

---

***PRACE***

---

**Instytutu Szkła, Ceramiki  
Materiałów Ogniotrwałych  
i Budowlanych**

---

***Scientific Works***  
of Institute of Glass, Ceramics  
Refractory and Construction Materials

---

**Nr 4**

ISSN 1899-3230

**Rok II**

**Warszawa–Opole 2009**

---

*SŁAWOMIR MICHAŁOWSKI\**  
*ZBIGNIEW JAEGERMANN\*\**

## **Opracowanie technologii otrzymywania nowych wszczepów ceramicznych na osnowie TiO<sub>2</sub> do zastosowań w chirurgii kości – badania wstępne\*\*\***

W artykule przedstawiono wyniki wstępnych badań nad opracowaniem technologii otrzymywania tworzyw na osnowie TiO<sub>2</sub> (tworzyw tytanowych) do zastosowań medycznych. Opisano podstawowe właściwości fizykochemiczne i morfologię proszków surowców. Przedstawiono wstępne próby ich zastosowania do wytworzenia tworzyw tytanowych. Omówiono także wpływ ilości dodatku hydroksyapatytu na podstawowe właściwości fizyczne i wytrzymałościowe tworzyw tytanowych.

### **1. Wprowadzenie**

Od wieków lekarze usiłowali zastępować brakujące fragmenty tkanek ludzkich materiałami obcymi dla ciała człowieka. Za początek implantologii uważa się 1775 r., kiedy to francuscy chirurdzy próbowali zespolić staw łokciowy drutem stalowym. Od tego czasu postęp w tej dziedzinie jest ogromny, zakończony licznymi sukcesami.

Implanty są to materiały zastępujące lub uzupełniające tkanki i przywracające funkcje narządów człowieka, używane ze względu na zmiany chorobowe lub urazy mechaniczne. Charakter zastosowania implantów jest zależny od ich funkcji pełnionych w organizmie, rodzaju materiału, ruchomości i aktywności w organizmie itp.

Najbardziej ogólny podział rozróżnia implanty:

- tkanek miękkich, np.: soczewki oka, małżowiny usznej, twarzy, naczyń krwionośnych, mięśni, piersi,
- twarde – stosowane w układzie kostnym i stawowym człowieka.

\* Mgr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie.

\*\* Dr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie.

\*\*\* Praca realizowana w ramach projektu rozwojowego nr R08 003 03.

W obszarze implantologii kostnej należy wyróżnić implanty z ludzkiej tkanki kostnej oraz implanty z innych tworzyw naturalnych i sztucznych. Ze względu na aktywność w organizmie implanty można podzielić, na:

- inertne, traktowane przez ludzki organizm jako obce ciało i oddzielane od reszty organizmu torebką tkanki włóknistej o grubości od dziesiątych części mikrometra do kilku milimetrów;
- bioaktywne, o powierzchni reagującej z tkanką kostną i tworzące z nią wiązania chemiczne, np.: bioszkła i hydroksyapatyt;
- resorbowalne, ulegające wchłonięciu w organizmie i zastąpieniu tkanką kostną.

W grupie materiałów inertnych wyróżnia się:

- tworzywa ceramiczne (np. korundowe, cyrkonowe i ich kompozyty), bardzo dobrze tolerowane przez organizm, trwałe i odporne na procesy starzenia się i korozję;
- metale (stal kwasoodporna, tytan), gorzej tolerowane przez organizm, często ulegające procesom korozji;
- tworzywa węglowe: dobrze tolerowane przez organizm, o dobrych właściwościach mechanicznych, niekiedy w organizmie ulegające biodegradacji;
- polimery organiczne: PMMA, PE, teflon itp., najczęściej są to panewki stawowe oraz cementy kostne, ulegają biodegradacji i procesom starzenia.

Do grupy materiałów aktywnych należą:

- bioszkła, dobrze tolerowane przez organizm, często pobudzające procesy regeneracji kości, dość szybko przyrastają do tkanki kostnej;
- hydroksyapatyt, w formie spieczonego wszczepu lub warstwy pokrywającej implant metalowy (trzony endoprotezy stawu biodrowego), bardzo dobrze tolerowany przez organizm.

W grupie materiałów resorbowalnych wyróżniamy:

- tworzywa organiczne: oparte na polikwasach organicznych, szybko i łatwo ulegające wchłonięciu przez organizm, dają się łatwo modelować i obrabiać, mogą tworzyć pośrednie toksyczne produkty resorpcji;
  - tworzywa nieorganiczne oparte na:
    - fosforanach wapnia o różnych składach chemicznych i stosunku Ca/P, bardzo dobrze tolerowane przez organizm,
    - węglanie wapnia pochodzenia naturalnego (koralowiec) lub syntetycznego (spiekany materiał ceramiczny na osnowie kalcytu i aragonitu),
    - gipsie – bardzo dobrze tolerowanym przez organizm, całkowicie resorbowalnym.
- W praktyce ortopedycznej rzadko stosowany ze względu na małą wytrzymałość początkową i szybką resorpcję. Może być zastosowany jako nośnik leków.

Tytan i jego stopy są ostatnio coraz częściej stosowane w praktyce chirurgicznej jako jeden z podstawowych materiałów do wytwarzania stabilizatorów kości, drutów, śrub, gwoździ oraz elementów endoprotez stawowych. W wielu wypadkach wymaga to modyfikacji jego powierzchni. Jedną z metod jest utlenianie dyfuzyjne, dzięki której uzyskuje się warstwę ceramiczną  $TiO_2$  grubości ok. 50  $\mu m$ . Poza wzrostem twardości (do 900 HV) uzyskuje się powierzchnię o bardzo dobrej biotolerancji [1]. Prowadzone są także prace badawcze mające na celu uzyskanie cech bioaktywnych na powierzchni tytanu. Osiąga się to poprzez wytworzenie na powierzchni metalu zmodyfikowanej warstwy tlenkowej  $TiO_2$  o polepszonej zdolności do przerastania tkanką kostną [2] lub nałożenie warstwy hydroksyapatytu.

Dzięki badaniom nad warstwami wytwarzanymi na powierzchni metalicznego tytanu,  $TiO_2$  znalazł się w kręgu zainteresowań wielu ośrodków naukowych na całym świecie jako potencjalny materiał implantacyjny. Duża biogodność tworzywa opartego na tlenku tytanu pozwala na zastosowanie go do wypełniania różnych ubytków kostnych. Niestety, pomimo dobrej tolerancji przez organizm,  $TiO_2$  nie ma zdolności pobudzania kości do odbudowy. Takie cechy mogą wykazywać tworzywa tytanowe z odpowiednio zmodyfikowaną powierzchnią, umożliwiającą tworzenie się bezpośredniego połączenia biomateriału z tkanką kostną [2]. Aktywacja powierzchni tworzywa opartego na  $TiO_2$  przyczynia się do tego, że implant wszczepiony do kości wchodzi w reakcję z płynami ustrojowymi i powoduje inicjację tworzenia nowej tkanki kostnej na powierzchni implantu.

Innym kierunkiem badań zmierzających do poprawy właściwości biologicznych  $TiO_2$  są prace polegające na domieszkowaniu materiału substancjami, takimi jak hydroksyapatyt, charakteryzującymi się doskonałymi właściwościami biologicznymi [3–10].

Tworzywa na osnwie  $TiO_2$ , oprócz wysokiej biogodności i możliwości uzyskania aktywnej powierzchni, mogą dodatkowo charakteryzować się szerokim przedziałem mikro- i makroporowatości w zależności od zastosowanej technologii otrzymywania. Umożliwia to uzyskanie tworzyw zdolnych do przerastania tkanką kostną. Makroporowate tworzywa tytanowe mogłyby również znaleźć zastosowanie jako nośniki komórek w inżynierii tkankowej.

Głównym celem prowadzonych w ramach projektu badań jest opracowanie składów implantacyjnych tworzyw ceramicznych na osnwie  $TiO_2$ , charakteryzujących się wysoką czystością chemiczną, dobrymi właściwościami mechanicznymi, podwyższoną biogodnością lub bioaktywnością.

Pierwszym, opisanym w niniejszym artykule, etapem realizacji powyższego celu było zbadanie czystości chemicznej surowców pod kątem ilości fazy podstawowej i zawartości zanieczyszczeń, przeprowadzenie analizy rozkładu wiel-

kości ziaren surowców wyjściowych, zestawienie składów tworzyw tytanowych pod kątem zastosowań medycznych, przeprowadzenie optymalizacji parametrów procesu wypalania tworzyw tytanowych, a także sprawdzenie możliwości domieszkowania objętościowego tworzywa tytanowego hydroksyapatytem.

## 2. Metodyka i wyniki badań właściwości fizykochemicznych zastosowanych surowców

Ze względu na przyszłe zastosowanie materiałów opartych na tlenku tytanu do celów medycznych niezbędna stała się szczegółowa analiza i ocena czystości chemicznej (zawartość składników podstawowych i zanieczyszczeń) oraz ocena właściwości fizycznych ziaren surowców proszkowych. W tym celu wykonano jakościowe i ilościowe badania składu chemicznego, analizę rozkładu wielkości ziaren i obserwacji rzeczywistej wielkości oraz ich morfologii.

Analizę składu chemicznego surowców przeprowadzono metodą spektroskopii rentgenowsko-fluorescencyjnej przy użyciu dyfraktometru WD-XRF Axios Minnerale firmy PANalytical. Metoda ta, oprócz dużej dokładności, pozwoliła na wykonanie wielokrotnych pomiarów dla samej próbki i uniknięcie przypadkowych błędów analizy.

Ważnym parametrem zastosowanych surowców proszkowych: dwutlenku tytanu i hydroksyapatytu była początkowa wielkość ziaren, mająca bardzo duży wpływ na sposób przygotowania mas do formowania, a pośrednio na właściwości fizykochemiczne tworzyw. Analizę uziarnienia zastosowanych surowców wykonano metodą niskokątowego rozpraszania światła laserowego (LALLS), zwaną metodą dyfrakcji laserowej, przy użyciu laserowego analizatora uziarnienia Mastersizer 2000 firmy Malvern z przystawką do przygotowywania próbek w postaci dyspersji w roztworach wodnych lub rozpuszczalnikach organicznych, Hydro 2000MU.

Ze względu na nieodzwierciedlanie rzeczywistych wymiarów ziaren proszków w analizie uziarnienia, a jedynie ujęcie statystyczne, dokonano obserwacji proszków surowców pod kątem rzeczywistej wielkości i morfologii ich ziaren. Badania przeprowadzono przy użyciu elektronicznej mikroskopii skaningowej SEM w świetle odbitym przy użyciu wysokorozdzielczego mikroskopu skaningowy Nova NanoSEM 200. Analizie poddano proszki naklejone na stolik mikroskopu klejem przewodzącym z napyłoną przewodzącą warstwą złota. Do celów dokumentacyjnych wykonano zdjęcia przy powiększeniu 40 000 x.

Badaniom poddano proszki tlenków tytanu:  $\text{TiO}_2$  – 224227 firmy Sigma-Aldrich,  $\text{TiO}_2$  – MPC firmy Ferro,  $\text{TiO}_2$  – RS firmy TytanPol, oraz hydroksyapatytu HAp firmy Chema-Elektromet. Wyniki analizy chemicznej zamieszczono w tabeli 1, a wyniki badania uziarnienia proszków zebrano w tabeli 2.

T a b e l a 1

## Skład chemiczny badanych surowców

| Lp. | Rodzaj tlenku                  | Zawartość tlenku [% wag]              |  |  |                      |
|-----|--------------------------------|---------------------------------------|--|--|----------------------|
|     |                                | TiO <sub>2</sub> Sigma-Aldrich 224227 | TiO <sub>2</sub> MPC Ferro Corporation | TiO <sub>2</sub> RS TytanPol Police Szczecin | HAp Chema-Elektromet |
| 1   | SiO <sub>2</sub>               | 0,014                                 | 0,254                                  | 0,275  | 0,026                |
| 2   | TiO <sub>2</sub>               | 99,715                                | 96,018                                 | 98,538                                       | -                    |
| 3   | CeO <sub>2</sub>               | 0,271                                 | -                                      | -  | -                    |
| 4   | Na <sub>2</sub> O              | -                                     | 0,044                                  | -  | 0,059                |
| 5   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -                                     | 3,030                                  | 1,078  | 0,015                |
| 6   | K <sub>2</sub> O               | -                                     | 0,009                                  | 0,015  | -                    |
| 7   | CaO                            | -                                     | 0,051                                  | -  | 59,577               |
| 8   | ZrO <sub>2</sub>               | -                                     | 0,572                                  | 0,022  | -                    |
| 9   | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | -                                     | -                                      | 0,150  | 40,199               |
| 10  | MgO                            | -                                     | -                                      | -  | 0,120                |
| 11  | Nb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -                                     | -                                      | 0,028  | -                    |

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Analiza chemiczna TiO<sub>2</sub> Sigma-Aldrich wykazała wysoką czystość tego surowca. Zawartość TiO<sub>2</sub> wyniosła ponad 99,5% wag., co było minimalnym założonym wymaganiem dotyczącym czystości surowca. W surowcu stwierdzono występowanie niewielkich ilości SiO<sub>2</sub> oraz CeO<sub>2</sub>. Obecność tych faz może świadczyć o źródle pochodzenia TiO<sub>2</sub>. Występowanie tych składników jest dość częste w piaskach monacytowych, z których pozyskuje się TiO<sub>2</sub>.

Analiza chemiczna TiO<sub>2</sub> MPC Ferro Corporation wykazała dużą zawartość zanieczyszczeń, pomimo deklarowanej przez producenta wysokiej czystości (> 99,5% wag. TiO<sub>2</sub>). Stwierdzono dość znaczną zawartość Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, co może być związane z metodą obróbki surowca w procesie rozdrabniania. Ze względu na dużą ilość zanieczyszczeń ten tlenek nie spełnił kryteriów czystości chemicznej.

Analiza chemiczna TiO<sub>2</sub> RS TytanPol wykazała obecność w próbce znacznych ilości dodatków (ok. 1,5% wag.). Ilość fazy podstawowej TiO<sub>2</sub> 98,5% wag. była zgodna z deklarowaną przez producenta, ale niewystarczającą do spełnienia założonych kryteriów. Występowanie w próbce glinu związane jest z przeprowadzoną przez producenta technologiczną obróbką powierzchniową tlenku tytanu organicznymi związkami glinu, w celu nadania właściwości hydrofobowych. Nieznane jest natomiast pochodzenie tlenku niobu.

Analiza chemiczna HAp Chema-Elektromet wykazała wysoką czystość tego surowca. Ogólna zawartość zanieczyszczeń wynosiła ok. 0,25% wag. Jest to wynik świadczący o bardzo dobrej jakości surowca, potwierdzający jego przeznaczenie do celów medycznych. Niewielka zawartość SiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> może pochodzić z procesu kruszenia i mielenia na etapie otrzymywania HAp.

T a b e l a 2

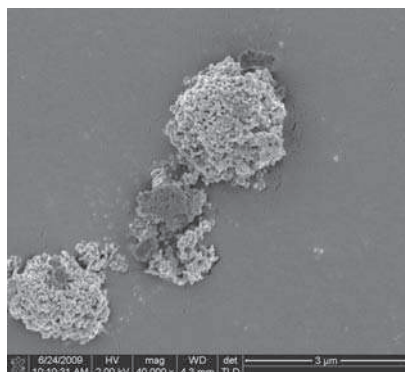
Wyniki analizy uziarnienia proszków tlenków tytanu i hydroksyapatytu

| Średnia średnica zastępcza [ $\mu\text{m}$ ] | Rodzaj badanego surowca               |  |                             |                      |
|--|---------------------------------------|--|-----------------------------|----------------------|
|  | TiO <sub>2</sub> Sigma-Aldrich 224227 | TiO <sub>2</sub> MPC Ferro Corporation | TiO <sub>2</sub> RSTytanPol | HAp Chema-Elektromet |
| d(0,1)                                       | 0,987                                 | 0,184                                  | 0,331                       | 1,165                |
| d(0,5)                                       | 2,512                                 | 0,411                                  | 0,590                       | 14,585               |
| d(0,9)                                       | 6,884                                 | 0,850                                  | 1,050                       | 41,958               |

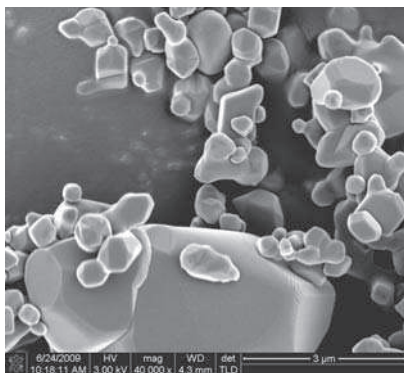
Ź r ó ł o: Opracowanie własne.

Na podstawie wyników analizy uziarnienia stwierdzono, że wszystkie badane proszki dwutlenku tytanu spełniły założone wymagania dotyczące rozdrobnienia. Najdrobniejszym proszkiem z badanych okazał się TiO<sub>2</sub> MPC firmy Ferro – 90% wszystkich ziaren proszku charakteryzowało się średnicą poniżej 1  $\mu\text{m}$ . W przypadku dwutlenku tytanu Sigma-Aldrich wartości średnic zastępczych są dużo wyższe. Większość ziaren proszku miała wielkość powyżej 1  $\mu\text{m}$ . Dla dwutlenku tytanu RS TytanPol otrzymano podobne wartości średnic zastępczych, jak dla TiO<sub>2</sub> MPC Ferro. Także w tym przypadku wartości średnic zastępczych prawie 90% ziaren były mniejsze od 1  $\mu\text{m}$ . Krzywe populacyjne dla wszystkich badanych proszków odpowiadały wykresowi jednomodalnemu.

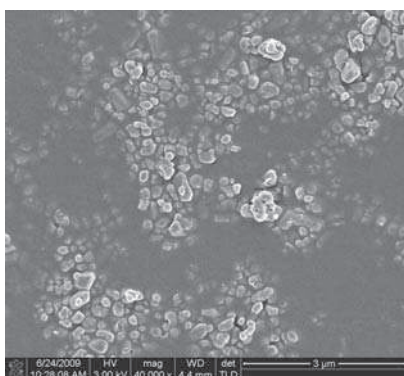
Dla hydroksyapatytu analiza ziarnowa nie dała jednoznacznej odpowiedzi. Wyniki badań średnic zastępczych świadczą o dość dużych ziarnach (ponad połowa wszystkich ziaren miała wielkość > 10  $\mu\text{m}$ ). Wykres krzywej populacyjnej nie jest przejrzysty, odpowiada wykresowi jednomodalnemu z bardzo dużym pikiem silnych aglomeratów w przedziale wartości 5–100  $\mu\text{m}$ . Przy zastosowanej metodzie pomiarowej z ultradźwiękami nie można było jednak zastosować długich czasów działania ultradźwięków ze względu na niebezpieczeństwo zniszczenia ziaren proszku, przez co otrzymany wynik analizy nie przedstawiałby rzeczywistych wartości wielkości ziaren. W związku z powyższym przeprowadzono obserwacje proszków przy użyciu mikroskopu elektronowego (ryc. 1–4).



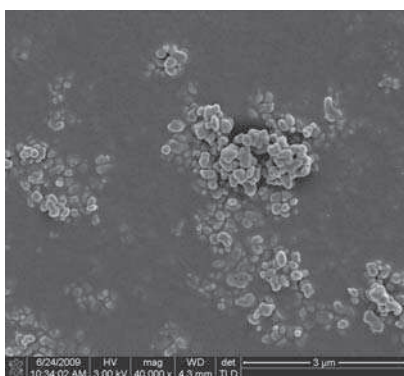
Ryc. 1. Obraz proszku hydroksyapatytu HAp Chema-Elektromet (mikroskop skaningowy, powiększenie 40 000 x)



Ryc. 2. Obraz proszku TiO<sub>2</sub> Sigma-Aldrich 224227 (mikroskop skaningowy, powiększenie 40 000 x)



Ryc. 3. Obraz proszku TiO<sub>2</sub> MPC Ferro (mikroskop skaningowy, powiększenie 40 000 x)



Ryc. 4. Obraz proszku TiO<sub>2</sub> RS TytanPol (mikroskop skaningowy, powiększenie 40 000 x)

Badania przy użyciu mikroskopu elektronowego potwierdziły wyniki badań uziarnienia. W przypadku proszku hydroksyapatytu zdjęcia SEM ujawniły silną aglomerację ziaren. Wielkość poszczególnych ziaren w aglomeratach wahała się w granicach kilkudziesięciu nanometrów. Kształt aglomeratów zbliżony do kulistego świadczy o bardzo silnych oddziaływaniach międzyziarnowych. Ze względu na wielkość ziaren proszku HAp w aglomeratach nie zaobserwowano



różnorodności ich kształtów. Należy przypuszczać, że ziarna te charakteryzują się dużym izomorfizmem.

Tlenki tytanu MPC Ferro i RS TytanPol były bardzo drobnymi, silnie zaglomerowanymi proszkami, o wielkości poszczególnych ziaren ok. 300 nm. W przypadku proszku dwutlenku tytanu Sigmy Aldrich można rozróżnić zarówno bardzo drobne ziarna o wielkości kilkuset nanometrów, jak i duże o wielkości kilku mikrometrów. Również w tym przypadku występuje silna aglomeracja ziaren. Niezależnie od pochodzenia  $\text{TiO}_2$ , wielkości poszczególnych ziaren, ich kształt jest bardzo podobny, zbliżony do owalnego o zaokrąglonej powierzchni.

### 3. Metodyka i wyniki badań właściwości fizykochemicznych tworzyw tytanowych

W początkowej fazie badań dokonano oceny wpływu rodzaju zastosowanego  $\text{TiO}_2$  (źródło dostawy, producent) oraz warunków wypalania (temperatura wypalania) na właściwości fizykochemiczne tworzyw na osnowie  $\text{TiO}_2$ . W dalszym etapie zbadano wpływ ilości dodatku hydroksyapatytu oraz warunków wypalania (temperatury wypalania) na właściwości fizykochemiczne tworzyw tytano-hydroksyapatytowych.

W badaniach zastosowano surowce proszkowe:

- dwutlenek tytanu: RS TytanPol Police, 224227 Sigma-Aldrich, MPC firmy Ferro Corporation,
- hydroksyapatyt HAp Chema-Elektromet.

Z proszków przygotowano pięć zestawów surowców (tab. 3), z których otrzymano metodą półsuchą granulaty do prasowania. Z granulatów metodą prasowania jednoosiowego, dwustronnego, przy stałym ciśnieniu ok. 90 MPa, przygotowano kształtki w formie belek o wymiarach ok. 30 x 3 x 3 mm.

Belki po formowaniu wypalano do różnej temperatury końcowej. Po wypaleniu próbki dokładnie zważono i zmierzono, a następnie metodą geometryczną obliczono ich gęstość pozorną, względną i porowatość całkowitą. W obliczeniach gęstości względnej przyjęto wartości gęstości teoretycznej  $d_t = 4,274 \text{ g/cm}^3$  dla  $\text{TiO}_2$  [11] i  $d_t = 3,156 \text{ g/cm}^3$  [12] dla HAp. Zbadano wytrzymałość mechaniczną na zginanie metodą trójpunktową przy rozstawie podpór 20 mm. Ze względu na wstępny charakter badań właściwości fizykochemicznych tworzyw tytanowych, zdecydowano się na pomiar gęstości i porowatości próbek metodą geometryczną. Pomimo znanych wad tej metody, takich jak: konieczność przygotowania idealnie prostopadłościennych próbek, dokładnego zmierzenia ich wymiarów, autorzy pracy zastosowali ją ze względu na konieczność oceny gęstości dużej liczby – ok. 300 próbek, w celu dokonania wyboru jednego z surowców tytanowych do dalszych badań. W późniejszych pracach, dla wybranych

tworzyw, przewiduje się zastosowanie do oznaczania gęstości i porowatości próbek bardziej dokładnych metod: piknometrycznej, ważenia hydrostatycznego oraz porozymetrii rtęciowej.

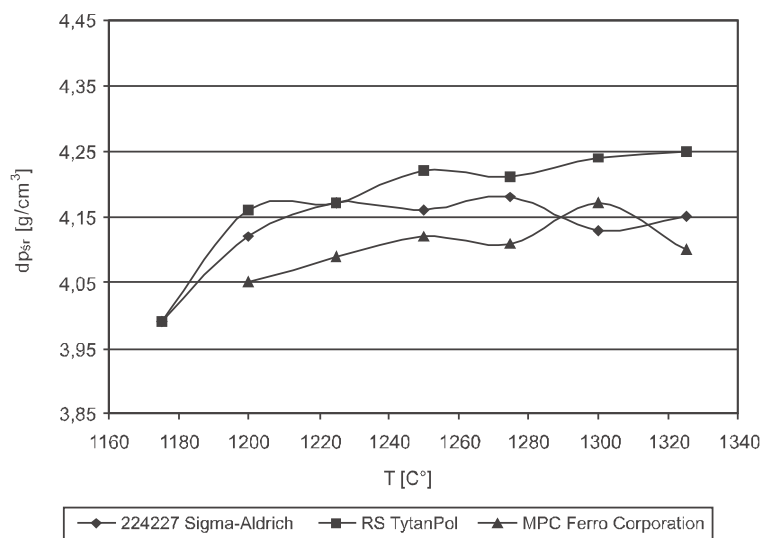
T a b e l a 3

## Skład surowcowy granulatów do formowania

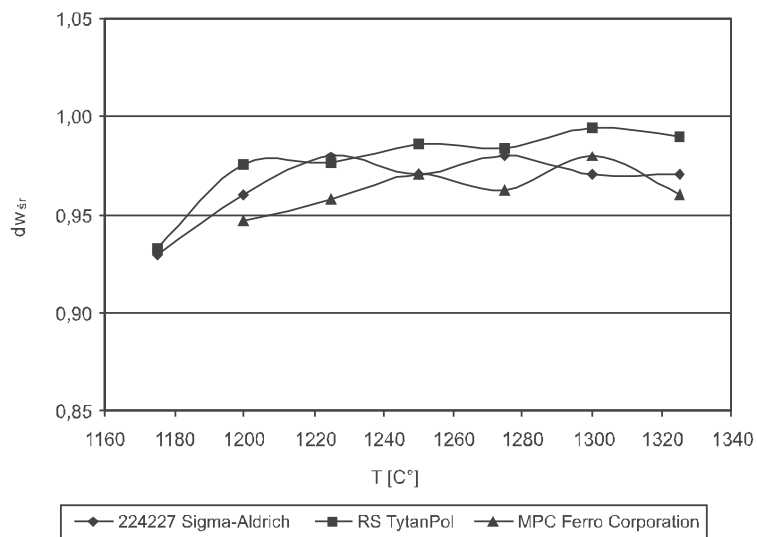
| Surowiec                              | Zestaw/skład [% wag.] |     |     |    |    |
|---------------------------------------|-----------------------|-----|-----|----|----|
|                                       | 1                     | 2   | 3   | 5  | 6  |
| TiO <sub>2</sub> 224227 Sigma-Aldrich | 100                   | -   | -   | 90 | 80 |
| RS TytanPol Police                    | -                     | 100 | -   | -  | -  |
| MPC firmy Ferro Corporation           | -                     | -   | 100 | -  | -  |
| HAp - hydroksyapatyt Chema-Elektromet | -                     | -   | -   | 10 | 20 |

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

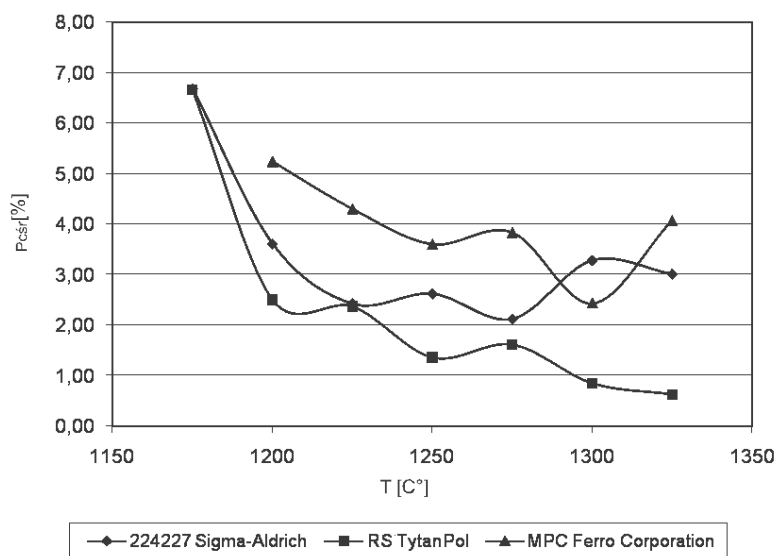
Wyniki badań gęstości, porowatości i wytrzymałości na zginanie w postaci średnich wartości dla tworzyw tytanowych otrzymanych z zestawów 1-3 zostały przedstawione na rycinach 5-8.



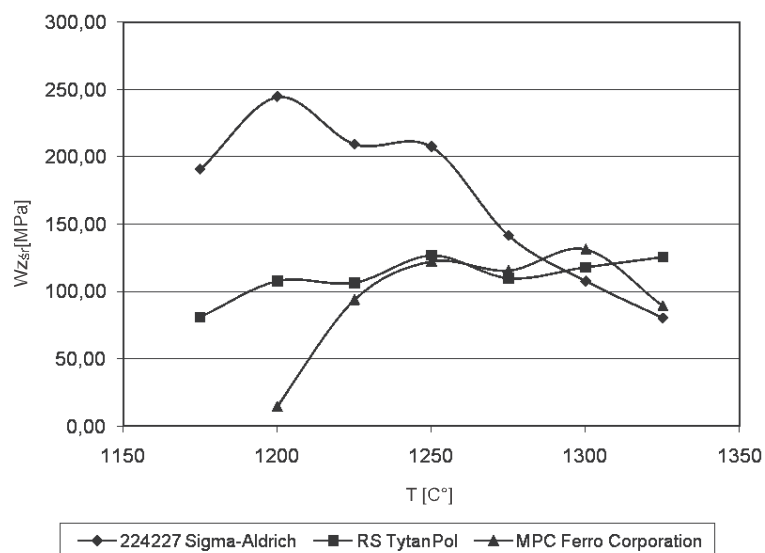
Ryc. 5. Wykres zależności średniej gęstości pozornej tworzyw na osnowie TiO<sub>2</sub> w funkcji temperatury wypalania



Ryc. 6. Wykres zależności średniej gęstości względnej tworzyw na osnowie  $TiO_2$  w funkcji temperatury wypalania

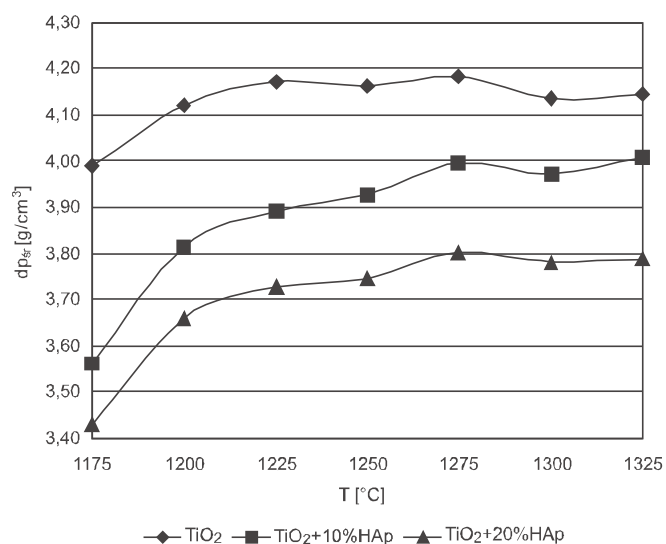


Ryc. 7. Wykres zależności średniej porowatości całkowitej tworzyw na osnowie  $TiO_2$  w funkcji temperatury wypalania

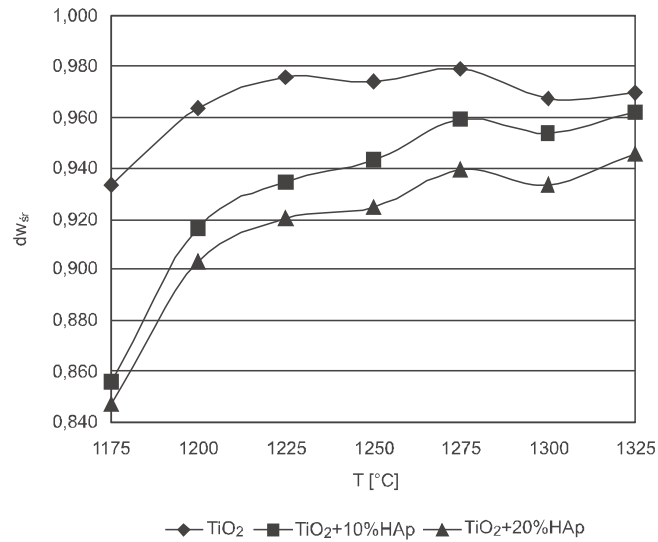


Ryc. 8. Wykres zależności średniej wytrzymałości mechanicznej na zginanie tworzyw na osnowie  $\text{TiO}_2$  w funkcji temperatury wypalania

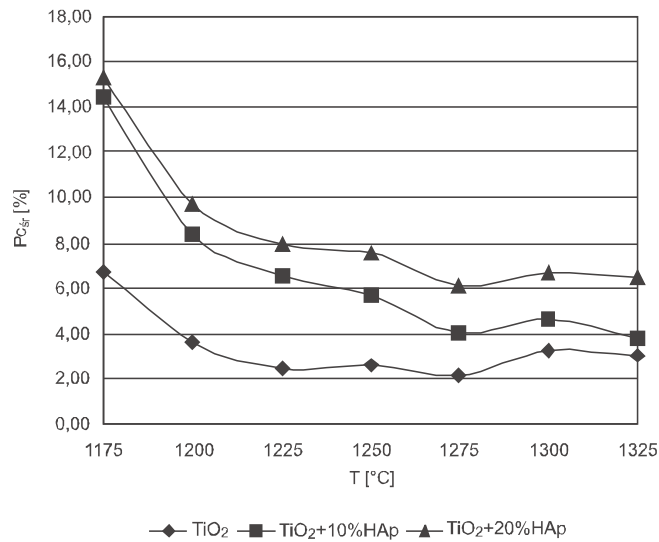
Wyniki obliczeń średnich wartości gęstości pozornej i względnej, porowatości całkowitej i wytrzymałości mechanicznej na zginanie dla tworzyw na osnowie  $\text{TiO}_2$  z dodatkiem hydroksyapatytu (zestaw 1, 4 i 5) zostały przedstawione na rycinach 9–12.



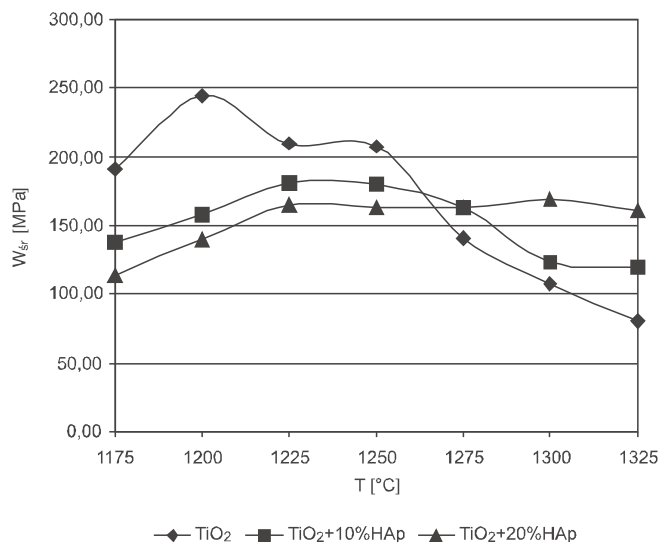
Ryc. 9. Wykres zależności średniej gęstości pozornej tworzywa na osnowie  $\text{TiO}_2$  224227 Sigma-Aldrich z dodatkiem HAp Chema-Elektromet w funkcji temperatury wypalania



Ryc. 10. Wykres zależności średniej gęstości względnej tworzywa na osnowie TiO<sub>2</sub> 224227 Sigma-Aldrich z dodatkiem HAp Chema-Elektromet w funkcji temperatury wypalania



Ryc. 11. Wykres zależności średniej porowatości całkowitej tworzywa na osnowie TiO<sub>2</sub> 224227 Sigma-Aldrich z dodatkiem HAp Chema-Elektromet w funkcji temperatury wypalania



Ryc. 12. Wykres zależności średniej wytrzymałości mechanicznej na zginanie tworzywa na osnowie TiO<sub>2</sub> 224227 Sigma-Aldrich z dodatkiem HAp Chema-Elektromet w funkcji temperatury wypalania

Tworzywa na osnowie TiO<sub>2</sub> 224227 Sigma-Aldrich charakteryzowały się najwyższymi wartościami wytrzymałości mechanicznej na zginanie ze wszystkich badanych tworzyw. Maksymalne wytrzymałości uzyskano dla tworzyw wypalanych w temperaturze 1200°C. W tej temperaturze wypalania wytrzymałość na zginanie osiągnęła wartość ok. 250 MPa. Powyżej tej temperatury wypalania wytrzymałość próbek gwałtownie spadała. Gęstość pozorną tworzywa wzrastała wraz z temperaturą wypalania, maksymalną wartość gęstości uzyskano w temperaturze 1275°C. Powyżej tej temperatury gęstość zmniejszała się. Odwrotnie proporcjonalna tendencja wystąpiła w przypadku porowatości całkowitej. Minimalną porowatość całkowitą ok. 2% uzyskano dla tworzywa wypalonego w temperaturze 1275°C. Przesunięcie temperatury wypalania dla maksymalnych wartości gęstości pozornej i minimalnej wartości porowatości całkowitej względem temperatury, dla której uzyskano maksymalną wytrzymałość na zginanie w stronę wyższej temperatury, może być wynikiem błędów pomiarowych oznaczania gęstości i porowatości metodą geometryczną. Na podstawie ryciny 9 można stwierdzić, że różnice wartości gęstości pozornej są bardzo małe, rzędu  $\pm 0,1\text{g/cm}^3$ . Te niewielkie różnice mogą wynikać np. z niegeometryczności próbek i nieprecyzyjnego określenia ich objętości. Niewielki błąd pomiaru rozmiarów próbek przekłada się na odchyłki wartości gęstości pozornej i porowatości całkowitej. Zweryfikowanie informacji dotyczących optymalnej temperatury wypalania będzie możliwe dopiero po przeprowadzeniu dodatkowych badań porowatości i gęstości metodą porozymetrii ręciovowej i wykonaniu obserwacji przełomów próbek w mikroskopie elektronowym.

Dla tworzyw na osnowie  $\text{TiO}_2$  RS TytanPol widoczna była tendencja wzrostu gęstości pozornej z temperaturą wypalania. Maksymalną gęstość  $4,25 \text{ g/cm}^3$  uzyskano w temperaturze  $1300^\circ\text{C}$ . W przypadku porowatości całkowitej tendencja była odwrotnie proporcjonalna, porowatość malała ze wzrostem temperatury wypalania. Minimalna wartość porowatości ok.  $0,6\%$  uzyskano w temperaturze  $1300^\circ\text{C}$ . W przypadku wytrzymałość na zginanie maksymalne wartości ( $126 \text{ MPa}$ ) uzyskano dla temperatury wypalania,  $1250^\circ\text{C}$ , powyżej tej temperatury wytrzymałość na zginanie zmniejszyła się. Przesunięcie optymalnej temperatury wypalania, określonej na podstawie wyników badań wytrzymałości na zginanie względem temperatury wypalania, określonej na podstawie gęstości pozornej i porowatości całkowitej, może wynikać z niedokładności przygotowania i zwymiarowania próbek, a także może być związane ze zjawiskiem rozrostu ziaren. Dokładne określenie temperatury wypalania będzie możliwe po przeprowadzeniu badań porowatości metodą porozymetrii rtęciowej oraz badań mikrostruktury wykonanych metodą mikroskopii elektronowej.

W przypadku tworzyw na osnowie  $\text{TiO}_2$  MPC Ferro Corporation zauważono tendencję wzrostu gęstości pozornej wraz z temperaturą wypalania próbek. Maksymalną wartość gęstości –  $4,17 \text{ g/cm}^3$ , uzyskano w temperaturze wypalania  $1300^\circ\text{C}$ . Powyżej tej temperatury gęstość wyraźnie zmniejszała się. Odwrotnie proporcjonalną tendencję odnotowano dla porowatości całkowitej. Minimalną wartość porowatości uzyskano przy temperaturze wypalania tworzyw  $1300^\circ\text{C}$ . Podobną tendencję, jak dla gęstości pozornej, zauważono w przypadku badań wytrzymałości na zginanie. Wytrzymałość mechaniczna na zginanie osiągnęła wartość maksymalną  $131 \text{ MPa}$  dla tworzyw wypalonych w temperaturze  $1300^\circ\text{C}$ . Powyżej tej temperatury wypalania wytrzymałość próbek wyraźnie zmniejszała się.

Wprowadzenie dodatku HAp do tworzywa tytanowego na osnowie  $\text{TiO}_2$  224227 Sigma-Aldrich spowodowało wyraźne obniżenie wartości wytrzymałości na zginanie. Maksymalne wartości wytrzymałości nie przekraczały  $180 \text{ MPa}$  dla  $10\%$  wag. dodatku HAp i  $165 \text{ MPa}$  dla  $20\%$  wag. dodatku HAp. Wprowadzenie HAp spowodowało przesunięcie punktu maksymalnej wytrzymałości tworzyw w stronę wyższych temperatur wypalania. W bardzo wyraźny sposób widoczna jest tendencja obniżania gęstości pozornej ze wzrostem ilości HAp w składzie tworzywa. Maksymalne wartości gęstości pozornej odnotowano, tak jak dla czystego  $\text{TiO}_2$ , dla próbek wypalonych w temperaturze powyżej  $1275^\circ\text{C}$ . Odwrotnie proporcjonalna tendencja miała miejsce dla porowatości całkowitej – wzrost porowatości następuje wraz ze zwiększaniem ilości HAp w tworzywie i zmniejszaniem temperatury wypalania.

Wyniki badań właściwości fizykochemicznych tworzyw na osnowie dwutlenku tytanu będą wymagały rozszerzenia badań o analizy porowatości całkowitej me-

tołą porozymetrii rてciowej oraz obserwacji przełomów i powierzchni swobodnych w mikroskopie elektronowym. Pozwoli to na znalezienie korelacji otrzymanych wyników właściwości fizykochemicznych tworzyw tytanowych z ich strukturą i składem surowcowym.

#### 4. Podsumowanie

Powyższe badania potwierdziły możliwość otrzymania ceramicznych tworzyw tytanowych o wysokiej czystości chemicznej, charakteryzujących się określonymi właściwościami fizycznymi i mechanicznymi. Świadczą także o tym, że istnieje możliwość opracowania kompozytowego tworzywa tytanowo-hydroksyapatytowego, z przeznaczeniem na aktywne powierzchniowo implanty kostne. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że:

1. Kryteria czystości spełnił jedynie  $\text{TiO}_2$  224227 Sigma-Aldrich. Pozostałe dwutlenki tytanu zawierały znaczne ilości zanieczyszczeń, powyżej dopuszczalnej wartości 0,5% wag. Hydroksyapatyt HAp Chema-Elektromet okazał się surowcem o czystości powyżej 99,7% wag.
2. Wszystkie proszki dwutlenku tytanu spełniły wymagania dotyczące wartości średniej średnicy zastępczej  $d(0,5) < 5 \mu\text{m}$ . Hydroksyapatyt firmy Chema-Elektromet charakteryzował się wartościami średnic zastępczych ziaren ( $d(0,5) = 14,59 \mu\text{m}$ ) powyżej wartości założonej  $5 \mu\text{m}$ , co wynikało z tworzenia silnych aglomeratów. Konieczne będzie zatem dodatkowe jego rozdrobnienie przy przygotowaniu zestawów tworzyw tytanowo-hydroksyapatytowych.
3. Tworzywa otrzymane z proszku  $\text{TiO}_2$  224227 Sigma-Aldrich charakteryzowały się najlepszymi właściwościami wytrzymałościowymi. Maksymalną wytrzymałość dla tego tworzywa (ponad 240 MPa) uzyskano w temperaturze wypalania  $1200^\circ\text{C}$ . Maksymalny stopień spieczenia tworzywa uzyskano w temperaturze wypalania  $1275^\circ\text{C}$ , gęstość pozorna wynosiła  $4,18 \text{ g/cm}^3$ , a porowatość całkowita 2,12%.
4. W przypadku tworzyw tytanowych opartych na osnowie innych tlenków tytanu uzyskano niższe wartości wytrzymałości na zginanie. Natomiast stopień spieczenia próbek tworzyw otrzymanych z wszystkich proszków  $\text{TiO}_2$  był zbliżony.
5. Zastosowany proszek  $\text{TiO}_2$  224227 Sigma-Aldrich charakteryzował się niższą temperaturą spiekania (większą aktywnością) od pozostałych dwutlenków tytanu.
6. Po wprowadzeniu do tworzyw na osnowie  $\text{TiO}_2$  224227 Sigma-Aldrich dodatku HAp wytrzymałość na zginanie zmniejszyła się do ok. 180 MPa dla dodatku 10% wag. HAp i ok. 165 MPa dla dodatku 20% wag. HAp.
7. Dla tworzyw na osnowie  $\text{TiO}_2$  224227 Sigma-Aldrich z dodatkiem HAp wartość gęstości pozornej zmniejszała się wraz ze wzrostem ilości dodatku HAp. Przy dodatku 10% wag. HAp uzyskano maksymalną gęstość pozorną  $4,09 \text{ g/cm}^3$



w 1325°C, a przy 20% wag. HAp maksymalna gęstość pozorną wyniosła 3,80 g/cm<sup>3</sup> w 1275°C.

## Literatura

- [1] A k i n F.A. a.a., *Preparation and analysis of macroporous TiO<sub>2</sub> films on Ti surfaces for bone-tissue implants*, „Journal Biomedical Materials Research” 2001, Vol. 57, s. 588–596.
- [2] L i P. a.a., *The role of hydrated silica, titania and alumina in inducing apatite on implant*, „Journal Biomedical Materials Research” 1994, Vol. 28, s. 7–15.
- [3] C a r o f f a F., O h b K.-S., F a m e r y R., *Sintering of TCP-TiO<sub>2</sub> biocomposites: influence of secondary phases*, „Biomaterials” 1998, Vol. 19, Issue 16, s. 1451–1454.
- [4] M a n j u b a l a I., S a m p a t h K u m a r T.S., *Effect of TiO<sub>2</sub>-Ag<sub>2</sub>O additives on the formation of calcium phosphate based functionally graded bioceramics*, „Biomaterials” 2000, Vol. 21, Issue 19, s. 1995–2002.
- [5] K i m H.-M., H i m e n o T., K a w a s h i t a M., L e e J.-H., K o k u b o T., *Surface potential change in bioactive titanium metal during the process of apatite formation in simulated body fluid*, „Journal of Biomedical Materials Research” 2003, Vol. 67 A, s. 1305–1309.
- [6] M i y a z a k i T., K i m H.-M., K o k u b o T., M i y a j i F., K a t o H., N a k a m u r a T., *Effect of thermal treatment on apatite-forming ability of NaOH – treated tantalum metal*, „Journal of Materials Science: Materials in Medicine” 2001, Vol. 12, s. 683–687.
- [7] O z a w a N., I d e t a Y., Y a o T., K o k u b o T., *Apatite forming ability of titanium oxide thin film synthesized from aqueous solution*, „Key Engineering Materials” 2002, Vol. 218/220, s. 127–132 [<http://www.ttp.net/1013-9826.html>].
- [8] L i u X., D i n g C., *Plasma sprayed wollastonite/TiO<sub>2</sub> composite coatings on titanium alloys*, „Biomaterials” 2002, Vol. 23, Issue 20, s. 4065–4077.
- [9] L i H., K h o r K.A., C h e a n g P., *Titanium dioxide reinforced hydroxyapatite coatings deposited by high velocity oxy-fuel (HVOF) spray*, „Biomaterials” 2002, Vol. 23, Issue 1, s. 85–91.
- [10] L i H., K h o r K.A., C h e a n g P., *Impact formation and microstructure characterization of thermal sprayed hydroxyapatite/titania composite coatings*, „Biomaterials” 2003, Vol. 24, Issue 6, March, s. 949–957.
- [11] *Dielektryki ceramiczne i ich zastosowanie*, WNT, Warszawa 1967, s. 30–67.
- [12] Ś l ó s a r c z y k A., *Bioceramika hydroksyapatytowa*, „Polski Biuletyn Ceramiczny” 1997, nr 13.

SŁAWOMIR MICHAŁOWSKI  
ZBIGNIEW JAEGERMANN

### DEVELOPING NEW TECHNOLOGY FOR PRODUCING CERAMIC IMPLANTS BASED ON TiO<sub>2</sub> FOR USE IN BONE SURGERY – PRELIMINARY RESEARCH

The article presents the results of preliminary studies on the development of technology for materials based on TiO<sub>2</sub> (titania materials) for medical applications. The basic physical and chemical properties and morphology of powder raw materials are described. Initial attempts to use titania powders for the manufacture of TiO<sub>2</sub> materials are presented. The article also describes the amount of additive impact of hydroxyapatite on the basic physical properties and strength of titania samples.