarna Ti zwiększyły swój średni rozmiar do 280 nm. Przy spiekach otrzymanych w temperaturze 475°C zauważono gwałtowny skok i wzrost wielkości ziaren osnowy stopu AZ61 do około 110 nm i w 500°C do 155 nm. Oznacza to, że do pewnego obszaru wpływa się



Rys. 17. Morfologia powierzchni zgładów stopu AZ61MG-Ti otrzymanych w temperaturze: 300 (a), 350 (b), 400 (c) wraz ze zbliżeniem na porowatość (d), 450 (e), 500°C (f). Stopy prasowane w temperaturze 450 °C i wyższej, były pozbawione porowatości [28]

na stopień zagęszczania spieku, a po przekroczeniu pewnej wartości temperatury zaczyna dominować rozrost ziaren, podczas gdy zmiana gęstości jest już minimalna.

Prasując na gorąco proszki ze stopu Ti po mechanicznej syntezie można nie tylko ograniczyć rozrost ziaren, zmniejszyć stopień porowatości, czy też skrócić czas do otrzymania gotowego spieku, ale co ważne można wpłynąć na sam układ równowagi proszku po MS. Stosując podobne warunki temperaturowe w trakcie spiekania stopów Ti-Mo [118] lub Ti-Zr-Nb [119] przy dodatkowo zadanym ciśnieniu, zauważono dominujący trend w stronę stabilizacji fazy Ti- β względem Ti- α . Wyniki obu prac [118,119] porównujących metodę konwencjonalną z prasowaniem na gorąco, szerzej przedstawiono w poprzednim podrozdziale (1.2.2.1).

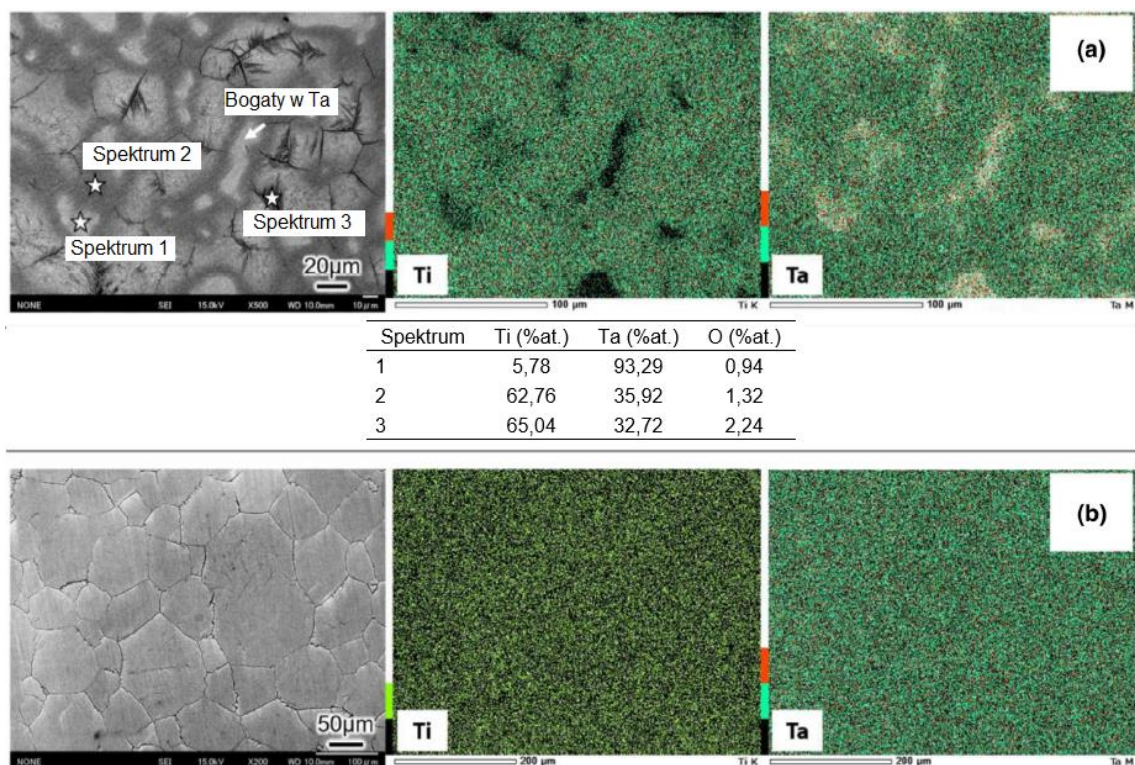
2.2.2.3 Spiekanie iskrowo-plazmowe

Spiekanie iskrowo-plazmowe (SPS) to podobnie do prasowania na gorąco wspomagany ciśnieniowo proces impulsowo-prądowy, w którym materiał proszkowy jest umieszczony w przewodzącej prąd eklektycznej matrycy (grafit) i spiekane pod jednoosiowym ciśnieniem. Z tą różnicą od techniki HP, że ciepło generowane jest w samej matrycy, gdy przepływa przez nią pulsujący prąd stały, ale też ciepło może być generowane w samym proszku (jeżeli przewodzi prąd elektryczny), co jest nieosiągalne we wcześniej wspomnianej technologii. W związku z tym metaliczny proszek może być ogrzewany zarówno z zewnątrz, jak i od wewnątrz, co prowadzi do szybkiego nagrzewania, lepszego transportu masy (dyfuzji pierwiastków) w objętości spiekanej proszku i szybkiej konsolidacji. SPS można używać do wytwarzania dużych wyrobów o średnicy do 300 mm, z których można obrabiać gotowe części. To sprawia, że SPS jest praktyczną opcją do wytwarzania stopów specjalnych i/lub reaktywnych [8].

Główną zauważoną różnicą między metodą SPS a HP, jest jego zdolność do przeprowadzania procesu homogenizacji substancji rozpuszczonej. SPS jest znacznie skuteczniejszy niż HP w wytwarzaniu jednorodnej mikrostruktury, przy użyciu mieszanek luźno usypanego proszku. Jednorodna mikrostruktura wskazuje na ogólnie jednorodny rozkład substancji rozpuszczonej, który zależy od szybkości dyfuzji [126]. Prawdopodobnie ciepło Joule'a, wytwarzane gdy prąd impulsowy przechodzi przez cząstki proszku, może przyspieszyć zagęszczanie poprzez zwiększenie miejscowego przepływu materii wokół powstałych na granicy ziaren proszku szyjek [127]. W przypadku konsolidacji proszku po mechanicznej syntezie, to niezależnie od dobranej metody, nie zauważono znacznego wpływu pomiędzy

metodą PPS (odmiana SPS o większej mocy, ale krótszym czasie działania impulsu [128,129]) a metodą prasowania na gorąco na właściwości i strukturę [115].

Bahador i in. [45] przygotowali stop Ti35Ta (%at.) mieszając swobodnie proszki obu pierwiastków i spiekając je metodą iskrowo-plazmową. Do procesu konsolidacji dobrano temperaturę spiekania 1100°C, czas wygrzewania 60 min i ciśnienie prasowania 30 MPa. Otrzymane w ten sposób spieki z mieszaniny proszków Ti i Ta, posiadały w swojej strukturze obszary o zadanej zawartości Ta w Ti, ale też część Ta nie uległa w procesie spiekania całkowitemu wymieszaniu (rys. 18). Stąd konieczna była dodatkowa obróbka mająca za zadanie osiągnięcie homogenicznego składu chemicznego.



Rys. 18. Obrazy SEM i mapowanie powierzchni EDS stopu po spiekaniu (a) oraz stopu po wyżarzaniu homogenizującym w 1500°C przez 12 h (b). Stop Ti35Ta (%at.) wyżarzano homogenizująco przez 1, 6 i 12 h. Dopiero po 12 h wyżarzania w całej objętości mikrostruktura była jednorodna, z wyjątkiem nielicznych obszarów [45]

Proces prasowania na gorąco oraz spiekania iskrowo-plazmowego można także przeprowadzać w warunkach występowania fazy ciekłej, podczas konsolidacji materiału. Dzięki temu możliwe jest skrócenie czasu zagęszczania stopu, przez zwilżanie ziaren metalem o niższej temperaturze topnienia [68], albo poprzez wprowadzenie do stopu dodatków stopowych o wysokim współczynniku dyfuzji [130]. Jednym ze skutków takiego podejścia, jest

stosunkowo często występująca w objętości stopu porowatość, nawet o rozmiarach nanometrycznych [70].

Za przykład mogą posłużyć wyniki zespołu Li [70], gdzie opisano wpływ konsolidacji SPS na mechanicznie zsyntezowany stop $Ti_{35}Nb_xMg$ ($x = 3$, 5% wag.). W trakcie spiekania zastosowano ciśnienie prasowania 50 MPa i spiekano w 900°C przez 5 min. Przeprowadzono dokładniejszą analizę spieków z wykorzystaniem wysokorozdzielczego obrazowania (TEM). Zauważono występowanie pustych przestrzeni nanometrycznych rozmiarów, będących skutkiem odparowania Mg w trakcie procesu spiekania. Niektóre z nich mogły też powstać w wyniku dyfuzji jednego pierwiastka w głąb drugiego.

2.3 Technologia wytwarzania porowatych stopów

Materiały porowate posiadają w swojej strukturze puste przestrzenie o różnej wielkości porów i morfologii. Możliwe jest wytwarzanie struktur porowatych w tytanie o porowatości do 98%, przy zastosowaniu pustych sfer tytanowych [131]. Zawartość procentowa i średnia wielkość porów zależą od zastosowania. Na przykład optymalny udział porowatości dla implantów medycznych skutecznie stymulujących wrastanie kości mieści się w przedziale 20-50% [132], przy wielkości porów 100-400 μm [133]. Przy czym pożądane jest, aby porowatość była typu otwartego. Otwarte przestrzenie zapewnią przepuszczalność, która umożliwi np. unaczynienie (dla zastosowań medycznych), filtrację lub działanie katalityczne (przemysłowe systemy przepływowe). Z drugiej strony, zamknięta porowatość pozwala zmniejszyć masę, wzmocnić tłumienie drgań i izolację akustyczną oraz efektywniej pochłaniać energię uderzenia. Struktury porowate w tytanie mogą wykazywać równomierny rozkład wielkości i kształtu (wąski zakres wielkości i taki sam kształt porów w całej objętości). Ponadto, mogą być o strukturze bimodalnej, czyli zawierać dwie grupy porów różniące się wielkością (np. 500-1000 μm i poniżej 100 μm). Tego typu struktury są charakterystyczne dla elementów wytwarzanych metodami metalurgii proszków lub przy pomocy technologii przyrostowych. Porowatość może też przyjąć formę gradientową tzn. wielkość porów będzie zmieniała się na przekroju, zgodnie z oczekiwanymi właściwościami mechanicznymi i powierzchniowymi. W przypadku porów o regularnym, powtarzalnym w przekroju kształcie sześciokąta o milimetrowej wielkości, określa się je strukturą plastra miodu [134]. Warto zaznaczyć, że mikroporowatość odgrywa ważną rolę w medycynie w przypadku osteointegracji, poprzez

zwiększenie energii powierzchniowej implantu, stymulując przy tym formowanie się apatytu *de novo* [135].

2.3.1 Metody wprowadzania porowatości do spieków

Kształtowanie tytanu lub jego stopów jest procesem bardzo trudnym. Niska przewodność cieplna tytanu oraz wysoka reaktywność tytanu w podwyższonej temperaturze, utrudniają stosowanie procesów technologicznych, takich jak odlewanie czy metalurgia proszków [136].

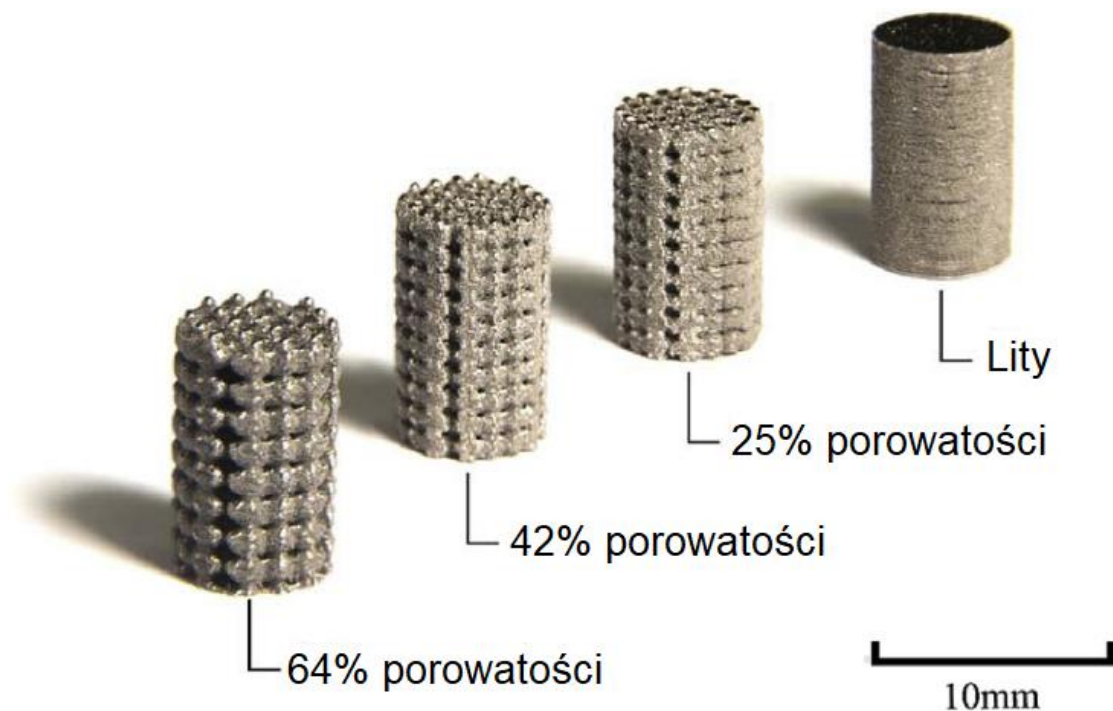
Ze względu na złożony kształt i strukturę wyrobów oraz koszty produkcji, pewnych procesów nie można zastosować do wytwarzania elementów przeznaczonych dla medycyny i wielu gałęzi przemysłu. Istnieje wiele technik wytwarzania struktur porowatych w tytanie [9]. Do najważniejszych i najczęściej stosowanych zalicza się metalurgię proszków i metody przyrostowe.

Metalurgia proszków jest bardzo elastyczną i stosunkowo prostą techniką wytwarzania porowatych elementów z tytanu i jego stopów. Jest to metoda tania i pozwala na ograniczenie strat materiałowych [137]. Metodą tą można wytwarzać elementy o złożonej geometrii, spełniające wysokie wymagania mechaniczne. Wytwarzanie elementów metodą metalurgii proszków może odbywać się poprzez spiekanie pustych sfer, rozkład termiczny poroforów (tzw. wypełniaczy przestrzeni) i spiekanie swobodne proszków, a także prasowanie i spiekanie kulek i włókien tytanowych [138,139].

W literaturze opisano różne mieszaniny proszków tytanu lub jego stopów i dodatku poroforów, które po odpowiedniej obróbce prowadzą do odparowania lub rozpuszczenia dodatku oraz uzyskania porowatości o określonej strukturze. Przykładowymi środkami porującymi może być sacharoza [140], sole (fluorek sodu, chlorek sodu) [141], mocznik [141], wodorowęglan amonu [142], a także granulaty polimerowe [143]. Za nośnik porowatości do wytwarzania porowatych implantów, może posłużyć także pierwiastek metaliczny, np. Mg [70,144]. Spieki wykonane ze stopu zawierającego homogenicznie rozproszony dodatek Mg (po mechanicznej syntezie), mogą posiadać w swojej strukturze nanopory będące pozostałościami po Mg [70]. Warto przypomnieć, że Mg degradowe/rozpuszcza się w kontakcie z płynami ustrojowymi człowieka. Dlatego jego ewentualne pozostałości mogą ulec dalszej degradacji. Usunięcie porofora odbywa się poprzez jego wypłukanie (jeżeli rozpuszcza się w wybranej cieczy) albo przez jego odparowanie pod wpływem temperatury. Czasami

pozostałości niektórych poroforów, mogą indukować powstawanie niekorzystnych wtrąceń w obrębie pianki, które potem mogą mieć negatywny wpływ na właściwości [141].

Metody przyrostowe zazwyczaj wykorzystują modele CAD do tworzenia struktur 3D [145]. Technologie te umożliwiają wytwarzanie elementów porowatych o najwyższej dokładności [146] i złożonej geometrii [147], posiadających określone struktury porowate [148] i nie są bardzo czasochłonne [149]. Wytwarzanie elementów porowatych metodami przyrostowymi można podzielić na dwie kategorie: stapianie w złożu proszkowym (PBF – z ang. Powder Bed Fusion) oraz osadzanie ukierunkowaną wiązką energii (DED – z ang. Directed Energy Deposition). Do najbardziej znanych technik z kategorii PBF zaliczane jest selektywne spiekanie laserowe (SLS – z ang. Selective Laser Sintering) [150] oraz selektywne stapianie laserowe (SLM – z ang. Selective Laser Melting) [56,151,152]. Przykłady stopów Ti-Ta wytworzonych wspomnianą techniką SLM przedstawiono na rysunku 19. Wadą technik PBF jest niska rozdzielczość sięgająca zaledwie 0,2 mm. Metody DED charakteryzują się dużą szybkością tworzenia i nie mają ograniczeń co do wielkości wytwarzanych elementów, w przeciwieństwie do metod PBF [153–155].



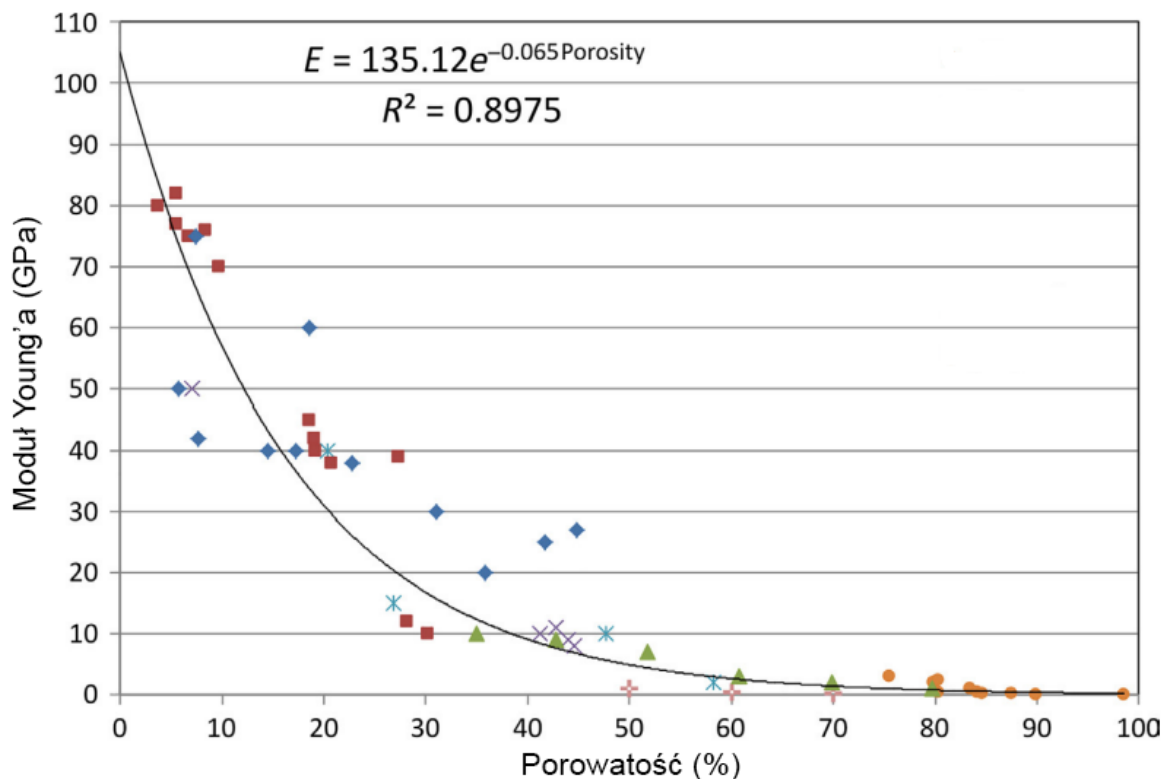
Rys. 19. Przykłady litych oraz porowatych stopów Ti₂₅Ta (%wag.) otrzymanych w technice SLM [56]

2.3.2 Wpływ porowatości na właściwości

Materiały porowate wykazują inne właściwości użytkowe i mechaniczne w porównaniu z materiałami litymi. Występowanie porowatości wpływa m.in. na gęstość wyrobu, właściwości mechaniczne, w tym na moduł sprężystości, wytrzymałość statyczną (ściskanie, rozciąganie) i zmęczeniową, a także na odporność korozyjną, przepuszczalność i biokompatybilność.

Wprowadzenie porowatości do stopu jest w stanie zmniejszyć gęstość względną wyrobu, tym samym obniżyć ostateczną wagę produktu. Obniżenie gęstości niesie ze sobą pewne konsekwencje, w tym najbardziej widoczne, m. in. zwiększenie podatności na odkształcenie.

Przegląd literaturowy potwierdza wpływ porowatości na obniżenie modułu sprężystości, przy czym jest to zależność wykładnicza (rys. 20). Dane pochodzą z badań różnych struktur, o różnej wielkości i morfologii porów [156]. Niemniej, wskazuje to na silną zależność modułu sprężystości od struktury.



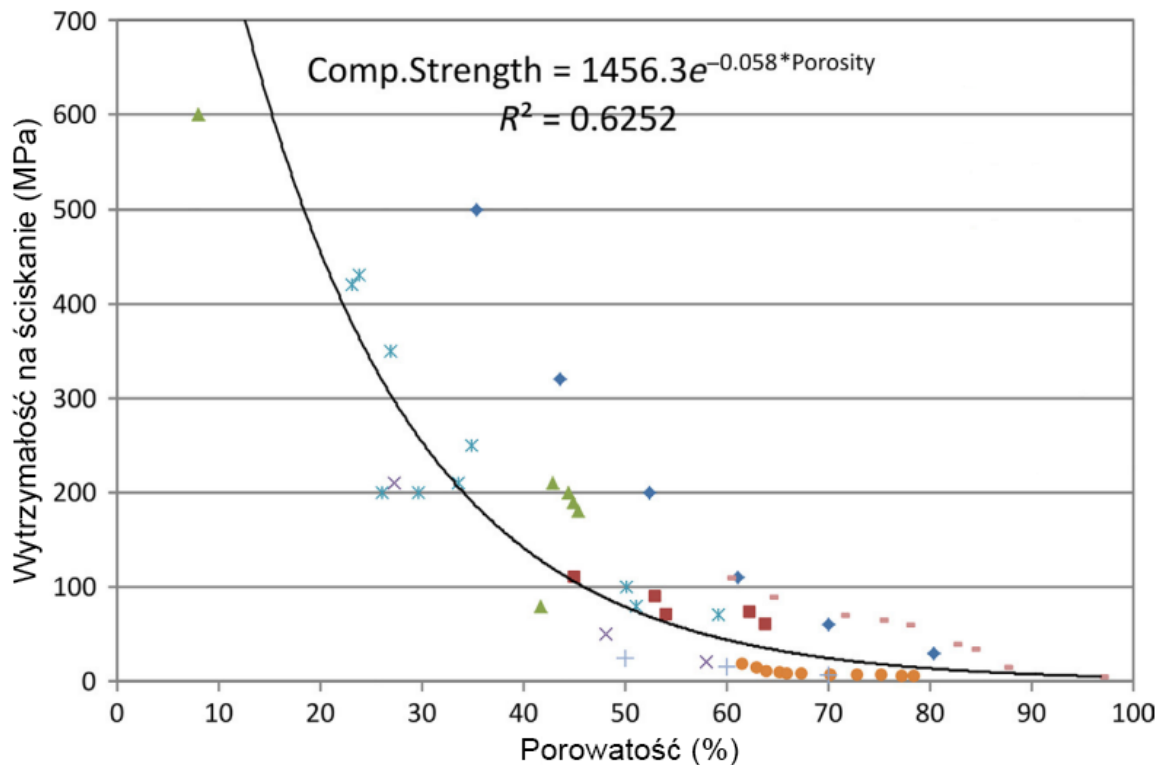
Rys. 20. Wpływ procentowego udziału porowatości na moduł sprężystości [156]

W przypadku małych odkształceń materiałów porowatych, moduł Young'a zależy od rodzaju porów – otwartych lub zamkniętych. Struktury otwartokomórkowe odkształcają się pod wpływem zginania ścianek dla małych wartości względnej gęstości. Zwiększenie grubości ścianki prowadzi do zwiększenia udziału samego rozciągania lub ściskania ścianek porów. W materiale o zamkniętych porach, krawędzie komórek (porów) mogą się wyginać, podczas gdy ścianki komórek rozciągają się, co skutkuje zwiększoną sztywnością. Obecność zamkniętego gazu w komórce zwiększa również ich sztywność, aż do momentu rozerwania komórki [157]. W przypadku większych naprężeń krawędź może się wygiąć. Prowadzi to do zmniejszenia modułu sprężystości struktury porowatej, natomiast podczas rozciągania zwiększa jego wartość [157].

Wytrzymałość materiałów porowatych jest znacznie mniejsza w porównaniu z materiałami litymi, ze względu na zmniejszony przekrój poprzeczny i lokalizację naprężeń w cienkich ścianach. Z tego powodu takie konstrukcje są stosowane głównie w zastosowaniach nośnych podczas ściskania.

Wytrzymałość na ściskanie porowatego czystego Ti o porowatości 50-70% może sięgać odpowiednio 25 i 5 MPa [140]. Zwiększenie porowatości tytanu i jego stopów zwiększa potencjał na zastosowanie go np. w medycynie. Niestety niesie to ze sobą obniżenie wytrzymałości materiału i odporności na zmęczenie [158]. Podobnie jak w przypadku modułu Young'a, obserwuje się wykładniczy wpływ porowatości na wytrzymałość na ściskanie (rys. 21), wpływa na nią wielkość, kształt i morfologia porów [140]. Warto zaznaczyć, że porowaty stop tytanu ma kilkukrotnie większą wytrzymałość w stosunku do porowatego CP-Ti.

Istnieją również pewne wady, które mogą ograniczyć potencjalne zastosowania porowatych struktur tytanowych. Pierwsza z nich jest podatność tytanu na propagację pęknięć, zwłaszcza jako połączony efekt naprężeń i korozji w miejscu wzdłuż granic ziaren. Może to ograniczyć okres użytkowania implantu Ti do zaledwie 10-15 lat [159]. W stopach typu Ti- α skupione naprężenie prowadzi do pęknięcia ścinającego o różnej intensywności. W przypadku stopów typu Ti-($\alpha+\beta$), preferowane odkształcenie plastyczne odbywa się w obszarach występowania fazy Ti- α , wiąże się to z jednoczesnym przedwczesnym zarodkowaniem pęknięć w tych obszarach. W stopach typu Ti- β zarodkowanie pęknięć pojawia się jako efekt lokalnej koncentracji naprężeń na granicach ziaren [160].



Rys. 21. Wpływ procentowego udziału porowatości na wytrzymałość na ściskanie [156]

Struktury o większej porowatości mają znacznie mniejszą trwałość zmęczeniową niż materiały o mniejszej porowatości. Ponadto, znormalizowane wartości wytrzymałości struktur porowatych są znacznie mniejsze niż litego stopu tytanu [161]. Podczas badań wytrzymałości zmęczeniowej porowatych stopów Ti6Al4V wytworzonych technikami SLM, nie wytrzymały one 10^6 cykli ściskania przy obciążeniu zaledwie $0,2 R_e$ [162]. Wytrzymałość zmęczeniowa była o ponad 75% niższa niż materiału obrobionego plastycznie, ze względu na stan powierzchni, porowatość i naprężenia szczątkowe. Materiały które łączą porowatość z wytrzymałością wyższą niż tradycyjne materiały porowate, to struktury o stopniowanej porowatości (gradientowej). Takie materiały oprócz dużej wytrzymałości na obciążenie, wykazują również dobrą osteointegrację i przepuszczalność [142]. Zmniejszanie porowatości rdzenia i przesunięcie jej w kierunku powierzchni, prowadzi do uzyskania materiałów litych o korzystniejszych właściwościach tribologicznych i akceptowalnej osteointegracji [10,163].

Przepuszczalność to właściwość, dzięki której można poznać zdolność materiału do przepuszczania płynów/gazów pod wpływem różnicy ciśnień. Przepuszczalność porowatego tytanu zależy nie tylko od rodzaju cieczy, ale także od struktury porowatej [164]. Wielkość porów oraz zwilżalność powierzchni mają silny wpływ na transport cieczy przez porowatość [165].

Odporność korozyjna tytanu i jego stopów a także innych metali, zależy od składu chemicznego materiału. Wzrost porowatości metali prowadzi do obniżenia wartości potencjału korozyjnego, co skutkuje zwiększoną podatnością materiałów porowatych na miejscową korozję. Porowaty tytan wykazuje wyższe wartości potencjału korozyjnego, w porównaniu z jego litymi odpowiednikami, najprawdopodobniej w wyniku utleniania powierzchni spieków [166]. Dąbrowski i jego grupa [167] zbadała wpływ porowatości tytanu w zakresie 45-75% na odporność korozyjną. W badaniu wykazano, że materiał o większej porowatości charakteryzuje się mniejszą podatnością na korozję niż materiał o porowatości 45%. Warto dodać, że struktury porowate wykazują pewną hydrofobowość, z powodu wychwytywania pęcherzyków gazu i dzięki temu może to zwiększyć odporność korozyjną [168].

3. Wnioski z analizy stanu zagadnienia

Analiza dostępnej literatury pozwala określić wpływ danego pierwiastka na właściwości, strukturę i mikrostrukturę tytanu, a tym samym podjąć decyzję o zasadności zastosowania danego pierwiastka w stopie, lecz także umożliwia poznać luki badawcze, czyli obszary które nie zostały do tej pory szerzej poznane. Tym samym, na podstawie analizy literaturowej sformułowano następujące wnioski:

- Największy wpływ na właściwości stopów Ti ma struktura fazowa, którą determinują m. in. skład chemiczny, metoda i dobór parametrów wytwarzania danego stopu,
- Największe oddziaływanie na stabilizację fazy Ti- β wśród badanych stopów, będą miały dodatki tantalu oraz manganu, przy czym, przy takiej samej ilości jednego i drugiego pierwiastka, to Mn będzie wywierał znacznie większy wpływ na obecność fazy Ti- β w stopie tytanu,
- Spośród omawianych w pracy struktur tytanu (Ti- β , Ti- α' , Ti- α'' , Ti- ω), faza Ti- β charakteryzuje się najniższymi wartościami modułu sprężystości, przez co jej obecność w stopach Ti jest bardzo porządna,
- Wszystkie wykorzystane pierwiastki (Ta, Mn, Mg, Zn) są dobrze tolerowane przez komórki ludzkiego organizmu, jedynie Ag w większych ilościach i kształcie wydzielen w postaci włókien, wykazuje pewien stopień cytotoxyczności,
- W dostępnej literaturze brakuje prac omawiających wpływ Mg, Zn, Ag czy Mn na stop Ti-Ta po procesie mechanicznej syntezy, otrzymany metodą prasowania na gorąco lub spiekania iskrowo-plazmowego,
- Mechaniczna synteza pozwala otrzymywać roztwory stałe układów niemieszalnych ze sobą, stosując konwencjonalne techniki np. topienie. Dzięki temu, że proces odbywa się w temperaturze pokojowej, można zaprojektować oczekiwany stop bez konieczności uwzględniania nadwyżki materiałowej. W pewnych przypadkach może dochodzić do odparowywania pierwiastka o niższej temperaturze topnienia lub wrzenia,
- Procesy prasowania na gorąco i spiekania iskrowo-plazmowego, pozwalają na wytwarzanie stopów pozbawionych porowatości w krótszym czasie i niższej temperaturze, niż w przypadku metod konwencjonalnych, a tym samym pozwalają

na ograniczenie rozrostu ziaren, który w przypadku tychże metod, jest relatywnie znaczny,

- Najczęściej spotykana w literaturze metoda otrzymywania litych stopów zawierających w składzie Ta i Mn polega na wielokrotnym przetapianiu stopu. Brak jest w literaturze danych, dotyczących parametrów stosowanych w procesach HP i SPS stopów, zawierających w składzie omawiane pierwiastki stopowe w tytanie,
- Dodatek niskotopliwego pierwiastka może pozytywnie wpłynąć na proces spiekania stopu, poprzez dodatkowe skrócenie czasu i obniżenie temperatury konsolidacji stopu,
- Obecność w stopie pewnego stopnia porowatości wpływa na obniżenie właściwości mechanicznych, m. in. modułu sprężystości czy wytrzymałości na ściskanie, ale także rzutuje to pozytywnie na osteointegrację stopu z kością,
- Najczęściej pianki metaliczne otrzymuje się poprzez wprowadzenie poroforu organicznego w postaci soli albo polimeru, który w kolejnych etapach jest odparowywany albo wypłukiwany ze stopu. Za porofor może posłużyć także niskotopliwy, niemieszalny metal,

Na podstawie przedstawionych powyżej wniosków zrealizowano niniejszą pracę, w której wykorzystano proces mechanicznej syntezy, jako jedna z dostępnych metod homogenizacji materiałów w metalurgii proszków, w połączeniu ze spiekaniem swobodnym do otrzymania pianek metalicznych, a także prasowania na gorąco i spiekania iskrowo-plazmowego celem wytworzenia stopów litych.

4. Cel naukowy rozprawy

Celem badań było wytworzenie stopów litych oraz porowatych, które pozwolą na zrozumienie wpływu tantalu przy obecności innych dodatków stopowych: Mn, Mg, Zn, Ag na właściwości technologiczne i użytkowe stopów tytanu pod kątem ich potencjalnych zastosowań na implanty.

Hipotezy postawione w pracy

- Proces mechanicznej syntezy umożliwi wytworzenie nanokrystalicznych stopów na bazie Ti-Ta: trójskładnikowych (Ti-Ta-X) i czteroskładnikowych (Ti-Ta-Mn-Mg); gdzie X = Mg, Zn, Ag,
- Dodatek tantalu, przy obecności innych dodatków stopowych (Mn, Mg, Zn, Ag), wpływa na stabilizację fazy Ti- β ,
- Proces prasowania na gorąco i spiekania iskrowo-plazmowego umożliwi wytworzenie stopów Ti-Ta-X oraz Ti-Ta-Mn-Mg z nano- i ultradrobłą mikrostrukturą oraz wysokim stopniem zagęszczenia,
- Z otrzymanych stopów trójskładnikowych (Ti-Ta-Mg, Ti-Ta-Ag) możliwe będzie wytworzenie pianek metalicznych,
- Dodatek tantalu, przy obecności innych dodatków stopowych: Mn, Mg, Zn, Ag, może poprawić odporność korozyjną oraz biokompatybilność stopów tytanu.

Etapy realizacji pracy

- Otrzymanie stopów na bazie Ti-Ta-X i Ti-Ta-Mn-Mg, z zastosowaniem procesu mechanicznej syntezy; gdzie X = Mg, Zn, Ag,
- Dobór odpowiednich parametrów konsolidacji stopów litych, w celu zachowania nano-, bądź ultradrobnej mikrostruktury przy jednoczesnym wysokim stopniu zagęszczenia, czyli małej porowatości spieków,
- Przygotowanie form piankowych wybranych stopów z Mg (Ti-Ta+Mg, a następnie odparowanie Mg) oraz z dodatkiem Ag (Ti-Ta-Ag+porofor i kolejno odparowanie poroforu).
- Kontrola składu chemicznego po procesie konsolidacji (ważny aspekt w szczególności dla stopów zawierających w składzie pierwiastki niskotopliwe takie jak Mg czy Zn),
- Badanie wpływu Ta, Mn, Mg, Zn, Ag na strukturę, mikrostrukturę, moduł Young'a, zwilżalność powierzchni oraz odporność korozyjną uzyskanych stopów,
- Określenie wpływu Ta, Mg, Zn, Ag w stopach trójskładnikowych, na właściwości biologiczne stopów litych oraz porowatych.

5. Metodyka badawcza

5.1 Synteza stopów tytanu

5.1.1 Proces mechanicznej syntezy

Wszystkie badane stopy otrzymano z zastosowaniem procesu mechanicznej syntezy. Dzięki tej metodzie wytwarzania możliwe jest otrzymanie homogenicznego proszku, w którym poszczególne składniki są równomierne wymieszane w objętości materiału, przy jednoczesnym znacznym rozdrobieniu ziaren. Wynikiem takiego rozdrobnienia jest wygenerowanie krystalitów wielkości kilku, kilkunastu nanometrów lub nawet amorfizacja syntezowanego stopu. Do syntezy wykorzystano młynek typu „shaker” 8000M firmy SPEX, generujący bardzo dużą energię zderzeń, większą niż inne typy młynków stosowane w mechanicznej syntezie, np. planetarny albo rotacyjny [110].

Materiał wsadowy stanowiły proszki metali o dużej czystości (tab. 6). Proszki do syntezy naważono na precyzyjnej wadze firmy RADWAG z dokładnością do 0,001 g. Reaktor mielący i mielniki były wykonane z zahartowanej stali o średnicy 6, 8 oraz 10 mm. Za mielniki posłużyły kule stalowe, o różnej średnicy i masie. W każdym z badanych stopów zastosowano stosunek masy kul do masy proszku 10:1. Wyjątkiem był stop Ti-Ta-Mg, w którym to Mg posłużył jako porofor, tam ten stosunek wynosił 20:1. Naważanie, załadunek/wyładunek reaktora odbywał się w komorze rękawicowej Labmaster 130 firmy MBraun, zapewniającej atmosferę argonu o zawartości $O_2 < 2$ ppm i $H_2O < 1$ ppm.

Tab. 6. Proszki zastosowane w procesie mechanicznej syntezy

| Symbol pierwiastka | Uziarnienie [mesh] | Czystość [%] | Dostawca |
|--------------------|--------------------|--------------|---------------|
| Ti | 325 | 99,5 | AlfaAesar |
| Ta | 100, 325 | 99,98 | AlfaAesar |
| Mg | 325 | 99,8 | AlfaAesar |
| Ag | 325 | 99,8 | Sigma-Aldrich |
| Mn | 325 | 99,0 | Sigma-Aldrich |
| Zn | 30 - 100 | 99,0 | Sigma-Aldrich |

Proces mechanicznej syntezy przebiegał aż do momentu otrzymania jednorodnego stopu, tj. określonego stałą intensywnością i szerokością poszczególnych pików na

dyfraktogramie rentgenowskim. Czas syntezy zależał m. in. od składu chemicznego stopu i wynosił 14, 20, 24 albo 40 h.

5.1.2 Konsolidacja proszków po procesie mechanicznej syntezy

W zależności od przyjętych założeń, materiały proszkowe wytworzone w procesie mechanicznej syntezy, spieczono z zastosowaniem jednej z trzech przedstawionych poniżej metod.

5.1.2.1 Prasowanie i spiekanie swobodne

Materiały proszkowe otrzymane w procesie mechanicznej syntezy, przeznaczone do otrzymania struktur porowatych, poddano konsolidacji dwuetapowej, prasowania jednoosiowego i spiekania swobodnego. W pierwszym etapie matrycę stalową zasypywano proszkiem i poddawano prasowaniu pod ciśnieniem 1000 MPa (tab. 7). W stopie Ti-Ta-Mg, jako porofor (wypełniacz przestrzeni) zastosowano magnez, natomiast w stopach Ti-Ta-Ag jako porofor posłużył mocznik (Sigma-Aldrich), który został dodany i wymieszany z proszkiem po mechanicznej syntezie zanim cały układ został umieszczony w matrycy. Drugi etap, w przypadku stopów Ti-Ta-Ag + mocznik, polegał na wygrzaniu wypraski w temperaturze 300°C, celem odparowania poroforu i w kolejnym etapie spieczenia ziaren proszku w temperaturze 1300°C. Do tego posłużył piec rurowy firmy Nabertherm, z którego przed rozpoczęciem grzania usunięto powietrze (10^{-3} Pa). Ze stopu Ti-Ta-Mg pominięto pośredni etap odparowania i od razu podgrzano stop do temperatury spiekania. Powstające w trakcie spiekania pary metalu (Mg) były usuwane przez pompę próżniową. Spieki chłodzono z piecem do temperatury pokojowej. Składy, średnice wyprasek, ciśnienie prasowania, temperatury odparowywania i spiekania próbek porowatych podano w tabeli 7.

Tab. 7. Parametry prasowania i spiekania materiałów

| Materiał [%wag.] | Średnica matrycy [mm] | Prasowanie | | Odparowanie | | Spiekanie | |
|---|-----------------------|----------------------------|---------------------|-------------|-----------|------------|-----------|
| | | Ciśnienie prasowania [MPa] | Czas prasowania [s] | Temp. [°C] | Czas [ks] | Temp. [°C] | Czas [ks] |
| Ti30Ta(30,40,50)Mg | 10 | | | - | - | 1300 | 10,8 |
| Ti(30,40)Ta(3,5)Ag + 70%obj. mocznik | 8 | 1000 | 10 | 300 | 10,8 | 1300 | 10,8 |

5.1.2.2 Prasowanie na gorąco z grzaniem indukcyjnym

Do otrzymania spieków litych, bezporowatych zastosowano metodę prasowania na gorąco, w której jednocześnie materiał proszkowy jest prasowany i nagrzewany do temperatury konsolidacji. W pierwszym kroku, otrzymany materiał po syntezie odważono w komorze rękawicowej i umieszczono w grafitowej matrycy o średnicy otworu 8 mm. Matrycę od dołu i od góry zamknięto stemplami grafitowymi. Zarówno stemple jak i matryca były pokrywane azotkiem boru firmy Henze BNP. Pokrycie tych elementów, umożliwiło zmniejszenie dyfuzji węgla wewnątrz spiekanej proszku oraz ułatwiło przemieszczanie stempli w matrycy. Przygotowane w ten sposób zamknięte matryce z proszkiem metalicznym, umieszczono w komorze grzejnej prasy jednoosiowej firmy Elbit FI-W i zadawano wstępne obciążenie 20 MPa, co miało za zadanie wstępnie zagęścić materiał. Dalej, komora po zamknięciu została odpompowywana do poziomu ciśnienia 50 Pa. Po odpompowaniu gazu, rozpoczynał się właściwy etap zagęszczania i spiekania proszku z zastosowaniem modułu grzania indukcyjnego (HFIH – z ang. High Frequency Induction Heating). Parametry spiekania dobierano tak, by możliwe było otrzymanie spieków o możliwe wysokim stopniu zagęszczenia, z niewielką ilością porów (tab. 8). Otrzymane spieki chłodzono z piecem.

Tab. 8. Parametry prasowania na gorąco

| Materiał [%wag.] | Średnica matrycy [mm] | Prasowanie [MPa] | Szybkość nagrzewania [°C/s] | Temp. spiekania [°C] | Czas spiekania [s] |
|------------------------|-----------------------|------------------|-----------------------------|----------------------|--------------------|
| Ti(30,40)Ta(3,5)Mg | 8 | 50 | 75 | 750 | 10 |
| Ti(30,40)Ta(3,5)Zn | | | | | |
| Ti(30,40)Ta(3,5)Ag | | | 85 | 850 | |
| Ti(25,30)Ta10Mn(3,5)Mg | | | | | |

5.1.2.3 Spiekanie iskrowo-plazmowe

Zastosowano metodę spiekania iskrowo-plazmowego celem porównania wpływu metody spiekania i zadanych parametrów na otrzymywanie spieków bezporowatych i ich właściwości. Przygotowanie materiału wsadowego wyglądało podobnie, jak miało to miejsce przy prasowaniu na gorąco. W komorze rękawicowej proszek odważono, umieszczono w matrycy i zamknięto od góry i od dołu stemplami. Zamiast modułu grzania indukcyjnego

zastosowano piec HP D 25/3 wyposażony w moduł grzania iskrowo-plazmowego (SPS – z ang. Spark Plasma Sintering) firmy FCT Systeme GmbH (tab. 9).

Tab. 9. Parametry spiekania iskrowo-plazmowego

| Materiał [%wag.] | Średnica matrycy [mm] | Ciśnienie prasowania [MPa] | Tempo grzania [°C/s] | Temp. spiekania [°C] | Czas spiekania [s] |
|------------------------|-----------------------|----------------------------|----------------------|----------------------|--------------------|
| Ti(25,30)Ta10Mn(3,5)Mg | 20 | 100 | 16 | 950 | 10 |

5.2 Badania struktury i właściwości materiałów

Po procesie konsolidacji, każdą próbkę inkludowano w żywicy przewodzącej KonductoMet firmy Buehler. Zgłądy szlifowano na papierach wodnych o gradacji 320 – 2000 mesh z zastosowaniem szlifierko-polerki Forcipol 102 wyposażonej w moduł sterujący Forcimat 52 firmy Metkon. Następnie, powierzchnie próbek były polerowane z zastosowaniem zawiesiny wodnej Al_2O_3 lub pasty diamentowej.

5.2.1 Rentgenowska analiza strukturalna i fazowa

Strukturę materiału w trakcie i po mechanicznej syntezie, jak i po jego konsolidacji określono przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego Empyrean XRD (Panalytical Malvern) wyposażonego w lampę generującą promieniowanie CuK_{α} o długości fali $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. Dla każdej badanej próbki zastosowano jednakowe parametry napięcia $V = 45 \text{ kV}$ i prądu lampy $A = 40 \text{ mA}$, wielkość kroku $0,0334^{\circ}$, czas zliczania na krok 2 s. Otrzymane dyfraktogramy poddano analizie fazowej jakościowej oraz ilościowej w programie Maud 2.91 firmy Luca Lutterotti z zastosowaniem bazy krystalograficznej Crystallography Open Database (COD) dla stopu Ti-Ta-Mg (wykorzystanym w strukturach porowatych) oraz dla pozostałych stopów posłużono się programem HighScore Plus 5.1 z zastosowaniem bazy danych krystalograficznych PDF-4+ 2021 v4.2103 (ICDD).

Materiał po mechanicznej syntezie w formie proszkowej, przeanalizowano pod kątem wielkości krystalitów, stosując metodę Williamsona-Halla, która szerzej została omówiona w pracy [169].

W identyfikacji i określeniu procentowego udziału poszczególnych faz, zastosowano metodę Rietvelde. Ponadto, dzięki wspomnianej metodzie możliwe było wyznaczenie zmian parametrów (rozmiaru, objętości) komórek elementarnych, zidentyfikowanych faz.

5.2.2 Badania mikrostruktury

5.2.2.1 Mikroskopia optyczna

Ocenę porowatości wypolerowanych powierzchni przeprowadzono z zastosowaniem mikroskopu Olympus GX51 z wbudowaną kamerą cyfrową do rejestracji obrazu. Przy pomocy dołączonego do mikroskopu oprogramowania, określono średnią procentową zawartość porów na powierzchni zglądów. W tym celu wykonywano po trzy fotografie powierzchni, losowo wybranych miejsc przy wybranym powiększeniu, po czym zmieniano powiększenie na większe i ponownie zrobiono serię zdjęć różnych obszarów próbki, które poddano analizie.

5.2.2.2 Mikroskopia elektronowa i analiza składu chemicznego

5.2.2.2.1 Skaningowa mikroskopia elektronowa

Do obrazowania wypolerowanych powierzchni próbek wykonanych ze stopu Ti-Ta-X gdzie X = Mg, Zn albo Ag oraz próbek porowatych: Ti-Ta z Mg i Ti-Ta-Ag z dodatkiem mocznika, gdzie Mg i mocznik były wykorzystane jako porofory, zastosowano mikroskop skaningowy MIRA3 firmy Tescan, wyposażony w detektory SE, BSE oraz spektrometr EDS Ultim Max 65 firmy Oxford Instruments. Przy obrazowaniu powierzchni, zastosowano napięcie przyspieszające 10 kV. Spektrometrem EDS dokonano jakościowej i ilościowej analizy składu chemicznego oraz zebrano mapki rozkładu pierwiastków na powierzchni. Mikroanalizatorem EDS, zawierającym detektor Si(Li), zebrano informacje o składzie chemicznym próbek, przy napięciu przyspieszającym 10 kV i ustawionym pod kątem 55°.

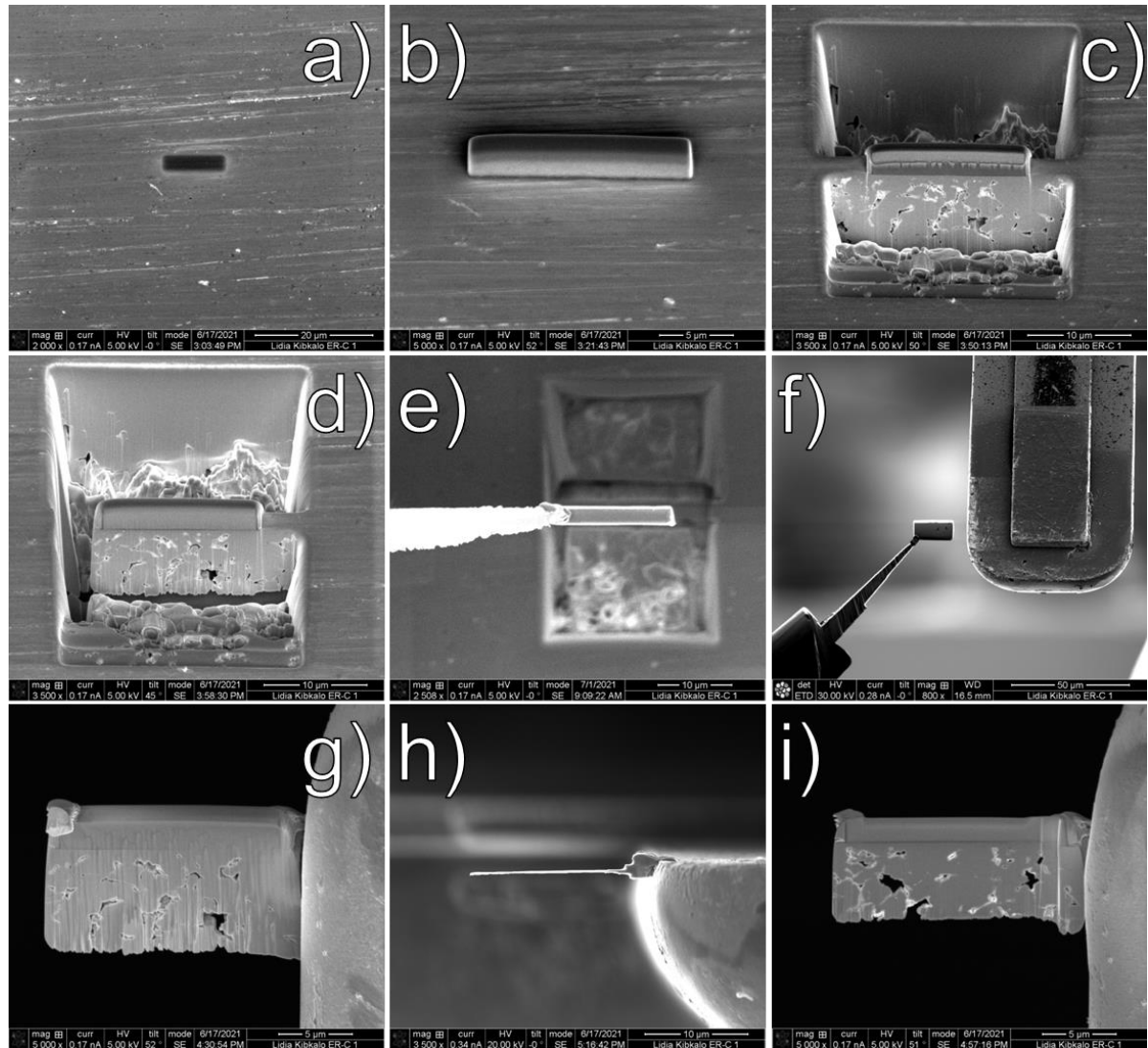
5.2.2.2.2 Transmisyjna mikroskopia elektronowa

Otrzymane po mechanicznej syntezie proszki ze stopu Ti-Ta-Mg, z przeznaczeniem do wytworzenia struktur porowatych, zbadano na mikroskopie transmisyjnym CM 20 Super Twin firmy Philips. Na podstawie uzyskanych obrazów określono rozmiary krystalitów proszków. Przy pomocy ultradźwięków proszki zdyspergowano w etanolu, w czasie 60 s i jedną kroplę takiej zawiesiny przeniesiono na siateczkę miedzianą. Obrazy zebrano przy napięciu przyspieszającym 200 kV.

Celem przygotowania preparatów do badań TEM otrzymanych spieków ze stopu Ti-Ta-Mn-Mg, wycięto fragmenty o wymiarach 2,3 x 2,3 mm przy pomocy piły drutowej, które w dalszych etapach przygotowywano do badań na mikroskopie transmisyjnym. Wycięte bloki mocowano na stoliku i umieszczano w uchwycie Disc Grinder Model 623 (Gatan), umożliwiającym regulację ilości usuwanego materiału. Próbki pocieniano po obu stronach do momentu uzyskania grubości poniżej 100 μm . W trakcie szlifowania zmniejszono ziarnistość papieru, celem usunięcia występującej w warstwie wierzchniej pewnej strefy zdefektowanej po papierze ściernym i procesie cięcia. Czynność wykonywano po obu stronach próbki. Na koniec obie powierzchnie wypolerowano zawiesiną krzemionkową o gradacji 0,04 μm . Następnie, w tak przygotowanej cienkiej folii wykonywano pośrodku wgłębienie za pomocą miedzianego krążka zamontowanego na Dimple Grinder Model 656 firmy Gatan. Jako środka erozyjnego do dalszego pocieniania użyto zawiesiny diamentowej o średnicy cząstek 3 μm . Po uzyskaniu 20 μm grubości w miejscu wgłębienia, powierzchnie wypolerowano filcem z dodatkiem zawiesiny krzemionkowej 0,04 μm . Na koniec wykonano otwór przelotowy przy pomocy pocieniarki jonowej PIPS2 Model 695 firmy Gatan. Dwa działa pocieniarki jonowej były ustawione kolejno pod kątem -10° i $+10^\circ$. Generowana przez działa wiązka składała się z jonów argonu, które były przyspieszane napięciem 5kV. Uzyskano cienką folię do badań TEM o grubości przy krawędzi otworu < 100 nm.

Na mikroskopie FEI Helios NanoLab 460F1 FIB-SEM [170], przygotowano lamele z wyprasek (sprasowany na zimno proszek bez spiekania po procesie mechanicznej syntezy) stopów Ti-Ta-Mn-Mg. Na rysunku 22 przedstawiono i omówiono poszczególne etapy wycinania lamel, przeznaczonych do badań TEM.

Obserwacje lamel, wyciętych przy użyciu skoncentrowanej wiązki jonów, na mikroskopie skaningowym oraz przygotowanych cienkich folii, przeprowadzono na trzech mikroskopach transmisyjnych. Do pogładowego obrazowania, wstępnej selekcji obszarów, z których możliwe było uzyskanie dyfrakcji z jednego ziarna, wraz z jego ustawieniami na uchwycie manipulatora, posłużono się mikroskopem Tecnai G2 F20 firmy FEI [171]. Przy jego użyciu określono również punktowo grubość badanych obszarów stosując technikę spektroskopii strat energii elektronów (EELS – z ang. Electron Energy Loss Spectroscopy). Analizę składu chemicznego, wysokorozdzielcze obrazy oraz pomiary grubości próbek wykonano na FEI ChemiSTEM [172] oraz Hitachi HF5000. Wyniki z analizy składu chemicznego poddano kompensacji poprzez uwzględnienie rezultatów z pomiaru grubości



Rys. 22. Etapy przygotowania lamelek do badań na mikroskopie transmisyjnym z luźno sprasowanego proszku otrzymanego po mechanicznej syntezie: osadzenie wstępnej warstwy ochronnej węgla a); osadzenie warstwy ochronnej platyny b); usunięcie z obu stron warstwy materiału c); uwolnienie lameli z materiału podłoża, wprowadzenie manipulatora d); zamocowanie lameli na manipulatorze, odcięcie lameli e); transportowanie lameli na uchwyt miedziany i jej zamocowanie f); lamela przed pocienieniem na uchwycie miedzianym g); pocienianie lameli do momentu uzyskania kilkudziesięciu nanometrów grubości h); gotowa lamela do badań na mikroskopie transmisyjnym i)

(EELS) obszarów, z których zbierana była informacja detektorem EDX. Próbkę na każdym z omawianych mikroskopów zbadano stosując napięcie przyspieszające 200 kV.

5.2.3 Metody pomiaru właściwości mechanicznych

Pomiary właściwości sprężystych wykonano przy pomocy dwóch nanoindenterów Picodentor HM500 (Fischer) oraz Nanoindentation tester NHT² (Anton Parr). Pierwsze urządzenie było wyposażone w diamentową końcówkę Vickers'a, drugi zaś w diamentową, zmodyfikowaną końcówkę Berkovich'a. Zgodnie z normą ISO 14577-1 [173], dokonano pomiaru następujących parametrów: twardość Martens'a (HM), twardość Vickersa (HV) oraz moduł sprężystości (EIT). Wgłębienia wykonano przy sile 300 mN przez 20 i 5 sekund. Do obliczeń przyjęto współczynnik Poissona $\nu = 0,34$.

Spieki porowate poddano statycznej próbie ściskania. Do pomiaru wytrzymałości na ściskanie i modułu sprężystości zastosowano maszynę wytrzymałościową 4483 Instron, przy szybkości odkształcania $0,001 \text{ s}^{-1}$.

5.2.4 Metoda pomiaru zwilżalności powierzchni

Pomiary zwilżalności i swobodnej energii powierzchniowej przeprowadzono na analizatorze kształtu kropli DSA25 firmy Krüss-Scientific. Do analizy wykorzystano krople wody destylowanej i glicerolu (gliceryny) o objętości pojedynczej kropli $2,0 \mu\text{l}$. Swobodną energię powierzchniową określono poprzez pomiar kąta zwilżania (CA) zgodnie z modelem Owens, Wendt, Rabel i Kaelble (OWRK) za pomocą programu Krüss Advance. Dla każdej cieczy wyznaczano część dyspersyjną oraz polarną kropli. Pozostałe parametry były następujące: prędkość dozowania $0,2 \text{ ml/min}$, czas pomiaru 5s , częstotliwość sondowania dla pomiarów to 10 klatek na sekundę (FPS). Kształt kropki dopasowywano metodą Young'a Laplace'a. Pomiary przeprowadzono w temperaturze otoczenia $22,0^\circ\text{C}$.

5.2.5 Metoda pomiaru odporności korozyjnej

Badania korozyjne przeprowadzono na powierzchniach wypolerowanych, nietrawionych próbek litych. Do tego posłużono się potencjostatem SOLARTRON 1285 firmy Solartron Analytical, pracującym w trybie potencjodynamicznym. Pomiary przeprowadzono w elektrolicie o składzie roztworu Ringera (tab. 10). Wykorzystano układ trójelektrodowy na bazie komory elektrochemicznej EG&G K0047 firmy Princeton Applied Research. W skład tego układu wchodziły dwa pręty grafitowe jako przeciwelektrody, zamocowana próbka jako elektroda robocza oraz platynowa elektroda ERPt-11 (Hydromet) jako elektroda referencyjna.

Powierzchnia robocza próbek wynosiła 0,5 cm². Dla każdego spieku, przed pomiarem krzywych polaryzacji, przeprowadzano stabilizację potencjału obwodu otwartego (OCP), w czasie 3600 s. Zakres badanego potencjału mieścił się od -0,7 V do +2,5 V względem OCP. Szybkość skanowania ustawiono na 0,5 mV/s. Testy realizowano w temperaturze 37°C, odpowiedniej dla temperatury człowieka.

Tab. 10. Skład chemiczny roztworu Ringera

| Chlorek sodu [g/l] | Chlorek potasu [g/l] | Chlorek wapnia [g/l] | Wodorowęglan sodu [g/l] |
|--------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|
| 9,00 | 0,42 | 0,48 | 0,20 |

5.2.6 Badania biozgodności

Cytotoksyczność stopów trójskładnikowych litych oraz porowatych, zbadano in vitro na normalnych ludzkich osteoblastach (CC-2538, NHost) i ludzkich fibroblastach więzadeł ozębnej (CC-7049, HPLF) (Lonza Group Ltd.), otrzymanych w warunkach statycznych (sterylnych). Komórki hodowano w stężeniu 5000 komórek na dołek, w 1 ml pożywki hodowlanej na każdej próbce. W inkubatorze o temperaturze 37°C zastosowano atmosferę z 5% zawartością CO₂. Proces hodowli trwał 24, 48, 72 i 96 godzin. Proliferację komórek w kondycjonowanych pożywkach wyrażono jako procentową wartość względnej żywotności komórek (RVC) względem pożywki odniesienia. Materiałem odniesienia była pożywka z czystym, litym, mikrokryształicznym tytanem i na wykresach wyników przedstawiany jest jako 100%. Wszystkie badane próbki były sterylizowane w autoklawie w 120°C przez 15 min i następnie umieszczone na płytce w 24 przegródkach. Istotność statystyczną analizowano za pomocą jednokierunkowej analizy wariancji rang Kruskala-Wallisa z opcją wielokrotnych powtórzeń SigmaStat 3.5 (Systat Software Inc.) z testem U-Manna Whitneya. Poziom istotności był ustalony na $p < 0,05$.

Właściwości antybakteryjne próbek ze srebrem, sprawdzono z wykorzystaniem następujących zbiorów szczepów (z ATCC): *S. aureus* 6538; *P. aeruginosa* 15442i i *C. albicans* 10231. Podczas eksperymentów z tworzenia się biofilmu, wszystkie szczepy hodowano na płynnej pożywce z bulionu tryptonowo-sojowego (TSB) (Biocorp), a odpowiednie podłoża agarowe (Columbia, Sabouraud, McConkey; Biocorp) użyto do ochrony szczepów. Grupę badaną stanowiły stopy, zaś komercyjnie czysty tytan grupę kontrolną. Badane próbki były w formie dysków (krążków). Szczepy bakterii hodowane na odpowiednich płytkach agarowych

(*S. aureus*, płytki Columbia; *C. albicans*, płytki Sabourad; *P. aeruginosa*, płytki McConkey), przeniesiono do płynnej pożywki TSB i inkubowano przez 24 h w 37°C w warunkach tlenowych. Po inkubacji szczepy rozcieńczono do gęstości 1 McFarland (MF) z wykorzystaniem densytometru Densi-LA-meter II (Biosciences). Rozcieńczone drobnoustroje zostały zaszczipione w 24 dołkach zawierających krążki ze stopu tytanu oraz czystego tytanu. Przeprowadzono kolejną inkubację 24 h w 37°C. Następnie próbki przepłukano sterylną solą fizjologiczną, w celu usunięcia niezwiązanych komórek i pozostawienia biofilmu tylko na powierzchni krążka. W kolejnym kroku dyski z biofilmem przeniesiono do świeżej, sterylnej pożywki TSB zawierającej 1% 2,3,5-trifenylo-2H-tetrazoliu (TTC; Sigma-Aldrich) i pozostawiono na 4 godziny. TTC to bezbarwny związek, który w obecności żywych, aktywnych metabolicznie komórek zmienia się w czerwony formazan. Po inkubacji, próbki przeniesiono do mieszaniny etanolu z kwasem octowym w stosunku 95:5 (obj.) i poddano energicznemu wytrząsaniu na wytrząsarce do płytek (Schuttiken) w celu uwolnienia barwnika z wnętrza komórek. Następnie zebrano pożywkę zawieszoną w formazanie i określono jej stężenie za pomocą spektrometru Thermo Scientific Multiscan Go (Waltham) przy długości fali 480 nm. Analizę statystyczną przeprowadzono za pomocą pakietu SigmaStat 2.0 (SPSS). Dane ilościowe z wyników eksperymentalnych analizowano za pomocą niesparowanego testu-t z poprawką Welcha, przy poziomie istotności ustalonym na $p < 0,05$.

6. Wyniki badań

6.1 Stopy porowate na bazie układu Ti-Ta-X; (X = Mg, Ag)

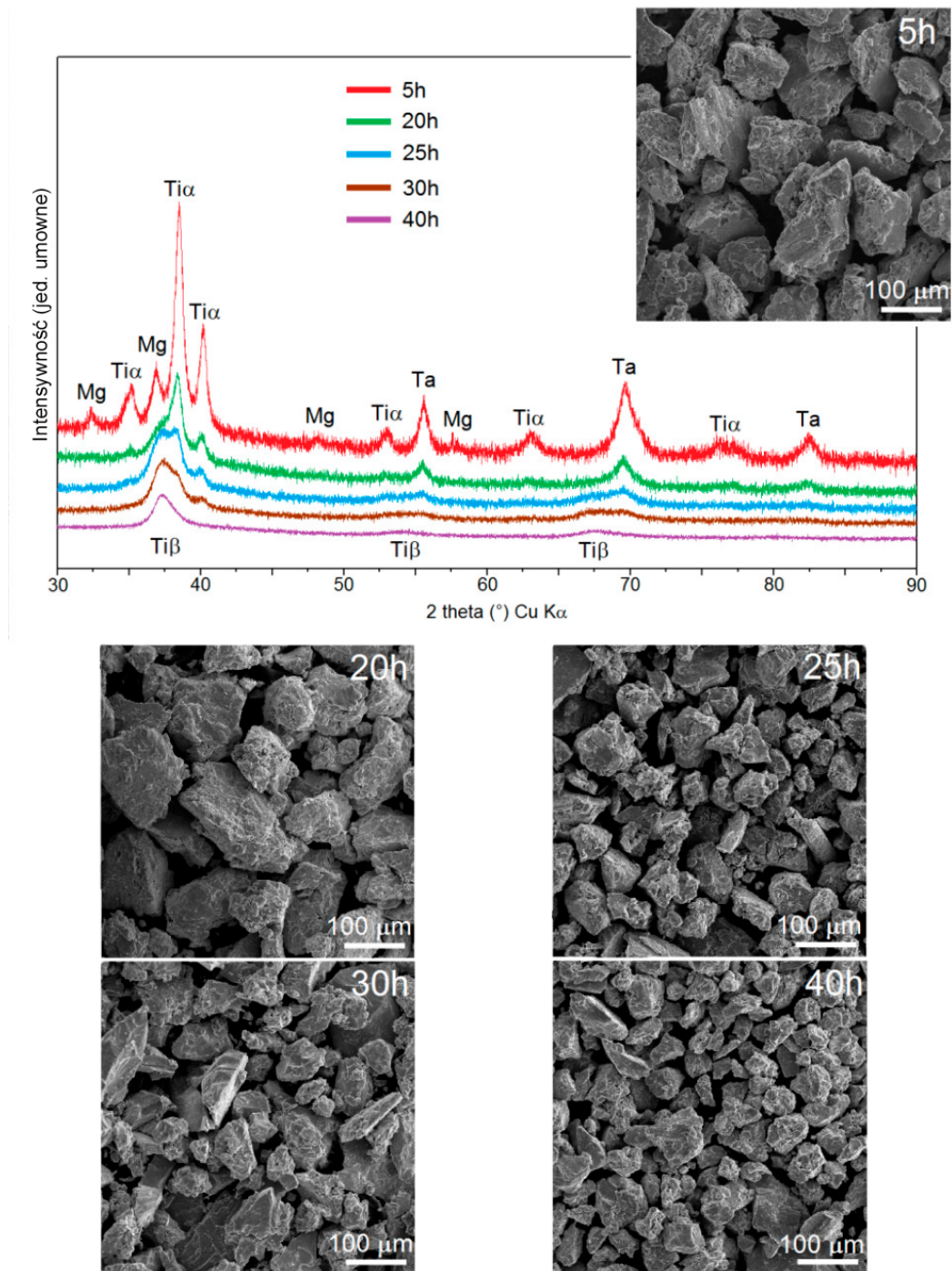
6.1.1 Struktura

Pierwszym etapem do otrzymania materiału wyjściowego na próbki porowate, było przeprowadzenie mechanicznej syntezy (MS) czystych proszków metali. Stopy na bazie $Ti_{30}Ta_yMg$, gdzie $y = 30, 40, 50\%$ wag. Mg, poddano syntezie przy stosunku masy mielników do masy proszku (BPR) wynoszącym 20:1 [69]. W przypadku stopów Ti_xTa_yAg , gdzie $x = 30, 40\%$ wag. Ta; $y = 3, 5\%$ wag. Ag, BPR wynosił 10:1 [174]. Różnice w BPR wynikały z właściwości mielonych proszków.

Zachodzące zmiany w strukturze w trakcie mechanicznej syntezy w stopach Ti-Ta-Mg oraz Ti-Ta-Ag, zarejestrowano wykorzystując dyfraktometr rentgenowski. Na rysunkach 23, 24 oraz 26 przedstawiono widma XRD, wraz z obrazami SEM z detektora SE prezentującymi zmiany morfologii proszków na różnych etapach mechanicznej syntezy.

Przykładowy przebieg zmian struktury stopu Ti-Ta-Mg przeznaczonego do wytworzenia pianek o składzie $Ti_{30}Ta_{30}Mg$, podczas mechanicznej syntezy przedstawiono na rysunku 23. Na zarejestrowanym widmie proszku po 5 h mielenia bardzo dobrze widoczne są poszczególne piki dyfrakcyjne pochodzące od Ti, Ta oraz Mg. Po krótkim czasie możliwe jest uzyskanie wstępnej mieszaniny proszków. Wydłużenie czasu mielenia prowadzi do zmniejszania się intensywności pików pochodzących od poszczególnych pierwiastków stopowych i pojawienia się nowych refleksów odpowiadających fazie Ti- β . W trakcie przebiegu mechanicznej syntezy dochodzi do zmian struktury. Piki odpowiadające tantalowi, pierwiastkowi stabilizującemu fazę Ti- β , przestają być widoczne na dyfraktogramach po długim czasie MS. Podobne zjawisko dotyczy intensywności pików pochodzących od Ti- α i Mg. Po około 20 h mechanicznej syntezy pojawiły się piki odpowiadające fazie Ti- β . Intensywność wspomnianych pików wzrasta pomiędzy 25 a 30 h syntezy. Po 40 h mielenia na dyfraktogramie stopu zawierającego 30%wag. Mg, występują już tylko piki pochodzące od Ti- β .

Dla każdego z badanych stopów z magnezem, przebieg mechanicznej syntezy wyglądał podobnie. Dyfraktogramy proszków z układu Ti-Ta-Mg po 40 h MS przedstawiono na rysunku 24.

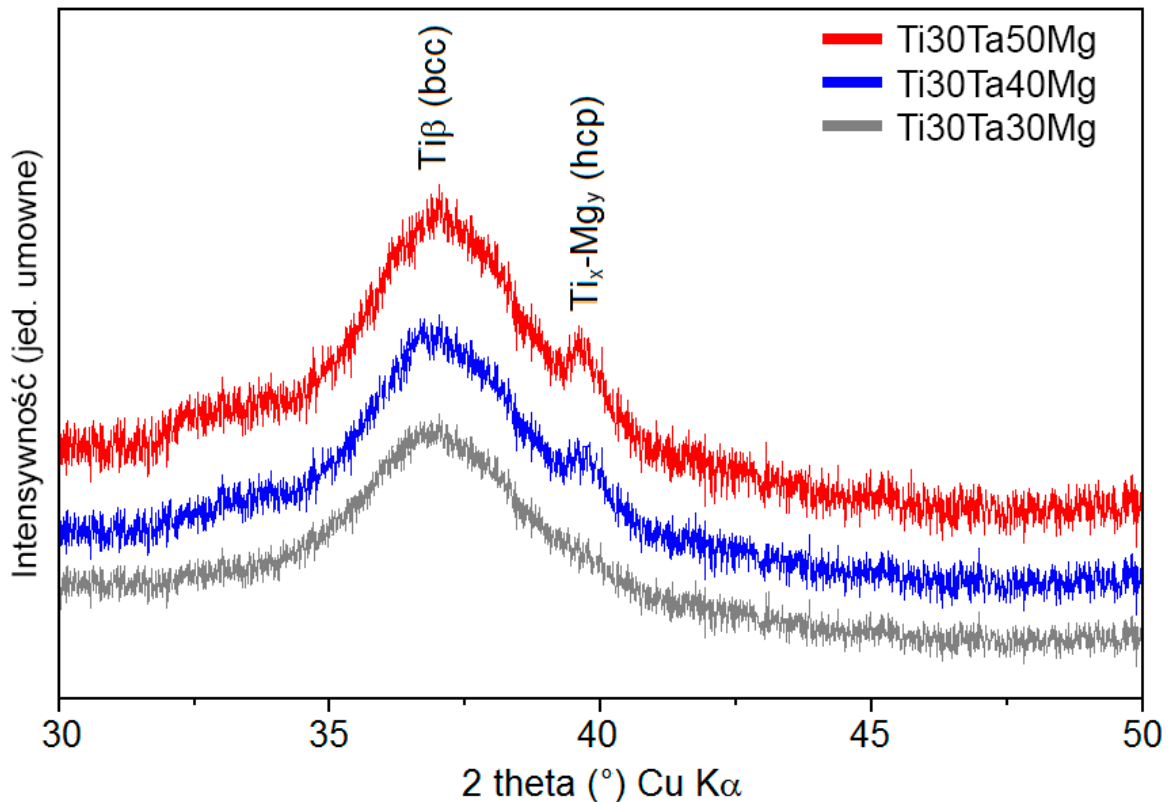


Rys. 23. Dyfraktogramy stopu Ti₃₀Ta₃₀Mg i obrazy ze skaningowego mikroskopu elektronowego proszków dla różnych czasów procesu MS

Wraz ze wzrostem zawartości magnezu w stopie Ti-Ta-Mg, zarejestrowano pojawienie się dodatkowej fazy Ti-Mg o strukturze heksagonalnej przestrzennie centrowanej. Efekt ten zauważono dla stopów o zawartości magnezu 40 i 50%wag.

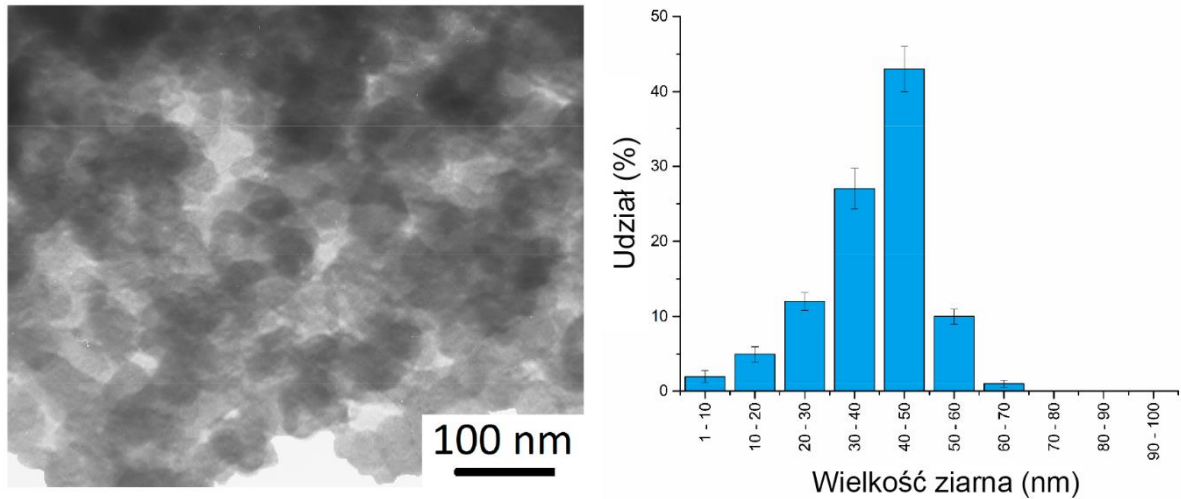
Na zamieszczonych na rysunku 23 mikro fotografiach z SEM proszku po kolejnych etapach MS wynika, że wszystkie proszki charakteryzują się spękaną i porowatą morfologią,

składają się z nieregularnych aglomeratów. Są to typowe kształty i formy cząstek proszków występujących po przeprowadzeniu mechanicznej syntezy. Po dłuższym czasie MS zaobserwowano trend zmniejszenia się wielkości cząstek proszku z ponad 200 μm po 5 h do około 50 μm po 40 h MS, co jest naturalnym zjawiskiem występującym w procesie mechanicznej syntezy.



Rys. 24. Dyfraktogramy proszków stopów $\text{Ti}_{30}\text{Ta}_x\text{Mg}$ $x = 30, 40, 50\%$ wag., po 40 h mechanicznej syntezy

Jedną z zalet zastosowania magnezu w stopie tytanu jest otrzymanie bardzo dobrego uzysku materiałowego (udział materiału po MS w stosunku do materiału wsadowego) po mechanicznej syntezy. W jednej z prac [175], wykorzystano małą ilość magnezu (0,5%wag.) czego skutkiem był uzysk na poziomie około 65% po 2h MS do wartości około 50% przy dodatku 0,25%wag. magnezu. Porównując uzyskane wyniki z inną pracą [176], gdzie wykorzystano omawiany pierwiastek, można stwierdzić że uzysk materiałowy rośnie wraz ze wzrostem zawartości Mg. Wprowadzenie 30, 40, 50%wag. Mg do stopu tytanu jest stosunkowo dużą ilością. Niemniej, dzięki temu uzyskano znaczny wzrost wydajności procesu. Dla badanych stopów uzysk materiałowy jest bardzo wysoki i po 40 h mechanicznej syntezy, dla wszystkich badanych stopów, wyniósł ponad 94%.



Rys. 25. Przykładowe zdjęcie proszku z mikroskopu transmisyjnego oraz rozkład wielkości ziarna dla stopu Ti30Ta30Mg

Stosując proces mechanicznej syntezy możliwe jest uzyskanie materiałów amorficznych, nanokrystalicznych lub o ultradrobnyim ziarnie. Rysunek 25 przedstawia przykładowy obraz z mikroskopu transmisyjnego oraz rozkład wielkości ziarna proszku stopu Ti30Ta30Mg po procesie MS. Wyznaczone wielkości ziarna na mikroskopie transmisyjnym, wraz z wynikami z analizy strukturalnej stopów Ti-Ta-Mg po mechanicznej syntezie przedstawiono w tabeli 11.

Tab. 11. Dane krystalograficzne proszków po mechanicznej syntezie stopów Ti-Ta-Mg

| Stop | d [nm] | a [Å] | V [Å ³] | Q [%] | Q_{Ti-Mg} [%] | R_{wp} [%] | R_{exp} [%] | S |
|------------|----------|---------|-----------------------|---------|-----------------|--------------|---------------|------|
| Ti30Ta30Mg | 44 ± 8 | 3,356 | 37,78 | 100 | - | 4,81 | 2,85 | 1,45 |
| Ti30Ta40Mg | 53 ± 6 | 3,366 | 38,13 | 100 | - | 5,66 | 3,23 | 1,70 |
| Ti30Ta50Mg | 87 ± 12 | 3,378 | 38,54 | 95,92 | 4,08 | 6,58 | 3,49 | 1,98 |

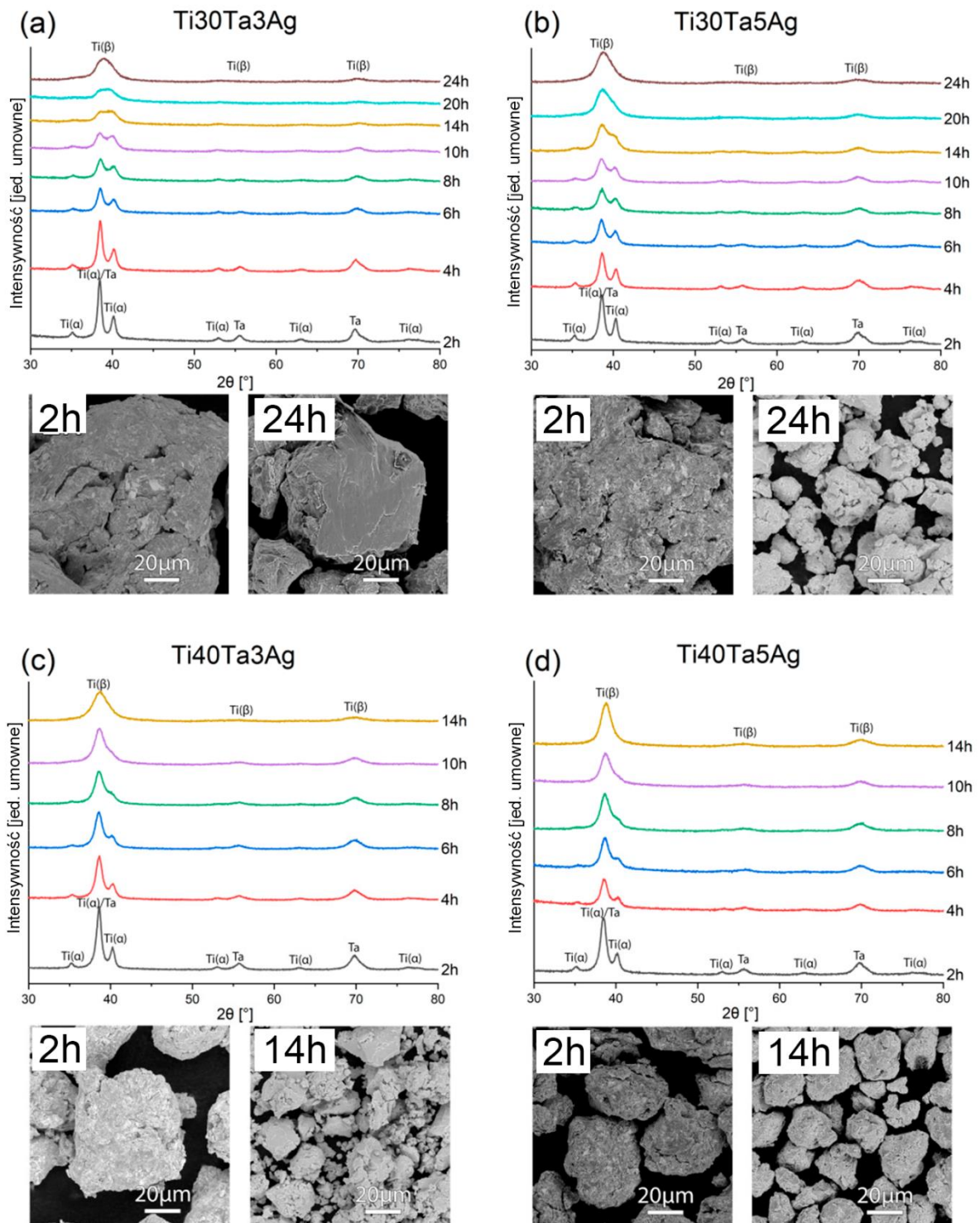
d – średni rozmiar krystalitu; a – parametr sieci; V – objętość komórki elementarnej; Q – udział procentowy stopu; Q_{Ti-Mg} – udział procentowy fazy Ti-Mg; R_{wp} – ważony współczynnik dyfraktogramu; R_{exp} – oczekiwany współczynnik R ; S – stopień dopasowania

We wszystkich stopach zaobserwowano krystality o rozmiarach nanometrycznych. Na obrazach TEM zauważono jednorodne sferyczne nanoziarna. Dla zbadanych stopów zaobserwowano wzrost wielkości krystalitów, wraz ze wzrostem zawartości Mg w stopie. Stop zawierający 50%wag. Mg posiadał krystality o średnicy ok. 70 – 90 nm, natomiast dla stopu z 30%wag. Mg średni rozmiar krystalitów mieścił się w przedziale 30 – 50 nm. Przy większej zawartości Mg, zjawisko umocnienia i pęknięcia mogło być ograniczone, ze względu na zmniejszoną akumulację defektów sieci, wywołaną rekrytalizacją stopu (duża zawartość

magnezu, niska temperatura topnienia) oraz nowo powstałą fazą Ti-Mg. Oczywistym jest, że parametry sieci krystalicznej stopu zmieniają się równolegle ze składem chemicznym. Przy wzroście zawartości Mg w stopie, wyraźnie ulega zmianie parametr sieci, a razem z nim objętość komórki elementarnej. Na jej rozmiar wpływają również inne pierwiastki, np. zanieczyszczenie żelazem pochodzące z mielników i reaktora po mechanicznej syntezy, w tym przypadku ma to jednak drugorzędne znaczenie. Wyniki z analizy wielkości ziarna TEM porównano z wynikami otrzymanymi z analizy wielkości ziarna metodą Williamsona-Halla. Dzięki temu zweryfikowano zgodność metody analitycznej (W-H) z metodą eksperymentalną (TEM) i potwierdzono stosowność metody Williamsona-Halla dla wielkości krystalitów poniżej 100 nm (rys. 25, tab. 11). Podobne zależności zauważono w innych pracach badających zagadnienie określania wielkości krystalitów na podstawie danych z dyfraktometru rentgenowskiego [169,177].

Uzyskana po procesie mechanicznej syntezy nanostruktura, może być pomocna w kolejnym etapie jakim będzie konsolidacja proszku, w procesie wytwarzania materiału porowatego. Obecność dużej ilości granic ziaren, co jest typowym zjawiskiem dla nanomateriałów, ułatwia proces dyfuzji a w tym przypadku usprawnia odparowanie Mg podczas wysokotemperaturowego procesu odstopowywania (odparowania metalu).

Podobnie, jak przy omawianym wcześniej stopie Ti-Ta-Mg, w pierwszym etapie wytworzono stop Ti-Ta-Ag stosując proces mechanicznej syntezy. Na rysunku 26 zebrano i przedstawiono widma XRD proszków po różnym czasie MS. Przyglądając się otrzymanym dyfraktogramom rentgenowskim, można zauważyć występowanie pewnej zależności. Po pierwsze, dla każdego zbadanego składu podczas mechanicznej syntezy dochodzi do zmian strukturalnych, w wyniku rozpuszczania się pierwiastków stopowych w Ti. Tantal mocno stabilizuje fazę Ti-β. Stopy o większej zawartości Ta (40%wag.) potrzebowały krótszego czasu MS (14h) do uzyskania struktury Ti-β, niż stopy o zawartości 30%wag. Ta (24h). To przekładało się na skrócenie syntezy o 10h, czyli ponad 40% szybciej. Dla każdego stopu, zawartość Ag była wystarczająco mała, by po 2 h MS piki zniknęły. Zbadano również morfologię proszków (obrazy SEM-BSE, rys. 26). Proszki po 2 h mechanicznej syntezy stanowią tylko mieszaniny składników wejściowych. Występujący kontrast BSE wskazuje na obecność ciężkich (jasny obszar) i lekkich (ciemny obszar) pierwiastków. Dla końcowego etapu mielenia wspomniany kontrast już nie występuje, co potwierdza dobre rozproszenie pierwiastków w ziarnach proszku. Podczas mielenia doszło do zmniejszenia rozmiaru cząstek proszku do około 60 μm dla stopu Ti₃₀Ta₃Ag i około 20 μm w przypadku pozostałych stopów.



Rys. 26. Dyfraktogramy rentgenowskie proszków oraz obrazy z mikroskopu skaningowego elektronowego stopów a) Ti₃₀Ta₃Ag, b) Ti₃₀Ta₅Ag, c) Ti₄₀Ta₃Ag, d) Ti₄₀Ta₅Ag, dla różnych czasów MS

Rozmiar kryształitów po mechanicznej syntezy oraz naprężenia występujące w proszku obliczono na podstawie metody Williamson-Halla, a uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 12. Zauważono, że wraz ze wzrostem zawartości Ag z 3 do 5% wag., następuje wzrost

występujących naprężeń wewnątrz ziaren proszku. Wynika z tego, że dodatek srebra może mieć wpływ na parametry krystalograficzne.

Tab. 12. Obliczony średni rozmiar krystalitu (d) oraz występujące naprężenia w proszkach z grupy Ti-Ta-Ag, otrzymanych po mechanicznej syntezie

| Stop | d [nm] | Naprężenie [%] |
|-----------|--------|----------------|
| Ti30Ta3Ag | 32 | 0,111 |
| Ti30Ta5Ag | 33 | 0,377 |
| Ti40Ta3Ag | 27 | 0,055 |
| Ti40Ta5Ag | 53 | 0,821 |

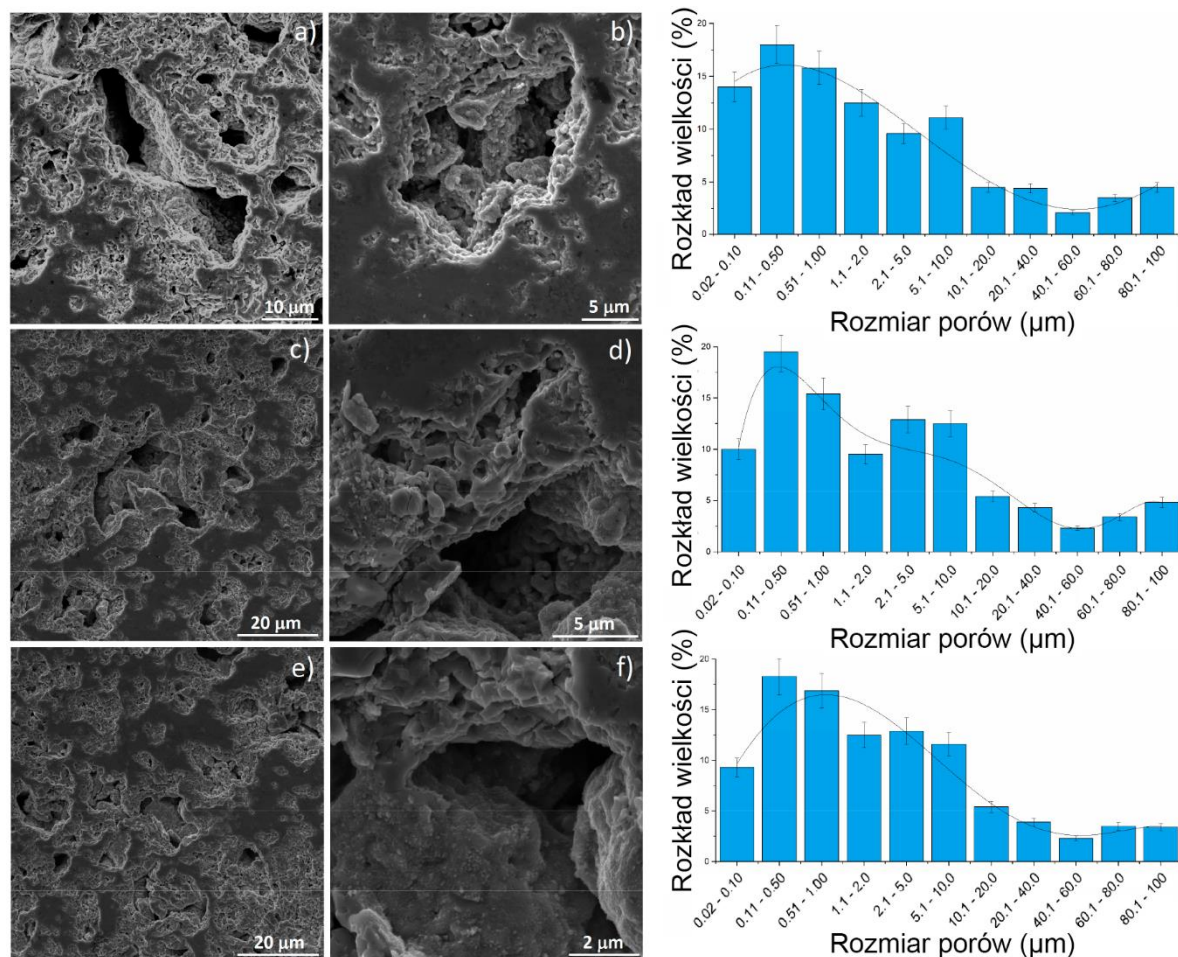
Etap spiekania obu stopów przeprowadzono w próżni. Ze stopów z grupy Ti-Ta-Ag odparowano mocznik (porofor), zachowując metaliczny szkielec. W trakcie procesu spiekania nie dochodziło do zmian w składzie chemicznym, względem pierwotnie wykorzystanego materiału. Podczas spiekania stopów Ti-Ta-Mg doszło do odparowania Mg, pozostawiając strukturę porowatą składającą się ze stopu Ti-Ta.

Gdy temperatura wzrasta powyżej temperatury wrzenia Mg, atomy magnezu zaczynają oddzielać się od struktury stopu tytanu. Moment ten jest początkiem procesu odstopywania termicznego. W jego trakcie stop staje się uboższy w pierwiastek stopujący i przez to zwiększa się porowatość spieku. Podczas procesu odstopywania, atomy Mg dyfundują ze środka próbki na jej powierzchnię i odparowują pozostawiając otwarte przestrzenie, otoczone szkieletem metalicznym.

Obrazy przełamów z mikroskopu skaningowego (SEM-SE) oraz procentowy rozkład wielkości porów dla stopu Ti-Ta-Mg przedstawiono na rysunku 27, a dla stopu Ti-Ta-Ag na rysunku 28.

Odparowanie magnezu ze stopu Ti-Ta-Mg powoduje powstanie połączonych ze sobą porów o stosunkowo szerokim zakresie rozkładu wielkości (od nano- po mikrometryczne). Około połowy zaobserwowanych porów składa się z dużych, wydłużonych przestrzeni o rozmiarach w przedziale od 5 do ponad 90 μm . Druga połowa jest znacznie mniejsza i składa się z porów o rozmiarach od ok. 0,1 do 2 μm . Mają kulisty kształt i znajdują się głównie w obszarach pomiędzy większymi porami. Całkowita porowatość badanych stopów, po odparowaniu Mg to 60% (Ti30Ta30Mg), 72% (Ti30Ta40Mg) i 76% (Ti30Ta50Mg). Wraz z rosnącą ilością Mg w stopie występuje tendencja do wzrostu porowatości. Nie jest to jednak

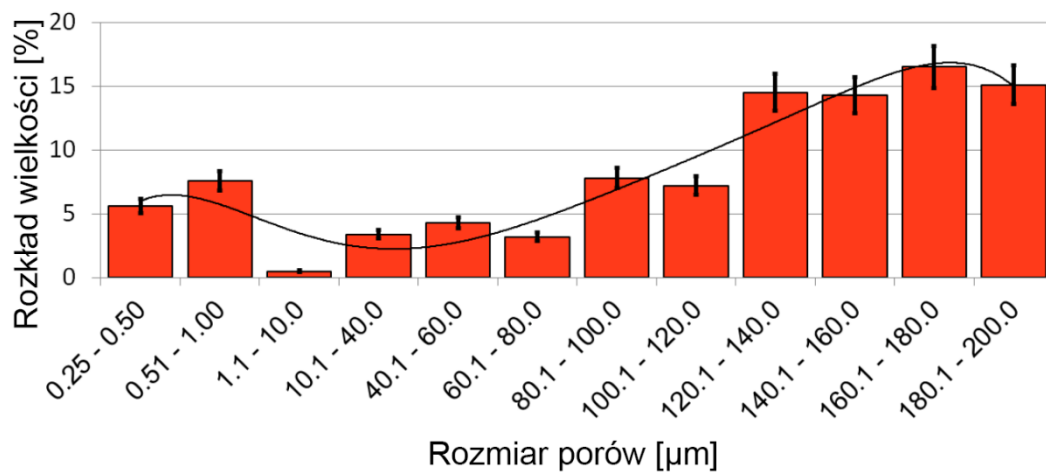
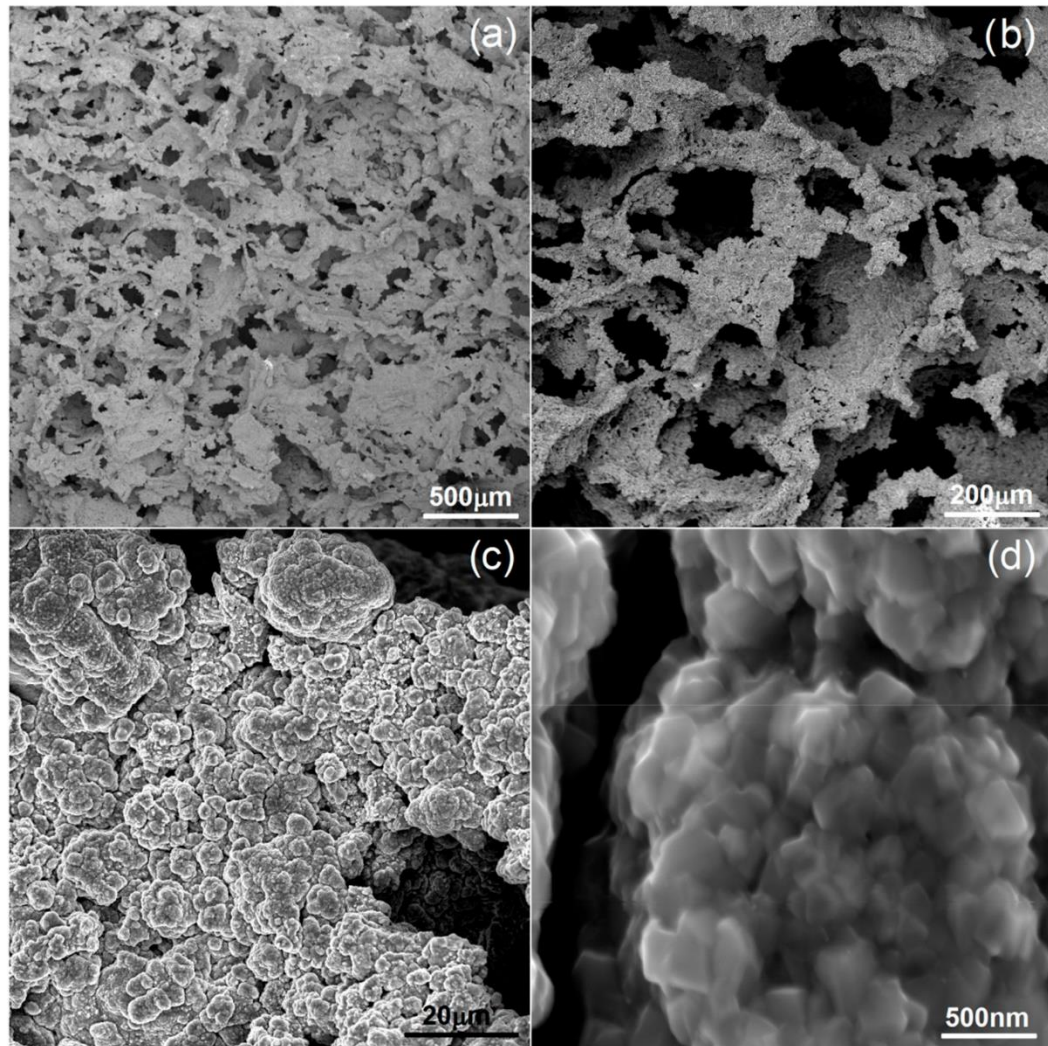
wzrost proporcjonalny, wraz ze zmianą składu chemicznego. Pory występujące w piankach metalicznych są ze sobą połączone i będą miały dominujący wpływ na ostateczne właściwości mechaniczne. Obecność takich porowatości jest bardzo atrakcyjna w aspektach aplikacyjnych związanych z biomateriałami. Otwarta porowatość sprzyja proliferacji komórek, angiogenezie i finalnej stabilizacji materiału porowatego w kości



Rys. 27. Obrazy z mikroskopu skaningowego pianek metalicznych wraz z rozkładem wielkości porów: (a,b) Ti30Ta (+wstępne 30Mg), (c,d) Ti30Ta (+wstępne 40Mg), (e,f) Ti30Ta (+wstępne 50Mg)

Na rysunku 28 przedstawiono przykładowe obrazy z mikroskopu skaningowego (SEM-SE) przełomu pianki ze stopu Ti40Ta3Ag. Na rysunkach 28a i 28b zaprezentowano ogólny widok uzyskanej pianki oraz jej większe powiększenie. Na rysunkach 28c i 28d pokazano dobrze rozwiniętą morfologię ścian porów. Przy różnych powiększeniach widoczne są dwa rodzaje porów. Widoczne są stosunkowo duże (o rozmiarach 10 – 200 μm) nieregularne pory, które są ze sobą dobrze połączone, będące efektem usunięcia poroforu. Pozostałe, mniejsze pory (o rozmiarach 0,25 – 1 μm) znajdują się na ścianach większych porów, wynikają

ze spiekania cząstek proszku metalicznego. Morfologię ściany spieczonej pianki pokazano na rysunku 28d.



Rys. 28. Obrazy z mikroskopu skaningowego pianki metalicznej ze stopu Ti40Ta3Ag wykonane przy różnych powiększeniach (a-d) wraz z rozkładem wielkości występujących porów

Szkielet pianki składa się z ultradrobnych ziaren o wymiarach od 200 do 300 nm. Całkowita porowatość wynosi około 70%, co dokładnie koresponduje z przyjętymi wcześniej założeniami, a to świadczy o bardzo niskim skurczu, którego nie osiągnęli autorzy innych prac [178–181]. Guibao i inni [180] otrzymali pianki tytanowe o porowatości objętościowej wynoszącej 56,23%. Wcześniej, przez 30 minut rozcierali w moździerzu 30%obj. proszku tytanu i 70%obj. mocznika, a w pracy [179], otrzymano pianki o skurczu 8-12%, stosując wcześniej mieszanie składników w młynie kulowym przez 30 min.

Badane stopy Ti-Ta-Ag mieszano z mocznikiem na sucho przez kilka minut. Prawdopodobnie wspomniane wymieszanie na sucho oraz zastosowanie proszków otrzymanych po mechanicznej syntezie, przyczyniło się do niskiego skurczu objętościowego pianek. Transport masy w tak rozdrobionych proszkach odbywa się na granicach ziaren, a nie na powierzchni ścian porów, tworząc przy tym ciągłość metalurgiczną. Przedstawiony rozkład porów i wyrysowana na niej linia trendu, potwierdza istnienie dwóch typów porów.

6.1.2 Właściwości mechaniczne

Wytrzymałość na ściskanie oraz moduł sprężystości pianek o porowatości ok. 70% otrzymanych z obu grup stopów, określono wykorzystując statyczną próbę ściskania, a pianki otrzymane ze stopów Ti-Ta-Mg poddano dodatkowo nanoindentacji (tab. 13). Statyczna próba ściskania dostarcza informację o właściwościach z całej objętości próbki, z uwzględnieniem występujących w stopie porowatości osłabiających materiałów. Nanoindenter dla odmiany dostarcza informację z ograniczonego obszaru i niewielkiej objętości materiału, redukując tym samym wpływ występującej porowatości na dokonywany pomiar. Porównując uzyskane wyniki modułu sprężystości ze statycznej próby ściskania i nanoindentacji pianek Ti-Ta-Mg, zauważono dużą różnicę wartości. Otrzymany moduł Young'a w próbie nanoindentacji jest znacznie wyższy niż ten otrzymany w statycznej próbie ściskania. Wynika to z faktu, że makro porowatość przy nanoindentacji nie odgrywa istotnej roli, jak ma to miejsce w przypadku statycznej próby ściskania. Obciążenie wgłębnikiem przy małym obciążeniu ścianki szkieletu pianki, prowadzi do zarejestrowania modułu odpowiadającego materiałom litym. Dla wszystkich zbadanych tą metodą próbek, moduł wynosił średnio 120 GPa. Jest to wartość bliska modułowi czystego tytanu i wyższa niż dla stopu Ti30Ta [30]. W badaniach materiałów porowatych ważniejsze jest uwzględnienie wpływu porowatości na właściwości materiałów. Zmierzone w statycznej próbie ściskania parametry modułu Young'a dla pianek Ti-Ta-Mg mieściły się w przedziale od 0,5 do 0,65 GPa. Uzyskane wartości modułu Young'a są

nieznacznie wyższe od wartości zmierzonych dla pianek Ta-Ti podobnie otrzymanych poprzez odparowanie magnezu [182], co potwierdza wniosek o pomijalnym wpływie składu chemicznego na porowatość materiałów wysokoporowatych (60 – 80%). Zmierzona nanoindenterem twardość pianek Ti-Ta-Mg wynosi około 300 HV i jest wyższa od czystego tytanu oraz porównywalna z niektórymi stopami tytanu. Głównym czynnikiem wpływającym na twardość stopu wydaje się być umocnienie roztworowe.

Tab. 13. Właściwości mechaniczne pianek metalicznych Ti-Ta-Mg [69] oraz Ti-Ta-Ag [174]

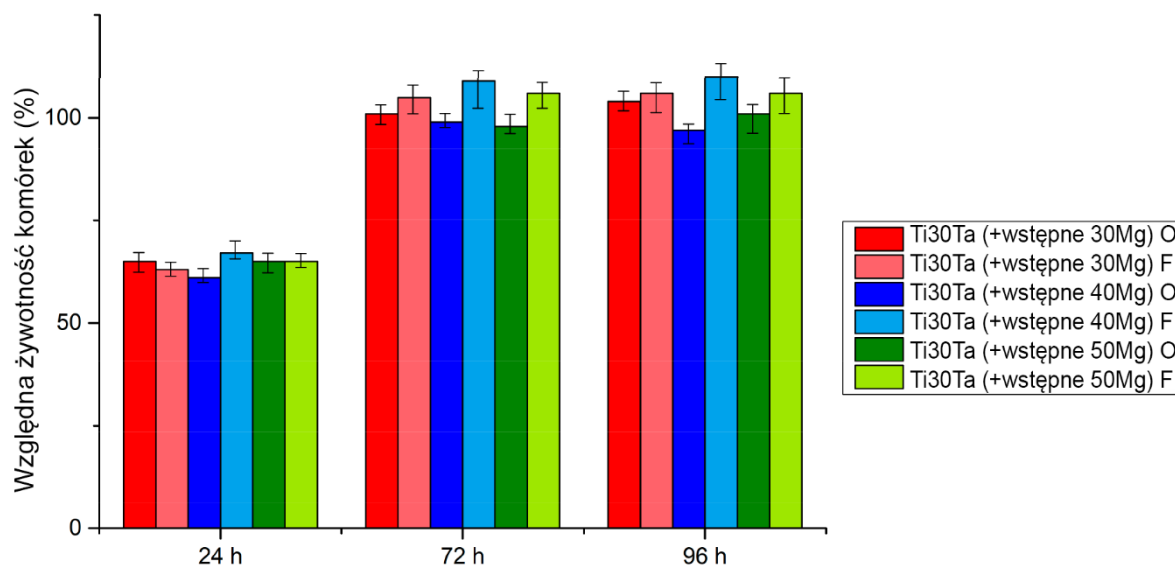
| Stop | Statyczna próba ściskania | | Nanoindentacja | |
|------------------------|---------------------------------|--------------------------|----------------|--------------------------|
| | Wytrzymałość na ściskanie [MPa] | Moduł sprężystości [GPa] | Twardość [HV] | Moduł sprężystości [GPa] |
| Ti30Ta (+wstępne 30Mg) | 14,6±0,91 | 0,65±0,03 | 307±23,9 | 120±8,97 |
| Ti30Ta (+wstępne 40Mg) | 10,8±1,03 | 0,56±0,03 | 300±17,1 | 119±8,76 |
| Ti30Ta (+wstępne 50Mg) | 9,96±0,93 | 0,53±0,03 | 305±19,0 | 118±7,89 |
| Ti30Ta3Ag | 16,7±0,50 | 0,91±0,10 | - | - |
| Ti30Ta5Ag | 15,9±0,60 | 0,89±0,10 | - | - |
| Ti40Ta3Ag | 17,5±0,50 | 1,27±0,10 | - | - |
| Ti40Ta5Ag | 15,7±0,70 | 0,98±0,10 | - | - |

Dla pianek wytworzonych ze stopu Ti-Ta-Ag wytrzymałość na ściskanie wszystkich próbek mieści się w zakresie od 15 do ponad 17 MPa, a moduł sprężystości oscyluje wokół 1 GPa. Podobnie jak ma to miejsce przy piankach otrzymanych ze stopu Ti-Ta-Mg, zauważono duży wpływ porowatości na redukcję modułu sprężystości oraz znikomy wpływ składu chemicznego na właściwości mechaniczne w tak silnie porowatych materiałach (zob. dla porównania wyniki dla stopów litych w tab. 16). Moduł Young'a pianek ze stopów Ti-Ta-Mg oraz Ti-Ta-Ag jest zbliżony do ludzkich kości gąbczastych (0,1 – 2 GPa), co zwiększa możliwości aplikacyjne omawianych materiałów [183].

6.1.3 Właściwości biologiczne

Cytotoksyczność pianek metalicznych ze stopów Ti-Ta-Mg, zbadano za pomocą testu MTT. Za próbkę referencyjną, posłużyła kondycjonowana pożywka z czystym, mikrokrystalicznym tytanem, reprezentując 100% względnej żywotności komórek dla każdej przebadanej godziny. Otrzymane wyniki proliferacji komórek na piankach Ti-Ta-Mg przedstawiono na rysunku 29. Po 24 h we wszystkich badanych próbkach ilość występujących komórek była niższa (powyżej 60%), niż ilość komórek obecnych w próbce wzorcowej. Jedną z możliwych przyczyn, dłuższego czasu adaptacji komórek do pożywki, mógł być skład

chemiczny i zanieczyszczenia procesowe w nowych materiałach. Jednakże, po trzech i czterech dniach proliferacja zarówno osteoblastów, jak i fibroblastów we wszystkich kondycjonowanych pożywkach z wytworzonymi piankami metalicznymi, ilość komórek powróciła do równowagi i względem wzorca wynosiła około 98 – 110%. Tym samym stwierdzono, że wszystkie przygotowane pianki na bazie Ti-Ta-Mg są nietoksyczne.



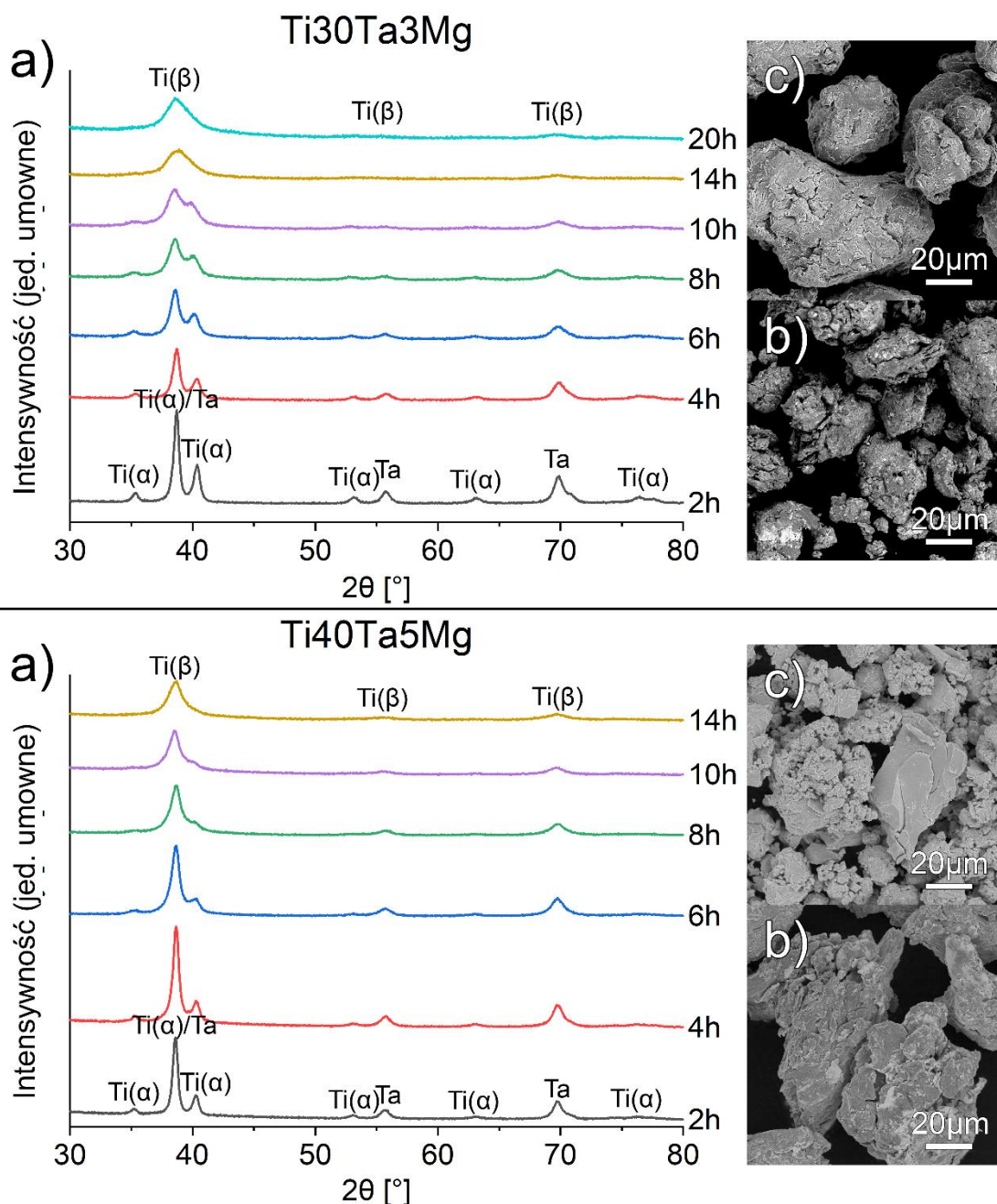
Rys. 29. Wyniki przeprowadzonego testu MTT po czasie 24, 72 i 96 h. (O) – Osteoblasty NHost, (F) – Fibroblasty HPLF.

6.2 Stopy lite trójskładnikowe Ti-Ta-X; (X = Mg, Zn, Ag)

6.2.1 Struktura

Celem otrzymania litych stopów Ti-Ta-X, gdzie X = Mg, Zn albo Ag, w pierwszej kolejności poddano mechanicznej syntezie czyste proszki metali. Przygotowano po cztery stopy z grupy Ti-Ta-Mg (Ti30Ta3Mg, Ti30Ta5Mg, Ti40Ta3Mg, Ti40Ta5Mg), Ti-Ta-Zn (Ti30Ta3Zn, Ti30Ta5Zn, Ti40Ta3Zn, Ti40Ta5Zn) oraz Ti-Ta-Ag (Ti30Ta3Ag, Ti30Ta5Ag, Ti40Ta3Ag, Ti40Ta5Ag). Na rysunkach 30 i 31 przedstawiono zmianę struktury w syntezowanych stopach (rys. 30a, rys 31a) i zmiany w morfologii proszków po 2 h (rys. 30b, rys. 31b) oraz na koniec mechanicznej syntezy (rys. 30c, rys. 31c) stopów z układu Ti-Ta-Mg oraz Ti-Ta-Zn. Przebieg procesu mechanicznej syntezy dla stopu Ti-Ta-Ag szerzej przedstawiono i omówiono w poprzednim rozdziale poświęconym materiałom porowatym.

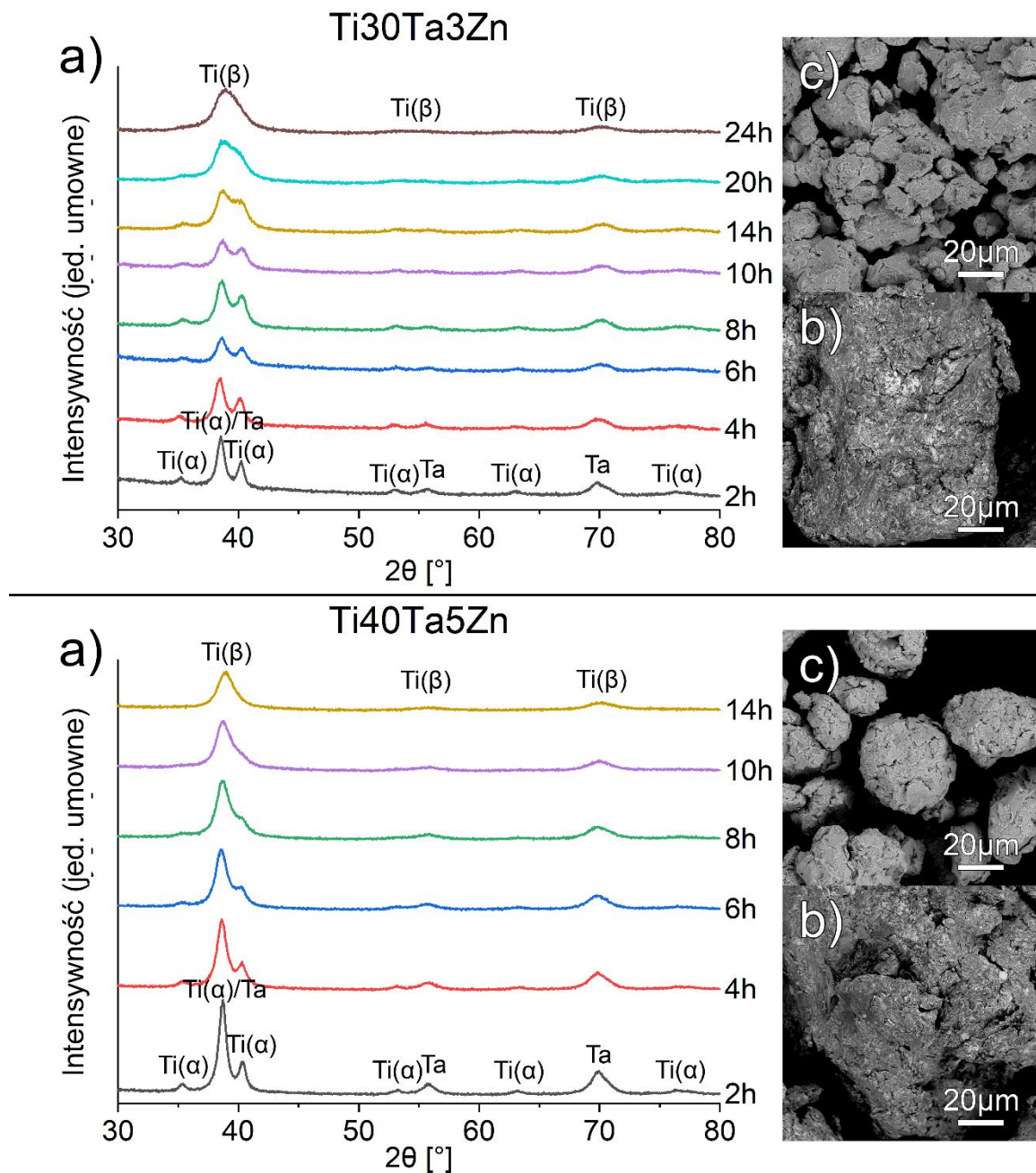
Po 2 h mechanicznej syntezy, we wszystkich badanych stopach, nadal są widoczne piki pochodzące od Ti oraz Ta. Obrazy z detektora BSE pokazują, że materiały po tak krótkim czasie syntezy są wyłącznie mieszaniną proszkowych składników wejściowych (rys. 30b, rys. 31b). Kontrast BSE, który wskazuje na występowanie ciężkich (jasny obszar) i lekkich (ciemny obszar) pierwiastków, nie jest widoczny dla aglomeratów proszkowych po zakończeniu procesu mechanicznej syntezy (rys. 30c, rys. 31c). Wzrost czasu MS, powodował zmniejszanie



Rys. 30. Przykładowy przebieg zmian występujących w stopach Ti-Ta-Mg podczas procesu mechanicznej syntezy; widma XRD po różnych czasach MS (a), obrazy BSE mieszanin proszkowych po 2 h (b) i na końcu MS (c)

;się intensywności pików od poszczególnych składników stopu. W rezultacie zaczęły się pojawiać nowe piki odpowiadające fazie Ti-β.

Synteza trwała tak długo, aż poszczególne składniki stopu były zdyspergowane w tytanie i widoczne były wyłącznie refleksy pochodzące od fazy Ti-β. W zależności od składu chemicznego stopów, wymagały one różnego czasu mielenia. Podobnie jak miało to miejsce



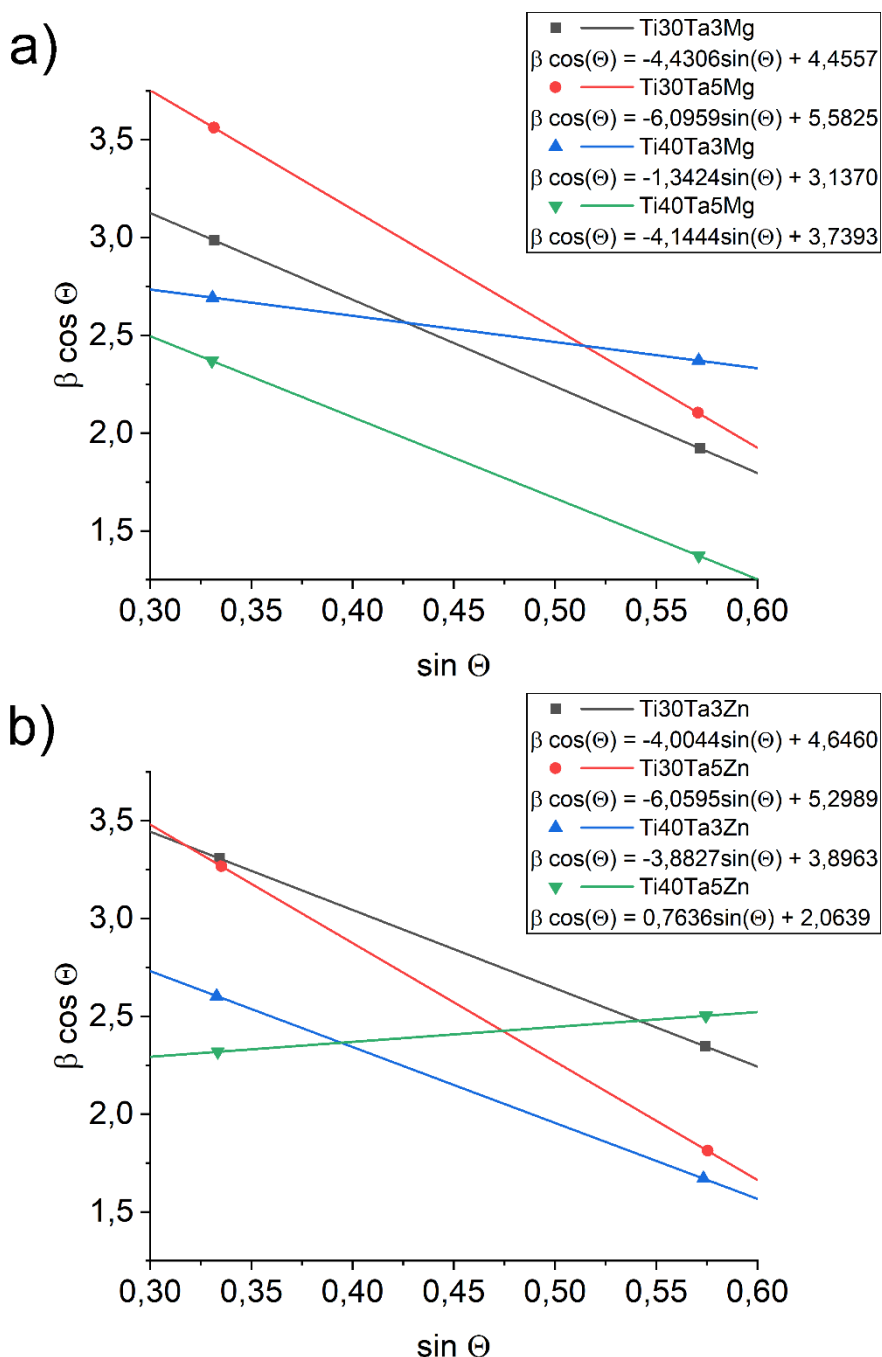
Rys. 31. Przykładowy przebieg zmian występujących w stopach Ti-Ta-Zn podczas procesu mechanicznej syntezy; widma XRD po różnych czasach MS (a), obrazy BSE mieszanin proszkowych po 2 h (b) i na końcu MS (c)

przy stopach Ti-Ta-Ag, wraz ze wzrostem zawartości Ta, czas potrzebny do uzyskania jednolitego materiału wyjściowego w procesie mechanicznej syntezy jest krótszy. W stopach o mniejszej zawartości Ta (30%wag.) i z dodatkiem Mg (3, 5%wag.) wymagały one 20 h MS. Dla porównania, stopy z tą samą zawartością Ta, lecz dodatkiem Zn lub Ag wymagały 24 h syntezy. Wszystkie stopy z zawartością 40%wag. Ta wymagały 14 h mechanicznej syntezy, niezależnie od wprowadzonego drugiego pierwiastka stopującego. Obrazy z detektora BSE przedstawiają jednorodną mieszaninę, silnie zdeformowanych ziaren proszków, które mają postać lamelarną, typową dla materiałów po procesie mechanicznej syntezy (rys. 30c, rys. 31c). Zastosowanie młynka typu „shaker” pozwoliło na uzyskanie znacznie lepszego rozproszczenia pierwiastków w tytanie niż np. w młynku planetarno-kulowym w tym samym czasie [39]. Po 20 h mechanicznej syntezy stopu Ti₅₀Ta, nadal są widoczne na widmach XRD piki od faz Ti- α i Ti- β , a obliczona wielkość krystalitów wymienionych faz wynosiła odpowiednio 58 nm i 43 nm [39].

Parametry krystalograficzne oraz występujące w proszkach naprężenia obliczono wykorzystując równanie Williamsona-Halla (W-H). Otrzymane z równania krzywe przedstawiono na rysunku 32. W tabeli 14 przedstawiono wyniki z analizy W-H proszków po mechanicznej syntezie. Szacowana wielkość krystalitów waha się od 16 do 28 nm dla prawie wszystkich analizowanych proszków. Proszki te wykazują ujemną wartość odkształceń, co może odpowiadać obecności wakansów wewnątrz struktury krystalicznej i kontrakcji sieci krystalicznej [118,184,185]. Tylko stop Ti₄₀Ta₅Zn posiadał dwukrotnie większe krystality (43 nm) i dodatnią wartość odkształcenia, która może odpowiadać ekspansji sieci przez atomy substytucyjne. Możliwe, że wraz z wydłużeniem procesu MS dla tego stopu, wielkość krystalitów mogłaby ulec zmniejszeniu. To samo dotyczy stopu Ti₄₀Ta₅Ag (53 nm), który omówiono wcześniej. Obliczone średnice krystalitów można odnieść do wyników otrzymanych z mikroskopu transmisyjnego, jak przedstawiono w innych pracach [169,177], ale tylko dla krystalitów o rozmiarach poniżej 100 nm.

Kolejny etap polegał na charakteryzacji stopów Ti-Ta-Mg, Ti-Ta-Zn oraz Ti-Ta-Ag po procesie konsolidacji tj. prasowania na gorąco. Na rysunku 33 pokazano widma XRD spieków ze stopu Ti-Ta-Mg, Ti-Ta-Zn oraz Ti-Ta-Ag otrzymanych po prasowaniu na gorąco. Każdy stop wykazuje dwufazową strukturę składającą się z Ti- α i Ti- β . Wraz ze wzrostem zawartości Ta, Mg, Zn i Ag w stopie tytanu, widoczne są bardziej dominujące piki pochodzące od Ti- β , podczas gdy intensywność pików od Ti- α maleje. Różnica zaledwie 2%wag. Mg, Zn czy Ag w stopach Ti-Ta-X, znacząco wpływała na skład fazowy stopów, korzystnie stabilizując Ti- β .

Pomimo, że Mg, Zn i Ag są względnie obojętnymi stabilizatorami [64,67,80,186], to zauważono większy efekt stabilizacji w stopach z dodatkiem Mg niż w stopach zawierających Zn lub Ag. W stopach zawierających 5% wag. Ag, na dyfraktogramach zaobserwowano dodatkowe piki pochodzące od srebra.



Rys. 32. Krzywe Williamsona-Halla obliczone na podstawie widm XRD proszków po mechanicznej syntezie stopów Ti-Ta-Mg (a) i Ti-Ta-Zn (b)

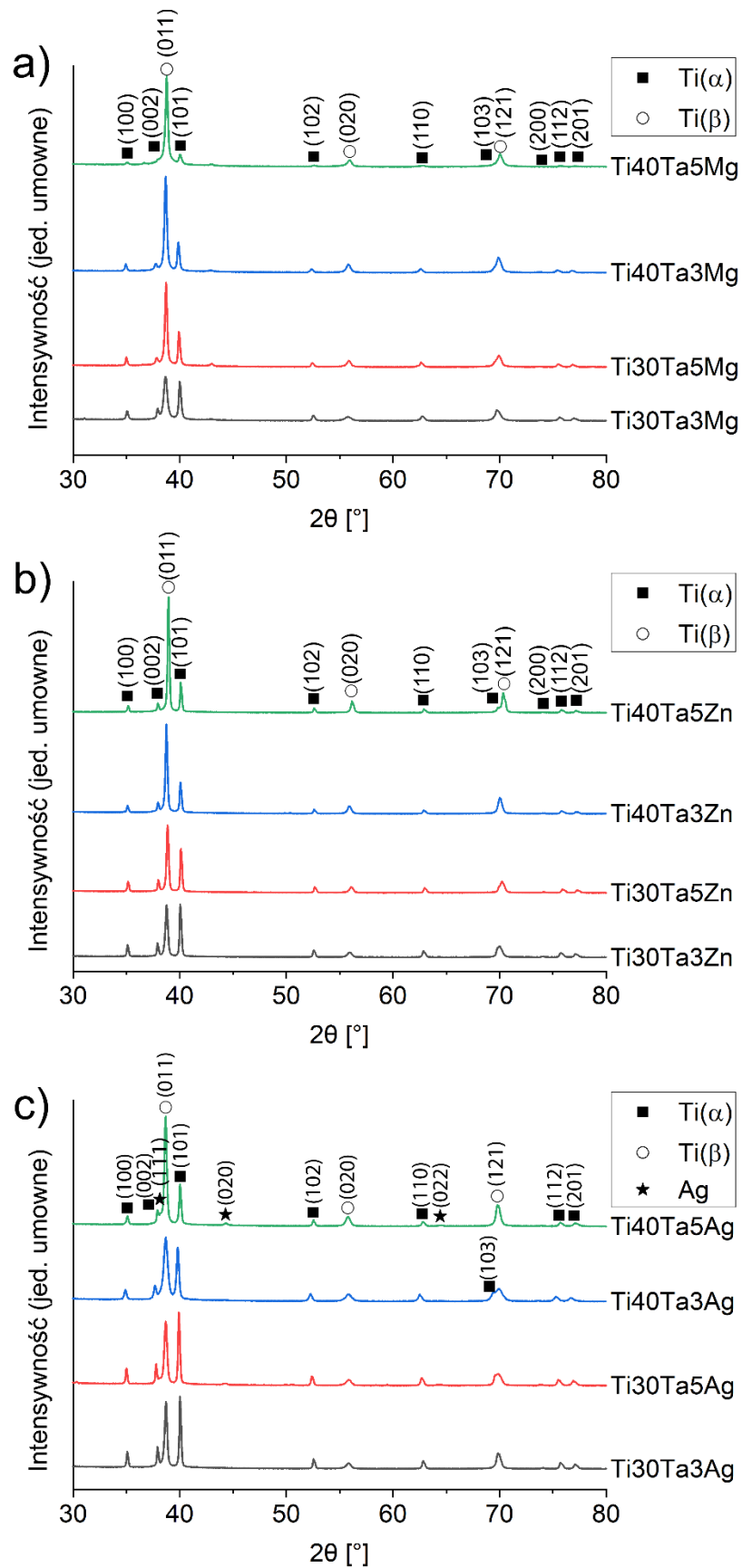
Dane krystalograficzne próbek litych obliczone za pomocą metody Rietveld'a, wraz ze średnicą krystalitów proszków i naprężeń obecnych w proszkach po mechanicznej syntezie

zestawiono w tabeli 14. W prawie każdym badanym stopie faza Ti-β, była fazą wiodącą, wyjątek stanowią stopy Ti₃₀Ta₃Zn, Ti₃₀Ta₃Ag i Ti₃₀Ta₅Ag. Najwyższe stężenia Ti-β w poszczególnych układach zawierających odpowiednio Mg, Zn i Ag, stwierdzono w stopie Ti₄₀Ta₅Mg, Ti₄₀Ta₅Zn oraz Ti₄₀Ta₅Ag. Porównując ze sobą te same grupy wagowe, to efekt stabilizacji Ti-β jest najsilniejszy dla Mg, słabszy dla Zn i najsłabszy w przypadku Ag. Dla każdego z wytworzonych stopów, obliczone parametry sieci badanych spieków Ti-α i Ti-β są większe (doszło do ekspansji sieci) lub zbliżone do wartości referencyjnych (Ti-α: a = 2,951 Å, c = 4,684 Å, Ti-β: a = 3,276 Å) [187,188]. Z jednej strony obecność większych atomów Ta, Mg, Ag w roztworze stałym Ti, może powodować ekspansję sieci krystalicznej i objętości komórki elementarnej [30,189,190]. Z drugiej zaś strony promień atomowy Zn jest mniejszy od promienia atomowego Ti, co może prowadzić do kontrakcji (skurczu) sieci krystalicznej i zmniejszenia parametrów sieci [189].

Tab. 14. Dane krystalograficzne wytworzonych stopów

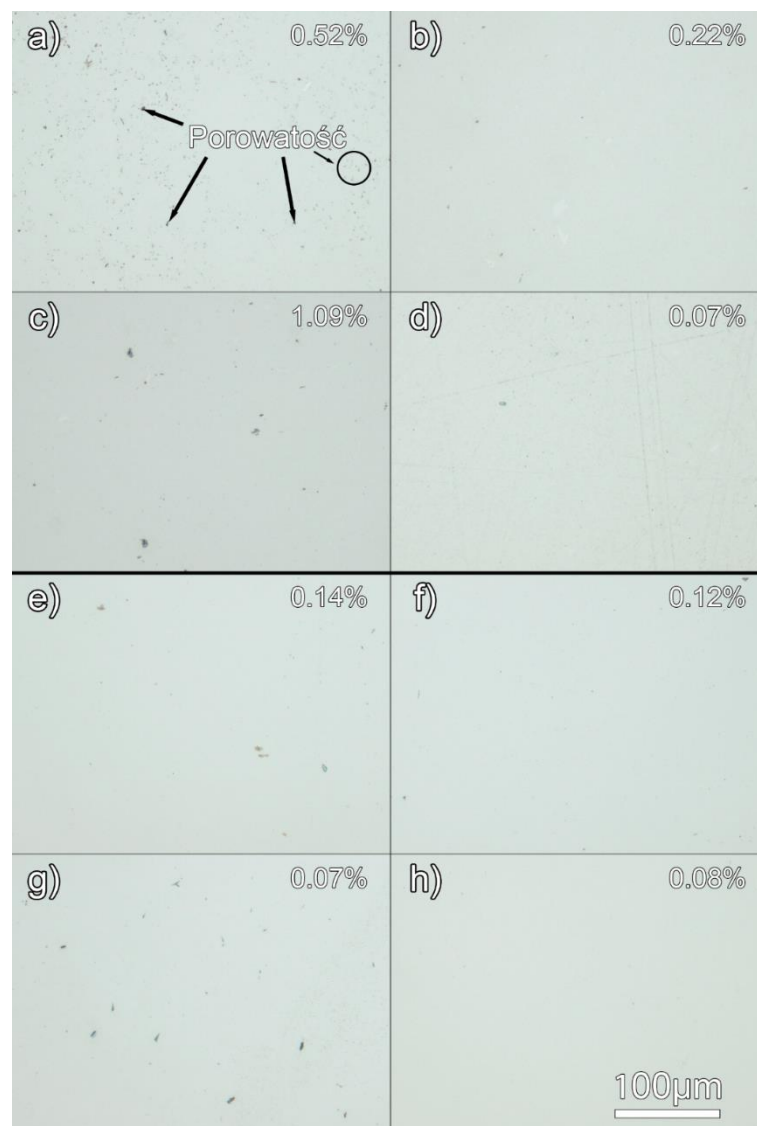
| Stop | Proszek po MS | | Materiał po prasowaniu na gorąco | | | | | | | | | | R _{wp} [%] | R _{exp} [%] | S |
|-------------------------------------|---------------|-------------|----------------------------------|-------|---------------------|--------|-------|---------------------|--------|----------------|---------------------|--------|---------------------|----------------------|------|
| | d [nm] | napręż. [%] | Ti-α | | | | Ti-β | | | Dodatkowa faza | | | | | |
| | | | a [Å] | c [Å] | V [Å ³] | PA [%] | a [Å] | V [Å ³] | PA [%] | Ag | | | | | |
| | | | | | | | | | | a [Å] | V [Å ³] | PA [%] | | | |
| Ti ₃₀ Ta ₃ Mg | 20 | -1,934 | 2,964 | 4,757 | 36,198 | 45,4 | 3,303 | 36,027 | 54,6 | - | - | - | 6,218 | 3,306 | 1,88 |
| Ti ₃₀ Ta ₅ Mg | 16 | -2,660 | 2,967 | 4,767 | 36,339 | 33,8 | 3,297 | 35,827 | 66,2 | - | - | - | 7,913 | 3,166 | 2,50 |
| Ti ₄₀ Ta ₃ Mg | 28 | -0,586 | 2,968 | 4,772 | 36,416 | 27,7 | 3,296 | 35,821 | 72,3 | - | - | - | 5,943 | 2,991 | 1,99 |
| Ti ₄₀ Ta ₅ Mg | 24 | -1,808 | 2,965 | 4,754 | 36,180 | 18,7 | 3,296 | 35,809 | 81,3 | - | - | - | 7,653 | 3,063 | 2,50 |
| Ti ₃₀ Ta ₃ Zn | 19 | -1,747 | 2,958 | 4,754 | 36,018 | 51,0 | 3,292 | 35,688 | 49,0 | - | - | - | 6,074 | 3,199 | 1,90 |
| Ti ₃₀ Ta ₅ Zn | 17 | -2,644 | 2,951 | 4,741 | 35,760 | 44,2 | 3,281 | 35,333 | 55,8 | - | - | - | 5,972 | 3,234 | 1,85 |
| Ti ₄₀ Ta ₃ Zn | 23 | -1,694 | 2,955 | 4,746 | 35,888 | 31,7 | 3,291 | 35,638 | 68,3 | - | - | - | 6,069 | 3,036 | 2,00 |
| Ti ₄₀ Ta ₅ Zn | 43 | 0,333 | 2,957 | 4,754 | 35,998 | 26,4 | 3,281 | 35,308 | 73,6 | - | - | - | 7,069 | 2,948 | 2,40 |
| Ti ₃₀ Ta ₃ Ag | 32 | 0,111 | 2,959 | 4,751 | 36,020 | 51,0 | 3,296 | 35,820 | 49,0 | - | - | - | 6,359 | 3,270 | 1,94 |
| Ti ₃₀ Ta ₅ Ag | 33 | 0,377 | 2,964 | 4,766 | 36,255 | 50,6 | 3,296 | 35,812 | 47,9 | 4,086 | 68,217 | 1,60 | 6,026 | 3,052 | 1,97 |
| Ti ₄₀ Ta ₃ Ag | 27 | 0,055 | 2,972 | 4,779 | 36,546 | 41,5 | 3,295 | 35,764 | 58,5 | - | - | - | 5,898 | 3,010 | 1,96 |
| Ti ₄₀ Ta ₅ Ag | 53 | 0,821 | 2,961 | 4,755 | 36,094 | 30,7 | 3,300 | 35,949 | 66,9 | 4,086 | 68,217 | 2,30 | 5,830 | 3,005 | 1,94 |

d – średnia wielkość kryształitów; *a*, *c* – parametr sieci, *V* – objętość komórki elementarnej; *PA* – procentowy udział danej fazy; *R_{wp}* – ważony współczynnik dyfraktogramu; *R_{exp}* – oczekiwany współczynnik *R*; *S* – stopień dopasowania



Rys. 33. Dyfraktogramy spieków po procesie prasowania na gorąco proszków Ti-Ta-Mg (a), Ti-Ta-Zn (b), Ti-Ta-Ag (c) otrzymanych w procesie MS.

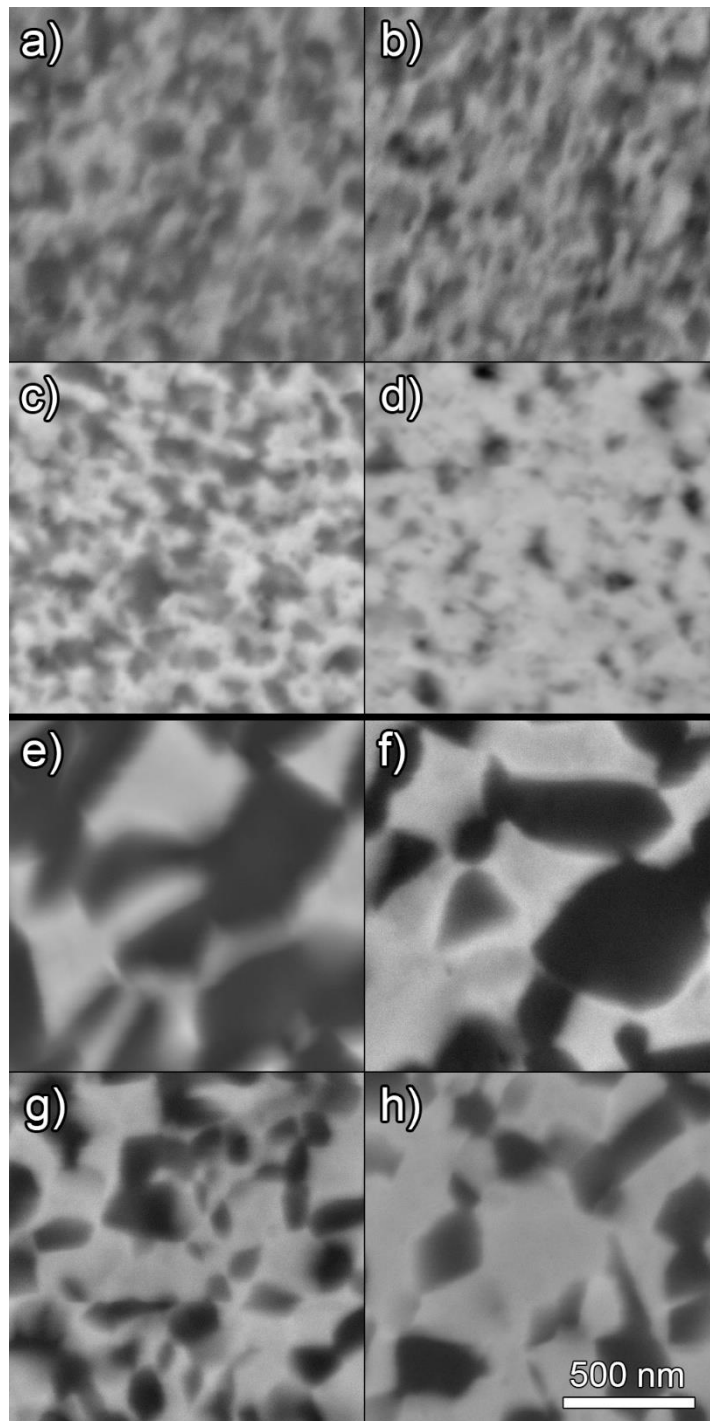
Rozpuszczalność Ag w tytanie jest stosunkowo mała, a w temperaturze pokojowej sięga około 2-3%. Przy większej ilości można było się spodziewać pojawienia wydzielen srebrowo w mikrostrukturze. Pomimo widocznych pików na dyfraktogramach odpowiadających srebru, to jego ilość wydzielona w objętości jest na tyle mała (1,60 i 2,30%) i dodatkowo rozdrobniona, że nie jest zauważalna na obrazach z mikroskopu skaningowego (zob. dalej rys. 36). Zhang i współpracownicy dowiedli, że dla stopów Ti₂₅Ta(1,5; 3; 4,5)Ag wytworzonych metodą SPS, wydzielenia Ag znajdowały się na granicach ziaren. Stopy spiekali przez 5 min, czyli 30 razy dłużej niż stopy omawiane w niniejszej pracy. W wyniku dłuższego czasu spiekania, wydzielenia Ag miały rozmiar około 2 – 3 μm [76]. Poza tym, nie stwierdzono zauważalnego wpływu stężenia badanych pierwiastków stopowych na parametry sieci.



Rys. 34. Porowatość próbek prasowanych na gorąco: Ti₃₀Ta₃Mg (a), Ti₃₀Ta₅Mg (b), Ti₄₀Ta₃Mg (c), Ti₄₀Ta₅Mg (d), Ti₃₀Ta₃Zn (e), Ti₃₀Ta₅Zn (f), Ti₄₀Ta₃Zn (g), Ti₄₀Ta₅Zn (h)

Przy odpowiednich parametrach, wykorzystując metodę prasowania na gorąco, możliwe jest otrzymanie spieków o dużym stopniu zagęszczenia. Porowatość badanych stopów praktycznie nie przekraczała 1% (rys. 34). Największą porowatością charakteryzowały się stopy z grupy Ti-Ta-Mg, kolejno 1,09% (Ti₄₀Ta₃Mg), 0,52% (Ti₃₀Ta₃Mg), 0,22% (Ti₃₀Ta₅Mg), 0,07% (Ti₄₀Ta₅Mg). Najmniejsza porowatość występowała w stopach Ti-Ta-Zn: 0,14% (Ti₃₀Ta₃Zn), 0,12% (Ti₃₀Ta₅Zn), 0,08% (Ti₄₀Ta₅Zn), 0,07% (Ti₄₀Ta₃Zn) i Ti-Ta-Ag: 0,07% (Ti₄₀Ta₅Ag), 0,05% (Ti₄₀Ta₃Ag), 0,03% (Ti₃₀Ta₃Ag, Ti₃₀Ta₅Ag). Ponieważ występuje więcej atomów magnezu niż atomów cynku czy srebra przy tej samej masie omawianych pierwiastków, stąd istnieje większe prawdopodobieństwo wystąpienia porowatości w stopach prasowanych na gorąco. Występowanie porowatości może negatywnie przełożyć się na właściwości mechaniczne. Aczkolwiek, wykorzystując większe ilości niskotopliwych pierwiastków możliwe jest otrzymanie struktur piankowych poprzez termiczne odparowanie pierwiastka [174], co zostało przedstawione we wcześniejszym rozdziale o strukturach piankowych. Współistnienie potencjalnej fazy ciekłej w trakcie spiekania i transport masy w tejże cieczy, może pozwolić na szybsze zagęszczenie proszku już w stosunkowo niskiej temperaturze [68]. Ponadto, możliwe jest otrzymanie litych stopów dwuskładnikowych, w stosunkowo niskiej temperaturze 800°C, bez konieczności wprowadzenia do stopu pierwiastka niskotopliwego [118]. Warto tu jednak wspomnieć, że zastosowano dłuższe czasy spiekania.

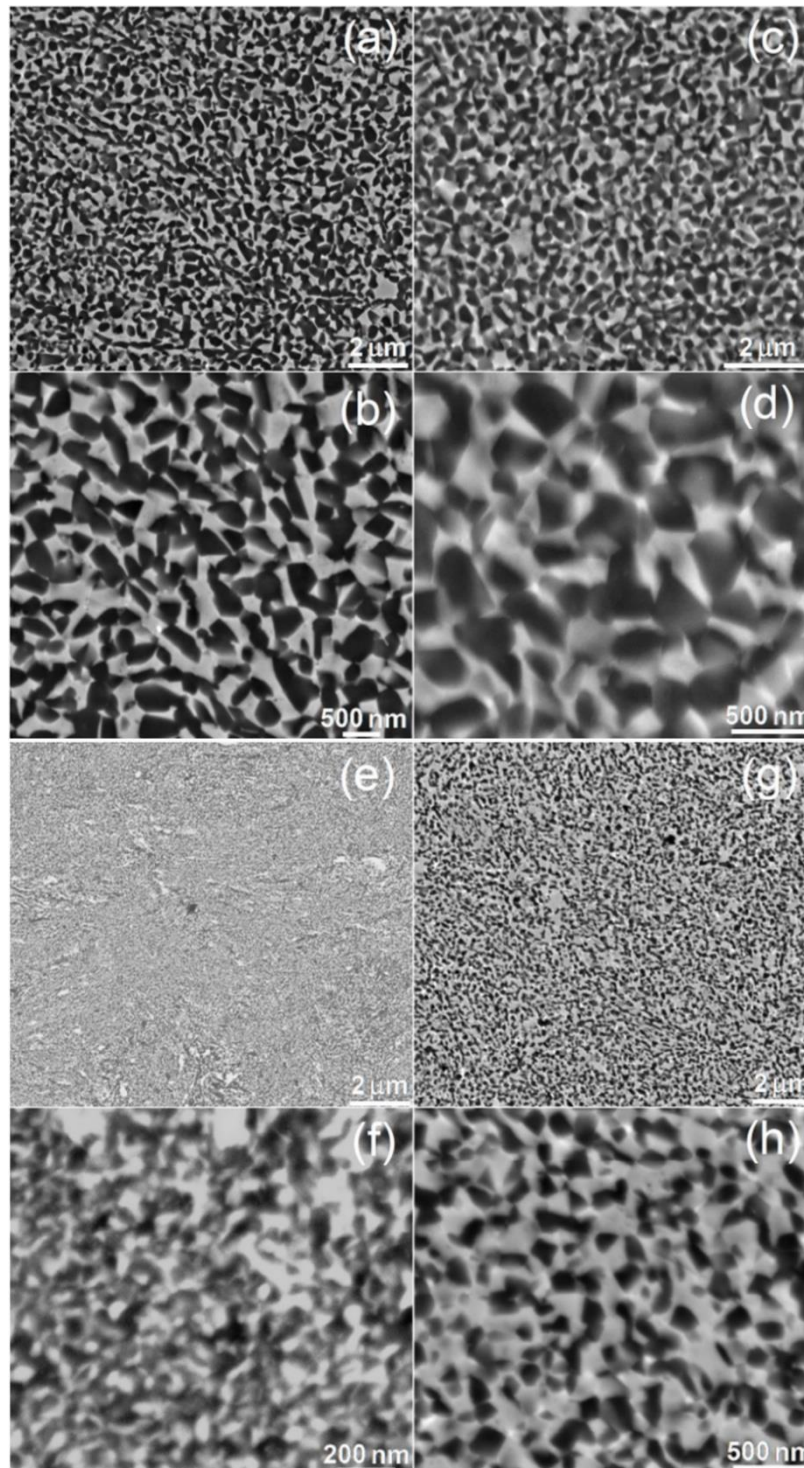
Na rysunku 35 i rysunku 36 przedstawiono mikrostrukturę prasowanych na gorąco stopów tytanu. Na każdym z zamieszczonych obrazów wyraźnie widoczna jest dwufazowa mikrostruktura. Jasne obszary reprezentują rejon o większej zawartości Ta, niż ciemniejsze. Ze względu na różnicę współczynników dyfuzji między tytanem i tantalem [42] w wybranej temperaturze spiekania, wszystkie badane stopy mają strukturę gradientową. Można stwierdzić, że jasny obszar reprezentuje występowanie struktury regularnej Ti-β, natomiast ciemny obszar, rejon występowania struktury heksagonalnej Ti-α. Porównując obrazy BSE stopów (rys. 35, rys. 36), można zauważyć wpływ magnezu na ogólną mikrostrukturę. Pierwiastki w tych stopach są rozmieszczone bardziej równomiernie niż w stopach zawierających cynk albo srebro. Średni rozmiar ziaren maleje wraz ze wzrostem zawartości dodatków stopowych i dla stopu Ti-Ta-Mg wynosi kolejno Ti₃₀Ta₃Mg – 100 nm, Ti₃₀Ta₅Mg – 90 nm, Ti₄₀Ta₃Mg – 80 nm, Ti₄₀Ta₅Mg – 70 nm. Dla stopów Ti-Ta-Zn ziarna miały średni rozmiar Ti₃₀Ta₃Zn – 350 nm, Ti₃₀Ta₅Zn – 300 nm, Ti₄₀Ta₃Zn – 150 nm i Ti₄₀Ta₅Zn – 200 nm. Wzrost średniej wielkości ziaren po prasowaniu na gorąco stopu Ti₄₀Ta₅Zn względem stopu Ti₄₀Ta₃Zn, mógł



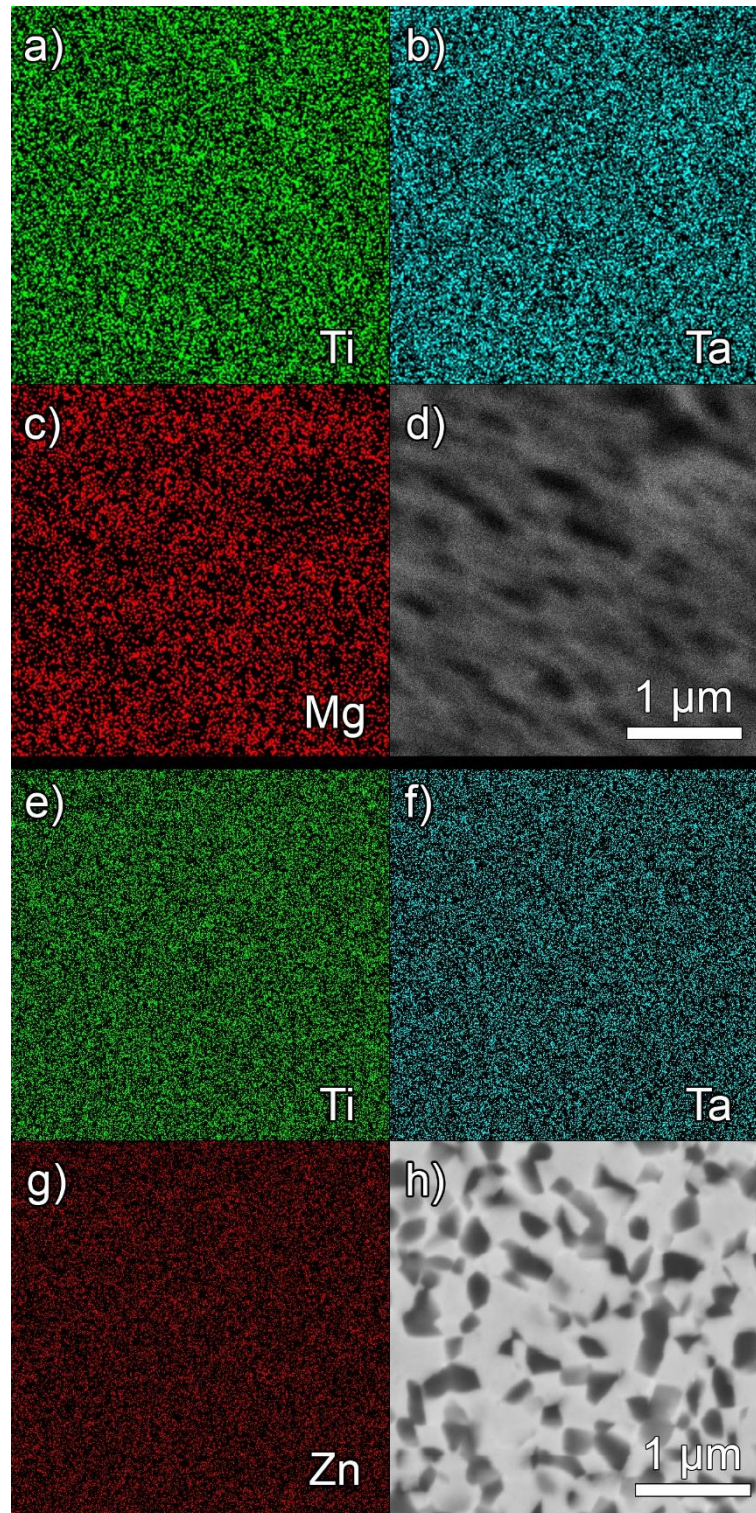
Rys. 35. Obrazy BSE-SEM mikrostruktury po prasowaniu na gorąco stopów Ti₃₀Ta₃Mg (a), Ti₃₀Ta₅Mg (b), Ti₄₀Ta₃Mg (c), Ti₄₀Ta₅Mg (d), Ti₃₀Ta₃Zn (e), Ti₃₀Ta₅Zn (f), Ti₄₀Ta₃Zn (g), Ti₄₀Ta₅Zn (h); ciemne obszary (bogate w Ti – Ti- α), jasne obszary (bogate w Ta – Ti- β)

wynikać z faktu obecności krystalitów o większym rozmiarze po procesie MS, niż w przypadku reszty badanych stopów Ti-Ta-Zn. Średnia wielkość ziaren dla stopu Ti₃₀Ta₃Ag i Ti₃₀Ta₅Ag wynosiła odpowiednio 200 – 300 nm i 200 – 400 nm, natomiast dla stopów Ti₄₀Ta₃Ag

i Ti₄₀Ta₅Ag kolejno 50 – 100 nm i 70 – 200 nm. Wzrost zawartości srebra przyczyniał się do rozrostu ziaren. W przypadku Ta, zależność we wszystkich stopach jest odwrotna. Wydaje się zatem, że magnez kompensuje różnice współczynników dyfuzji i prawdopodobnie powoduje lepsze rozdrobnienie ziaren w stopach zawierających magnez w składzie.



Rys. 36. Obrazy BSE-SEM mikrostruktury po prasowaniu na gorąco stopów: Ti₃₀Ta₃Ag (a, b); Ti₃₀Ta₅Ag (c, d); Ti₄₀Ta₃Ag (e, f); Ti₄₀Ta₅Ag (g, h); (różne powiększenia)



Rys. 37. Mapa EDS rozkładu pierwiastków próbek prasowanych na gorąco stopu Ti₄₀Ta₅Mg i Ti₄₀Ta₅Zn, gdzie Ti (a, e); Ta (b, f); Mg (c); Zn (g); obraz poglądowy z którego zebrano informacje (d,h)

Mimo że na przedstawionych na rysunkach 35 i 36, obrazy z detektora BSE wskazują na różnice w rozmieszczeniu pierwiastków, to po wykonaniu mapowania spektrometrem EDS

przykładowych stopów Ti₄₀Ta₅Mg (rys. 37 a-d) oraz Ti₄₀Ta₅Zn (rys. 37 e-h), nie zauważono tak oczywistych różnic. Mapy EDS wskazują na równomierny rozkład pierwiastków w całej objętości próbki. Ze względu na charakter pracy mikroskopu skaningowego i tego jak zbierana jest informacja z powierzchni próbki, dane są również gromadzone z głębszych partii próbki. Zmiana parametrów pracy mikroskopu nie wpłynęła na dokładność wykonywanych mappek EDS.

Tab. 15. Porównanie składów chemicznych wytworzonych stopów

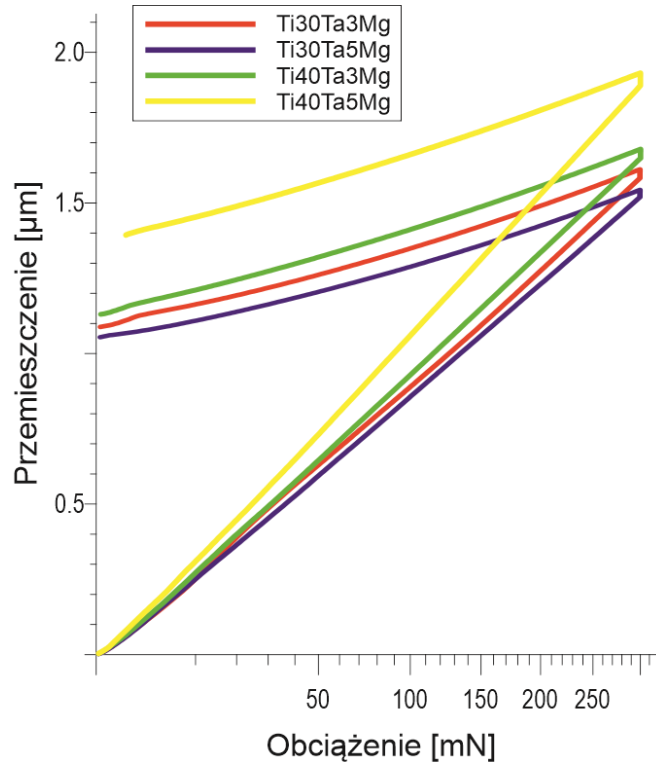
| Teoretyczny | Rzeczywisty |
|-------------------------------------|---|
| Ti ₃₀ Ta ₃ Mg | Ti _{31.9} Ta _{2.8} Mg |
| Ti ₃₀ Ta ₅ Mg | Ti _{32.4} Ta _{4.5} Mg |
| Ti ₄₀ Ta ₃ Mg | Ti _{41.3} Ta _{2.7} Mg |
| Ti ₄₀ Ta ₅ Mg | Ti _{42.7} Ta _{4.1} Mg |
| Ti ₃₀ Ta ₃ Zn | Ti _{30.9} Ta _{2.9} Zn |
| Ti ₃₀ Ta ₅ Zn | Ti _{32.0} Ta _{5.1} Zn |
| Ti ₄₀ Ta ₃ Zn | Ti _{40.0} Ta _{3.2} Zn |
| Ti ₄₀ Ta ₅ Zn | Ti _{41.3} Ta _{5.4} Zn |

Proces prasowania na gorąco dla stopów Ti-Ta-Mg oraz Ti-Ta-Zn, prowadzono w temperaturze powyżej temperatury topnienia Mg i Zn. W związku z tym, mogło to wpłynąć na ostateczny skład chemiczny i wystąpienie porowatości albo zubożenie stopu we wspomniane pierwiastki. Składy teoretyczne i rzeczywiste wyznaczone na podstawie analizy EDS przedstawiono w tabeli 15. Dla większości stopów zmierzone wartości składów są zbliżone do założeń początkowych. Stopy składające się z większej ilości dodatków, nie odbiegają znacznie od pierwotnych założeń, przykładowo stop Ti₄₀Ta₅Mg ma faktyczny skład Ti_{42,7}Ta_{3,1}Mg a Ti₄₀Ta₅Zn składał się z Ti_{41,3}Ta_{5,4}Zn. Z tego względu, że Mg należy do grupy pierwiastków lekkich, jego dokładny odczyt może nieco odbiegać od rzeczywistego.

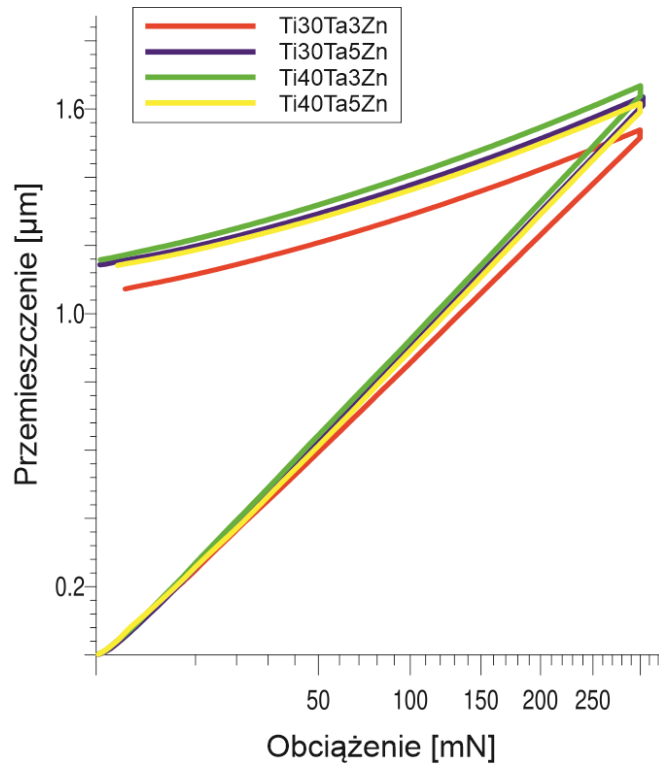
6.2.2 Właściwości mechaniczne

Właściwości mechaniczne zbadano stosując nanoindenter. Krzywe nanoindentacji (obciążenie-przemieszczenie) przedstawiono na rysunkach 38 (Ti-Ta-Mg), 39 (Ti-Ta-Zn), 40 (Ti-Ta-Ag) a zebrane wyniki umieszczono w tabeli 16. Skład chemiczny i mikrostruktura silnie wpływa na właściwości mechaniczne. Twardość dla wszystkich trzech badanych stopów jest wyższa niż szeroko stosowany biomedyczny stop Ti Grade 5 (300-400 HV) [23]. Wyższa twardość stopów ma związek z umocnieniem roztworowym. Niemniej, w stopach Ti-Ta-Mg oraz Ti-Ta-Zn wraz ze wzrostem ilości dodatków stopowych w tytanie, zmniejsza się moduł

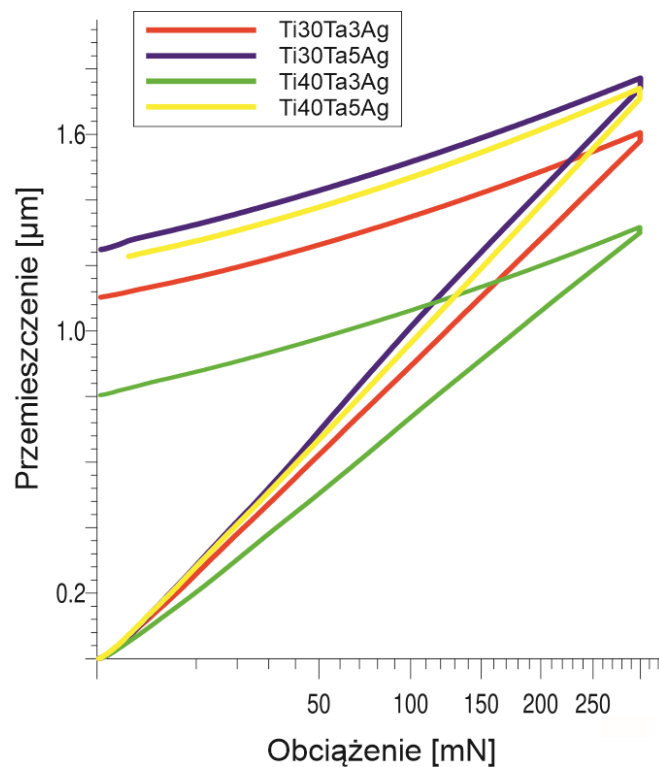
sprężystości i twardość stopów. Podobny wpływ Ta na obniżenie twardości zauważono dla dwuskładnikowego stopu Ti-Ta [48]. Obszary bogate w Ta posiadały mniejszą twardość niż rejony bogate w Ti. W przypadku stopów Ti-Ta-Ag zauważono wzrost twardości wraz ze wzrostem Ta, zaś moduł Young'a maleje wraz ze wzrostem stężenia dodatków stopowych. Dla stopu Ti₄₀Ta₃Ag odnotowano blisko dwukrotny wzrost twardości (971 HV) względem stopu o najniższej twardości Ti₃₀Ta₅Ag (497 HV). Najprawdopodobniej tak duży skok twardości jest spowodowany nie tylko umocnieniem roztworowym stopu, lecz także wystąpieniem tzw. masywnej przemiany fazowej, polegającej na przemianie strukturalnej z fazy Ti-β do fazy Ti-α_m (o strukturze heksagonalnej jak Ti-α), przy równoczesnym braku zmian w składzie chemicznym [191–193]. Oznacza to możliwość koegzystencji obu struktur jednocześnie różniących się wyłącznie strukturą a nie składem chemicznym. Dla przykładu, w pracy [192] przeanalizowano twardość i moduł Young'a stopów Ti-xAg (x = 5, 10, 15, 20% wag.), otrzymanych przy pomocy topienia łukowego. Zestawiając ze sobą stopy o najmniejszej zawartości Ag, dla stopu Ti₅Ag zmierzono twardość 251,7 HV oraz moduł sprężystości 140,4 GPa, a dla stopu Ti₁₀Ag - 501,0 HV i 126,4 GPa. Wspomnianą masywną przemianę i umocnienie stopu, zaobserwowano w układach zawierających do 26%wag. srebra [191].



Rys. 38. Krzywe nanoindentacji obciążenie – przemieszczenie dla stopów Ti-Ta-Mg



Rys. 39. Krzywe nanoindentacji obciążenie – przemieszczenie dla stopów Ti-Ta-Zn



Rys. 40. Krzywe nanoindentacji obciążenie – przemieszczenie dla stopów Ti-Ta-Ag

Zmniejszaniu się wartości modułu sprężystości badanych stopów z Mg, Zn i Ag, towarzyszy wzrost udziału fazy Ti-β. Zarejestrowane wartości modułu Young'a są stosunkowo wysokie

i odpowiadają mikrokrystalicznemu Ti. Najniższy moduł sprężystości otrzymano dla stopu Ti40Ta5Mg (102,1 GPa). Różnica w przypadku stopów Ti30Ta3Mg (131,6 GPa) i Ti30Ta5Mg (142,3 GPa), może wynikać z obecności porowatości w próbce, które mogą przyczynić się do obniżenia modułu. Występowanie porowatości wpływa negatywnie na rozrzut rejestrowanych wyników. Porównując ze sobą stopy o największej ilości dodatków stopowych Ti40Ta5Mg, Ti40Ta5Zn, Ti40Ta5Ag (102,1 – 130,3 – 124,0 GPa), zauważalny wzrost modułu Young’a może wynikać z większego rozmiaru ziaren po prasowaniu na gorąco. Dodatkowo, pomiary mogą pochodzić z obszarów bogatszych w Ta (rys. 35, rys. 36), co jak wspomniano wcześniej,

Tab. 16. Właściwości mechaniczne stopów litych Ti-Ta-Mg, Ti-Ta-Zn oraz Ti-Ta-Ag

| Stop | HV0.3 ± σ | HM ± σ (N/mm ²) | E ± σ (GPa) |
|-----------|-----------|-----------------------------|-------------|
| Ti30Ta3Mg | 659 ± 38 | 4409,2 ± 211 | 131,6 ± 5 |
| Ti30Ta5Mg | 692 ± 5 | 4634,3 ± 20 | 142,3 ± 1 |
| Ti40Ta3Mg | 536 ± 17 | 3735,5 ± 84 | 120,2 ± 2 |
| Ti40Ta5Mg | 410 ± 3 | 2973,9 ± 20 | 102,1 ± 1 |
| Ti30Ta3Zn | 677 ± 10 | 4576,3 ± 58 | 142,6 ± 1 |
| Ti30Ta5Zn | 597 ± 6 | 4070,2 ± 40 | 128,0 ± 2 |
| Ti40Ta3Zn | 560 ± 13 | 3851,1 ± 75 | 120,9 ± 2 |
| Ti40Ta5Zn | 604 ± 5 | 4136,4 ± 31 | 130,3 ± 1 |
| Ti30Ta3Ag | 628 ± 13 | 4250,8 ± 58 | 130,4 ± 1 |
| Ti30Ta5Ag | 497 ± 10 | 3553,5 ± 60 | 120,6 ± 2 |
| Ti40Ta3Ag | 971 ± 7 | 6095,0 ± 66 | 169,4 ± 4 |
| Ti40Ta5Ag | 572 ± 8 | 3941,0 ± 51 | 124,0 ± 1 |

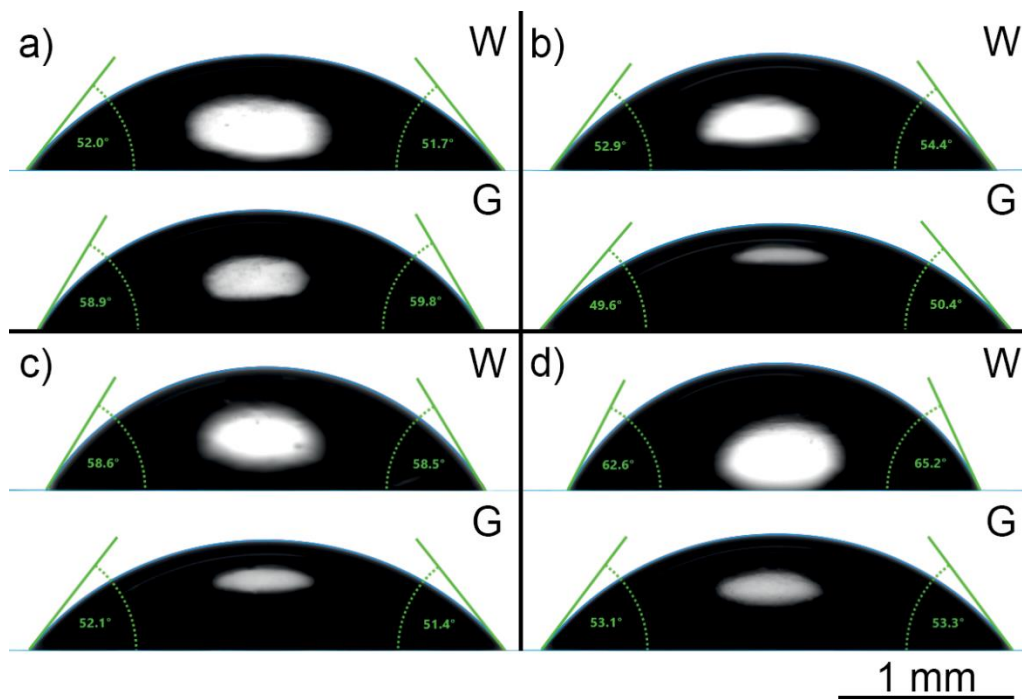
HV0,3 - twardość Vickers'a, HM - Twardość Martens'a, E - moduł sprężystości

ze względu na niski współczynnik dyfuzji między Ti i Ta, mogło przyczynić się do wzrostu wartości modułu. Opierając się na literaturze, stopy Ti-Ta powinny charakteryzować się znacznie niższym modułem. Zgodnie z tym co przedstawił Zhou i inni [30,44], moduł Young’a dla Ti30Ta i Ti40Ta wynosił odpowiednio 69 i 83 GPa. Podobny efekt umocnienia zauważono w przypadku stopów Ti-Mo otrzymanych podobnymi technikami [118]. Dla zawartości molibdenu 18 i 52% wag. moduł wynosi odpowiednio 124 i 158 GPa. Jedną z przyczyn takiego zjawiska może być bardzo drobna mikrostruktura, a także efekt umocnienia roztworowego przez rozpuszczanie się Ta w Ti [118]. Na wartość modułu może potencjalnie wpływać

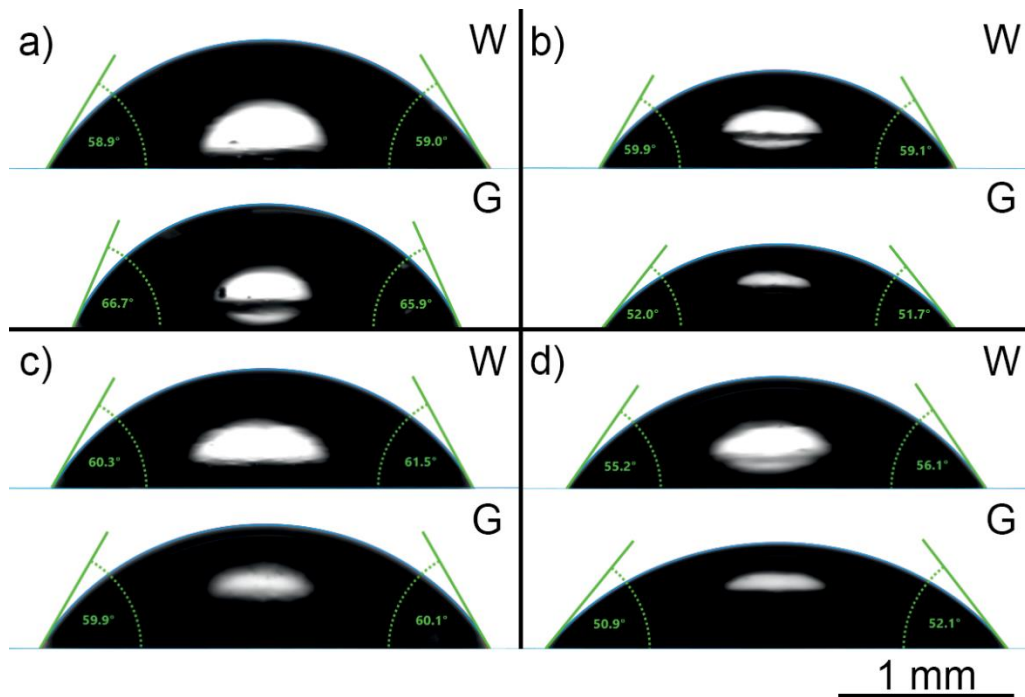
zjawisko całkowitego lub częściowego zwilżania granic ziaren przez drugą fazę stałą [194–197]. W tym przypadku faza stała Ti- β jest zwilżana przez drugą fazę stałą Ti- α . Zauważono, że im bardziej rozdrobnione są granice ziaren Ti- α , tym większy jest spadek wartości modułu sprężystości [194]. Odwrotny efekt występuje w przypadku stopów Ti-Ta-Ag, czego przykładem jest zauważalny wzrost modułu dla Ti₄₀Ta₃Ag (169,4 GPa) oraz na skutek wspomnianej wcześniej prawdopodobnej masywnej przemiany fazowej [191,192].

6.2.3 Zwilżalność powierzchni

Właściwości hydrofilowe powierzchni mają duży wpływ na tworzenie się biofilmu, a więc i wzrost tkanki kostnej. Rysunki 41 i 42 przedstawiają krople wody i gliceryny uformowane na powierzchni badanych spieków, wskazujące na zwilżalność powierzchni. Przykładowe krople dla stopu Ti-Ta-Mg pokazano na rysunku 41, a dla Ti-Ta-Zn na rysunku 42. Dane dotyczące zwilżalności powierzchni sumarycznie zestawiono w tabeli 17. Nie można jednoznacznie stwierdzić, że skład chemiczny ma bezpośredni i znaczący wpływ na zwilżalność. Jednak kąt zwilżania jak i również energia swobodna powierzchni, zależy po części od wielkości ziarna. Kąt zwilżania wzrasta, a swobodna energia powierzchniowa (SEP)



Rys. 41. Przykłady formowanych kropeł i ich kąty zwilżania na powierzchniach stopów prasowanych na gorąco: Ti₃₀Ta₃Mg (a), Ti₃₀Ta₅Mg (b), Ti₄₀Ta₃Mg (c), Ti₄₀Ta₅Mg (d); gdzie W – woda, G - gliceryna



Rys. 42. Przykłady formowanych kropeł i ich kąty zwilżania na powierzchniach stopów prasowanych na gorąco: Ti30Ta3Zn (a), Ti30Ta5Zn (b), Ti40Ta3Zn (c), Ti40Ta5Zn (d); gdzie W – woda, G - gliceryna

maleje wraz ze zmniejszaniem się wielkości ziaren. Dla stopów Ti-Ta-Mg zauważono tendencję do hydrofobizacji powierzchni, wraz ze wzrostem ilości dodatku Ta i Mg zmniejsza się SEP i rośnie kąt zwilżania. Zależność ta nie występuje w przypadku stopów z cynkiem, Pierwsze trzy stopy charakteryzują się stosunkowo stabilną wartością SEP (42,21; 42,75; 41,55 mN/m), natomiast stop o największej zawartości dodatków stopowych wykazuje się najwyższą dla tej grupy stopów wartością SEP (46,34 mN/m). Z grupy stopów Ti-Ta-Ag najwyższym parametrem SEP (48,48 mN/m) charakteryzuje się Ti30Ta5Ag o największej wielkości ziaren (200-400 nm), a najmniejszym stopy Ti30Ta3Ag, Ti40Ta3Ag i Ti40Ta5Ag o wielkości ziaren odpowiednio 200 – 300, 50 – 100 i 70 – 200 nm. Dla wszystkich stopów, kąt zwilżania był znacznie poniżej 90°, stąd wykazują one umiarkowanie hydrofilowe właściwości. Podobnie jak w przypadku wpływu wielkości ziaren na moduł Young'a, tak tutaj regiony bogate w Ta, mogą wpływać na ogólną zwilżalność, ponieważ Ta jest bardziej hydrofilowy od Ti [198]. Oddziałując na zwilżalność powierzchni, można przyspieszyć wzrost kości i dzięki temu usprawnić procesy gojenia. W przypadku wzrostu tkanek twardych (kości), oczekuje się od powierzchni by były one bardziej hydrofilowe [199]. Chociaż, można znaleźć badania sugerujące, że właściwości z pogranicza hydrofilowości/hydrofobowości, są lepsze dla adhezji komórek kostnych [200,201]. Z drugiej strony większy kąt zwilżania zapobiega tworzeniu się

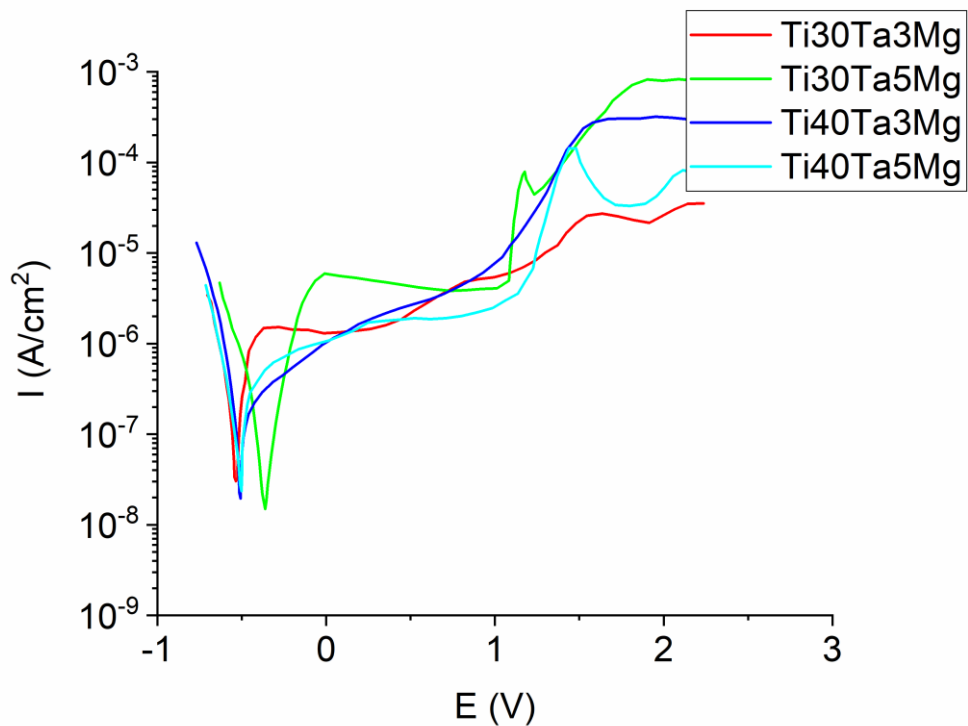
biofilmu na powierzchni materiału i dzięki temu może to zapewnić dodatkowe właściwości antybakteryjne [202].

Tab. 17. Wyniki badania zwilżalności powierzchni prasowanych na gorąco stopów Ti-Ta-Mg, Ti-Ta-Zn i Ti-Ta-Ag

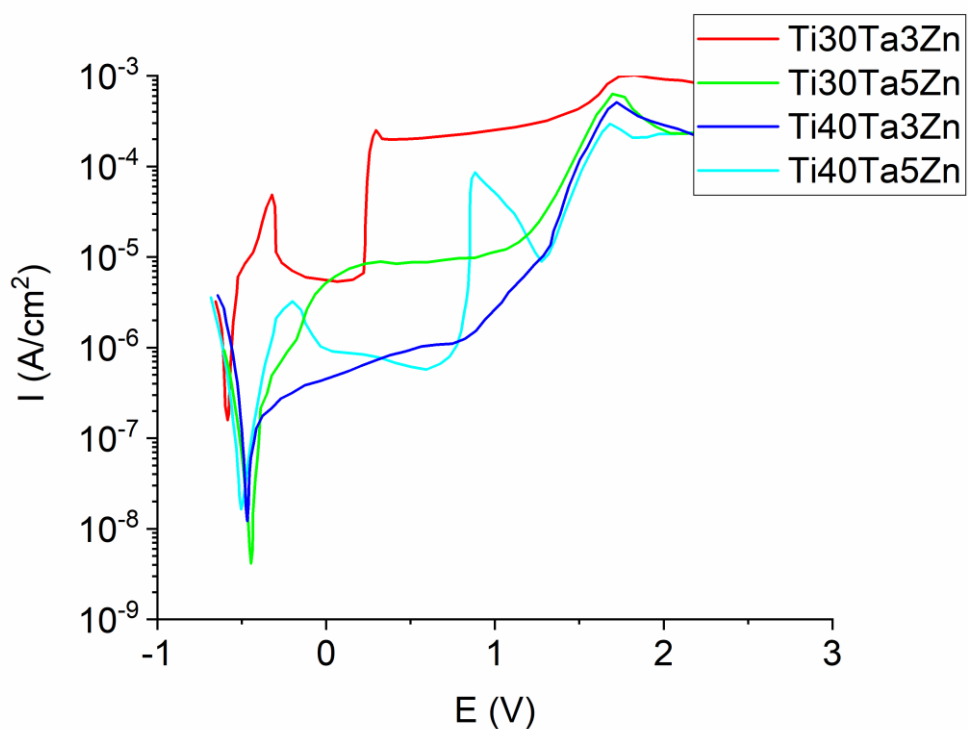
| Parametr | Jednostka | Ti30Ta3Mg | Ti30Ta5Mg | Ti40Ta3Mg | Ti40Ta5Mg |
|---------------------------------|-----------|---------------|--------------|--------------|--------------|
| Swobodna energia powierzchniowa | [mN/m] | 51,00 (±6,9) | 44,47 (±6,6) | 43,23 (±8,7) | 38,45 (±8,4) |
| Składowa dyspersyjna | [mN/m] | 5,16 (±2,3) | 16,44 (±2,7) | 16,10 (±4,4) | 20,36 (±4,8) |
| Składowa polarna | [mN/m] | 45,84 (±4,7) | 28,03 (±3,9) | 27,13 (±4,3) | 18,09 (±3,6) |
| Kąt zwilżania Wody | [°] | 51,70 (±0,8) | 56,03 (±2,2) | 57,54 (±1,5) | 65,60 (±1,6) |
| Kąt zwilżania Gliceryny | [°] | 57,76 (±2,8) | 50,49 (±0,9) | 52,10 (±3,1) | 56,28 (±2,8) |
| | | Ti30Ta3Zn | Ti30Ta5Zn | Ti40Ta3Zn | Ti40Ta5Zn |
| Swobodna energia powierzchniowa | [mN/m] | 42,21 (±10,5) | 42,75 (±9,4) | 41,55 (±5,2) | 46,34 (±8,3) |
| Składowa dyspersyjna | [mN/m] | 7,45 (±4,3) | 20,29 (±5,4) | 8,61 (±1,7) | 12,53 (±3,1) |
| Składowa polarna | [mN/m] | 34,76 (±6,2) | 22,46 (±4,0) | 32,94 (±3,4) | 33,81 (±5,1) |
| Kąt zwilżania Wody | [°] | 59,55 (±0,6) | 59,50 (±1,2) | 59,85 (±1,6) | 53,50 (±2,5) |
| Kąt zwilżania Gliceryny | [°] | 61,35 (±4,4) | 50,77 (±3,6) | 60,44 (±1,0) | 51,56 (±1,8) |
| | | Ti30Ta3Ag | Ti30Ta5Ag | Ti40Ta3Ag | Ti40Ta5Ag |
| Swobodna energia powierzchniowa | [mN/m] | 35,08 (±9,2) | 48,48 (±6,0) | 33,02 (±7,1) | 32,71 (±4,6) |
| Składowa dyspersyjna | [mN/m] | 10,93 (±3,7) | 11,47 (±2,7) | 15,30 (±3,7) | 10,85 (±1,8) |
| Składowa polarna | [mN/m] | 24,15 (±5,5) | 37,01 (±3,4) | 17,72 (±3,4) | 21,86 (±2,7) |
| Kąt zwilżania Wody | [°] | 67,16 (±2,7) | 51,10 (±0,8) | 70,88 (±1,6) | 70,13 (±1,5) |
| Kąt zwilżania Gliceryny | [°] | 64,48 (±2,0) | 50,51 (±2,4) | 64,35 (±2,2) | 67,05 (±0,8) |

6.2.4 Odporność korozyjna

Innym ważnym parametrem z punktu widzenia biomateriałów, jest odporność korozyjna, którą określono w środowisku roztworu Ringera metodą potencjodynamiczną. Zarejestrowane krzywe polaryzacji dla stopów Ti-Ta-Mg, Ti-Ta-Zn oraz Ti-Ta-Ag przedstawiono kolejno na rysunkach 43, 44 i 45 a zmierzone parametry umieszczono zbiorczo w tabeli 18. Dla wszystkich badanych materiałów potencjał korozyjny (E_{corr}) wynosił od około -0,59 do -0,32 V. Co ciekawe, dla stopów Ti30Ta5Mg i Ti30Ta5Zn zarejestrowano jednocześnie najmniejsze wartości potencjału korozyjnego $E_{\text{corr}} = -0,36$ i $-0,44$ V dla odpowiednio stopu z Mg i Zn oraz prądu korozyjnego $I_{\text{corr}} = 0,054251$ i $0,030321 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ dla stopu z Mg i Zn, natomiast w stopach Ti-Ta-Ag dla stopu Ti30Ta5Ag potencjał korozyjny $E_{\text{corr}} = -0,46$ V i prąd korozyjny $I_{\text{corr}} = 0,31849 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ były najwyższe. Większe stężenia dodatków zauważalnie wpływały na zachowanie stopów z dodatkiem Mg albo Zn w środowisku

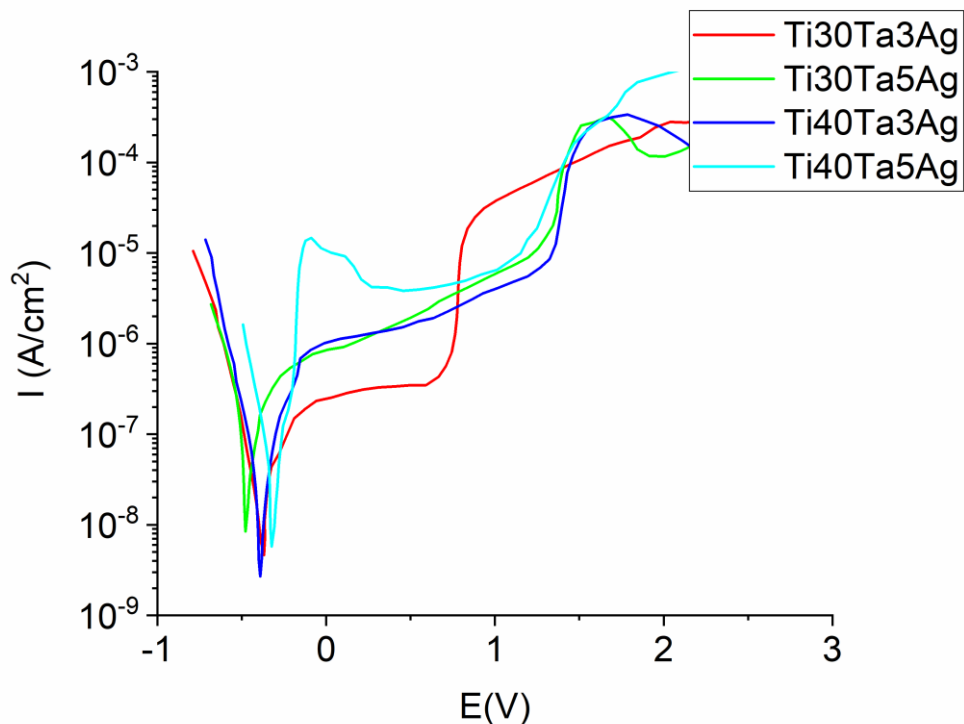


Rys. 43. Krzywe polaryzacji dla stopów Ti-Ta-Mg



Rys. 44. Krzywe polaryzacji dla stopów Ti-Ta-Zn

korozyjnym i powodowały wzrost gęstości prądu, jak i potencjału korozyjnego. W stopach Ti-Ta-Ag zauważono odwrotną zależność i tak ze wzrostem zawartości zarówno Ta i Ag



Rys. 45. Krzywe polaryzacji dla stopów Ti-Ta-Ag

Tab. 18. Potencjały korozyjne E_{corr} i gęstości prądów korozyjnych I_{corr} dla stopów Ti-Ta-Mg, Ti-Ta-Zn oraz Ti-Ta-Ag

| Stop | E_{corr} (V) | I_{corr} ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) |
|-----------|--------------------------|---|
| Ti30Ta3Mg | -0,54 | 0,08787 |
| Ti30Ta5Mg | -0,36 | 0,05425 |
| Ti40Ta3Mg | -0,50 | 0,06574 |
| Ti40Ta5Mg | -0,51 | 0,22861 |
| Ti30Ta3Zn | -0,59 | 1,36540 |
| Ti30Ta5Zn | -0,44 | 0,03032 |
| Ti40Ta3Zn | -0,47 | 0,08902 |
| Ti40Ta5Zn | -0,48 | 0,03197 |
| Ti30Ta3Ag | -0,37 | 0,14359 |
| Ti30Ta5Ag | -0,47 | 0,31849 |
| Ti40Ta3Ag | -0,39 | 0,09288 |
| Ti40Ta5Ag | -0,32 | 0,03912 |

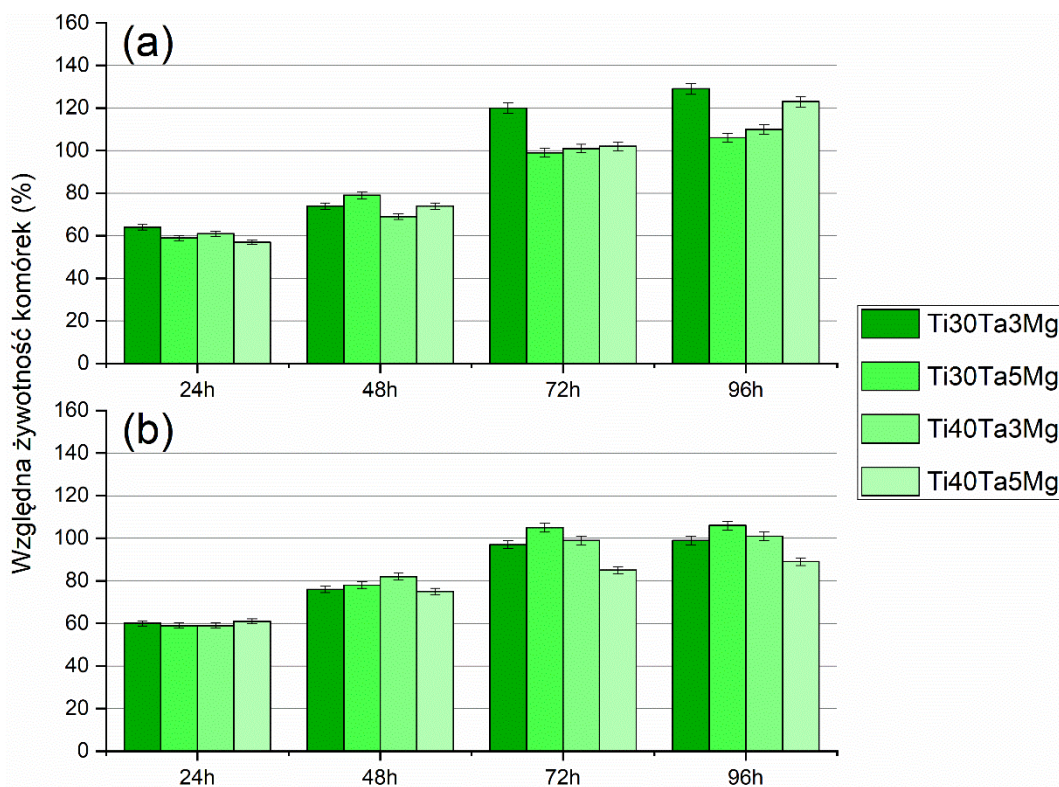
wzrasta odporność na korozję, przy czym wpływ Ta jest silniej podkreślony niż Ag. Ostatnie badania sugerują, że stopy zawierające $\geq 30\%$ wag. Ta, charakteryzują się większą odpornością

korozyjną niż czysty tytan [203]. Dodatkowo, stopy o wyższym stężeniu Ta wykazują szerszy zakres plateau na krzywej polaryzacji, w związku z czym można spodziewać się większej tendencji do pasywacji powierzchni. Warto też wspomnieć, że zarówno Mg jak i Zn są bardziej podatne na korozję niż Ti czy Ta. Dlatego też ich obecność, przypuszczalnie pogarsza ogólną odporność na korozję [83,85,87,204,205]. Współistnienie różnych faz w stopie może również prowadzić do powstawania niekorzystnego, lokalnego tzw. sprzężenia galwanicznego [83,85,205].

6.2.5 Właściwości biologiczne

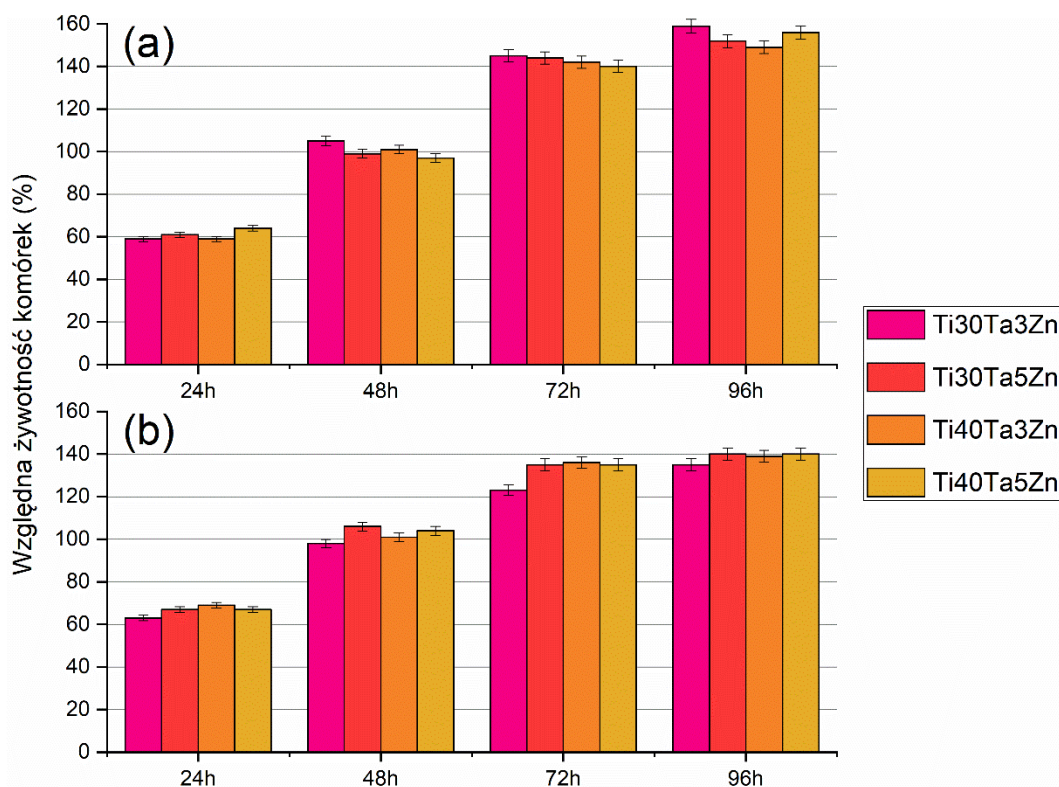
Cytotoksyczność spieków litych ze stopów Ti-Ta-Mg, Ti-Ta-Zn i Ti-Ta-Ag określono za pomocą testu MTT. Jako próbkę referencyjną posłużono się kondycjonowaną pożywką zawierającą czysty, mikrokrystaliczny tytan. Otrzymana pożywka po czasie kondycjonowania, reprezentowała 100% względną żywotność komórek dla każdej przebadanej godziny.

Wyniki z analizy przeżywalności komórek tkanki kostnej (a) i więzadła przyzębia (b) dla stopów Ti-Ta-Mg przedstawiono na rysunku 46, a dla stopu Ti-Ta-Zn na rysunku 47. Wykazano istotny wpływ czasu oraz składu chemicznego na żywotność komórek. Po 24 h



Rys. 46. Wyniki testu MTT po czasie 24, 48, 72 i 96 h: osteoblastów NH0st (a), fibroblastów HPLF (b)

liczba żywych komórek mieściła się w zakresie 59 – 69% co jest wynikiem niższym, względem próbki referencyjnej. Często jest to spowodowane wymaganym dłuższym czasem adaptacji komórek do bogatszego składu chemicznego podłoża materiału. Z czasem zauważono wzrost liczby komórek, a zatem cytotoksyczność zmniejszała się. Na podstawie otrzymanych wyników, można sformułować wniosek, że wszystkie badane materiały wykazują nietoksyczne działanie na komórki. Aczkolwiek, istnieją znaczne różnice między stopami zawierającymi Zn i Mg. Po 96 h inkubacji, wszystkie materiały wykazywały najwyższą żywotność komórek. Stopy na bazie Ti-Ta-Zn wykazywały wyższą żywotność komórek w porównaniu do stopów Ti-Ta-Mg. Stopy zawierające cynk wykazywały od 1,5x do 1,6x, a stopy z magnezem od 1,0x do 1,3x wyższą żywotność komórek NHost niż próbka referencyjna. Uzyskane wyniki względnej żywotności komórek dla fibroblastów wykazywały ten sam trend zwyżkowy, lecz nieco niższy. Dla stopów Ti-Ta-Zn rezultat był od 1,35x do 1,4x a dla Ti-Ta-Mg od 0,9x do 1,05x wyższy, względem próbki referencyjnej.

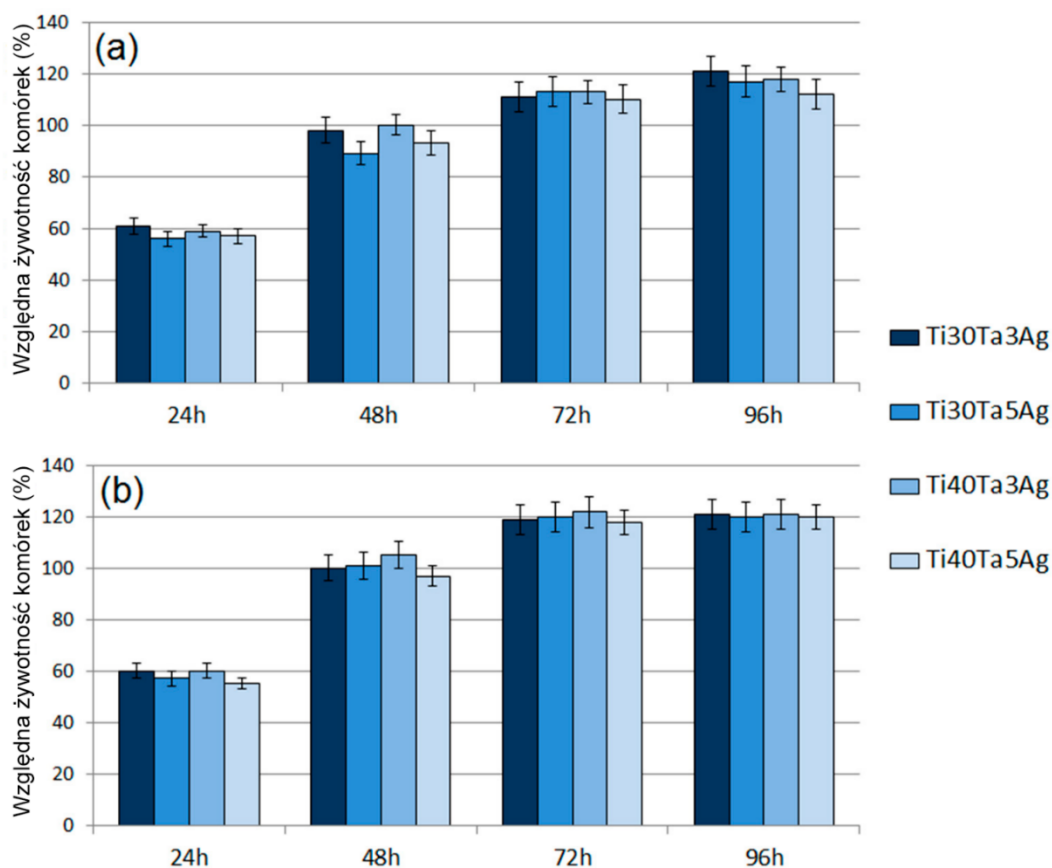


Rys. 47. Wyniki testu MTT po czasie 24, 48, 72 i 96 h: osteoblastów NHost (a), fibroblastów HPLF (b)

Otrzymane wyniki z analizy cytotoksyczności metodą MTT stopu Ti-Ta-Ag, względem komórek osteoblastów przedstawiono na rysunku 48a i fibroblastów na rysunku 48b. Analogicznie jak dla struktur piankowych ze stopu Ti-Ta-Mg oraz pozostałych stopów litych

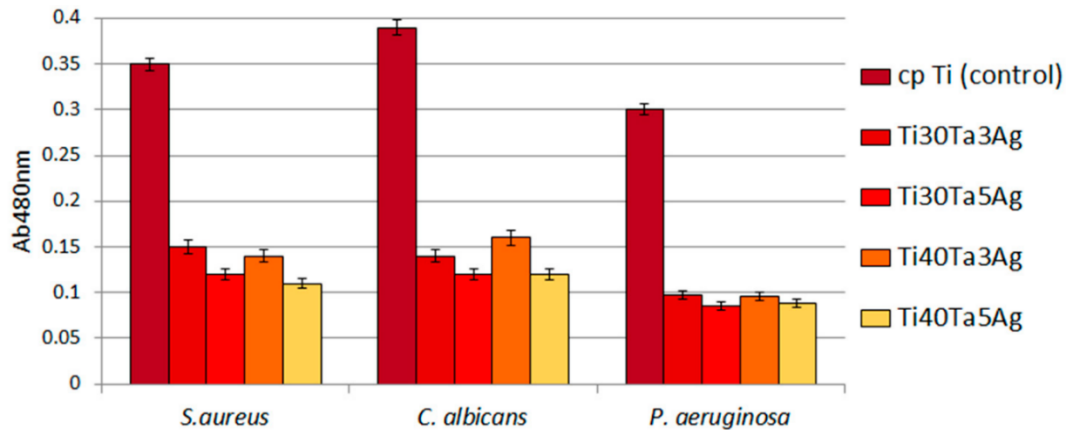
ujawniono istotny wpływ czasu na żywotność komórek. Po 24 h liczba żyjących komórek, dla wszystkich badanych materiałów była niższa (w zakresie 57–60%), niż w próbce referencyjnej, co podobnie jak dla wcześniej omawianych stopów, jest częstą sytuacją spowodowaną dłuższym czasem adaptacji komórek do bogatszego składu chemicznego pożywki. Z czasem cytotoksyczność malała. Po 96 h wszystkie materiały wykazywały najwyższą żywotność. We wszystkich przypadkach nowe materiały na bazie Ti-Ta-Ag wykazywały mniejszą cytotoksyczność w porównaniu z mikrokrystalicznym, czystym tytanem. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że wszystkie badane stopy są nietoksyczne.

Dodatkowo stopy Ti-Ta-Ag zbadano pod kątem właściwości bakteriobójczych. Srebro ze względu na swoje właściwości antyseptyczne, dodane w małych ilościach do stopu, może znacząco wpłynąć na poprawę właściwości antibakteryjnych biomateriałów. Na rysunku 49 przedstawiono formowanie się biofilmu na powierzchni próbek domieszkowanych Ag. We wszystkich stopach zawierających zarówno 3 i 5% Ag, biofilm formował się słabiej, niż na próbce referencyjnej z czystego, mikrokrystalicznego tytanu. Różnice w utworzonym



Rys. 48. Wyniki testu MTT po czasie 24, 48, 72 i 96 h: osteoblastów NHST (a), fibroblastów HPLF (b)

biofilmie, były istotne statystycznie (t-test, $p < 0,05$). Jak przedstawiono na rysunku 49, formowanie biofilmu na stopach z dodatkiem Ag, było obniżone o 70% w stosunku do próbki referencyjnej. Większą redukcję zaobserwowano dla stopów o większym stężeniu Ag.

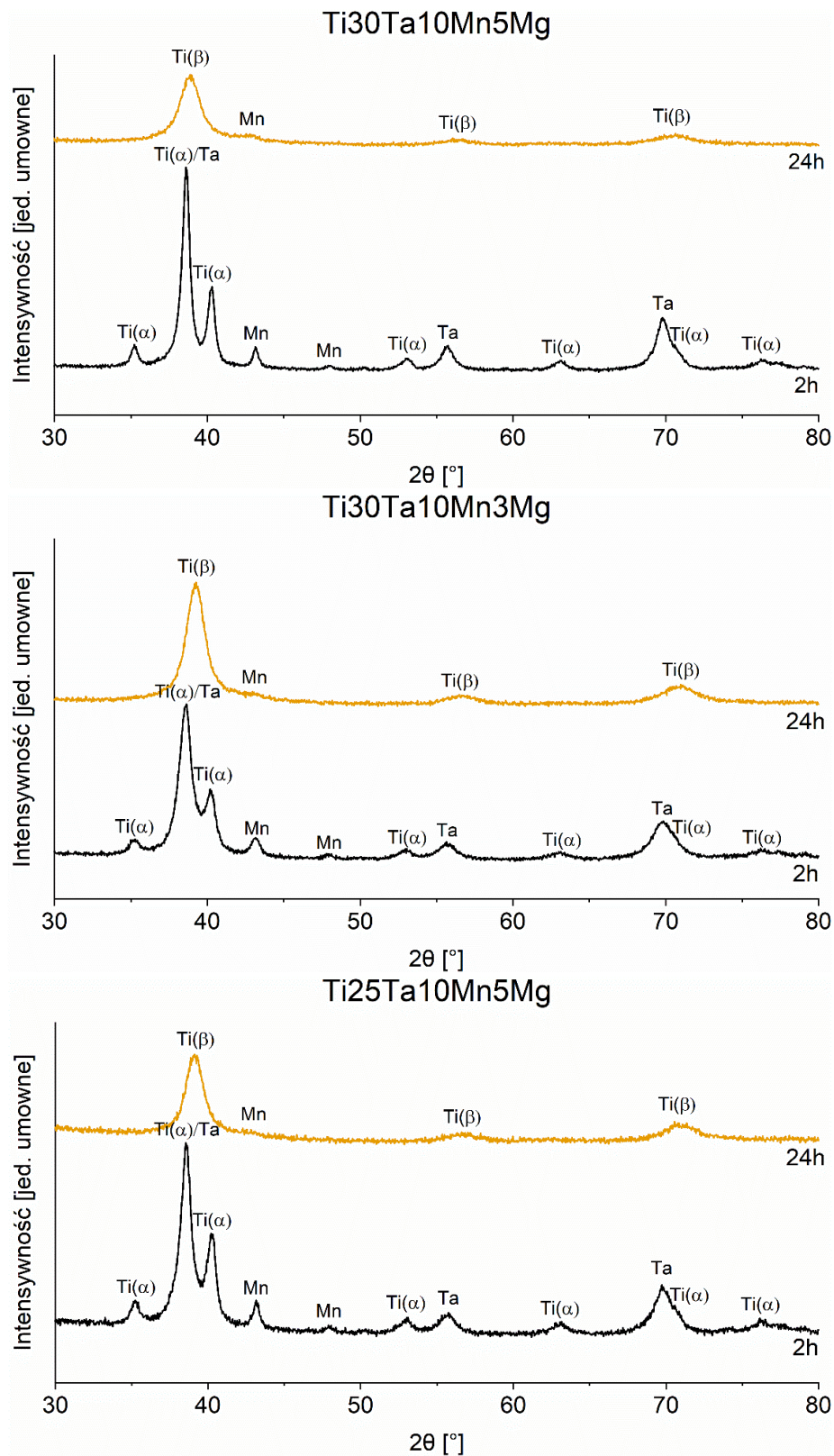


Rys. 49. Zdolność badanych bakterii do formowania biofilmu na powierzchni badanych stopów Ti-Ta-Ag

6.3 Stopy lite czteroskładnikowe Ti-Ta-Mn-Mg

6.3.1 Struktura

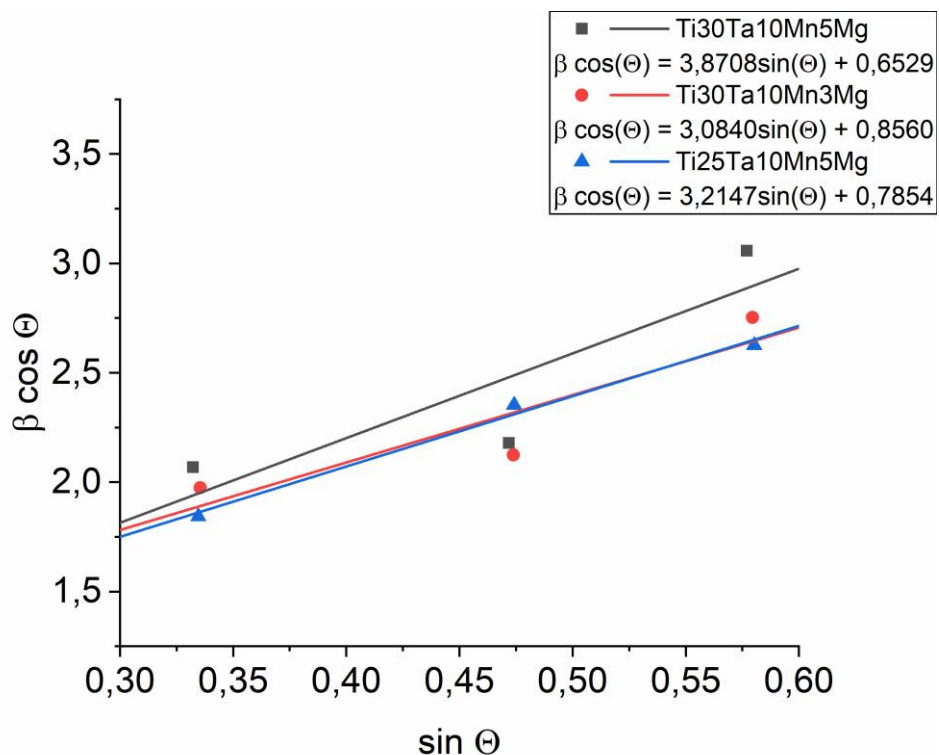
Proszki metali przeznaczone do otrzymania stopów Ti-Ta-Mn-Mg o składach nominalnych Ti30Ta10Mn5Mg, Ti30Ta10Mn3Mg i Ti25Ta10Mn5Mg poddano mechanicznej syntezie. Zmiany w strukturze po 2 h oraz 24 h zachodzące w syntezowanych proszkach, przedstawiono na rysunku 50. W początkowym etapie (2h) dochodzi do wstępnego wymieszania się składników ze sobą. Struktura po 2 h mechanicznej syntezy, dla każdego z badanych stopów wygląda podobnie i składa się z Ti- α , Ta i Mn. Niewidoczne są piki pochodzące od Mg. Z czasem intensywności pików od poszczególnych składników zmniejszają się i pojawiają się piki pochodzące od fazy Ti- β . Mechaniczna synteza trwała do momentu uzyskania jednorodnego proszku, w którym to wydłużenie czasu syntezy nie będzie miało znaczącego wpływu na skład fazowy syntezowanych stopów. Dla każdego z badanych stopów, po 24 h procesu mechanicznej syntezy na dyfraktogramach rentgenowskich widoczne są wyłącznie piki odpowiadające fazie Ti- β oraz pojedynczy pik pochodzący od Mn. To świadczy o niepełnym wymieszaniu się składników i że w syntezowanym proszku nadal występuje pewna ilość wolnego Mn. Wydłużenie czasu syntezy powyżej 24 h nie miało znaczącego wpływu na skład fazowy syntezowanych stopów. Dla badanych stopów nie odnotowano



Rys. 50. Dyfraktogramy rentgenowskie syntezowanych proszków stopu Ti-Ta-Mn-Mg po 2 i 24 h mechanicznej syntezy

również znacznego wpływu różnic w składzie chemicznym na przebieg i skład fazowy syntezowanych stopów.

Przy pomocy równania Williamsona-Halla określono rozmiary krystalitów oraz występujące w proszkach naprężenia po mechanicznej syntezie. Uzyskane krzywe W-H zaprezentowano na rysunku 51, a parametry krystalograficzne umieszczono w tabeli 19. Na podstawie dyfrakcji rentgenowskich, oszacowano średnią wielkość krystalitów na 13,5 nm, 10,3 nm i 11,2 nm dla kolejno stopu Ti₃₀Ta₁₀Mn₅Mg, Ti₃₀Ta₁₀Mn₃Mg i Ti₂₅Ta₁₀Mn₅Mg. Dla każdego stopu zanotowano dodatnią wartość naprężeń, co w tym przypadku może świadczyć o przesyceciu roztworu stałego tytanu i występowaniu atomów międzywęzłowych w strukturze krystalicznej, co w konsekwencji prowadzi do wystąpienia ekspansji sieci krystalicznej [117]. Obliczone na podstawie dyfraktogramów wymiary krystalitów można odnieść do wyników otrzymanych z mikroskopu transmisyjnego, co zweryfikowano w późniejszych etapach [169,177].



Rys. 51. Krzywe Williamsona-Halla obliczone na podstawie widm XRD proszków po mechanicznej syntezie stopów z układu Ti-Ta-Mn-Mg

W kolejnym kroku poddano zsyntezowane stopy Ti-Ta-Mn-Mg procesowi konsolidacji metodami prasowania na gorąco z grzaniem indukcyjnym (HFIH HP) oraz spiekania iskrowo-plazmowego (SPS). Otrzymane dyfraktogramy spieków zamieszczono na rysunku 52. Częścią wspólną dla każdego stopu było występowanie m. in. struktury Ti- β , przy czym wysokotemperaturowa odmiana alotropowa tytanu dominowała w każdym badanym stopie. Podobnie jak w przypadku proszków, zarejestrowano obecność Mn w strukturze. Spieki ze

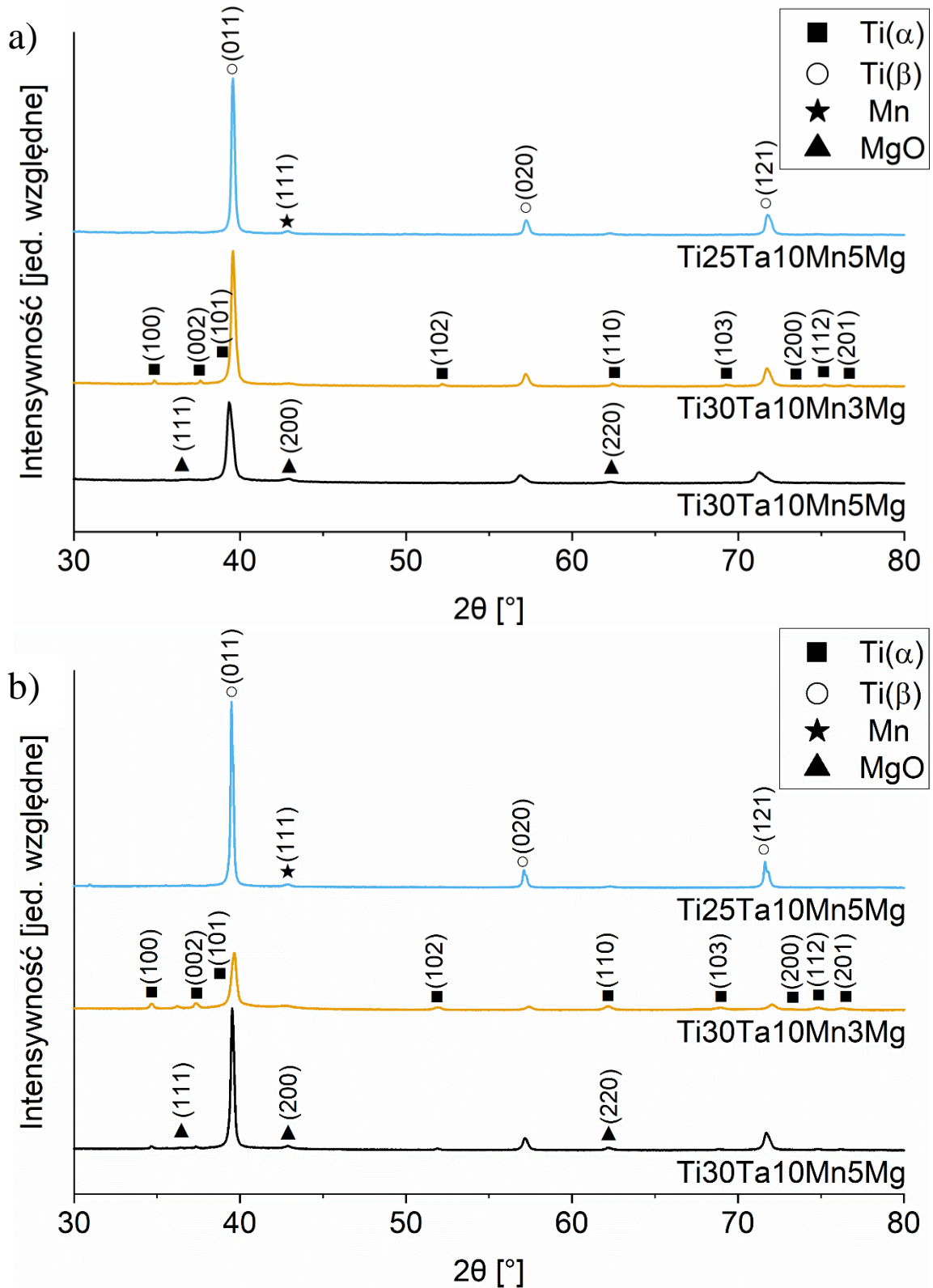
stopu Ti₃₀Ta₁₀Mn₃Mg otrzymane obiema metodami, odznaczały się wyraźnie występującą strukturą Ti- α . Ponadto w badanych stopach występuje w większym lub mniejszym stopniu MgO, który jest rejestrowany niezależnie od ilości dodanego Mg. Podobnie jak miało to miejsce w stopach trójskładnikowych Ti-Ta-Mg, tak tutaj zauważono znaczny wpływ 5%wag. Mg względem 3%wag. wspomnianego pierwiastka. Efekt stabilizacji Ti- β jest większy i w stopach praktycznie nie rejestruje się pików pochodzących od Ti- α na dyfraktogramach. Mniejsza zawartość Ta w omawianych stopach sprawiła, że spieki zarówno otrzymane metodą HFIH HP i SPS charakteryzują się wyraźnie większym stopniem krystaliczności, czyli intensywności od poszczególnych pików odpowiadających Ti- β są wyższe niż ma to miejsce w pozostałych stopach. Przy czym, odwrotny efekt zauważono dla Mg. Przy mniejszej zawartości wspomnianego pierwiastka dochodzi do znacznej amorfizacji stopu. Dominacja w składzie pierwiastków o większym promieniu atomowym, wpływa na trudniejszą dyfuzję pierwiastków wewnątrz stopu [42].

Tab. 19. Dane krystalograficzne stopów po procesie MS i po procesach konsolidacji technikami HFIH HP i SPS

| Stop | Proszek po MS | | | Materiał po spiekaniu | | | | | |
|--|---------------|------------|-------------|-----------------------|-------------|---------------------|-------------|-------------|---------------------|
| | d_z [nm] | d_o [nm] | napręż. [%] | HFIH HP | | | SPS | | |
| | | | | d_z [nm] | Ti- β | | d_z [nm] | Ti- β | |
| | | | | | a [Å] | V [Å ³] | | a [Å] | V [Å ³] |
| Ti ₃₀ Ta ₁₀ Mn ₅ Mg | 10,4 ± 4,12 | 13,5 | 1,689 | 71,2 ± 29,1 | 3,251 | 34,358 | 99,2 ± 38,1 | 3,221 | 33,425 |
| Ti ₃₀ Ta ₁₀ Mn ₃ Mg | 9,71 ± 3,72 | 10,3 | 1,346 | 126 ± 68,5 | 3,224 | 33,512 | 146 ± 65,2 | 3,205 | 32,917 |
| Ti ₂₅ Ta ₁₀ Mn ₅ Mg | 10,3 ± 2,81 | 11,2 | 1,403 | 94,5 ± 46,5 | 3,220 | 33,386 | 117 ± 72,2 | 3,223 | 33,484 |

d_z – średnica ziarna zmierzona w TEM, d_o – średnica ziarna obliczona na podstawie XRD, a = parametr sieci, V – objętość komórki elementarnej

Stosując metodę Rietveld'a obliczono parametry komórki elementarnej Ti- β stopów litych i otrzymane pomiary zawarto w tabeli 19. Obliczenia dotyczyły wyłącznie rozmiaru komórki sieci Ti- β . W każdym stopie dominowała struktura Ti- β . Parametry sieci badanych spieków są mniejsze (kontrakcja sieci) względem wartości referencyjnych dla Ti- β ($a = 3,276$ Å) [188], tym samym powodując zmniejszenie się objętości komórki elementarnej. Mangan jako dodatek stopowy powoduje przesuwanie się pików od Ti- β w stronę wyższych kątów, powodując tym samym zmniejszanie rozmiarów komórki elementarnej. Parametr sieci a komórki elementarnej Ti- β , w zależności od metody otrzymania stopu, przyjmuje wartości

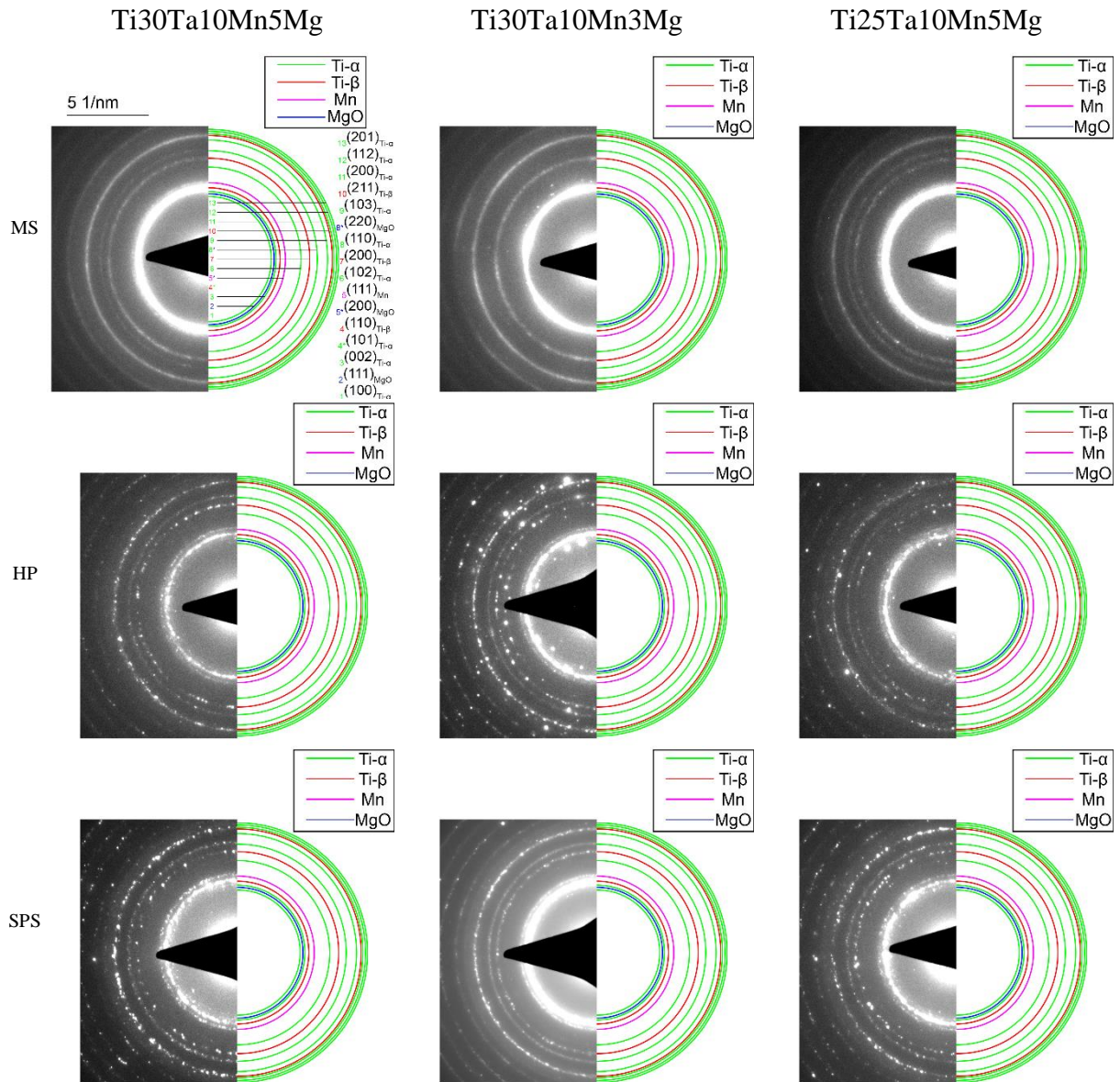


Rys. 52. Dyfraktogramy spieków otrzymanych technikami Hot-Pressing – HFIH HP a) i Spark Plasma Sintering - SPS b)

poniżej 3,23 Å [94]. Wyznaczone parametry sieci są zbliżone lub większe do podanej wartości w literaturze. Dodatek Ta do stopu wpływa na wzrost tego parametru, jak zauważono dla

stopów zawierających inne dodatki, takie jak Zr lub Nb [98,100]. Różnica w parametrze sieci dla spieku SPS ze stopu Ti₃₀Ta₁₀Mn₃Mg, może wynikać z obecności dość znacznej ilości struktur amorficznych i niehomogenicznego rozłożenia pierwiastków stopowych w stopie. Większa koncentracja Mn w ziarnach Ti-β, wpływa na zmniejszanie się parametru sieci regularnej [93,94,109]. Pomimo obecności innych faz w spiekach (Ti-α, Mn, MgO), to na podstawie otrzymanych dyfraktogramów, nie jest możliwe jednoznaczne określenie ich rozmiaru komórki elementarnej, czy też procentowej zawartości poszczególnych faz. Duże rozdrobnienie ziaren ma wpływ na szerokości poszczególnych pików, gdzie w następstwie doprowadza to do ich poszerzenia na dyfraktogramie. W przypadku gdy położenia dwóch głównych pików, pochodzących od dwóch różnych faz się ze sobą pokrywają, to w konsekwencji trudne jest ich dokładne wyodrębnienie i określenie ich położenia czy też intensywności. W szczególności, gdy nie są widoczne pozostałe piki, których intensywności są zazwyczaj znacznie mniejsze niż główny pik fazy. Ich zaobserwowanie mogłoby pomóc w oszacowaniu procentowego udziału zarejestrowanych faz na dyfraktogramie, podczas przeprowadzania analizy metodą Rietveld'a. Dlatego, nieco dokładniejsze i szersze spojrzenie na sytuację, może przynieść wysokorozdzielcze obrazowanie, m. in. wykorzystanie mikroskopii transmisyjnej.

W kolejnym etapie przeprowadzono dokładniejszą analizę stopów z wykorzystaniem wspomnianego wcześniej mikroskopu transmisyjnego. Jej zastosowanie pozwoliło na dokładniejsze zglębienie struktury stopów przed i po procesie konsolidacji. Sprasowane proszki po mechanicznej syntezie i wycięte z nich lamele, wraz z pocienionymi, reprezentatywnymi (pobranymi z podobnych obszarów) fragmentami spieków HFIH HP oraz SPS, poddano analizie strukturalnej i otrzymane, przykładowe dyfrakcje kołowe zamieszczono na rysunku 53. Materiał po mechanicznej syntezie (MS) wykazuje duże rozdrobnienie, co można zauważyć poprzez widoczne, ciągłe kręgi występujące na dyfraktogramach elektronowych. Średnia wielkość krystalitów po mechanicznej syntezie dla stopu Ti₃₀Ta₁₀Mn₅Mg (10,4 nm), Ti₃₀Ta₁₀Mn₃Mg (9,71 nm), Ti₂₅Ta₁₀Mn₅Mg (10,3 nm), jest zbliżona z wartościami obliczonymi wcześniej na podstawie dyfraktogramów rentgenowskich, kolejno 13,5 nm – 10,3 nm – 11,2 nm (tab. 19). W stopie, gdzie występowała najmniejsza ilość Mg, po takim samym czasie mechanicznej syntezy zarówno analiza dyfraktogramów rentgenowskich, jak i obrazów z mikroskopu transmisyjnego (zob. później rys. 55), wykazała, że proszek charakteryzował się mniejszymi rozmiarami krystalitów względem reszty stopów.

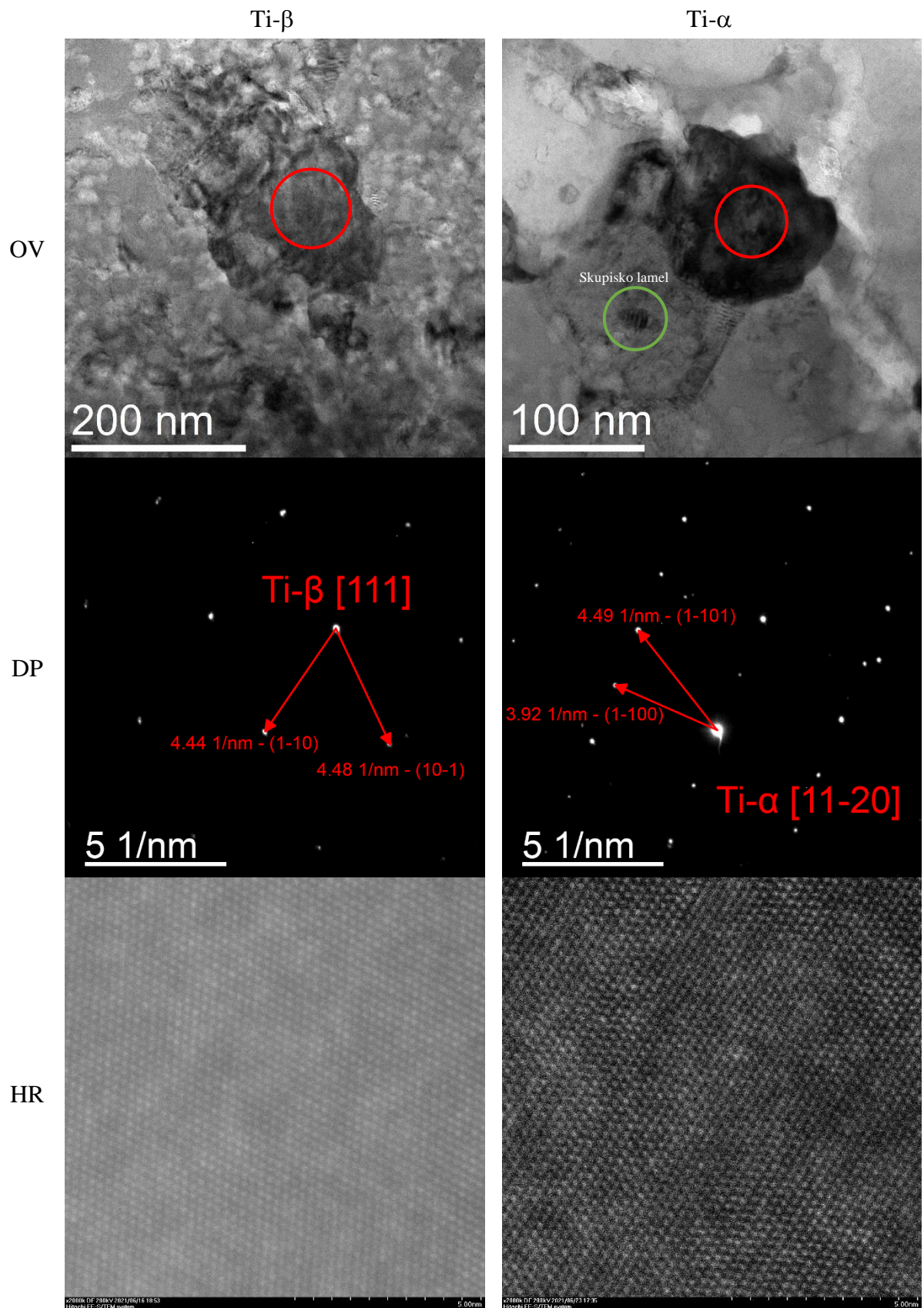


Rys. 53. Dyfraktogramy elektronowe wybranych obszarów stopów Ti-Ta-Mn-Mg. MS – wypraska proszku po procesie MS, HP – spiek prasowany na gorąco HFIH HP, SPS – spiek spiekany iskrowo-plazmowo.

TEM ze względu na swoją charakterystykę, m. in. wysoką rozdzielczość, pozwala na bardzo dokładną analizę wybranych obszarów. Zweryfikowano zgodność uzyskanych wyników z dyfraktometru rentgenowskiego, poprzez wykonanie bardziej szczegółowych dyfraktogramów elektronowych (rys. 53). Oznaczone fazy z dyfraktogramów XRD dla wszystkich badanych próbek pokrywają się z tymi, które oznaczono podczas wykonanych analiz mikroskopem transmisyjnym. Badając przedmiotowym mikroskopem wybrane obszary, zauważono występowanie także innych struktur, które pierwotnie nie były zarejestrowane na dyfraktogramach XRD. Wykazano, że pomimo braku jednoznacznych wskazań na

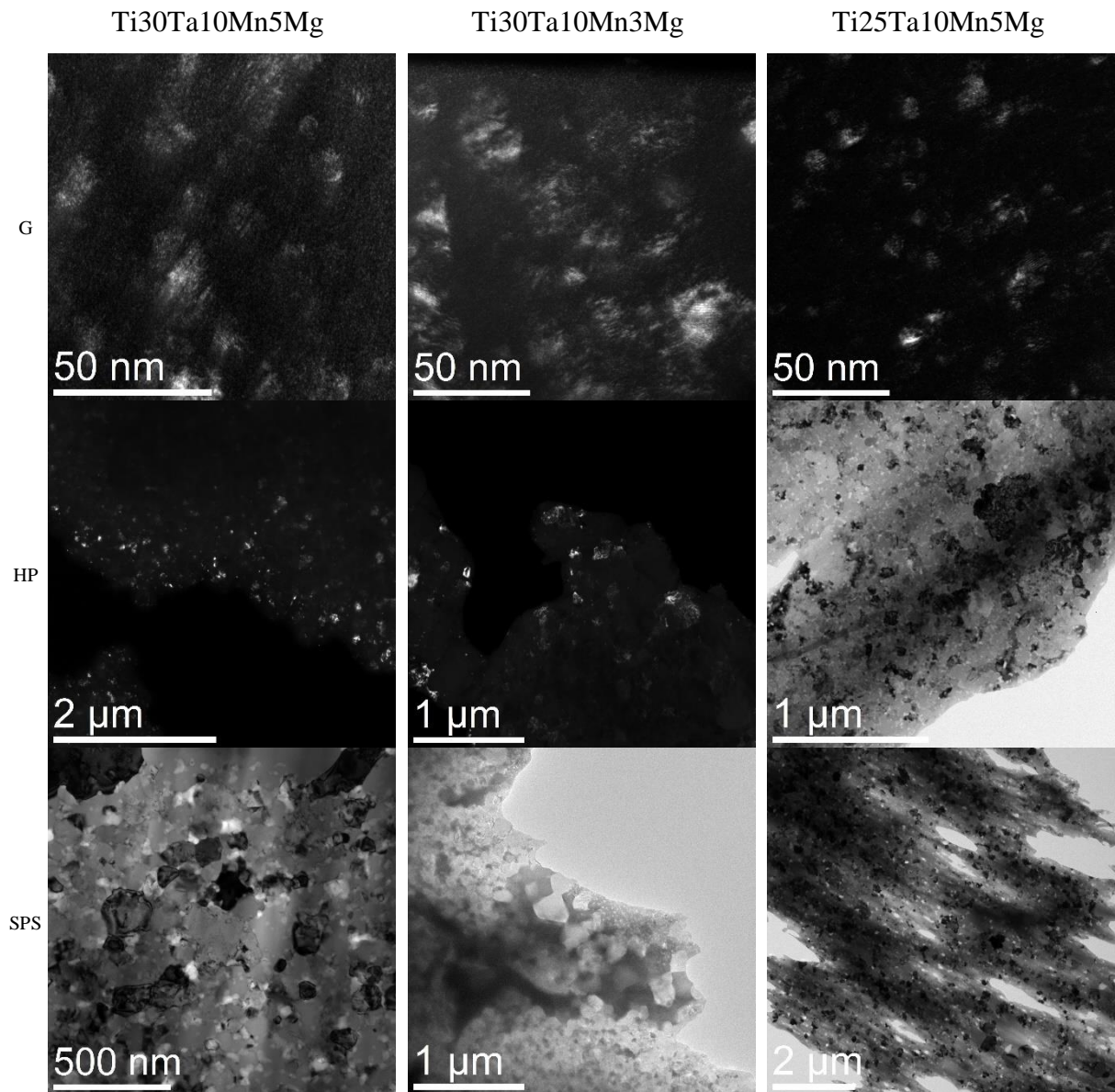
dyfraktogramach, to w każdym stopie znajduje się pewna ilość Ti- α . Szczególnie widoczne to jest dla stopów Ti₃₀Ta₁₀Mn₅Mg oraz Ti₂₅Ta₁₀Mn₅Mg, gdzie piki pochodzące od wspomnianej struktury, są właściwie niewidoczne (rys. 52, rys. 53). Dyfraktometr rentgenowski wykazuje pewne ograniczenia w zdolności rozdzielczej pomiaru. Źródła podają różne wartości graniczne detekcji, i tak, by była możliwość zarejestrowania pików pochodzących od wybranej struktury, to minimalna masa ich krystalitów występujących w objętości próbki musi wynosić od 0,2 do 5% [206]. Intensywności projektowanych okręgów dyfrakcji TEM zgadzają się z intensywnościami pików zarejestrowanych na dyfraktogramach XRD. Dla struktur Ti- β czy Mn/MgO, okręgi są najbardziej wyraźne, podczas gdy pozostałe struktury są widoczne jako pojedyncze kropki na okręgu odpowiadającym danej płaszczyźnie krystalograficznej, nie formując przy tym pełnego okręgu.

Przeprowadzono identyfikację wybranych ziaren z wykorzystaniem dyfrakcji punktowej oraz wysokorozdzielczego obrazowania. Zidentyfikowano ziarna odpowiadające strukturom Ti- β oraz Ti- α a przykładowe obrazy zamieszczono na rysunku 54. Dla obu struktur określono kierunek orientacji ziarna oraz powiązane z kierunkiem obrazowania płaszczyzny. Dla wybranego obszaru reprezentującego strukturę Ti- β był to kierunek zorientowania [111], a pomocne przy jego identyfikacji były płaszczyzny ($1\bar{1}0$) i ($10\bar{1}$). Odszukane przykładowe ziarno Ti- α , było zorientowane w kierunku [11 $\bar{2}$ 0] co stwierdzono na podstawie widocznych płaszczyzn ($1\bar{1}01$) i ($1\bar{1}00$). Ze względu na obecność w proszkach i spiekach nano-/ultradrobną, tudzież amorficzną mikrostrukturę, odpowiednie zorientowanie krystalitu jest na tyle skomplikowane, by możliwe było wykonanie precyzyjnego obrazowania, czy chociażby wykonanie dyfrakcji punktowej. Niektóre publikacje sugerują występowanie fazy Ti- ω w stopach zawierających małe ilości Mn [25,31,93–95,99,101–104]. Jest to faza, która występuje w obecności z Ti- β i najczęściej przy dużych przechłodzeniach lub deformacjach. Jej obecność wpływa chociażby na wzrost modułu sprężystości [101–105]. Występowania atermicznej fazy Ti- ω nie stwierdzono. Przeglądając obrazy wykonane w jasnym polu można zauważyć obszary, na których występuje nanometrycznych rozmiarów kontrast fazowy (lamelarny podział na jasne i ciemne obszary) (rys. 54). Wynika to z obecności dwóch różnych faz Ti- β różniących się względem siebie składem chemicznym, a to wpływa na parametr sieci. W takim skupisku jasna lamela zawiera więcej Ti, natomiast ciemniejsza jest bogatsza w Mn. Pojawienie się owego kontrastu jest wynikiem rozpadu przesyconego roztworu Ti- β . Jest to jedna z cech charakterystycznych występujących w materiałach na bazie układu Ti-Mn [107].

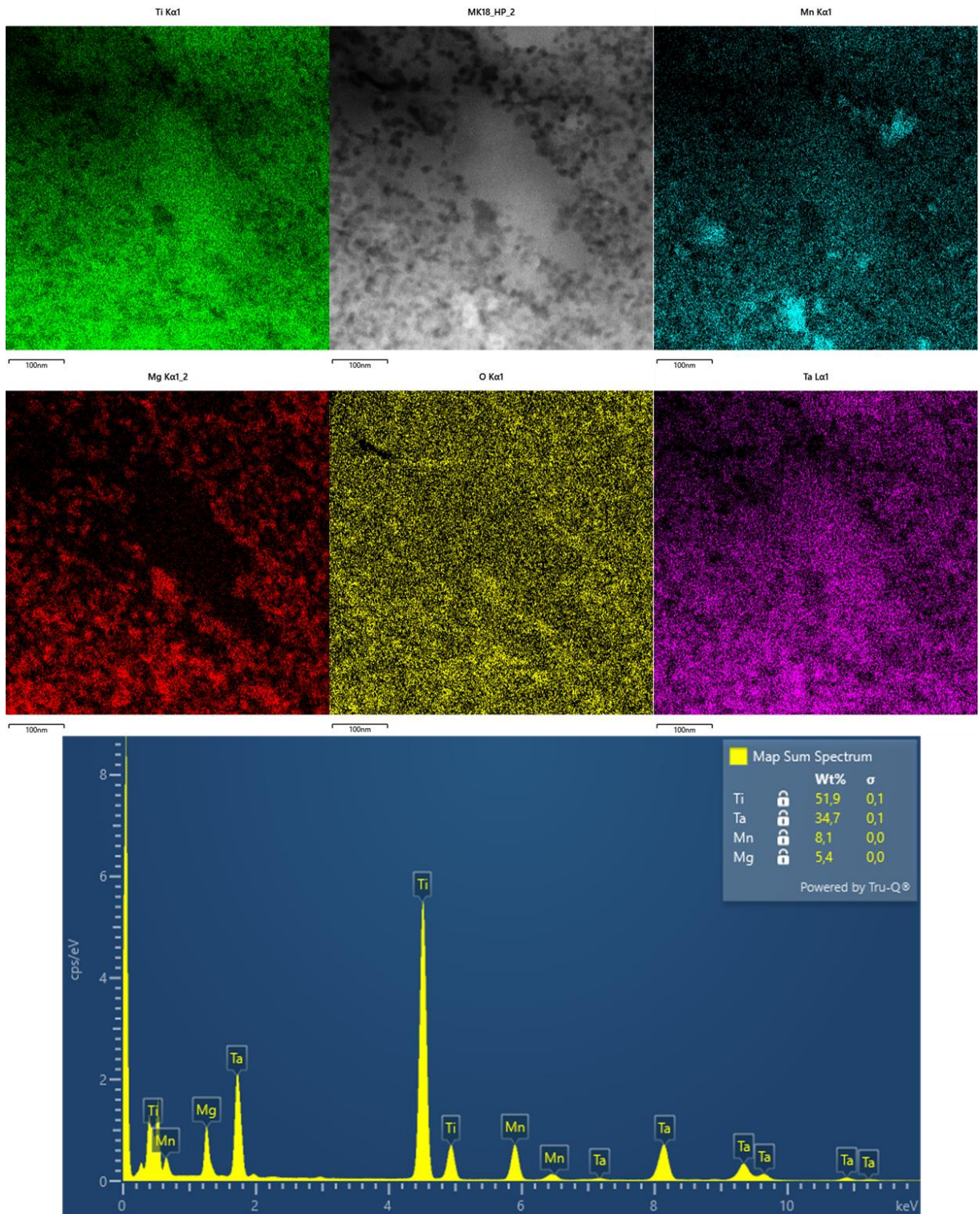


Rys. 54. Przykładowe dyfrakcje punktowe, pojedynczych ziaren. OV – obraz z detektora BrightField, DP – dyfrakcja z obszaru na OV, HR – obraz wysokorozdzielczy

Zarejestrowane obrazy pogładowe (rys. 55) potwierdzają występowanie nie tylko nano- i ultradrobnych ziaren, ale również obecność pojedynczych obszarów amorficznych. Większą ich ilość można odszukać w stopie o mniejszej zawartości Mg, co koreluje z tym co zarejestrowano na dyfraktogramach XRD spieków (rys. 52). Ponadto, w spiekach ze stopu Ti30Ta10Mn3Mg występuje duży rozrzut wielkości ziaren (tab. 19). Zauważono, że najczęściej to ziarna Ti- α wykazują tendencję do znacznego rozrostu, przez co ich rozmiar jest większy nawet kilkukrotnie, w porównaniu do pojedynczych ziaren Ti- β .



Rys. 55. Obrazy z TEM wykonane w technice Dark Field i Bright Field. MS – Wypraska proszku po MS, HP – Spiek otrzymany poprzez prasowanie na gorąco HFIH HP, SPS – Spiek otrzymany poprzez spiekanie iskrowo-plazmowe



Rys. 56. Przykładowa analiza EDX spieku Ti30Ta10Mn5Mg

Mikroskop transmisyjny pozwala na precyzyjną analizę składu chemicznego. Na wykonanych mapkach EDX zauważono obecność obszarów o znacznej koncentracji Mn zarówno dla proszków po mechanicznej syntezie, jak i materiałów po spiekaniu (rys. 56). W spiekach HP oraz SPS, magnez występuje najczęściej w bardzo drobnych skupiskach

o rozmiarach od kilku do kilkudziesięciu nanometrów, potencjalnie sprzyjając formowaniu/tworzeniu nanoporowatości pozwalających komórkom na lepsze zakotwiczenie się w materiał [49,53,56,61,70]. Podobne zjawisko zauważono w stopie $Ti_{35}Nb_xMg$, gdzie $x = 3$, 5%wag., który poddano spiekaniu iskrowo-plazmowemu w temperaturze 900°C [70]. Wytworzone w podobnych warunkach spieki [70] co omawiane stopy Ti-Ta-Mn-Mg, wykazują podobny charakter występowania nanoporów i nanowydzielań Mg. Zauważono również tendencję do wydzielania się Mg wokół większych ziaren, doprowadzając tym samym do jego izolacji. Analiza map pozwala też stwierdzić występowanie większej koncentracji tlenu w miejscach, gdzie jest Mg. Daje to potencjał dla Mg jako dodatku stopowego, który poprzez znaczne powinowactwo do tlenu względem pozostałych pierwiastków wykorzystanych w stopie, wiąże tlen i sprzyja rafinacji składu chemicznego [207]. Wybiórczy charakter mikroskopu wykazał, że różne obszary charakteryzują się różnymi zawartościami poszczególnych pierwiastków. Największe i jednocześnie najczęstsze różnice dotyczą zawartości Mn oraz Mg (tab. 20). Na wybranych obszarach niekiedy występuje deficyt ponad 40%wag., względem pierwotnie założonego składu. Tego typu różnice dla Mn wynikają najprawdopodobniej z występujących w strukturze skupisk omawianego pierwiastka, co jest chociażby widoczne na rysunku 56. To samo dotyczy Mg. Jest on bardzo rozproszony lub występuje na granicach większych ziaren, przez to jest nieobecny w zakładanej koncentracji na badanym obszarze.

Tab. 20. Rzeczywisty skład chemiczny po różnych etapach procesu

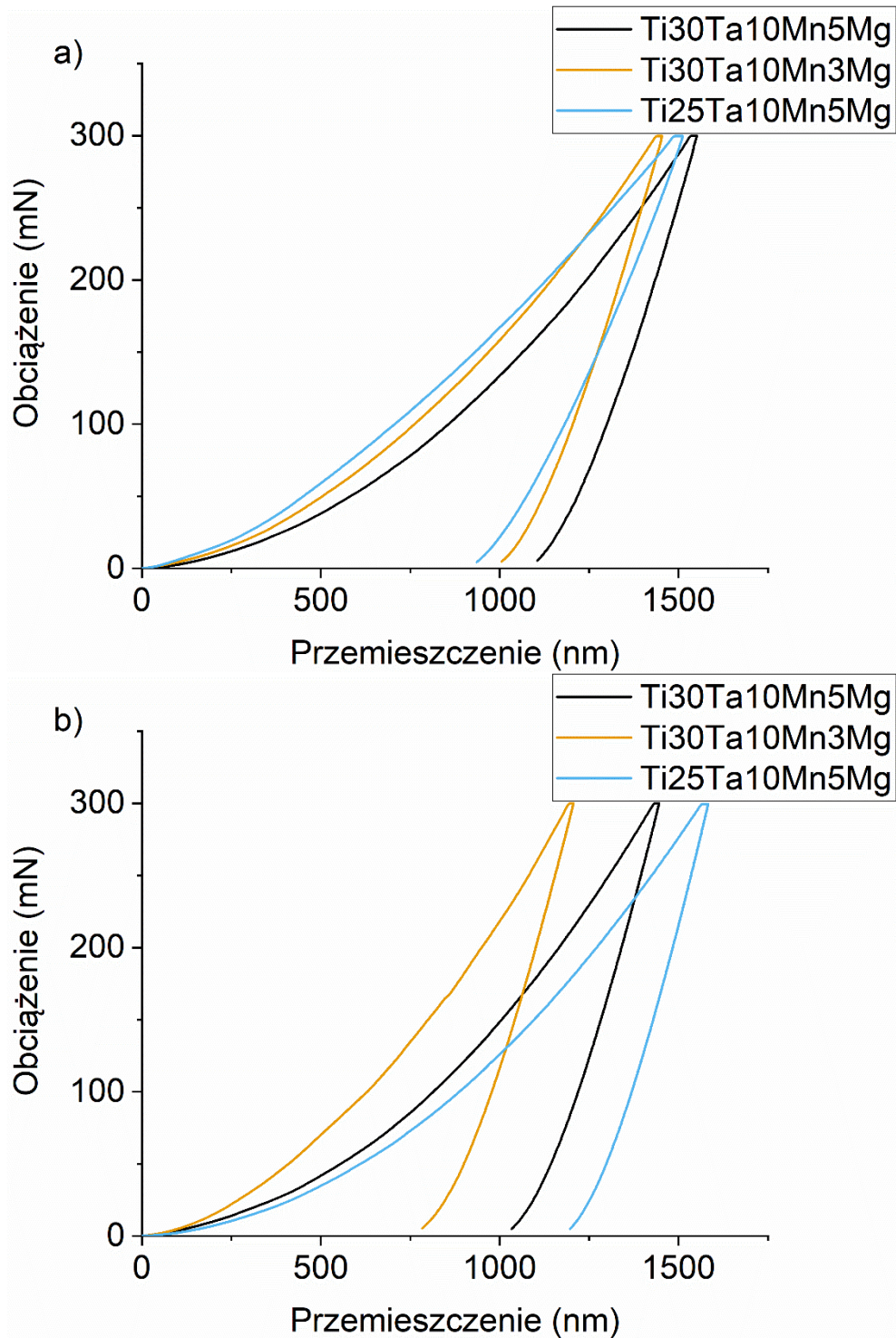
| [% wag.] | Ti ₃₀ Ta ₁₀ Mn ₅ Mg | | | | Ti ₃₀ Ta ₁₀ Mn ₃ Mg | | | | Ti ₂₅ Ta ₁₀ Mn ₅ Mg | | | |
|----------|--|------|-----|-----|--|------|------|-----|--|------|-----|-----|
| | Ti | Ta | Mn | Mg | Ti | Ta | Mn | Mg | Ti | Ta | Mn | Mg |
| MS | 52,1 | 34,3 | 8,3 | 5,2 | 60,2 | 30,5 | 6,2 | 3,1 | 60,2 | 24,8 | 9,3 | 5,7 |
| HFIH HP | 52,5 | 33,2 | 8,9 | 5,3 | 58,0 | 32,8 | 6,6 | 2,6 | 59,0 | 26,6 | 8,9 | 5,4 |
| SPS | 54,7 | 32,0 | 8,8 | 4,6 | 55,7 | 32,0 | 10,7 | 1,7 | 58,4 | 28,7 | 9,2 | 3,7 |

6.3.2 Właściwości mechaniczne

Krzywe nanoindentacji dla stopów otrzymanych obiema technikami zaprezentowano na rysunku 57 a zebrane wyniki umieszczono w tabeli 21. Zauważono występowanie pewnej zależności pomiędzy stopniem krystaliczności, a jego wpływem na właściwości mechaniczne, co zostało porównane poprzez zestawienie ze sobą największych intensywności pików, pochodzących od struktury Ti-β (rys. 52). Wraz ze zmniejszeniem się krystaliczności spieków

(mniejsza intensywność pików, występowanie obszarów amorficznych), wzrastają właściwości mechaniczne (tab. 21), tj. dochodzi do wzrostu wartości modułu Younga, a ponadto kruchości spieków. Zmierzone wartości modułu sprężystości dla spieków ze stopu Ti₃₀Ta₁₀Mn₅Mg, Ti₃₀Ta₁₀Mn₃Mg i Ti₂₅Ta₁₀Mn₅Mg prasowanych na gorąco wynosiły kolejno 118 GPa (1,00) – 128 GPa (1,69) – 98,1 GPa (1,97), a dla stopów spiekanych metodą SPS odpowiednio 148 GPa (2,49) – 182 GPa (1,00) – 138 GPa (3,22). W nawiasie podano krotność różnicy w intensywności pików pochodzącego od Ti-β o największej intensywności, względem pozostałych stopów, które poddano temu samemu procesowi spiekania. Wartość 1,00 przypisano stopowi posiadającego pik od Ti-β o najniższej intensywności i stanowił punkt odniesienia. W przypadku metody HFIH HP był to stop Ti₃₀Ta₁₀Mn₅Mg a dla metody SPS stop Ti₃₀Ta₁₀Mn₃Mg. Pomimo zarejestrowania najniższej intensywności pików od Ti-β dla stopu Ti₃₀Ta₁₀Mn₅Mg, to trzeba mieć na uwadze fakt występowania efektu umocnienia roztworowego, mogącego mieć też wpływ na moduł sprężystości stopu [32,118]. Spieki otrzymane metodą HFIH HP ze stopu Ti₃₀Ta₁₀Mn₅Mg oraz Ti₂₅Ta₁₀Mn₅Mg charakteryzują się niższymi wartościami modułu Younga niż obecnie i powszechnie wykorzystywane w medycynie czysty tytan czy stopy tytanu (110 – 120 GPa) [160]. Dla porównania, otrzymane poprzez kilkukrotne topienie i wyżarzanie stopy dwuskładnikowe Ti-Mn, gdzie zawartość Mn wynosiła 5, 10, 15, 20% wag. odznaczały się wartościami modułu Younga w przedziale od 129,9 do 138,9 GPa [93], czyli wyższymi od wartości modułu dla spieków z grupy prasowanej na gorąco. Zmierzona twardość wszystkich spieków była wyższa niż dla stopów dwuskładnikowych, niezależnie od metody wytwarzania i późniejszych procesów post-obróbkowych [11,31,94–96,101–103]. Najprawdopodobniej dodatek Ta do stopu przyczynił się do wzrostu twardości przez umocnienie roztworowe [118]. Warto zaznaczyć, że pomimo znacznych różnic w module sprężystości niektórych spieków, to różnica zaledwie 2% wag. Mg sprawia, że spieki o mniejszej zawartości Mg, są wyraźnie bardziej kruche i pękają przy upadku z niewielkiej wysokości. Innym potencjalnym wyjaśnieniem zjawiska kruchości spieków jest nierównomierna dystrybucja pierwiastków, a w szczególności Mn w strukturze Ti-β. Wzrost stężenia manganu w stopach prowadzi do zmniejszenia podatności na wydłużenie, a tym samym pogorszenia właściwości plastycznych. Prowadzi to dalej do zmniejszenia ogólnej wytrzymałości, czyniąc spieki podatnymi na kruche pękanie [11,12,31,94–96,102,104]. Niemniej, poddanie stopów zawierającym dodatki stabilizujące fazę Ti-β odkształceniu plastycznemu na zimno, pozwala na poprawę właściwości mechanicznych poprzez pojawienie się obok Ti-β fazy Ti-ω i dalsze rozdrobnienie mikrostruktury. Po

wspomnianym procesie wzrastają parametry wytrzymałościowe przy jednoczesnym wzroście modułu Young'a i twardości [12,103,107]. Alternatywnym sposobem modyfikacji właściwości dla wymienionego procesu, przy jednoczesnej poprawie właściwości plastycznych, jest obróbka cieplna polegająca na przesyleniu stopu [104].



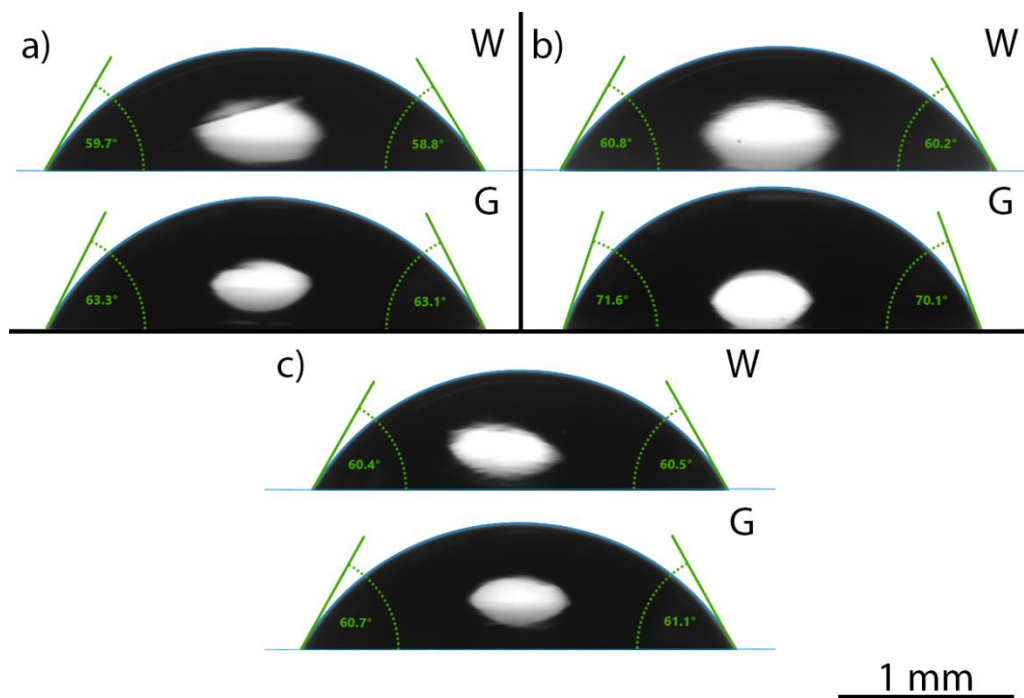
Rys. 57. Krzywe nanoindentacji spieków ze stopu Ti-Ta-Mn-Mg z grupy prasowanych na gorąco (a) oraz z grupy spiekanych iskrowo-plazmowo (b)

Tab. 21. Właściwości mechaniczne stopów litych Ti-Ta-Mn-Mg; twardość instrumentalna (HIT), Twardość Martens’a (HM), moduł sprężystości (E)

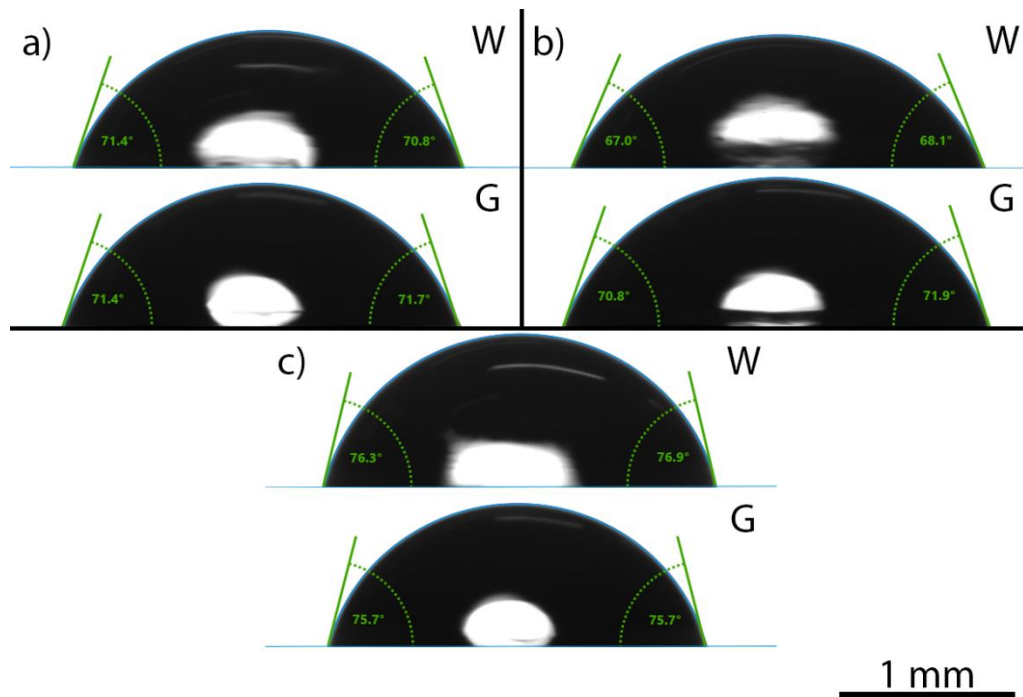
| | Ti30Ta10Mn5Mg | | Ti30Ta10Mn3Mg | | Ti25Ta10Mn5Mg | |
|--------------|---------------|------------|---------------|--------------|---------------|------------|
| | HFIH HP | SPS | HFIH HP | SPS | HFIH HP | SPS |
| E [GPa] | 118 ± 2,91 | 148 ± 6,49 | 128 ± 5,81 | 182 ± 20,3 | 98,1 ± 6,55 | 138 ± 9,70 |
| HIT [MPa] | 7374 ± 487 | 7882 ± 622 | 8069 ± 484 | 12031 ± 2890 | 8279 ± 715 | 6221 ± 359 |
| HM [MPa] | 4662 ± 213 | 5201 ± 290 | 5049 ± 152 | 7266 ± 1380 | 4743 ± 346 | 4305 ± 151 |

6.3.3 Zwilżalność powierzchni

Przykładowe zdjęcia kropeł powstałych na powierzchni badanych stopów Ti-Ta-Mn-Mg po prasowaniu na gorąco i spiekaniu iskrowo-plazmowym zamieszczono adekwatnie na rysunkach 58 i 59. W tabeli 22 zamieszczono wyniki z analizy kropeł wody i gliceryny zarejestrowanych na powierzchni badanych stopów Ti-Ta-Mn-Mg. Zauważono podobną tendencję do wzrostu swobodnej energii powierzchniowej (SEP), wraz ze wzrostem



Rys. 58. Przykłady formowanych kropeł i ich kąty zwilżania na powierzchniach stopów prasowanych na gorąco: Ti30Ta10Mn5Mg (a), Ti30Ta10Mn3Mg (b), Ti25Ta10Mn5Mg (c); gdzie W – woda, G - gliceryna



Rys. 59. Przykłady formowanych kropeł i ich kąty zwilżania na powierzchniach stopów spiekanych iskrowo-plazmowo: Ti30Ta10Mn5Mg (a), Ti30Ta10Mn3Mg (b), Ti25Ta10Mn5Mg (c); gdzie W – woda, G - gliceryna

udziału Ta i Mn w stopie Ti, jak ma to miejsce w stopach trójskładnikowych (tab. 17). Wartość SEP dla stopu Ti30Ta10Mn5Mg wynosi 44,08 mN/m – HFIH HP i 32,25 mN/m – SPS, zaś parametr SEP dla stopu Ti25Ta10Mn5Mg równa się 41,27 mN/m – HFIH HP i 27,67 mN/m – SPS. Dodatek Mg dla odmiany wpływa na obniżenie SEP i tak stop Ti30Ta10Mn3Mg charakteryzuje się wyższą wartością SEP 47,30 mN/m – HFIH HP; 37,23 mN/m – SPS, niż stop o podobnym składzie zawierającym 5% wag. Mg 44,08 mN/m – HFIH HP i 32,25 mN/m – SPS. Porównując parametry zwilżalności stopów trójskładnikowych prasowanych na gorąco bez Mn z omawianymi stopami zawierającymi 10% wag. Mn w składzie, zauważono obniżanie się SEP od 44,47 mN/m dla stopu Ti30Ta3Mg (tab. 17) do 44,08 mN/m (tab. 22) dla stopu Ti30Ta10Mn5Mg, dla stopu Ti30Ta3Mg od 51,00 mN/m do 47,30 mN/m dla Ti30Ta10Mn3Mg i wzrost kątów zwilżania cieczy (tab. 17). Stopy prasowane na gorąco charakteryzowały się mniejszymi wartościami kąta zwilżania powierzchni wody i gliceryny, przy jednocześnie większych wartościach swobodnej energii powierzchniowej, niż stopy spiekane iskrowo-plazmowo. Niezależnie od dobranego składu, techniki konsolidacji oraz wybranej cieczy wszystkie stopy wykazywały kąty zwilżania poniżej 90°, cechując się tym samym umiarkowanymi właściwościami hydrofilowymi. Jak zostało wspomniane wcześniej, Ta jest bardziej hydrofilowy niż Ti [198]. Wpływając na zwilżalność

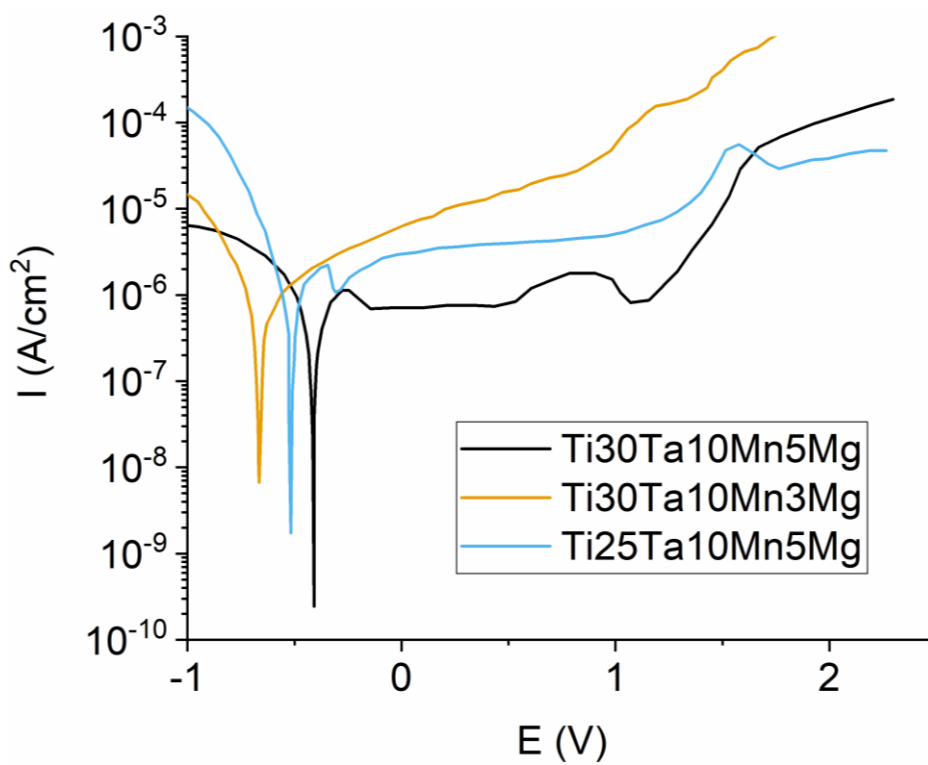
powierzchni, można przyspieszyć wzrost kości i zapewnić dodatkowo właściwości antybakteryjne, co nieco szerzej zostało przedstawione przy stopach trójskładnikowych.

Tab. 22. Rezultaty zwilżalności powierzchni prasowanych na gorąco i spiekanych iskrowo-plazmowo stopów Ti-Ta-Mn-Mg

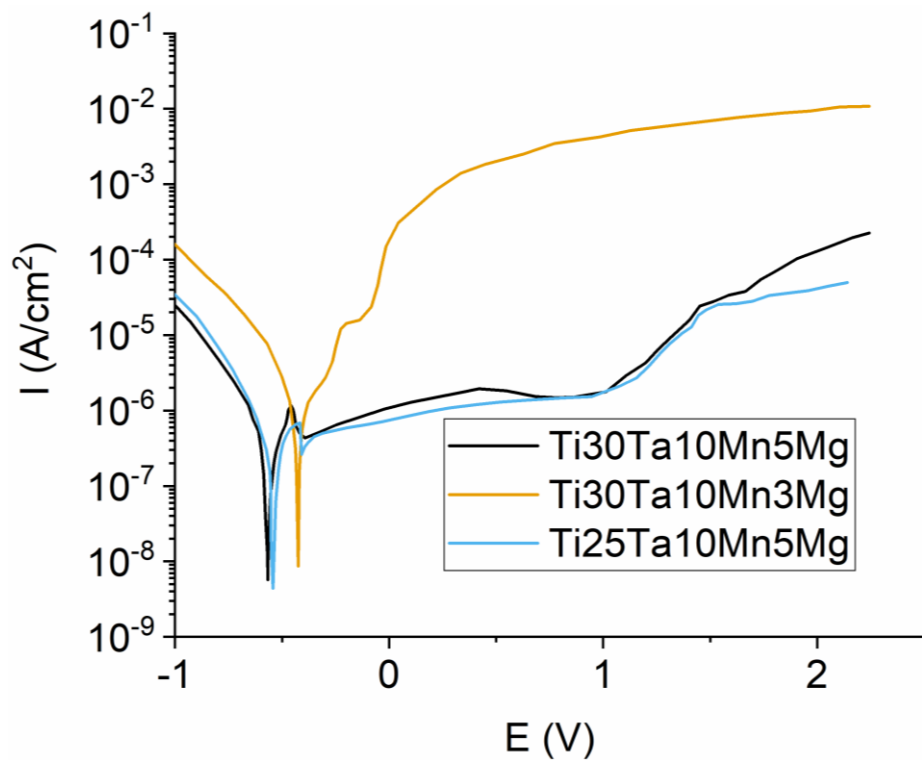
| Parametr | Jednostka | Ti30Ta10Mn5Mg | Ti30Ta10Mn3Mg | Ti25Ta10Mn5Mg |
|---------------------------------|-----------|-------------------------------|---------------|---------------|
| | | Prasowane na gorąco (HFIH HP) | | |
| Swobodna energia powierzchniowa | [mN/m] | 44,08 (±3,5) | 47,30 (±3,4) | 41,27 (±1,8) |
| Składowa dyspersyjna | [mN/m] | 5,21 (±1,0) | 1,42 (±0,5) | 8,68 (±0,7) |
| Składowa polarna | [mN/m] | 38,87 (±2,5) | 45,89 (±3,0) | 32,60 (±1,1) |
| Kąt zwilżania Wody | [°] | 58,93 (±1,0) | 61,21 (±1,2) | 60,13 (±0,5) |
| Kąt zwilżania Gliceryny | [°] | 63,35 (±0,9) | 70,96 (±0,5) | 60,62 (±0,5) |
| Spiekane iskrowo-plazmowo (SPS) | | | | |
| Swobodna energia powierzchniowa | [mN/m] | 32,25 (±3,6) | 37,23 (±6,1) | 27,67 (±3,4) |
| Składowa dyspersyjna | [mN/m] | 5,98 (±1,4) | 3,86 (±2,0) | 6,51 (±1,6) |
| Składowa polarna | [mN/m] | 26,27 (±2,1) | 33,38 (±4,0) | 21,16 (±1,8) |
| Kąt zwilżania Wody | [°] | 71,39 (±0,5) | 67,33 (±0,7) | 76,72 (±0,2) |
| Kąt zwilżania Gliceryny | [°] | 72,55 (±1,5) | 71,74 (±2,6) | 76,40 (±1,5) |

6.3.4 Odporność korozyjna

Zbadano odporność korozyjną stopów Ti-Ta-Mn-Mg w środowisku Ringera metodą potencjodynamiczną. Krzywe polaryzacji dla stopów otrzymanych metodą prasowania na gorąco zaprezentowano na rysunku 60 a stopów spiekanych iskrowo-plazmowo na rysunku 61. Wyznaczone parametry umieszczono całościowo w tabeli 23. Uważa się, że im wyższa wartość E_{corr} i niższa wartość I_{corr} , tym materiały są bardziej odporne korozyjnie lub bardziej obojętne dla środowiska, w którym się znajdują. Potencjał korozyjny badanych stopów mieścił się w przedziale od -0,67 do -0,42 V. W grupie stopów HFIH HP, zmiana z 25 do 30% wag. Ta wpłynęła na podwyższenie E_{corr} z -0,52 V dla stopu Ti25Ta10Mn5Mg do -0,42 V dla Ti30Ta10Mn5Mg oraz kolejno obniżenie I_{corr} z $0,94456 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ do $0,74845 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Natomiast, obniżenie zawartości o 2% wag. Mg (Ti30Ta10Mn3Mg: -0,67 V) sprawiło większe obniżenie potencjału korozyjnego niż w przypadku Ta (Ti30Ta10Mn5Mg: -0,42 V / Ti25Ta10Mn5Mg: -0,52 V) i mniejsze niż w przypadku dodatku Ta, podwyższenie gęstości prądu korozyjnego z $0,74845 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ do $0,83733 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Zmiana o 5% wag. Ta w grupie stopów SPS, nie wpłynęła znacznie na zmianę potencjału korozyjnego (Ti25Ta10Mn5Mg: -0,54 V / Ti30Ta10Mn5Mg: -0,56 V). Jednakże, w przypadku



Rys. 60. Krzywe polaryzacji dla stopów Ti-Ta-Mn-Mg po prasowaniu na gorąco



Rys. 61. Krzywe polaryzacji dla stopów Ti-Ta-Mn-Mg po spiekaniu iskrowo-plazmowym

Ti30Ta10Mn3Mg obniżenie o 2% wag. Mg przyczyniło się do podwyższenia E_{corr} do -0,43 V. Ponadto, podobnie jak w przypadku grupy stopów HP, zmniejszenie o 2% wag. Mg sprawiło

podwyższenie gęstości prądu korozyjnego z $0,88757 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ do $1,04074 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Dla stopu Ti25Ta10Mn5Mg zarejestrowano najniższą gęstość prądu korozyjnego ($0,26869 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Stopy Ti30Ta10Mn5Mg oraz Ti25Ta10Mn5Mg otrzymane obiema metodami (HFIH HP, SPS) cechowały się występowaniem wyraźnego obszaru pasywacyjnego. W przypadku stopów Ti30Ta10Mn3Mg plateau jest najmniej widoczne (stop HFIH HP) lub nie występuje prawie w ogóle (stop SPS). Obecność wypłaszczenia krzywej polaryzacji, świadczy o tworzącej się na powierzchni stopu warstwie pasywnej tlenków. Ustalenie się stałej wartości gęstości prądu na szerszym zakresie potencjału świadczy, że wytworzona na powierzchni warstwa jest nienaruszona i zapewnia skuteczną ochronę przed korozją. Wszelkich różnic w parametrach korozyjnych stopów należy upatrywać nie tylko w składzie chemicznym, lecz także różnic wynikających z zastosowanej techniki i tego, jakich skutków ono ze sobą niesie. Warto zwrócić uwagę, na większe ziarna w przypadku stopów otrzymanych metodą SPS niż HFIH HP (tab. 19). Porównując stopy trójskładnikowe ze stopami czteroskładnikowymi, widoczna jest tendencja do wzrostu gęstości prądu korozyjnego dla grupy stopów zawierających Mn. Przy czym jest to wzrost aż dziesięciokrotny względem stopów trójskładnikowych (tab. 18). Stopy otrzymane metodami HFIH HP cechują się ogólnie lepszymi właściwościami korozyjnymi niż stopy konsolidowane metodą SPS. Niemniej, dodatek Mn poprawia odporność korozyjną Ti lub jest dla niego obojętny [93,106].

Tab. 23. Potencjały korozyjne E_{corr} i gęstości prądu korozyjnego I_{corr} dla stopów Ti-Ta-Mn-Mg po prasowaniu na gorąco oraz spiekaniu iskrowo-plazmowym

| Stop | E_{corr} (V) | I_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) |
|----------------------------------|--------------------------|---|
| Prasowanie na gorąco (HFIH HP) | | |
| Ti30Ta10Mn5Mg | -0,42 | 0,74845 |
| Ti30Ta10Mn3Mg | -0,67 | 0,83733 |
| Ti25Ta10Mn5Mg | -0,52 | 0,94456 |
| Spiekanie Iskrowo-Plazmowo (SPS) | | |
| Ti30Ta10Mn5Mg | -0,56 | 0,88757 |
| Ti30Ta10Mn3Mg | -0,43 | 1,04074 |
| Ti25Ta10Mn5Mg | -0,54 | 0,26869 |

7. Podsumowanie i wnioski

W wyniku realizacji założonych badań naukowych zaprojektowano i wytworzono materiały lite oraz porowate na bazie trój- (Ti-Ta-X, gdzie X = Mg, Zn, Ag) i czteroskładnikowych (Ti-Ta-Mn-Mg) stopów z układu Ti-Ta z dodatkiem manganu, magnezu, srebra i cynku. Materiały w postaci proszkowej wytworzono technikami mechanicznej syntezy. Otrzymane proszki skonsolidowano stosując procesy konwencjonalnego swobodnego spiekania, prasowania na gorąco z nagrzewaniem indukcyjnym i spiekania iskrowo-plazmowego. Przeprowadzone badania na wytworzonych stopach pozwoliły na potwierdzenie następujących tez:

- Mechaniczna synteza wybranych składów prowadzi do otrzymania homogenicznej mieszaniny składników w stopie. Dłuższe czasy syntezy prowadzą do wzrostu zawartości/udziału fazy Ti- β i rozdrobnienia mikrostruktury do rozmiarów nanometrycznych, wraz z pojawieniem się obszarów amorficznych,
- Wprowadzenie do tytanu tantalu i innych dodatków stopowych (Mn, Mg, Zn, Ag) wpłynęło na silniejszą stabilizację fazy Ti- β po mechanicznej syntezie i procesie konsolidacji,
- Możliwe było wytworzenie pianek metalicznych z wybranych w pracy stopów trójskładnikowych (Ti-Ta-Mg, Ti-Ta-Ag),
- Wytworzono stopy Ti-Ta-X oraz Ti-Ta-Mn-Mg z nano- i ultradrobną mikrostrukturą stosując zarówno metodę prasowania na gorąco, jak i spiekania iskrowo-plazmowego,
- Dodatek tantalu i innych dodatków stopowych (Mn, Mg, Zn, Ag) nie wpłynął na pogorszenie się odporności korozyjnej oraz biokompatybilność stopów tytanu.

Na podstawie uzyskanych wyników sformułowano wnioski szczegółowe:

- Po odparowaniu magnezu ze stopu Ti-Ta-Mg otrzymuje się szkielet metaliczny składający się ze stopu Ti-Ta i wzajemnie połączonych struktur szkieletowych o szerokim zakresie wielkości porów od nano- do mikroskali,
- Zastosowanie Mg jako poroforu, umożliwia przeprowadzenie jednocześnie procesu odparowania i spiekania skracając cały proces konsolidacji, jak również niwelując efekt zanieczyszczenia pianki wywołanego degradacją wypełniacza organicznego, np. mocznika,

- Stopień porowatości zależy od ilości wprowadzonego poroforu, jednakże nie jest to zmiana liniowa,
- Wprowadzenie do stopu porowatości silnie wpływa na obniżenie wartości modułu Young'a stopu, przy czym tak jak stopień porowatości nie zmienia się on proporcjonalnie wraz z ilością dodanego poroforu,
- Otrzymane pianki metaliczne wykazują dobre właściwości mechaniczne i biologiczne, mogąc być dobrymi kandydatami jako materiały na implanty do tkanek twardych,
- Przy zadanych parametrach konsolidacji metodami prasowania na gorąco i spiekania iskrowo-plazmowego, możliwe jest otrzymanie litych, bezporowatych spieków,
- Dodatek Mg pozwala skrócić czas trwania/przebieg mechanicznej syntezy oraz wpływa pozytywnie na uzysk materiałowy po procesie MS,
- Dodatki Ta i Mn najsilniej, spośród wprowadzonych do Ti pierwiastków stopowych, wpływają na stabilizację fazy Ti- β ,
- Wzrost zawartości Mg w stopie Ti w połączeniu z Ta i Mn wpływa pozytywnie na stabilizację fazy Ti- β podczas procesu konsolidacji,
- Wprowadzony do stopu tytanu dodatek Mg może łączyć się z tlenem obecnym w stopie, przyczyniając się do rafinacji składu chemicznego z tlenu,
- Obecność w stopie pewnej ilości niskotopliwego pierwiastka daje możliwość przeprowadzenia procesu spiekania w krótszym czasie, przy niższej temperaturze,
- Stopy trój- i czteroskładnikowe charakteryzują się umiarkowanymi hydrofilowymi właściwościami, o kątach zwilżania poniżej 90°,
- Odporność korozyjna poprawia się ze wzrostem ilości dodatków stopowych. Stopy trójskładnikowe charakteryzują się wyższymi potencjałami korozyjnymi i niższymi gęstościami prądu korozyjnego,
- Stopy Ti-Ta-Mg, Ti-Ta-Zn, Ti-Ta-Ag nie wykazywały efektu cytotoksycznego wobec komórek osteoblastów (NH_{ost}) oraz fibroblastów (HPLF),
- Dodatek srebra w stopie Ti-Ta-Ag ograniczył formowanie się biofilmu, tym samym wykazując właściwości biobójcze, wzrost jego zawartości potęgował efekt bakteriobójczy względem bakterii *S. aureus*, *P. aeruginosa* i *C. albicans*,
- Wprowadzenie większej ilości tantalu do stopu tytanu, silnie wpływa na ograniczenie rozrostu ziaren w trakcie procesu konsolidacji stopu,

- Tantal powoduje ekspansję, natomiast mangan kontrakcję komórki elementarnej Ti-β, zaś pozostałe pierwiastki w dużo mniejszym stopniu wpływają na zmianę parametrów sieci krystalicznej,
- Zwiększenie udziału fazy Ti-β przyczyniło się do obniżenia modułu sprężystości. Ponadto, podobną zależność zauważono w przypadku stopnia krystaliczności, im większa intensywność głównego piku pochodzącego od fazy Ti-β, tym mniejsza wartość modułu Young'a,
- Zauważono wyraźny wpływ skali na konieczność stosowania innych parametrów spiekania w przypadku stopu Ti-Ta-Mn-Mg. W przypadku prasowania na gorąco temperatura konsolidacji była mniejsza niż temperatura spiekania metody iskrowo-plazmowej. Otrzymywane w podobnych warunkach temperaturowych metodą HFIH HP i metodą SPS stopy nadal posiadały w swojej objętości pewien stopień porowatości,
- Wybór metody konsolidacji stopu Ti-Ta-Mn-Mg implikuje ostateczny skład fazowy, strukturę i mikrostrukturę, a te determinują ostateczne właściwości mechaniczne, korozyjne i powierzchniowe,
- Najbardziej perspektywicznymi stopami spośród opracowanych i wytworzonych do zastosowań biomedycznych o optymalnym kompleksie właściwości są stopy z grupy Ti-Ta-Mn-Mg, tj. Ti₂₅Ta₁₀Mn₅Mg oraz Ti₃₀Ta₁₀Mn₅Mg.

LITERATURA

- [1] World health statistics 2022: monitoring health for the SDGs, sustainable development goals. Geneva: World Health Organization; 2022. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO., 2022. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/356584> (accessed February 10, 2023).
- [2] Realizacja świadczeń endoprotezoplastyki stawowej w 2021 r. na podstawie danych z Centralnej Bazy Endoprotezoplastyk Narodowego Funduszu Zdrowia., 2021. <https://www.nfz.gov.pl/o-nfz/publikacje/> (accessed February 10, 2023).
- [3] L. Ghasemi-Mobarakeh, D. Kolahreze, S. Ramakrishna, D. Williams, Key terminology in biomaterials and biocompatibility, *Curr Opin Biomed Eng.* 10 (2019) 45–50. <https://doi.org/10.1016/j.cobme.2019.02.004>.
- [4] R. Davis, A. Singh, M.J. Jackson, R.T. Coelho, D. Prakash, C.P. Charalambous, W. Ahmed, L.R.R. da Silva, A.A. Lawrence, A comprehensive review on metallic implant biomaterials and their subtractive manufacturing, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology.* 120 (2022) 1473–1530. <https://doi.org/10.1007/s00170-022-08770-8>.
- [5] C.M. Abraham, A Brief Historical Perspective on Dental Implants, Their Surface Coatings and Treatments, *Open Dent J.* 8 (2014). <https://doi.org/10.2174/1874210601408010050>.
- [6] M. Long, H.J. Rack, Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective, *Biomaterials.* 19 (1998) 1621–1639. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(97\)00146-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(97)00146-4).
- [7] J.M. Lane, J.E. Mait, A. Unnanuntana, B.P. Hirsch, A.D. Shaffer, O.A. Shonuga, Materials in fracture fixation, in: *Comprehensive Biomaterials*, Elsevier, 2011: pp. 219–235. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-055294-1.00251-8>.
- [8] M.S. El-Eskandarany, *Mechanical Alloying: Nanotechnology, Materials Science and Powder Metallurgy; Second Edition*, Elsevier, 2015. <https://doi.org/10.1016/C2012-0-06192-3>.
- [9] M. Qian, F.H. Froes, *Titanium Powder Metallurgy*, Elsevier, 2015. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-13619-7>.
- [10] B. Antoszewski, Laser surface texturing of titanium alloys for biomedical applications, *Czasopismo Techniczne.* 2016 (2016) 3–8. <https://doi.org/https://doi.org/10.4467/2353737XCT.16.113.5724>.
- [11] Y. Alshammari, F. Alqattan, F. Yang, L. Bolzoni, Vacuum sintering and solution plus aging heat treatment of β eutectoid bearing binary Ti alloy, *Int J Refract Metals Hard Mater.* 91 (2020) 105267. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105267>.

- [12] M.K. Gouda, K. Nakamura, M.A.H. Gepreel, Effect of Mn-Content on the Deformation Behavior of Binary Ti-Mn Alloys, *Key Eng Mater.* 705 (2016) 214–218.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.705.214>.
- [13] N. Baig, I. Kammakakam, W. Falath, Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges, *Mater Adv.* 2 (2021) 1821–1871.
<https://doi.org/10.1039/D0MA00807A>.
- [14] C.A. Charitidis, P. Georgiou, M.A. Koklioti, A.-F. Trompeta, V. Markakis, Manufacturing nanomaterials: from research to industry, *Manuf Rev (Les Ulis)*. 1 (2014) 11.
<https://doi.org/10.1051/mfreview/2014009>.
- [15] H. Garbacz, A. Królikowski, Corrosion resistance of nanocrystalline titanium, in: *Nanocrystalline Titanium*, Elsevier, 2018: pp. 145–173.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814599-9.00008-0>.
- [16] H. Garbacz, Biological properties, in: *Nanocrystalline Titanium*, Elsevier, 2019: pp. 175–192.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814599-9.00009-2>.
- [17] F. Cardarelli, *Materials Handbook*, 2018.
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-38925-7>.
- [18] M. Kaur, K. Singh, Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications, *Materials Science and Engineering C*. 102 (2019) 844–862.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.04.064>.
- [19] Y. Oshida, Materials Classification, in: *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials*, Elsevier, 2013: pp. 9–34.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62625-7.00002-9>.
- [20] S. Parvizi, S.M. Hashemi, S. Moein, NiTi shape memory alloys: properties, in: *Nickel-Titanium Smart Hybrid Materials*, Elsevier, 2022: pp. 399–426.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91173-3.00021-3>.
- [21] K.K. Sankaran, R.S. Mishra, Titanium Alloys, in: *Metallurgy and Design of Alloys with Hierarchical Microstructures*, Elsevier, 2017: pp. 177–288.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812068-2.00005-9>.
- [22] H.L. Freese, M.G. Volas, J.R. Wood, M. Textor, Titanium and its Alloys in Biomedical Engineering, in: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, 2001: pp. 9374–9380.
<https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01695-8>.
- [23] C. Leyens, M. Peters, *Titanium and Titanium Alloys: fundamentals and applications*, Wiley, 2003.
<https://doi.org/10.1002/3527602119>.
- [24] F.H. Froes, *Titanium: Physical Metallurgy, Processing, and Applications*, ASM International, 2015.
<https://doi.org/10.31399/asm.tb.tppa.9781627083188>.

- [25] L.F. Huang, B. Grabowski, J. Zhang, M.J. Lai, C.C. Tasan, S. Sandlöbes, D. Raabe, J. Neugebauer, From electronic structure to phase diagrams: A bottom-up approach to understand the stability of titanium–transition metal alloys, *Acta Mater.* 113 (2016) 311–319.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.04.059>.
- [26] D. Banerjee, J.C. Williams, Perspectives on titanium science and technology, *Acta Mater.* 61 (2013) 844–879.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.043>.
- [27] R. Boyer, G. Welsch, E.W. Collings, *Materials properties handbook: titanium alloys*, ASM International, 1994.
- [28] H. Yu, J. Zhou, R. Wang, Q. Su, S. Zhang, J. Wu, X. Wang, L. Hu, Effects of hot pressing temperature and annealing temperature on microstructure and compressive properties of a bulk nanocrystalline AZ61 magnesium alloy contain Ti, *J Alloys Compd.* 888 (2021) 161533.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161533>.
- [29] O.M. Ivasishin, P.E. Markovsky, Enhancing the mechanical properties of titanium alloys with rapid heat treatment, *JOM.* 48 (1996) 48–52.
<https://doi.org/10.1007/BF03222998>.
- [30] Y.L. Zhou, M. Niinomi, T. Akahori, Effects of Ta content on Young’s modulus and tensile properties of binary Ti–Ta alloys for biomedical applications, *Materials Science and Engineering: A.* 371 (2004) 283–290.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.12.011>.
- [31] P.F. Santos, M. Niinomi, K. Cho, M. Nakai, H. Liu, N. Ohtsu, M. Hirano, M. Ikeda, T. Narushima, Microstructures, mechanical properties and cytotoxicity of low cost beta Ti–Mn alloys for biomedical applications., *Acta Biomater.* 26 (2015) 366–76.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.08.015>.
- [32] Y. Si, Effect of Manganese Addition on the Microstructure and Mechanical Properties of Ti–Nb Biomedical Alloys, in: *IOP Conf Ser Earth Environ Sci*, Institute of Physics Publishing, 2019.
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/252/2/022137>.
- [33] D. Eliezer, T.H. Böllinghaus, Hydrogen effects in titanium alloys, in: *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies: The Problem, Its Characterisation and Effects on Particular Alloy Classes*, Elsevier Ltd., 2012: pp. 668–706.
<https://doi.org/10.1533/9780857093899.3.668>.
- [34] G.T. Gray, A.C. Lawson, Influence of Interstitial Oxygen on the Lattice Parameters of Solution-Treated and Aged Ti–8.6 wt% Al Alloys, *MRS Proceedings.* 166 (1989) 261.
<https://doi.org/10.1557/PROC-166-261>.
- [35] M.J. Donachie, *Titanium - A Technical Guide*, 2nd Edition, ASM International, 2000.
<https://doi.org/10.31399/asm.tb.ttg2.9781627082693>.

- [36] L.P. Lefebvre, E. Baril, L. de Camaret, The effect of oxygen, nitrogen and carbon on the microstructure and compression properties of titanium foams, *J Mater Res.* 28 (2013) 2453–2460.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2013.114>.
- [37] A. Szkliniarz, W. Szkliniarz, Effect of carbon content on the microstructure and properties of Ti-6Al-4V alloy, *Archives of Metallurgy and Materials.* 65 (2020) 1197–1204.
<https://doi.org/10.24425/amm.2020.133239>.
- [38] F.E. Hernandez, Y. Oshida, C.J. Andres, M.T. Barco, W. Lim, Corrosion behavior of commercially pure titanium with different grades and from different material suppliers, in: *Medical Device Materials - Proceedings of the Materials and Processes for Medical Devices Conference 2003*, 2003.
- [39] I. Matuła, G. Dercz, M. Zubko, K. Prusik, L. Pająk, Influence of High Energy Milling Time on the Ti-50Ta Biomedical Alloy Structure, *Acta Phys Pol A.* 130 (2016) 1033–1036.
<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.130.1033>.
- [40] J.L. Murray, The Ta-Ti (Tantalum-Titanium) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams.* 2 (1981). <https://doi.org/10.1007/BF02873705>.
- [41] G. Chen, J. Yin, S. Zhao, H. Tang, X. Qu, Microstructure and tensile properties of a Ti-28Ta alloy studied by transmission electron microscopy and digital image correlation, *Int J Refract Metals Hard Mater.* 81 (2019) 71–77.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.02.020>.
- [42] Y. Liu, K. Li, H. Wu, M. Song, W. Wang, N. Li, H. Tang, Synthesis of Ti–Ta alloys with dual structure by incomplete diffusion between elemental powders, *J Mech Behav Biomed Mater.* 51 (2015) 302–312.
<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.07.004>.
- [43] Y.-L. Zhou, M. Niinomi, Ti–25Ta alloy with the best mechanical compatibility in Ti–Ta alloys for biomedical applications, *Materials Science and Engineering: C.* 29 (2009) 1061–1065.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.09.012>.
- [44] Y.-L. Zhou, M. Niinomi, T. Akahori, M. Nakai, H. Fukui, Comparison of Various Properties between Titanium-Tantalum Alloy and Pure Titanium for Biomedical Applications, *Mater Trans.* 48 (2007) 380–384.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.48.380>.
- [45] A. Bahador, S. Kariya, J. Umeda, E. Hamzah, K. Kondoh, Tailoring Microstructure and Properties of a Superelastic Ti–Ta Alloy by Incorporating Spark Plasma Sintering with Thermomechanical Processing, *J Mater Eng Perform.* 28 (2019) 3012–3020.
<https://doi.org/10.1007/s11665-019-04061-8>.

- [46] S.L. Sing, W.Y. Yeong, F.E. Wiria, Selective laser melting of titanium alloy with 50 wt% tantalum: Microstructure and mechanical properties, *J Alloys Compd.* 660 (2016) 461–470.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.141>.
- [47] J. Kesteven, M.B. Kannan, R. Walter, H. Khakbaz, H.-C. Choe, Low elastic modulus Ti-Ta alloys for load-bearing permanent implants: Enhancing the biodegradation resistance by electrochemical surface engineering, *Materials Science and Engineering: C.* 46 (2015) 226–231.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.10.038>.
- [48] S. Xu, Y. Liu, C. Yang, H. Zhao, B. Liu, J. Li, M. Song, Compositionally gradient Ti-Ta metal-metal composite with ultra-high strength, *Materials Science and Engineering: A.* 712 (2018) 386–393.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.11.089>.
- [49] G. Dercz, I. Matuła, M. Zubko, A. Kazek-Kęsik, J. Maszybrocka, W. Simka, J. Dercz, P. Świec, I. Jendrzewska, Synthesis of porous Ti–50Ta alloy by powder metallurgy, *Mater Charact.* 142 (2018) 124–136.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.05.033>.
- [50] W. Wei, S. Berger, N. Shrestha, P. Schmuki, Ideal Hexagonal Order: Formation of Self-Organized Anodic Oxide Nanotubes and Nanopores on a Ti–35Ta Alloy, *J Electrochem Soc.* 157 (2010) C409.
<https://doi.org/10.1149/1.3490424>.
- [51] W.G. Kim, H.C. Choe, Y.M. Ko, Electrochemical Characteristics of Osteoblast Cultured Ti-Ta Alloy for Dental Implant, *Journal of the Korean Institute of Surface Engineering.* 41 (2008) 69–75.
<https://doi.org/10.5695/JKISE.2008.41.2.069>.
- [52] Y.L. Zhou, M. Niinomi, T. Akahori, H. Fukui, H. Toda, Corrosion resistance and biocompatibility of Ti–Ta alloys for biomedical applications, *Materials Science and Engineering: A.* 398 (2005) 28–36.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.03.032>.
- [53] D. Mareci, R. Chelariu, D.-M. Gordin, G. Ungureanu, T. Gloriant, Comparative corrosion study of Ti–Ta alloys for dental applications, *Acta Biomater.* 5 (2009) 3625–3639.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.05.037>.
- [54] Y.-Y. Chang, H.-L. Huang, H.-J. Chen, C.-H. Lai, C.-Y. Wen, Antibacterial properties and cytocompatibility of tantalum oxide coatings, *Surf Coat Technol.* 259 (2014) 193–198.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.03.061>.
- [55] M. Sopata, T.M. Karpiński, J. Jakubowicz, M. Sopata, Development of tantalum with highly hydrophilic surface and antimicrobial properties obtained by micro-arc oxidation process, *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 109 (2021) 829–840.
<https://doi.org/10.1002/jbm.b.34748>.

- [56] N. Soro, H. Attar, E. Brodie, M. Veidt, A. Molotnikov, M.S. Dargusch, Evaluation of the mechanical compatibility of additively manufactured porous Ti–25Ta alloy for load-bearing implant applications, *J Mech Behav Biomed Mater.* 97 (2019) 149–158. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2019.05.019>.
- [57] N. Taniguchi, S. Fujibayashi, M. Takemoto, K. Sasaki, B. Otsuki, T. Nakamura, T. Matsushita, T. Kokubo, S. Matsuda, Effect of pore size on bone ingrowth into porous titanium implants fabricated by additive manufacturing: An in vivo experiment, *Materials Science and Engineering: C.* 59 (2016) 690–701. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.10.069>.
- [58] Y.Q. Ma, W.J. Jin, S.Y. Yang, J. bin Zhang, Y.X. Huang, X.J. Liu, Microstructure and Shape Memory Properties of Biomedical Ti-(40-65) Ta (wt. %) Alloys, *Materials Science Forum.* 610–613 (2009) 1382–1386. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.610-613.1382>.
- [59] Y. Chen, Z. Xu, C. Smith, J. Sankar, Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants, *Acta Biomater.* 10 (2014) 4561–4573. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.07.005>.
- [60] M.P. Staiger, A.M. Pietak, J. Huadmai, G. Dias, Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review, *Biomaterials.* 27 (2006) 1728–1734. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.10.003>.
- [61] J. Wang, L. Liu, Y. Wu, M.F. Maitz, Z. Wang, Y. Koo, A. Zhao, J. Sankar, D. Kong, N. Huang, Y. Yun, Ex vivo blood vessel bioreactor for analysis of the biodegradation of magnesium stent models with and without vessel wall integration, *Acta Biomater.* 50 (2017) 546–555. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2016.12.039>.
- [62] D.M.J. Wilkes, P.S. Goodwin, C.M. Ward-Close, K. Bagnall, J. Steeds, Solid solution of Mg in Ti by mechanical alloying, *Mater Lett.* 27 (1996) 47–52. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(95\)00265-0](https://doi.org/10.1016/0167-577X(95)00265-0).
- [63] C.M. Ward-Close, P.G. Partridge, The production of titanium-magnesium alloys by vapour quenching, *Mater Lett.* 11 (1991) 295–300. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(91\)90206-L](https://doi.org/10.1016/0167-577X(91)90206-L).
- [64] J.L. Murray, The Mg–Ti (Magnesium-Titanium) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams.* 7 (1986) 245–248. <https://doi.org/10.1007/BF02868999>.
- [65] G. Liang, R. Schulz, Synthesis of Mg-Ti alloy by mechanical alloying, *J Mater Sci.* 38 (2003) 1179–1184. <https://doi.org/10.1023/A:1022889100360>.
- [66] C. Suryanarayana, F.H. Froes, Nanocrystalline titanium-magnesium alloys through mechanical alloying, *J Mater Res.* 5 (1990) 1880–1886. <https://doi.org/10.1557/JMR.1990.1880>.

- [67] R.H. Taylor, S. Curtarolo, G.L.W. Hart, Guiding the experimental discovery of magnesium alloys, *Phys Rev B*. 84 (2011) 084101.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.084101>.
- [68] R.M. German, P. Suri, S.J. Park, Review: liquid phase sintering, *J Mater Sci*. 44 (2009) 1–39.
<https://doi.org/10.1007/s10853-008-3008-0>.
- [69] G. Adamek, M. Kozłowski, M. 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) 2668.
<https://doi.org/10.3390/ma12172668>.
- [70] Z. Li, H. Xu, A. Dong, J. Qiu, L. He, T. Zhang, D. Du, H. Xing, G. Zhu, D. Wang, B. Sun, Characteristics of Ti-Nb-Mg alloy by powder metallurgy for biomedical applications, *Mater Charact*. 173 (2021) 110953.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.110953>.
- [71] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Prog Mater Sci*. 46 (2001) 1–184.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9).
- [72] N. Rameshbabu, T.S. Sampath Kumar, T.G. Prabhakar, V.S. Sastry, K.V.G.K. Murty, K. Prasad Rao, Antibacterial nanosized silver substituted hydroxyapatite: Synthesis and characterization, *J Biomed Mater Res A*. 80A (2007) 581–591.
<https://doi.org/10.1002/jbm.a.30958>.
- [73] M. Wen, C.E. Wen, P.D. Hodgson, Y.C. Li, Mechanical Property and Microstructure of Ti-Ta-Ag Alloy for Biomedical Applications, *Key Eng Mater*. 520 (2012) 254–259.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.520.254>.
- [74] Y. Qing, L. Cheng, R. Li, G. Liu, Y. Zhang, X. Tang, J. Wang, H. Liu, Y. Qin, Potential antibacterial mechanism of silver nanoparticles and the optimization of orthopedic implants by advanced modification technologies, *Int J Nanomedicine*. Volume 13 (2018) 3311–3327.
<https://doi.org/10.2147/IJN.S165125>.
- [75] S. Maharubin, Y. Hu, D. Sooriyaarachchi, W. Cong, G.Z. Tan, Laser engineered net shaping of antimicrobial and biocompatible titanium-silver alloys, *Materials Science and Engineering: C*. 105 (2019) 110059.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110059>.
- [76] J.M. Zhang, Z.Y. Zhao, Q.H. Chen, X.H. Chen, Y.H. Li, Study of Ag precipitation and mechanical properties of Ti-Ta-Ag ternary alloy, *RSC Adv*. 11 (2021) 2976–2984.
<https://doi.org/10.1039/d0ra09356d>.
- [77] S. di Nunzio, C. Vitale Brovarone, S. Spriano, D. Milanese, E. Verné, V. Bergo, G. Maina, P. Spinelli, Silver containing bioactive glasses prepared by molten salt ion-exchange, *J Eur Ceram Soc*. 24 (2004) 2935–2942.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.11.010>.

- [78] T. Zhang, L. Wang, Q. Chen, C. Chen, Cytotoxic Potential of Silver Nanoparticles, *Yonsei Med J.* 55 (2014) 283.
<https://doi.org/10.3349/ymj.2014.55.2.283>.
- [79] L.C. Stoehr, E. Gonzalez, A. Stampfl, E. Casals, A. Duschl, V. Puentes, G.J. Oostingh, Shape matters: effects of silver nanospheres and wires on human alveolar epithelial cells, *Part Fibre Toxicol.* 8 (2011) 36.
<https://doi.org/10.1186/1743-8977-8-36>.
- [80] H. Okamoto, Ti-Zn (Titanium-Zinc), *J Phase Equilibria Diffus.* 29 (2008) 211–212.
<https://doi.org/10.1007/s11669-008-9271-6>.
- [81] A.J. Drelich, S. Zhao, R.J. Guillory, J.W. Drelich, J. Goldman, Long-term surveillance of zinc implant in murine artery: Surprisingly steady biocorrosion rate, *Acta Biomater.* 58 (2017) 539–549.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2017.05.045>.
- [82] H. Yang, C. Wang, C. Liu, H. Chen, Y. Wu, J. Han, Z. Jia, W. Lin, D. Zhang, W. Li, W. Yuan, H. Guo, H. Li, G. Yang, D. Kong, D. Zhu, K. Takashima, L. Ruan, J. Nie, X. Li, Y. Zheng, Evolution of the degradation mechanism of pure zinc stent in the one-year study of rabbit abdominal aorta model, *Biomaterials.* 145 (2017) 92–105.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2017.08.022>.
- [83] E. Mostaed, M. Sikora-Jasinska, J.W. Drelich, M. Vedani, Zinc-based alloys for degradable vascular stent applications, *Acta Biomater.* 71 (2018) 1–23.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.03.005>.
- [84] J. Venezuela, M.S. Dargusch, The influence of alloying and fabrication techniques on the mechanical properties, biodegradability and biocompatibility of zinc: A comprehensive review, *Acta Biomater.* 87 (2019) 1–40.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.01.035>.
- [85] D. Vojtěch, J. Kubásek, J. Šerák, P. Novák, Mechanical and corrosion properties of newly developed biodegradable Zn-based alloys for bone fixation, *Acta Biomater.* 7 (2011) 3515–3522.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.05.008>.
- [86] G. Li, H. Yang, Y. Zheng, X.-H. Chen, J.-A. Yang, D. Zhu, L. Ruan, K. Takashima, Challenges in the use of zinc and its alloys as biodegradable metals: Perspective from biomechanical compatibility, *Acta Biomater.* 97 (2019) 23–45.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.07.038>.
- [87] F. Witte, H. Ulrich, M. Rudert, E. Willbold, Biodegradable magnesium scaffolds: Part 1: Appropriate inflammatory response, *J Biomed Mater Res A.* 81A (2007) 748–756.
<https://doi.org/10.1002/jbm.a.31170>.
- [88] K. Kaur, R. Gupta, S.A. Saraf, S.K. Saraf, Zinc: The Metal of Life, *Compr Rev Food Sci Food Saf.* 13 (2014) 358–376.
<https://doi.org/10.1111/1541-4337.12067>.

- [89] P.J. Little, R. Bhattacharya, A.E. Moreyra, I.L. Korichneva, Zinc and cardiovascular disease, *Nutrition*. 26 (2010) 1050–1057.
<https://doi.org/10.1016/j.nut.2010.03.007>.
- [90] A.S. Prasad, B. Bao, F.W.J. Beck, F.H. Sarkar, Zinc enhances the expression of interleukin-2 and interleukin-2 receptors in HUT-78 cells by way of NF- κ B activation, *Journal of Laboratory and Clinical Medicine*. 140 (2002) 272–289.
<https://doi.org/10.1067/mlc.2002.127908>.
- [91] R.B. Ross, *Metallic Materials Specification Handbook*, Springer US, 1992.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4615-3482-2>.
- [92] H. Pan, G. Qin, Y. Huang, Y. Ren, X. Sha, X. Han, Z.Q. Liu, C. Li, X. Wu, H. Chen, C. He, L. Chai, Y. Wang, J. feng Nie, Development of low-alloyed and rare-earth-free magnesium alloys having ultra-high strength, *Acta Mater*. 149 (2018) 350–363.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.03.002>.
- [93] J.-W. Kim, M.-J. Hwang, M.-K. Han, Y.-G. Kim, H.-J. Song, Y.-J. Park, Effect of manganese on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of titanium alloys, *Mater Chem Phys*. 180 (2016) 341–348.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.06.016>.
- [94] P.F. Santos, M. Niinomi, H. Liu, K. Cho, M. Nakai, Y. Itoh, T. Narushima, M. Ikeda, Fabrication of low-cost beta-type Ti–Mn alloys for biomedical applications by metal injection molding process and their mechanical properties, *J Mech Behav Biomed Mater*. 59 (2016) 497–507.
<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.02.035>.
- [95] Y. Alshammari, F. Yang, L. Bolzoni, Mechanical properties and microstructure of Ti–Mn alloys produced via powder metallurgy for biomedical applications, *J Mech Behav Biomed Mater*. 91 (2019) 391–397.
<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2018.12.005>.
- [96] M. Alqattan, L. Peters, Y. Alshammari, F. Yang, L. Bolzoni, Antibacterial Ti–Mn–Cu alloys for biomedical applications, *Regen Biomater*. 8 (2021).
<https://doi.org/10.1093/rb/rbaa050>.
- [97] X. Gong, Y. Yabansu, P. Collins, S. Kalidindi, Evaluation of Ti–Mn Alloys for Additive Manufacturing Using High-Throughput Experimental Assays and Gaussian Process Regression, *Materials*. 13 (2020) 4641.
<https://doi.org/10.3390/ma13204641>.
- [98] A.H. Awad, M. Abdel-Hady Gepreel, Basic characterization of new Ti–Mn–Zr alloys, *Mater Today Proc*. 33 (2020) 1904–1908.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.443>.
- [99] M.K. Gouda, M.A.H. Gepreel, K. Yamanaka, H. Bian, K. Nakamura, A. Chiba, Cold-Workability and Microstructure Change with β -Phase Stability in High-Strength Ti–Mn Binary Alloys, *JOM*. 71 (2019) 3590–3599.
<https://doi.org/10.1007/s11837-019-03690-7>.

- [100] S. Ehtemam-Haghighi, H. Attar, M.S. Dargusch, D. Kent, Microstructure, phase composition and mechanical properties of new, low cost Ti-Mn-Nb alloys for biomedical applications, *J Alloys Compd.* 787 (2019) 570–577.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.116>.
- [101] P.F. Santos, M. Niinomi, K. Cho, H. Liu, M. Nakai, T. Narushima, K. Ueda, Y. Itoh, Effects of Mo Addition on the Mechanical Properties and Microstructures of Ti-Mn Alloys Fabricated by Metal Injection Molding for Biomedical Applications, *Mater Trans.* 58 (2017) 271–279.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.M2016286>.
- [102] P. Fernandes Santos, M. Niinomi, H. Liu, K. Cho, M. Nakai, A. Trenggono, S. Champagne, H. Hermawan, T. Narushima, Improvement of microstructure, mechanical and corrosion properties of biomedical Ti-Mn alloys by Mo addition, *Mater Des.* 110 (2016) 414–424.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.07.115>.
- [103] K. Cho, M. Niinomi, M. Nakai, H. Liu, P.F. Santos, Y. Itoh, M. Ikeda, M. Abdel-hady Gepreel, T. Narushima, Improvement in mechanical strength of low-cost β -type Ti-Mn alloys fabricated by metal injection molding through cold rolling, *J Alloys Compd.* 664 (2016) 272–283.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.200>.
- [104] K. Cho, M. Niinomi, M. Nakai, P. Fernandes Santos, A.M. Liens, M. Ikeda, T. Hattori, Evaluation of Long-Term Mechanical and Biological Biocompatibility of Low-Cost β -Type Ti-Mn Alloys for Biomedical Applications, in: 2015: pp. 1–12.
<https://doi.org/10.1002/9781119190134.ch1>.
- [105] J. Ballor, T. Li, F. Prima, C.J. Boehlert, A. Devaraj, A review of the metastable omega phase in beta titanium alloys: the phase transformation mechanisms and its effect on mechanical properties, *International Materials Reviews.* (2022) 1–20.
<https://doi.org/10.1080/09506608.2022.2036401>.
- [106] A. Attia, L.A. Khorshed, L.Z. Mohamed, M.A. Gepreel, Corrosion Behavior of Ti-7 Wt.% Mn Alloy in Artificial Saliva, *Key Eng Mater.* 835 (2020) 288–296.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.835.288>.
- [107] P. Banerjee, C. Roy, M.A.-H. Gepreel, A. Ranjan, S. Basu, S. Bhattacharyya, Probing Nanoscale Phase Separation at Atomic Resolution within β -Type Ti-Mn Alloy: A Potential Candidate for Biomedical Implants, *ACS Biomater Sci Eng.* 5 (2019) 5005–5014.
<https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.9b00808>.
- [108] J.L. Murray, The Mn-Ti (Manganese-Titanium) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams.* 2 (1981).
<https://doi.org/10.1007/BF02868287>.
- [109] R.R. Chen, X.Y. Chen, X. Ding, X.Z. Li, J.J. Guo, H.S. Ding, Y.Q. Su, H.Z. Fu, Effects of Ti/Mn ratio on microstructure and hydrogen storage properties of Ti-V-Mn alloys, *J Alloys Compd.* 748 (2018) 171–178.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.154>.

- [110] H. Zoz, H. Ren, R. Reichardt, H.U. Benz, High Energy Milling / Mechanical Alloying / Reactive Milling, 2000.
- [111] H. Okamoto, Al-Ta (aluminum-tantalum), J Phase Equilibria Diffus. 31 (2010) 578–579. <https://doi.org/10.1007/s11669-010-9786-5>.
- [112] M. Phasha, K. Maweja, C. Babst, Mechanical alloying by ball milling of Ti and Mg elemental powders: Operation condition considerations, J Alloys Compd. 492 (2010) 201–207. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.11.184>.
- [113] C. Machio, D. Nyabadza, V. Sibanda, H.K. Chikwanda, Characterization of mechanically alloyed f.c.c. Ti–Mg-based powders, Powder Technol. 207 (2011) 387–395. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.11.023>.
- [114] M.S. El-Eskandarany, Mechanical alloying for fabrication of advanced engineering materials, William Andrew Publishing/Noyes, New York, 2001.
- [115] J. Jakubowcz, G. Adamek, M. Sopata, J.K. Koper, P. Siwak, Hot pressing of nanocrystalline tantalum using high frequency induction heating and pulse plasma sintering, IOP Conf Ser Mater Sci Eng. 283 (2017) 012001. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/283/1/012001>.
- [116] M. Jain, T. Christman, Synthesis, processing, and deformation of bulk nanophase Fe-28Al-2Cr intermetallic, Acta Metallurgica et Materialia. 42 (1994) 1901–1911. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(94\)90015-9](https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)90015-9).
- [117] M. Khitouni, M. Mhadhbi, L. Escoda, J.J. Suñol, M. Dammak, Characterization of mechanically alloyed nanocrystalline Fe(Al): Crystallite size and dislocation density, J Nanomater. 2010 (2010). <https://doi.org/10.1155/2010/712407>.
- [118] P. Sochacka, A. Miklaszewski, M. Jurczyk, Development of β -type Ti-x at. % Mo alloys by mechanical alloying and powder metallurgy: Phase evolution and mechanical properties ($10 \leq x \leq 35$), J Alloys Compd. 776 (2019) 370–378. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.217>.
- [119] M. Marczewski, A. Miklaszewski, M. Jurczyk, Structure evolution analysis in ultrafine-grained Zr and Nb-based beta titanium alloys, J Alloys Compd. 765 (2018) 459–469. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.224>.
- [120] W. Wang, H. Qi, P. Liu, Y. Zhao, H. Chang, Numerical simulation of densification of Cu–Al mixed metal powder during axial compaction, Metals (Basel). 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/met8070537>.
- [121] L. Bolzoni, P.G. Esteban, E.M. Ruiz-Navas, E. Gordo, Mechanical behaviour of pressed and sintered titanium alloys obtained from prealloyed and blended elemental powders, J Mech Behav Biomed Mater. 14 (2012) 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.05.013>.

- [122] B.V.R. Reddy, S.R. Maity, K.M. Pandey, Effect of warm rolling on microstructure, porosity, and hardness of a spray-formed LM25 aluminum alloy, *Materials Physics and Mechanics*. 42 (2019) 288–295.
https://doi.org/10.18720/MPM.4232019_4.
- [123] A.R. Deshmukh, T. Sundararajan, R.K. Dube, S. Bhargava, Analysis of cold densification rolling of a sintered porous metal strip, *J Mater Process Technol*. 84 (1998) 56–72.
[https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(98\)00069-7](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(98)00069-7).
- [124] Y.F. Yang, S.D. Luo, G.B. Schaffer, M. Qian, Sintering of Ti-10V-2Fe-3Al and mechanical properties, *Materials Science and Engineering A*. 528 (2011) 6719–6726.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.05.041>.
- [125] O.M. Ivasishin, D.G. Savvakina, The Impact of Diffusion on Synthesis of High-Strength Titanium Alloys from Elemental Powder Blends, *Key Eng Mater*. 436 (2010) 113–121.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.436.113>.
- [126] Y.F. Yang, H. Imai, K. Kondoh, M. Qian, Comparison of spark plasma sintering of elemental and master alloy powder mixes and prealloyed Ti-6Al-4V powder, *International Journal of Powder Metallurgy*. 50 (2014) 41–47.
- [127] J.R. Groza, A. Zavaliangos, Sintering activation by external electrical field, *Materials Science and Engineering: A*. 287 (2000) 171–177.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)00771-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00771-1).
- [128] J. Laszkiewicz-Łukasik, P. Putyra, P. Klimczyk, M. Podsiadło, K. Bednarczyk, Spark Plasma Sintering/Field Assisted Sintering Technique as a Universal Method for the Synthesis, Densification and Bonding Processes for Metal, Ceramic and Composite Materials, *Journal of Applied Materials Engineering*. 60 (2021) 53–69.
<https://doi.org/10.35995/jame60020005>.
- [129] R. R, Understanding the Potential of U-FAST Sintering Process – An Overview, *Aspects in Mining & Mineral Science*. 3 (2019).
<https://doi.org/10.31031/AMMS.2019.03.000555>.
- [130] I. Robertson, R. Low, G.B. Schaffer, Economical Sintering of Titanium Powder, in: *Ti-2007 Science and Technology*, The Japan Institute of Metals, Sendai, 2007.
- [131] P. Yu, G. Stephani, S.D. Luo, H. Goehler, M. Qian, Microwave-assisted fabrication of titanium hollow spheres with tailored shell structures for various potential applications, *Mater Lett*. 86 (2012) 84–87.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.07.022>.
- [132] L.M.R. de Vasconcellos, D.O. Leite, F.N. de Oliveira, Y.R. Carvalho, C.A.A. Cairo, Evaluation of bone ingrowth into porous titanium implant: histomorphometric analysis in rabbits, *Braz Oral Res*. 24 (2010) 399–405.
<https://doi.org/10.1590/S1806-83242010000400005>.
- [133] S.J. Hollister, Scaffold design and manufacturing: From concept to clinic, *Advanced Materials*. 21 (2009) 3330–3342.
<https://doi.org/10.1002/adma.200802977>.

- [134] H.P. Tang, J. Wang, M. Qian, Porous titanium structures and applications, in: *Titanium Powder Metallurgy: Science, Technology and Applications*, Elsevier Inc., 2015: pp. 533–554.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800054-0.00028-9>.
- [135] X.B. Chen, Y.C. Li, P.D. Hodgson, C. Wen, The importance of particle size in porous titanium and nonporous counterparts for surface energy and its impact on apatite formation, *Acta Biomater.* 5 (2009) 2290–2302.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.02.027>.
- [136] M.T. Andani, N. Shayesteh Moghaddam, C. Haberland, D. Dean, M.J. Miller, M. Elahinia, Metals for bone implants. Part 1. Powder metallurgy and implant rendering, *Acta Biomater.* 10 (2014) 4058–4070.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.06.025>.
- [137] A. Nouri, P. D., C. We, Biomimetic Porous Titanium Scaffolds for Orthopedic and Dental Applications, in: *Biomimetics Learning from Nature*, InTech, 2010.
<https://doi.org/10.5772/8787>.
- [138] Z.J. Wally, W. van Grunsven, F. Claeysens, R. Goodall, G.C. Reilly, Porous titanium for dental implant applications, *Metals (Basel)*. 5 (2015) 1902–1920.
<https://doi.org/10.3390/met5041902>.
- [139] M. Mour, D. Das, T. Winkler, E. Hoenig, G. Mielke, M.M. Morlock, A.F. Schilling, Advances in porous biomaterials for dental and orthopaedic applications, *Materials*. 3 (2010) 2947–2974.
<https://doi.org/10.3390/ma3052947>.
- [140] 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, *Mater Charact.* 100 (2015) 13–20.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.12.006>.
- [141] B. Lee, T. Lee, Y. Lee, D.J. Lee, J. Jeong, J. Yuh, S.H. Oh, H.S. Kim, C.S. Lee, Space-holder effect on designing pore structure and determining mechanical properties in porous titanium, *Mater Des.* 57 (2014) 712–718.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.12.078>.
- [142] K. Pałka, B. Szaraniec, Microstructural analysis of porosity-graded titanium sinters using microtomography, *Engineering of Biomaterials*. 112 (2012) 26–30.
- [143] B. Arifvianto, J. Zhou, Fabrication of metallic biomedical scaffolds with the space holder method: A review, *Materials*. 7 (2014) 3588–3622.
<https://doi.org/10.3390/ma7053588>.
- [144] S.W. Kim, H. do Jung, M.H. Kang, H.E. Kim, Y.H. Koh, Y. Estrin, Fabrication of porous titanium scaffold with controlled porous structure and net-shape using magnesium as spacer, *Materials Science and Engineering C*. 33 (2013) 2808–2815.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.03.011>.

- [145] Y.H. Chen, J. Cadman, S.W. Zhou, Q. Li, Computer-aided design and fabrication of bio-mimetic materials and scaffold micro-structures, in: *Adv Mat Res*, 2011: pp. 628–632.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.213.628>.
- [146] L. le Guéhennec, A. Soueidan, P. Layrolle, Y. Amouriq, Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration, *Dental Materials*. 23 (2007) 844–854.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2006.06.025>.
- [147] L.E. Murr, S.M. Gaytan, F. Medina, H. Lopez, E. Martinez, B.I. Machado, D.H. Hernandez, L. Martinez, M.I. Lopez, R.B. Wicker, J. Bracke, Next-generation biomedical implants using additive manufacturing of complex, cellular and functional mesh arrays, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 368 (2010) 1999–2032.
<https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0010>.
- [148] S.M. Ahmadi, S.A. Yavari, R. Wauthle, B. Pouran, J. Schrooten, H. Weinans, A.A. Zadpoor, Additively manufactured open-cell porous biomaterials made from six different space-filling unit cells: The mechanical and morphological properties, *Materials*. 8 (2015) 1871–1896.
<https://doi.org/10.3390/ma8041871>.
- [149] P. Pandithevan, G. Saravana Kumar, Personalised bone tissue engineering scaffold with controlled architecture using fractal tool paths in layered manufacturing, *Virtual Phys Prototyp*. 4 (2009) 165–180.
<https://doi.org/10.1080/17452750903055512>.
- [150] J.P. Kruth, P. Mercelis, J. van Vaerenbergh, L. Froyen, M. Rombouts, Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting, *Rapid Prototyp J*. 11 (2005) 26–36.
<https://doi.org/10.1108/13552540510573365>.
- [151] D. Gu, Y.C. Hagedorn, W. Meiners, G. Meng, R.J.S. Batista, K. Wissenbach, R. Poprawe, Densification behavior, microstructure evolution, and wear performance of selective laser melting processed commercially pure titanium, *Acta Mater*. 60 (2012) 3849–3860.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.04.006>.
- [152] B. Wysocki, P. Maj, A. Krawczyńska, K. Roźniatowski, J. Zdunek, K.J. Kurzydłowski, W. Świążkowski, Microstructure and mechanical properties investigation of CP titanium processed by selective laser melting (SLM), *J Mater Process Technol*. 241 (2017) 13–23.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.10.022>.
- [153] L. Hirt, A. Reiser, R. Spolenak, T. Zambelli, Additive Manufacturing of Metal Structures at the Micrometer Scale, *Advanced Materials*. 29 (2017).
<https://doi.org/10.1002/adma.201604211>.
- [154] R. Banerjee, S. Nag, S. Samuel, H.L. Fraser, Laser-deposited Ti-Nb-Zr-Ta orthopedic alloys, *J Biomed Mater Res A*. 78 (2006) 298–305.
<https://doi.org/10.1002/jbm.a.30694>.

- [155] S.L. Sing, J. An, W.Y. Yeong, F.E. Wiria, Laser and electron-beam powder-bed additive manufacturing of metallic implants: A review on processes, materials and designs, *Journal of Orthopaedic Research*. 34 (2016) 369–385.
<https://doi.org/10.1002/jor.23075>.
- [156] K. Pałka, R. Pokrowiecki, M. Krzywicka, Porous titanium materials and applications, in: *Titanium for Consumer Applications: Real-World Use of Titanium*, Elsevier, 2019: pp. 27–75.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815820-3.00013-7>.
- [157] L.J. Gibson, M.F. Ashby, *Cellular Solids*, Cambridge University Press, 1997.
<https://doi.org/10.1017/CBO9781139878326>.
- [158] V. Chastand, A. Tezenas, Y. Cadoret, P. Quaegebeur, W. Maia, E. Charkaluk, Fatigue characterization of Titanium Ti-6Al-4V samples produced by Additive Manufacturing, in: *Procedia Structural Integrity*, Elsevier B.V., 2016: pp. 3168–3176.
<https://doi.org/10.1016/j.prostr.2016.06.395>.
- [159] A. Choubey, B. Basu, R. Balasubramaniam, Tribological behaviour of Ti-based alloys in simulated body fluid solution at fretting contacts, *Materials Science and Engineering A*. 379 (2004) 234–239.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.02.027>.
- [160] G. Lütjering, J.C. Williams, *Titanium*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007.
<https://doi.org/10.1007/978-3-540-73036-1>.
- [161] S. Amin Yavari, R. Wauthle, J. van der Stok, A.C. Riemslog, M. Janssen, M. Mulier, J.P. Kruth, J. Schrooten, H. Weinans, A.A. Zadpoor, Fatigue behavior of porous biomaterials manufactured using selective laser melting, *Materials Science and Engineering C*. 33 (2013) 4849–4858.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.08.006>.
- [162] P. Edwards, M. Ramulu, Fatigue performance evaluation of selective laser melted Ti-6Al-4V, *Materials Science and Engineering A*. 598 (2014) 327–337.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.01.041>.
- [163] S. Ghosh, S. Abanteriba, Status of surface modification techniques for artificial hip implants, *Sci Technol Adv Mater*. 17 (2016) 715–735.
<https://doi.org/10.1080/14686996.2016.1240575>.
- [164] W.R. Wise, A new insight on pore structure and permeability, *Water Resour Res*. 28 (1992) 189–198.
<https://doi.org/10.1029/91WR02522>.
- [165] M.J. Blunt, Effects of Heterogeneity and Wetting on Relative Permeability Using Pore Level Modeling, *SPE Journal*. 2 (1997) 70–87.
<https://doi.org/10.2118/36762-PA>.

- [166] G. Adamek, K. Pałka, J. Jakubowicz, Corrosion properties of Ti scaffolds prepared with sucrose as a space holder, in: *Solid State Phenomena*, Trans Tech Publications Ltd, 2015: pp. 519–522.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.227.519>.
- [167] B. Dabrowski, J. Kaminski, W. Swieszkowski, K.J. Kurzydłowski, Porous titanium scaffolds for biomedical applications: Corrosion resistance and structure investigation, *Materials Science Forum*. 674 (2011) 41–46.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.674.41>.
- [168] Y. Lin, Y. Shen, A. Liu, Y. Zhu, S. Liu, H. Jiang, Bio-inspiredly fabricating the hierarchical 3D porous structure superhydrophobic surfaces for corrosion prevention, *Mater Des*. 103 (2016) 300–307.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.04.083>.
- [169] V. Mote, Y. Purushotham, B. Dole, Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles, *Journal of Theoretical and Applied Physics*. 6 (2012) 6.
<https://doi.org/10.1186/2251-7235-6-6>.
- [170] M. Kruth, D. Meertens, K. Tillmann, FEI Helios NanoLab 460F1 FIB-SEM, *Journal of Large-Scale Research Facilities JLSRF*. 2 (2016) A59.
<https://doi.org/10.17815/jlsrf-2-105>.
- [171] M. Luysberg, M. Heggen, K. Tillmann, FEI Tecnai G2 F20, *Journal of Large-Scale Research Facilities JLSRF*. 2 (2016) A77.
<https://doi.org/10.17815/jlsrf-2-138>.
- [172] A. Kovács, R. Schierholz, K. Tillmann, FEI Titan G2 80-200 CREWLEY, *Journal of Large-Scale Research Facilities JLSRF*. 2 (2016) A43.
<https://doi.org/10.17815/jlsrf-2-68>.
- [173] Standard ISO 14577-1:2015. *Metallic Materials-Instrumented Indentation Test for Hardness and Materials Parameters—Part 1: Test Method*, International Organization for Standardization. (2015).
- [174] 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) 4332.
<https://doi.org/10.3390/ma15124332>.
- [175] M. Zadra, Mechanical alloying of titanium, *Materials Science and Engineering: A*. 583 (2013) 105–113.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.06.064>.
- [176] G. Adamek, Mechanical Alloying of Ti-20Ta-20Nb-(10÷20)Mg Alloys, *Acta Phys Pol A*. 126 (2014) 871–874.
<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.126.871>.
- [177] M. Rabiei, A. Palevicius, A. Monshi, S. Nasiri, A. Vilkauskas, G. Janusas, Comparing Methods for Calculating Nano Crystal Size of Natural Hydroxyapatite Using X-Ray Diffraction, *Nanomaterials*. 10 (2020) 1627.
<https://doi.org/10.3390/nano10091627>.

- [178] N. Tuncer, G. Arslan, E. Maire, L. Salvo, Influence of cell aspect ratio on architecture and compressive strength of titanium foams, *Materials Science and Engineering: A*. 528 (2011) 7368–7374.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.06.028>.
- [179] N. Tuncer, G. Arslan, E. Maire, L. Salvo, Investigation of spacer size effect on architecture and mechanical properties of porous titanium, *Materials Science and Engineering: A*. 530 (2011) 633–642.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.10.036>.
- [180] Q. Guibao, L. Tengfei, W. Jian, B. Chenguang, Preparation of Titanium Foams with Uniform and Fine Pore Characteristics Through Powder Metallurgy Route Using Urea Particles as Space Holder, in: 2018: pp. 861–868.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-72526-0_82.
- [181] M. Bram, C. Stiller, H.P. Buchkremer, D. Stöver, H. Baur, High-porosity titanium, stainless steel, and superalloy parts, *Adv Eng Mater.* 2 (2000).
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1527-2648\(200004\)2:4<196::AID-ADEM196>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1527-2648(200004)2:4<196::AID-ADEM196>3.0.CO;2-K).
- [182] G. Adamek, Tantalum foams prepared by the thermal dealloying process, *Int J Refract Metals Hard Mater.* 65 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.12.014>.
- [183] S. Bose, M. Roy, A. Bandyopadhyay, Recent advances in bone tissue engineering scaffolds, *Trends Biotechnol.* 30 (2012) 546–554.
<https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2012.07.005>.
- [184] P. Salwa, T. Goryczka, Influence of milling time on formation of NiTi alloy produced by high-energy ball milling, *Archives of Metallurgy and Materials.* 64 (2019).
<https://doi.org/10.24425/amm.2019.129489>.
- [185] A. Şelte, B. Özkal, Crystallite size and strain calculations of hard particle reinforced composite powders (Cu/Ni/Fe–WC) synthesized via mechanical alloying, *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences.* 68 (2019) 66–78.
<https://doi.org/10.3176/proc.2019.1.02>.
- [186] J.L. Murray, K.J. Bhansali, The Ag–Ti (Silver-Titanium) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams.* 4 (1983) 178–183.
<https://doi.org/10.1007/BF02884876>.
- [187] R.M. Wood, The lattice constants of high purity alpha titanium, *Proceedings of the Physical Society.* 80 (1962).
<https://doi.org/10.1088/0370-1328/80/3/323>.
- [188] B.W. Levinger, Lattice Parameter of Beta Titanium at Room Temperature, *JOM.* 5 (1953) 195–195.
<https://doi.org/10.1007/BF03397474>.
- [189] J.C. Slater, Atomic Radii in Crystals, *J Chem Phys.* 41 (1964) 3199–3204.
<https://doi.org/10.1063/1.1725697>.

- [190] R. Villa, C. Ortiz, S. Tapia, G. Gonzalez, E. Trillo, K. Garza, S. Stafford, L. Murr, In Vitro Biocompatibility Studies of Fibroblast Cells on Ti-Ta Alloys, *Mater Trans.* 43 (2002) 2991–2994.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.43.2991>.
- [191] M.R. Plichta, J.C. Williams, H.I. Aaronson, On the existence of the $\beta \rightarrow \alpha_m$ transformation in the alloy systems Ti-Ag, Ti-Au, and Ti-Si, *Metallurgical Transactions A.* 8 (1977) 1885–1892.
<https://doi.org/10.1007/BF02646561>.
- [192] M.-K. Han, M.-J. Hwang, D.-H. Won, Y.-S. Kim, H.-J. Song, Y.-J. Park, Massive Transformation in Titanium-Silver Alloys and Its Effect on Their Mechanical Properties and Corrosion Behavior, *Materials.* 7 (2014) 6194–6206.
<https://doi.org/10.3390/ma7096194>.
- [193] E.R. Baek, G. Suprobo, Massive phase transformation as a new prospective on microstructural design in a titanium alloy—a review, in: *Materials Science Forum*, Trans Tech Publications Ltd, 2020: pp. 428–435.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1000.428>.
- [194] A.S. Gornakova, A.B. Straumal, I.I. Khodos, I.B. Gnesin, A.A. Mazilkin, N.S. Afonikova, B.B. Straumal, Effect of composition, annealing temperature, and high pressure torsion on structure and hardness of Ti–V and Ti–V–Al alloys, *J Appl Phys.* 125 (2019) 082522.
<https://doi.org/10.1063/1.5053937>.
- [195] A.S. Gornakova, S.I. Prokofiev, B.B. Straumal, K.I. Kolesnikova, Growth of (α Ti) grain-boundary layers in Ti–Co alloys, *Russian Journal of Non-Ferrous Metals.* 57 (2016) 703–709.
<https://doi.org/10.3103/S1067821216070099>.
- [196] A.S. Gornakova, S.I. Prokofiev, K.I. Kolesnikova, B.B. Straumal, Formation regularities of grain-boundary interlayers of the α -Ti phase in binary titanium alloys, *Russian Journal of Non-Ferrous Metals.* 57 (2016) 229–235.
<https://doi.org/10.3103/S106782121603007X>.
- [197] B.B. Straumal, A.R. Kilmametov, Yu. Ivanisenko, A.S. Gornakova, A.A. Mazilkin, M. J. Kriegel, O.B. Fabrichnaya, B. Baretzky, H. Hahn, Phase Transformations in Ti-Fe Alloys Induced by High-Pressure Torsion, *Adv Eng Mater.* 17 (2015) 1835–1841.
<https://doi.org/10.1002/adem.201500143>.
- [198] S. Minagar, C. Berndt, C. Wen, Fabrication and Characterization of Nanoporous Niobia, and Nanotubular Tantalum, Titania and Zirconia via Anodization, *J Funct Biomater.* 6 (2015) 153–170.
<https://doi.org/10.3390/jfb6020153>.
- [199] C.P. Hao, N.J. Cao, Y.H. Zhu, W. Wang, The osseointegration and stability of dental implants with different surface treatments in animal models: a network meta-analysis, *Sci Rep.* 11 (2021) 1–12.
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-93307-4>.

- [200] M. Ferrari, F. Cirisano, M.C. Morán, Mammalian Cell Behavior on Hydrophobic Substrates: Influence of Surface Properties, Colloids and Interfaces. 3 (2019) 48.
<https://doi.org/10.3390/colloids3020048>.
- [201] H. Garbacz, P. Wieciński, D. Kuczyńska, D. Kubacka, K.J. Kurzydłowski, The effect of grain size on the surface properties of titanium grade 2 after different treatments, Surf Coat Technol. 335 (2018) 13–24.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.12.005>.
- [202] X.H. Wu, Y.K. Liew, C.-W. Mai, Y.Y. Then, Potential of Superhydrophobic Surface for Blood-Contacting Medical Devices, Int J Mol Sci. 22 (2021) 3341.
<https://doi.org/10.3390/ijms22073341>.
- [203] S. Mendis, W. Xu, H.P. Tang, L.A. Jones, D. Liang, R. Thompson, P. Choong, M. Brandt, M. Qian, Characteristics of oxide films on Ti-(10–75)Ta alloys and their corrosion performance in an aerated Hank's balanced salt solution, Appl Surf Sci. 506 (2020) 145013.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145013>.
- [204] J. Hieda, M. Niinomi, M. Nakai, K. Cho, In vitro biocompatibility of Ti–Mg alloys fabricated by direct current magnetron sputtering, Materials Science and Engineering: C. 54 (2015) 1–7.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.04.029>.
- [205] Y. Liu, K. Li, T. Luo, M. Song, H. Wu, J. Xiao, Y. Tan, M. Cheng, B. Chen, X. Niu, R. Hu, X. Li, H. Tang, Powder metallurgical low-modulus Ti–Mg alloys for biomedical applications, Materials Science and Engineering: C. 56 (2015) 241–250.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.06.010>.
- [206] J.A. Newman, P.D. Schmitt, S.J. Toth, F. Deng, S. Zhang, G.J. Simpson, Parts per Million Powder X-ray Diffraction, Anal Chem. 87 (2015).
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b02758>.
- [207] V.M. Garamus, W. Limberg, M. Serdechnova, D. Mei, S. v. Lamaka, T. Ebel, R. Willumeit-Römer, Degradation of Titanium Sintered with Magnesium: Effect of Hydrogen Uptake, Metals (Basel). 11 (2021) 527.
<https://doi.org/10.3390/met11040527>.