



MISKOLCI EGYETEM
MŰSZAKI ANYAGTUDOMÁNYI KAR
TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT
3515 MISKOLC Egyetemváros



Titán tartalmú fémhab szintézise

Készítette:

Vaskó Gergely

Konzulensek:

Dr. Baumli Péter

Prof. Dr. Kaptay György

Nanotechnológiai Kihelyezett Intézeti Tanszék
Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közhasznú Nonprofit Kft.

2013

Tartalom

1. Bevezetés.....	2
2. Titánhab előállításának lehetőségei.....	3
3. Titán, illetve titán tartalmú fémhab biokompatibilitása	5
3.1. Titánhab biokompatibilitása és tulajdonságai	5
3.2. A TiNi-hab biokompatibilitása és tulajdonságai	6
3.3. Bioaktivitás növelése különböző rétegekkel	8
4. Kísérletek és eredmények bemutatása.....	10
4.1. Kísérleti eljárások.....	10
4.1.1. Szinterelési kísérlet	10
4.1.2. Titán hab szintézis magnézium fém segítségével	11
4.1.3. Nikkel hab titánozása.....	12
4.2. Szinterelési kísérlet eredményei	13
4.3. Titán hab szintézis magnézium fém segítségével.....	16
4.4. Nikkel hab titánozása eredményei.....	20
4.4.1. Nikkel fólia titánozása	20
4.4.2. Nikkelhab titánozása só olvadékon keresztül	23
5. Titán tartalmú réteg vastagságának alakulása a hőntartási idő függvényében	28
5.1. A hőntartási idő variálása	28
5.2. A titán tartalmú réteg vastagsága a 1,5 órás hőntartási idő függvényében	29
5.3. A titán tartalmú réteg vastagsága a 3 órás hőntartási idő függvényében	30
5.4. A titán tartalmú réteg vastagsága a 6 órás hőntartási idő függvényében.	31
6. Összefoglalás.....	34
7. Köszönetnyilvánítás	34
8. Irodalomjegyzék.....	35

1.Bevezetés

Habnak nevezzük azt az anyagot, amikor folyadékban vagy szilárd anyagban többé-kevésbé homogénen, nagyszámú gázbuborék található. A mai fémiparban számos kísérlet folyik a legkülönbözőbb fémekből való hab előállítás területén. Számos területen hasznosíthatóak, jól funkcionálnak könnyű szerkezeti anyagokként, energia elnyelőkként, szűrőkként, valamint biológiai implantátumokként, kiváló fizikai, mechanikai és biokémiai tulajdonságaik miatt [1,2,3,4].

A fémhabok közül az utóbbi években a titánhabok egyre nagyobb figyelmet kapnak repülőgép és hadi ipari alkalmazhatósága miatt [1,2,3,5]. A titán magas olvadáspontja és kiváló korrózió állósága alkalmassá teszi magas hőmérsékletű alkalmazásra, mint például katalizátorokként vagy hőcserélőkként. A nyitott cellás titánhabok, a titán jó biokémiai tulajdonságai miatt, alkalmasak ortopédiai és fogászati implantátumok készítésére is. A zártcellás habok nagyobb modulussal, szilárdsággal és energia elnyelő képességgel rendelkeznek.

Kutatómunkám során titán tartalmú fémhab előállítása volt a célom, a titán kiváló biokompatibilitása és bioaktivitása miatt, mely így tökéletesen alkalmazható ortopédiai területeken, biológiai implantátumként.

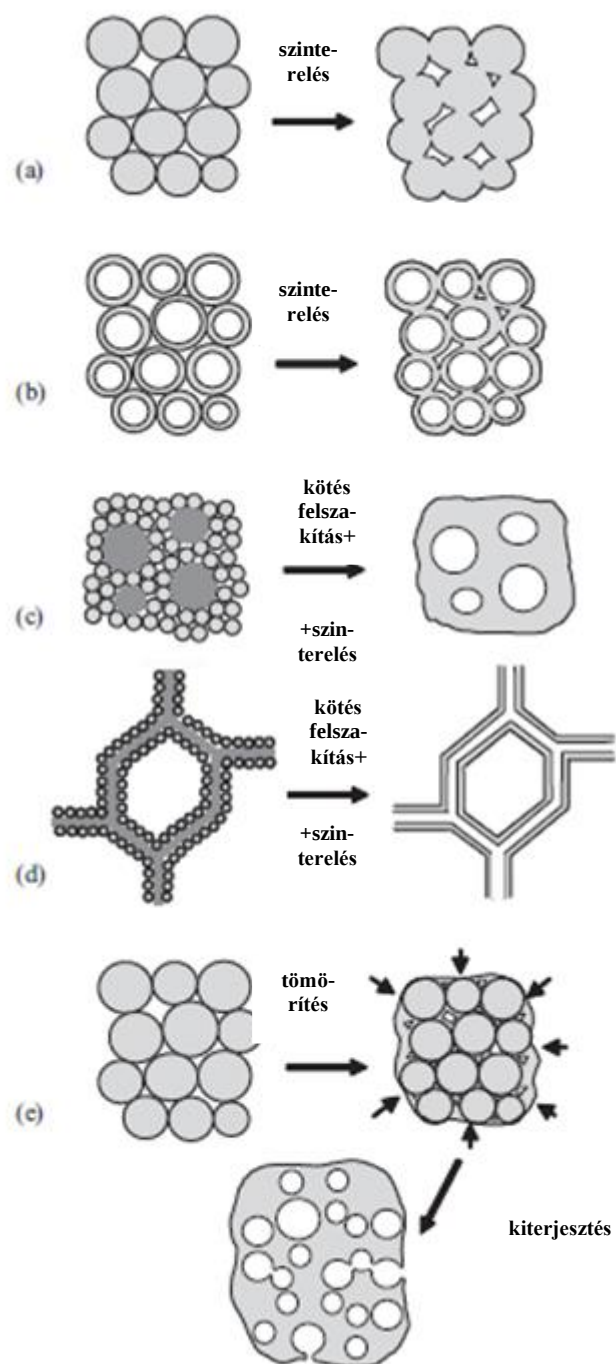
Munkám során a fémhab előállításához egy új módszer kialakításával kísérleteztem, melynek során a fémhabot só olvadék segítségével állítottam elő. Vizsgáltam a titán, illetve titán tartalmú fémhab kialakításának lehetőségét, valamint a kémiai reakciók során fellépő határfelületi és kinetikai jelenségeket.

2. Titánhab előállításának lehetőségei

Habot legegyszerűbben folyékony halmazállapotú anyagba való gáz fújásával állíthatunk elő. Fémhabok előállításakor ennek a módszernek a fém olvadáspontja korlátokat szab.

A titánhab gyártás olvadék állapotból a titán magas olvadáspontja miatt szinte lehetetlen, így azokat napjainkban porkohászati úton állítják elő [1,2,5,6,7,8,9]. A porkohászati technológiák két eljárást tesznek lehetővé. Egyik lehetőség, mikor a laza titán por mintát szinterelik, mely során az egyes szemcsék összekapcsolódnak, a közöttük létrejött nyakak által, a szabadon maradt, levegővel telt hézagok pedig a hab celláit képezik. A másik eljárás során a titán port gáztermelő anyag porával vagy más ún. space holder anyagokkal keverik. Space holderként, azaz egyfajta távtartóként különböző anyagok jöhetnek számításba, úgymint a polimer anyagok, a magnézium, a nátrium-klorid és karbamid, továbbá az ammónium-hidrogén karbonát, illetve a szerves vegyületek közül a kamfén, valamint a keményítő. Ezek előnye, hogy a space holder mennyiségének változtatásával szabályozható a pórusok mennyisége, morfológiája. Az 1. ábra sematikusán mutatja be az egyes előállítási módszereket [10]. Az 1. ábra alapján a titán hab előállítható a) fémpor szintereléssel, b) hollow-sphere szemcsék szinterelésével, c) gáz termelő illetve szilárd space holder alkalmazásával, d) eltávolítható/kioldható/kiégethető váz alkalmazásával, e) gáz jelenlétében történő nagy nyomással előállított preformában lévő buborékok kiterjesztésével.

A titánhab mechanikai tulajdonságait, ha szintereléssel állították elő, az határozza meg, hogy milyen mértékben alakultak ki a szemcsék között nyakak [10]. A titánhab Young modulusa és folyáshatára lineárisan csökken a porozitás növekedésével [20].



1. ábra: Titán hab előállítási lehetőségeinek sematikus vázlata [10]

3. Titán, illetve titán tartalmú fémhab biokompatibilitása

3.1. Titánhab biokompatibilitása és tulajdonságai

A titán tartalmú fémhabot ortopédiai kísérletekhez, implantátumként való felhasználáshoz állítottuk elő, ezért a továbbiakban a titán biokompatibilitásáról, a titán tartalmú habok tulajdonságait foglalom össze, melyek miatt alkalmazása rendkívül kedvező ezen a területen.

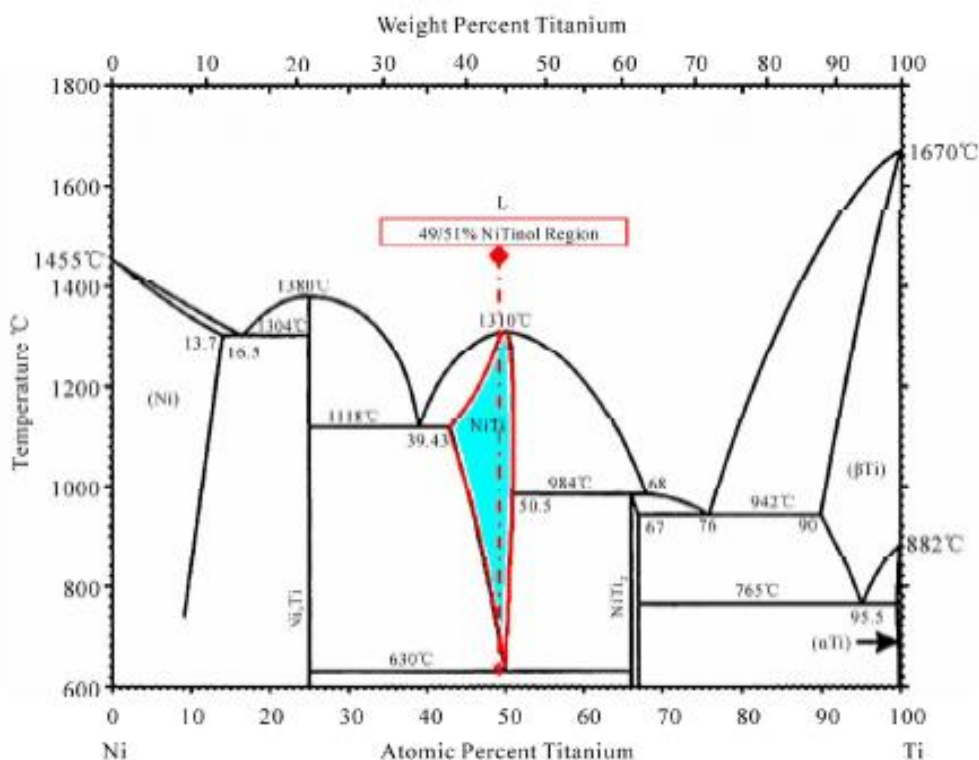
A csontszövettel való mérnöki kutatások hatalmas potenciált rejtenek a csont regeneráció kutatásában [15]. Kombinálva az osteogen (csontnövekedést serkentő) aktivitást egy megfelelő mesterségesen előállított extracelluláris (sejten kívüli) mátrixszal, a csontnövekedést lehet stimulálni. Az anyagi nézőpontból a mechanikai viselkedés, a biokompatibilitás és a bioaktivitás a három legfontosabb paramétere a felhasznált mesterséges mátrixnak. Másik oldalról, ezeknek az anyagoknak megfelelő porózus szerkezetet kell biztosítani ahhoz, hogy az új csontszövetek könnyedén tudjanak nőni a szerkezetben. Ezért alkalmasak erre a szerepre a fémhabok.

A titánalapú fémeket nagyszámban alkalmazzák fogászati és ortopédiai területeken, a kiváló mechanikai tulajdonságaik, remek korrózióállóságuk és kiváló biokompatibilitásuk, keménységük miatt [11]. A titánalapú nagy terhelésnek kitett implantátumok legfontosabb problémája, hogy jelentős különbség van a Ti-alapú fémek (90-110 GPa) és a csontok (0,3-30 GPa) Young modulusai közt, ami a használat során fellépő feszültségek miatt roncsolódáshoz, sérüléshez vezet. Ezért vezették be a titánhabok alkalmazását ezen a területen, mert a Young modulus szignifikánsan csökkenthető a porózus szerkezet létrehozásával. A Young modulus közel azonos szintre hozásával a fellépő feszültségeket az implantátum és a csont között minimalizálják, vagy teljesen megszüntetik, ezáltal az élettartama jelentősen megnő. A pórusok mérete, a porozitás és a kémiai összetétel alapvetően befolyásolják a biomechanikai tulajdonságokat, a biokompatibilitást és a bioaktivitást.

A titán alkalmazása implantátumként egyes esetekben azonban problémás lehet [12]. A titán felületén létrejövő bioinert tulajdonságú oxid réteg nem képes erős kapcsolat létrehozására a környezetében lévő szövetekkel. Ezért a hab felületén gyakran különböző rétegeket hoznak létre, hogy komplexebb, erősebb kapcsolat jöhesse létre.

3.2. A TiNi-hab biokompatibilitása és tulajdonságai

A titán mellett a titán-nikkel ötvözet is biokompatibilis [15,17,18,], főleg a TiNi összetételű intermetallikus vegyülete. Ezért ha nikkelhabon sikerülne TiNi bevonatot kialakítani, az is alkalmas lenne biológiai felhasználásra.



2. ábra: A titán és nikkel kétalkotós fázisdiagramja [19]

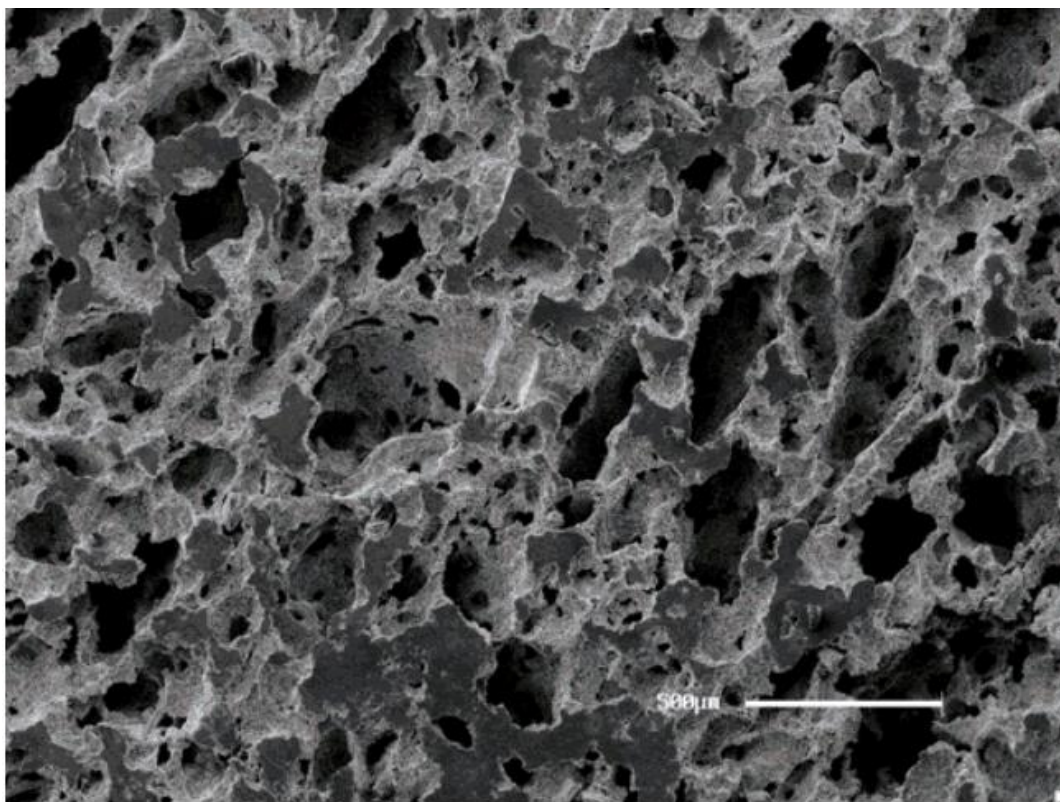
A Ni-Ti ötvözetű habok tehát szintén tökéletesek biológiai felhasználásra, melyek alacsony sűrűséggel és egyedülálló tulajdonságok kombinációjával rendelkeznek, mint például az új csontszövet benövési képesség és állítható, befolyásolható rugalmassági modulus [15, 17]. Implantátumként a biokompatibilitása mellett leginkább a kiváló alakmegőrző (shape memory effect) képessége indokolja, melyet a beültetés után a testhőmérsékletén is megőriz. Emellett a Ni-Ti ötvözet kiváló visszarugózási és szuperelasztikus tulajdonságokkal rendelkezik.

A Ni-Ti ötvözet biokompatibilitása megkérdőjelezhető a magas nikkel tartalom miatt [21]. A Ni-Ti ötvözet képes lehet nikkel érzékeny betegeknél kiváltani a nikkelre jellemző tüneteket. Ennek az eshetősége azonban, hogy a nikkel önmagában megjelenjen, rendkívül alacsony, mert a Ni-Ti-n jelentkező passzív oxid réteg és az erős atomközi kötések a nikkel és a titán ionok között ezt megakadályozza. Azonban az ilyen ötvözetnek a veszélyessége abban

jelentkezik, hogy bizonyos külső hatások, mechanikus igénybevétel, valamilyen jelentkező kémiai környezet okozta korrózió hatására jelentős mennyiségű nikkal ion léphet ki.

Ni-Ti ötvözetű hab előállítására is rengeteg módszert ismerünk, mint az önfenntartó magas hőmérsékletű szinterelés (SHS), meleg izosztatikus sajtolás (HIP) és a hagyományos szinterelés (CS). Azonban ezekkel a módszerekkel nehéz kontrollálni a pórusok méretét és a porozitás mértékét. Az előbbieken is említettem, hogy ezek a tulajdonságok nagy jelentőséggel bírnak az implantátumoknál a minél kedvezőbb csontnövekedés elősegítéséért.

Xiong és munkatársai emiatt space-holder szinterezés mellett döntöttek, hogy befolyásolni tudják a tulajdonságokat. A 3. ábrán látható a SEM felvétele az általuk előállított habnak, mely 71%-os porozitással rendelkezett. A 3. ábra összehasonlítható majd az általunk előállított termékkel, mely a 24. ábrán látható.



3. ábra: Xiong és munkatársai által előállított Ni- Ti-hab SEM felvétele [15]

A nem megfelelő hőmérsékletű környezet biztosítása nélkül a diffúzió nem megy végbe megfelelően, ami másodlagos intermetallikus fázisok (Ti_2Ni , TiNi_3 , Ti_3Ni_4) és oxidok ($\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$), vagy karbonitridek képződését idézi elő [22]. E jelentkező fázisok nagyban rontják a hab alakmegőrző és szuper elastikus tulajdonságait és rendkívül törékennyé teszi az anyagot.

3.3. Bioaktivitás növelése különböző rétegekkel

Különböző rétegek létrehozása a titánhab szerkezetén szintén segítenek csökkenteni a feszültségeket, és növelik a bioaktivitást és kompatibilitást [12]. Spoerke és munkatársai bioaktív titánhab szerkezettel foglalkoztak csontjavításra, újranolesztésre. Hogy megoldják a fellépő feszültségi problémákat, a titán felületét hidroxiapatittal vonták be, ami az alapvető ásvány a csontokban és a fogakban. Különböző metódusokkal lehet ezt a réteget létrehozni, mint a plazmaszórás (plasma spraying), szol-gél technika, elektroforetikus lerakódás (electrophoretic deposition), vagy az oldatfázisban történő apatit növesztés (solution phase apatite growth). A kísérletek kimutatták, hogy a hidroxiapatit bevonatú implantátumok sokkal nagyobb felületi keménységgel rendelkeznek, mint a tiszta titán felületek. Egy olyan organikusan módosított apatit réteget hoztak létre, ami a felületre vonzza a csontsejteket. Így az implantátum bioreaktorként működik és az apatit bevonatú titánhabbal sikeresen kolonizáltak pre-csontlétrehozó (preosteoblastic cells) sejteket.

Yan és munkatársai a bioaktív bevonatok tanulmányozásakor egy sűrű és egységes apatit réteggel vonták be a titán implantátumot in situ egy új biomimetikus módszerrel, amely apatit csíráképződésből (nukleációból) és növekedésből áll szimulált testfolyadékban (Simulated Body Fluid) [16]. A létrejött réteget különböző vizsgálatoknak vetették alá. A bevonatot röntgen diffrakciónak és energia diszperzív röntgen mikroanalízisnek (SEM-EMPA) vetették alá az implantáció előtt. A vizsgálatok kimutatták, hogy a bevonat réteg karakteristikája nagyon közel áll a természetes csontokéhoz. Ezután a tanulmányaik során egy bevonattal és anélkül rendelkező implantátumokat vizsgálták in vivo környezetben (nyulakban). Több hetes implantáció után (6, 10 és 25 hét) a különböző implantátumokat vizsgálatoknak vetették alá. A mechanikus tesztek kimutatták, hogy az apatit bevonatú implantatnak szignifikánsan magasabb volt a terhelés során fellépő ellenállása. Azt tapasztalták, hogy az apatit réteggel bevont implanton a csontszövet közvetlenül lerakódott bármilyen köztes lágy szövetrésztől, míg a kontroll mintán interpozicionális lágy szövet jelent meg az implant felületén. A SEM-EMPA vizsgálatok során egy egységes kalciumban és foszforban gazdag réteget detektáltak a bevont implantátum és a csont között, de a kontroll mintán semmilyen réteget sem detektáltak különböző időperiódusok során. Az eredmények megmutatták, hogy az apatit réteggel bevont titán in situ nagyságrendekkel megnöveli a csont kötési szilárdságát egy bioaktív felület biztosításával, ami lehetővé teszi a korai csontnövekedést az implantátumhoz.

Ezt a csontszerű apatit réteget más módszerekkel is létre lehet hozni a hab felszínén [13]. Ilven Mutlu tanulmányában sinter-coating (szinterelt bevonás) metódussal állított elő TiN bevonatú fémhabokat. A TiN réteg a habnak nagyobb kopásállóságot és

korrozióállóságot biztosít. A biokompatibilis TiN réteget közvetlenül a szinterelés közben hozta létre, szimultán gáz nitridálással. Ezt a réteget még gyorsabban úgy lehet létrehozni, hogy a szinterelést N_2 atmoszférában hajtják végre vákuum helyett. Ezzel idő mellett pénzt is spórolnak. Ezen túl alkáli, lúgos kezelést alkalmazott, hogy aktiválja a fémhab felületét, ami így bioaktív csontszerű apatit réteget indukált, hogy növelje a bioaktivitást. Az alkáli, lúgos kezelést a titánhab NaOH oldatba való merítésével, majd $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra való hevítéssel végezte el. A kezelés után a habokat szimulált testfolyadékba helyezte, hogy létrehozza rajta az apatit réteget. Az apatit Ca^{2+} ionjainak megkötése, ami az első lépése a kalcium foszfát (apatit) nukleációjának, a TiO_xN_y oxinitrát felületeket kedvelik a folyamat során [14]. A vegyes vegyérték állapotú Ti atomok a felületen segítenek lokalizálni a negatív töltésű felületi oxigéneket, elősegítve a Ca^{2+} ionok adszorpcióját. Ezek az eredmények kimutatják, hogy a nitridálás és a kontrollált oxidáció elősegíti in vivo a csontszerű anyagok létrehozását a titánhab felületeken. Összehasonlítva a szintetikusan létrehozott apatitot, a csont apatit tartalmaz Ca és hidroxil részeket, karbonát részeket, kis kristálmérettel rendelkezik és a kristályossága is alacsony. A karbonátos hidroxiapatit sokkal jobban bioaktív, mint a sztöchiometrikus apatit. Emellett a karbonát beépítése növeli az oldhatóságot, csökkenti a kristálméretet és a kristályosságot.

4. Kísérletek és eredmények bemutatása

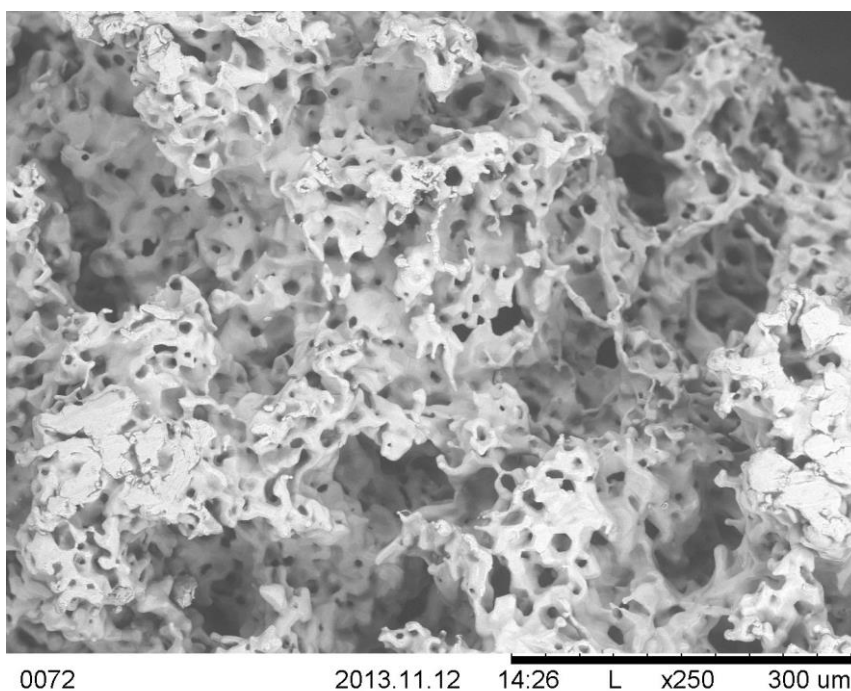
A továbbiakban saját kísérleteimet fogom bemutatni.

4.1. Kísérleti eljárások

A kísérleteket minden esetben vákuum kemencében végeztük, argon védőgáz használata mellett.

4.1.1. Szinterelési kísérlet

A kísérlethez a kriolitot (Na_3AlF_6) azért adagoltunk, hogy a titán granulátum felületén lévő oxid réteget eltávolítsuk vele. A titán granulátum szemcsék nagysága 1-3 mm között változott.



4. ábra: A kísérletekhez használt titán granulátumról készült SEM felvétel

A kísérlethez a titánból és a kriolitból azonos mennyiséget mértem ki, 30-30 g-ot. Ezután a keveréket grafit tégelybe helyeztem. A tégelyt ezután tartalmával együtt kemencébe helyeztük. A kemencében a programozás a következőképpen alakult. 20 percig 300 °C hőn tartottuk a kriolit szárítása miatt, majd újabb 20 percig hőn tartottuk, ezúttal 550 °C-on. Ezután 1100 °C-ra fűtöttük, amely hőmérsékleten a mintát 5 órán át tartottuk argon védőgáz alatt, a titán szinterelődésének érdekében.

4.1.2. Titán hab szintézis magnézium fém segítségével

A kísérlethez 0,268 mol magnézium forgácsot és 0,134 mol K_2TiF_6 -ot használtam. Ebből a mennyiségből 0,134 mol, azaz 6,41 g titán kristálynak kell keletkeznie.

A só keverék mennyiségét 80 g- nak választva a keverék 40 m/m%-os lesz K_2TiF_6 -ra nézve. A rendszerhez titán granulátumot is adagoltam a titán többlet biztosítása érdekében. A magnézium forgácsot a titán granulátummal összekeverve szénüvegtegelybe helyeztem, majd erre ráhelyeztem a kimért só keveréket.

A szénüveg tégelybe bemért mennyiségek:

- K_2TiF_6 : 32,16 g
- Mg forgács: 6,512
- NaCl: 21,21 g
- KCl: 27,03 g
- Ti granulátum: 10 g

A tele tégelyt kemencébe helyeztük, melyet a következő szerint programoztam. A kemence 25 °C-ról 120 °C-ra fűtött fel 12 perc alatt, majd amikor elérte ezt a hőmérsékletet, levákuumoztam, majd 0,2 bar nyomású argonnal töltöttem fel. A kemence ezt követően egy napig hőn tartotta a cellát. A hőntartás végén újabb vákuumozás történt, majd fél bar nyomású argonnal töltöttem fel a cellát. Ezután a kemence 300 °C-ra fűtött 22 perc alatt, ekkor levákuumoztam, és így tartottam hőn egy órán keresztül. Amikor letelt az egy óra, fél bar nyomású argont engedtem a cellába, és a kísérlet többi része már ez alatt az atmoszféra alatt történt. A hőntartás után fűtés következett 850 °C-ra 70 perc alatt, majd ezen a hőmérsékleten egy órás hőntartás. A folyamat végén külön hűtést nem alkalmaztunk, a cella és a kemence magától, lassan kihűlt.

4.1.3. Nikkel hab titánozása

A titánozás só olvadékon keresztül történt, melybe a titánt K_2TiF_6 formájában és fémes alakban, titánforgácsként juttattam be. Só olvadékként 60 g NaCl-KCl-10m/m%-os K_2TiF_6 -10m/m%-os NaF só keverékét terveztünk használni. A kísérlethez használt nikkel főlai tömege 0,153 g volt. A felhasznált nikkelhabok tömege 0,23 g-os. A nikkelfóliát vagy a nikkelhabot volfrám drót segítségével rögzítettük a szénüveg tégelyhez.

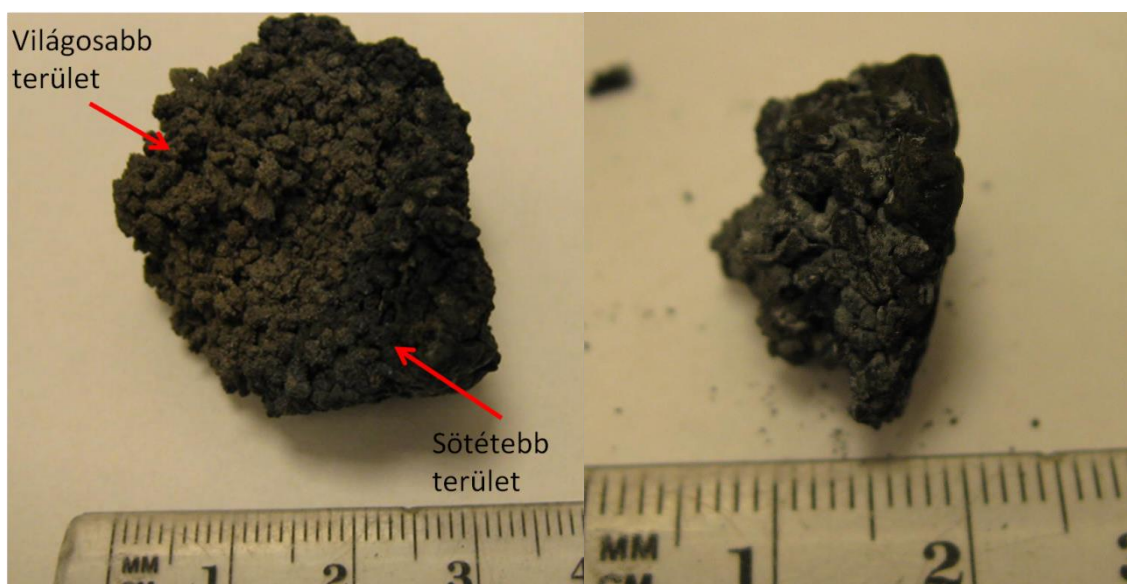
A szénüveg tégelybe bemért mennyiségek:

- KCl: 26,88g
- NaCl: 21,11g
- K_2TiF_6 : 6g
- NaF: 6g
- Ti forgács: 5g

A szénüveg tégelyt tartalmával együtt a kemencébe helyeztük. A kemence felfűtés és hőtartás időtartama és hőmérséklete megegyezett mindegyik NiTi ötvözet előállítására összpontosító kísérlet során. A kemence 12 perc alatt 25 °C-ról 120 °C-ra fűtött fel. Amikor elérte ezt a hőmérsékletet, levákuumoztuk, majd 0,5 bar nyomású argonnal töltöttük fel. A kemencét hőn tartottuk ezen a hőmérsékleten 30 percig. Ezután a kemencét 300 °C-ra fűtöttük fel 22 perc alatt, majd ezen a hőmérsékleten tartottuk 30 percig. Ezután újra levákuumoztuk és 0,5 bar nyomású argon gázzal töltöttük fel. Ezután 500 °C-ra fűtöttük tovább a kemencét 24 perc alatt, és 20 percig tartottuk ezen a hőmérsékleten. Ezután újabb vákuumozás után a vákuumot végleg elzártuk, 0,3 bar nyomású argonnal töltöttük fel és végig ezen az atmoszférán tartottuk. Majd 42 perc alatt 850 °C-ra fűtöttük, ahol 3 órán keresztül hőn tartottuk, majd a kemencét kikapcsoltuk. A hőmérsékletet a 2. ábrán látható fázisdiagram alapján választottuk 850 °C-nak, mert a TiNi ötvözet ezen a hőmérsékleten jól képződik.

4.2. Szinterelési kísérlet eredményei

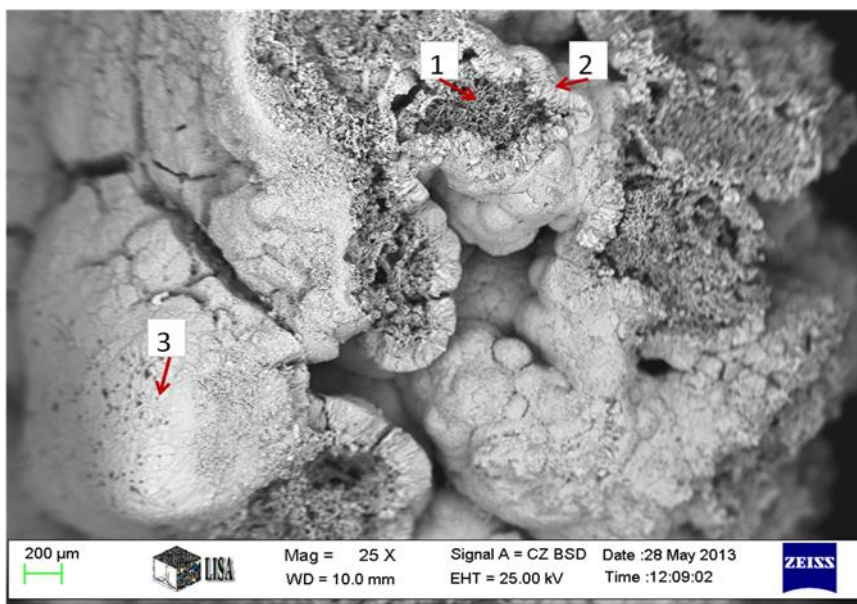
A szinterelési kísérlet a 4.1.1. pontban leírtak szerint történt. A kísérlet végeztével a kemence és a cella kihűlése után a mintát eltávolítottuk. A kísérlet előtt a grafit tégely tömege a bemért anyaggal együtt 201,56 g volt, a kivétel után 199,46 g lett a tömege. A kihűlt mintát kiszedtem a grafit tégelyből, mely könnyedén eltávolítható volt. A mintáról készített felvételen (5. ábrán) látható, hogy a mintában két különböző terület jött létre, egy sötétebb és világosabb.



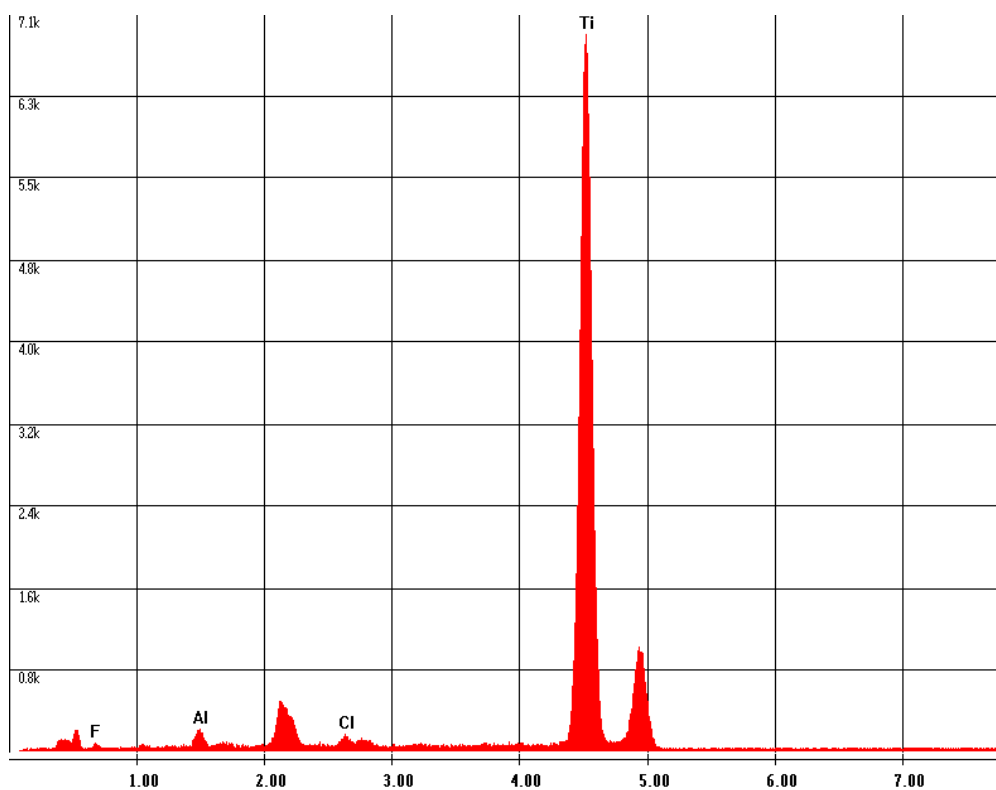
5. ábra: A mintáról készült képek a tégelyből való eltávolítás után

A mintát a kriolit eltávolítása érdekében 2 órán keresztül AlCl_3 - oldatban történő áztatásnak vetettem alá. A minta az áztatás után is egyben maradt, viszont a titán granulátum könnyedén eltávolíthatóvá vált. A titán granulátumok egymástól távol találhatók, nem alkotnak egységes részt, úgy tűnt, hogy a mintát csak a kriolit tartotta egyben.

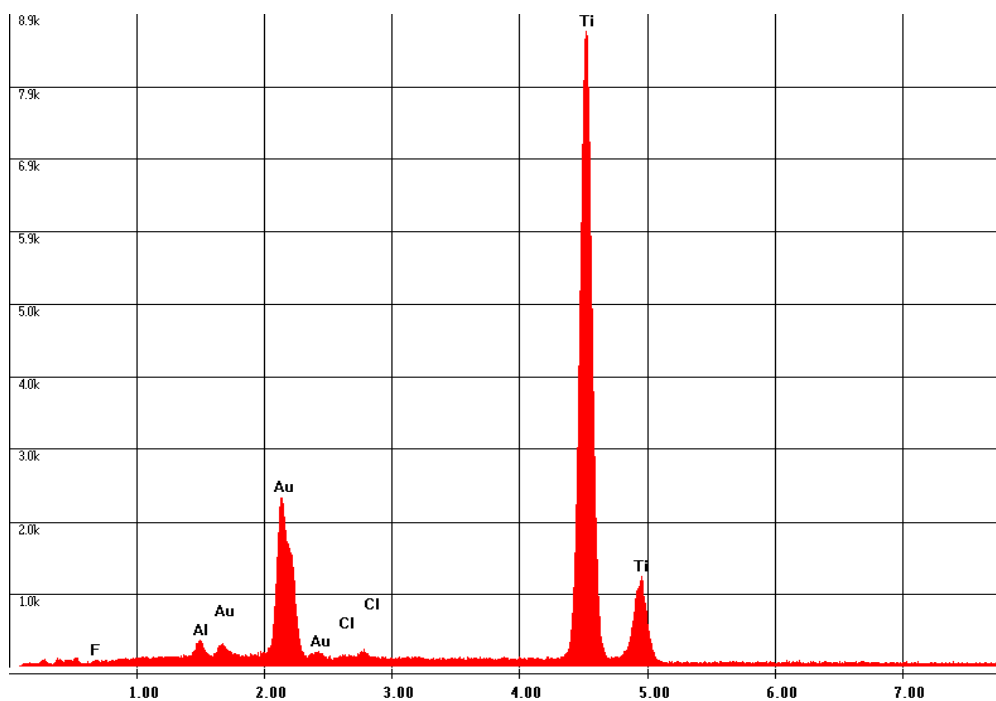
Száradást követően a mintát SEM vizsgálatnak vetettük alá. A 6. ábrán látható a minta SEM felvétele. Az ábrán 1. ponttal jelölt rész a titán granulátum, amely a kiindulási állapotának megfelelően szivacsos szerkezetű. a 2. ponttal jelölt helyen só látható, melyet az EDS spektrum is igazol. A 3. ponttal jelölt terület, itt szabad szemmel is látható só kéreg van a mintán.



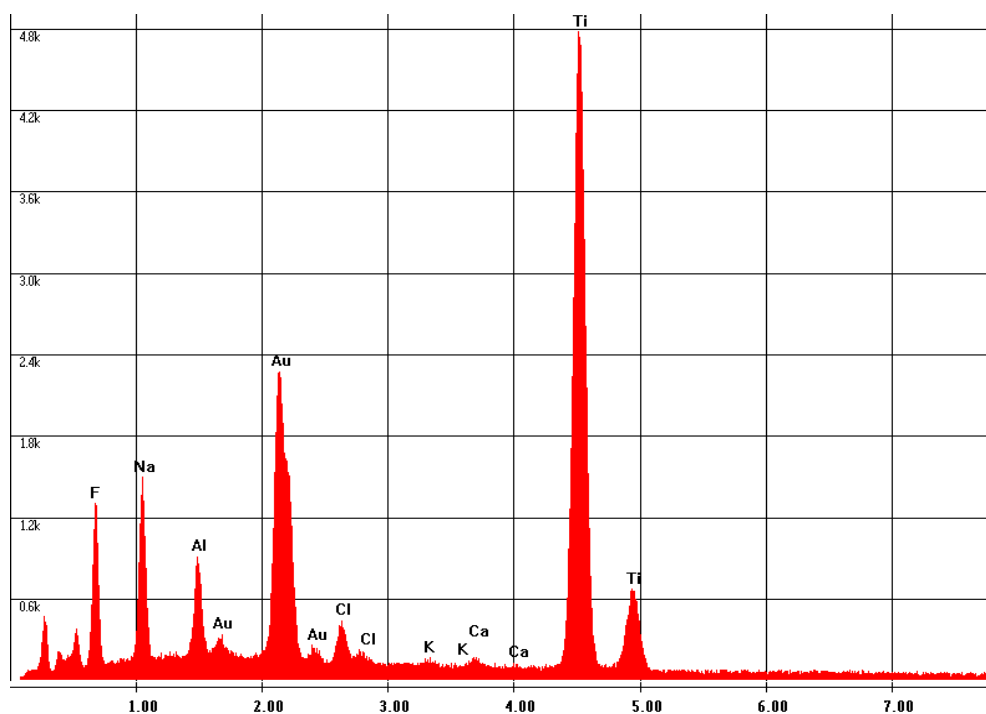
6. ábra: Az áztatás után a mintáról készített SEM felvétel



7. ábra: A 6. ábrán látható 1. ponttal jelölt terület EDS spektruma



8. ábra: A 6. ábrán 2. ponttal jelölt terület EDS spektruma



9. ábra: A 6. ábrán 3. ponttal jelölt terület EDS spektruma

A felvételek alapján megállapítható, hogy a titán szinterelődése ezzel a módszerrel nem volt kivitelezhető, a titán granulátumok nem alkotnak egy egységes részt, külön találhatók meg a só rétegben, és a titán granulátum szivacsos szerkezetébe is bekerült a só, melyet nem tudtunk eltávolítani onnan.

4.3. Titán hab szintézis magnézium fém segítségével

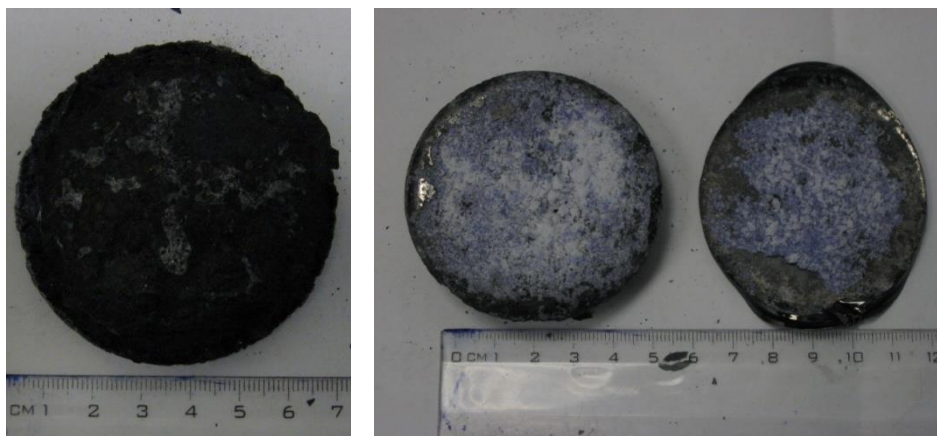
A szintézis kísérlet a 4.1.2. pontban leírtak szerint történt. A titánhabot általában titán porból állítják elő. Munkám során egy alternatív módszer kidolgozásával kísérleteztem, melynek során a titánhabot titán tartalmú sóolvadékból terveztem szintetizálni. Ebben az esetben titán forrásként K_2TiF_6 sót használtam, amelyet a NaCl-KCl ekvimoláris keverékben oldottam fel. Kísérleteim során ezt a sókeveréket magnéziummal együtt megolvasztottam. Ekkor a Mg cserereakcióba lép a K_2TiF_6 vegyülettel, mely során magnézium-fluorid só keletkezik és titán oldódik a magnézium olvadékban, a következő reakció egyenlet szerint:



A magnézium-olvadék feltehetően nedvesíti a Ti-kristályt a sóolvadék alatt, ezért és a sűrűségkülönbség miatt a kisméretű Ti-kristályok a Mg-olvadék aljára ülepsznek. A titán itt ezek után szinterelődik, és porózus titánt, habot kellene kapni.

Az (1) reakció egyenletből látható, hogy 1 mól K_2TiF_6 -hoz 2 mol magnézium kell, hogy a fém magnézium teljes mértékben elreagáljon a sóval. A fenti reakció egyenletnek megfelelően sztöchiometrikus mennyiségben mértem be a sót és a magnéziumot.

A kísérlet után a kemencéből kivett szénüvegtégelyből a mintát csak a tégely sérülése mellett, eltörésével tudtuk eltávolítani. A minta eltávolítása után megfigyelhető volt, hogy a só tömb az aljától eltekintve egyöntetűen szürke színű volt. A 10. ábrán jól látható a lila színű só, mely a só olvadék alján lévő titán granulátum és a tégely aljának találkozási felületén alakult ki. A 10. ábra jobb oldali képén a bal oldalt a minta alja, jobb oldalt a szénüvegtégely levált alja látható.



10. ábra: A só tömb felülnézeti és alulnézeti képe a tégelyből kivéve

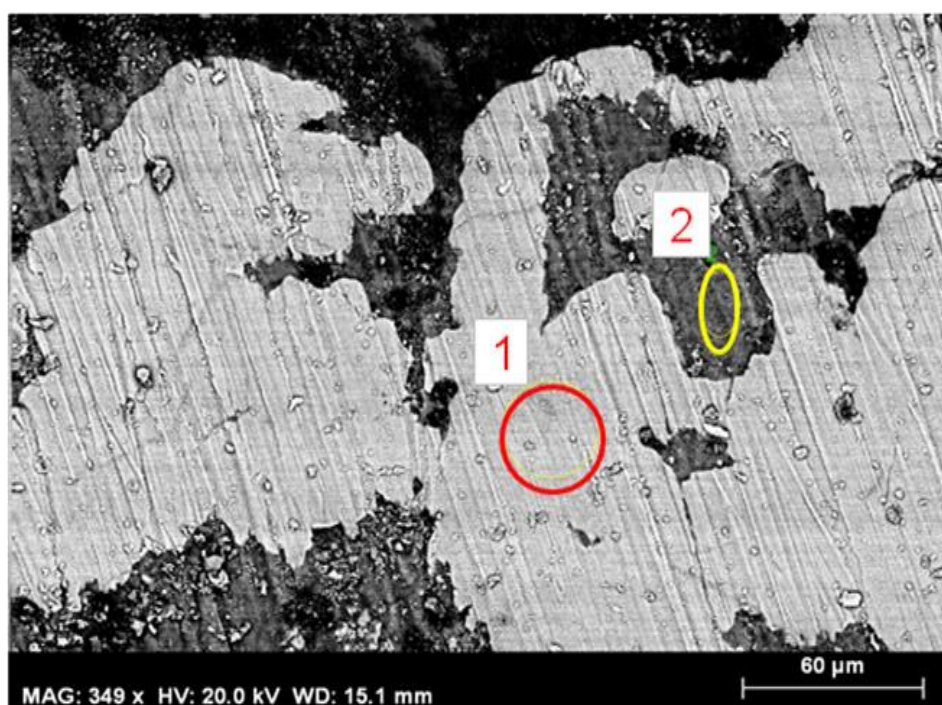
A 11. ábrán látható a minta keresztmetszetének felvétele. Látható, hogy a só tömbben a titán granulátum darabkák diszpergálva vannak. Megfigyelhető, hogy a titán darabok távol helyezkednek el egymáshoz képest, nagy valószínűség szerint nem képeztek titán habot. Ez a felvetés bizonyosságot nyert, mikor a só réteget eltávolítandó, desztillált vizes áztatásnak vettem alá a mintát. Ekkor ugyanis a minta szétpergett, a megmaradt titán darabok nem kapcsolódtak egymáshoz.



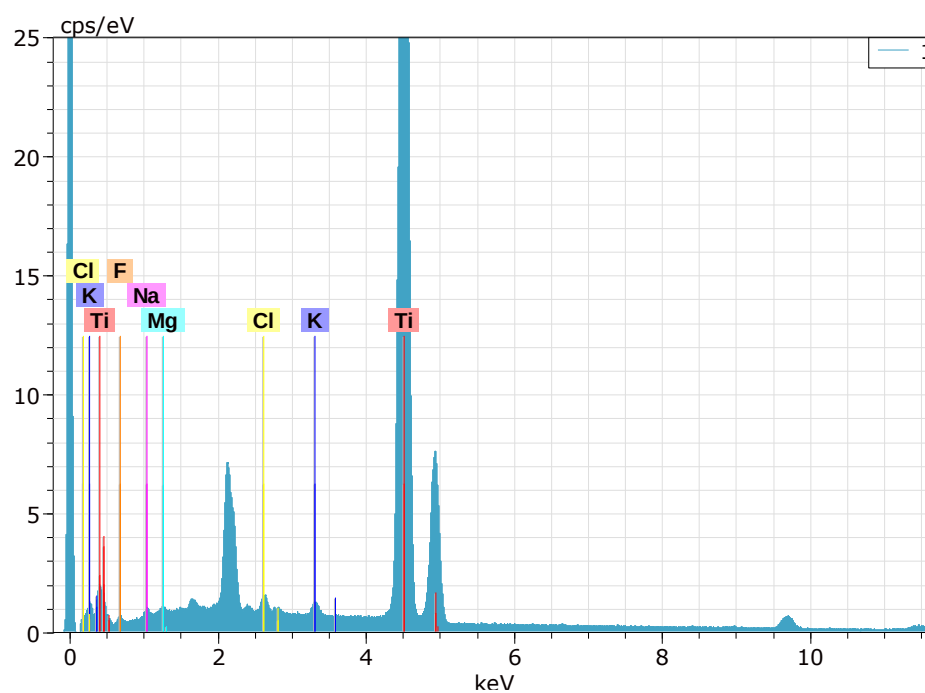
11. ábra: A só tömb keresztmetszetének felvétele

A só eltávolítása előtt a minta keresztmetszeti csiszolatáról SEM felvételeket készítettünk, melynek eredményeit a következő ábrákon mutatom be. A só tömbben a titán granulátum jól azonosítható. A 12. ábrán jól látható, hogy a titán granulátum üregeibe a só olvadék be tudott folyni. Az egyes területek az EDS spektrumok segítségével könnyen megkülönböztethetőek. Az 13. ábrán látható spektrum alapján megállapítható, hogy a titán granulátum belsejében só is található. Az (1) reakcióegyenlet nem ment végbe teljesen, mert a só tömbben maradt néhány apró magnézium darab is.

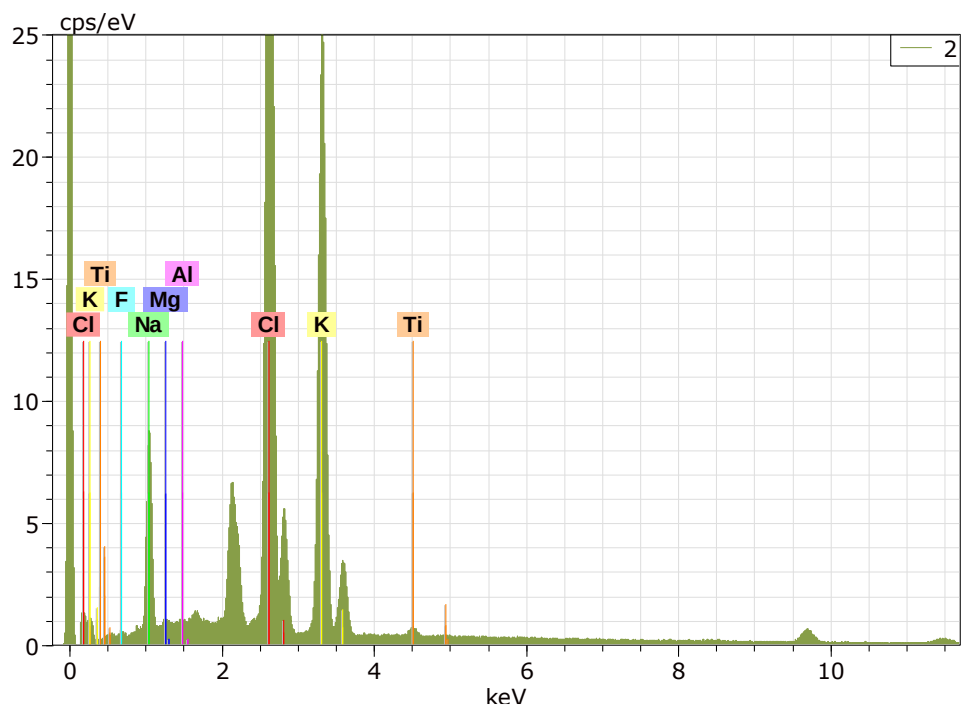
A felvételekből leszűrhető, hogy ezzel a módszerrel nem lehetséges titánhab előállítása. Ezért további módszerekkel próbálkoztam.



12. ábra: A minta keresztmetszeti csiszolatának SEM felvétele



13. ábra: A 12. ábrán 1. ponttal jelölt terület EDS spektruma



14. ábra: A 12. ábrán 2. ponttal jelölt terület EDS spektruma

4.4. Nikkel hab titánozása eredményei

4.4.1. Nikkel fólia titánozása

A nikkelhab titánozása előtt, annak érdekében, hogy megtapasztaljam a megfelelő arányokat, felhasználandó mennyiségeket, nikkel fólián kísérleteztem. Ha a módszer sikeres, a kinetika működik, Ti-Ni tartalmú réteget képes létrehozni a nikkelen, akkor ezzel a módszerrel nagy valószínűséggel a habon is reprodukálható lenne a bevonat, mely a kísérlet távlati célja volt. A kísérlet a 4.1.3. pontban leírtak szerint történt. A nikkel fóliát acetonos, desztillált vizes mosás után használtam a kísérlethez, hogy minél kevesebb szennyezőt vigyek be a kísérletbe.



15. ábra: A nikkelfólia és a titánforgács a szénüveg tégelyben

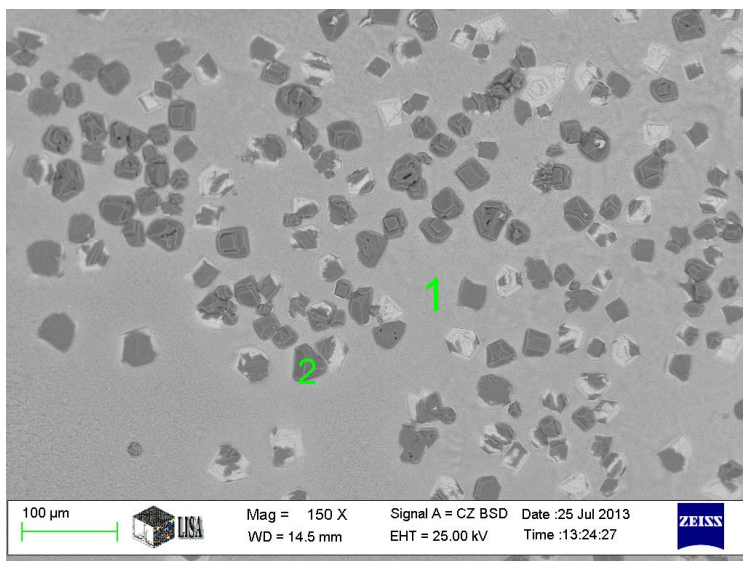
A kemencéből kihűlés után másnap kivettük a szénüveg tégelyt tartalmával együtt. A tégelyből a megszilárdult só tömb könnyedén eltávolítható volt. A só tömb alján jól láthatóan maradt a titánforgácsból. A megszilárdult só tömbben jól látható zónák jöttek létre. Láthatóan elkülönült a só titán tartalmú lilás alsó részre, és kékes nikkel tartalmú részre.

A só tömböt ultrahangos áztatásnak vetettük alá, hogy minél gyorsabban távolítsuk el a só réteget a mintánkról.



16. ábra: A kemencéből kivett szénüvegtégely és a tégelyből eltávolított só tömb

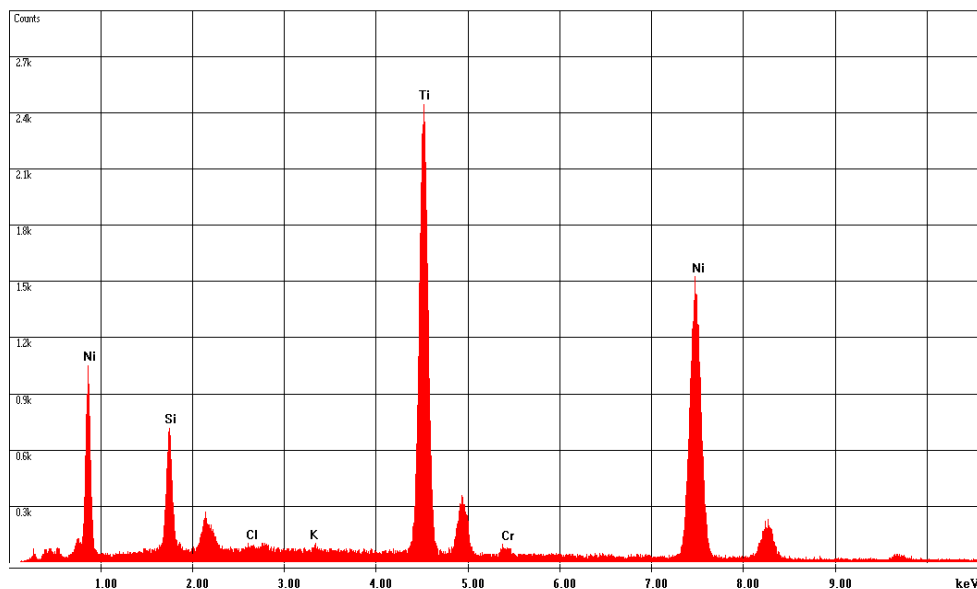
Az áztatás után a mintát SEM vizsgálatnak vetettük alá, melynek eredményeit az alábbi felvételeken mutatom be.



17. ábra: A titánozott nikkelfólia SEM felvétele

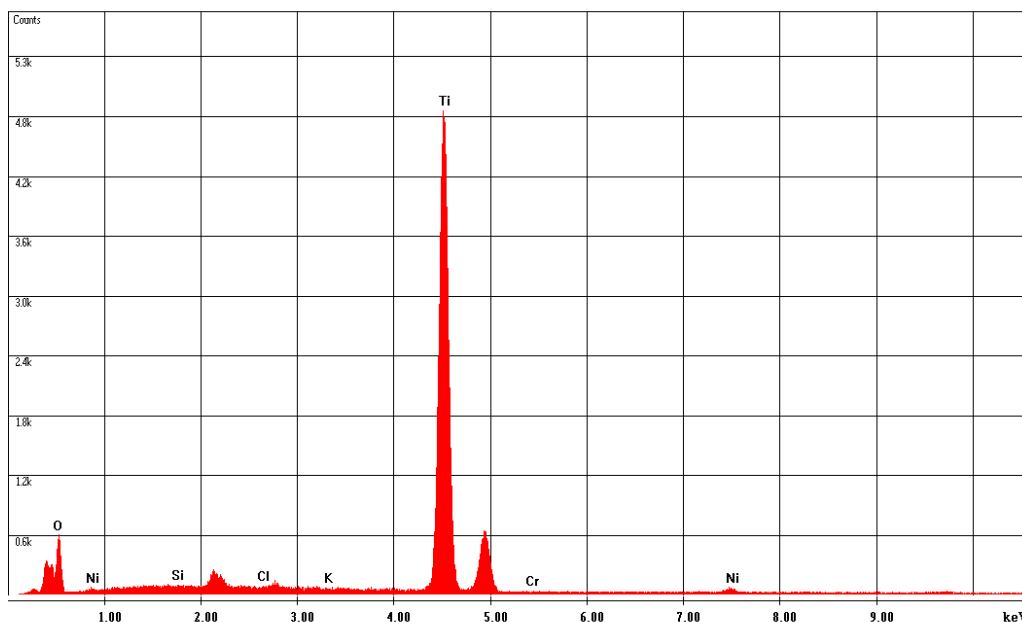
A titánozott nikkelfólián két pontban végeztünk mérést. Az 1-es ponttal jelölt terület EDS spektruma megmutatta, hogy titán tartalmú réteg alakult ki. A 2-es ponttal jelölt szemcsén pontelemzést végeztünk. EDS spektruma alapján ezek titán tartalmú szemcsék, a lemez felületén a fehér foltok, pedig ezeknek a leszakadt szemcséknek a helyei.

Label A: Ni-fol 2s foto 1s terület

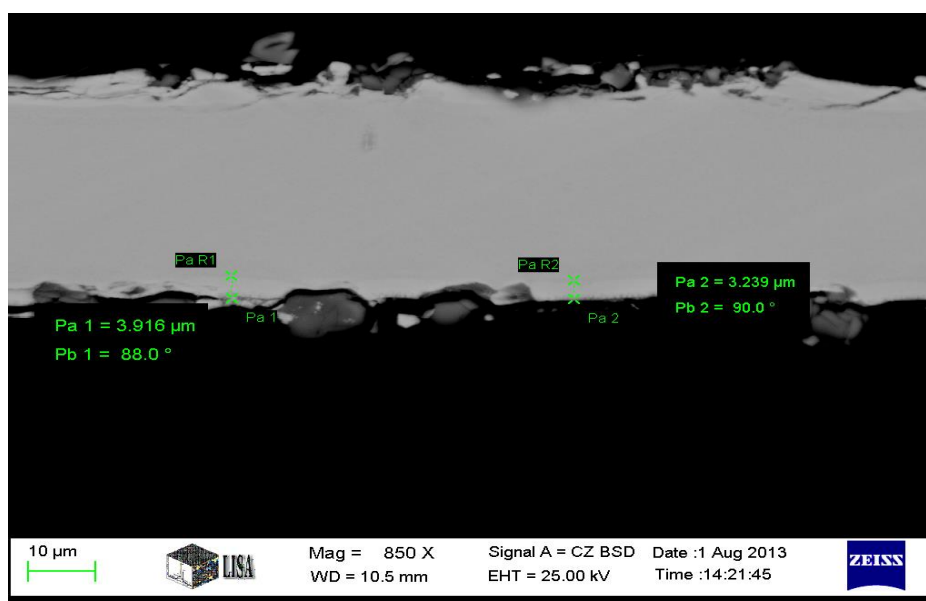


18. ábra: A 17. ábrán 1. ponttal jelölt terület EDS spektruma

Label A: Ni-fol 2s foto 2s pont



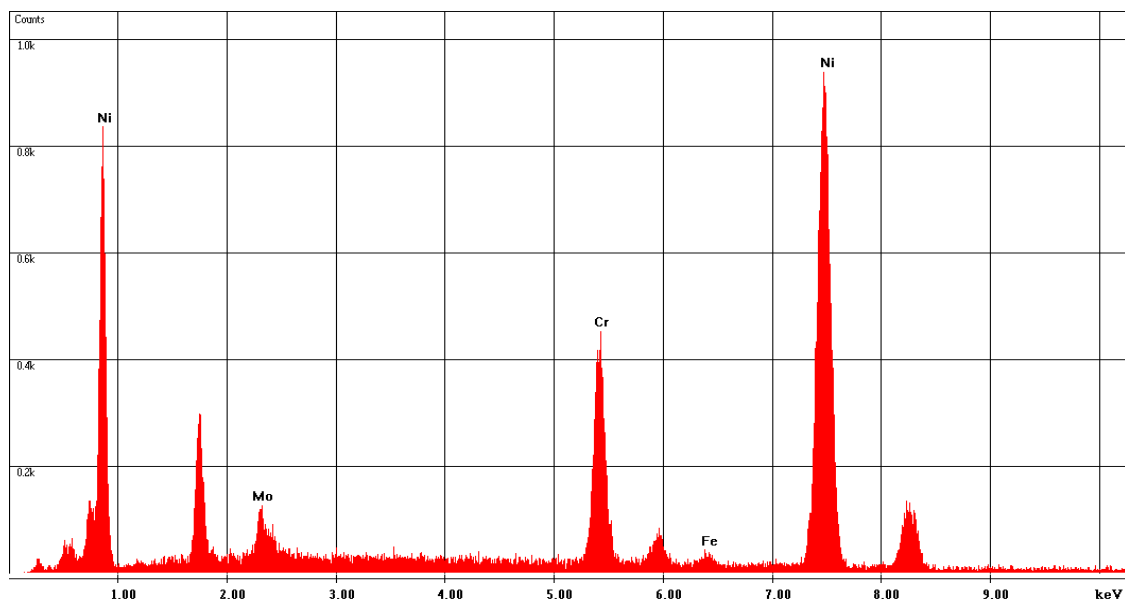
19. ábra: A 17. ábrán 2. ponttal jelölt szemcse EDS spektruma



20. ábra: A titánozott nikkelfólia keresztmetszeti csiszolatainak SEM felvétele

A kialakult titántartalmú réteg vastagságát a nikkellémez keresztmetszeti csiszolatán vizsgáltuk. A 20. ábrán látható SEM felvételen jól kivehető a titántartalmú réteg, melynek vastagsága kb. 3 μm . Ez alapján azt állapíthatjuk meg, hogy a nikkellémez és a nikkellémez hab titánozásának nincs kinetikai akadálya. További kísérleteimet nikkellémez hab titánozásával folytattam, melynek eredményeit a következő fejezetekben ismertetem.

Label A: Ni folia



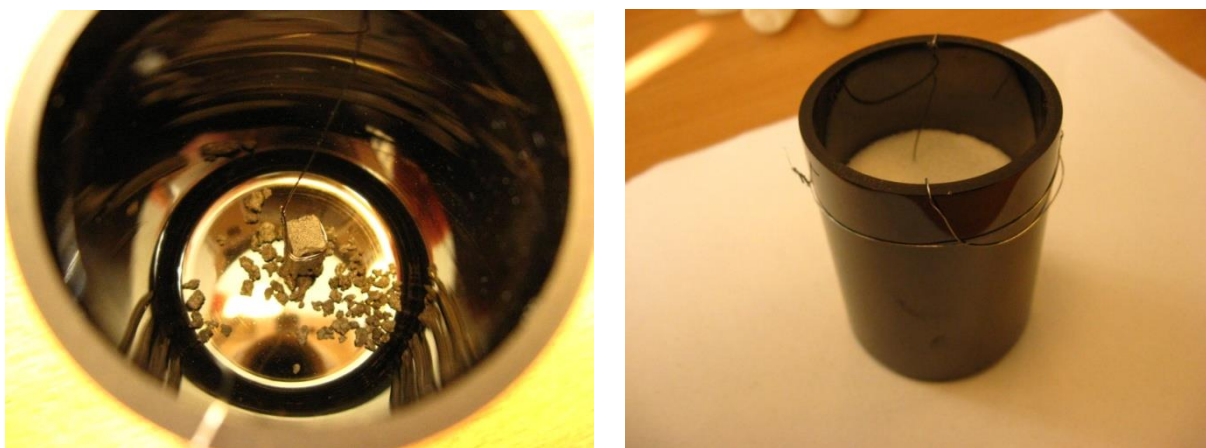
21. ábra: A kiindulási nikkel fólia átlagos EDS spektruma

A következő kísérlethez titán granulátumot terveztem használni titánforgács helyett, mert a titánforgács sokkal több szennyezőt tartalmazott, legfőképpen szilíciumot, amit a kísérlet során a SEM vizsgálatok EDS spektrumai alapján szűrtünk le. Megállapítható, hogy nem a nikkel fólia volt Si-al szennyezett a 21. ábrán látható tiszta nikkel fóliáról készített EDS analízis alapján.

4.4.2. Nikkelhab titánozása só olvadékon keresztül

Mivel az előző kísérlet sikeresnek bizonyult, nikkel szubsztráton titántartalmú réteget hoztunk létre, ezek alapján nikkelhabon is kísérletet végeztünk azonos módszerrel. A TiNi-hab előállításához rendelkezésünkre állt nikkelhab, melyből a kísérleteimhez 0,23g tömegű mintákat használtam. A felhasznált nikkel hab pórusok mérete 30-100 μm közötti, így egy ilyen átmérőjű darabban elégséges pórus van.

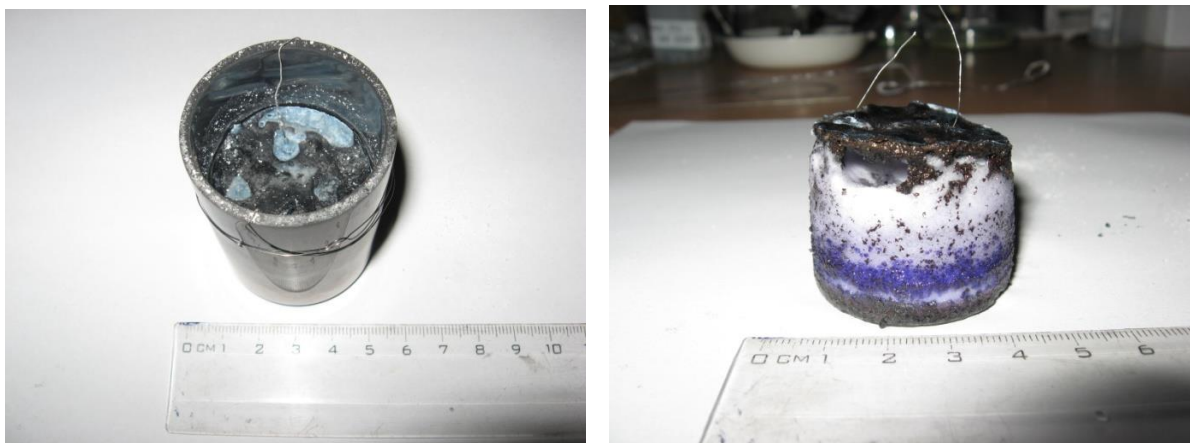
A TiNi összetételű réteg előállítását az előbbi kísérletekhez hasonlóan só olvadékban végeztük, melybe a titánt K_2TiF_6 formájában és fémes alakban, titán granulátumként juttattuk be. A kísérlet a 4.1.3. fejezet pontjai alapján ment végbe.



22. ábra: A szénüveg tégely tartalma a só keverék nélkül és a só keverékkel együtt

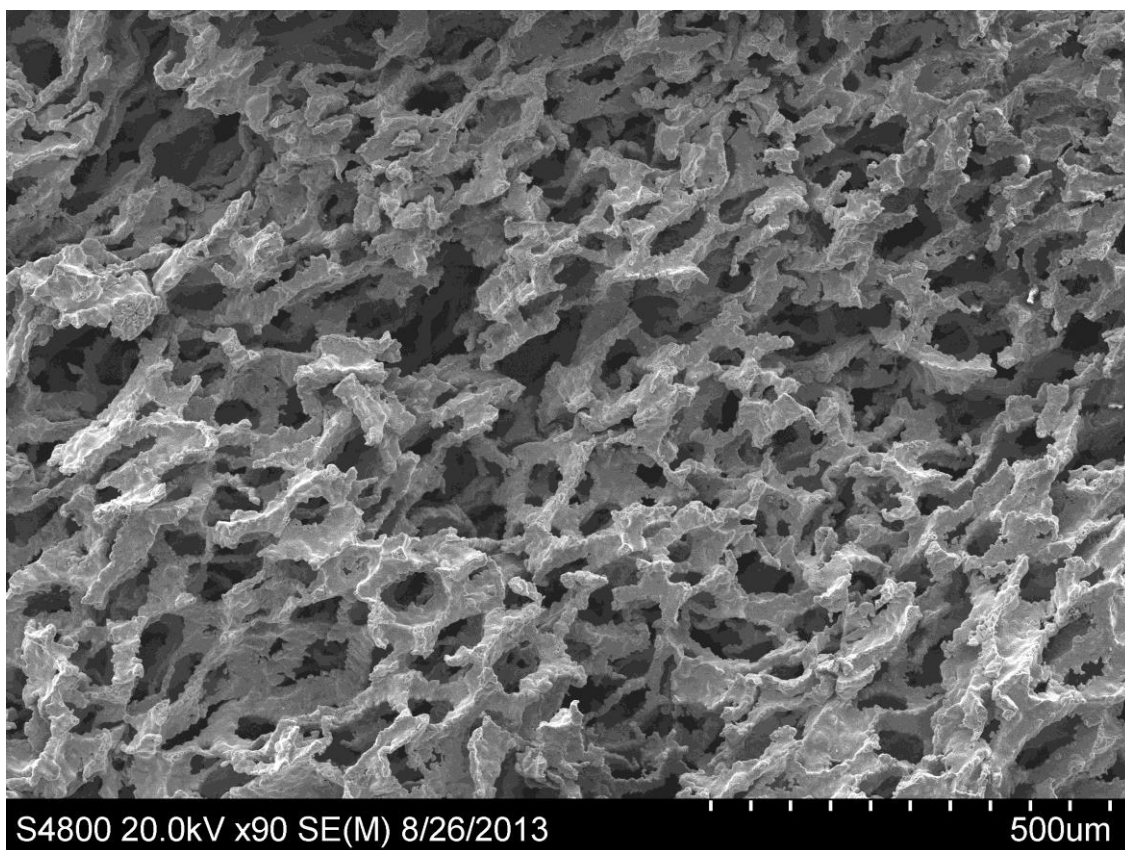
A 22. ábrán mutatom be a mintát illetve a mintának a tégelybe helyezését. A tégelyt a kísérletet követően másnap a kemencéből kihűlés után eltávolítottuk. A só tömb tetején jelentkezett a kék szín, mint a korábbi kísérlet során.

A tégelyből a megszilárdult só tömb könnyedén eltávolítható volt. A só tömb alján jól láthatóan maradt a titán granulátumból. A só tömböt ezután ultrahangos áztatásnak vetettük alá, hogy minél könnyebben megtisztítsuk a nikkelhabot a só rétegtől és vizsgálni tudjuk azt. Pár perces áztatás után az előző kísérlethez hasonlóan megjelentek a só tömbön a jól elkülöníthető zónák (23. ábra jobb oldali képe). A sóban megint létrejött a lilás színű nagyobb titánú alsó rész és a kékes színű, kisebb titántartalmú rész.



23. ábra: A kemencéből kivett szénüveg tégely és a só tömb képe áztatás után

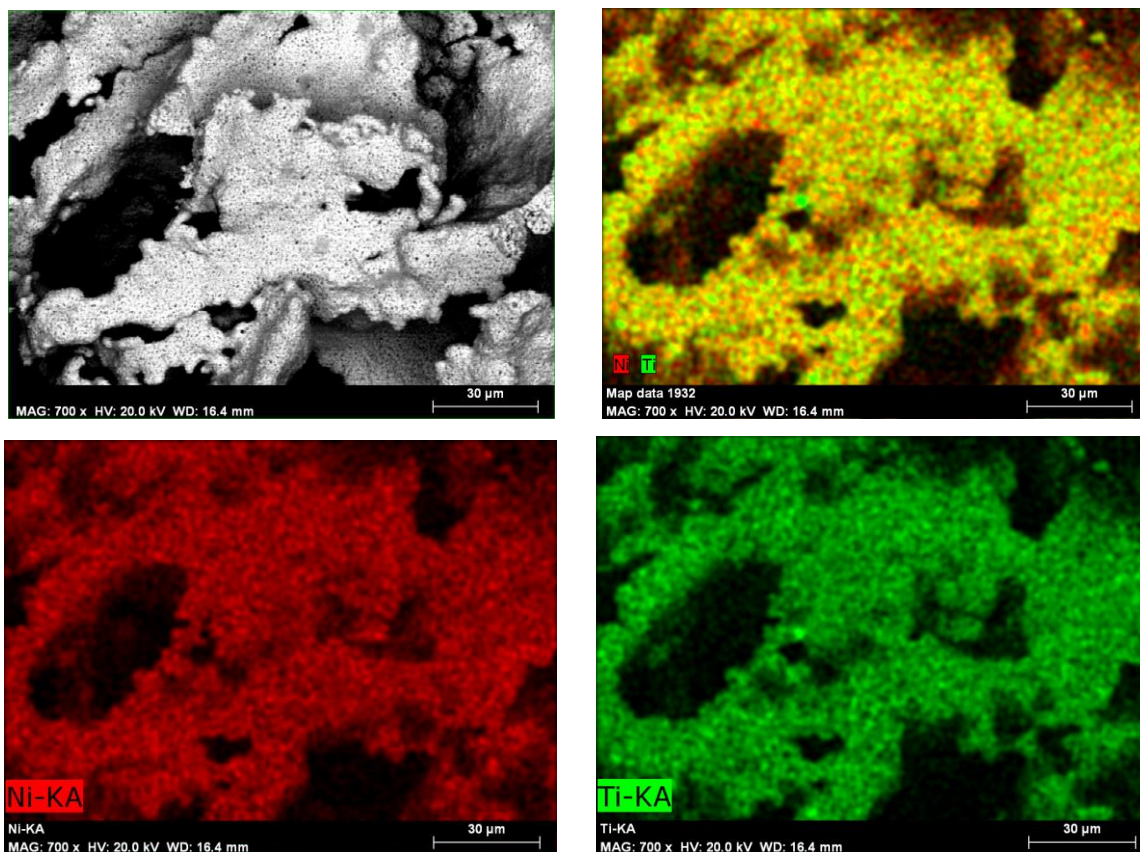
A minta további ultrahangos áztatása után a habot megtisztítottuk a só rétegtől, miután elektronmikroszkópos vizsgálatnak vetettük alá. A SEM vizsgálattal kapcsolatos képek a továbbiakban láthatóak, melyeken azt vizsgáltuk, sikerült-e reprodukálni a titán tartalmú réteget az előző kísérlethez hasonlóan.



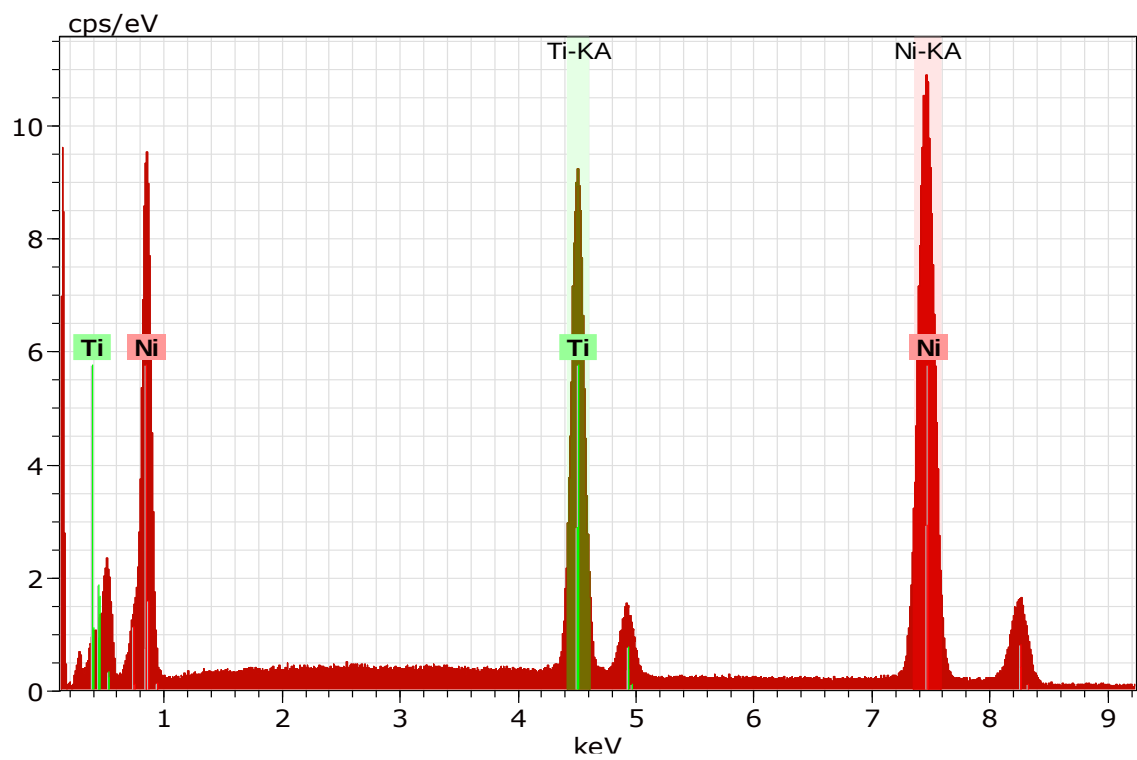
24. ábra: A NiTi-hab SEM felvétele

A 24. ábrán általunk előállított Ni-Ti- hab nagymértékben hasonlít a 3. ábrán látható Xiong és munkatársai által, más módszerrel előállított habhoz.

A 25. ábrán látható képeken mutatom be a Ni-Ti habot nagyobb nagyításban elemtérképekkel együtt, melyekből jól látható, hogy a titán és a nikkel ugyanazon a területen jelentkezett, ebből arra következtethetünk, hogy Ni-Ti vegyület létrejött, illetve a nikkelhab felületén titán tartalmú bevonat keletkezett. Nem mindegy, hogy milyen Ni-Ti vegyület jött létre, ehhez kell az EDS mennyiségi analízis. A 26. ábrán látható EDS spektrum adatai alapján jól látható, hogy sikerült teljesen a só eltávolítása a hab pórusai közül is. Összegezve, ezzel a módszerrel nikkelhabon lehetséges titántartalmú réteg létrehozása.



25. ábra: A NiTi- hab nagyobb nagyításban látható SEM felvétel és elemtérképei



26. ábra: A 24. ábrán látható SEM felvétel átlagos EDS spektruma

5. Titán tartalmú réteg vastagságának alakulása a hőntartási idő függvényében

5.1. A hőntartási idő variálása

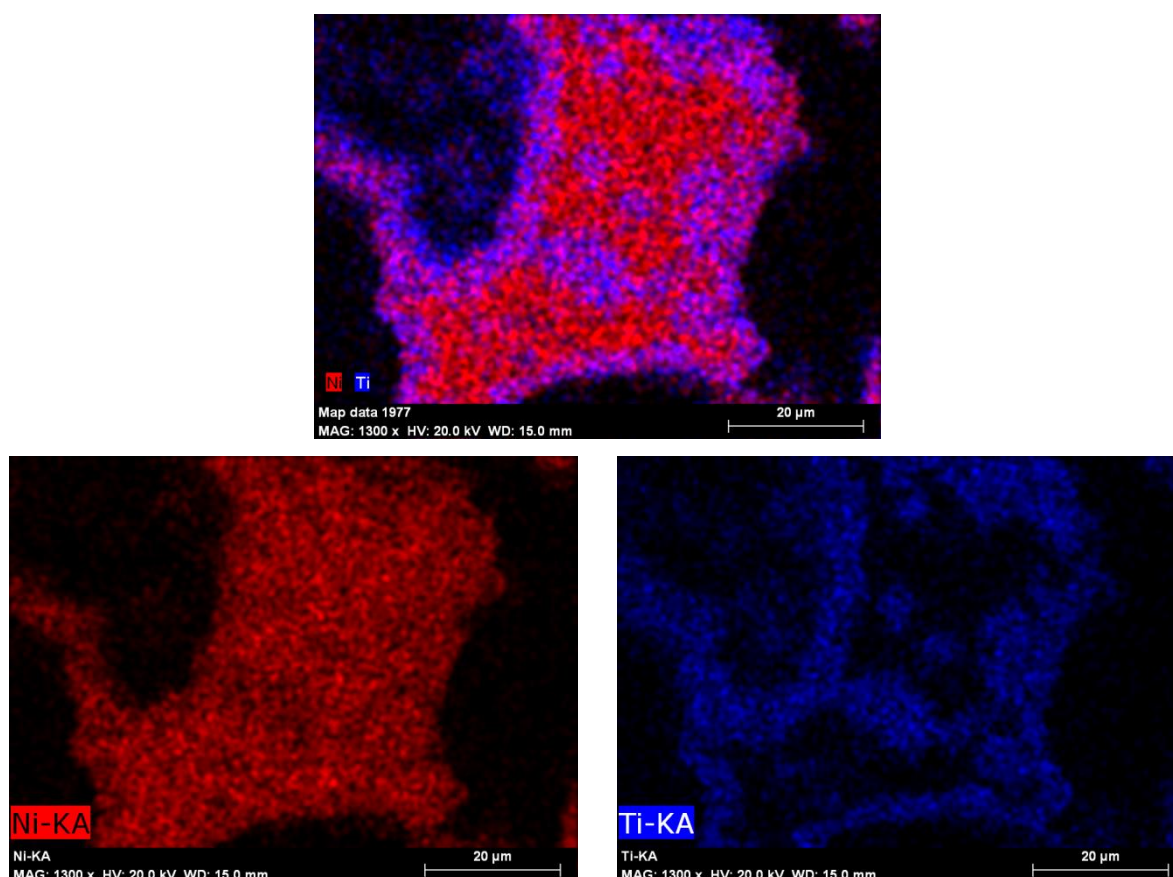
A korábbi kísérlet sikeressége után a titántartalmú réteg vastagságának alakulását vizsgáltuk a hőntartási idő függvényében. A következő kísérletek során a hőntartás szintén 850 °C-on történt. A hőntartás időtartamát az egyik esetben másfél órára redukáltuk, a másik esetben 6 órára növeltük. A kapott eredményeket összevetettük a 3 órás hőntartási idővel készített hab eredményeivel. A kísérlet a 4.1.3. fejezet pontjai alapján ment végbe, az előző különbségektől eltekintve.

A kísérlet után a só tömböt a tégelyből könnyedén el tudtuk távolítani mindegyik esetben, ugyanolyan sávozottság jelentkezett a só tömbön, mint a korábbi kísérlet során. A mintákat a só tömbből ugyanolyan ultrahangos áztatással nyertük ki, és mostuk ki a pórusok közül a beszivárgott só olvadékot.

A titán tartalmú réteg vastagságát a kapott hab keresztmetszeti csiszolatán vizsgáltuk mindhárom kísérlet során, hogy az eredményeket összehasonlíthassuk. Ehhez a minták egy darabját beágyasztuk, majd csiszolás és polírozás után SEM vizsgálatnak vetettük alá, melyek eredményei a következőkben részletezem.

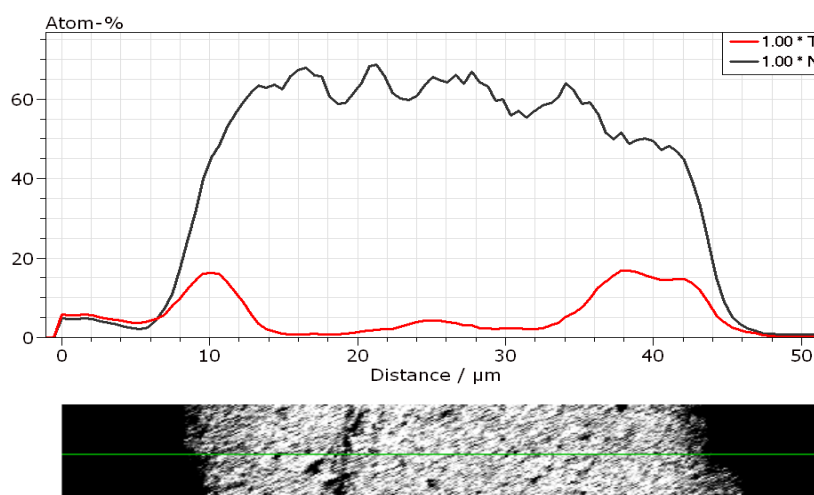
5.2. A titán tartalmú réteg vastagsága a 1,5 órás hőntartási idő függvényében

A SEM felvétel elemtérképei alapján megállapítható, hogy a titán tartalmú réteg másfél órás hőntartás mellett is képződött.



27. ábra: A TiNi- hab SEM felvétel elemtérképei

A titántartalmú réteg vastagságát az elemtérkép adatai mellett a mintáról készített vonalmenti elemzések (linescan képek) alapján számoltuk.

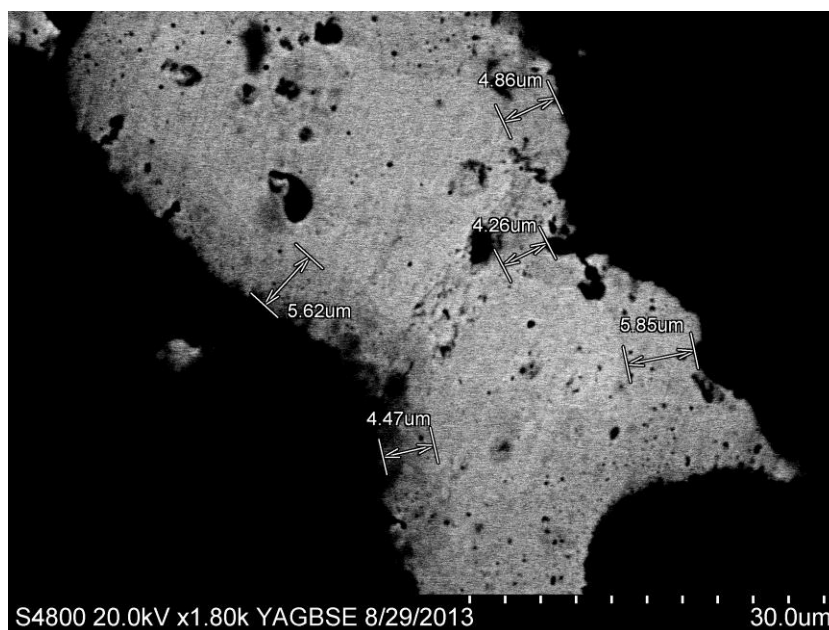


28. ábra: A minta vonalmenti elemzés képe

Az adatokból meghatározva a réteg vastagsága 3- 5 μm között változott.

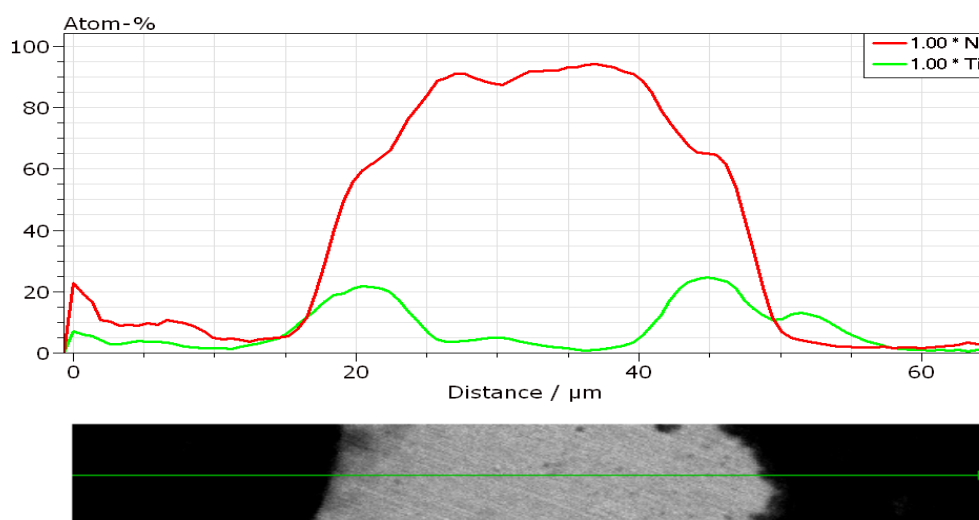
5.3. A titán tartalmú réteg vastagsága a 3 órás hőntartási idő függvényében

A három órás hőntartási idő után készített SEM felvételeken a titán tartalmú réteget elemtérképes elemzés nélkül is meg tudtuk különböztetni a nem áttitánozott részekről a jelentkező különbségek miatt.



29. ábra: A TiNi- hab keresztmetszetének SEM felvétele

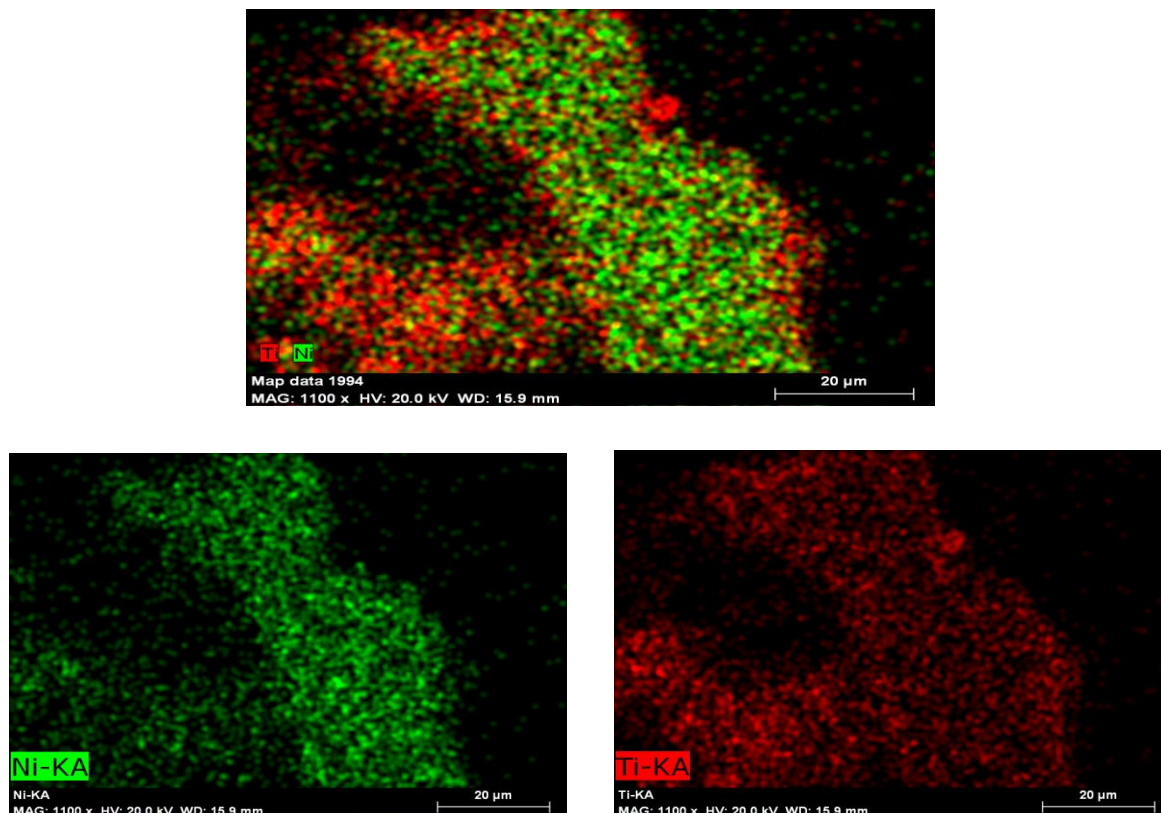
A rétegvastagságot ismét a linecan eredményekkel együttesen számoltuk. A számított eredmények alapján a titán tartalmú réteg vastagsága 4 - 6 μm között változott.



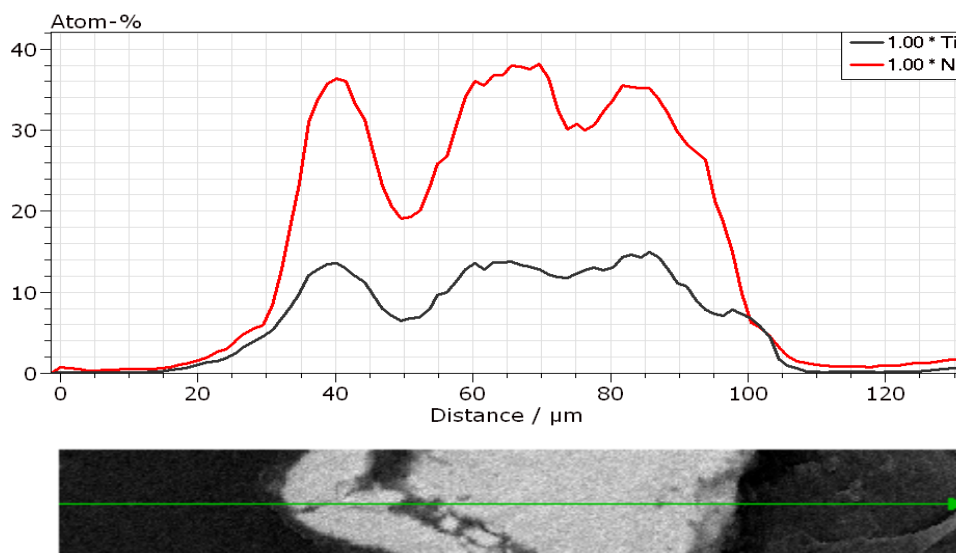
30. ábra: A TiNi- hab vonalmenti elemzés képe

5.4. A titán tartalmú réteg vastagsága a 6 órás hőntartási idő függvényében.

A 6 órás hőntartás után készült felvételeken a lamella vastagság függvényében különböző eredményeket kaptunk. Azokon a képeken, ahol a lamella vastagsága nem haladta meg a 20 μm -es vastagságot, ott a nikkelhab teljes felületén jelentkezett a titán, melyet a következő elemtérképés vonalmenti elemzés (linescan felvételek) alapján állapíthatunk meg.

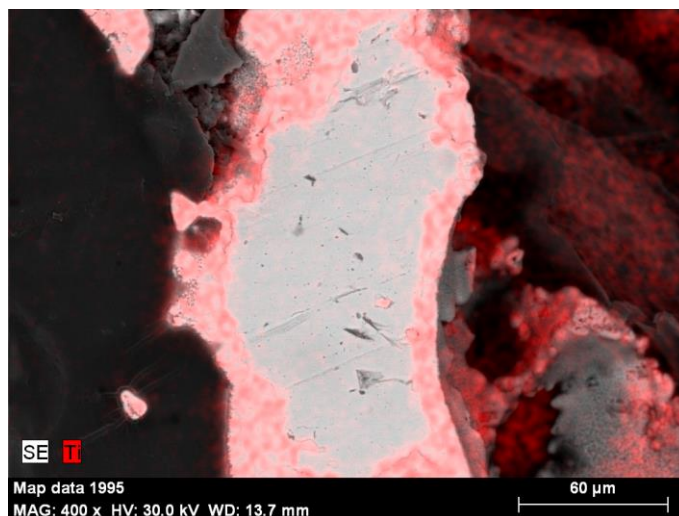


31. ábra: A NiTi-hab SEM felvételének elemtérképei



32. ábra: A minta vonalmenti elemzés képe

Azonban megfigyelhető volt, hogy ha a lamella vastagság túllépte a 100 μm -es vastagságot, akkor a titán újfent csak réteggként jelentkezett a lamella területén, de így is nagyobb vastagságban, mint a rövidebb hőntartási idővel rendelkező kísérletek alatt.

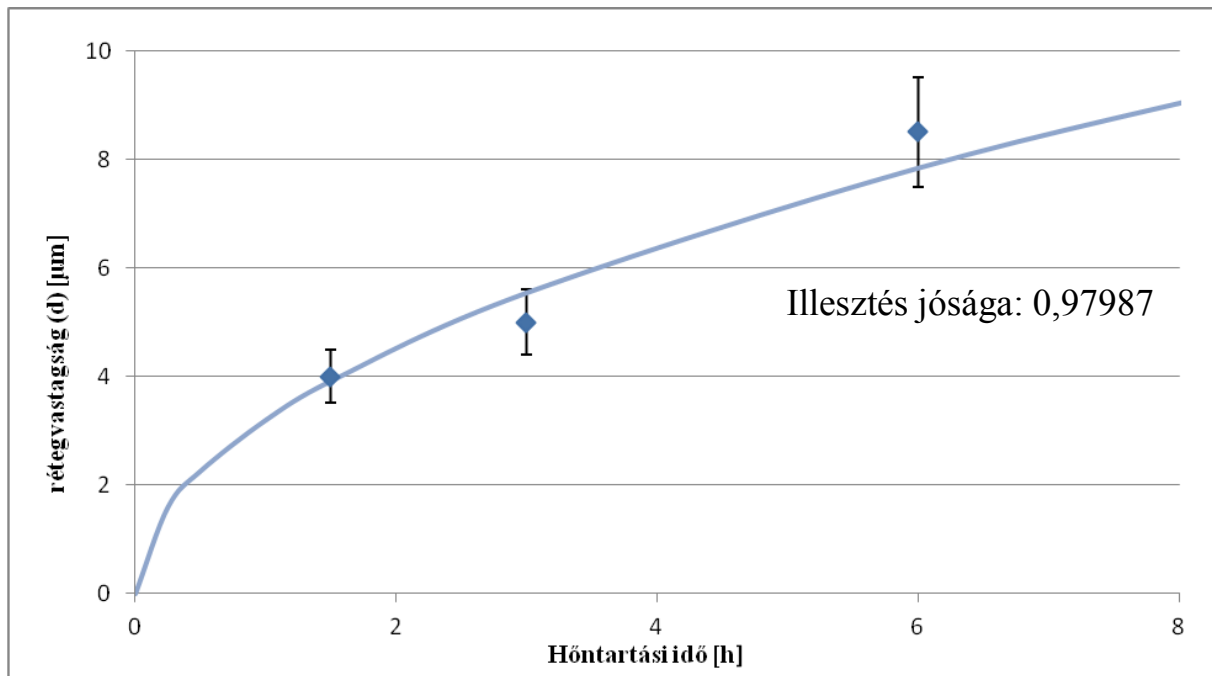


33. ábra: A TiNi- habról készített SEM felvétel elemtérképe nagyobb lamella vastagság mellett

A kísérletek után a kapott eredményeket táblázatba rendeztem a könnyebb összehasonlítás érdekében és diagramon szemléltettem (34. ábra).

1. táblázat: Titán tartalmú réteg vastagságának eloszlása

	1,5 órás	3 órás	6 órás
Átlagos rétegvastagság [μm]	3-5	4-6	7-10



34. ábra: A titántartalmú réteg vastagságának alakulása a hőntartási idő függvényében

A két mennyiség közötti empirikus egyenlet:

$$d = 3,2 \cdot \sqrt{t} \quad (2)$$

A (2) egyenletben a d a rétegvastagság μm -ben megadva, a t a hőntartási idő órában. Az elméleti $d = \sqrt{2 \cdot D \cdot t}$ képlettel összevetve a Ti diffúziós tényezőre: $D = 2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ érték adódik, ami a szilárd fázisú diffúziós tényező megfelelő nagyságrendje 850°C -on

6. Összefoglalás

Dolgozatomban bemutattam, hogy a szakirodalom szerint, hogyan lehet előállítani titán, illetve titán-nikkel ötvözetű habot, melyek kiváló biokompatibilis tulajdonságaik miatt rendkívül jól felhasználhatóak orvosi, ortopédiai területeken. Összefoglaltam a titán tartalmú habok mely tulajdonságaik miatt rendelkeznek kiváló biokompatibilitással. Az irodalomkutatás alapján elmondható, hogy a titán mellett a titán-nikkel ötvözet is biokompatibilis, főleg a TiNi összetételű intermetallikus vegyülete

Munkám további részében bemutattam a kísérleteket, melyekkel a titán, illetve a titán-nikkel hab előállítására törekedtem.

Több módszert alkalmaztunk. Elsőként a titán szinterelésével kísérleteztünk, kriolit segítségével. A kísérlet sikertelen volt, nem képződött hab, a titán üregeiből a beszivárgott só olvadékot nem tudtuk eltávolítani.

Munkám során a fémhab előállításához egy új módszer kialakításával kísérleteztem, melynek során a fémhabot só olvadék segítségével állítottam elő.

A titánhab szintézise magnézium fém segítségével a fellépő kinetikai problémák miatt nem ment végbe.

A titán-nikkel ötvözet biokompatibilitása miatt, nikkelhab titánozásával, a habon történő TiNi összetételű vegyületréteg létrehozásával foglalkoztam. A Ti- Ni kétalkotós fázisdiagramja, és a vizsgálatok során készített EDS spektrumok alapján feltételezhetően Ni_3Ti összetételű fázis keletkezhetett. A sikeres kísérletek után a TiNi réteg vastagságát vizsgáltam az idő függvényében. Innen meghatároztam a Ti Ni-be való diffúziójának diffúziós tényezőjét, ami 850 °C-on $D = 2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ értéknek adódott.

7. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném kifejezni köszönetemet konzulenseimnek, valamint Molnár János-nak a mintaelőkészítéseknél nyújtott segítségével, dr. Anna Sytchevának és Kisné dr. Svéda Máriának a SEM vizsgálatok elvégzéséért. Munkám elkészítését a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0036 számú projekt támogatta. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

8. Irodalomjegyzék

- [1] M. Sharma, G.K. Gupta, O.P. Modi, B.K. Prasad, Anil K. Gupta: Titanium foam through powder metallurgy route using acicular urea particles as space holder. *Materials Letters*, 2011 vol 65, pp 3199–3201
- [2] J. Banhart: Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams, *Progress in Materials Science*, 2001 vol 46, pp. 559–632
- [3] C.E. Wen, M. Mabuchi, Y. Yamada, K. Shimojima, Y. Chino, T. Asahina: Processing of biocompatible porous Ti and Mg, *Scripta Materialia*, 2001 vol 45, pp. 1147–1153
- [4] N.G.D. Murray, D.C. Dunand: Microstructure evolution during solid-state foaming of titanium, *Composites Science and Technology*, 2003 vol 63, pp. 2311–2316
- [5] B. Jiang, N.Q. Zhao, C.S. Shi, X.W. Du, J.J. Li, H.C. Man: A novel method for making open cell aluminium foams by powder sintering process, *Materials Letters*, 2005 vol 59, pp. 3333–3336
- [6] Z. Esen, S. Bor: Processing of titanium foams using magnesium spacer particles, *Scripta Materialia*, 2007 vol 56, pp. 341–344
- [7] Bing Ye, D. C. Dunand: Titanium foams produced by solid-state replication of NaCl powders, *Materials Science and Engineering A*; 2010, vol. 528 pp.691-697
- [8] M. Bram, C. Stiller, H.P. Buchkremer, D. Stover, H. Baur: High-Porosity Titanium, Stainless Steel, and Superalloy Parts *Advanced Engineering Materials*, 2000 vol. 2, pp. 196–199
- [9] A. Mansourighasri, N. Muhamad, A.B. Sulong: Processing titanium foams using tapioca starch as a space holder, *Journal of Materials Processing Technology*, 2012 vol 212 , pp. 83–89
- [10] D. C. Dunand: Processing of Titanium Foams; *Advanced Engineering Materials*, 2004, vol 6, pp. 369–376
- [11] Xiao-Bo Chen, Yun-Cang Li, Johan Du Plessis, Peter D. Hodgson, Cui'e Wen: Influence of calcium ion deposition on apatite-inducing ability of porous titanium for biomedical applications, *Acta biomaterialia*, 2009, vol. 5, pp. 1808-1820
- [12] Erik D. Spörke, Naomi G. Murray, Huanlong Li, L. Catherine Brinson, David C. Dunand, Samuel I. Stupp: A bioactive titanium foam scaffold for bone repair, *Acta biomaterialia* 2005 vol. 5, pp. 523-33.

- [13] Ilven Mutlu: Sinter-coating method for the production of TiN-coated titanium foam for biomedical implant applications, *Surface and Coatings Technology*, 2013 vol. 232, pp. 396-402
- [14] Stefano Piscanec,1, Lucio Colombi Ciacchi, Erik Vesselli, Giovanni Comelli, Orfeo Sbaizero, Sergio Meriani, Alessandro De Vita: Bioactivity of TiN-coated titanium implants, *Acta Materialia* 2004, vol 52, pp. 1237–1245
- [15] J.Y. Xiong, Y.C. Li, X.J. Wang, P.D. Hodgson, C.E. Wen: Titanium–nickel shape memory alloy foams for bone tissue engineering, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2008 vol.3, pp. 269–273
- [16] Wei-Qi Yan, Takashi Nakamura, Keiichi Kawanabe, Shigeru Nishigochi, Masanori Oka and Tadashi Kokubo: Apatite layer-coated titanium for use as bone bonding implants, *Biomaterials*; 1997; vol. 18, pp. 1185–1190.
- [17] Sauli Kujala, Jorma Ryh.anen, Anatoli Danilov, Juha Tuukkanen: Effect of porosity on the osteointegration and bone ingrowth of a weight-bearing nickel–titanium bone graft substitute, *Biomaterials* 2003 vol. 24 pp. 4691–4697
- [18] Anita Kapanen, Jorma RyhaKnen, Anatoli Danilov, Juha Tuukkanen: Effect of nickel-titanium shape memory metal alloy on bone formation, *Biomaterials* 2001. vol. 22 pp. 2475- 2480
- [19] Ali Kaya Gur, Nuri Orhan, Emine Unsuldr, Ali Said Durmus, Neriman Colakoglu: Production of porous Ni-Ti alloy and test of its biocompatibility under in-vivo conditions, *J. Biomedical Science and Engineering*, 2010, vol. 3, pp. 1161-1168
- [20]] I.H Oh, N. Nomura, S Hanada: Microstructures and Mechanical Properties of Porous Titanium Compacts Prepared by powder sintering, *Materials Transactions* 2002, vol.43 pp. 443-446
- [21] Hiroyasu Kanetaka, Hideki Hosoda, Yoshinaka Shimizu, Tada-aki Kudo, Ye Zhang, Mitsuhiko Kano, yuya Sano, Shuichi Miyazaki: In Vitro biocompatibility of Ni-Free Ti-based shape memory alloys for biomedical applications, *Materials Transactions*, 2010 vol.51, pp.1944-1950
- [22] Tarik Aydogmus, Elif Tarhan Bor, Sakir Bor: Phase Transformation Behavior of Porous TiNi Alloys Produced by Powder Metallurgy Using Magnesium as a Space Holder, *Metallurgical and Materials Transactions A* 2011, vol. 42, pp. 2547-2555