

Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych

Instytut Inżynierii Materiałowej

Rozprawa doktorska

**Porowate materiały na bazie tytanu  
do potencjalnego zastosowania w medycynie**

mgr inż. Izabela Matuła

Rozprawa doktorska napisana pod kierunkiem naukowym

**dr hab. Grzegorz Dercz, prof. UŚ**  
Instytut Inżynierii Materiałowej,  
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych,  
Uniwersytet Śląski

oraz promotora pomocniczego

**dr inż. Maciej Sowa**  
Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii,  
Wydział Chemii,  
Politechnika Śląska

## Podziękowania

Pragnę serdecznie podziękować promotorowi **dr hab. Grzegorzowi Dercz, prof. UŚ** za opiekę naukową i poświęcony czas, fantastyczną współpracę oraz naukowy entuzjazm, który pomagał w chwilach zwątpienia.

Dziękuję także promotorowi pomocniczemu, współpracowniczkom, współpracownikom, naukowczyniom oraz naukowcom, których spotkałam na krętych ścieżkach doktoratu za wszelkie ciekawe dyskusje, pomoc i nieopisane wsparcie.

Jestem niezwykle wdzięczna **Rodzicom** za nieprzemijającą wiarę w moją pracę naukową i nie tylko oraz okazane wsparcie na każdym etapie.

## Streszczenie

Od lat obserwowany jest wzrost zapotrzebowania na długoterminowe implanty kostne i dentystyczne, niestety równocześnie obserwowany jest wysoki odsetek przedwczesnych reimplantacji. Pomimo wysiłków naukowców, medyków oraz firm medycznych nie ma idealnego implantu ani materiału. Poważnym problemem aktualnie stosowanych długoterminowych implantów kostnych jest niedopasowanie własności mechanicznych materiału do własności kości ludzkiej.

Dlatego zdecydowałam się w swojej pracy badawczej na holistyczne podejście do projektowania długoterminowych implantów kostnych uwzględniające: zarówno strukturę, skład chemiczny, własności mechaniczne i szereg innych wymagań stawianych materiałom do potencjalnych aplikacji medycznych, jak również projektując konstrukcję całego elementu. Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie i wytworzenie metodą metalurgii proszków porowatych funkcjonalnych materiałów gradientowych na bazie tytanu z pierwiastkami witalnymi do potencjalnego zastosowania w medycynie na długoterminowe implanty kostne.

W wprowadzeniu teoretycznym zostały przedstawione informacje dotyczące materiałów metalicznych na długoterminowe implanty kostne, ze szczególnym naciskiem na materiały na bazie tytanu. Dokonano również przeglądu literatury w odniesieniu do metalicznych, porowatych materiałów i ich pozytywnych cechach w odniesieniu do potencjalnego zastosowania w medycynie. W dalszej części przeglądu literaturowego przedstawiono funkcjonalne materiały gradientowe.

Podstawą wytwarzania materiału było opracowanie technologii wytwarzania odpowiednio aglomerowanych cząstek i syntezy materiału metodą metalurgii proszków, a także określenie wpływu parametrów procesu metalurgii proszków na rozmiar i kształt cząstek proszków oraz ich rozmieszczenie w kontekście utworzenia porów w materiale. Został wytworzony i szeroko scharakteryzowany stop o kompozycji Ti-35Zr (% wag.) w odniesieniu do zastosowanego zmiennego ciśnienia izostatycznego prasowania. Wyznaczono wartość graniczną ciśnienia prasowania, które powoduje rozdrobnienie ziarna, zmianę porowatości, a poprzez to zmianę własności mechanicznych. Metodę mechanicznej syntezy wykorzystano do wytworzenia stopu na bazie tytanu z pierwiastkami witalnymi o kompozycji Ti-26Nb-6Mo-1,5Sn (% at.). W tym przypadku

przeprowadzono analizę wpływu czasu mielenia na strukturę, mikrostrukturę, porowatość i podstawowe własności mechaniczne. Otrzymane materiały wykazały korzystne wartości modułu Younga w nanoskali oraz własności tribologiczne. Dokładne opracowanie metody kontroli wielkości porów umożliwia personalizację implantów dla pacjentów uwzględniające np. osteoporozę. Nowatorskim podejściem było zastosowanie dodatku biozgodnej cyny jako czynnika kontrolującego proces mielenia pozwalający na regulację wielkości cząstek proszku, poprawę uzysku materiału oraz jego homogenizację, a jednocześnie nie wpływa negatywnie na uzyskany materiał. Syntezę w tym przypadku prowadzono w procesie wysokoenergetycznego mielenia z zastosowaniem zmiennego czasu mielenia przy stałych pozostałych parametrach procesu dla kompozycji Ti-10Ta-8Mo(-3Sn) (% wag.).

Wszystkie etapy badań skutkowały możliwością wytworzenia materiału skonstruowanego z różnych materiałów zarówno w zakresie składu chemicznego i fazowego, jak i zróżnicowanej porowatości rozmieszczonej z zachowaniem gradientu czyli tworzących Funkcjonalne Materiały Gradientowe. Na podstawie proszków poddanych aglomeracji lub mieszaniu w młynku planetarno-kulowym został stworzony element zbudowany z trzech stref, ułożonych koncentrycznie. Obserwacje mikroskopowe potwierdziły, że poszczególne strefy są stabilnie połączone, a między nimi zaobserwowano stopniową, gradientową zmianę składu chemicznego oraz mikrostruktury. Dodatkowo badania odporności korozyjnej sugerują możliwość potencjalnego zastosowania do rekonstrukcji kości. Został również uzyskany element o budowie gradientowej otrzymany na bazie stopów Ti-25Nb-5Zr-(2Sn) (% wag.) otrzymanych metodą metalurgii proszków. Separacja siewna pozwoliła na lepszą kontrolę porowatości poszczególnych strefach oraz uzyskanie w strefie zewnętrznej bardzo dużego udziału porów, których przekrój poprzeczny osiąga wartość powyżej 500  $\mu\text{m}^2$ . Rozpoznanie wpływu poszczególnych obszarów pozwoliło na kompleksowe określenie możliwości projektowania implantów o ściśle określonych własnościach mechanicznych dopasowanych do kości pacjentów, gdzie każda strefa materiałowa może odpowiadać na różne potrzeby pacjenta.



## Abstract

The demand for long-term bone and dental implants increases year after year. Unfortunately, a high rate of premature reimplantation is observed at the same time. Despite the efforts of scientists, medics and medical companies, no perfect implant or material exist. A significant problem of currently used long-term bone implants is the mechanical mismatch between the material and the human bone.

For that reason, I decided to take a holistic approach to the design of long-term bone implants, considering: the structure, chemical composition, mechanical properties and several varieties of additional requirements for materials for potential medical applications, as well as designing the construction of the complete element. The main aim was to design and produce porous, functional gradient materials titanium-based with vital elements for potential medical applications for long-term bone implants by powder metallurgy.

The theoretical introduction presents information about metallic materials for long-term bone implants, focusing on titanium-based materials. A literature review focused on metallic porous materials and their favorable characteristics regarding potential medical applications. In the following literature review, functional gradient materials were described.

The core was the development of the technology for the production of appropriately agglomerated particles and the synthesis of the material by powder metallurgy method. In addition, the determination of the powder metallurgy parameters influence on the size and shape of the powder particles and their distribution in the perspective of the formation of the pores in the material. A Ti-35Zr (wt.%) alloy was produced and widely characterized in relation to the used isostatic pressing pressure. The limit value of the pressure, which causes grain fineness, modification of porosity, and through this change in mechanical properties, was determined. The mechanical synthesis method produced a titanium-based alloy with vital elements of Ti-26Nb-6Mo-1.5Sn (at.%) composition. In this case, the effect of milling time on the structure, microstructure, porosity and basic mechanical properties was analyzed. The obtained materials showed satisfied values of Young's modulus in nanoscale and tribological properties. The precise development of a method to control pore size makes it possible to personalize implants for patients considering, for example osteoporosis.

A novel concept was the use of biocompatible tin as a control agent for the milling process, which allows for powder particle size control, improved material yield and homogenization. The synthesis was carried out in a high-energy milling process using various times with constant other process parameters for Ti-10Ta-8Mo(-3Sn) (wt.%).

The research stages resulted in the possibility of producing a material constructed from a combination of different materials in terms of chemical and phase composition, various porosity form a Functional Gradient Materials. Based on the agglomerated and mixed powders, an element was built of three zones arranged concentrically. Microscopic observations confirmed that the particular zones were stably connected and a gradient change in chemical composition and microstructure was observed. The corrosion resistance tests suggest the possibility of potential application to bone reconstruction. A component with a gradient structure was obtained based on Ti-25Nb-5Zr-(2Sn) by powder metallurgy. The sieve separation allowed for better control of the porosity of the individual zones and the creation of a very high proportion of pores in the outer zone, the cross-sectional area of which reaches a value of more than  $500 \mu\text{m}^2$ . The recognition of the influence of individual zones allowed to design of implants with well-defined mechanical properties suited to the patient's bones, where each material zone can respond to different patient needs.

## Spis treści

Streszczenie.....	2
Abstract .....	4
<b>I. Wykaz publikacji naukowych będących podstawą rozprawy doktorskiej .....</b>	<b>8</b>
1. Dane bibliograficzne cyklu publikacji.....	14
<b>II. Wprowadzenie teoretyczne .....</b>	<b>15</b>
1. Implanty.....	16
2. Aktualnie używane materiały metaliczne oraz ich ograniczenia.....	17
3. Materiały porowate w ujęciu biomedycznym .....	24
4. Funkcjonalne Materiały Gradientowe .....	28
5. Zastosowanie metalurgii proszków w produkcji porowatych materiałów.....	30
<b>III. Autoreferat.....</b>	<b>33</b>
1. Cel pracy.....	34
2. Metody wytwarzania materiału.....	34
3. Metody badawcze .....	36
4. Omówienie prac wchodzących w cykl publikacyjnych oraz przedstawienie osiągniętych wyników .....	37
5. Wnioski.....	53
<b>IV. Literatura.....</b>	<b>55</b>
<b>V. Wykaz osiągnięć naukowych, dydaktycznych i organizacyjnych.....</b>	<b>63</b>
1. Publikacje naukowe .....	64
1.1. Dane bibliograficzne wszystkich publikacji .....	69
2. Prezentacje na konferencjach krajowych i międzynarodowych .....	69
3. Wykaz udziału i kierowania projektami .....	76
4. Kursy i szkolenia.....	77
5. Działalność organizacyjna .....	78
6. Współpraca z otoczeniem gospodarczym .....	79
7. Osiągnięcia .....	79
<b>VI. Spis rysunków i tabel .....</b>	<b>81</b>

VII. Załączniki ..... 82

Załącznik 1 - Szczegóły procesu wytwarzania materiału

Załącznik 2 - [D1] publikacja *Microstructure and porosity evolution of the Ti-35Zr biomedical alloy produced by elemental powder metallurgy*

Załącznik 3 - [D2] publikacja *Properties of porous Ti-26Nb-6Mo-1.5Sn alloy produced via powder metallurgy for biomedical applications*

Załącznik 4 - [D3] publikacja *Role of Sn as a Process Control Agent on Mechanical Alloying Behavior of Nanocrystalline Titanium Based Powders*

Załącznik 5 - [D4] publikacja *Fabrication and characterization of new functional graded material based on Ti, Ta, and Zr by powder metallurgy method;*

Załącznik 6 - [D5] treść artykułu *Porous Functionally Graded Material based on a new Ti-25Nb-5Zr-(2Sn) alloy produced using the powder metallurgy technique*

Załącznik 7 - Oświadczenia współautorów

I. Wykaz publikacji naukowych będących podstawą rozprawy  
doktorskiej

Praca doktorska pt. „*Porowate materiały na bazie tytanu do potencjalnego zastosowania w medycynie*” została opracowana na podstawie jednotematycznego cyklu oryginalnych 5 publikacji. Dysertacja jest oparta na wynikach otrzymanych w ramach kierowanego przez mgr inż. Izabelę Matuła projektu: PRELUDIUM – „*Nowe porowate stopy tytanowe do zastosowań medycznych o podniesionej odporności na korozję wytworzone w procesie mechanicznego stopowania*” (2016/23/N/ST8/03809), finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

[D1]

**Matuła I.**, Dercz G., Zubko M., Maszybrocka J., Jurek-Suliga J., Golba S., Jędrzejewska I., *Microstructure and porosity evolution of the Ti-35Zr biomedical alloy produced by elemental powder metallurgy*; *Materials*, 13 (2020) 4539, DOI: 10.3390/ma13204539; MNiSW: 140, IF<sub>2019</sub>: 3,057

W pracy zbadano mikrostrukturę i porowatość stopu Ti-35Zr (% wag.) do potencjalnej aplikacji medycznej. Wyznaczono zależność wymienionych cech materiału od zmiennego ciśnienia podczas izostatycznego prasowania. Zgodnie z oczekiwaniami otrzymano materiał na bazie  $\alpha$ -Ti o różnym stopniu porowatości. Struktura porowatości oraz własności mechaniczne nie wykazywały liniowej zależności z ciśnieniem prasowania. Pozwoliło to na wyznaczenie granicznej wartości ciśnienia prasowania, dla której do materiału wprowadzone są istotne zmiany odstające od liniowych zależności.

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań oraz metodologii wytworzenia materiałów oraz badań. Wytworzyłam materiał oraz wykonałam pomiary metodą dyfrakcji rentgenowskiej, skaningową mikroskopią elektronową oraz wyznaczyłam porowatość metodą stereologiczną. Kierowałam całością prac eksperymentalnych, opracowałam uzyskane wyniki i przygotowałam tekst publikacji.

*Mój wkład w powstanie tej publikacji wynosi 65%.*

[D2]

Dercz G., **Matuła I.**, Maszybrocka J., *Properties of porous Ti-26Nb-6Mo-1.5Sn alloy produced via powder metallurgy for biomedical applications*; *Physics of Metals and Metallography*, 120 (2019) 142-149, DOI: 10.1134/S0031918X19130040; MNiSW: 40, IF<sub>2019</sub>: 1,064

Podstawowym celem było zaprojektowanie i wytworzenie metodą metalurgii proszków wraz z zastosowaniem wstępnej syntezy nowego stopu na bazie tytanu z pierwiastkami witalnymi do potencjalnej aplikacji medycznej. Stop o składzie Ti-26Nb-6Mo-1,5Sn (% at.) został przygotowany z zastosowaniem wysokoenergetycznego mielenia, a analizowanym zmiennym parametrem był czas mielenia (20 i 40 godzin). Otrzymany materiał scharakteryzowano pod względem struktury, mikrostruktury oraz porowatości. Gotowe elementy poddano badaniom własności mechanicznych w nanobszarach oraz testom tribologicznym. Zastosowana metoda wytwarzania okazała się efektywną drogą otrzymywania porowatych stopów na bazie tytanu, pozwalającą na wstępną syntezę materiału. Analiza stereologiczna wykazała, iż materiał otrzymany po 40 godzinach mielenia i spiekaniu wykazał bardziej optymalną strukturę porowatości w odniesieniu do danych literaturowych dla potencjalnej osteointegracji.

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań oraz na wytworzeniu materiału i wykonaniu pomiarów metodą dyfrakcji rentgenowskiej, skaningowej mikroskopii elektronowej i mikrotwardości. Kierowałam całością prac eksperymentalnych, opracowałam uzyskane wyniki i przygotowałam tekst publikacji.

*Mój wkład w powstanie tej publikacji wynosi 65%.*

[D3]

**Matuła I.**, Dercz G., Zubko M., *Role of Sn as a Process Control Agent on Mechanical Alloying Behavior of Nanocrystalline Titanium Based Powders*; *Materials*, 9 (2020) 1-18, DOI: 10.3390/ma13092110; MNiSW: 140, IF<sub>2020</sub>: 3,601

Podstawą prowadzonych prac badawczych była hipoteza, iż dodatek cyny do materiałów na bazie tytanu może stanowić czynnik kontrolujący proces (PCA), co powinno pozwolić na sterowanie wielkością proszku, przebiegiem procesu oraz wspierać homogenizację materiału. W odniesieniu do materiałów do potencjalnego zastosowania w medycynie, istotnym było również określenie wpływu dodatku cyny na skład fazowy, mikrostrukturę i własności otrzymanego materiału. Analizę morfologii proszku, składu fazowego przeprowadzono dla proszków na różnych etapach procesów mielenia. Wyniki skaningowego mikroskopu elektronowego - SEM-BSE (ang. *Scanning Electron Microscope-Backscattered Electrons*) potwierdziły, że zastosowanie cyny jako PCA może zapewnić lepszą homogenizację próbek przygotowanych w wyniku co najmniej 60 godzin mielenia kulowego. Niewielki dodatek cyny pozwolił również na poprawę nanokrystalizacji materiału, w porównaniu do kompozycji bez Sn. Ponadto, udział cyny w procesie mielenia znacznie poprawił uzysk materiału po mieleniu.

Mój udział w powyższym artykule polegał na opracowaniu koncepcji badań oraz na wytworzeniu materiału i wykonaniu pomiarów metodą dyfrakcji rentgenowskiej, skaningowej mikroskopii elektronowej. Uczestniczyłam w pracach eksperymentalnych, opracowałam uzyskane wyniki i przygotowałam tekst publikacji.

*Mój wkład w powstanie tej publikacji wynosi 65%.*



## [ D4]

**Matuła I.**, Dercz G., Sowa M., Barylski A., Duda P., *Fabrication and characterization of new functional graded material based on Ti, Ta, and Zr by powder metallurgy method*; Materials, 21 (2021) 6609, 1-17, DOI: 10.3390/ma14216609, MNiSW: 140, IF<sub>2021</sub>: 3,623

Materiały na bazie cyrkonu/tytanu o zróżnicowanej porowatości i składzie zostały przygotowane metodą metalurgii proszków z zastosowaniem stopniowego izostatycznego prasowania. Całość próbki złożone są z trzech stref, połączonych w sposób permanentny z promienistym gradientem w składzie fazowym, mikrostrukturze i strukturze porów. Zaobserwowano, że mikrostruktura i właściwości zmieniają się stopniowo wraz z odległością od środka próbki, odpowiednio dla poszczególnych stref. Analiza stereologiczna wykazała zróżnicowanie porowatości w poszczególnych strefach. Ponadto porowatość warstwy wewnętrznej i zewnętrznej była znaczna oraz spełnia wymagania wymieniane w literaturze jako optymalne dla osteointegracji. Dodatkowo sprawdzono właściwości mechaniczne otrzymanych materiałów w zależności od odległości od środka próbki. Przeprowadzono również analizę właściwości korozyjnych otrzymanych materiałów. Przeprowadzono badania korozyjne, potwierdzając przydatność opracowanych materiałów stopniowanych do zastosowania w środowiskach umiarkowanie utleniających.

Mój udział polegał na zaprojektowaniu konstrukcji materiału oraz jego wykonaniu metodami metalurgii proszków. Ponadto, opracowałam zarówno koncepcję badań jak i metodologię badań. Kierowałam całością prac eksperymentalnych, wykonałam pomiary metodą dyfrakcji rentgenowskiej oraz przeprowadziłam obserwacje metodą skaningowej mikroskopii elektronowej. Opracowałam uzyskane wyniki i przygotowałam tekst publikacji.

*Mój wkład w powstanie tej publikacji wynosi 70%.*

[D5]

**Matuła I.**, Dercz G., Barylski A., Kubisztal J., *Porous Functionally Graded Material based on a new Ti-25Nb-5Zr-(2Sn) alloy produced using the powder metallurgy technique*; Journal of Alloys and Compounds, IF<sub>2022</sub>: 6.371 (praca po pierwszym etapie recenzji)

Artykuł stanowi podsumowanie dotychczasowych doświadczeń w zakresie metodyczno-technologicznym poruszonym w doktoracie, bowiem otrzymany materiał skupia się na porowatych stopach tytanu z witalnymi pierwiastkami (Nb, Zr) do potencjalnego zastosowania w medycynie. Metoda metalurgii proszków pozwoliła na otrzymanie wstępnie zsyntezowanych materiałów. Zaprojektowany został cały element zbudowany strefowo z zastosowaniem gradientowej zmiany porowatości. W artykule wykorzystano i potwierdzono, iż użycie cyny jako czynnik kontrolujący proces (PCA) pozwoliło na sterowanie wielkością proszku, przebiegiem procesu oraz umożliwiło wsparcie homogenizacji materiału. Zastosowanie cyny oraz zastosowanie separacji siewnej w przypadku składu bez cyny pozwoliło na stosowanie do wytworzenia gradientowego elementu proszków o odpowiedniej gradacji.

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań, na opracowaniu metodologii wytworzenia materiałów oraz charakterystyce badawczej otrzymanych materiałów poprzez skaningową mikroskopię elektronową oraz dyfrakcją rentgenowską. Kierowałam całością prac eksperymentalnych, opracowałam uzyskane wyniki i przygotowałam tekst publikacji.

*Mój wkład w powstanie tej publikacji wynosi 80%.*

## 1. Dane bibliograficzne cyklu publikacji

Dane bibliograficzne cyklu publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe:

Całkowita liczba publikacji:	5
Publikacje opublikowane:	4
Publikacje w trakcie procesu publikacyjnego:	1
Suma punktów MNiSW:	460
Sumaryczny IF wg listy JCR, zgodnie z rokiem opublikowania:	11,345

## II. Wprowadzenie teoretyczne

## 1. Implanty

Naukowcy i lekarze od lat obserwują wzrost zapotrzebowania na długoterminowe implanty kostne oraz stomatologiczne. Co istotne, obecnie obok znacznego zapotrzebowania ilościowego są również stawiane istotne wymagania pod względem jakości oraz wysokiej biogodności. Szczególnie jest to związane ze starzeniem się społeczeństwa, a także rozwojem chorób określanych mianem cywilizacyjnych. Według raportu WHO (Światowa Organizacja Zdrowia), blisko 60 milionów ludzi w Europie cierpi na cukrzycę II typu, a blisko 50% wśród chorych cierpi na powikłanie, jakim jest neuropatia cukrzycowa, która objawia się bólem oraz osłabieniem kończyn. Dodatkowo obserwowana jest obniżona wydajność układu krążenia, co powoduje wyraźny wzrost zagrożenia, jakim jest potencjalna amputacja kończyn [1,2]. Spośród wielu operacji i zabiegów medycznych, najbardziej popularną procedurą w kwestii długoterminowych implantów kostnych, jest alloplastyka stawu biodrowego [3]. Organizacja The National Joint Registry, tylko w samej Anglii pomiędzy latami 2003 - 2015 zarejestrowała ponad 790 000 zabiegów tego typu [4]. Natomiast w Stanach Zjednoczonych już 2003 roku szacowano, że przeprowadzono ponad 200 000 alloplastyk stawu biodrowego, a jednocześnie ponad 2,5 miliona ludzi żyło z implantem stawu biodrowego [5]. Co istotne, wskaźniki te stale rosną, bowiem w 2007 roku w samych Stanach Zjednoczonych liczba zabiegów tego typu wzrosła do około miliona, co jednoznacznie świadczy o olbrzymim wzroście zapotrzebowania na implanty [6].

Pomimo wielu wysiłków lekarzy, inżynierów oraz firm medycznych, zarówno element jakim jest implant jak i sama procedura wszczepienia znacznie odbiegają od założeń. Dlatego też obserwowany jest wysoki odsetek przedwczesnych procedur usunięcia implantu oraz ewentualnej reimplantacji, co w oczywisty sposób negatywnie wpływa na zdrowie i samopoczucie pacjenta. Tylko w Anglii, na ponad 800 tys. zabiegów implantacji stawów (kolanowego oraz biodrowego), koniecznym było dokonanie blisko 90 tys. reimplantacji endoprotez stawu biodrowego [4]. **W Polsce w roku 2019 roku wykonano ponad 94 000 zabiegów endoprotezoplastyki, z czego 8,2% zabiegów były to przedwczesne rewizje wcześniej wszczepionych implantów** [7]. W oparciu o statystyki medyczne, wspomniane przedwczesne rewizje były głównie wynikiem niestabilności mechanicznej implantu. Jednym z powodów takiego niedopasowania mogą być różnice we własnościach mechanicznych, między kością a materiałem implantu. Dużym

problemem są również zakażenia i zapalenia będące związane zarówno z samym zabiegiem operacyjnym, jak i odpowiedzią immunologiczną organizmu na materiał z którego wykonany jest implant [8,9]

Podobnie dramatyczny wzrost zapotrzebowania dotyczy również implantów dentystycznych, w szczególności odnosi się to do tych, które zapewniają najwyższy poziom funkcjonowania. W przypadku społeczeństwa europejskiego, problem w tym zakresie jest znaczący, bowiem według informacji WHO, od 20% do 90% ludzi w wieku 65-75 lat utraciło większość, o ile nie wszystkie swoje naturalne zęby. Ta sytuacja prowadzi do wielu problemów w codziennym funkcjonowaniu i w sposób istotny obniża jakość życia oraz może prowadzić do problemów zdrowotnych [10]. Dla przykładu, The American Dental Association podaje, że aż 113 milionów dorosłych ludzi w Ameryce Północnej straciło chociaż jeden ząb [11].

Przedstawione statystyki dotyczące zdrowia i sytuacji na świecie związanej z implantami w powiązaniu do przewidywań naukowców, stanowią wystarczającą motywację do kontynuacji wzmożonych wysiłków nad ulepszeniem już istniejących rozwiązań w zakresie implantów. **Głównym celem powyższego, powinno być zatem wdrożenie do produkcji nowych materiałów, zarówno w zakresie zastosowania tzw. witalnych pierwiastków, jak również opracowania nowych rozwiązań w zakresie struktury z uwzględnieniem optymalizacji ich właściwości mechanicznych, które powinny być maksymalnie zbliżone do cech kości [12]. Innymi słowy, należy opracować nowy rodzaj implantów, tak aby mogły jak najlepiej spełniać wysokie wymagania pacjentów i lekarzy, jednocześnie minimalizując ryzyko jakichkolwiek powikłań.**

## 2. Aktualnie używane materiały metaliczne oraz ich ograniczenia

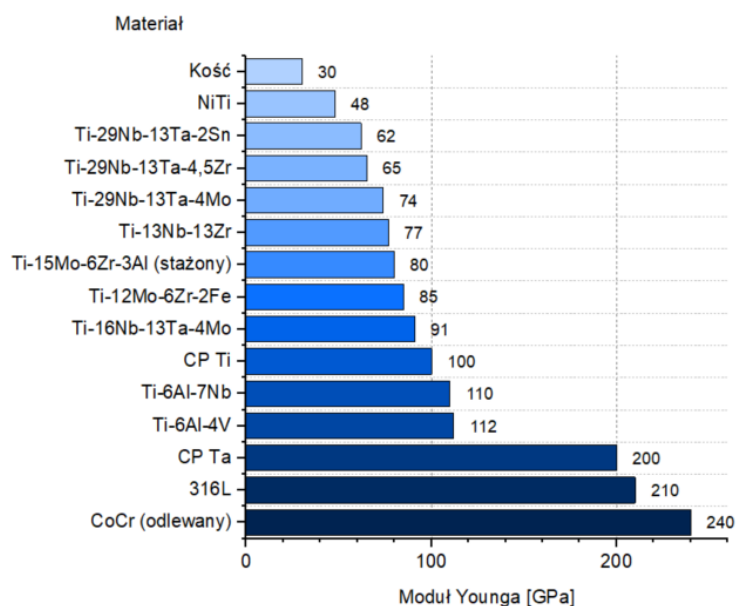
Materiały używane w medycynie można generalnie podzielić na kilka podstawowych grup materiałów: polimery, ceramiki, metal, kompozyty czy materiały biologiczne. Każda z tych grup ma swoje zalety, które pozwalają na wypełnienie funkcji do których został zaprojektowany. Niestety, pomimo wielowiekowych, sięgających starożytności prac nad biomateriałami oraz nieustannych wysiłków najlepszych specjalistów, stosowane materiały wciąż mają szereg niedoskonałości. Z uwagi na główny przedmiot niniejszej Dysertacji, w dalszych rozważaniach teoretycznych, podjęta zostanie

tematyka związana z biomateriałami metalicznymi, ze szczególnym uwzględnieniem materiałów z przeznaczeniem na długoterminowe implanty kostne i dentystyczne.

Materiały metaliczne są wybierane jako zastępstwo dla tkanek twardych (m.in. endoprotezy, płytki do zespoleń kostnych, implanty dentystyczne), w szczególności ze względu na bardzo dobre własności mechaniczne, stosunkowo łatwe przetwórstwo technologiczne (plastyczność) oraz szerokie możliwości modyfikacji zarówno w zakresie ich struktury, jak i powierzchni. Dodatkowymi zaletami metali jest ich bardzo dobra przewodność, zapewniającą szybki transfer ciepła i wolnych elektronów [13,14]. Obecnie, najszerzej stosowanymi materiałami metalicznymi na implanty chirurgiczne są stopy za stali nierdzewnej (316L), stopy na bazie kobaltu, a także czysty tytan oraz jego stopy. Stale nierdzewne charakteryzują się wysoką wytrzymałością, obojętnością chemiczną oraz podniesioną odpornością na korozję, co związane jest z obecnością w ich składzie chromu w ilości powyżej 12%, a najpowszechniej stosowanym rodzajem tej grupy materiałów jest austenityczna stal 316L. Natomiast, materiały na bazie kobaltu wyróżniają się stosunkową dobrą odpornością na zużycie oraz wytrzymałością na zmęczenie. Wśród materiałów opartych o kobalt, a używanych w medycynie możemy wyróżnić odlewniczy stop Co-Cr-Mo (Vitallium) oraz stopy Co-Ni-Cr-Mo i Co-Cr-W-Ni [13,14]. Niestety, w przypadku implantów wykonanych ze stali nierdzewnej oraz na bazie kobaltu, w wyniku procesów korozyjnych w środowisku organizmu, istnieje znaczne ryzyko uwolnienia się pierwiastków, np. niklu, chrom czy kobaltu do organizmu, co potencjalnie może stanowić bezpośrednie zagrożenie dla zdrowia pacjenta [15,16]. Kolejnym niepokojącym aspektem związanym z biomateriałami metalicznymi są ich własności mechaniczne, które różnią się znacząco od własności mechanicznych kości [17].

Aktualnie, najszerzej używanym oraz najintensywniej rozwijanym materiałem metalicznym w odniesieniu do kwestii długoterminowych implantów kostnych ale nie tylko, wydaje się być tytan oraz jego stopy. Materiał ten jest atrakcyjny nie tylko ze względu na swoją wysoką biogodność potwierdzoną badaniami, ale również dużym atutem, jest zdolność do samopasywacji, co znacznie podnosi jego odporność korozyjną. Ponadto, tytan i jego stopy charakteryzują się dobrymi własnościami mechanicznymi w porównaniu z innymi materiałami metalicznymi stosowanymi w medycynie, w szczególności na implanty. Tytan cechuje się wysoką wytrzymałością, a także stosunkowo niskim modułem Younga, w szczególności w porównaniu do innych

stosowanych materiałów metalicznych [18]. Wytrzymałość stopów tytanu jest bardzo zbliżona do wytrzymałości 316L SS, natomiast jego gęstość jest o 55% niższa niż stali. Stąd też, w porównaniu do konkretnej wytrzymałości (relacja wytrzymałość-gęstość), to właśnie stopy tytanu przewyższają wszelkie inne materiały metaliczne stosowane w implantacji [19]. W przypadku stopów tytanu, ich niższy moduł Younga waha się w zakresie 55-110 GPa, gdy porównujemy ze stalą nierdzewną 316L (210 GPa) i stopami kobaltu (240 GPa) (rys. 1) [19].



Rysunek 1 Moduł Younga dla wybranych stopów biomedycznych w porównaniu do uśrednionej wartości modułu Younga kości ludzkiej [ opracowano na podstawie 19]

Jak wspomniano powyżej, kolejnym poważnym problemem, który towarzyszy aktualnie stosowanym biomateriałom opartym na tytanie i jego stopach z przeznaczeniem na długoterminowe implanty kostne, są ich własności mechaniczne, a dokładniej, niedopasowanie własności mechanicznych materiału do własności kości ludzkiej. Taka niezgodność mechaniczna, a w szczególności różnica wartości modułu Younga pomiędzy implantem a kością, może w sposób istotny utrudniać przenoszenie obciążeń między kością, a implantem oraz powodować powstawanie dodatkowych, niekorzystnych i niekontrolowanych naprężeń w parze implant-kość. W konsekwencji, może to prowadzić do osteolizy, uszkodzenia tkanek żywych czy złamań i pęknięć kości, jak również uszkodzenia samego implantu, co w ostateczności może prowadzić do przedwczesnej reimplantacji. W konsekwencji powyższego, mogą powodować dalsze poważne powikłania zdrowotne oraz istotne pogorszenie jakości życia pacjenta [20].

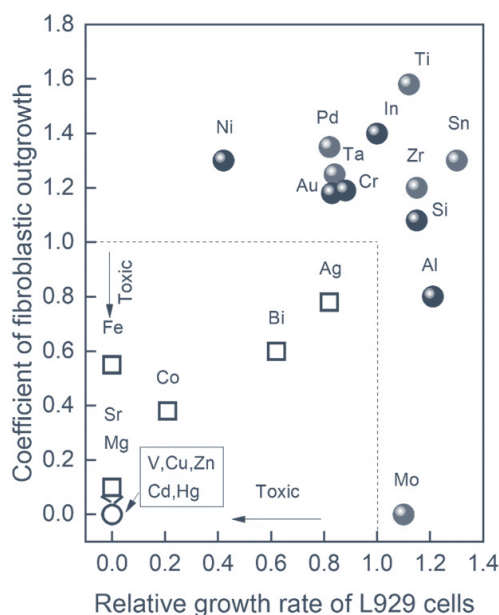


Szacuje się, że wytrzymałość ludzkiej kości wynosi od 3 do 20 MPa, natomiast wartość modułu Younga od 10 do 40 GPa, w zależności zarówno od rodzaju jak i miejsca badanej kości. Natomiast moduł Younga dla czystego tytanu ( $\alpha$ Ti) wynosi 105 GPa, a dla najczęściej stosowanego w medycynie stopu Ti-6Al-4V szacuje się, że moduł Younga wynosi 110 GPa [21–23]. Nie może zostać pominięty istotny aspekt zmian kości ludzkiej wraz z wiekiem pacjenta, a tym samym zmiany ich własności mechanicznych. Currey [24], wykazał, że wartość modułu sprężystości dla próbek kości trzylatka, pięcioletka i trzydziestopięcioletka wynosił odpowiednio 7,0; 12,8 oraz 16,7 GPa. Generalnie przyjmuje się, że u człowieka po osiągnięciu dojrzałości płciowej wartości wytrzymałości na rozciąganie i modułu sprężystości kości korowej maleją o ok. 2% na każde 10 lat życia. Badania mechaniczne próbek kości udowej z ciała 90-latka (za pomocą próby trzypunktowego zginania), pozwoliły zaobserwować spadek modułu sprężystości o 12,7% w stosunku do próbek osobnika 35-letniego [25–27]. Również aspekt zmian własności mechanicznych kości ludzkiej w wyniku różnych stanów chorobowych nie może być pomijany.

Stąd też, bazując na wyżej wskazanych niekorzystnych aspektach i ograniczeniach, w ramach niniejszej pracy doktorskiej, podjęłam badania mające na celu próbę wyeliminowania niektórych problemów materiałowych, jak również będące preludium do dalszych badań w kierunku personalizacji implantów i medycyny skupionej na potrzebach jednostki.

Wyżej wspomniany stop Ti-6Al-4V jest najszerzej stosowanym aktualnie stopem tytanu w medycynie, wykazuje najlepsze własności mechaniczne oraz najwyższą biogodność wśród znanych i stosowanych materiałów metalicznych. Do najpoważniejszych wad stopów tytanu używanych w chirurgii ortopedycznej należą: wciąż zbyt wysoki moduł Younga w porównaniu do własności mechanicznej ludzkiej kości, niska wytrzymałość na ścinanie oraz niska odporność na ścieranie [18]. Ta ostatnia cecha jest niezwykle ważna w aspekcie sztucznych stawów, ponieważ niska odporność na ścieranie może prowadzić do pojawiania się produktów tarcia jako zanieczyszczeń, a które to są powodem stanów zapalnych szczególnie w okolicach implantu, ale mogą również oddziaływać na całe ciało [28]. Równie ważnym i jednocześnie negatywnym aspektem jest stosowanie dodatków stopowych, takich jak aluminium czy wanad, które coraz częściej są określane jako biotoksyczne dla ludzkiego organizmu, a co za tym idzie stanowią potencjalne zagrożenie dla poprawnego funkcjonowania implantu, oraz

zdrowia i życia pacjentów [29,30]. Należy jednakże wskazać, że te szeroko stosowane implanty są powierzchniowo zabezpieczane przed niekontrolowanym uwalnianiem jonów dodatków stopowych. Jednak już niewielkie uszkodzenie powierzchni takiego implantu może mieć bardzo poważne skutki zdrowotne pacjenta. Uwalnianie się jonów aluminium lub wanadu za stopu Ti-6Al-4V jest możliwe, również przenikanie tych składników do naczyń krwionośnych. Uznaje się coraz częściej za przyczyny długotrwałych problemów zdrowotnych takich jak neuropatia czy choroba Alzheimera. Dodatkowo udowodniono, że nie tylko czysty wanad działa toksycznie, a również jego tlenki, które już mogą występować na powierzchni implantu [30–34]. W związku z przytoczonymi badaniami i wątpliwościami jakie wzbudzają aluminium i wanad, wielu badaczy skupia się na rozwoju stopów tytanu z pierwiastkami uznawanymi za witalne np. niob, cyrkon czy tantal (rys. 2). Jednocześnie wymienione pierwiastki mogą stanowić pożądany dodatek stopowy do tytanu poprawiający własności mechaniczne czy korozyjne jak również np. jako  $\beta$ -stabilizator tytanu [35–38].



Rysunek 2 Biologiczne bezpieczeństwo czystych pierwiastków metalicznych z zaznaczonym umiejscowieniem stosowanych stopów i czystych metali [37,57,58]

Zastosowanie cyrkonu jako pierwiastka stopowego jest wysoce bezpieczne dla ludzkiego organizmu, ponieważ obok tego że jest zaliczany do pierwiastków nietoksycznych, to nie wykazuje działania mutagennego czy rakotwórczego. Cyrkon jest położony w IV grupie układu okresowego pierwiastków, tej samej co tytan, więc implikuje

to zbliżone własności fizyko-chemiczne tych dwóch pierwiastków. Z materiałowego punktu widzenia istotnym jest, że przemiana alotropowa jest analogiczna dla tytanu i cyrkonu, a mianowicie odmianę wysokotemperaturową stanowi komórka regularna centralnie centrowana (*bcc*), a niskotemperaturową heksagonalna (*hcp*). Pierwiastek ten ma niemal całkowitą rozpuszczalność w obu fazach krystalicznych tytanu, tworząc roztwór stały. Możliwe więc jest uzyskanie stopu w szerokiej kompozycji przy jednoczesnym umocnieniu roztworu wraz z wzrostem udziału cyrkonu [39–42]. Również tantal jest zaliczany do najbardziej biokompatybilnych metali ze względu na jego niską toksyczność oraz bardzo dobrą odporność korozyjną. Z tych względów tantal rozważany jest jako świetny dodatek stopowy, szczególnie w ujęciu biomedycznym. Ze względu na swoją strukturę (*bcc*), Ta jako czysty pierwiastek jest bardzo twardy i wykazuje dużą gęstość [14]. Ponadto, w przypadku stopów opartych na tytanie, tantal jest także pierwiastkiem stabilizującym fazę  $\beta$ . Powoduje obniżenie temperatury przemiany martenzytycznej, co w rezultacie rozszerza zakres występowania fazy  $\beta$ . Naukowcy potwierdzili również, że dodanie tantalu do stopów tytanu może skutecznie zahamować występowanie niepożądanych faz (np. metastabilnej fazy  $\omega$ ) [43,44]. Dodatkowo wytworzone stopy Ti-Ta wykazują najniższą wartość modułu Younga spośród obecnie stosowanych materiałów na implanty [45]. Badania Zhou oraz Niinomi i in. [46,47] wykazały, że stopy Ti-Ta wyprodukowane metodą topienia łukowego mają wytrzymałość w zakresie 510-690 MPa w zależności od zmiennego procentowego udziału tantalu. Również badania odporności korozyjnej stopów Ti-Ta w różnych środowiskach symulujących środowisko ludzkiego organizmu (np. sztuczna ślina, zakwaszona sztuczna ślina) wykazują wyższą odporność korozyjną w porównaniu do obecnie używanych, jak np. Ti-6Al-7Nb czy Ti-6Al-4V. Efekt ten jest związany z obecnością tlenku  $Ta_2O_5$  na powierzchni materiału, który zabezpiecza przed korozją, a dodatkowo stabilizuje warstwę pasywną tytanu [48,49]. Obok tantalu, równie obiecującym pierwiastkiem jest niob, bowiem pierwiastek ten również stabilizuje fazę  $\beta$  w stopach na bazie tytanu [50,51]. Niob sam w sobie wykazuje niską cytotoksyczność oraz brak mutagenności [43]. Ponadto, stopy z układu Ti-Nb wykazują efekt pamięci kształtu oraz stosunkowo dobre własności mechaniczne, a w szczególności relatywnie niski moduł Younga [37,43,52,53]. Szereg badań potwierdziło występowanie efektu pamięci w materiałach o kompozycji Ti-26Nb (% at.) oraz o większej zawartości niobu. Stąd też, materiał ten rozważany jest jako

obiecujące zastępstwo dla aktualnie szeroko używanego stopów Ti-Ni wykazujących efekt pamięci kształtu [43,53–56].

Dodatkowo, odpowiedni dobór pierwiastków stopowych może w pewnym zakresie, poprzez ustalenie odpowiedniego składu fazowego, pozytywnie wpłynąć na własności mechaniczne materiału w celu przybliżenia własności całego implantu do własności kości. W zależności od wpływu jaki wywierają pierwiastki stopowe na temperaturę przemiany fazowej możemy je podzielić jako neutralne (np. Sn, Zr), czyli mające pomijalnie mały wpływ na strukturę, a także stabilizujące fazę  $\alpha$  (np. Al, O) czyli powodujące rozszerzenie zakresu temperatur występowania fazy  $\alpha$ . Wyróżniamy również pierwiastki stabilizujące fazę  $\beta$  (np. Mo, Ta, Nb, V), które powodują obniżenie temperatury przemiany, a tym samym rozszerzają zakres występowania fazy  $\beta$  w kierunku niskich temperatur. W przypadku fazy  $\alpha$ -Ti mamy do czynienia z strukturą heksagonalną o gęstym ułożeniu (*hcp*), natomiast faza  $\beta$  wykazuje komórkę elementarną regularną przestrzennie centrowaną ( $Im\bar{3}m$ ). Jak powszechnie wiadomo, wraz za zmianą składu fazowego a przez to zmianą struktury, idą również zmiany własności materiału. Stąd też, w zależności od składu fazowego stopy tytanu charakteryzują się odmiennymi zaletami i wadami, co prezentuje tab. 4. Jak wynika z zestawienia tabelarycznego, jednofazowe stopy  $\alpha$  wykazują dobre własności odlewnicze, charakteryzują się dużą stabilnością cieplną, wytrzymałością na pełzanie oraz odkształceniem plastycznym. Natomiast  $\beta$ -stopy tytanu wykazują wysoki stosunek wytrzymałości do gęstości materiału, stosunkowo niski moduł sprężystości, wysoką odporność na zużycie zmęczeniowe oraz bardzo dobrą odporność na korozję [37,38,43,59]. Pomiędzy tymi materiałami znajduje się również całe spektrum stopów dwufazowych  $\alpha+\beta$ , o własnościach zależnych od zawartości poszczególnych faz, uzyskanej mikrostruktury jak i zastosowanych procesów technologicznych oraz ewentualnej dalszej obróbki. To właśnie stopy  $\alpha+\beta$  są najczęściej i najszerszej wykorzystywane na implanty jak np. wspomniany wyżej Ti-6Al-4V. Warto wspomnieć, że stopy dwufazowe oraz metastabilne stopy  $\beta$  mogą być poddane obróbce cieplnej złożonej z zabiegów przesycania i starzenia w celu podniesienia wytrzymałości materiału [29,59,60].

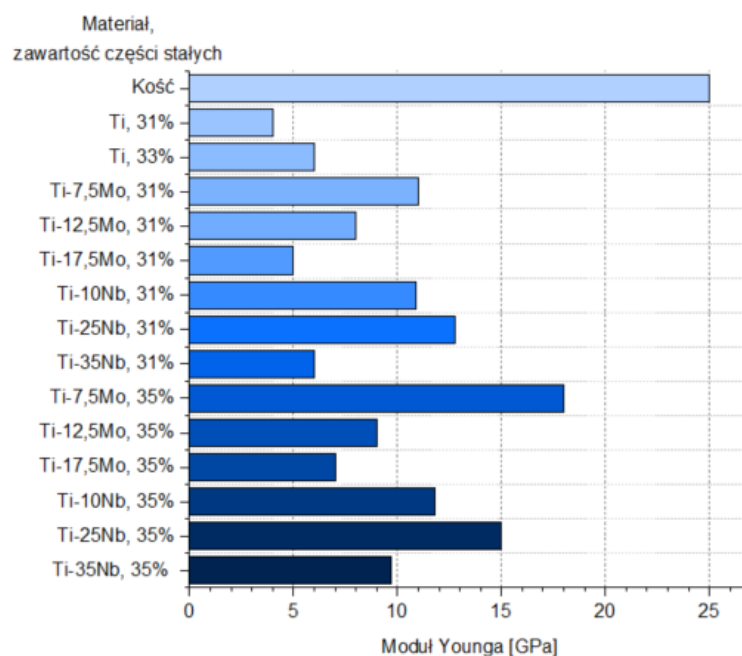
Tabela 1 Wybrane własności mechaniczne stopów  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  Ti oraz  $\beta$ -Ti [opracowano na podstawie 53]

	$\alpha$	$\alpha+\beta$	$\beta$
Gęstość	+	+	-
Wytrzymałość	-	+	++
Plastyczność	-/+	+	+/-
Wytrzymałość na pękanie	+	-/+	+/-
Wytrzymałość na pełzanie	+	+/-	-
Odporność korozyjna	++	+	+/-
Spawalność	+	+/-	-
Formowalność na zimno	--	-	-/+

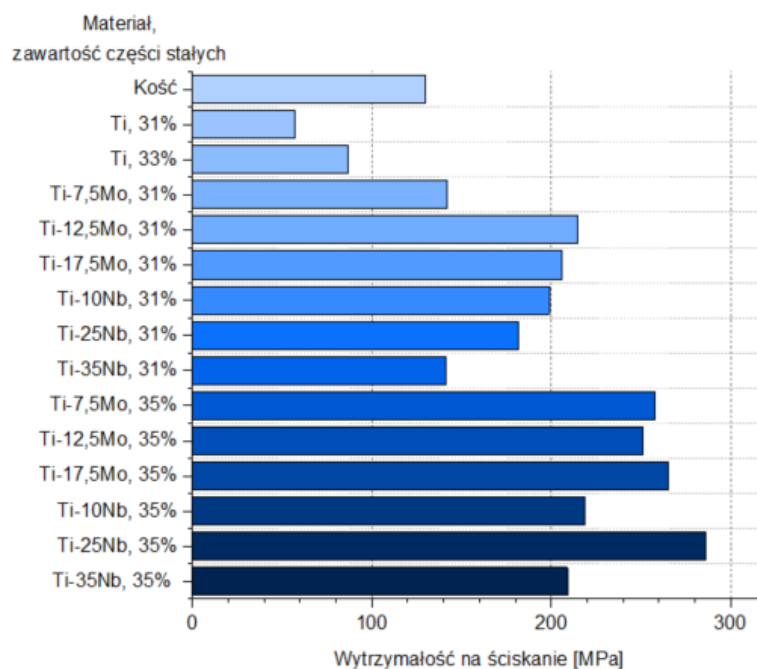
### 3. Materiały porowate w ujęciu biomedycznym

Kolejną możliwością zmiany własności mechanicznych implantu/materiału jest celowe wprowadzenie porowatości do elementu. Powszechnie wiadomo, że porowatość ma wpływ na własności mechaniczne, takie jak wytrzymałość czy moduł sprężystości całego elementu, a także wykazano wpływ porowatości na odporność korozyjną materiału [20,61–66]. Przywołując badania Oh i in. [67], można skonstruować, że zmniejszenie wartości modułu Younga jest skorelowane z wprowadzeniem porowatości do materiału, co więcej zaobserwowano liniową zależność pomiędzy porowatością, a wartością modułu sprężystości badanego materiału. Według przytoczonych badań, stop na bazie tytanu z porowatością ok. 30%, wykazywał moduł sprężystości zbliżony do wartości kości korowej. Bansiddhi i in. [68] informuje o wprowadzeniu porowatości w wymiarze 50% do CP-Ti, dzięki czemu otrzymano materiał dla którego moduł sprężystości wynosił 25 GPa, podczas gdy dla nieporowatego CP-Ti moduł ten wynosi ok. 100 GPa, a więc różnica w parametrach mechanicznych jest znaczna. Bardziej komplementarne badania nad korelacją porowatości i własności mechanicznych przeprowadził Yang i in. [69], gdzie badaniom zostały poddane materiały na bazie tytanu wytworzone metodą gelcasting, wykazujące różny stopień porowatości. Generalnie, zaobserwowano zależność pomiędzy spadkiem wartości wytrzymałości na ściskanie oraz

wartości modułu Younga wraz z zwiększeniem porowatości materiału. Wyniki dla własności mechanicznych przebadanych próbek są zaprezentowane na rysunku 3. Wspomniane badania wskazały, że wprowadzenie 30-35% porowatości do materiału na bazie tytanu pozwala na otrzymanie niższej wartości modułu Younga niż wartości tej wielkości dla ludzkiej kości. **Dodatkowo, badania te potwierdzają wcześniej wspomniane możliwości wpływu na własności mechaniczne poprzez wprowadzenie dodatków stopowych, ponieważ zaobserwowano wzrost wytrzymałości na ściskanie wraz z dodaniem niobu i molibdenu. Generalnie, wytrzymałość na ściskanie litych stopów na bazie tytanu jest wyższa od wytrzymałości czystego porowatego tytanu czy też kości ludzkiej.**



Rysunek 3 Moduł Younga dla porowatych stopów tytanu w porównaniu do kości dorosłego człowieka [opracowano na podstawie 69]

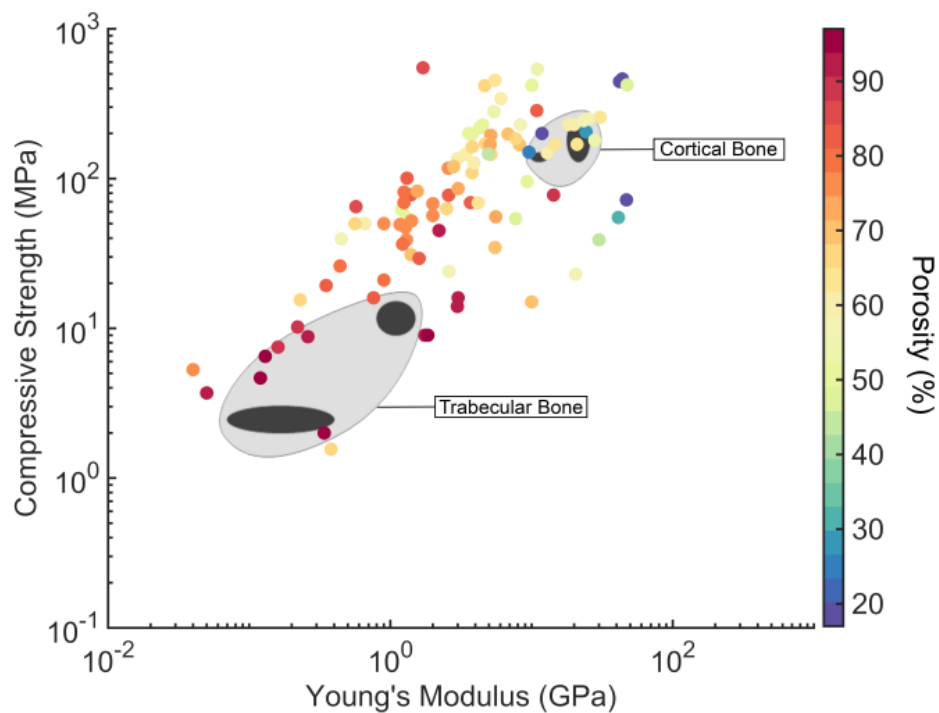


Rysunek 4 Wytrzymałość na ściskanie dla porowatych stopów tytanu w porównaniu do kości dorosłego człowieka [opracowano na podstawie 69]

Porowate stopy w ujęciu biomedycznym znajdują coraz szersze zainteresowanie w literaturze naukowej. Takemoto i in. [70], przeprowadził badania nad porowatymi stopami do potencjalnego zastosowania w medycynie, w wyniku których wskazał, że materiał tytanowy z 40% porowatością może być korzystną alternatywą dla tradycyjnych materiałów metalicznych do medycznych zastosowań. Dodatkowym, niezwykle ważnym z punktu widzenia medycznego aspektem występowania porowatości w materiale, jest rozwinięcie powierzchni elementu, bowiem w odpowiednich granicach stanowi aspekt wspomagający przyczep komórek do powierzchni oraz pozwala na wnikanie komórek do wnętrza implantu. Należy wskazać, że generalnie w tkance kostnej występują cztery typy komórek odpowiedzialne za konkretne fazy wzrostu i utrzymanie kości w nieustannym stanie przebudowy: osteoblasty, osteoklasty, osteocyty oraz komórki wyściółki kostnej, które uznawane są za prekursorów osteoblastów. Każde z tych komórek mają swoje ściśle określone zadania: komórki osteoblastów odpowiadają za produkcję i mineralizację nowych komórek kostnych, osteocyty utrzymują żyjące komórki, natomiast osteoklasty odpowiadają za resorpcję macierzy [71]. Ze względu na tak wysoką specyfikację komórek, również struktura porów w implancie musi być ściśle określona pod względem ich rozmiarów, rozmieszczenia oraz połączenia. Tak zaprojektowana porowatość w materiale ma za zadanie jak najlepiej spełniać założone funkcje, w szczególności wyspecjalizowane

na potrzeby poszczególnych komórek kości, a przez to prowadzić do znacznego polepszenia połączenia implant-kość. Dodatkowym aspektem jest również struktura porowatości, zaprojektowana tak by pozwalała, a nawet wspomagała formowanie nowych, stałych tkanek. Badacze zgadzają się co do tego, że wysoka porowatość i stosunkowo duże pory ułatwiają wrastanie tkanek oraz osteointegrację tuż po zabiegu wszczępienia materiału. W latach 70. Hulbert i in. [72] przeprowadził badania podczas których do kości udowej psa wszczępieno ceramiki o 46% porowatości. Badania te pozwoliły na określenie zróżnicowania między komórkami, a także relacji między konkretnymi porami i konkretnymi rodzajami porów. W szczególności pozwoliło to na określenie tych komórek, które wykazywały większe osiedlenie w konkretnych wielkościach porów. Najmniejsze pory o średnicy, 10-75  $\mu\text{m}$  były penetrowane przez tkankę włóknistą, natomiast w pory o średnicy 75-100  $\mu\text{m}$  wnikała niezmineralizowana tkanka osteoidalna. Karageorgiou i in. [73] analizując wiele prac naukowych przedstawili, że dla optymalnego połączenia, minimalna średnica pora to 100  $\mu\text{m}$ . W przypadku badań dotyczących kości królików wykazano, iż pory o średnicy między 150  $\mu\text{m}$ , a 600  $\mu\text{m}$  wykazują najbardziej optymalną wielkość do wnikania komórek i osteointegracji. We wspomnianym badaniu, dodatkowo wyróżniono również pory o średnicy od 50  $\mu\text{m}$  do 125  $\mu\text{m}$ , jako te które również pozwalają na umiejscowienie komórek wewnątrz porów [74,75]. Za najbardziej optymalny rozmiar porów, umożliwiający wzrost tkanki kostnej, w wielu pracach uznano pory o średnicy w zakresie od 100 do 500  $\mu\text{m}$ , co więcej wynik ten zgadza się z rozmiarami kanału Haversa w kości ludzkiej [76,77]. W odniesieniu do powyższego, nie mniej istotnym wydaje się być zaprojektowanie i stworzenie struktury połączonych porów, która powinna pozwolić na transport płynów do wszystkich komórek. Przyjmuje się, że pory o średnicy większej niż 300  $\mu\text{m}$  pozwalają na wnikanie drobnych naczyń krwionośnych, zapewniających ukrwienie tworzących się komórek, a tym samym lepsze utlenienie nowo tworzącej się tkanki [73]. Wymienione powyżej aspekty jednoznacznie wpływają na poprawę stabilności połączenia między kością a implantem, co skutkuje mniejszą możliwością poluzowania implantu oraz znacznie polepsza zdolności do przenoszenia naprężeń [20,78,79]. Opierając się na wieloletnich badaniach naukowców przyjmuje się, że najbardziej optymalny rozmiar porów jest pomiędzy 50  $\mu\text{m}$ , a kilkaset mikrometrów w średnicy Fereta. Znaczenie ma również przestrzenne rozmieszczenie porów i ich połączenie, które umożliwia przemieszczanie się płynów ustrojowych oraz odpowiednie odżywienie komórek.

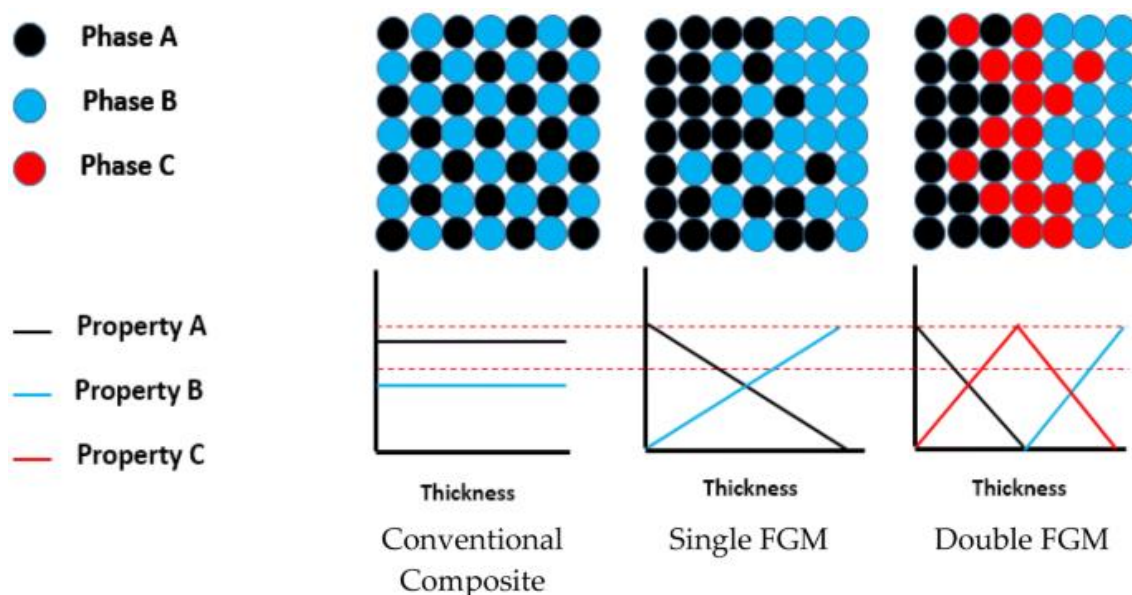




Rysunek 5. Wytrzymałość na ściskanie i moduł Younga oraz moduł Younga addytywnie wytworzonych struktur kratowych naniesiono na wykresy Ashby'ego ludzkiej kości trabekularnej i korowej [80]

#### 4. Funkcjonalne Materiały Gradientowe

Funkcjonalne materiały gradientowe (FGM – *Functionally Graded Materials*), są to materiały, których struktura, kompozycja czy porowatość jest rozmieszczona pod względem konstrukcyjnym w sposób gradientowy. Budowa takiego elementu charakteryzuje się mikroskopowymi obszarami niejednorodnego materiału wraz z przejściami pomiędzy tymi obszarami, które w całości tworzą gradient pod względem analizowanego czynnika [81–84]. Zmianę budowy i własności na przekroju materiału prezentuje rysunek 3. Przykładem takiego elementu jest implant dentystyczny o gradientowej kompozycji od czystego tytanu na jednym końcu elementu, do mieszaniny tytanu i 20% hydroksyapatytu na przeciwległej stronie. Tytan jako pierwiastek metaliczny ma zapewnić wytrzymałość całego elementu, natomiast hydroksyapatyt jest materiałem, który wykazuje najwyższą biogodność z kością [85].



Rysunek 6 Zmiana właściwości kompozytów konwencjonalnych i FGM [81]

Kolejnym przykładem, są tytanowe próbki o kształcie cylindra o zmiennej porowatości wzdłuż elementu. Torres i in. [86] wytworzyli próbki mieszając proszek tytanowy z NaCl (zastosowanym jako substancja porogenna) w różnych stosunkach oraz stosując różne ciśnienie podczas wytwarzania. Obok opracowania procedury produkcji próbek o powtarzalnej strukturze porowatość, autorzy metoda ultrasonograficzną wykazali potencjał na poprawienie wartości modułu sprężystości bez znacznej straty wytrzymałości całego elementu. Podobną metodę wytwarzania i podejście do tworzenia materiałów z gradientową porowatością przedstawił Pavon i in. [87]. Wykazano, że najniższy moduł Younga został wyznaczony dla próbki w której stosunek porowatości poszczególnych stref wynosił odpowiednio 50-30-50 %. W kolejnych badaniach Torres z grupą badawczy [88] wytworzyli próbki za pomocą metalurgii proszków i spiekania o porowatości zmieniającej się wzdłuż osi cylindra próbki. Porowatość kolejnych warstw wytworzonego materiału zmieniała się od 15 do 45 %. Opracowanie odpowiedniego gradientu porowatości pozwoliło na poprawę wytrzymałości względem zwykłych porowatych materiałów, a dodatkowo zanotowano obniżenie modułu Younga, od 75 GPa do 34 GPa. Badania te wykazały możliwość otrzymania materiałów o lepszej równowadze mechanicznej pomiędzy granicą wytrzymałości, przy jednocześnie stosunkowo niskim module Younga.

Opisane powyżej doniesienia literaturowe wskazują nie tylko na wysoki wpływ obecności porowatości na własności mechaniczne, ale również informują o dużym znaczeniu rozmieszczenia porowatości i jej zmiennej wartości dla osiągnięcia najbardziej pożądanego zestawienia cech pod względem mechanicznym dla całego elementu [84,89,90].

## 5. Zastosowanie metalurgii proszków w produkcji porowatych materiałów

Istnieje wiele metod wytwarzania materiałów, w szczególności tych na bazie tytanu. Jedną z znajdujących coraz szersze zastosowanie jest metoda metalurgii proszków, obejmująca różne procesy, takie jak: spiekanie konwencjonalne (CS) [91], samorozwijająca się synteza wysokotemperaturowa (SHS) [92], prasowanie izostatyczne na gorąco (HIP) [93], spiekanie w plazmie iskrowej (SPS) oraz metoda metalurgii proszków z zastosowaniem substancji porogennych [94–97], celem otrzymania materiałów o zróżnicowanej budowie oraz właściwościach. Metalurgia proszków jest to technologia wytwarzania materiału, w procesie której nie zachodzi przeprowadzenie substratów, jak i produktów do stanu ciekłego. Określona porowatość może być osiągnięta w metalurgii proszków na kilka sposobów, między innymi poprzez kontrolę parametrów mielenia, ciśnienia zagęszczania, temperatury i czasu spiekania materiału. Spośród wielu metod w metalurgii proszków, jedną z najczęściej wykorzystywanych odmian jest mechaniczne stopowanie (MA) (ang. *Mechanical Alloying*). Jest to technika, która umożliwia wytwarzanie jednorodnych materiałów z mieszanin proszków pierwiastków. Proces ten zachodzi w momencie, gdy proszki są ze sobą mielone. Unikalność tego procesu pozwala na produkcję elementów z materiałów trudnych do przetworzenia innymi metodami, jak np. metali ogniotrwałych, węglików czy metali o dużych różnicach w temperaturze topnienia lub gęstości. Istnieje wiele parametrów związanych z urządzeniami używanymi w procesie metalurgii proszków w szczególności podczas mechanicznego stopowania, które wpływają na finalny materiał. Między innymi jest to rodzaj młyna i materiału, z którego wykonane są pojemniki i kulki. Ponadto, istotne są parametry związane z procesem mielenia, takie jak prędkość mielenia, czas, stosunek masy mielników do proszku jak i rodzaj zastosowanej atmosfery podczas procesu. Obok samego zabiegu

mielenia, istotne są również pozostałe parametry procesu metalurgii proszków jak ciśnienie prasowania czy temperatura spiekania [98–100]. Torres i in. [101] próbowali określić wpływ ciśnienia prasowania i temperatury spiekania na porowatość tytanu. Niższe wartości porowatości całkowitej uzyskano dla wyższych wartości ciśnienia zagęszczania i temperatury spiekania. Jednym z rozwiązań mających na celu zapewnić porowatość produktu jest użycie substancji porogennych (ang. *space holders*), których zadaniem jest utrzymywanie przestrzeni między cząstkami proszku, a po wytworzeniu materiału są z niego usuwane np. poprzez wygrzewanie [102]. Przykładowo używane materiały jako porogeny to: skrobia z tapioki [103], mocznik [96], chlorek sodu [95,96], karbamid [94], wodorowęglan amonu, amon,  $K_2CO_3$ , PMMA czy magnez [97,104]. Substancje te są wybierane na podstawie różnych kryteriów, takich jak: brak reaktywności z tytanem oraz łatwy proces usuwania. Dodatkową zaletą metody wykorzystującej substancje porogenne, jest możliwość otrzymania materiału jednorodnego o regulowanej porowatości oraz kształcie porów. Jednakże potencjalne zastosowanie materiału w medycynie wymusza dodatkowe kryteria, bowiem takie materiały porogenne powinny być biokompatybilne a w procesie ich rozpadu powinny pozostawać związki obojętne dla ludzkiego organizmu. Jednym z proponowanych rozwiązań jest użycie mocznika czy wodorowęglanu amonu, jednak związki te mają stosunkowo niską temperaturę topnienia/dysocjacji, co powoduje ich usuwanie przez obróbkę termiczną, a zatem mogą powodować utlenianie. Wenjuan i in. [94] wyprodukował materiał na bazie tytanu z użyciem kulistych cząstek mocznika i z powodzeniem uzyskał materiał o porowatości w zakresie 55-75%. Warto odnotować, iż rozmiar porów w materiale końcowym był większy niż rozmiar użytych cząstek węgla. Co bardziej znaczące dla materiałów na implanty, Moduł Younga wytworzonych materiałów mieścił się w zakresie 3,0-6,4 GPa, co spełnia wymagania mechaniczne porowatych substytutów kości. W innym analizowanym przypadku [105], badacze zmieszali proszek tytanu z NaCl jako porogennym, i stosując technikę swobodnego spiekania wytworzyli materiał który wykazywał porowatość w zakresie 40-70%. A także zaobserwowano dwa rodzaje porów: połączone makropory i izolowane pory powstałe podczas spiekania. Inni badacze, Byounggab i in. [96] określili wpływ kształtu zastosowanych porogennych na strukturę porów i właściwości mechaniczne całego elementu. Stwierdzili oni, że właściwości mechaniczne materiału wytworzonego z użyciem największych, kulistych cząstek przestrzennych są gorsze niż materiału wytworzonego z użyciem mniejszych, nieregularnych cząstek. Niestety,

zastosowanie wyżej wskazanych porogów nie jest bezpieczne w odniesieniu do materiałów do zastosowania na długoterminowe implanty kostne. Pozostałości substancji porogennych lub produktów ich rozpadu, mogą być szkodliwe dla ludzkiego organizmu. Dodatkowo pozostałości mogą wchodzić w reakcje z materiałem implantu i tworzyć węgliki czy tlenki, które mogą być niepożądane w materiale i negatywnie wpływać na biokompatybilność czy własności mechaniczne. Problematyczne są również substancje używane podczas procesu mielenia (*PCA-Process Control Agent*). Tradycyjne środki PCA mogą bowiem powodować wprowadzenie pierwiastków takich jak tlen, wodór czy węgiel do końcowego materiału, co potencjalnie może być niekorzystne z uwagi na możliwość tworzenia się tlenków czy węglików metali, co może na przykład utrudnić np. obróbkę mechaniczną otrzymanego materiału.

### III. Autoreferat

## 1. Cel pracy

Na podstawie analizy danych literaturowych w niniejszej pracy doktorskiej postawiono tezę:

Możliwe jest wytworzenie metodą metalurgii proszków, funkcjonalnych materiałów gradientowych do potencjalnego zastosowania w medycynie na długoterminowe implanty kostne, poprzez opracowanie technologii produkcji stopów na bazie tytanu ze ściśle zdefiniowaną porowatością, w szczególności: określeniem wpływu parametrów procesu na rozmiar i kształt cząstek proszków oraz ich rozmieszczeniem w kontekście utworzenia porów w materiale.

Głównym celem rozprawy doktorskiej jest opracowanie i wytworzenie metodą metalurgii proszków porowatych funkcjonalnych materiałów gradientowych do potencjalnego zastosowania w medycynie na długoterminowe implanty kostne oraz określeniem wpływu parametrów procesu na rozmiar i kształt cząstek proszków oraz ich rozmieszczeniem w kontekście utworzenia porów w materiale.

Podejście holistyczne (w odniesieniu do kompozycji chemicznej, własności mechanicznych oraz porowatości) do projektowania materiałów na implanty może doprowadzić do polepszenia własności w porównaniu z aktualnie szeroko stosowanymi materiałami na implanty jak np. Ti6Al4V.

## 2. Metody wytwarzania materiału

Wszystkie materiały służące do realizacji postawionej tezy badawczej, zostały wytworzone metodą metalurgii proszków z wyróżnieniem trzech etapów: wysokoenergetyczne mielenie/mieszanie proszków, izostatyczne prasowanie oraz spiekanie. W pierwszym etapie produkcji materiału stosowano planetarny młyn kulowy Fritsch Pulverisette 7 premium line, a podczas procesów stosowano obojętny gaz ochronny w postaci argonu o wysokiej czystości (99,99%). Zastosowana technika wytwarzania umożliwia przeprowadzenie kilku odmiennych procesów technologicznych w celu otrzymania finalnego materiału w różnej postaci. Należy podkreślić, że zmiana

charakteru proszku po procesie jest możliwa poprzez odpowiednie ustalenie zmiennych parametrów procesu, na skutek czego możliwe jest różne oddziaływanie mielników na materiał. Tym samym jest możliwe wykonanie mechanicznej syntezy, aglomeracji czy mieszania proszków regulując i znając wzajemne korelacje pomiędzy takimi parametrami jak: czas mielenia, prędkość obrotowa, stopień wypełnienia pojemnika, wielkość i rodzaj użytego medium mielącego, stosunek wagowy materiału do medium mielącego, użyte substancje wspomagające proces lub ich brak jak również atmosfera w której prowadzony był proces. W szczególności, proces mieszania proszków wyjściowych ma na celu ich równomierne rozmieszczenie oraz ujednoczenie składu w całej próbce. Kolejną możliwością jest przeprowadzenie procesu rozdrabniania materiałów proszków wyjściowych celem uzyskania materiałów o zróżnicowanej dyspersji. Rozszerzeniem jest proces mechanicznej syntezy, która pozwala nie tylko na rozdrobnienie proszków wyjściowych, ale w szczególności na syntezę zawartych materiałów. Jest to niezwykle ważne szczególnie w odniesieniu do pierwiastków trudnych do połączenia konwencjonalnymi metodami, np. pierwiastków różniących się znacznie temperaturą topienia (Ti: 1668°C, Ta: 3020°C, Sn: 232°C) czy pierwiastków o różnej gęstości (Ti: 4,51 g/cm<sup>3</sup>, Ta: 16,6 g/cm<sup>3</sup>, Sn: 7,3 g/cm<sup>3</sup>) [35,106].

W ramach prac na doktoratem, **w oparciu teorię na temat cyklicznych przebieg procesów mających miejsce w młynie planetarno-kulowym, opracowałam parametry procesu pozwalające także na aglomerację cząstek proszku.** W ten sposób prowadzony proces pozwolił na otrzymanie stosunkowo dużych cząstek proszków [100,107], które umożliwiają otrzymanie odpowiedniej porowatości w finalnym materiale.

Kolejnym etapem przygotowania próbek było jednostronne izostatyczne prasowanie na zimno z wykorzystaniem matryc cylindrycznych. **Prasowanie odbywało się jednoetapowo w przypadku próbek nie gradientowych, oraz dwu- lub trój- etapowo w sposób pozwalający na uzyskanie gradientowej konstrukcji wyprasek typu FGM.**

Ostatnim etapem pozwalającym na dalszy przebieg syntezy oraz dyfuzji między składnikami czy cząstkami proszku było spiekanie. Próbki każdorazowo były umieszczane w kwarcowej ampule, która zapewniała próżnię 10<sup>-5</sup> MPa. Parametry spiekania, takie jak: temperatura oraz czas były dobierane w zależności od zastosowanych materiałów i oczekiwanych efektów.

Podsumowując, w zakresie wytwarzania materiału badań w niniejszej dysertacji należy wyróżnić dwa główne zadania.



Pierwszym zadaniem było opracowanie technologii wytwarzania proszków z użyciem metody metalurgii proszków, w tym dobrania parametru procesu, tak aby w zależności od wybranego procesu otrzymany materiał ściśle spełniał wstępne założenia.

Drugim ważnym aspektem było takie łączenie proszków aby otrzymać materiały o gradientowej budowie, o stałym i stabilnym połączeniu pomiędzy poszczególnymi obszarami pełnego elementu.

### 3. Metody badawcze

Podczas badań materiałów na każdym z etapów produkcji gotowych elementów wykonywano badania różnymi technikami pozwalającymi określić strukturę, mikrostrukturę, porowatość oraz własności wytworzonych materiałów. Wykorzystano następujące techniki badawcze:

- Dyfrakcja rentgenowska
- Analiza struktury metoda Rietveld'a
- Analiza mikronaprężeń i średniego rozmiaru kryształitów z zastosowaniem metody Williamsona-Halla
- Mikroskopia optyczna
- Skaningowa mikroskopia elektronowa
- Analiza składu chemicznego z zastosowanie detektora EDS
- Transmisyjna mikroskopia elektronowa
- Tomografia komputerowa
- Porozymetr
- Analiza stereologiczna
- Pomiary własności mechanicznych w nano- i mikroobszarach
- Pomiary tribologiczne na sucho i w roztworze Ringera
- Badania odporności korozyjnej

#### 4. Omówienie prac wchodzących w cykl publikacyjnych oraz przedstawienie osiągniętych wyników

Idea pracy nad nowymi metalicznymi materiałami do zastosowań jako długoterminowe implanty kostne wychodzi poza schemat zaprojektowania tylko samego materiału, bowiem w swej pracy doktorskiej proponuję holistyczne podejście celem zaprojektowania całego elementu, w którym połączone zostaną własności samego otrzymanego materiału w postaci proszku, konstrukcji elementów oraz wpływ występującego gradientowego przejścia między poszczególnymi strefami. Należy zwrócić uwagę, że stworzenie elementu zbudowanego z poszczególnych, odmiennych obszarów, pozwala na to aby każdy z obszarów mógł lepiej wypełniać stawiane mu wymagania. Dodatkowym aspektem jest występujące pomiędzy nimi połączenie gradientowe, które służy solidnemu połączeniu stref z uniknięciem skokowych zmian np. własności mechanicznych czy składu chemicznego. Stąd też, tworzenie materiałów o gradiencie wielkości zarówno cząstek proszku jak i porów do potencjalnego zastosowania jako implanty kostne, wydaje się być wysoce uzasadnione. Pozwala to na szerokie spojrzenie na materiał uwzględniając kompozycję chemiczną, własności, strukturę poszczególnych obszarów, które tworzą cały element. Dlatego też dokładne opracowanie technologii wytwarzania poszczególnych materiałów jest niezwykle ważne w kontekście przyszłościowego projektowania materiału z uwzględnieniem personalnych i osobniczych potrzeb pacjenta.

Wyniki badań dotyczące struktury i właściwości poszczególnych grup otrzymanych materiałów zostały opublikowane w formie jednotematycznego cyklu [D1- D5] artykułów o zasięgu międzynarodowym oraz zaprezentowane podczas wielu konferencji krajowych oraz międzynarodowych.

Analiza stanu zagadnienia oraz wstępnych wyników badań własnych, wykazała zasadność podjęcia próby wytworzenia porowatych, funkcjonalnych materiałów gradientowych w oparciu o nietoksyczne stopy tytanu metodą metalurgii proszków jak również określenia ich struktury krystalicznej, morfologii proszków, mikrostruktury elementów gotowych oraz wybranych właściwości mechanicznych i odporności korozyjnej.

Realizacja powyższego założenia (hipotezy) wymagała ustalenia warunków wstępnej syntezy stopów tytanowych zawierających pierwiastki witalne (Zr, Nb, Mo, Ta, i Sn), które polegały na opracowaniu parametrów metalurgii proszków w tym procesie aglomeracji lub mielenia, pozwalające na wstępną syntezę układów wieloskładnikowych, w szczególności dwu-, trój- oraz czteroskładnikowych. Na każdym ze wskazanych etapów, analizowano skład fazowy i chemiczny oraz morfologię finalnego ziarna. Dalszym etapem była opracowanie technologii produkcji stopów na bazie tytanu ze ściśle zdefiniowaną porowatością oraz określenie wpływu parametrów procesu na rozmiar i kształt cząstek proszków oraz ich rozmieszczeniem w kontekście utworzenia porów w materiale. Po otrzymaniu końcowego materiału określono skład fazowy, mikrostrukturę, porowatość oraz wybrane właściwości mechaniczne.

Głównym celem artykułu *Microstructure and porosity evolution of the Ti-35Zr biomedical alloy produced by elemental powder metallurgy [D1]*, była obserwacja i ocena wpływu ciśnienia użytego podczas izostatycznego prasowania na zimno na otrzymane wypraski, szczególnie w aspekcie porowatości. Obserwacje te przeprowadzono dla stopu o składzie Ti-35Zr (% wag.), gdzie dla proszków zastosowano identyczne parametry procesu mielenia, jednak zmienną procesu była wartość nacisku (250; 500; 750 i 1000 MPa) użytego podczas izostatycznego jednoosiowego prasowania. W literaturze istnieje wiele dowodów na zasadność stosowania stopów z układu Ti-Zr do zastosowań biomedycznych, bowiem nie wykazują cytotoksyczności komórkowej, a co więcej wspierają przyłączanie i rozprzestrzenianie komórek. Istotnym jest również fakt, że stopy z tego układu wykazały długoterminową stabilność osteointegracyjną, co jest związane z wieloma czynnikami, w tym kompozycją i dobrymi własnościami mechanicznymi [6–9]. Obserwacje mikroskopowe oraz analiza stereologiczna materiału po spieku ujawniły znaczące różnice w mikrostrukturze oraz porowatości pomiędzy próbkami. Na podstawie zdjęć mikroskopowych ([D1] rysunek 3) wykonano stereologiczną analizę mikrostruktury poprzez ocenę przekroju poprzecznego. Średnia wielkość przekroju ziarna wyniosła kolejno 35,06  $\mu\text{m}^2$ , 33,15  $\mu\text{m}^2$ , 21,17  $\mu\text{m}^2$  oraz 34,85  $\mu\text{m}^2$  dla próbek wykonanych z wykorzystaniem nacisku prasowania odpowiednio: 250, 500, 750 oraz 1000 MPa. Zmiany wielkości ziarna korelują w pewnym stopniu z wartościami mikrotwardości ([D1] rysunek 7). Próbką wykonaną z zastosowaniem nacisku 500 MPa wykazuje najniższą wartość mikrotwardości (136 HV), natomiast próbka wykonana pod naciskiem 750 MPa wykazuje odmienną mikrostrukturę w ujęciu ilościowym przy jednocześnie najwyższej

mikrotwardości (237 HV). Ta nieliniowa zmiana mikrotwardości jest związana z wielkością ziarn, zgodnie z zależnością Halla-Petch'a [10]. Dla przykładu w literaturze [11,12] stop Ti-10Zr (% wag.) wykazuje twardość 266 HV, materiał o kompozycji Ti-20Zr (% wag.) wykazał mikrotwardość na poziomie 300 HV, natomiast stop o składzie Ti-40Zr (% wag.) wytworzony metodą topienia łukowego – 350 HV. Oczywiście w tych przypadkach wzrost twardości powiązany jest z wzrostem zawartości cyrkonu w składzie, który uznawany jest za dodatek stopowy utwardzający stopy na bazie tytanu. Związane jest to z wpływem cyrkonu na zdeformowanie sieci krystalicznej i przesunięcia atomowe w wyniku stosunkowo dużego promienia atomowego cyrkonu oraz z rozdrobnienia ziarna [13–16]. Generalnie wszystkie próbki z pracy [D1] wykonane metodą metalurgii proszków wykazują niższą wartość mikrotwardości niż stopy tytan-cyrkon otrzymane metodą topienia łukowego, co może wynikać z porowatej natury otrzymanego materiału przy użyciu PM.

Odnosząc się do materiału wyprodukowanego ze zmiennym ciśnieniem prasowania o kompozycji Ti-35Zr (% wag.) [D1], udało się ustalić, że całkowita procentowa zawartość porów maleje wraz ze wzrostem ciśnienia prasowania, poprzez wpływ na gęstość upakowania przestrzeni i wynosi odpowiednio 22,9% dla próbki 250 MPa, 17,9% dla próbki 500 MPa, 7,4% dla próbki 750 MPa i 7,1% dla próbki 1000MPa. Przyjmuje się że optymalna wielkość porów, które wspierają wzrost komórek kości to 100-500  $\mu\text{m}$  średnicy pora. Udział tego typu porów w konstrukcji otrzymanego materiału, odnotowano dla próbek wykonanych przy niższych ciśnieniach prasowania 250 MPa oraz 500 MPa. Dodatkowo obecność połączonych ze sobą porów może umożliwiać wnikanie i przepływ płynów ustrojowych oraz składników odżywczych, dlatego tak ważna jest obecność porów o dużym przekroju. Jeśli chodzi o warstwę zewnętrzną, przeznaczoną do kontaktu z kością, ważna jest nie tylko ogólna porowatość, ale także struktura i kształt tych porów [17–20].

**Głównym osiągnięciem zawartym w publikacji [D1] *Microstructure and Porosity Evolution of the Ti–35Zr Biomedical Alloy Produced by Elemental Powder metallurgy* było wyprodukowanie porowatego stopu o kompozycji Ti-35Zr (% wag.) oraz sprawdzenie wpływu ciśnienia prasowania na mikrostrukturę, porowatość oraz własności materiału. W publikacji określono liniową zależność maksymalnej średnicy Fereta porów względem wzrostu ciśnienia prasowania. Ponadto, wyznaczono wartość progową prasowania**

(750 MPa), która wprowadza znaczne rozdrobnienie ziarna, odmienną morfologię oraz kształt porów w materiale, ze szczególnym uwzględnieniem zaniku porów o dużym polu przekroju.

Dalsze prowadzone prace w zakresie wstępnej syntezy materiałów porowatych przy użyciu metody metalurgii proszków, pozwoliły na wytworzenia materiału o kompozycji Ti-26Nb-6Mo-1,5Sn (% at.), którego wyniki zostały zamieszczone w artykule *Properties of porous Ti-26Nb-6Mo-1.5Sn alloy produced via powder metallurgy for biomedical applications* [D2]. W tej pracy, analizie poddano próbki po dwóch czasach mielenia, a mianowicie po 20 i 40 godzinach. Analiza składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej, potwierdziła istnienie dwóch faz  $\alpha$ -Ti oraz  $\beta$ -Ti, zarówno po procesie mielenia jak i spiekania ([D2] rysunek 3). Dodatkowo przeprowadzona analiza metodą Rietveld'a wskazała ilościowy udział poszczególnych faz ([D2] tabele 2 i 3). Po mieleniu udział fazy  $\beta$ -Ti w próbce po 20 godzinach mielenia wynosił 41(1) % wag., natomiast dla proszku po 40h mielenia odnotowano wzrost do 51(1) % wag. Wskazuje to na obecność procesu wstępnej syntezy oraz ciągłej jej kontynuacji w wyniku wydłużenia czasu mielenia. Analiza materiałów po procesie spiekania ujawniła dalszy wzrost udziału fazy  $\beta$ -Ti na 89(1)% wag. oraz 91(1)% wag. odpowiednio dla próbek po spiekaniu wstępnie mielonych przez 20 oraz 40 godzin. W oparciu na zmiany profilu linii dyfrakcyjnej i metodę Williamsona-Halla określono również zmiany w wielkości krystalitów oraz odkształceń sieciowych występujące w materiale po mieleniu. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem czasu mielenia widoczny był wzrost rozdrobnienia krystalitów do poziomu nanometrów.

Otrzymane proszki w procesie mielenia, niezależnie od czasu mielenia, nie wykazały znaczących różnic w morfologii czy rozmiarze cząstek ([D2] rysunek 2). Jednakże po 40 godzinach mielenia można zaobserwować pojawienie się oderwanych elementów proszków, co sugeruje, że cykliczność procesów zachodzących w materiale osiągnęła poziom akumulacji naprężeń i kruchego pęknięcia, a tym samym rozpoczął się etap rozdrobnienia proszku. Należy wskazać, że w metodzie mechanicznej syntezy dochodzi do cyklicznie następujących po sobie procesów zgrzewania na zimno i kruchego pęknięcia. O zgrzewaniu na zimno mówimy, gdy cząstki proszku w wyniku kolizji z kulami i pojemnikiem wzajemnie się przenikają. Natomiast kruche pęknięcie pojawia się w wyniku akumulacji naprężeń w materiale proszkowym, również w wyniku kolejnych kolizji. Procesy te następują po sobie cyklicznie wraz z rosnącym czasem mielenia. W zależności

od zastosowanych parametrów procesu oraz charakteru proszków wyjściowych możemy obserwować dominację jednego z procesów [21–26]. Ilościowa analiza struktury porów metodą stereologiczną ujawniła, że dla próbek po 20 oraz 40 godzin mielenia i spiekaniu wykazała udział porów o parametrach odpowiednich do osteointegracji na poziomie odpowiednio: 16% i 17%. Jednakże bliższa analiza wykazała, że dłuższy czas mielenia pozwolił otrzymać dwukrotnie większe rozmiary największych porów pod względem pola przekroju. Pory o powierzchni przekroju poprzecznego mniejszej niż  $50 \mu\text{m}^2$  dla próbki 20h + A stanowiły około 49% ilości wszystkich porów, podczas gdy dla próbki 40h + A było to tylko 28% ilości wszystkich porów. W tym materiale wydłużenie mielenia, przy zastosowaniu stałego ciśnienia prasowania pozwoliło na uzyskanie materiału o lepszej strukturze porów, która potencjalnie, w oparciu o doniesienia literaturowe, może wspierać proces osteointegracji i połączenia z kością w kontekście długoterminowych implantów kostnych.

**Istotnym osiągnięciem zawartym w publikacji [D2] *Properties of porous Ti-26Nb-6Mo-1.5Sn alloy produced via powder metallurgy for biomedical applications* było zastosowanie z powodzeniem wysokoenergetycznego mielenia do wstępnej syntezy układu czteroskładnikowego. Ponadto, przeprowadzono analizę wpływu czasu mielenia na strukturę, mikrostrukturę, porowatość czy własności mechaniczne otrzymanego materiału. Obserwacje wykazały, że 40 godzin mielenia pozwoliło na otrzymanie potencjalnie bardziej korzystnej struktury porów. Dodatkowo próbka ta wykazała najniższy zredukowany moduł Younga w nano skali i zadawalające własności tribologiczne.**

Kolejnym etapem w rozwinięciu metody metalurgii proszków do syntezy porowatych wieloskładnikowych stopów na bazie tytanu, było zastosowanie procesu wysokoenergetycznego mielenia. Takie podejście, umożliwiło przeprowadzenie syntezy układu złożonego z trzech pierwiastków, a mianowicie Ti-10Ta-8Mo (% wag.) [D3]. Syntezę prowadzono w procesie wysokoenergetycznego mielenia z zastosowaniem zmiennego czasu mielenia przy stałych pozostałych parametrach procesu.

Dalsze prace w zakresie opracowywania parametryzacji procesu wstępnej syntezy przy jednoczesnej analizie procesów zachodzących cyklicznie w procesie wysokoenergetycznego mielenia, były ukierunkowane na ocenę wpływu cyny jako substancji kontrolującej proces [D3]. Substancje kontrolujące proces mielenia (PCA) są

często używane w celu kontroli wielkości i morfologii cząstek proszków lub przebiegu samego procesu. Najczęściej spotkane substancje są pochodzenia organicznego i docelowo mają ulegać absorpcji na powierzchni proszków wyjściowych i ograniczać ilość kontaktów metal-metal. W literaturze często stosowanymi substancjami jest alkohol metylowy lub etylowy [27,28], kwas stearynowy [29], glikol polietylenowy [30]. Jednak w związku z projektowaniem materiałów do potencjalnego zastosowania w medycynie i specjalnymi wymaganiami, które są im stawiane, dąży się do wyeliminowania wszelkich szkodliwych lub potencjalnie szkodliwych składników. Dlatego też w ramach prac przy użyciu metalurgii proszków, przeprowadzono badania sprawdzające zasadność użycia cyny jako czynnika kontrolującego proces. Należy podkreślić, że w ostatnich latach doniesienia literaturowe klasyfikują cynę jako pierwiastek neutralny dla stopów tytanu. Dodatkowo obecność cyny, pozwala na rozwiązanie problemu występowania w stopach tytanu niekorzystnej metastabilnej fazy  $\omega$ , w przypadku której obecność cyny powoduje ograniczenie jej powstawania [31–34]. Dlatego też, zasadnym jest stwierdzenie, że zastosowanie cyny jako czynnika kontrolującego proces może być bezpieczne i użyteczne w kontekście biomateriałów metalicznych. Aby określić wpływ cyny na proces mielenia oraz otrzymywany materiał wytworzono metodą metalurgii proszków materiał o kompozycji Ti-10Ta-8Mo oraz Ti-10Ta-8Mo-3Sn (% wag.) [D3].

Proszki zostały poddane mieleniu ze stałymi parametrami procesu, jednakże proces prowadzono z przyrostowym czasem mielenia, co miało na celu sprawdzenie wpływu cyny jako substancji kontrolującej w szerokim spektrum czasu oraz wpływu na przebieg syntezy. Pozwoliło to również na określenie kolejności zachodzenia procesów podczas mielenia. Zdjęcia SEM proszków z każdego z etapu ([D3] rysunek 4) pozwoliły zaobserwować, iż obecność cyny wpłynęła na znaczne rozdrobnienie cząstek proszków już w początkowych czasach mielenia. Różnica jest najbardziej znacząca po 40 godzinach procesu. Jednocześnie obecność cyny nie wpłynęła znacząco na morfologię proszków po procesie mielenia w odniesieniu do kształtu. Jednak obserwowane jest pewne przesunięcie w kontekście występowania procesów kruchego pęknięcia pomiędzy dwoma obserwowanymi kompozycjami. W przypadku proszków z cyną szybciej nastąpiły procesy spawania na zimno, powodujące wzrost wielkości cząstek, jednak równie szybko, bo już pomiędzy 20 a 40 godzin procesu, nastąpiło rozdrobnienie proszku z udziałem kruchego pęknięcia. Dla porównania, dla kompozycji Ti-10Ta-8Mo jeszcze po 40 godzinach obserwujemy duże cząstki proszku. Należy tu wskazać, że co prawda proces rozdrabniania

został rozpoczęty, co jest wyraźnie widoczne na zdjęciach przy większym powiększeniu, obserwując płaskie o łupkowatym charakterze cząstki proszku.

Analiza składu fazowego przeprowadzona w oparciu o metodę dyfrakcji rentgenowskiej dla proszków po procesie mielenia przez 10, 15, 20, 40, 60, 80 i 100 godzin, wykazała obecność  $\alpha$ -Ti (ICDD PDF 00-044-1294) oraz  $\beta$ -Ti (ICDD PDF 00-034-0370), co potwierdziło wstępną syntezę materiału podczas mielenia ([D3] rysunek 6). W otrzymanych proszkach Ti-10Ta-8Mo (% wag.), po różnych czasach mielenia został również zidentyfikowany czysty Mo (ICDD PDF 01-089-5158), czyli jeden z pierwiastków składowych. Molibden jest pierwiastkiem silnie stabilizującym fazę  $\beta$ -Ti, według literatury już dodatek 5% Mo pozwala na otrzymanie fazy  $\beta$ -Ti w przypadku topienia łukowego oraz z zastosowaniem obróbki cieplnej [35]. Natomiast Nilson i in. [36] przedstawiają, że w przypadku jedynie topienia łukowego obecność fazy  $\beta$ -Ti została odnotowana dopiero przy udziale 10% molibdenu, natomiast stop o strukturze jednofazowej  $\beta$ -Ti został uzyskany dla Ti-15Mo. Również tantal jest pierwiastkiem witalnym oraz wspierającym tworzenie fazy  $\beta$ -Ti. Jednak produkcja stopów Ti-Ta konwencjonalnymi metodami np. topienie indukcyjne, jest utrudniona, ze względu na wysoką temperaturę topnienia Ta (ok. 3020°C) oraz znaczące różnice w gęstości czystych pierwiastków (Ti: 4,51 g/cm<sup>3</sup>, Ta: 16,6 g/cm<sup>3</sup> i Sn:7,3 g/cm<sup>3</sup>) [37,38]. Stąd też, **wykorzystanie w pracy doktorskiej metody metalurgii proszków wraz z mieleniem wysokoenergetycznym, jawi się jako bardzo dobra alternatywa do rozwiązania wskazanego problemu syntezy wysokotopliwych pierwiastków z niskotopliwymi.** Ilościowa analiza metodą Rietveld'a wykazała spadek zawartości  $\alpha$ -Ti oraz Mo wraz ze wzrostem czasu mielenia, co świadczy że dłuższy czas mielenia wspiera syntezę i zachodzi ona sukcesywnie. Udział ilościowy  $\beta$ -Ti zmienia się od 33,4(3) % wag. dla próbki po 10 godzinach mielenia, aż do 53,3(3) % wag. dla proszków po 100 godzinach mielenia. Metodą Rietvelda w oparciu o widma dyfrakcyjne ([D3] rysunek 11) przeprowadzono ocenę wpływu czasu mielenia i cyny na zależności poszczególnych faz. Dla obu próbek wraz ze wzrostem czasu mielenia zaobserwowano spadek udziału faz  $\alpha$ -Ti oraz Mo. Dodatkowo odnotowano, iż obecność cyny wpłynęła na polepszenie rozpuszczalności molibdenu, jednakże w bardzo małym stopniu.

W celu lepszego zrozumienia procesów zachodzących w proszkach na poszczególnych etapach mielenia niezależnie od kompozycji wykonano zgłady z proszków



i wykonane powierzchniowo poddano obserwacji za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego w kontraście elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) ([D3] rysunek 5). Należy podkreślić, że jednoznacznie zaobserwowano i potwierdzono wpływ obecności cyny na przebieg procesu mielenia, poprzez znacznie wcześniejsze rozdrobnienie udziału proszków wyjściowych co jest widoczne na przekrojach proszków. Zaobserwowano również homogenizację już przy krótszych czasach mielenia. Ponadto analiza widma dyfrakcyjnego oraz analiza za pomocą metody TEM potwierdziła nanokrystaliczny charakter otrzymanego materiału.

**Nowatorskim podejściem do procesów metalurgii proszków w artykule [D3] *Role of Sn as a Process Control Agent on Mechanical Alloying Behavior of Nanocrystalline Titanium Based Powders*, było zastosowanie cyny jako czynnika kontrolującego proces. Jest to o tyle istotne że niewielki dodatek cyny, w przeciwieństwie do tradycyjnie używanych substancji, nie wpływa negatywnie na strukturę czy własności otrzymanych materiałów do potencjalnego zastosowania w medycynie. Jednocześnie znacznie poprawia uzysk materiału, homogenizację proszków oraz pozwala na podniesienie efektywności syntezy. Wpływa również na obniżenie wielkości kryształitów przy jednoczesnym stałym poziomie zniekształceń sieciowych II rodzaju.**

W oparciu o wyniki otrzymane na podstawie wcześniejszych prac, w swoich dalszych badaniach podjęłam tematykę związaną z wytwarzaniem materiałów o gradientowej budowie mającym na celu próbę odwzorowanie budowy kości. Należy wskazać, że kość zbudowana jest z dwóch stref, wśród których wyróżniamy część gąbczastą o porowatości 50-90% oraz kości zbitej o porowatości od 3-12% [105–107]. Wzorując się na budowie kości ludzkiej zaproponowano projekt całych elementów w sposób zapewniający pierścieniową budowę gradientu ([D4] rysunek 1). W sposób gradientowy zmieniała się zarówno porowatość jak i skład chemiczny poszczególnych stref. **Zwracając uwagę na procesy zachodzące w młynku planetarno-kulowym, a w szczególności na spawanie na zimno, postanowiono wykorzystać opracowaną wiedzę do aglomeracji cząstek proszku**, założono bowiem że duże cząstki proszku będą po sprasowaniu skutkowały stosunkowo dużymi przestrzeniami pomiędzy nimi, czyli innymi słowy będą prowadziły do relatywnie dużej porowatości. Zastosowanie odpowiednich parametrów procesów w metodzie metalurgii proszków, zostało wykorzystane do

aglomeracji cząstek proszku, a następnie do wytworzenia próbek o stosunkowo dużej porowatości [D4].

Kolejnym przykładem wytworzonych materiałów gradientowych są ich trzy konstrukcje zbudowane w oparciu o proszki wyjściowe, aglomerowane i mieszane, które zostały skonstruowane z trzech stref i opisane w artykule *Fabrication and characterization of new functional graded material based on Ti, Ta, and Zr by powder metallurgy method* [D4]. Co istotne, strefa przejściowa wykonana jest z proszków mieszanych, o małej gradacji, mająca zapewnić bardziej swobodne stworzenie gradientu chemicznego oraz stabilny trzon całego elementu. Środek próbki stanowi cyrkon, a zewnętrzną część - tytan. Oba te proszki zostały poddane aglomeracji w młynie planetarno-kulowym w celu uzyskania cząstek proszku o dużym rozmiarze. Dodatkowo, pomiędzy te dwie strefy został wprowadzony pierścień o kompozycji Ti-50Zr (% wag.) lub Ti-50Ta (% wag.) poddany wcześniej procesowi mieszania ([D4] tabela 1). **Takie zaprojektowanie gradientu miało zapewnić łagodniejsze przejście w kontekście składu chemicznego. Dodatkowo proszek został przygotowany z uwzględnieniem różnej gradacji proszku, tak aby zapewnić wewnątrz próbki pierścień, stały element podnoszący sztywność całej konstrukcji.** W zakresie strefy zewnętrznej, została ona zbudowana z proszków tytanu aglomerowanych na dwa różne sposoby, co pozwoliło na otrzymanie dwóch frakcji, o średnim rozmiarze cząstek (450  $\mu\text{m}$  oraz 1000  $\mu\text{m}$ ). Objętościowy udział porów w strefie zewnętrznej wynosił około 44%. Powinno mieć to istotne znaczenie nie tylko w odniesieniu do poprawy stabilności bio-mechanicznej elementu w kontekście poprawy osteointegracji po implantacji, ale powinno również powinno wpłynąć pozytywnie na własności mechaniczne samego materiału.

W warstwie zewnętrznej został oceniony udział procentowy porów o polu przekroju poprzecznego większego niż 500  $\mu\text{m}^2$  i wyniósł odpowiednio: 28% w próbce Zr-Ti/Ta-Ti450, 14% dla próbki Zr-Ti/Ta-Ti1000 oraz 10% dla próbki Zr-Ti/Zr-Ti1000. Obserwacje mikrostruktury oraz wyniki analizy obecności porów o tak dużym przekroju sugerują obecność wzajemnie połączonych układów porowych. Jest to niezwykle istotne, z uwagi na możliwość przenikania płynów ustrojowych i substancji odżywczych w celu zapewnienia odżywienia komórek [41]. W analizie zwrócono również uwagę na pory, których średnica Fereta przekraczała 100 $\mu\text{m}$ , a tym samym na pory które wykazują największe wsparcie do zagnieżdżania komórek, ich proliferacji a tym samym polepszenia

osteointegracji. Udział tych porów dla próbki Zr-Ti/Ta-Ti450 wynosił 21%, dla próbki Zr-Ti/Ta-Ti1000 wyniósł ponad 12% oraz ponad 10% dla próbki Zr-Ti/Zr-Ti1000. Należy wskazać, że otrzymany wynik jest odwrotny do poprzednich badań, ponieważ pomimo zastosowanie proszków o większej gradacji, otrzymana porowatość w analizowanych aspektach wykazała mniejsze wartości dla próbek, w przypadku których zewnętrzna warstwa zbudowana była z cząstek o większych rozmiarach. Podyktowane jest to faktem, że w metodzie metalurgii proszków procesy spawania na zimno oraz kruchego pęknięcia następują po sobie w sposób cykliczny. W konsekwencji mogło to spowodować, że proces aglomeracji prowadzony dla proszku o mniejszym rozmiarze doprowadził do jego utwardzenia, stąd był on mniej podatny na odkształcenia w oparciu o siły zastosowane podczas prasowania.

Obserwacja mikrostruktury na przekroju poprzecznym ujawniła widoczne różnice budowy pomiędzy kolejnymi obszarami, jednak zmiany te zachodziły w sposób ciągły z zachowaniem liniowości. Połączenia między cząstkami proszku oraz poszczególnymi obszarami są trwałe, bowiem wytworzyły się „szyjki” będące efektem procesów dyfuzji. Strefa wewnętrzna i zewnętrzna ujawniła charakterystyczną mikrostrukturę odpowiednio dla cyrkonu i tytanu ([D4] rysunek 3). W strefie przejściowej, zaobserwowano stopniowe rozdrobnienie struktury, w tym obserwuje się mikrostrukturę iglastą. Dodatkowo w celu zobrazowania potwierdzenia konstrukcji trójstrefowej przeprowadzono obserwacje struktury 3D techniką mikrotomografii rentgenowskiej ([D4] rysunek 4). Badanie to pozwoliło na ocenę jakości otrzymanych próbek w pełnej objętości. Otrzymane próbki wykazywały powtarzalną budowę oraz brak anomalii.

Obecność gradientu składu chemicznego potwierdza analiza składu chemicznego wykonana przy użyciu metody SEM EDS, która pozwoliła na przygotowanie map rozkładu pierwiastków ([D4] rysunek 5). Zgodnie z diagramem fazowym i literaturą układy tytan/cyrkon wykazują całkowitą wzajemnej rozpuszczalności w całym zakresie składu, co jest związane z podobieństwem strukturalnym, fazowym i chemicznym obu pierwiastków [42–45]. Pozwoliło to na wytworzenie ciągłego gradientu składu chemicznego, a tym samym podstawy do trwałego połączenia strefy zewnętrznej oraz wewnętrznej. Warto zauważyć jest utrudniona dyfuzja pierwiastków w przypadku materiałów porowatych. Analiza udziału ilościowego poszczególnych pierwiastków na powierzchni w odniesieniu do przekroju poprzecznego przez poszczególne przekroje próbek trójstrefowych,

ujawniła ciągłą zmianę stężenia pierwiastków ([D4] rysunek 6). Dla próbek z pierścieniem o składzie Ti-50Ta %wag. zaobserwowano wzrost stężenia tantalu, szczególnie w kierunku warstwy zewnętrznej. Ponadto, w warstwie zewnętrznej zarejestrowano niewielkie ilości cyrkonu, wskazuje to na silną dyfuzję składników ze strefy wewnętrznej do całej objętości przekroju. W przypadku analizy połączenia rdzeń-pierścień dla próbki z pierścieniem Ti-50Ta %wag., zaobserwowano skokowe przejście między strefami, jednak wyróżnić należy lepszą dyfuzję tytanu w kierunku rdzenia z cyrkonu w porównaniu z tantalem. Jest to związane z dwoma aspektami: podobieństwem chemicznym oraz strukturalnym tytanu i cyrkonu oraz różnymi współczynnikami dyfuzji tytanu i tantalu, szczególnie że ten współczynnik dyfuzji mocno zależy od stężenia pierwiastków. Wykazano, że przy niższej zawartości tantalu współczynnik dyfuzji jest znacznie wyższy niż w przypadku dużej zawartości tego pierwiastka [37,46–49].

Również analiza składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej potwierdziła obecność procesów dyfuzyjnych poprzez identyfikację faz niestechiometrycznych. Dla próbek z pierścieniem Ti-50Zr % wag., zidentyfikowano trzy fazy:  $\alpha$ -Ti (ICDD PDF 01-089-4913), Zr (ICDD PDF 03-065-3366) oraz  $Zr_{0,5}Ti_{0,5}$  (ICDD PDF 04-003-1466), co jest zgodne z założeniami rozszerzonego gradientu. W przypadku próbki skomponowanej Zr–Ti/Ta–Ti zaobserwowano obecność czterech faz:  $\alpha$ -Ti (ICDD PDF 01-089-4913),  $\beta$ -Ti (ICDD PDF 00-044-1294), Zr (ICDD PDF 03-065-3366) oraz  $Zr_{0,11}Ti_{0,89}$  (ICDD PDF 04-019-4075). Fazy  $\alpha$ -Ti i Zr były zgodne z proszkami wyjściowymi, natomiast pojawienie się  $\beta$ -Ti było związane z obecnością tantalu w składzie pierścienia. Skład Ti-50Ta %wag. był wstępnie wymieszany, natomiast dopiero spiekanie powodowało syntezę, wskazując na obecność  $\beta$ -Ti. W literaturze podano, że obecność już 25% wag. tantalu może spowodować pojawienie się fazy  $\beta$ , bowiem wraz ze wzrostem zawartości tantalu wzrasta udział fazy  $\beta$  [2,42,50–52]. Jako pierwsze spojrzenie na własności mechaniczne otrzymanych materiałów, wykonano badania mikrotwardości w celu sprawdzenia jak gradientowa budowa wpływa na własności mechaniczne elementu w poszczególnych jego mikroobszarach. W przypadku próbek złożonych z trzech stref ([D4] rysunki 7 i 8), w celu wstępnej oceny własności mechanicznych wyznaczono instrumentalny moduł Younga oraz mikrotwardość w zależności od punktu pomiaru. Punkty pomiarowe 1-3 dotyczyły rdzenia z cyrkonu, natomiast punkty 4-10 dotyczyły pierścienia Ti-50Zr lub Ti-50Ta %wag., a pozostałe punkty dotyczyły obszaru zewnętrznego. Dla wszystkich próbek zaobserwowano stopniowe zmiany analizowanych

parametrów mechanicznych, szczególnie w zakresie stref przejściowych pomiędzy obszarami. W przypadku próbek Zr-Ti/Ta-Ti obszary zwiększonej mikrotwardości zaobserwowano w okolicach 3 lub 4 punktu pomiarowego, a w przypadku próbki Zr-Ti/Zr-Ti podobnie zaobserwowano w okolicach 9 punktu pomiarowego. Obszary te pokrywają się z obszarami o mikrostrukturze iglastej, obserwowanych w strefach przejściowych w wymienionych próbkach. Podczas pomiaru instrumentalnego modułu Younga z mikroobszarów zaobserwowano znacznie mniejsze zmiany wartości w obrębie próbek. Dodatkowo, pomiary w odniesieniu do położenia na przekroju próbki doskonale zobrazowały ciągłą zmianę wartości, ze szczególnym uwzględnieniem obszarów przejściowych. Co ważniejsze, dla wielu punktów w próbce Zr-Ti/Ta-Ti1000 oraz dla prawie całej próbki Zr-Ti/Zr-Ti wartość modułu Younga była poniżej 100 GPa. Jest to bardzo korzystne z punktu widzenia potencjalnego zastosowania zaprojektowanych materiałów w długoterminowych implantach kostnych, ponieważ moduł Younga czystego tytanu ( $\alpha$ Ti) wynosi 105 GPa, natomiast dla najczęściej stosowanego w medycynie stopu, Ti-6Al-4V, wynosi 110 GPa [45,53,54].

W celu potwierdzenia potencjalnego zastosowania materiału do użytku medycznego przeprowadzono badania odporności korozyjnej w roztworze Ringera w temperaturze 37°C. Dla tych próbek występowały dość znaczne oscylacje mierzonego potencjału w trakcie trwania pomiaru, co było wyraźnie widoczne w przypadku próbki Zr-Ti/Zr-Ti ([D4] rysunek 9). Powiązane jest to z infiltracją elektrolitu poprzez skomplikowaną architekturę porów materiału. Fakt, że materiał zawierał różne fazy metaliczne połączone w jednej próbce, stwarzał możliwość galwanicznego sprzężenia pomiędzy mniej szlachetnymi (anodowymi) i bardziej szlachetnymi (katodowymi) obszarami. W efekcie, tworzenie się produktów korozji mogło zatkać kanały wewnątrz materiału, ograniczając tym samym ciągłe wnikanie roztworu Ringera. Z punktu widzenia możliwości wrastania tkanek w materiał, wyniki sugerujące ciągłe zwilżanie wewnętrznych powierzchni zanurzonych próbek wskazują na możliwość ich potencjalnego zastosowania do rekonstrukcji kości. Potencjały próbek bogatych w Zr charakteryzowały się podobnymi wartościami  $E_{OCP}$  (ang. open-circuit potentials) pod koniec okresu stabilizacji, które wynosiły około -175 mV vs NEK. Potencjał korozyjny czystego cyrkonu w roztworze Ringera mieści się zwykle w zakresie od -400 do -350 mV vs NEK [43,55]. Zarejestrowane krzywe potencjodynamiczne wskazują, iż w trakcie badania pasywna warstwa tlenkowa obecna na powierzchni badanych materiałów uległa przebiciu. Przerwanie warstwy

ochronnej może być przyczyną braku integracji tkanki z wyrobem medycznym lub prowadzić w skrajnych przypadkach do uszkodzenia implantu w wyniku korozji i metalozy. Potencjały korozyjne ( $E_{cor}$ ) próbek, wyznaczona na podstawie zarejestrowanych krzywych polaryzacyjnych, były nieznacznie przesunięte w kierunku bardziej ujemnych potencjałów (w porównaniu do stabilnych wartości  $E_{oc}$ ), co wynika z charakteru skanowania. Potencjały przebicia ( $E_{bd}$ ) wzrastały w kolejności Zr-Ti/Ta-Ti1000 < Zr-Ti/Ta-Ti450 < Zr-Ti/Zr-Ti, ale zakłada się, że te wyniki mogą być jednak niejednoznaczne, ze względu na dość szeroki zakres zmierzonych danych.

Istotną modyfikacją elementów metalicznych opisanych w publikacji [D4] *Fabrication and Characterization of New Functional Graded Material Based on Ti, Ta, and Zr by Powder Metallurgy Method*, było wprowadzenie dodatkowej, przejściowej strefy, w wyniku czego otrzymano element o cylindrycznej budowie trójstrefowej. Wpłynęło to pozytywnie na stopniową zmianę składu chemicznego i mikrostruktury na przekroju poprzecznym próbki. Stwierdzono, że parametry mechaniczne są zróżnicowane w obrębie badanych obszarów próbek, z wyraźnym wzrostem parametrów w strefach przejściowych pomiędzy poszczególnymi strefami. Przeprowadzone badania korozyjne potwierdziły możliwość zastosowania badanych elementów w środowiskach umiarkowanie utleniających oraz otrzymane wyniki sugerują ciągłe zwilżanie wewnętrznej powierzchni dzięki dostosowanej porowatości.

Wykazane w publikacji [D3] obserwacje wraz z wnioskami, zostały wykorzystane do produkcji metodą metalurgii proszków materiałów wyjściowych dla konstrukcji gradientowych, a wyniki zostały przedstawione w artykule *Porous Functionally Graded Material based on a new Ti-25Nb-5Zr-(2Sn) alloy produced using the powder metallurgy technique* [D5]. Do realizacji założonego celu badań przygotowano dwie kompozycje chemiczne, różniące się obecnością cyny: Ti-25Nb-5Zr i Ti-25Nb-5Zr-2Sn (% wag.).

Również w tym przypadku użyto tytan jako materiał wyjściowy wraz z innymi pierwiastkami witalnymi, natomiast elementem różnicującym było zastosowanie cyny w związku z wykazanim wcześniej jej korzystnym wpływem jako PCA na proces mielenia oraz syntezy [D3]. Połączenie tytanu z cyrkonem jest jednym z najbardziej obiecujących zestawień, bowiem oba te pierwiastki należą do tej samej grupy układu okresowego, wykazują taką samą strukturę krystaliczną oraz zbliżone własności chemiczne i fizyczne, poprzez co wykazują pełną rozpuszczalność w całym zakresie zawartości Zr [43,49,56].

Co więcej, w literaturze wykazano iż oba te pierwiastki są nietoksyczne, wspierają osteointegrację, a w wzajemnym połączeniu wykazują wysoką odporność na korozję, co przypisuje się stabilnej powierzchniowej warstwie tlenkowej opartej o te pierwiastki metaliczne [11,57–59]. Ponadto, zastosowany w pracy [D5] niob jest uznawany za pierwiastek wysoce biokompatybilny, nie wykazujący toksyczności czy mutagenności. Nadto, stopy na bazie Ti-Nb zyskują popularność ze względu na możliwość wystąpienia efektu pamięci kształtu, co potwierdziły badania dla stopu Ti-26Nb (% at.) [3,38,60,61]. Stopy Ti-Nb-Zr są obiecującymi materiałami w odniesieniu do potencjalnego zastosowania w medycynie. W literaturze pojawiają się badania nad wspomnianym materiałem ze względu na kompozycję złożoną z pierwiastków witalnych. Dodatkowo dodatek niobu do układu Ti-Zr wpływa pozytywnie na własności odporności korozyjnej, poprzez stabilizację warstwy pasywnej i zmniejszenie wrażliwości na korozję wżerową [62]. Zaobserwowano również lepsze własności mechaniczne w porównaniu do najbardziej rozpowszechnionych materiałów metalicznych. W układzie Ti-Nb-Zr obserwowano spadek modułu Younga wraz ze wzrostem zawartości Zr i osiągnięcie wartości 39 GPa dla składu Ti-14Nb-18Zr. Z drugiej strony, wspomniany układ ma duży potencjał dla efektu pamięci kształtu związanego z odwracalną przemianą martenzytyczną indukowaną naprężeniem [31,63–66]. Ponadto, otrzymane materiały są często modyfikowane w literaturze poprzez dodatek cyny, tantalu lub żelaza, co ma wpływać pozytywnie na efekt pamięci kształtu. Układ Ti-Nb-Zr jest również wykorzystywany jako baza do tworzenia stopów o wysokiej entropii [70,71].

Ze względu na zastosowanie cyny w kompozycji Ti-25Nb-5Zr-2Sn, otrzymane proszki były zbliżonej wielkości, jednakże proszki Ti-25Nb-5Zr po procesie wstępnej homogenizacji okazały się zróżnicowane pod względem wielkości cząstek, dlatego też poddano je separacji siewnej rozdzielając na trzy frakcje: <150  $\mu\text{m}$ , 150-300  $\mu\text{m}$  i >300  $\mu\text{m}$  ([D5] rysunek 3). Analiza chemiczna przeprowadzona na przygotowanych przekrojach poprzecznych proszku Ti-25Nb-5Zr % wag., o różnej gradacji, pozwoliła ujawnić segregację pierwiastków stopowych wewnątrz każdej cząstki proszku ([D5] rysunek 4). Wraz ze wzrostem frakcji cząstek obserwujemy większe obszary elementów niehomogenizowanych. Natomiast proszki z cyną reprezentują znacznie większe rozdrobnienie poszczególnych warstw materiału, co wskazuje na lepszą homogenizację przy jednakowych parametrach procesu. Dodatkowo wykazują bardziej wydłużony kształt. Taka dywersyfikacja wielkości cząstek proszku jest efektem procesu fragmentacji



większych cząstek, co wynika z procesów utwardzania przez zderzenia mechaniczne powodujące akumulację energii w proszku. Proszki z kompozycji bez cyny o frakcji charakteryzującej się najmniejszym rozmiarem wykazują kształt wielościanu, zbliżony do proszków Ti-25Nb-5Zr-2Sn % wag. Proszki Ti-25Nb-5Zr (>300  $\mu\text{m}$ ) charakteryzowały się bardziej kulistym kształtem, i jest to charakterystyczna morfologia proszków powstałych w wyniku kolejnych procesów spawania na zimno. Na pewnym etapie mielenia proszki są na tyle plastyczne, że można je napawać kolejnymi warstwami.

Dodatkowo przeprowadzono analizę rentgenostrukturalną proszków po mieleniu w zależności od składu i zastosowanej separacji siewnej. Dla wszystkich próbek wykazały istnienie faz: Nb ( $\text{Im } \bar{3} \text{ m}$ ; ICDD PDF4 04-004-8311),  $\alpha$ -Ti ( $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ; ICDD PDF4 04-011-9045) oraz Zr ( $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ; ICDD PDF4 04-003-5041). Na podstawie otrzymanych dyfraktogramów i obliczeń metodą Rietvelda zaobserwowano, że wraz z zwiększającym się rozmiarem cząstek proszków obserwowany jest niewielki wzrost parametru sieciowego  $a_0$  dla Nb z 0,33053 nm dla proszku Ti-25Nb-5Zr (<150  $\mu\text{m}$ ) do wartości 0,33079 nm dla proszku Ti-25Nb-5Zr (>300  $\mu\text{m}$ ). Parametry  $\alpha$ Ti wzrastają z 0,29519 nm do 0,29551 dla  $a_0$  oraz z 0,46840 nm do 0,46912 nm dla  $c_0$ . Odwrotną sytuację zaobserwowano dla Zr, gdzie wraz ze wzrostem wielkości cząstek obserwowano niewielki spadek parametru sieciowego (z 0,32350 nm do 0,31075 nm). Obserwowane zmiany strukturalne w materiale w wyniku procesu mieszania i mielenia odpowiadają charakterystyce i podziale proszków wyjściowych na materiały kruche i plastyczne. Do kruchych proszków możemy zaliczyć cyrkon, w przypadku którego w obrębie komórki elementarnej obserwujemy jego delikatne kontrakcje sieci krystalicznej na skutek procesów powodujących wzrost naprężeń wewnątrz cząstek proszku. Natomiast tytan i niob można zakwalifikować jako proszki plastyczne, co oznacza, że procesy zachodzące pomiędzy tymi materiałami rozpoczynają się od spawania na zimno [21–23]. **Można stwierdzić, że procesy mielenia, nawet w kontekście mieszania proszków wyjściowych, nie tylko wpływają na rozdrobnienie proszku czy krystalitów ale również obserwowany jest wpływ na strukturę materiału w wymiarze elementarnych komórek.**

Obserwacja panoramicznych obrazów SEM ([D5] rysunek 8) z przekrojów próbek spiekanych, potwierdziła znaczne różnice w konstrukcji i porowatości poszczególnych stref w zależności od zastosowanych frakcji proszku. Można również zaobserwować wąskie pasmo gradientowe pomiędzy tymi strefami. W całej obserwowanej objętości



próbki pomiędzy cząstkami proszku zaobserwowano swoiste „szyjki”, innymi słowy, stabilne połączenia cząstek powstałe w wyniku procesów dyfuzyjnych, co prowadzi do stabilnego i stałego połączenia pomiędzy strefami.

Analizie poddano również mapy topografii ze zglądów poprzecznych obszarów zewnętrznych dla próbek zbudowanych Ti-25Nb-5Zr(<150 $\mu$ m)/( Ti-25Nb-5Zr-2Sn), Ti-25Nb-5Zr(150-300 $\mu$ m)/( Ti-25Nb-5Zr-2Sn) i Ti-25Nb-5Zr(>300 $\mu$ m)/( Ti-25Nb-5Zr-2Sn) ([D5] rysunek 9), a otrzymane skany powierzchni potwierdzają zróżnicowanie zarówno kształtu jak i wielkości porów. Średnia arytmetyczna wysokości ( $S_a$ ) wyraża wartość bezwzględną różnicy wysokości każdego punktu w stosunku do średniej arytmetycznej powierzchni. Parametr  $S_a$  wzrósł dla próbek Ti-25Nb-5Zr(150-300  $\mu$ m)/( Ti-25Nb-5Zr-2Sn) i Ti-25Nb-5Zr(>300  $\mu$ m)/( Ti-25Nb-5Zr-2Sn) odpowiednio około 4 i 8 razy w porównaniu do próbki z najmniejszą gradacją frakcji proszków, co jest bezpośrednio związane z wielkością cząstek. Wielkość porów, w tym ich głębokość wynosi odpowiednio 2,3; 5,9 oraz 55,1  $\mu$ m dla próbek wykonanych z kolejnych gradacji proszków. Ponadto poddano analizie własności mechaniczne aby lepiej określić potencjał otrzymanego elementu. Analiza stereologiczna przekroju przeprowadzona w strefie zewnętrznej wskazała porowatość sięgającą 43% dla próbki zbudowanej z najwyższej gradacji proszku, poprzez 26%, aż do 20% dla strefy zewnętrznej zbudowanej z najmniejszej gradacji proszku. Badania przeprowadzono na przekroju poprzecznym próbki, od jej krawędzi do środka. Również ten materiał poddano wstępnej analizie mechanicznej w mikroobszarach ([D5] rysunek 10). W analizowanym obszarze zglądu materiału nie występują istotne zmiany wartości twardości, co jest zrozumiałe ze względu na brak znaczącego gradientu składu. Różnica pomiędzy zewnętrzną i wewnętrzną częścią próbki opiera się głównie na gradacji pochodzącej z dodatku cyny. Punkty pomiarowe 1-6 pochodzą od strefy zewnętrznej, a średnia wartość mikrotwardości wynosi około 2,5 GPa dla wszystkich próbek, podczas gdy średnia wartość instrumentalnego modułu Younga wynosi ok. 35 GPa.

Istotnym osiągnięciem pracy [D5] *Porous Functionally Graded Material based on a new Ti-25Nb-5Zr-(2Sn) alloy produced using the powder metallurgy technique* było ostateczne potwierdzenie możliwości otrzymywania materiałów gradientowych, na bazie stopów przy zastosowaniu metody metalurgii proszków. Potwierdzono również stosowność używania cyny jako zamiennika środków kontrolujących proces w odniesieniu do wyższych wymagań stawianych materiałom do potencjalnego użycia w medycynie. Dodatkowo separacja siewna proszków pozwoliła na lepszą kontrolę porowatości poszczególnych stref. Pod względem przekroju poprzecznego strefy zewnętrznej dla wszystkich trzech próbek, aż 90% porów stanowiły te o przekroju poprzecznym powyżej  $500 \mu\text{m}^2$ .

## 5. Wnioski

Przeprowadzone badania będące podstawą realizowanej pracy doktorskiej, udowodniły sformułowaną tezę, że możliwe jest wytworzenie metodą metalurgii proszków, funkcjonalnych materiałów gradientowych opartych o pierwiastki witalne ze zdefiniowaną porowatością. Ponadto, wykazano wpływ parametrów procesów technologicznych, zarówno na rozmiar i kształt cząstek proszków jak również ich rozmieszczenie w odniesieniu do uzyskania osteointegracyjnie korzystnej porowatości w materiale. Zaproponowana technologia pozwala wytworzyć materiały porowate bez użycia porogenów, w których pory tworzą wzajemnie połączone systemy a ich wielkość jest znacząca w odniesieniu do potencjalnego użytku na długoterminowe implanty kostne i dentystyczne. Opracowane procesy technologiczne umożliwiły otrzymanie zaprojektowanych proszków, które posłużyły do wytworzenia układów dwu oraz trójstrefowych z gradientem koncentrycznym. Badania wykazały korzystną dyfuzyjną zmianę mikrostruktury w zależności od odległości od środka próbki, jak również składu chemicznego przy jednoczesnym zachowaniu porowatego charakteru stref wewnętrznych i zewnętrznych. Należy podkreślić znaczny udział w otrzymanych materiałach porów uznawanych za potencjalnie korzystne do osteointegracji. Dodatkowo wyniki wskazują na ciągłe zwilżanie wewnętrznych powierzchni zanurzonych w roztworze Ringera. Nadto, przeprowadzone badania odporności korozyjnej potwierdziły przydatność opracowanych materiałów do zastosowania w środowisku umiarkowanie

utleniającym. Ponadto, w pracy wykazano korzystny wpływ zastosowania cyny jako czynnik kontroli procesu podczas mielenia stopów tytanu, dzięki czemu była możliwość poprawy skuteczności i wydajności bez wprowadzania do nich zanieczyszczeń pochodzących od tlenu, węgla i innych. Poprzez zastosowanie dodatku cyny, możliwa jest poprawa jednorodności pod względem składu chemicznego morfologii i wielkości proszków po mieleniu oraz polepszenie ich nonokrystalizacji.

Podsumowując, przeprowadzone badania pozwoliły na całościowe podejście do projektowania materiałów na implanty uwzględniając nie tylko sam materiał w kontekście biogodności ale również jego konstrukcję strefową. Powyższe jest kluczowe w kontekście przyszłościowego projektowania materiału z uwzględnieniem personalnych i osobniczych potrzeb pacjenta.

## IV. Literatura

1. <http://www.euro.who.int/en/health-topics/noncommunicable-diseases/diabetes/data-and-statistics>.
2. Kieć-Wilk, B.; Gastoł, J.; Pawliński, Ł. Neuropatia autonomiczna układu sercowo-naczyniowego w przebiegu cukrzycy - aktualny stan wiedzy. *Postepy Biochem.* **2019**, *65*, 306–312, doi:10.18388/PB.2019\_287.
3. Hu, C.Y.; Yoon, T.-R. Recent updates for biomaterials used in total hip arthroplasty. *Biomater. Res.* **2018**, *22*, 33, doi:10.1186/s40824-018-0144-8.
4. Mr, C.; Esler, M.; Alun, J.; Mr, M.; Porteous, S.-C.; Specialists, O.; Goldberg, M.A.; Rees, J.; Ludley, J.; Thornton, J.; et al. *National Joint Registry for England*; 2016;
5. Kremers, H.M.; Larson, D.R.; Crowson, C.S.; Kremers, W.K.; Washington, R.E.; Steiner, C.A.; Jiranek, W.A.; Berry, D.J. Prevalence of Total Hip and Knee Replacement in the United States. *J. Bone Joint Surg. Am.* **2015**, *97*, 1386, doi:10.2106/JBJS.N.01141.
6. Gurtner, G.C.; Callaghan, M.J.; Longaker, M.T. Progress and Potential for Regenerative Medicine. *Annu. Rev. Med.* **2007**, *58*, 299–312, doi:10.1146/annurev.med.58.082405.095329.
7. NFZ Poland [<https://www.nfz.gov.pl/aktualnosci/aktualnosci-centrali/nfz-pokazuje-dane-o-endoprotezach,8065.html>]
8. Simão, B.S.; Costa, D.D.; Cangussu, M.C.T.; Sotto-Maior, B.S.; Devita, R.L.; Carvalho, J.J. de; Brum, I. da S. Observational Study on the Success Rate of Osseointegration: A Prospective Analysis of 15,483 Implants in a Public Health Setting. *BioMed 2022, Vol. 2, Pages 422-430* **2022**, *2*, 422–430, doi:10.3390/BIOMED2040033.
9. Bozic, K.J.; Kurtz, S.M.; Lau, E.; Ong, K.; Vail, D.T.P.; Berry, D.J. The epidemiology of revision total hip arthroplasty in the United States. *J. Bone Joint Surg. Am.* **2009**, *91*, 128–133, doi:10.2106/JBJS.H.00155.
10. <http://www.euro.who.int/en/health-topics/disease-prevention/oral-health>.
11. *Medical Device Materials*; Venugopalan, R., Ed.; Boston, Massachusetts, USA, 2005;
12. Hoque, M.E.; Showva, N.N.; Ahmed, M.; Rashid, A. Bin; Sadique, S.E.; El-Bialy, T.; Xu, H. Titanium and titanium alloys in dentistry: current trends, recent developments, and future prospects. *Heliyon* **2022**, *8*, e11300, doi:10.1016/J.HELIYON.2022.E11300.
13. *Biomaterials*; Wong, J.Y., Bronzino, J.D., Eds.; CRC Press, 2007;
14. *Biomaterials*; Migonney, V., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Great Britain, United States, 2014;
15. Okazaki, Y.; Gotoh, E. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. *Biomaterials* **2005**, *26*, 11–21, doi:10.1016/j.biomaterials.2004.02.005.
16. Wapner, K.L. Implications of metallic corrosion in total knee arthroplasty. *Clin.*

- Orthop. Relat. Res.* **1991**, 12–20.
17. Teoh, S.H. Fatigue of biomaterials: A review. *Int. J. Fatigue* **2000**, *22*, 825–837, doi:10.1016/S0142-1123(00)00052-9.
  18. He, G.; Hagiwara, M. Ti alloy design strategy for biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. C* **2006**, *26*, 14–19, doi:10.1016/j.msec.2005.03.007.
  19. Geetha, M.; Singh, A.K.; Asokamani, R.; Gogia, A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review. *Prog. Mater. Sci.* **2009**, *54*, 397–425, doi:10.1016/j.pmatsci.2008.06.004.
  20. Li, J.; Jansen, J.A.; Walboomers, X.F.; van den Beucken, J.J. Mechanical aspects of dental implants and osseointegration: A narrative review. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2020**, *103*, 103574, doi:10.1016/J.JMBBM.2019.103574.
  21. Tencer, A.F.; Johnso, K.D. *Biomechanics in Orthopaedic Trauma: Bone Fracture and Fixation*; London, 1994; ISBN 1 885317 108 5.
  22. Niinomi, M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2008**, *1*, 30–42, doi:10.1016/j.jmbbm.2007.07.001.
  23. Niinomi, M.; Nakai, M.; Hieda, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. *Acta Biomater.* **2012**, *8*, 3888–3903, doi:10.1016/j.actbio.2012.06.037.
  24. Currey, J.D. Tensile yield in compact bone is determined by strain, post-yield behaviour by mineral content. *J. Biomech.* **2004**, doi:10.1016/j.jbiomech.2003.08.008.
  25. Zioupos, P.; Currey, J.D.; Hamer, A.J. The role of collagen in the declining mechanical properties of aging human cortical bone. **1999**, doi:10.1002/(SICI)1097-4636(199905)45:2.
  26. Zioupos, P.; Currey, J.D. Changes in the Stiffness, Strength, and Toughness of Human Cortical Bone With Age. *Bone* **1998**, *22*, 57–66, doi:10.1016/S8756-3282(97)00228-7.
  27. Zioupos, P. Ageing Human Bone: Factors Affecting its Biomechanical Properties and the Role of Collagen. <http://dx.doi.org/10.1106/5JUJ-TFJ3-JVVA-3RJ0> **2001**, *15*, 187–229, doi:10.1106/5JUJ-TFJ3-JVVA-3RJ0.
  28. Laing, P.G.; Ferguson, A.B.; Hodge, E.S. Tissue reaction in rabbit muscle exposed to metallic implants. *J. Biomed. Mater. Res.* **1967**, *1*, 135–149, doi:10.1002/jbm.820010113.
  29. Marciniak, J.; Paszenda, Z. *Biotolerancja biomateriałów metalicznych*;
  30. Costa, B.C.; Tokuhara, C.K.; Rocha, L.A.; Oliveira, R.C.; Lisboa-Filho, P.N.; Costa Pessoa, J. Vanadium ionic species from degradation of Ti-6Al-4V metallic implants: In vitro cytotoxicity and speciation evaluation. *Mater. Sci. Eng. C* **2019**, *96*, 730–739, doi:10.1016/J.MSEC.2018.11.090.
  31. Geetha, M.; Singh, A.K.; Asokamani, R.; Gogia, A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. *Prog. Mater. Sci.* *54*, 397–425, doi:10.1016/j.pmatsci.2008.06.004.
  32. Nag, S.; Banerjee, R.; Fraser, H.L. Microstructural evolution and strengthening

- mechanisms in Ti-Nb-Zr-Ta, Ti-Mo-Zr-Fe and Ti-15Mo biocompatible alloys. In Proceedings of the Materials Science and Engineering C; Elsevier, 2005; Vol. 25, pp. 357–362.
33. Zheng, Y.; Williams, R.E.A.; Nag, S.; Banerjee, R.; Fraser, H.L.; Banerjee, D. The effect of alloy composition on instabilities in the  $\beta$  phase of titanium alloys. *Scr. Mater.* **2016**, *116*, 49–52, doi:10.1016/j.scriptamat.2016.01.024.
  34. Eisenbarth, E.; Velten, D.; Muller, M.; Breme, J. Biocompatibility of Beta-stabilizing elements of titanium alloys. *Biomaterials* **2004**, *25*, 5705–5713, doi:10.1016/j.biomaterials.2004.01.021.
  35. Matuła, I.; Dercz, G.; Zubko, M.; Prusik, K.; Pajak, L. Influence of high energy milling time on the Ti-50Ta biomedical alloy structure. *Acta Phys. Pol. A* **2016**, *130*, doi:10.12693/APhysPolA.130.1033.
  36. Dercz, G.; Matuła, I.; Zubko, M.; Dercz, J. Phase composition and microstructure of new Ti-Ta-Nb-Zr biomedical alloys prepared by mechanical alloying method. *Powder Diffr.* **2017**, *32*, S186–S192, doi:https://doi.org/10.1017/S0885715617000045.
  37. Li, Y.; Yang, C.; Zhao, H.; Qu, S.; Li, X.; Li, Y. New developments of ti-based alloys for biomedical applications. *Materials (Basel)*. **2014**, *7*, 1709–1800, doi:10.3390/ma7031709.
  38. Chen, Q.; Thouas, G.A. Metallic implant biomaterials. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2015**, *87*, 1–57, doi:10.1016/j.mser.2014.10.001.
  39. Hsu, H.C.; Wu, S.C.; Sung, Y.C.; Ho, W.F. The structure and mechanical properties of as-cast Zr-Ti alloys. *J. Alloys Compd.* **2009**, *488*, 279–283, doi:10.1016/j.jallcom.2009.08.105.
  40. Correa, D.R.N.; Vicente, F.B.; Donato, T.A.G.; Arana-Chavez, V.E.; Buzalaf, M.A.R.; Grandini, C.R. The effect of the solute on the structure, selected mechanical properties, and biocompatibility of Ti-Zr system alloys for dental applications. *Mater. Sci. Eng. C* **2014**, *34*, 354–359, doi:10.1016/j.msec.2013.09.032.
  41. Singh, R.; Lee, P.D.; Dashwood, R.J.; Lindley, T.C. Titanium foams for biomedical applications: A review. *Mater. Technol.* **2010**, *25*, 127–136, doi:http://dx.doi.org/10.1179/175355510X12744412709403.
  42. Sharma, A.; Waddell, J.N.; Li, K.C.; A Sharma, L.; Prior, D.J.; Duncan, W.J. Is titanium–zirconium alloy a better alternative to pure titanium for oral implant? Composition, mechanical properties, and microstructure analysis. *Saudi Dent. J.* **2021**, *33*, 546–553, doi:10.1016/J.SDENTJ.2020.08.009.
  43. Biesiekierski, A.; Wang, J.; Abdel-Hady Gepreel, M.; Wen, C. A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys. *Acta Biomater.* **2012**, *8*, 1661–1669, doi:10.1016/j.actbio.2012.01.018.
  44. Buenconsejo, P.J.S.; Kim, H.Y.; Hosoda, H.; Miyazaki, S. Shape memory behavior of Ti-Ta and its potential as a high-temperature shape memory alloy. *Acta Mater.* **2009**, *57*, 1068–1077, doi:10.1016/j.actamat.2008.10.041.
  45. Niinomi, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Mater. Sci. Eng. A* **1998**, *243*, 231–236, doi:10.1016/S0921-5093(97)00806-X.

46. Zhou, Y.L.; Niinomi, M.; Akahori, T. Effects of Ta Content on Young's Modulus and Tensile Properties of Binary Ti-Ta Alloys for Biomedical Applications. *Mater. Sci. Eng. A* **2004**, *371*, 283–290, doi:10.1016/j.msea.2003.12.011.
47. Zhou, Y.L.; Niinomi, M.; Akahori, T. Changes in Mechanical Properties of Ti Alloys in Relation to Alloying Additions of Ta and Hf. *Mater. Sci. Eng. A* **2008**, *483–484*, 153–156.
48. Mareci, D.; Chelariu, R.; Gordin, D.M.; Ungureanu, G.; Gloriant, T. Comparative corrosion study of Ti-Ta alloys for dental applications. *Acta Biomater.* **2009**, *5*, 3625–3639, doi:10.1016/j.actbio.2009.05.037.
49. Zhou, Y.L.; Niinomi, M.; Akahori, T.; Fukui, H.; Toda, H. Corrosion Resistance and Biocompatibility of Ti-Ta Alloys for Biomedical Applications. *Mater. Sci. Eng. A* **2005**, *398*, 28–36, doi:10.1016/j.msea.2005.03.032.
50. Matsumoto, H.; Watanabe, S.; Hanada, S. Beta TiNbSn alloys with low young's modulus and high strength. *Mater. Trans.* **2005**, *46*, 1070–1078, doi:10.2320/matertrans.46.1070.
51. Salvo, C.; Aguilar, C.; Cardoso-Gil, R.; Medina, A.; Bejar, L.; Mangalaraja, R. V Study on the microstructural evolution of Ti-Nb based alloy obtained by high-energy ball milling. **2017**, doi:10.1016/j.jallcom.2017.05.262.
52. Long, M.; Rack, H.J. Titanium alloys in total joint replacement--a materials science perspective. *Biomaterials* **1998**, *19*, 1621–39.
53. Miyazaki, S.; Kim, H.Y.; Hosoda, H. Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys. *Mater. Sci. Eng. A* **2006**, *438–440*, 18–24, doi:10.1016/j.msea.2006.02.054.
54. Al-Zain, Y.; Kim, H.Y.; Hosoda, H.; Nam, T.H.; Miyazaki, S. Shape memory properties of Ti-Nb-Mo biomedical alloys. *Acta Mater.* **2010**, *58*, 4212–4223, doi:10.1016/J.ACTAMAT.2010.04.013.
55. Tahara, M.; Kim, H.Y.; Hosoda, H.; Miyazaki, S. Cyclic deformation behavior of a Ti-26 at.% Nb alloy. *Acta Mater.* **2009**, *57*, 2461–2469, doi:10.1016/j.actamat.2009.01.037.
56. Kim, H.Y.; Fukushima, T.; Buenconsejo, P.J.S.; Nam, T. hyun; Miyazaki, S. Martensitic transformation and shape memory properties of Ti-Ta-Sn high temperature shape memory alloys. *Mater. Sci. Eng. A* **2011**, *528*, 7238–7246, doi:10.1016/j.msea.2011.06.021.
57. Kuroda, D.; Niinomi, M.; Morinaga, M.; Kato, Y.; Yashiro, T. Design and mechanical properties of new i type titanium alloys for implant materials. *Mater. Sci. Eng. A* **1998**, *243*, 244–249.
58. Zhang, L.C.; Chen, L.Y. A Review on Biomedical Titanium Alloys: Recent Progress and Prospect. *Adv. Eng. Mater.* **2019**, *21*, 1801215, doi:10.1002/ADEM.201801215.
59. Leyens, C.; Peters, M. *Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Application*; Leyens, C., Peters, M., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2003; ISBN 3527305343.
60. Marciniak, J. *Biomateriały*; Wydawnictwo Politechniki Śląskiej: Gliwice, 2002;

61. Hsu, H.-C.; Wu, S.-C.; Hsu, S.-K.; Tsai, M.-S.; Chang, T.-Y.; Ho, W.-F. Processing and mechanical properties of porous Ti–7.5Mo alloy. *Mater. Des.* **2013**, *47*, 21–26, doi:10.1016/j.matdes.2012.12.043.
62. Caparros, C.; Ortiz-Hernandez, M.; Molmeneu, M.; Punset, M.; Calero, J.A.; Aparicio, C.; Fernandez-Fairen, M.; Perez, R.; Gil, F.J. Bioactive macroporous titanium implants highly interconnected. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2016**, *27*, doi:10.1007/s10856-016-5764-8.
63. Kapat, K.; Srivas, P.K.; Rameshbabu, A.P.; Maity, P.P.; Jana, S.; Dutta, J.; Majumdar, P.; Chakrabarti, D.; Dhara, S. Influence of Porosity and Pore-Size Distribution in Ti6Al4v Foam on Physicomechanical Properties, Osteogenesis, and Quantitative Validation of Bone Ingrowth by Micro-Computed Tomography. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 39235–39248, doi:10.1021/acsami.7b13960.
64. Xie, F.; He, X.; Cao, S.; Mei, M.; Qu, X. Influence of pore characteristics on microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of selective laser sintered porous Ti–Mo alloys for biomedical applications. *Electrochim. Acta* **2013**, *105*, 121–129, doi:10.1016/J.ELECTACTA.2013.04.105.
65. Zhang, D.C.; Lin, J.G.; Jiang, W.J.; Ma, M.; Peng, Z.G. Shape memory and superelastic behavior of Ti-7.5Nb-4Mo-1Sn alloy. *Mater. Des.* **2011**, *32*, 4614–4617, doi:10.1016/j.matdes.2011.03.024.
66. Du, P.; Wu, Z.; Li, K.; Xiang, T.; Xie, G. Porous Ti-based bulk metallic glass orthopedic biomaterial with high strength and low Young’s modulus produced by one step SPS. *J. Mater. Res. Technol.* **2021**, *13*, 251–259, doi:10.1016/J.JMRT.2021.04.084.
67. Oh, I.H.; Nomura, N.; Hanada, S. Microstructures and mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering. *Mater. Trans.* **2002**, *43*, 443–446, doi:10.2320/matertrans.43.443.
68. Bansiddhi, A.; Dunand, D.C. *Titanium and NiTi foams for bone replacement*; Woodhead Publishing Limited, 2014; ISBN 9780857099037.
69. Yang, D.; Guo, Z.; Shao, H.; Liu, X.; Ji, Y. Mechanical properties of porous Ti-Mo and Ti-Nb alloys for biomedical application by gelcasting. *Procedia Eng.* **2012**, *36*, 160–167, doi:10.1016/j.proeng.2012.03.025.
70. Tekemoto, M.; Fujjbayashi, S.; Neo, M.; Suzuki, J.; Kokubo, T.; Nakamura, T. Mechanical properties and osteoconductivity of porous bioactive titanium. *Biomaterials* **2005**, *26*, 6014–6023.
71. Marks, S.C.; Odgren, P.R. Structure and Development of the Skeleton. In *Principles of Bone Biology*; Elsevier, 2002; pp. 3–15.
72. Hulbert, S.F.; Young, F.A.; Mathews, R.S.; Klawitter, J.J.; Talbert, C.D.; Stelling, F.H. Potential of ceramic materials as permanently implantable skeletal prostheses. *J. Biomed. Mater. Res.* **1970**, *4*, 433–456, doi:10.1002/jbm.820040309.
73. Karageorgiou, V.; Kaplan, D. Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis. *Biomaterials* **2005**, *26*, 5474–5491.
74. Vasconcellos, L.M.R. de; Leite, D.O.; Oliveira, F.N. de; Carvalho, Y.R.; Cairo, C.A.A. Evaluation of bone ingrowth into porous titanium implant: histomorphometric



- analysis in rabbits. *Braz. Oral Res.* **2010**, *24*, 399–405, doi:10.1590/S1806-83242010000400005.
75. Itälä, A.I.; Ylänen, H.O.; Ekholm, C.; Karlsson, K.H.; Aro, H.T. Pore diameter of more than 100 µm is not requisite for bone ingrowth in rabbits. *J. Biomed. Mater. Res.* **2001**, *58*, 679–683, doi:10.1002/jbm.1069.
  76. Scalone Brentel, A.; Reis De Vasconcellos, L.M.; Oliveira, M.V.; Lima De, M.; Graça, A.; Oliveira De Vasconcellos, L.G.; Alberto, C.; Cairo, A.; Carvalho, Y.R. Histomorphometric Analysis of Pure Titanium Implants with Porous Surface Versus Rough Surface. *J Appl Oral Sci* **2006**, *14*, 213–8.
  77. Vasconcellos, L.M.R.; Oliveira, M. V.; Graça, M.L.A.; Vasconcellos, L.G.O.; Cairo, C.A.A.; Carvalho, Y.R. Design of dental implants, influence on the osteogenesis and fixation. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2008**, *19*, 2851–2857, doi:10.1007/s10856-008-3421-6.
  78. Clemow, A.J.T.; Weinstein, A.M.; Klawitter, J.J.; Koeneman, J.; Anderson, J. Interface mechanics of porous titanium implants. *J. Biomed. Mater. Res.* **1981**, *15*, 73–82, doi:10.1002/jbm.820150111.
  79. Tukkanen, J.; Danilov, A.; Ryhanen, J.; Kujala, S. Effect of porosity on the osteointegration and bone ingrowth of a weight bearing nickel–titanium bone graft substitute. *Biomaterials* **2003**, *24*, 4691–4697.
  80. McGregor, M.; Patel, S.; McLachlin, S.; Mihaela Vlasea Architectural bone parameters and the relationship to titanium lattice design for powder bed fusion additive manufacturing. *Addit. Manuf.* **2021**, *47*, 102273, doi:10.1016/J.ADDMA.2021.102273.
  81. El-Galy, I.M.; Saleh, B.I.; Ahmed, M.H. Functionally graded materials classifications and development trends from industrial point of view. *SN Appl. Sci.* **2019**, *1*, 1–23, doi:10.1007/S42452-019-1413-4.
  82. Hu, Z.; Ma, Z.; Yu, L.; Liu, Y. Functionally graded materials with grain-size gradients and heterogeneous microstructures achieved by additive manufacturing. *Scr. Mater.* **2023**, *226*, 115197, doi:10.1016/J.SCRIPTAMAT.2022.115197.
  83. Pompe, W.; Worch, H.; Epple, M.; Friess, W.; Gelinsky, M.; Greil, P.; Hempel, U.; Scharnweber, D.; Schulte, K. Functionally graded materials for biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. A* **2003**, *362*, 40–60, doi:10.1016/S0921-5093(03)00580-X.
  84. van Hengel, I.A.J.; Gelderman, F.S.A.; Athanasiadis, S.; Minneboo, M.; Weinans, H.; Fluit, A.C.; van der Eerden, B.C.J.; Fratila-Apachitei, L.E.; Apachitei, I.; Zadpoor, A.A. Functionality-packed additively manufactured porous titanium implants. *Mater. Today Bio* **2020**, *7*, doi:10.1016/J.MTBIO.2020.100060.
  85. Watari, F.; Yokoyama, A.; Saso, F.; Uo, M.; Kawasaki, T. Fabrication and properties of functionally graded dental implant. *Compos. Part B Eng.* **1997**, doi:10.1016/s1359-8368(96)00021-2.
  86. Torres, Y.; Trueba, P.; Pavón, J.J.; Chicardi, E.; Kamm, P.; García-Moreno, F.; Rodríguez-Ortiz, J.A. Design, processing and characterization of titanium with

- radial graded porosity for bone implants. *JMADE* **2016**, *110*, 179–187, doi:10.1016/j.matdes.2016.07.135.
87. Pavón, J.J.; Trueba, P.; Rodríguez-Ortiz, J.A.; Torres, Y. Development of new titanium implants with longitudinal gradient porosity by space-holder technique. *J. Mater. Sci.* **2015**, *50*, 6103–6112, doi:10.1007/s10853-015-9163-1.
  88. Torres, Y.; Trueba, P.; Pavón, J.; Montealegre, I.; Rodríguez-Ortiz, J.A. Designing, processing and characterisation of titanium cylinders with graded porosity: An alternative to stress-shielding solutions. *Mater. Des.* **2014**, *63*, 316–324, doi:10.1016/j.matdes.2014.06.012.
  89. Zhang, X.Y.; Fang, G.; Leeflang, S.; Zadpoor, A.A.; Zhou, J. Topological design, permeability and mechanical behavior of additively manufactured functionally graded porous metallic biomaterials. *Acta Biomater.* **2019**, *84*, 437–452, doi:10.1016/j.actbio.2018.12.013.
  90. Zhao, K.; Zhang, G.; Ma, G.; Shen, C.; Wu, D. Microstructure and mechanical properties of titanium alloy / zirconia functionally graded materials prepared by laser additive manufacturing. *J. Manuf. Process.* **2020**, *56*, 616–622, doi:10.1016/j.jmapro.2020.05.044.
  91. Green, S.M.; Grant, D.M.; Kelly, N.R. Powder Metallurgical Processing of Ni–Ti Shape Memory Alloy. <http://dx.doi.org/10.1179/pom.1997.40.1.43> **2013**, *40*, 43–47, doi:10.1179/POM.1997.40.1.43.
  92. Yeh, C.L.; Sung, W.Y. Synthesis of NiTi intermetallics by self-propagating combustion. *J. Alloys Compd.* **2004**, *1–2*, 79–88, doi:10.1016/j.jallcom.2003.12.016.
  93. Kato, H.; Koyari, T.; Tokizane, M.; Miura, S. Stress-strain behavior and shape memory effect in powder metallurgy TiNi alloys. *Acta Metall. Mater.* **1994**, *42*, 1351–1358, doi:10.1016/0956-7151(94)90152-X.
  94. Niu, W.; Bai, C.; Qiu, G.; Wang, Q. Processing and properties of porous titanium using space holder technique. *Mater. Sci. Eng. A* **2009**, *506*, 148–151, doi:10.1016/j.msea.2008.11.022.
  95. Jha, N.; Mondal, D.P.; Dutta Majumdar, J.; Badkul, A.; Jha, A.K.; Khare, A.K. Highly porous open cell Ti-foam using NaCl as temporary space holder through powder metallurgy route. *Mater. Des.* **2013**, *47*, 810–819, doi:10.1016/j.matdes.2013.01.005.
  96. Lee, B.; Lee, T.; Lee, Y.; Lee, D.J.; Jeong, J.; Yuh, J.; Oh, S.H.; Kim, H.S.; Lee, C.S. Space-holder effect on designing pore structure and determining mechanical properties in porous titanium. *Mater. Des.* **2014**, *57*, 712–718, doi:10.1016/j.matdes.2013.12.078.
  97. Xiang, C.; Zhang, Y.; Li, Z.; Zhang, H.; Huang, Y.; Tang, H. Preparation and compressive behavior of porous titanium prepared by space holder sintering process. *Procedia Eng.* **2012**, *27*, 768–774, doi:10.1016/j.proeng.2011.12.518.
  98. Suryanarayana, C.; Froes, F.H. Mechanical Alloying of Titanium-Base Alloys. *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 96–106, doi:10.1002/adma.19930050205.
  99. Suryanarayana, C.; Al-Aqeeli, N. Mechanically alloyed nanocomposites. *Prog.*

- Mater. Sci.* **2013**, *58*, 383–502, doi:10.1016/j.pmatsci.2012.10.001.
100. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. *Prog. Mater. Sci.* **2001**, *46*, 1–184.
  101. Torres, Y.; Pavón, J.J.; Nieto, I.; Rodríguez, J.A. Conventional powder metallurgy process and characterization of porous titanium for biomedical applications. *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* **2011**, *42*, 891–900, doi:10.1007/s11663-011-9521-6.
  102. Rodriguez-Contreras, A.; Punset, M.; Calero, J.A.; Gil, F.J.; Ruperez, E.; Manero, J.M. Powder metallurgy with space holder for porous titanium implants: A review. *J. Mater. Sci. Technol.* **2021**, *76*, 129–149, doi:10.1016/j.jmst.2020.11.005.
  103. Mansourighasri, A.; Muhamad, N.; Sulong, A.B. Processing titanium foams using tapioca starch as a space holder. *J. Mater. Process. Technol.* **2012**, *212*, 83–89, doi:10.1016/J.JMATPROTEC.2011.08.008.
  104. Mondal, D.P.; Patel, M.; Das, S.; Jha, A.K.; Jain, H.; Gupta, G.; Arya, S.B. Titanium foam with coarser cell size and wide range of porosity using different types of evaporative space holders through powder metallurgy route. *Mater. Des.* **2014**, *63*, 89–99, doi:10.1016/j.matdes.2014.05.054.
  105. Torres, Y.; Lascano, S.; Bris, J.; Pavón, J.; Rodríguez, J.A. Development of porous titanium for biomedical applications: A comparison between loose sintering and space-holder techniques. *Mater. Sci. Eng. C* **2014**, *37*, 148–155, doi:10.1016/j.msec.2013.11.036.
  106. Liu, Y.; Li, K.; Wu, H.; Song, M.; Wang, W.; Li, N.; Tang, H. Synthesis of Ti-Ta alloys with dual structure by incomplete diffusion between elemental powders. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2015**, *51*, 302–312, doi:10.1016/j.jmbbm.2015.07.004.
  107. Suryanarayana, C.; Ivanov, E.; Boldyrev, V.. The science and technology of mechanical alloying. *Mater. Sci. Eng. A* **2001**, *304*, 151–158, doi:10.1016/S0921-5093(00)01465-9.

## V. Wykaz osiągnięć naukowych, dydaktycznych i organizacyjnych

## 1. Publikacje naukowe

Jestem współautorką 28 publikacji o zasięgu międzynarodowym, w recenzowanych czasopismach. Zostało opublikowanych 25 publikacji, 2 zostały przyjęte do publikacji i 1 po pozytywnych recenzjach. Z tego zbioru, 16 publikacji jest powiązanych z tematem materiałów na bazie tytanu do potencjalnego zastosowania w medycynie. W tabeli 1 przedstawiono szczegóły dotyczące publikacji naukowych.

Tabela 2 Wykaz opublikowanych artykułów naukowych (IF – Impact Factor, PM – punktacja MNiSW)

L.p.	Autorzy, tytuł artykułu,	IF	PM
<b>2023</b>			
1	<b>Matuła I.</b> , Dercz G., Prusik K., Szklarska M., Kazek-Kęsik A., Simka W., Sudoł E., <i>Synthesis of Ti-Nb-Zr alloys combined powder metallurgy and arc melting methods</i> ; Archives of Metallurgy and Materials; artykuł zaakceptowany do publikacji	0,633	40
2	Dercz G., <b>Matuła I.</b> , Szklarska M., Simka W., Kazek-Kęsik A., Prusik K., Zajac J., <i>Effect of Nb and Zr alloying additives on structure and properties of Ti-Ta-Nb-Zr alloys for medical applications</i> ; Archives of Metallurgy and Materials; artykuł zaakceptowany do publikacji	0,633	40
3	<b>Matuła I.</b> , Dercz G., Barylski A., Kubisztal J., Porous Functionally Graded Material based on a new Ti-25Nb-5Zr-(2Sn) alloy produced using the powder metallurgy technique; Journal of Alloys and Compounds, (praca po pierwszym etapie recenzji)	6,371	100
<b>2022</b>			
4	Golba S., Jurek-Suliga J., Krawczyk S., Urbanczyk A., Zubko J., <b>Matuła I.</b> , <i>A Highway for Nanostructure Polypyrrole Formation - Dye - assisted Synthesis with Methylene Orange as Effective Structure Guiding Agent</i> ; Proceedings of the 2022 IEEE 12th International Conference "Nanomaterials: Applications & Properties" (IEEE NAP-	-	20

2022) : Kraków, 11-16 September, New York, Institute of Electrical and Electronics Engineers, ISBN 978-1-66548-982-9.

DOI:10.1109/NAP55339.2022

---

2021

- |    |   |       |     |
|----|---|-------|-----|
| 5  | Kyrylenko S., Warchoń F., Oleshko O., Husak Y., Kazek-Kęsik A., Korniienko V., Deineka V., Sowa M., Maciej A., Michalska J., Jakóbiak-Kolon A., <b>Matuła I.</b> , Basiaga M., Hulubnycha V., Stolarczyk A., Pisarek M., Mishchenko O., Pogorielov M., Simka W., <i>Effects of the sources of calcium and phosphorus on the structural and functional properties of ceramic coatings on titanium dental implants produced by plasma electrolytic oxidation</i> , Mater. Sci. Eng., C, Mater. Biol. Appl. 119; 1-17, DOI: 10.1016/j.msec.2020.111607 | 7,328 | 140 |
| 6  | Maciej A., Łatanik N., Sowa M., <b>Matuła I.</b> , Simka W., <i>Electrodeposition of copper and brass coatings with olive-like structure</i> , Materials 7(1762), 1-16, DOI: 10.3390/ma14071762   | 3,623 | 140 |
| 7  | Barylski A., Aniołek K., Dercz G., Kupka M., <b>Matuła I.</b> , Kaptacz S., <i>The sclerometrical, mechanical, and wear behavior of Mg-Y-Nd magnesium alloy after deep cryogenic treatment combined with heat treatment</i> , Materials 5(1218), 1-17, DOI: 10.3390/ma14051218  | 3,632 | 140 |
| 8  | Niedbała J., Popczyk M., Kopyto D., Swinarew A. S., <b>Matuła I.</b> , <i>Electrolytic production and characterization of nickel-rhenium alloy coatings</i> , Adv. Mater. Sci. 60(1), 784-793, DOI: 10.1515/rams-2021-0058  | 1,197 | 100 |
| 9  | Maciej A., Łatanik N., Sowa M., <b>Matuła I.</b> , <i>Electrodeposition of copper and brass coatings with olive-like structure</i> , Materials 7(1762), 1-16, DOI: 10.3390/ma14071762   | 3,623 | 140 |
| 10 | <b>Matuła I.</b> , Dercz G., Sowa M., Barylski A., Duda P., <i>Fabrication and characterization of new functional</i>   | 3,623 | 140 |

graded material based on Ti, Ta, and Zr by powder metallurgy method; *Materials*, 21, 6609, 1-17,  
DOI: 10.3390/ma14216609

---

## 2020

- |    |  |       |     |
|----|--|-------|-----|
| 11 | Kierlik P., Hanc-Kuczkowska A., Rachwał M., Męczyński R., <b>Matuła I.</b> , <i>Application of Mössbauer spectroscopy for identification of iron-containing components in Upper Silesian topsoil being under industrial anthropopressure</i> , <i>Materials</i> 22(5206); 1-10,<br>DOI: 10.3390/ma13225206 | 3,601 | 140 |
| 12 | <b>Matuła I.</b> , Dercz G., Zubko M., Maszybrocka J., Jurek-Suliga J., Golba S., Jędrzejewska I., <i>Microstructure and porosity evolution of the Ti-35Zr biomedical alloy produced by elemental powder metallurgy</i> ; <i>Materials</i> , 13, 4539,<br>DOI: 10.3390/ma13204539                          | 3,057 | 140 |
| 13 | <b>Matuła I.</b> , Dercz G., Barczyk J., <i>Role of Sn as a Process Control Agent on Mechanical Alloying Behavior of Nanocrystalline Titanium Based Powders</i> ; <i>Materials</i> , 9, 1-18,<br>DOI: 10.3390/ma13092110   | 3,601 | 140 |

---

## 2019

- |    |  |       |     |
|----|--|-------|-----|
| 14 | Dercz G., <b>Matuła I.</b> , Maszybrocka J., Zubko M., Barczyk J., Pająk L., Stach S., <i>Effect of milling time and presence of Sn on the microstructure and porosity of sintered Ti-10Ta-8Mo and Ti-10Ta-8Mo-3Sn alloys</i> ; <i>Journal of Alloys and Compounds</i> , 791, 232-247;<br>DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.03.287 | 4,650 | 100 |
| 15 | Dercz G., <b>Matuła I.</b> , Zubko M., Barczyk J., <i>Phase transformations and microstructural evolution of nanocrystalline Ti-18Zr-5Nb-3Sn-4Ta powders through mechanical alloying</i> ; <i>Materials Science and Technology</i><br>DOI:10.1080/02670836.2019.1578920  | 1,835 | 70  |
| 16 | Dercz G., <b>Matuła I.</b> , Zubko M., Liberska A., <i>Structure and mechanical properties of new Ti-30Ta-20Nb biomedical</i>  | 1,354 | 40  |

*alloy prepared in the annealing process of the high energy ball-milled nanocrystalline precursors*; Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 19(5); 2556-2566  
DOI: 10.1166/jnn.2019.15847

- |    |   |       |    |
|----|---|-------|----|
| 17 | Dercz G., <b>Matuła I.</b> , Zubko M., <i>Dispersion and structure analysis of nanocrystalline Ti-mZrO<sub>2</sub> composite powder for biomedical applications</i> ; Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 19(5); 2799-2806<br>DOI: 10.1166/jnn.2019.15846  | 1,354 | 40 |
| 18 | Dercz, G., <b>Matuła, I.</b> , Gurdziel W., Kuczera N., <i>Microstructure evolution of Ti/ZrO<sub>2</sub> and Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites based on nanocrystalline substrates prepared by powder metallurgy method</i> , Archives of Metallurgy and Materials, 2019, 64(2) pp. 443-450<br>DOI: 10.24425/amm.2019.127558 | 0,586 | 40 |
| 19 | Barczyk J., Dercz G., <b>Matuła I.</b> , Góral M., Maszybrock J., Bochenek D., Gurdziel W., <i>Microstructure and properties of ysz coatings prepared by plasma spray physical vapor deposition for biomedical application</i> , Archives of Metallurgy and Materials 64(2); 779-783;<br>DOI: 10.24425/amm.2019.127613                | 0,586 | 40 |
| 20 | Kierlik P., Hanc-Kuczkowska A., Męczyński R., <b>Matuła I.</b> , Dercz G., <i>Phase composition of urban soils by x-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy analysis</i> , Archives of Metallurgy and Materials 64(3); 1029-1032,<br>DOI:10.14425/amm.2019.129491  | 3,601 | 40 |
| 21 | Dercz G., <b>Matuła I.</b> , Maszybrocka J., <i>Properties of porous Ti-26Nb-6Mo-1.5Sn alloy produced via powder metallurgy for biomedical applications</i> ; Physics of Metals and Metallography, 120, 142-149,<br>DOI: 10.1134/S0031918X19130040  | 1,064 | 40 |
| 22 | <b>Matuła I.</b> , Dercz G., Barczyk J., <i>Titanium/Zirconium functionally graded materials with porosity gradients for potential biomedical applications</i> ; Materials Science and Technology;<br>DOI: 10.1080/02670836.2019.1593603  | 1,835 | 70 |



---

**2018**

- 23 Dercz G., **Matuła I.**, Zubko M., Kazek-Kęsik A., Maszybrocka J., Simka W., Dercz J., Świec P., Jedndrzejewska I., *Synthesis of porous Ti-50Ta alloy by powder metallurgy*; Materials Characterization, 142; 124-136;  
DOI: j.matchar.2018.05.033

---

**2017**

- 24 Dercz G., **Matuła I.**, *Effect of ball milling on the properties of the porous Ti-26Nb alloy for biomedical applications*; Journal Materiali in Tehnologije/ Materials and Technolog.51(5)795;  
DOI:10.17222/mit.2016.269
- 25 Dercz G., **Matuła I.**, M. Zubko, J. Dercz, *Phase composition and microstructure of new Ti-Ta-Nb-Zr biomedical alloys prepared by mechanical alloying method*; Powder Diffraction. 32, S1;  
DOI:10.1017/S08857156170000045

---

**2016**

- 26 **Matuła I.**, Dercz G., Zubko M., Prusik K., Pająk L., *Influence of high energy milling time on the Ti-50Ta biomedical alloy structure*, Acta Physica Polonica A, 130, 4; 1033-1036;  
DOI: 10.12693/APhysPolA.130.1033
- 27 Dercz G., **Matuła I.**, Zubko M., Liberska A., *Structure characterization of biomedical Ti-Mo-Sn alloy prepared by mechanical alloying method*, Acta Physica Polonica A, 130, 1029-1032;  
DOI: 10.12693/APhysPolA.130.1029;
- 28 Dercz J., Zubko M., Dercz G., **Matuła I.**, *Effect of high energy ball milling on the structure and phase decomposition of the multiferroic Bi<sub>5</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>15</sub> ceramics*, Acta Physica Polonica A, 130;  
DOI: 10.12693/APhysPolA.130.852

### 1.1. Dane bibliograficzne wszystkich publikacji

Całkowita liczba publikacji:	28	
Suma punktów MNiSW dla wszystkich publikacji:	2150	
Sumaryczny IF wg listy JCR dla wszystkich publikacji:	63,798	
<b>Publikacje opublikowane:</b>	<b>25</b>	
<b>Publikacje w trakcie procesu publikacyjnego:</b>	<b>3</b>	
<b>Suma punktów MNiSW (opublikowane):</b>	<b>1970</b>	
<b>Sumaryczny IF wg listy JCR (opublikowane):</b>	<b>56,161</b>	
Indeks Hirscha wg Scopus:	7	(01.04.2023r.)
Indeks Hirscha wg Web of Science:	7	(01.04.2023r.)
Indeks Hirscha wg Google Scholar:	8	(01.04.2023r.)
Liczba cytowań wg Scopus:	179	(01.04.2023r.)
Liczba cytowań wg Web of Science:	170	(01.04.2023r.)
Liczba cytowań wg Google Scholar:	209	(01.04.2023r.)

## 2. Prezentacje na konferencjach krajowych i międzynarodowych

W ramach doktoratu brałam udział w 16 międzynarodowych i 3 krajowych konferencjach naukowych. Wyniki zostały zaprezentowane podczas 14 prezentacji ustnych i 21 posterów. Zestawienie prezentacji ustnych i posterowych na poszczególnych konferencjach zawiera tabela 2 oraz 3.

Tabela 3 Zestawienie wystąpień ustnych podczas międzynarodowych oraz krajowych konferencji naukowych, podczas których prezentowane były wyniki prac naukowo-badawczych

L.p.	Tytuł wystąpienia ustnego	Nazwa, miejsce oraz termin konferencji
<b>2022</b>		
1	<i>Powder metallurgy as a method to prepare gradient nano materials for potential medical applications</i>	InterNano Poland, Katowice, Polska, 18-19.10.2022r.
<b>2021</b>		
2	<i>Funkcjonalne materiały o gradientowej porowatości na bazie tytanu i cyrkonu wytworzone metodą metalurgii proszków</i>	XXII Międzynarodowa Studencka Sesja Naukowa „Materiały i Technologie XXI wieku”, Gliwice, Polska 21.05.2021r.
<b>2019</b>		
3	<i>Stop Ti-Zr do potencjalnego zastosowania w medycynie przygotowany za pomocą metalurgii proszków</i>	XXI Międzynarodowa Studencka Sesja Naukowa „Materiały i Technologie XXI wieku”, Katowice, Polska 16.05.2019r.
4	<i>Materiały o gradientowej porowatości na bazie tytanu do potencjalnego zastosowania w medycynie</i>	8th edition of the conference for young scientist „Science beyond Disciplines”, Chorzów, Polska, 19-20.09.2019r.

---

## 2018

- |   |  |  |
|---|--|--|
| 5 | <i>Microstructure evolution and mechanical properties of Ti/ZrO<sub>2</sub> and Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cermet nanocrystalline composites prepared by high-energy ball milling method</i> | 10th International Scientific Conference of Civil Engineering and Architecture Mladý Vedec/ Young Scientist, High Tatras, Slovakia, 26-27.04.2018r |
| 6 | <i>The zirconium/niobium material with gradient porosity prepared by two stages powder metallurgy method</i>   | 10th International Scientific Conference of Civil Engineering and Architecture Mladý Vedec/ Young Scientist High Tatras, Slovakia, 26-27.04.2018r. |
| 7 | <i>Structure analysis of nanocrystalline Ti/ceramic composites produced by powder metallurgy method</i>  | 20th International Conference Materials, Methods and Technologies 2018, Elenite, Bulgaria, 26-30.06.2018r.   |
| 8 | <i>The titanium/zirconium material with gradient porosity for potential biomedical applications</i>  | 20th International Conference Materials, Methods and Technologies 2018, Elenite, Bulgaria, 26-30.06.2018r.   |
| 9 | <i>Structure and properties of a porous Zr-X (X: Ti/Nb) materials with a porosity gradient fabricated by powder metallurgy method for potential biomedical application</i>                       | XXIV Conference on Applied Crystallography, Arłamów, Polska, 2-6.09.2018r.   |

---

## 2017

- |    |  |  |
|----|--|--|
| 10 | <i>The porous Ti-26Nb-6Mo-1.5Sn (at.%) alloy for potential medical applications produced by variable time of mechanical alloying</i> | 9th International Scientific Conference of Civil Engineering and Architecture Mladý Vedec/Young Scientist High Tatras, Slovakia, 20-21.04.2017r. |
|----|--|--|

11	<i>Structure and mechanical properties of porous Ti-Ta-Nb biomedical alloy prepared by sintering process of high-energy ball milled nanocrystalline precursors</i>	NanoOstrava 2017, Ostrava, Czechy 22-25.05.2017r.
12	<i>Dispersion and structure analysis of Ti- mZrO2 composite powder with nanocrystalline Ti phase for biomedical applications</i>	NanoOstrava 2017, Ostrava, Czechy 22-25.05.2017r.
13	<i>Microstructure, porosity and wear resistance of new Ti-10Ta-8Mo (wag.%) biomedical alloy prepared by high-energy ball milling and annealed processes</i>	9th International Conference of Mechanochemistry and Mechanical Alloying, Koszyce, Słowacja, 3-7.09.2017r.

---

### 2016

14	<i>Effect of ball milling on the properties of the porous Ti-26Nb alloy for biomedical application</i>	24 International conference on materials and technology, Portoroz, Słowenia, 28-30.09.2016r
----	--	---

---

*Tabela 4 Zestawienie wystąpień posterowych podczas międzynarodowych oraz krajowych konferencji naukowych, podczas których prezentowane były wyniki prac naukowo-badawczych*

L.p.	Autorzy i tytuł posteru	Nazwa, miejsce oraz termin konferencji
<b>2022</b>		
1	Dercz G., <b>Matuła I.</b> , Sudoł E., Prusik K., Kazek-Kęsik A., Simka W., Szklarska M., <i>Phase and microstructural evolution of Ti-Ta-X (X=Zr/Nb) alloys prepared by powder metallurgy and arc melting methods</i>	13 <sup>th</sup> Polish-Japanese Joint Seminar on Micro and Nano Analysis, Ustroń, Polska, 25-28.09.2022r.

- 2 **Matuła I.**, Dercz G., Barylski A., Sowa M., Simka W., *Functional Grade Material based on new Ti-25Nb-6Zr-(3Sn) alloy produced by powder metallurgy technique* 13<sup>th</sup> Polish-Japanese Joint Seminar on Micro and Nano Analysis, Ustroń, Polska, 25-28.09.2022r.
- 3 Dercz G., **Matuła I.**, Barylski A., Sowa M., *Multifunctional ceramic coatings fabricated on  $\beta$ -Ti15Mo for medical applications obtained by PS-PVD method* XX Jubileuszowa Konferencja Biomateriały i Mechanika w Stomatologii, Ustroń, Polska, 13-16.10.2022r.
- 4 **Matuła I.**, Dercz G., Barylski A., Sowa M., *Porous titanium-based gradient materials prepared by powder metallurgy for potential medical applications* XX Jubileuszowa Konferencja Biomateriały i Mechanika w Stomatologii, Ustroń, Polska, 13-16.10.2022r.

---

## 2019

- 5 Barczyk J., Dercz G., Góral M., **Matuła I.**, *Effect of the SBF on yttrium-stabilized zirconia coatings prepared by PS-PVD technique for potential biomedical applications* XXI Międzynarodowa Studencka Sesja Naukowa „Materiały i Technologie XXI wieku”, Katowice, Polska 16.05.2019r.
- 6 Dercz G., **Matuła I.**, Maszybrocka J., Barczyk J., *Porowaty stop Ti-Nb-Mo-Sn przygotowany z zastosowaniem zmiennego parametru mechanicznego stopowania* XXI Międzynarodowa Studencka Sesja Naukowa „Materiały i Technologie XXI wieku”, Katowice, Polska 16.05.2019r.
- 7 Barczyk J., Dercz G., **Matuła I.**, Szklarska M., Stach S., Bochanek D., *Study of YSZ coatings deposite on Ti15Mo by PS-PVD for biomedical application* International Conference on Materials Research & Nanotechnology, Włochy, Rzym 10-12.06. 2019r.

- 8 Szklarska M., Dercz G., **Matuła I.**, Barczyk J., Łosiewicz B., *Bioactive coatings obtained by electrophoretic deposition on Ti15Mo alloy* International Conference on Materials Research & Nanotechnology, Włochy, Rzym 10-12.06. 2019r.
- 9 **Matuła I.**, Dercz G., Barczyk J., Szklarska M., *The titanium based materials with gradient porosity fabricated by powder metallurgy method for potential biomedical applications* International Conference on Materials Research & Nanotechnology, Włochy, Rzym 10-12.06. 2019r.

---

### 2018

- 10 Gurdziel W., Wokulski Z., **Matuła I.**, *Characterization of Co<sub>0,50</sub>Ni<sub>0,50</sub>Si<sub>2</sub> solid solution obtained by Czochralski and Bridgman techniques* XXIV Conference on Applied Crystallography, Arłamów, Polska, 2-6.09.2018r.
- 11 Kierlik P., Hanc-Kuczkowska A., **Matuła I.**, Dercz G., Męczyński R., *Phase composition of urban soils X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy analysis* XXIV Conference on Applied Crystallography, Arłamów, Polska, 2-6.09.2018r.
- 12 Dercz G., **Matuła I.**, Barczyk J., *Structural investigations of nanocrystalline Ti-18Zr-5Nb-3Sn-4Ta alloy prepared by high-energy ball milling* XXIV Conference on Applied Crystallography, Arłamów, Polska, 2-6.09.2018r.
- 13 Dercz G., Barczyk J., **Matuła I.**, *Wytwarzanie i właściwości proszku Ti-Ta rdzeń powłoka otrzymanego metodą metalurgii proszku do zastosowaniu w natryskiwaniu cieplnym* International Thermal Spraying and Hardfacing Conference 2018, Wrocław, Polska, 26-28.09.2018r.
- 14 Barczyk J., Dercz G., **Matuła I.**, Góral M., Maszybrocka J., Bochenek D., *Investigation the properties of Yttria-Stabilized Zirconia coating deposited by PS-PVD method on commercial pure titanium for biomedical applications* International Thermal Spraying and Hardfacing Conference 2018, Wrocław, Polska, 26-28.09.2018r.

- 15 Dercz G., **Matuła I.**, Zubko M., Barczyk J., *The new Ti-18Zr-5Nb-3Sn-4Ta alloy obtained by high-energy ball milling - phase transformation and powder morphology* HERCULES-SOLARIS Regional School, Kraków, Polska, 5-9.11.2018 r.
- 

### 2017

- 16 Dercz G., **Matuła I.**, *The effect of Sn as the process control agent on the formation and structural properties of new Ti-Ta-Mo-Sn biomedical alloy synthesized by high energy ball mill* 9th International Conference of Mechanochemistry and Mechanical Alloying, Koszyce, Słowacja, 3-7.09.2017r.
- 

### 2016

- 17 **Matuła I.**, Dercz G., *Struktura i skład fazowy biomedycznego stopu Ti-xMo-3Sn %wag. (x=2,6 oraz 10) otrzymanego metalurgii proszków* 58 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, Polska, 23-24.06.2016r.
- 18 Dercz G., **Matuła I.**, Zubko M., *Effect of ball-milling time on the  $\beta$ -type structure formation in Ti-Ta-Nb-Zr alloy for medical application* The European Powder Diffraction Conference EPDIC15 Bari, Włochy, 12-15.06.2016r.
- 19 Dercz G., **Matuła I.**, Zubko M., Maszybrocka J., *Effect of porosity on the microstructure and properties of the Ti-35Zr biomedical alloy produced by elemental powder metallurgy* 3rd Mediterranean Conference on Heat Treatment and Surface Engineering, Portoroz, Słowenia, 26-28.09.2016r.
- 20 Dercz G., **Matuła I.**, Dercz J., Zubko M., *Phase composition and microstructure of new Ti-Ta-Nb-Zr biomedical alloys prepared by mechanical alloying method* 24 International conference on materials and technology, Portoroz, Słowenia, 28-30.09.2016r.
-



- 
- 21     **Matuła I.**, Dercz G., Zubko M., Prusik K., Pająk L., *Influence of high energy milling time on the Ti-50Ta biomedical alloy structure* XXIII Conference on Applied Crystallography, Krynica-Zdrój, Polska, 20-24.09.2015r
- 

### 3. Wykaz udziału i kierowania projektami

- **Kierownik projektu PRELUDIUM – Nowe porowate stopy tytanowe do zastosowań medycznych o podniesionej odporności na korozję wytworzone w procesie mechanicznego stopowania (2016/23/N/ST8/03809) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki;** Projekt został uznany za wykonany przez Dyrektora Narodowego Centrum Nauki na podstawie pozytywnej oceny merytorycznej Zespołu Ekspertów oraz Rady Narodowego Centrum Nauki.
- Udział w projekcie - *Multifunkcjonalne właściwości oraz mikrostruktura nowych stopów tytanowych do zastosowań biomedycznych (2011/03/D/ST8/04884).* Kierownik: dr hab. Grzegorz Dercz, Prof. UŚ; 2015-2017
- Udział w usłudze opracowania materiału elastomerowego przeznaczonego do wytwarzania materiałów barierowych wykorzystywanych w sektorze medycznym, na zlecenie firmy Medintech z Rybnika w ramach projektu **Bon na Innowacje**, 2021-2023;
- Udział w projekcie dydaktycznym **Uniwersytetu Młodego Odkrywcy** przy Uniwersytecie Śląskim – prowadziłam zajęcia warsztatowe jako tutor, 2019-2020;
- Udział w projekcie dydaktycznym Uniwersytetu Śląskiego- **Akcja Popularyzacja** w ramach programu **Społeczna Odpowiedzialność Nauki – Popularyzacja Nauki i Promocja Sportu**- przygotowałam oraz prowadziłam wykłady i warsztaty; 2021-2022;
- Udział w projekcie dydaktycznym Uniwersytetu Śląskiego- **PiN UŚ- Popularyzacja i Nauka**; przygotowałam oraz prowadziłam wykłady i warsztaty; organizowałam piknik, 2022-2023;
- Udział w projekcie **VINCI Zanurkuj w naukę- Interdyscyplinarna Międzynarodowa Szkoła Letnia**, przygotowałam oraz prowadziłam wykłady i warsztaty w formie tutoringu, 2022-2023;

#### 4. Kursy i szkolenia

- Szkolenie *Kreatywne budowanie wspólnoty – wstęp do metod: edukacyjny escape room oraz storytelling*; Uniwersytet Otwarty, Uniwersytet Śląski; 23-24.02.2023r.
- Szkolenie on-line *Widzialność badań naukowych*; Centrum Informacji Naukowej; marzec/kwiecień 2023r.
- Szkolenie *Wytyczne dotyczące audytowania systemów zarządzania zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO 19011:2018-08*; PakułaConsulting; 27.03.2022r.
- Szkolenie *Systemy Zarządzania Jakością zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO 17025:2018-02*; PakułaConsulting; 31.01.2022r.
- Szkolenie *System zarządzania wg normy PN-EN ISO/IEC 17025 w laboratorium badawczym*; Lab ISO Consulting; 21.05.2021 r.
- Szkolenie *Inspektor Bezpieczeństwa Laserowego*; LaserPRO; 07.12.2021 r.
- Szkolenie *Dydaktyka Cyfrowa w praktyce akademickiej*; Uniwersytet Śląski; 15-16.VI.2020r.
- **Szkolenie Hodowla komórek in Vitro**; Uniwersytet Jagielloński, Wydział Biochemii, Biofizyki i Biotechnologii; 3-15.04.2019r.
- Warsztaty *Badania Materiałów dla Przemysłu*; TechnoSolutions; 9-10.09.2019r.
- Szkolenie *Autodesk Fusion 360*; Uniwersytet Śląski oraz Fimade-Autodesk authorized training centre; 27.10.2019r.
- Szkolenie *GIMP-poziom podstawowy*; Uniwersytet Śląski oraz Addlevel; 20.11.2019r.
- Kurs *Electrochemical methods for testing electrode processes*; Uniwersytet Śląski, prof. A. Lasia; 7-25.05.2018r.
- Kurs *EIS in studies of electrochemical processes and materials*; Uniwersytet Śląski, prof. A. Lasia; 7-25.05.2018r.
- **HERCULES-Solaris Regional School**; Solaris, Kraków; 5-9.11.2018r.
- Kurs *AutoCAD*; Uniwersytet Śląski oraz Fimade-Autodesk authorized training centre; 2016 r.
- Kurs *Inventor*; – Uniwersytet Śląski oraz Fimade-Autodesk authorized training centre; 2016 r.

## 5. Działalność organizacyjna

- Udział w Kierunkowym Zespole Zapewnienia Jakości Kształcenia (2017-2019);
- **Udział w Zespole Laboratoriów Akredytowanych- zastępca kierownika Laboratorium Dyfrakcji Rentgenowskiej** (od II.2022- obecnie), wcześniej jako specjalista L-DR (III.2017- II.2022);
- Prowadzenie warsztatów i pokazów podczas:
  - Śląskiego Festiwalu Nauki (2017);
  - Śląskiego Festiwalu Nauki on Tour (2021, 2022);
  - Święta Liczby Pi (2018, 2019, 2021, 2022);
  - Dni Otwartych Instytutu Nauki o Materiałach (2018, 2019, 2021, 2022);
  - Chorzowski Festiwal Nauki (2019, 2021);
  - Podczas wizyt w szkołach np. Dnia Akademickiego w I LO im. M. Kopernika w Będzinie, w Szkole Podstawowej nr 3 w Żywcu;
  - Prowadzenie zajęć laboratoryjnych „Kolorowa chemia” dla uczniów szkół podstawowych (2017, 2018, 2019, 2022);
  - „Nauki Ścisłe przez doświadczenie dla nauczycieli w ramach Festiwalu Edukacyjnego Nowe Inspiracje WOM 2022;
  - Ogólnopolskiego Dnia Inżynierii Materiałowej 2022;
- Prowadzenie serii warsztatów **„Wytwórz TEN materiał”** w ramach letnich warsztatów eksperymentalnych dla uczniów szkół podstawowych i ponadpodstawowych (projekt dydaktyczny Akcja Popularyzacja), czerwiec 2022;
- Współprowadzenie wykładu oraz warsztatów tutoringowych w ramach Interdyscyplinarnej Międzynarodowej Letniej Szkoły Vinci Dive Into Science Interdisciplinary International Silesian Summer School, 2022;
- Prowadzenie wykładu „Inżynier materiałowy na tropie kryminalnych zagadek”, współprowadzenie stanowiska pokazowego oraz uczestnictwo w organizacji Rodzinnego Pikniku Naukowego w ramach projektu dydaktycznego „Popularyzacja i Nauka: PIN UŚ - kod do przyszłości”, wrzesień 2022;
- Prowadzenie zajęć w ramach Uniwersytetu Młodego Odkrywcy przy Uniwersytecie Śląskim (2019/2020) oraz warsztaty/wykłady w ramach projektu „Akcja Popularyzacja, 2019-2022;
- Udział w Instytutowym i Wydziałowym Zespole ds. Promocji, 2021;
- Udział w Wydziałowym Zespole ds. Umiejdzynarodowienia, 2021;

- Członkini Rady Naukowej Instytutu Inżynierii Materiałowej w kadencji, 2022-2026;
- Członkini:
  - Polskiego Towarzystwa Mikroskopii, od 2023;
  - European Microscopy Society (EMS), od 2023;
  - Federation of Societies for Electron Microscopy (IFSM), od 2023;

## 6. Współpraca z otoczeniem gospodarczym

- Kierownik 16 prac badawczych zleconych z przemysłu
- Wykonawca 30 prac badawczych zleconych z przemysłu

## 7. Osiągnięcia

- **Wyróżnienie JM Rektora Uniwersytetu Śląskiego w XI edycji Konkursu Wyróżnień JM Rektora dla wybitnych doktorantów (2019);**
- **Nagroda Zespołowa JM Rektora II stopnia za osiągnięcia naukowo-badawcze w roku: 2019, 2021, 2022;**
- **Nagroda Zespołowa JM Rektora II stopnia za osiągnięcia organizacyjne w roku 2020;**
- 3 zgłoszenia patentowe:
  - „Katalizator do redukcji tlenków azotu oraz sposób katalitycznej redukcji tlenków azotu”, 2021;
  - „Katalizator do katalitycznej konwersji dwutlenku węgla do metanu oraz sposób katalitycznej konwersji dwutlenku węgla do metanu”, 2021;
  - „Sposób katalitycznej konwersji amoniaku do azotu i wodoru”, 2021;
- Złoty medal na wystawie "Euro Invent 2021";
- Srebrny medal na wystawie "Euro Invent 2021";
- Złoty medal na światowej wystawie wynalazków „The 5th China International Invention & Innovation Expo 2021”;
- Brązowy medal na światowej wystawie wynalazków „The 5th China International

- Dwa srebrne medale na wystawie „2021 iWorld Invention Competition” (Taiwan, 2021);
- Brązowy medal „International Perlis Engineering Research & Learning Innovation Symposium” (Malaysia, 2021);
- **Złoty medal** oraz nagroda **Best International INEX Award** targów INEX 2022 – India International Invention and Innovation Expo za *Functional Grade Material based on titanium and titanium-based alloys produced for potential individual implants* (Indie, 2022);
- Nagroda za prezentację posterową *Porowate gradientowe materiały na bazie stopów tytanu przygotowane za pomocą metalurgii proszków do potencjalnych aplikacji medycznych* podczas XX Jubileuszowej Konferencji Biomateriały i Mechanika w Stomatologii, Ustroń, Polska, 13-16.10.2022r.;
- Nagroda za prezentację posterową *Multifunkcyjne powłoki ceramiczne wytworzone na  $\beta$ -Ti15Mo do zastosowań medycznych otrzymywane metodą PS-PVD* podczas XX Jubileuszowej Konferencji Biomateriały i Mechanika w Stomatologii, Ustroń, Polska, 13-16.10.2022r.;
- Wyróżnienie (II miejsce) posteru *Porowaty stop Ti-Nb-Mo-Sn przygotowany z zastosowaniem zmiennego parametru mechanicznego stopowania*, G. Dercz, I. Matuła, J. Maszybrocka, J. Barczyk; XXI Międzynarodowa Studencka Sesja Naukowa „Materiały i Technologie XXI wieku”, Katowice, Polska 16.05.2019r.;

## VI. Spis rysunków i tabel

Rysunek 1 Moduł Younga dla wybranych stopów biomedycznych w porównaniu do uśrednionej wartości modułu Younga kości ludzkiej .....	19
Rysunek 2 Biologiczne bezpieczeństwo czystych pierwiastków metalicznych z zaznaczonym umiejscowieniem stosowanych stopów i czystych metali .....	21
Rysunek 3 Moduł Younga dla porowatych stopów tytanu w porównaniu do kości dorosłego człowieka .....	25
Rysunek 4 Wytrzymałość na ściskanie dla porowatych stopów tytanu w porównaniu do kości dorosłego człowieka .....	26
Rysunek 5. Wytrzymałość na ściskanie i moduł Younga oraz moduł Younga addytywnie wytworzonych struktur kratowych naniesiono na wykresy Ashby'ego ludzkiej kości trabekularnej i korowej .....	28
Rysunek 6 Zmiana właściwości kompozytów konwencjonalnych i FGM .....	29
Tabela 1 Wybrane własności mechaniczne stopów $\alpha$ , $\alpha+\beta$ Ti oraz $\beta$ -Ti .....	24
Tabela 2 Wykaz opublikowanych artykułów naukowych (IF – Impact Factor, PM – punktacja MNiSW) .....	64
Tabela 3 Zestawienie wystąpień ustnych podczas międzynarodowych oraz krajowych konferencji naukowych, podczas których prezentowane były wyniki prac naukowo-badawczych.....	70
Tabela 4 Zestawienie wystąpień posterowych podczas międzynarodowych oraz krajowych konferencji naukowych, podczas których prezentowane były wyniki prac naukowo-badawczych.....	72

## VII. Załączniki

# Załącznik 1

## Szczegóły procesu wytwarzania materiału

Stop Ti-35Zr (% wag.) z publikacji [D1] *Microstructure and porosity evolution of the Ti-35Zr biomedical alloy produced by elemental powder metallurgy* został wytworzony na podstawie komercyjnie dostępnych proszków (tytanu (Atlantic Equipment Engineers, czystość 99,7%, wielkość cząstek <20  $\mu\text{m}$ ), cyrkon (Atlantic Equipment Engineers, czystość 99,5%, wielkość cząstek <300  $\mu\text{m}$ )). Materiał został zmieszany w młynku planetarno-kulowym Fritch Pulverisette 7 premium line z zastosowaniem pojemników i medium mielącego (10 mm) z stali hartowanej. Stosunek wagowy mielnika do materiału wynosił 10:1. Proces był prowadzony w atmosferze ochronnej argonu, z zastosowaniem prędkości obrotowej 100 obrotów na minutę przez 3 godziny.

Drugim etapem było izostatyczne prasowanie na zimno, podczas którego zastosowano zmienne ciśnienie: 250, 500, 750 i 1000 MPa. Wypraski zostały, zamknięte w kwarcowej ampule (zapewniającej próżnię  $10^{-4}$  Pa) i poddane spiekaniu w temperaturze 1000°C przez 24 godziny, a następnie chłodzone z piecem.

Materiał badań w publikacji [D2] *Properties of porous Ti-26Nb-6Mo-1.5Sn alloy produced via powder metallurgy for biomedical applications*; stanowił stop o kompozycji Ti-26Nb-6Mo-1,5Sn (% at.). Został on przygotowany z użyciem procesów mechanicznej syntezy z komercyjnie dostępnych proszków tytanu (Atlantic Equipment Engineers, czystość 99,7%, wielkość cząstek <20  $\mu\text{m}$ ), niobu (Atlantic Equipment Engineers, czystość 99,8%, rozmiar cząstek <5  $\mu\text{m}$ ), molibdenu (Atlantic Equipment Engineers, czystość 99,7%, rozmiar cząstek <2  $\mu\text{m}$ ) oraz cyny (Sigma Aldrich, czystość 99,9%, rozmiar cząstek <5  $\mu\text{m}$ ). Proces mechanicznej syntezy był prowadzony w młynie planetarno-kulowym z wykorzystaniem pojemników z stali hartowanej o powojenności 80  $\text{cm}^3$ . Mielnik stanowiły 10mm kulki ze stali hartowanej, a zastosowany stosunek wagowy mielnika do materiału wynosił 10:1. Sam proces był prowadzony w młynku planetarno-kulowym Fritch Pulverisette 7 premium line w atmosferze ochronnej argonu z zastosowaniem prędkości obrotowej 400 obrotów na minutę. Zmiennym parametrem był czas, który wynosił 20 oraz 40 godzin. Następnie otrzymane proszki zostały poddane izostatycznemu prasowaniu na zimno pod ciśnieniem 750 MPa.



Wypraski poddano spiekaniu w ampule kwarcowej ( $10^{-4}$  Pa) przez 24 godziny w temperaturze 1000 °C, a następnie chłodzone z piecem.

Materiały o kompozycji Ti-10Ta-8Mo i Ti-10Ta-8Mo-3Sn (% wag.) będące podstawą publikacji *Role of Sn as a Process Control Agent on Mechanical Alloying Behavior of Nanocrystalline Titanium Based Powders* [D3] zostały przygotowane z komercyjnie dostępnych proszków (tytan Atlantic Equipment Engineers, czystość 99,7%, rozmiar cząstek <45 μm), tantalu (Sigma Aldrich; czystość 99,9%, rozmiar cząstek <44μm), molibden (Atlantic Equipment Engineers, czystość 99,7%, rozmiar cząstek <2 μm) oraz cyna (Sigma Aldrich, czystość 99,9%, rozmiar cząstek 5<μm). Proces mechanicznej syntezy był prowadzony w młynie planetarno-kulowym z wykorzystaniem pojemników z stali hartowanej o pojemności 80 cm<sup>3</sup>. Jako mielnik zastosowano kulki z stali hartowanej o rozmiarze 10 mm. Stosunek wagowy mielnika do materiału wynosił 10:1. Proces prowadzono w zasypie 10 gramów z zastosowaniem prędkości obrotowej 250 obrotów/minutę z zmiennym czasem mielenia, wynoszącym kolejno: 10, 15, 20, 40, 60, 80 i 100 godzin w atmosferze ochronnej argonu.

Materiał o konstrukcji strefowej opisany w publikacji *Fabrication and characterization of new functional graded material based on Ti, Ta, and Zr by powder metallurgy method* [D4]; został przygotowany z komercyjnie dostępnych proszków tytanu (Atlantic Equipment Engineers, czystość 99,7%, rozmiar cząstek <45 μm), cyrkonu (Atlantic Equipment Engineers, czystość 99,5%, rozmiar cząstek <300 μm) oraz tantalu (Sigma Aldrich; czystość 99,9%, rozmiar cząstek <44μm) przy zastosowaniu metody metalurgii proszków. Materiał wyjściowy został przygotowany w młynku planetarno-kulowym Fritch Pulverisette 7 premium line z zastosowaniem pojemników i medium mielącego (10 mm) z stali hartowanej w atmosferze ochronnej argonu. Proszek tytanu został poddany aglomeracji z zastopowaniem następujących parametrów: 200 obrotów na minutę, stosunek wagowy kul do materiału to 10:1 przy 20 gramowym zasypie pojemnika, a proces był prowadzony odpowiednio przez 10 i 20 godzin. Również przy użyciu młynka zmieszano proszki tworząc dwie kompozycje: Ti-50Ta oraz Ti-50Zr (% wag.). Proces mieszania prowadzony był przy zasypie 10 gramów i prędkości obrotowej 100 obrotów na minutę, a stosunek wagowy mielnika do materiału wynosił 5:1. Proces był prowadzony przez 75 godzin.








Budowę strefową uzyskano poprzez stosowanie trójstopniowego zasypu podczas izostatycznego prasowania na zimno, przy zastosowaniu odpowiednio ciśnienie prasowania odpowiednio ok. 1000 MPa, 500 MPa oraz 200 MPa w kolejnych krokach, przy kolejnym zasypie. Tak przygotowane wypraski zostały umieszczone w wysokiej próżni, w kwarcowej ampule ( $10^{-4}$  Pa) i poddane spiekaniu przez 24 godziny w temperaturze 1000 °C, a następnie były chłodzone z piecem.

Materiał o konstrukcji strefowej oparty na wstępnie przygotowanych proszkach został wytworzony z użyciem metody metalurgii proszków, a wyniki badań zostały zawarte w publikacji [D5] *Porous Functionally Graded Material based on a new Ti-25Nb-5Zr-(2Sn) alloy produced using the powder metallurgy technique*. Materiał wyjściowy stanowiły proszki dostępne komercyjnie: tytan (Atlantic Equipment Engineers, czystość 99,5%, rozmiar cząstek  $<20 \mu\text{m}$ ), niob (Atlantic Equipment Engineers, czystość 99,8%, rozmiar cząstek  $<5 \mu\text{m}$ ), cyrkon (Atlantic Equipment Engineers, czystość 99,5%, rozmiar cząstek  $<300 \mu\text{m}$ ) oraz cyna (Sigma Aldrich, czystość 99,9%, rozmiar cząstek  $5 < \mu\text{m}$ ). W młynie planterno-kulowym Fritch Pulverisette 7 premium line, w atmosferze ochronnej argonu przeprowadzono proces wstępnej homogenizacji przygotowanych składów: Ti-25Nb-5Zr oraz Ti-25Nb-5Zr-2Sn (% wag.). Zastosowano pojemniki o pojemności 80 cm<sup>3</sup> i medium mielącego (10 mm) wykonane ze stali hartowanej. Stosunek wagowy młyników do materiału wynosił 10:1. Proces wstępnej homogenizacji był prowadzony przez 20 godzin z zastosowaniem prędkości obrotowej 200 obrotów/minutę. Otrzymane proszki w przypadku kompozycji Ti-25Nb-5Zr poddano separacji siewnej i uzyskano trzy frakcje materiału:  $<150 \mu\text{m}$ , 150-300  $\mu\text{m}$  and  $> 300 \mu\text{m}$ .

W następnym kroku przygotowano wypraski złożone z dwóch stref konstrukcyjnych w procesie izostatycznego prasowania na zimno. Również w tym przypadku zastosowano dwustopniowy zasyp, stosując odpowiednio ciśnienie 200 MPa i 300 MPa. Wypraski poddano spiekaniu w ampule kwarcowej ( $10^{-4}$  Pa) przez 24 godziny w temperaturze 1000 °C, a następnie chłodzone z piecem.

Article

# Microstructure and Porosity Evolution of the Ti–35Zr Biomedical Alloy Produced by Elemental Powder Metallurgy

Izabela Matuła <sup>1,\*</sup>, Grzegorz Dercz <sup>1,\*</sup>, Maciej Zubko <sup>1,2</sup>, Joanna Maszybrocka <sup>1</sup>, Justyna Jurek-Suliga <sup>1</sup>, Sylwia Golba <sup>1</sup> and Izabela Jendrzejewska <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Institute of Materials Engineering, University of Silesia in Katowice, 75 Pułku Piechoty Street 1 A, 41-500 Chorzów, Poland; maciej.zubko@us.edu.pl (M.Z.); joanna.maszybrocka@us.edu.pl (J.M.); justyna.jurek-suliga@us.edu.pl (J.J.-S.); sylwia.golba@us.edu.pl (S.G.)

<sup>2</sup> Department of Physics, University of Hradec Kralove, Rokitanskeho 62, 500-03 Hradec Kralove, Czech Republic

<sup>3</sup> Institute of Chemistry, University of Silesia, Szkolna 9, 40-006 Katowice, Poland; Izabela.jendrzejewska@us.edu.pl

\* Correspondence: imatula@us.edu.pl (I.M.); grzegorz.dercz@us.edu.pl (G.D.)

Received: 5 September 2020; Accepted: 10 October 2020; Published: 13 October 2020



**Abstract:** In the present study, the structure and porosity of binary Ti–35Zr (wt.%) alloy were investigated, allowing to consider powder metallurgy as a production method for new metallic materials for potential medical applications. The porous Ti–Zr alloys were obtained by milling, cold isostatic pressing and sintering. The pressure during cold isostatic pressing was a changing parameter and was respectively 250, 500, 750 and 1000 MPa. The X-ray diffraction study revealed only the  $\alpha$  phase, which corresponds to the Ti–Zr phase diagram. The microstructure of the Ti–35Zr was observed by optical microscopy and scanning electron microscopy. These observations revealed that the volume fraction of the pores decreased from over 20% to about 7% with increasing pressure during the cold isostatic pressing. The microhardness measurements showed changes from 137 HV0.5 to 225 HV0.5.

**Keywords:** Ti–Zr alloys; biomaterial; powder metallurgy; porosity

## 1. Introduction

The demand for novel metallic biomaterials is increasing year after year in terms of an ageing population with the expectation of a high quality of life [1,2]. Nowadays, conventional metallic biomaterials such as commercially pure titanium (CP Ti) and Ti–6Al–4V ELI (Ti64 ELI) alloy are widely used in medicine as implants. The CP Ti and Ti64 ELI alloys exhibit mechanical properties, which are different in terms of properties of bone. Additionally, in the case of Ti64 ELI, the toxic vanadium (V) ions released from metal implants severely affect the long-term biocompatibility of these alloys [2,3]. Also, aluminum (Al) ions are neurotoxic and inhibit bone mineralization [2,4–8]. Thereby, scientists focus on the study of Al- and V-free titanium alloys [9–14].

It is well known that the properties of Ti alloys are sensitive to their phases structure. This is important because the phases may be stabilized by the addition of appropriate alloying elements. Thus, the mechanical properties of titanium might be enhanced by alloying [15,16]. A good candidate for alloying is Zr. Titanium and zirconium have been extensively investigated as biomedical materials due to their similarity in properties because both Ti and Zr have the same crystal structure and belong to the same group in the periodic table of elements. The system Ti–Zr has a hexagonal structure closely packed with the (0002) plane. The phase diagram revealed the complete solution over the

whole range of components [17,18]. Both elements have similar chemical and physical properties, such as low density, good mechanical properties, high melting point, high corrosion resistance and excellent biocompatibility, which is attributed to a stable surface oxide layer [19]. Also, it has been confirmed that both elements are non-toxic and promote osseointegration [20]. Thereby, it is a material of interest for surgical implants with superior corrosion resistance compared to most other alloy systems [21–24]. In the literature, there is evidence for the good osseointegration of zirconium implants in vivo [21,25,26], and studies comparing zirconium and titanium implants showed that the degree of bone–implant contact is higher in the case of zirconium [21,27]. Another advantage of alloying zirconium to titanium is that the phase transition of the alloy is lowered with an increase in the amount (max 55 wt.%) of zirconium [28]. Reducing the phase transition temperature of Ti–Zr alloy increases the capabilities to change properties and microstructure.

The major problem of using metals for implants that their Young's modulus is too large in comparison to the properties of human bones. The Young's modulus of  $\alpha$  (pure Ti) and  $\alpha + \beta$  (Ti–6Al–4V) titanium alloys, respectively, 105 GPa and 110 GPa, are about three times higher than that of bone (30 GPa) [11,12]. This mismatch induces stress between the implant material and natural bone, which can cause damage to the tissues and premature failure of the implants [13]. It should be emphasized that the Zr–Ti alloys exhibit elastic modulus ranging from 68 GPa for Zr–30Ti alloy to 78 GPa for Zr–40Ti. The Zr–Ti alloy with 30 wt.% Ti content shows the lowest bending modulus, and it had a significantly lower ( $p < 0.05$ ) bending modulus than Zr–20Ti and Zr–40Ti alloys [29]. The hardness of c.p. Ti was 186 HV. Generally, the hardness value of the Ti–Zr alloys increased with increasing Zr content, for example for Ti–10Zr ranged from 266 HV and 350 HV for Ti–40Zr [20]. In Ti–Zr alloy, adding up to 50 at% of Zr an increase in hardness of approximately 2.5 times of pure titanium can be obtained. This phenomenon is an effect of solid solution strengthening caused by the difference between the atomic radii of Ti and Zr (1.47 and 1.62 Å, respectively) [20,29,30]. Another way to further reduce Young's modulus is to develop new porous titanium alloys containing non-toxic and non-allergenic elements, thereby minimizing damages to bone tissues adjacent to the implant and, prolonging the device lifetime. The powder metallurgy (PM) method combined with sintering in a strong vacuum has been widely used, producing porous structures and also protecting against oxidation of the material. Pores are formed from the interstices of powder particle arrangements [31]. The PM production method allows to control pore size, shape, orientation and distribution, including the creation of hierarchical and functionally graded pore structures. PM has been successfully used in the production of several titanium alloys and appears to be an ideal method for the preparation of porous materials [20,32–34]. Moreover, the porous material promotes bone ingrowth into the pores and allows stress to be transferred from the implant to the bone [10]. In view of the stability of the implant, a material should be of high porosity and the preferred pore size for osseointegration is from 50 micrometers to a few hundred micrometers. In addition, pores should be connected together, which allows the new bone tissue to penetrate into the material and enables the flow of body fluids [14–16]. The presence of pores can lower the Young's modulus of the material [10,15]. This is the reason why in the production of biomaterials scientists focus their attention on the porosity of the material.

Based on these data and previous experience about the properties of alloys of Ti–Zr, the authors have proposed a new porous Ti–35Zr (wt.%) alloy composition. The research is based on literature reports on materials used for implants and, in particular, on the porosity structure suitable for improving metal–bone osteointegration. The produced material is supposed to be a hypothetical starting point for the material for long-term bone implants. The aim of the undertaken studies was the production of porous Ti–35Zr alloy by the powder metallurgy method, combined with annealing in vacuum, and to investigate the effect of the isostatic cold pressing on the structure, porosity microstructure and microhardness. The result of the carried analyses will be a starting point for further material development and extended research.

## 2. Materials and Methods

Commercial powders of Ti (Atlantic Equipment Engineers (AEE, Upper Saddle River, NJ, USA), purity 99.7%, particle size < 20 µm), and Zr (Atlantic Equipment Engineers (AEE), purity 99.5%, particle size < 300 µm), were used for the synthesis of the alloy as the initial materials. The elemental metal powders with a nominal composition of 65 wt.% titanium and 35 wt.% zirconium were blended in a high-purity argon atmosphere (≥ 99.99%) thoroughly at a rotation rate of 100 rpm for 3 h in the planetary ball mill Fritch Pulverisette 7 premium line. The material was prepared without any substances (e.g., space holders) which improve the porosity. The changing parameter was the pressure during cold isostatic pressing after blending and were respectively 250, 500, 750 and 1000 MPa. The samples were labelled TZ-250, TZ-500, TZ-750 and TZ-1000 according to the pressure used. Then, the green compacts were sintered in a strong vacuum (10<sup>-4</sup> Pa) at 1000 °C for 24 h and cooled with the furnace to room temperature.

The phase contents of the obtained materials were studied by the X-ray diffraction method. The refinement of the X-ray diffraction pattern to assess the crystal structure was carried out using the Rietveld's whole X-ray profile fitting technique with the DBWS 9807a program [35]. The pseudo-Voigt's function was used to refine the observed ones to the calculated diffractograms [36,37]. The weight fraction of each component was determined based on the optimized scale factors with the use of the relation proposed by Hill and Howard [38].

The morphology of the initial powders and microstructure of sintered materials were observed by the scanning electron microscope (SEM) JSM 6480 (JEOL, Tokyo, Japan) with the accelerating voltage of 20 kV. Chemical analysis was performed using the energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), (IXRF, Austin, TX, USA) using the standard calibration method. The electron backscattered diffraction (EBSD) measurements were performed on the JSM 6480 SEM microscope equipped with Nordlys II EBSD detector from HKL company (Hobro, Denmark).

The specimens for observation were ground and polished by standard metallographic procedure. The analysis of three regions of a total actual area of about 1 mm<sup>2</sup> for each sample was performed using ImageJ (1.8.0\_172) image processing and analysis software. The planimetric method was used to calculate porosity and size of the pores using the following stereological parameters: the surface area of the pores  $a_p$  (µm<sup>2</sup>); volume fraction of the pores  $V_V$  (%); and Feret's diameter (largest distance between two points along the selection area). The shape of the pores was also assessed by the circularity

$$f_{p1} = \frac{4 \times \pi \times F}{L^2}, \quad (1)$$

where  $F$  and  $L$  denote the area and perimeter of the analyzed object). Further, the porosity was assessed using the Archimedes method (as per the ASTM C373-88 standard). As a complementary test, measurements of surface area by the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method with the use of nitrogen gas were carried out. The measurements were performed by Gemini VII powered by Micrometrics Instrument Corp (Norcross, GA, USA).

The analysis of the grains and subgrains size and shape was carried out on the images of the sample actual surface of approx. 0.1 mm<sup>2</sup>. To assess the microstructure, the following parameters were used: grain section surface area  $a_g$  (µm<sup>2</sup>); grain size change ability factor

$$v = \frac{\sigma_x}{a}, \quad (2)$$

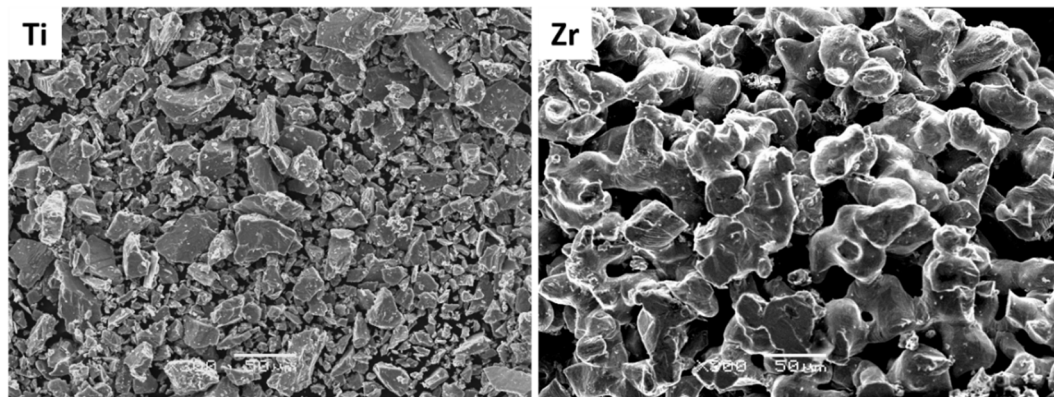
where  $\sigma_x$ —grain size standard deviation;  $a$ —grain mean value; number of analyzed elements per the area unit of the image— $N_A$  ( $\frac{1}{\text{mm}^2}$ ).

The microhardness measurement was carried out as the first look at the mechanical properties of the obtained material. Vickers microhardness measurement was conducted with the load of 500 N for a loading time of 10 s on the microhardness tester 401MVD (Wolpert, Worcester, MA, USA).



### 3. Results and Discussion

In Figure 1, the SEM micrographs of initial metal powders are present. The titanium powder morphology is irregular with sharp corners. The zirconium powder has larger particles, in addition they are joined into agglomerates. The nominal composition Ti–35Zr (wt.%) was designated so as to balance the strength, hardness and Young modulus for binary Ti–Zr alloy based on the literature. The materials for long-lasting implants should combine the high strength and the lowest possible Young modulus. The hardness and strength of Ti–Zr alloys increase with increasing content of Zr up to 50 wt.%, with relatively acceptable calculated values of Young Modulus [19,29,39–41].



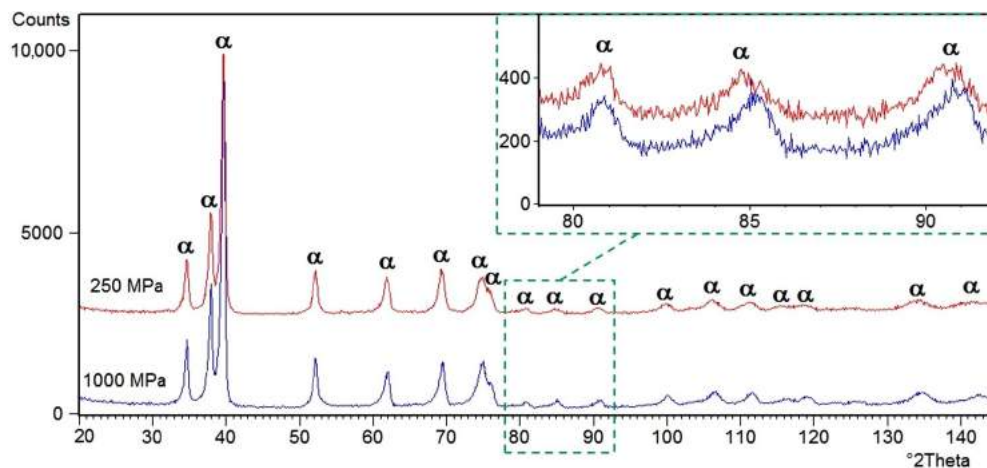
**Figure 1.** Scanning electron microscope (SEM) micrographs of Ti and Zr initial powders—scale bar 50  $\mu\text{m}$ .

The X-ray diffraction patterns of Ti–35Zr (wt.%) alloys are shown in Figure 2. For the Ti–35Zr alloy, all the diffraction peaks matched well with those of the  $\alpha$  phase (ICDD PDF 00-044-1294). This study reveals that the material possesses structure of the  $\alpha$  phase, which corresponds to the phase expected from the phase diagram. The Ti–Zr system shows a completely solid solution for both the high-temperature beta phase and the low-temperature alpha phase [28]. The  $\beta$  phase or any intermediate phases were not observed in the recorded XRD patterns. It should be mentioned that the Zr is a neutral alloying element added to a solid solution with titanium because it has an identical allotropic transformation with similar temperature of phase transition [28,29,42]. Previous research [43] has shown that the addition of Zr causes an increase of lattice parameters of the  $\alpha$  phase in titanium alloys, due to the larger atomic radius of Zr (1.616 Å) than Ti (1.475 Å) [40]. The results of the refinement using Rietveld’s method confirmed that the addition of Zr causes distortion in an increase of the lattice parameters of the unit cell (Table 1). The change of pressure during manufacturing of the material decreases the unit cell parameters for all of the samples.

**Table 1.** Lattice parameters of  $\alpha$  phase of samples after different isostatic pressure and sintering at 1000  $^{\circ}\text{C}$  for 24 h.

Phase	Lattice Parameters	ICDD *	Samples			
			TZ-250	TZ-500	TZ-750	TZ-1000
$\alpha$	$a_0$ (nm)	0.2951 **	0.3013(2)	0.3011(2)	0.3006(2)	0.3005(3)
	$c_0$ (nm)	0.4683 **	0.4783(5)	0.4780(5)	0.4773(5)	0.4772(5)

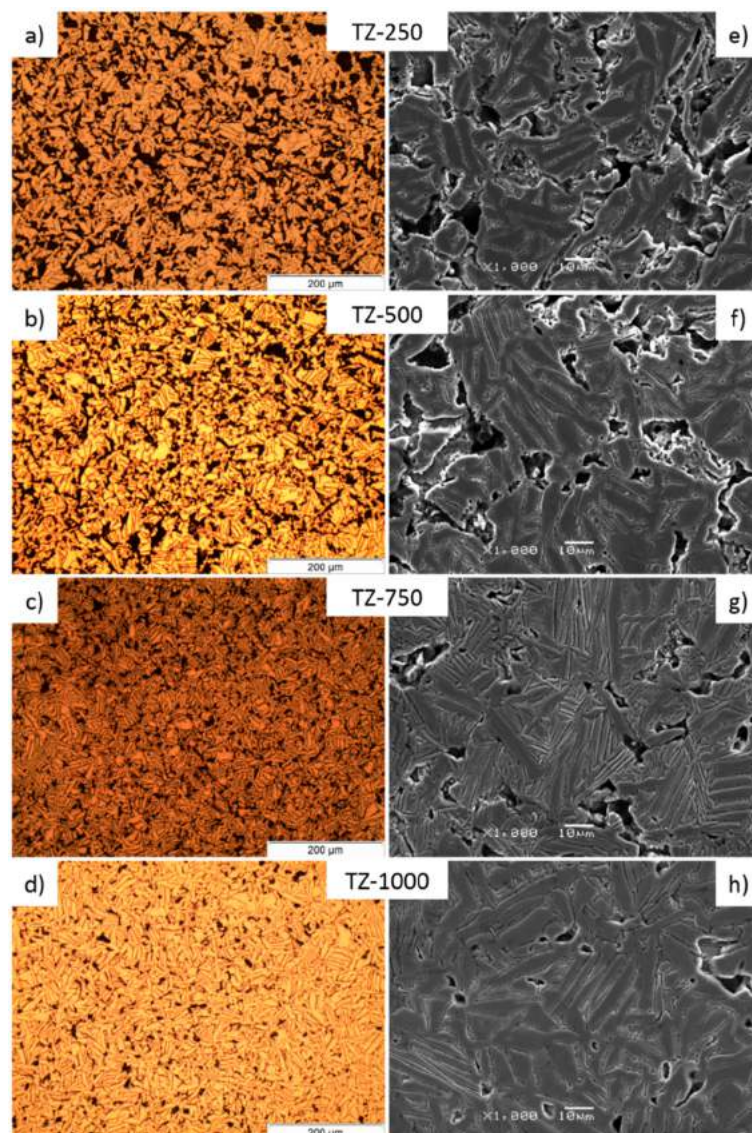
\* International Centre for Diffraction Data®; \*\* ICDD PDF 00-044-1294.



**Figure 2.** X-ray diffraction patterns of the material prepared with using different pressure during production.

The optical and SEM micrographs of the studied samples are presented in Figure 3. For all samples, it was also observed that the particles were connected permanently. The ‘connecting necks’ were created through the diffusion processes during the sintering. The interdiffusion depends a little bit on composition, time and temperature of sintering and also the surface energy. The surface energy per unit volume depends on the inverse of the particle diameter. Thus, smaller particles with high specific surface area have higher energy, so that they could be sintered faster in spite of lower sintering temperature [44–46]. Additionally, the microphotographs clearly show progressive changes of the sample morphology according to pressure parameters during the isostatic pressing. All of the Ti–35Zr (wt.%) alloys showed a structure consisting of lamellae and needles, which is typical of  $\alpha$  phase. This microstructure is related to the inherent anisotropy of the hexagonal crystal structure of  $\alpha$  phase, which is shown by Hsu et al. [40,47]. In the micrographs of the TZ-750 sample, we observe finer lamellae of the grain in comparison to the other samples.

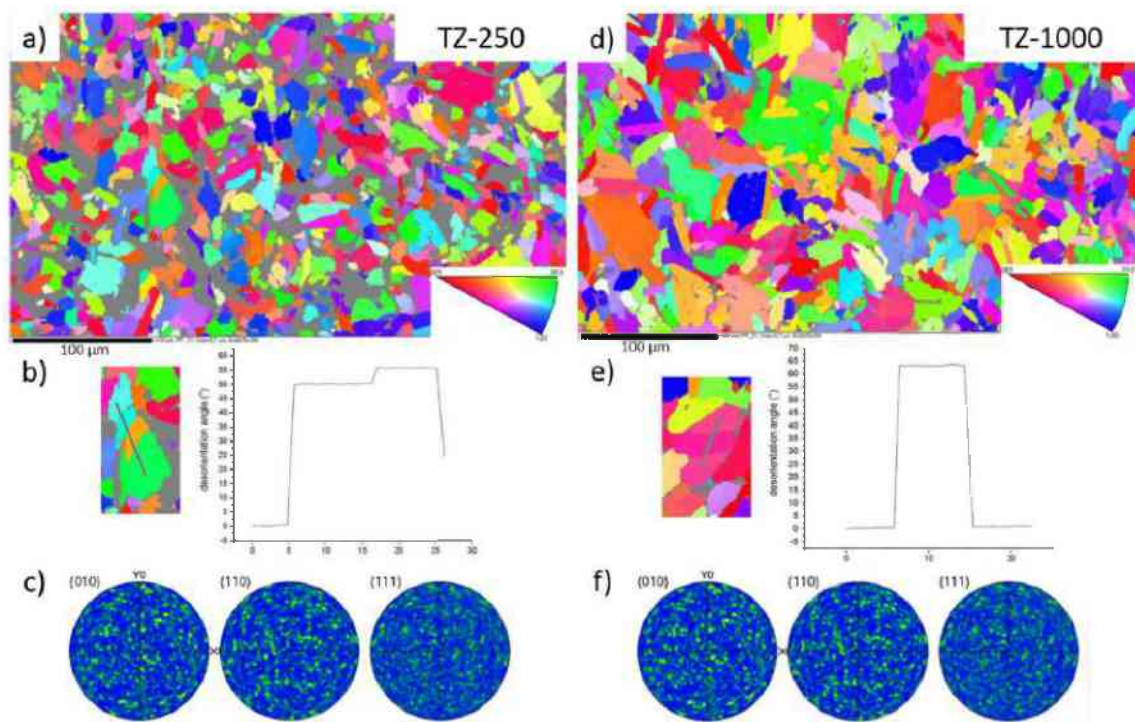
Electron backscatter diffraction measurements confirmed the presence of  $\alpha$  phase in all studied samples of the manufactured material. Figure 4a,b,d,e shows the crystallographic orientation maps of the grains for the samples after pressing under the pressure of 250 MPa and 1000 MPa respectively. Grey, unindexed regions correspond to the pores occurring in the studied material. The grain boundary was defined by a misorientation angle higher than  $3^\circ$ . On the EBSD maps, not all grain boundaries observed in the images taken using SEM were marked. After detailed analysis of the EBSD measurements, the low-angle boundaries characterized by the disorientation angle below  $3^\circ$  occurring among the subgrains can also be visible. Such an observation shows that the structure of the material is a hierarchical one, where the bigger grains are composed of a series of smaller, needle-like subgrains. Based on literature reports, the introduction of a hierarchical microstructure on the surface of a titanium implant and supporting it with bioactive elements is a very effective way to improve osseointegration between bone and implant [48–50]. Twin boundaries were also observed (Figure 4b,e). Figure 4c,f presents the pole figures calculated from the orientation maps obtained from the EBSD measurements for sample TZ-250 and TZ-1000. An almost statistical distribution of the orientations without the preferred orientations can be visible. The above-mentioned research and the crystallographic orientation maps prove that the obtained material does not exhibit preferred orientation even though it was prepared using cold isostatic pressing.



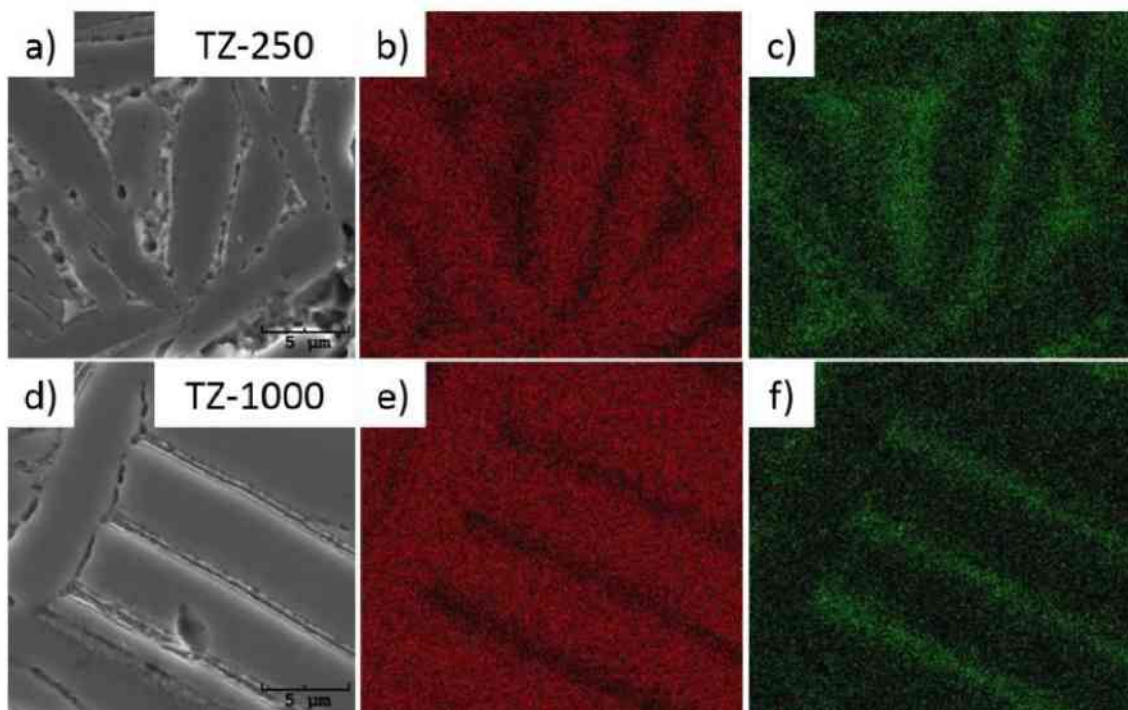
**Figure 3.** Optical micrographs (a–d) and SEM micrographs (e–h) of Ti–35Zr (wt.%) for different pressure during cold isostatic pressuring of 250 MPa (a,e), 500 MPa (b,f), 750 MPa (c,g) and 1000 MPa (d,h).

Chemical elements distribution maps (Figure 5) performed using the EDS detector showed homogeneous distribution of the elements within the grains. However, on the grain boundaries a small decrease of titanium and a small increase of the zirconium can be observed. Such observations can indicate that the surface of the grain is slightly enriched with the zirconium. Also, small holes were observed at the grain boundaries, the location and nature of the cavities suggest that those were formed during the etching process for metallurgical structure observation, and would not influence the corrosion stability [40]. However, there is the possibility that the loss of titanium was also connected with the etching process, because the solution used for etching could be more favorable for boundaries of grains and titanium [51–53].





**Figure 4.** High-resolution electron backscatter diffraction pattern for the samples TZ-250 (a) and TZ-1000 (d) with representation of disorientation angle between grains for sample TZ-250 (b) and TZ-1000 (e). Pole figures for the sample TZ-250 (c) and TZ-1000 (f).



**Figure 5.** Distribution maps of the elements for the sample under isostatic pressure of 250 MPa (SEM micrograph (a), Ti (b) and Zr (c)) and 1000 MPa (SEM micrograph (d), Ti (e) and Zr (f)).

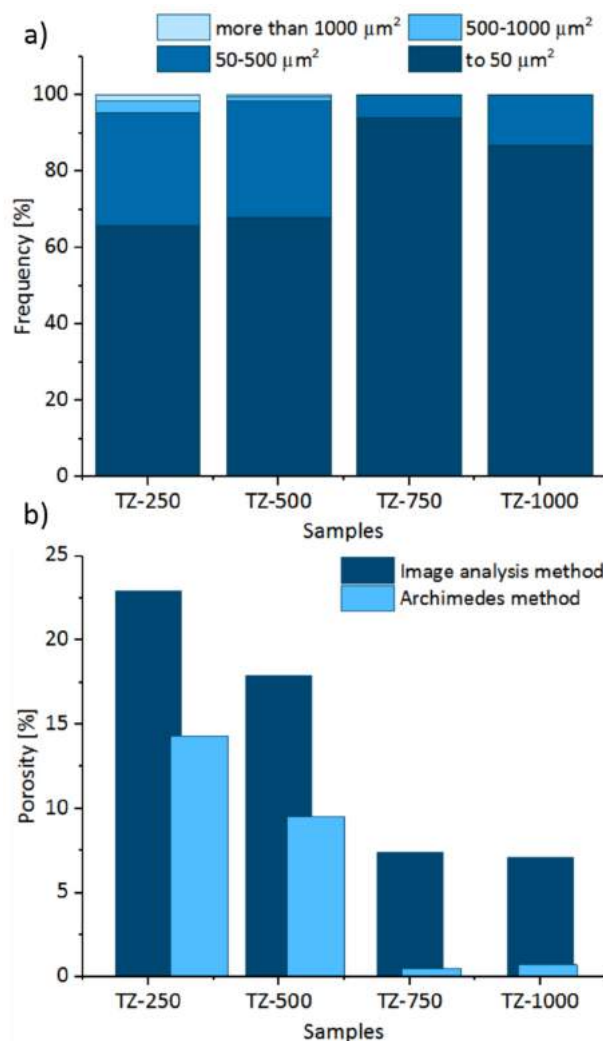
The percentage of the pores (volume fraction) in the observation area was estimated based on that pores surface fraction on the material image taken from an optic microscope. It was found that the

degree of porosity is influenced by the pressure of isostatic pressing. For the samples after isostatic pressing under 250, 500, 750 and 1000 MPa, the percentage fraction of the pores was on average 22.9%, 17.9%, 7.4% and 7.1%, respectively. In the literature, the expectation that all the pores are closed when the porosity level is below 6 vol% [54] was checked by the Archimedes method. The Archimedes method demonstrated porosity values that were approximately 6.4–8.6% lower than those obtained by the image analysis (Figure 6b). This is probably due to the partial participation of the closed pores. Production of the porous materials by powder metallurgy makes porosity control possible by applying various pressure forces during isostatic pressing. More significant changes in the average pore cross-sectional area ( $a_p$ ) can be observed. An increase in the pressure force during isostatic pressing causes a decrease in the  $a_p$  parameter. For the samples after different isostatic pressing under 250, 500, 750 and 1000 MPa of pressure, the cross-sectional area of the pores was on average 291.2, 153.7, 21.5 and 34.9  $\mu\text{m}^2$ , respectively. The average cross-sectional area of the pore for the material after applying the pressure of 250 MPa is over five times higher than that of the case of the pores of the sample treated with the pressure of 750 MPa. Regarding the changes of the maximum cross-sectional area of the pores, for the 250 MPa sample, this value was 4717.91  $\mu\text{m}^2$ , while for the sample made with the highest pressure maximum cross-sectional area was 372.17  $\mu\text{m}^2$ . As investigated, it was shown that the maximum pore diameter has a dominant effect on the mechanical properties, given that they have a similar level of density in the compacts [55,56].

A more detailed analysis of the number and size of the pores in the samples is also presented in Figure 6a. The number of pores with a cross-sectional area higher than 500  $\mu\text{m}^2$  was the largest for the pressure force of 250 MPa and was about 5% of all pores. The amount of large surface pores gradually decreases when the pressure force of isostatic pressing increases. Such a large cross-sectional area results from the existence of the interconnected pores systems. In the case of materials to be used for implants, interconnection of the pores is of great importance due to the ability of the cells and body fluids to penetrate into the implant.

The analysis of Feret's diameter (Table 2 and Figure 6a) revealed that for the sample produced under 250 MPa pressure, the pores with diameter larger than 50  $\mu\text{m}$  represent 5% of all pores in this sample. Also, for the sample produced with 500 MPa isostatic pressing, participation of these pores was estimated to be over 3%. Such pore structure can favor osseointegration. For the osseointegration process, the most desirable are those pores with size ranging from 50  $\mu\text{m}$  to several hundred  $\mu\text{m}$  [57,58]. The largest proportion of the pores with the cross-sectional area in range 50–500  $\mu\text{m}^2$  (Figure 6b) was in the sample manufactured with the application of the pressure of 500 MPa. At the same time, microscopic images show that the systems of interconnected pores still exists. The largest amount of pores with the  $a_p$  below 50  $\mu\text{m}^2$  can be observed for the samples under the pressure of 750 MPa. It is possible that the greater the pressure force, the smaller the amount of pores in this range. It is a result of gradual disappearance of the smallest pores due to the application of a very large pressure force. It can be assumed that we are left with the artefacts of the pores which are smaller than those that can be detected with the use of optical methods. The dimensionless coefficient of circularity (Table 2) increases almost linearly when the applied pressure increases. In this case, the diffusion processes taking place during sintering might be of great significance. The total percentage of pores decreases with increasing pressure while manufacturing material, however other parameters of porosity did not behave linearly depending on pressure. Generally, the pore size in the sintered Ti compacts should decrease with decreasing level of porosity is attributable to the surface energy per unit volume. The porosity level could be controlled by the use of different powder particle size. The shape and size of particles results in green packing density. Furthermore, the space between the coarse powder particles may be filled by the fine powder during preparation of the sample under 750 MPa, which resulted in a different microstructure [45,55,59,60]. As complementary research, BET testes to assess surface area were performed. For the samples TZ-250, TZ-500, TZ-750 and TZ-1000, the surface area was on average 0.71, 0.79, 0.28 and 0.47  $\text{m}^2/\text{g}$  respectively. Generally, the obtained values correspond to participation of pores, however the TZ-750 sample revealed the lowest surface of absorption. The prepared research

suggests layer-by-layer absorption, which suggested that there could be a layer of oxides on the surface as an effect of sample preparation.



**Figure 6.** Graphs describing parameters of porosity: percentage of pores in the surface area section within the pre-defined ranges for all samples (a) and percentage of pores (b) in the sample after pressing with different pressures.

**Table 2.** Results of the Feret’s diameter and circularity of the pores for the samples manufactured under different pressure forces.

Sample	Feret’s Diameter ( $\mu\text{m}$ )				Circularity
	Minimum Value	Maximum Value	Average Value	Standard Deviation	Average Value
TZ-250	2.29	218.99	14.84	18.66	0.58
TZ-500	2.17	169.00	12.69	13.10	0.61
TZ-750	2.17	43.44	6.53	4.41	0.70
TZ-1000	2.17	42.86	7.44	5.64	0.70

The quantitative analysis of the microstructure, including the determination of the cross-sectional area of the grains and the subgrains as well as the coefficient of grain variability, were performed based on optic microscope images. For the samples TZ-250, TZ-500, TZ-750 and TZ-1000, the average section areas of grains were  $35.06 \mu\text{m}^2$ ,  $33.15 \mu\text{m}^2$ ,  $21.17 \mu\text{m}^2$  and  $34.85 \mu\text{m}^2$  respectively (Table3). In terms of the stereological parameter, the sample produced under the pressure of 750 MPa had a different microstructure. The coefficient of the grain variability was also determined. For all the

samples this was over 1 (from 1.13 to 1.40). This means that in terms of the size of the cross-sectional area, the resulting structure is strongly diversified. The number of elements that were tested per unit area of the image were also determined and for samples TZ-250, TZ-500, TZ-750 and TZ-1000 were 14,279, 15,967, 25,526 and 3675 (1/mm<sup>2</sup>), respectively. This value correlates with the other analyzed parameters, especially in the case of material made under 750 MPa pressure. The surface adsorption theory can be used to explain the differences of the grain growth, which can be connected with the size of particles or pressure used. The theory of adsorption says that the plane that has higher surface tension grows fastest, while its adsorption amount of surface-active material is maximized. As a result, the surface energy decreases and therefore the growth of this plane reduces [44].

**Table 3.** Results of the section area of the grains for the samples manufactured under different pressure forces.

Parameter	Sample	Minimum Value	Maximum Value	Average Value	Standard Deviation
$a_g$ ( $\mu\text{m}^2$ )	TZ-250	2.03	492.58	35.06	40.99
	TZ-500	2.01	496.13	33.15	44.50
	TZ-750	2.01	474.56	21.17	30.77
	TZ-1000	2.03	492.58	34.85	41.04

In general, the aim of scientific research is to produce material for which the mechanical properties of the implant are as close as possible to human bone. Studies of mechanical properties carried out on human bone prove that the mechanical properties of bones depend on the type of bone, as well as the type of structure analyzed (compact or spongy). The mean hardness of bone ranged from 33 HV (the head) to 44 HV (the diaphysis). The hardest part of the radius was the shaft, with a value of  $42 \pm 6$  HV. The proximal metaphysis had a hardness value of  $34 \pm 6$  HV, and the distal metaphysis hardness value was  $35 \pm 5$  HV [61–63]. Generally, the hardness of material is related to its atomic mobility capacity, distortion of crystalline lattice and atomic displacement. Addition of Zr content caused a crystalline lattice and atomic displacement, which correlate with higher microhardness of alloy [29,30,64]. The measured microhardness (Figure 7) does not exhibit a linear correlation with the applied pressure force. The sample pressed at 500 MPa revealed the lowest value of microhardness, which was 137 HV0.5. Also, for the sample pressed at 1000 MPa, a slight decrease of microhardness in comparison to the sample produced under the pressure of 750 MPa was observed. Compared to Ti–10Zr (wt.%) (266 HV), the results obtained for Ti–40Zr (wt.%) (350 HV) produced by commercial arc-melting vacuum–pressure were lower, which could be connected with the introduction of porosity to samples. What is more, the hardness value of sample prepared under 500 MPa pressure was lower than c.p. Ti (186 HV) [19]. The non-linear behavior of hardness could be connected with grain size, structure of pores or oxygen participation. It is widely known that the mechanical properties of Ti alloys depend essentially on the microstructure. It should be noted that the effect of smaller grain size (i.e., Hall–Patch effect) could be reflected in the hardness data since [44], which correlates with the results of stereological analysis of grain size. The literature focuses on the Young’s Module as the most significant parameter in the context of using material for long-term bone implants. Generally, Young’s modulus is characterized by material hardness (understood as resistance to elastic deformation). However, we do not refer to this dependence because there have been measurements of microhardness which do not fully reflect the properties of the whole element, including pores.



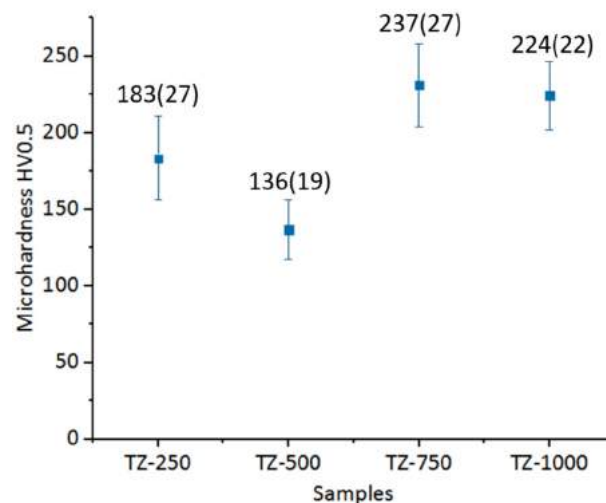


Figure 7. Microhardness values of the obtained materials.

#### 4. Conclusions

The porous Ti–35Zr (wt.%) alloy has been successfully produced from the mixture of the elemental metal powders. Based on the investigation into the microstructure and mechanical properties, the following main conclusions can be drawn:

Based on the results of the XRD and EBSD methods, all the Ti–35Zr samples showed the  $\alpha$  phase. Moreover, the change of pressure after the PM production of the material did not significantly change the unit cell of the  $\alpha$  phase.

The material that was analyzed does not reveal the preferred orientation and texture. The low angle boundaries can be seen, which indicate that the structure of the studied material possesses hierarchical character (the bigger grains are composed of a series of smaller subgrains).

The shape and size of the pores, as well as the microhardness value, do not display a linear dependence in relation to the pressure used during the material manufacturing process.

It was found that the most optimal materials for a hypothetical application as implants were those obtained by isostatic pressing of 500 MPa due to the largest number of pores in the cross-sectional area ranging between 50–500  $\mu\text{m}^2$  and the presence of the connections between the pores, and also the higher participation of pores with diameter larger than 50  $\mu\text{m}$ .

The pressure of 750 MPa during the manufacturing process of the Ti–35Zr (wt.%) alloys seems to be the threshold value, introducing different morphology of the material as well as the size and shape of the pores. According to conducted structural and microstructural analysis, the samples will be subjected to further research to determine the possibility of using this material as an implant. In the first stage, mechanical properties such as hardness and Young's modulus of the whole element will be evaluated. The tests of the influence of the PEO process, thermal and alkaline treatments on electrochemical maintenance of samples in simulated physiological solutions (e.g., Tyrode's solution, Ringer's solution, artificial saliva) will be carried out. The following fundamental electrochemical techniques will be applied: registration of the open circuit potential (OCP), linear voltammetry (LV), cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The last stage of research on the material will be biological research. Life testing will be performed using human fibroblasts. For staining, cell cultures will be incubated using fluorescence.

**Author Contributions:** Conception, methodology of the work and preparation of sample: G.D. and I.M.; methodology: I.M.; formal analysis: G.D., and I.M.; investigation: G.D., I.M., J.M., J.J.-S., S.G., M.Z., I.J.; writing—original draft preparation: G.D., and I.M., writing, discussion, review and editing: G.D., I.M., I.J., J.J.-S., S.G. and M.Z.; funding acquisition: I.M. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** This work was supported by the Polish National Science Centre (Polish: Narodowe Centrum Nauki, abbr. NCN) under the research project no. 2016/23/N/ST8/03809.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

## References

1. Niinomi, M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2003**, *4*, 445–454. [[CrossRef](#)]
2. Zhao, X.; Niinomi, M.; Nakai, M.; Ishimoto, T.; Nakano, T. Development of high Zr-containing Ti-based alloys with low Young's modulus for use in removable implants. *Mater. Sci. Eng. C* **2011**, *31*, 1436–1444. [[CrossRef](#)]
3. Domingo, J.L. Vanadium and Tungsten Derivatives as Antidiabetic Agents. *Biol. Trace Elem. Res.* **2002**, *88*, 97–112. [[CrossRef](#)]
4. Steimann, S.G. *Biomaterials*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, NY, USA, 1980.
5. Okazaki, Y.; Nishimura, E. Effect of Metal Released from Ti Alloy Wear Powder on Cell Viability. *Mater. Trans.* **2000**, *41*, 1247–1255. [[CrossRef](#)]
6. Okazaki, Y.; Rao, S.; Asao, S.; Tateishi, T.; Katsuda, S.; Furuki, Y. Effects of Ti, Al, and V concentrations on cell viability. *Mater. Trans.* **1998**, *39*, 1053–1062. [[CrossRef](#)]
7. Khan, M.A.; Williams, R.L.; Williams, D.F. The corrosion behaviour of Ti–6Al–4V, Ti–6Al–7Nb and Ti–13Nb–13Zr in protein solutions. *J. Biomed. Mater. Res.* **1999**, *20*, 631–637. [[CrossRef](#)]
8. Boyce, B.F.; Byars, J.; McWilliams, S.; Mocan, M.Z.; Elder, H.Y.; Boyle, I.T.; Junor, B.J. Histological and electron microprobe studies of mineralisation in aluminium-related osteomalacia. *J. Clin. Pathol.* **1992**, *45*, 502–508.
9. Wang, K. The use of titanium for medical applications in the USA. *Mater. Sci. Eng. A* **1996**, *213*, 134–137. [[CrossRef](#)]
10. Ho, W.F.; Ju, C.P.; Chern Lin, J.H. Structure and properties of cast binary Ti–Mo alloys. *Biomaterials* **1999**, *20*, 2115–2122. [[CrossRef](#)]
11. Ho, W.F. A comparison of tensile properties and corrosion behaviour of cast Ti–7.5Mo with c. P. Ti, Ti–15Mo and Ti–6Al–4V alloys. *J. Alloys Compd.* **2008**, *464*, 580–583. [[CrossRef](#)]
12. Dercz, G.; Matuła, I.; Zubko, M.; Kazek-Kęsiek, A.; Maszybrocka, J.; Simka, W.; Dercz, J.; Świec, P.; Jendrzewska, I. Synthesis of porous Ti–50Ta alloy by powder metallurgy. *Mater. Charact.* **2018**, *142*, 124–136. [[CrossRef](#)]
13. Dercz, G.; Matuła, I.; Zubko, M.; Liberska, A. Structure Characterization of Biomedical Ti–Mo–Sn Alloy Prepared by Mechanical Alloying Method. *Acta Phys. Pol. A* **2016**, *130*, 1029–1032. [[CrossRef](#)]
14. Collings, E.W. Alloying. In *Introduction to Titanium Alloy Design*; Water, J.L., Jackson, M.R., Sims, C.T., Eds.; ASM International: Metals Park, OH, USA, 1988; pp. 257–370.
15. Cheng, C.H.; Hsu, H.C.; Wu, S.C.; Wang, H.W.; Ho, W.F. Effects of chromium addition on structure and mechanical properties of Ti–10Zr alloy. *J. Alloys Compd.* **2009**, *484*, 524–528. [[CrossRef](#)]
16. Chen, C.J.; Huang, J.C.; Chou, H.S.; Lai, Y.H.; Chang, L.W.; Du, X.H.; Chu, J.P.; Nieh, T.G. On the amorphous and nanocrystalline Zr–Cu and Zr–Ti co-sputtered thin films. *J. Alloys Compd.* **2009**, *483*, 337–340. [[CrossRef](#)]
17. Wang, W.; Zhan, P.; Xie, Z.; Li, Z.; Zhang, Z. Mechanical property improvement by texture control of magnetron co-sputtered Zr–Ti films. *J. Appl. Phys.* **2014**, *115*, 043524. [[CrossRef](#)]
18. Oliveira, N.T.C.; Biaggio, S.R.; Rocha-Filho, R.C.; Bocchi, N. Electrochemical studies on zirconium and its biocompatible alloys Ti–50Zr at.% and Zr–2.5Nb wt.% in simulated physiologic media. *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2005**, *74*, 397–407. [[CrossRef](#)]
19. Ho, W.F.; Chen, W.K.; Wu, S.C.; Hsu, H.C. Structure, mechanical properties, and grindability of dental Ti–Zr alloys. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2008**, *19*, 3179–3186. [[CrossRef](#)]
20. Matuła, I.; Dercz, G.; Barczyk, J. Titanium/Zirconium functionally graded materials with porosity gradients for potential biomedical applications. *Mater. Sci. Technol.* **2020**, *36*, 972–977. [[CrossRef](#)]
21. Saldaña, L.; Méndez-Vilas, A.; Jiang, L.; Multigner, M.; González-Carrasco, J.L.; Pérez-Prado, M.T.; González-Martín, M.L.; Munuera, L.; Vilaboa, N. In vitro biocompatibility of an ultrafine grained zirconium. *Biomaterials* **2007**, *28*, 4343–4354. [[CrossRef](#)]
22. Sherepo, K.M.; Red'ko, I.A. The use of zirconium for implants in traumatology and orthopedics. *Med. Tekh.* **2004**, *2*, 22–24.

23. Gehrke, P.; Dhom, G.; Brunner, J.; Wolf, D.; Degidi, M.; Piattelli, A. Zirconium implant abutments: Fracture strength and influence of cyclic loading on retaining-screw loosening. *Quintessence Int.* **2006**, *37*, 19–26. [[PubMed](#)]
24. Thomsen, P.; Larsson, C.; Ericson, L.E.; Sennerby, L.; Lausmaa, J.; Kasemo, B. Structure of the interface between rabbit cortical bone and implants of gold, zirconium and titanium. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **1997**, *8*, 653–665. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
25. Cabrini, R.L.; Guglielmotti, M.B.; Almagro, J.C. Histomorphometry of initial bone healing around zirconium implants in rats. *Implant Dent.* **1993**, *2*, 264–267. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
26. Guglielmotti, M.B.; Guerrero, C.; Cabrini, R.L. Chronodynamic evaluation of the stages of osseointegration in zirconium laminar implants. *Acta Odontol. Latinoam.* **1997**, *10*, 11–23.
27. Kulakov, O.B.; Doktorov, A.A.; D'iakova, S.V.; Denisov-Nikol'skiĭ, I.I.; Grötz, K.A. Experimental study of osseointegration of zirconium and titanium dental implants. *Morfologiya* **2005**, *127*, 52–55.
28. Massalski, T.B.; Okamoto, H.; Subramanian, P.R.; Massalski, B.; Thaddeus, L. *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed.; Massalski, T.B., Okamoto, H., Subramanian, P.R., Massalski, B., Thaddeus, L., Eds.; ASM International: Metals Park, OH, USA, 1990.
29. Hsu, H.C.; Wu, S.C.; Sung, Y.C.; Ho, W.F. The structure and mechanical properties of as-cast Zr-Ti alloys. *J. Alloys Compd.* **2009**, *488*, 279–283. [[CrossRef](#)]
30. Correa, D.R.N.; Vicente, F.B.; Donato, T.A.G.; Arana-Chavez, V.E.; Buzalaf, M.A.R.; Grandini, C.R. The effect of the solute on the structure, selected mechanical properties, and biocompatibility of Ti-Zr system alloys for dental applications. *Mater. Sci. Eng. C* **2014**, *34*, 354–359. [[CrossRef](#)]
31. Oh, I.H.; Nomura, N.; Hanada, S. Microstructures and mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering. *Mater. Trans.* **2002**, *43*, 443–446. [[CrossRef](#)]
32. Boby, J.D.; Pilliar, R.M.; Cameron, H.U.; Weatherly, G.C. The optimum pore size for the fixation of porous-surfaced metal implants by the ingrowth of bone. *Clin. Orthop. Relat. Res.* **1980**, *150*, 263–270. [[CrossRef](#)]
33. Pavón, J.J.; Trueba, P.; Rodríguez-Ortiz, J.A.; Torres, Y. Development of new titanium implants with longitudinal gradient porosity by space-holder technique. *J. Mater. Sci.* **2015**, *50*, 6103–6112. [[CrossRef](#)]
34. Karanjai, M.; Sundaresan, R.; Rao, G.V.N.; Mohan, T.R.R.; Kashyap, B.P. Development of titanium based biocomposite by powder metallurgy processing with in situ forming of Ca-P phases. *Mater. Sci. Eng. A* **2007**, *447*, 19–26. [[CrossRef](#)]
35. Rietveld, H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structure. *J. Appl. Cryst.* **1969**, *3*, 65–69. [[CrossRef](#)]
36. Young, R.A.; Wiles, D.B. Application of the Rietveld method for structure refinement with powder diffraction data. *Adv. X-ray Anal.* **1980**, *24*, 1–23. [[CrossRef](#)]
37. Hill, R.J.; Howard, C.J. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 467–474. [[CrossRef](#)]
38. Dercz, G.; Olszak, D.; Prusik, K.; Pająk, L. Rietveld-based quantitative analysis of multiphase powders with nanocrystalline NiAl and FeAl phase. *Adv. Mater. Sci.* **2008**, *8*, 764–768.
39. Medvedev, A.E.; Molotnikov, A.; Lapovok, R.; Zeller, R.; Berner, S.; Habersetzer, P.; Dalla Torre, F. Microstructure and mechanical properties of Ti-15Zr alloy used as dental implant material. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2016**, *62*, 384–398. [[CrossRef](#)]
40. Han, M.-K.; Hwang, M.-J.; Yang, M.-S.; Yang, H.-S.; Song, H.-J.; Park, Y.-J. Effect of zirconium content on the microstructure, physical properties and corrosion behavior of Ti alloys. *Mater. Sci. Eng. A* **2014**, *616*, 268–274. [[CrossRef](#)]
41. Marker, C.; Shang, S.L.; Zhao, J.C.; Liu, Z.K. Effects of alloying elements on the elastic properties of bcc Ti-X alloys from first-principles calculations. *Comput. Mater. Sci.* **2018**, *142*, 215–226. [[CrossRef](#)]
42. Chen, Q.; Thouas, G.A. Metallic implant biomaterials. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2015**, *87*, 1–57. [[CrossRef](#)]
43. Li, Y.; Cui, Y.; Zhang, F.; Xu, H. Shape memory behavior in Ti-Zr alloys. *Scr. Mater.* **2011**, *64*, 584–587. [[CrossRef](#)]
44. Gain, A.K.; Zhang, L.; Quadir, M.Z. Composites matching the properties of human cortical bones: The design of porous titanium-zirconia (Ti-ZrO<sub>2</sub>) nanocomposites using polymethyl methacrylate powders. *Mater. Sci. Eng. A* **2016**, *662*, 258–267.

45. Nomura, N.; Kohama, T.; Oh, I.H.; Hanada, S.; Chiba, A.; Kanehira, M.; Sasaki, K. Mechanical properties of porous Ti–15Mo–5Zr–3Al compacts prepared by powder sintering. *Mater. Sci. Eng. C* **2005**, *25*, 330–335. [[CrossRef](#)]
46. Thibon, I.; Ansel, D.; Gloriant, T. Interdiffusion in  $\beta$ -Ti-Zr binary alloys. *J. Alloys Compd.* **2009**, *470*, 127–133.
47. Cordeiro, J.M.; Beline, T.; Ribeiro, A.L.R.; Rangel, E.C.; da Cruz, N.C.; Landers, R.; Faverani, L.P.; Vaz, L.G.; Fais, L.M.G.; Vicente, F.B.; et al. Development of binary and ternary titanium alloys for dental implants. *Dent. Mater.* **2017**, *33*, 1244–1257. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
48. Cheng, M.; Qiao, Y.; Wang, Q.; Jin, G.; Qin, H.; Zhao, Y.; Peng, X.; Zhang, X.; Liu, X. Calcium Plasma Implanted Titanium Surface with Hierarchical Microstructure for Improving the Bone Formation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 13053–13061. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
49. Soboyejo, W.O.; Mercer, C.; Allameh, S.; Nemetski, B.; Marcantonio, N.; Ricci, J.L. Multi-scale microstructural characterization of micro-textured Ti-6Al-4V surfaces. *Key Eng. Mater.* **2001**, *198*, 203–230. [[CrossRef](#)]
50. Xie, Y.; Zheng, X.; Huang, L.; Ding, C. Influence of hierarchical hybrid micro/nano-structured surface on biological performance of titanium coating. *J. Mater. Sci.* **2012**, *47*, 1411–1417.
51. Michelle Grandin, H.; Berner, S.; Dard, M. A review of Titanium Zirconium (TiZr) alloys for use in endosseous dental implants. *Materials* **2012**, *5*, 1348–1360. [[CrossRef](#)]
52. Tong, Y.X.; Guo, B.; Zheng, Y.F.; Chung, C.Y.; Ma, L.W. Effects of Sn and Zr on the Microstructure and Mechanical Properties of Ti-Ta-Based Shape Memory Alloys. *J. Mater. Eng. Perform.* **2011**, *20*, 762–766.
53. Gerday, A.F.; Bettaieb, M.B.; Duchêne, L.; Clement, N.; Diarra, H.; Habraken, A.M. Material behavior of the hexagonal alpha phase of a titanium alloy identified from nanoindentation tests. *Eur. J. Mech. A Solids* **2011**, *30*, 248–255. [[CrossRef](#)]
54. Xie, F.; He, X.; Cao, S.; Mei, M.; Qu, X. Influence of pore characteristics on microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of selective laser sintered porous Ti–Mo alloys for biomedical applications. *Electrochim. Acta* **2013**, *105*, 121–129. [[CrossRef](#)]
55. Xu, Q.; Gabbitas, B.; Matthews, S. Titanium compacts with controllable porosity by slip casting of binary powder mixtures. *Powder Technol.* **2014**, *266*, 396–406. [[CrossRef](#)]
56. Saito, T.; Furuta, T. Sintered Powdered Titanium Alloy and Method of Producing the Same. U.S. Patent 5,520,879, 28 May 1996.
57. Vasconcellos, L.M.R.d.; Leite, D.O.; Oliveira, F.N.d.; Carvalho, Y.R.; Cairo, C.A.A. Evaluation of bone ingrowth into porous titanium implant: Histomorphometric analysis in rabbits. *Braz. Oral Res.* **2010**, *24*, 399–405. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
58. Itälä, A.I.; Ylänen, H.O.; Ekholm, C.; Karlsson, K.H.; Aro, H.T. Pore diameter of more than 100  $\mu\text{m}$  is not requisite for bone ingrowth in rabbits. *J. Biomed. Mater. Res.* **2001**, *58*, 679–683. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
59. Smith, L.N.; Midha, P.S. Computer simulation of morphology and packing behaviour of irregular particles, for predicting apparent powder densities. *Comput. Mater. Sci.* **1997**, *7*, 377–383. [[CrossRef](#)]
60. Karlsson, K.; Spring, L. Packing of irregular particles. *J. Mater. Sci.* **1970**, *5*, 340–344. [[CrossRef](#)]
61. Lees, S. A model for bone hardness. *J. Biomech.* **1981**, *14*, 561–567. [[CrossRef](#)]
62. Wu, W.W.; Zhu, Y.B.; Chen, W.; Li, S.; Yin, B.; Wang, J.Z.; Zhang, X.J.; Liu, G.B.; Hu, Z.S.; Zhang, Y.Z. Bone Hardness of Different Anatomical Regions of Human Radius and its Impact on the Pullout Strength of Screws. *Orthop. Surg.* **2019**, *11*, 270–276. [[CrossRef](#)]
63. Ogurkowska, M.B.; Błaszczyk, A. Distribution of Young’s modulus at various sampling points in a human lumbar spine vertebral body. *Spine J.* **2020**, in press. [[CrossRef](#)]
64. Ho, W.F.; Cheng, C.H.; Pan, C.H.; Wu, S.C.; Hsu, H.C. Structure, mechanical properties and grindability of dental Ti-10Zr-X alloys. *Mater. Sci. Eng. C* **2009**, *29*, 36–43. [[CrossRef](#)]



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



## Properties of Porous Ti–26Nb–6Mo–1.5Sn Alloy Produced via Powder Metallurgy for Biomedical Applications

G. Dercz<sup>a,\*</sup>, I. Matuła<sup>a</sup>, and J. Maszybrocka<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Materials Engineering, Faculty of Science and Technology, University of Silesia in Katowice, Chorzów, 41-500 Poland*

\**e-mail: grzegorz.dercz@us.edu.pl*

Received February 6, 2019; revised July 17, 2019; accepted July 22, 2019

**Abstract**—The aim of the present study was to assess the possibility of producing porous Ti–26Nb–6Mo–1.5Sn (at %) alloy using combined mechanical alloying and sintering for potential biomedical application. The use of high energy ball milling method was helpful for initial synthesis of initial elements and for obtaining a powder with particulates of different grain size, which exerts an effect on the presence and different size of pores in the alloy. X-ray diffraction results confirmed the formation of the  $\alpha$  nanocrystalline phase and the partially phase transformation from  $\alpha$  phase to nanocrystalline  $\beta$  phase during high-energy ball milling process. During the sintering process of green compacts the phase transformation to the  $\beta$  phase and slightly change of the lattice parameters depending on the milling time are observed. The material was also tested by the nanoindentation and tribological tests, the latter being considered as a first look at the mechanical properties of the material obtained by mechanical alloying. The samples—after sintering powder mixture previously milled for 40 h—exhibit the lowest reduced elastic modulus among the studied alloys. In the case of sliding tests in Ringer’s solution, the alloy specimens exhibited a surface deformation with some visible grooves, which indicates a greater fraction of abrasive wear component during the sliding test in Ringer solution.

**Keywords:** Ti–Nb–Mo–Sn alloys, Rietveld method, mechanical alloying, wear resistance, porous materials

**DOI:** 10.1134/S0031918X19130040

### INTRODUCTION

Nowadays, the most attractive metallic material for orthopaedic long-lasting service applications and dental implants seems to be the titanium-based alloy, because this material is characterized by good biocompatibility, high corrosion resistance, and the ability to self-passivation [1]. Some of Ti-based alloys have been extensively investigated as the shape memory alloys (SMA) [3–6]. The nickel-titanium alloys have been found to be the most useful of all SMA. There has been a prohibition tendency for the nickel–titanium alloy system in the biomedical field in the European countries in recent years because of the problem of the human nickel allergy and carcinogenicity of nickel. Therefore, it is preferred to develop absolutely safe nickel-free titanium-based shape memory alloys for biomedical applications. A shape memory effect (SME) of 3% has been obtained in Ti–(22–29 at %) Nb alloys. Furthermore, by adding some alloying elements such as Sn and Mo can adjust the martensitic temperature and improve the mechanical and shape memory behaviors of Ti–Nb alloys [2]. The Mo element has a stronger effect on the martensitic transformation start temperature than Nb, indicating that Mo is a stronger  $\beta$ -stabilizer, from which the solid solution hardening effect of Mo is expected to be higher than that of Nb [3, 4]. The use of Mo is controversial, but

some studies have demonstrated adequate mechanical compatibility and good cytocompatibility [5, 6]. The researchers put emphasis on using the non-toxic additives like Nb, Ta, Zr, Mo, and Sn because they are the most promising for designing the alloys based on titanium with a lower elastic modulus, greater strength, and good corrosion resistance in comparison with the materials currently used for implants [7]. Nb and Ta exhibit very good biocompatibility and corrosion resistance in the simulated body fluid. Also Sn can be considered as an additional element suitable for biomedical uses [8]. An alloy with a suitable composition and porosity structure seems to be a possible solution to the mechanical properties mismatch between the natural bone and an implant, which damages the tissues and causes premature failure of an implant [5, 9]. It is noted that porosity has an actual effect on the most important mechanical properties, that is on the mechanical strength, on Young modulus, and also on the fatigue life [10]. The unique porous structure provides a suitable environment for the bone tissue ingrowth and nutrition exchange within the human body, which can improve the connection between an implant and the bone. Additionally, it can positively influence on the transfer of stress from the implant to the bone [11]. The elastic modulus and resistance of

the porous material can be controlled through adjusting the porosity during production.

In this study, mechanical alloying was used to fabricate the porous Ti–26Nb–6Mo–1.5Sn (at %) alloy, because this technique has shown great potential in synthesizing a wide variety of nanocrystalline, supersaturated solid solutions, and an amorphous phase with unique characteristics [12–14].

Moreover, the mechanical alloying technique allows to create alloys from materials with a large difference in their melting temperature (e.g. tin and niobium 232 and 2477°C, respectively) or weight density of elements (e.g. titanium and molybdenum 4.51 and 10.28 g/cm<sup>3</sup>, respectively). This method also allows to produce materials with a wide range of porosity [15–17].

The aim of the present study was to determine the possibility of producing a new porous Ti–26Nb–6Mo–1.5Sn (at %) alloy for potential medical applications using mechanical alloying method. Furthermore, the structure, microstructure, wear resistance, and mechanical properties of the obtained material have been widely characterized.

## EXPERIMENTAL DETAILS

The nominal Ti–26Nb–6Mo–1.5Sn (at %) alloy composition was prepared using commercial powders: Ti (Atlantic Equipment Engineers (AEE), 99.7%, <20 μm), Nb (Atlantic Equipment Engineers (AEE), 99.8%, <5 μm), Mo (AEE, purity 99.7%, particulate size ≤2 μm) and Sn (Sigma Aldrich, purity 99.9%, ≤44 μm) powders. The material was milled for two different milling times: 20 and 40 h in a Fritsch Pulverisette 7 premium line planter-ball mill in an Ar protective-gas atmosphere (samples labelled: 20 and 40 h, respectively). The process of milling was carried out at the rotational speed of 400 rpm and the weight ratio of the balls to the powder was 10 : 1. Then, the green compacts were prepared by cold isostatic pressing with the pressure of 750 MPa and then sintering at 1000°C for 24 h (samples labelled 20 h + A and 40 h + A).

The crystal structure and phase content of the obtained milled powders were studied by X-ray diffraction (XRD) with the use of a Phillips X-ray X'Pert diffractometer with lamp with a copper anode (Cu Kα λ = 1.54178 Å). The Rietveld analysis was performed applying DBWS-9807 program [18]. The quantitative phase analysis was performed using the relation proposed by Hill and Howard [19, 20]. The crystallite sizes and the lattice distortion of the α and β phases were estimated using Williamson–Hall method [21].

The morphology and microstructure of the samples were tested using the scanning electron microscope (SEM) JEOL JSM 6480 with the accelerating voltage of 20 kV. Chemical analysis was performed using the energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) detector manufactured by IXRF using the standard calibration method.

Quantitative analysis of the pore morphology was performed on the optic microscopy images of the actual surface of ~0.66 mm<sup>2</sup> for each sample with the use of the ImageJ software and the planimetric method. Analysis was performed using following stereological parameters: cross-sectional area of the pore area in 2D  $a_p$  [μm<sup>2</sup>]; Ferret's diameter; dimensionless shape factor of the circularity number of analysed grains per unit area of the image ( $N_A$ ).

Mechanical properties were tested by measurement of microhardness, nanoindentation, and tribological tests. The Vickers microhardness measurement was conducted with a load of 500 N for a loading time of 10s using a Wolpert Micro Vickers tester 401MVD. Such mechanical properties like hardness and reduced elastic modulus in the nanoscale were tested using Hysitron Tribointender Ti950. The measurements were calculated from the load–displacement curves obtained by nanoindentation tests, performed with using a three-sided pyramidal diamond (Berkovich) indenter tip.

A dry sliding wear test and a sliding test in simulated human body fluids (Ringer's solution) were performed on Anton-Paar tribotester with ball-on-plate contact. Balls were ceramics (ZrO<sub>2</sub>) with the diameter of 3 mm. All tests were performed sliding back and forth in a straight line with the sliding speed of 2 cm/s, the stroke length was 4 mm for 7500 cycles, and the force applied was 5 N. The total test track length was 30 m. The wear loss was quantified using the profiles registered by the Mitutoyo SURFTEST SJ-500 profilometer.

## RESULTS AND DISCUSSION

SEM microphotographs of the initial metal powders are presented in Fig. 1. The titanium and niobium powder morphologies were similar. The dispersion of the Ti particulates ranges from a few μm to even 50 μm diameter, but the niobium powder had a much wider dispersion of the particles. The particles of molybdenum powders have the size below 5 μm, also the Sn powder had very fine particles.

Figure 2 shows the morphology of the Ti–26Nb–6Mo–1.5Sn (at %) powders after high-energy ball milling. The powders show a more globular shape but with irregular formation of particles for both samples after different milling times. In the microphotographs of the powder, further welded layers of material were observed as a result of successive steps of high energy milling. The formation of such particles was proof of the predominance of cold welding over fracturing at this stage of milling. For sample of 40 h more noticeable welded portion of material was observed and additionally, in the higher magnification some cracks were observed, almost separate small particles, which appear as a result of fracturing processes. Such situa-

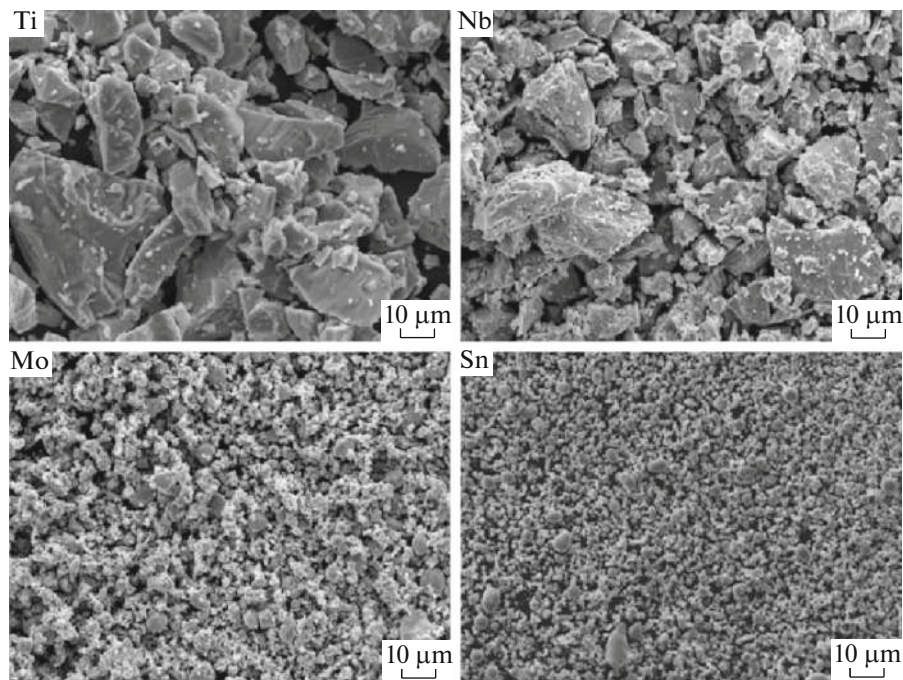


Fig. 1. SEM micrographs (scale bar—10  $\mu\text{m}$ ) of initial powders used for synthesis: Ti, Nb, Mo, and Sn.

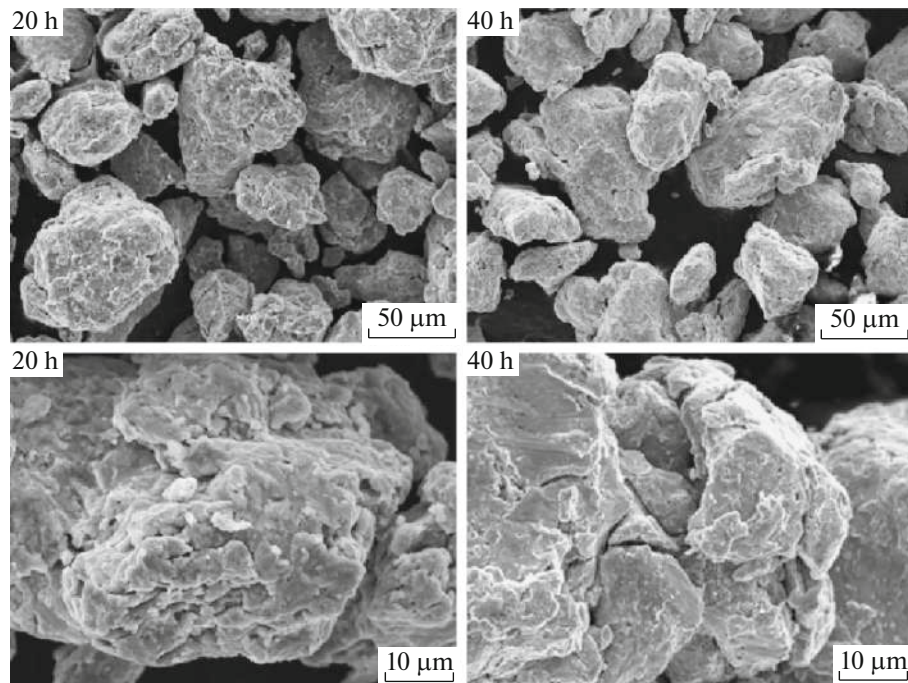


Fig. 2. SEM microphotographs (scale bar—top—50  $\mu\text{m}$ ; bottom—100  $\mu\text{m}$ ) of particles after different times of milling.

tion was the result of a cyclic process of material milling during high energy ball milling [22, 23].

The XRD data used for the structural and qualitative phase analysis of the milled powder and sintered samples are shown in Fig. 3. The analysis of XRD patterns of powders revealed only the  $\beta$  and  $\alpha$  phases present in the material after milling, which confirmed

partial synthesis of element powders during the milling. The participation of  $\beta$  was 41(1)% for 20 h sample and 54(1)% for 40 h sample based on an XRD research and a quantitative Rietveld analysis.

Based on the changes of the profile line on individual diffraction patterns and the Williamson–Hall method, the crystallite sizes ( $D$ ) and lattice strain



$\langle \Delta a/a \rangle$  for the phases in the obtained powders at different milling times were determined (Table 1). A decrease of the crystallite size of the  $\alpha$  phase during milling was observed and for the  $\beta$  phase also, where crystallites become more distributed. In addition, there appeared a tendency to increase the lattice strain value  $\langle \Delta a/a \rangle$  for the  $\beta$  phases simultaneously with an increase of the milling time (Table 1). It is typical to observe a decrease in the crystallite size and an increase in the lattice distortion for milled materials [17, 22, 24–29].

Adequately to the analysis of the milled powders, the diffraction patterns of samples after sintering revealed only the  $\beta$  and  $\alpha$  phases present in the material after sintering. The 89(1) and 91(1)% of the titanium  $\beta$  phase was estimated for the samples 20 h + A and 40 h + A, respectively. The quantitative phase analysis of the samples after milling and sintering showed successive synthesis progression of the  $\beta$  phase with increasing milling time.

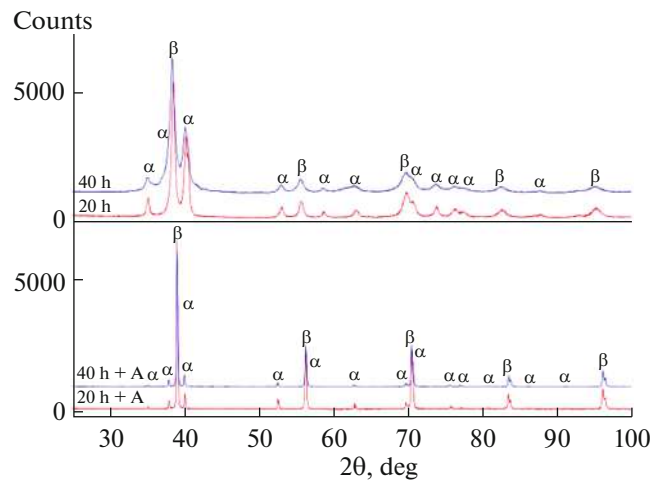
The analysis, using the Rietveld method of the obtained diffraction patterns of the sintered samples from the powder previously milled for 20 h and 40 h,— was also left to estimate the lattice parameters of both phases (Tables 2 and 3). The analysis showed that the designated parameters were rather constant and deviations were within the uncertainty limits, depending on the stage of the production method. The lattice parameters of the  $\alpha$  phase for the samples 20 h + A and 40 h + A are higher and closer to the corresponding ICDD data (International Centre for Diffraction Data®) sheets in comparison with those lattice parameters for the samples after milling only (Table 3). The  $a_0$  of the  $\beta$  phase for the samples after sintering were slightly lower than for the samples after milling only, whereas the situation was reverse with respect to the parameters of the  $\alpha$  phase. In addition, we observed

**Table 1.** Changes of the average crystallite size ( $D$ ) and lattice distortion ( $\langle \Delta a/a \rangle$ ) of the  $\alpha$  and  $\beta$  phases of the milled powders

Phase	Parameter	20 h	40 h
$\alpha$	$D$ , nm	>100	71(4)
	$\langle \Delta a/a \rangle$ , %	—	0.26(3)
$\beta$	$D$ , nm	91(6)	56(4)
	$\langle \Delta a/a \rangle$ , %	0.12(3)	0.26(3)

**Table 2.** The unit-cell parameters of the  $\alpha$  and  $\beta$  phases of the sample after milling

Phase	Para., nm	ICDD	20 h	40 h
$\alpha$	$a_0$	0.2951	0.2948(3)	0.2971(3)
	$c_0$	0.4683	0.4688(4)	0.4686(4)
$\beta$	$a_0$	0.3307	0.3284(4)	0.3281(4)



**Fig. 3.** X-ray diffraction patterns of the powder after milling (20 and 40 h) and after sintering (20 h + A and 40 h + A).

permanent connections (necks) between the particles, formed by diffusion processes during sintering. The SEM micrographs revealed the presence of single areas with a different microstructure in the sample after a shorter milling time and even more of these regions in the sample 40 h + A.

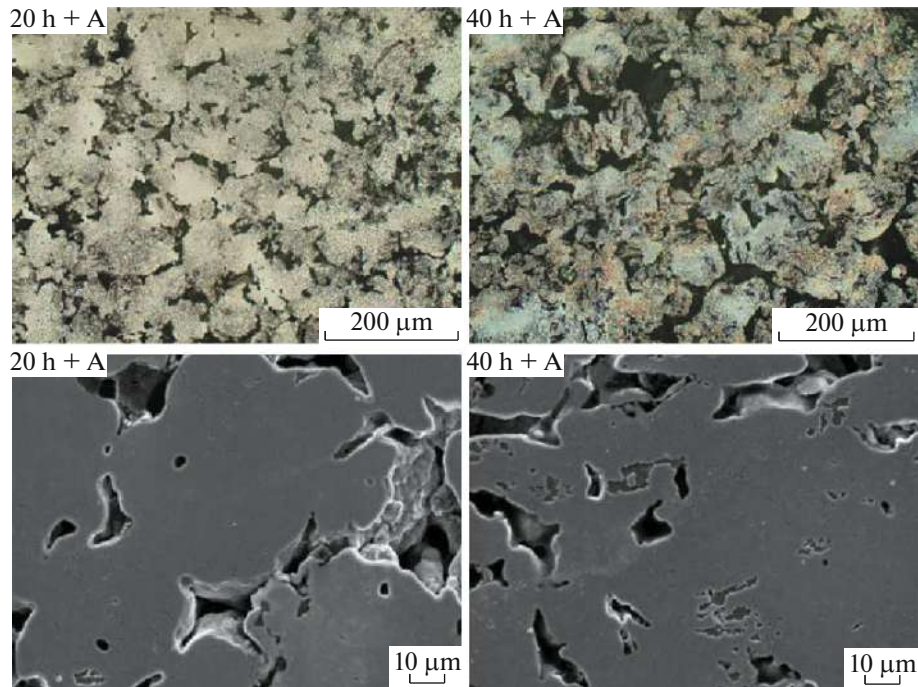
The analysis performed using the EDS detector allowed to determine the chemical composition of these regions on the surface of the samples. Distribution maps of the chemical elements (Fig. 5) showed the regions of unreacted titanium. This corresponds to the results of an X-ray qualitative analysis, which revealed the presence of the titanium  $\alpha$  phase for all samples. However, the distribution maps of the elements revealed regular distribution of other elements on the surface of the sample, excluding areas of unreacted titanium. Based on an X-ray diffraction and observation of microstructure it can be assumed that the partially mechanical synthesis was successful for both of the times of milling.

Quantitative analysis of the pore structure was conducted to determine the applicability of the material for potential biomedical applications. For the samples 20 h + A and 40 h + A the percentage fraction of the pores was estimated as 16 and 17%, respectively.

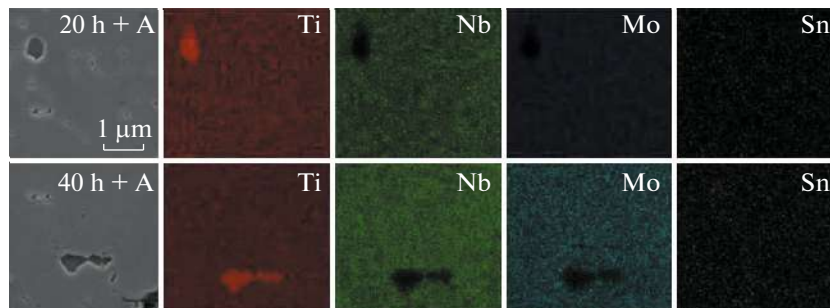
The differences in the overall porosity were not significant, however differences in the pore structures between the samples were more visible during closer

**Table 3.** The unit-cell parameters of the  $\alpha$  and  $\beta$  phases of the sample after milling and sintering

Phase	Para.	ICDD	20 h + A	40 h + A
$\alpha$	$a_0$	0.2951	0.2967(3)	0.2971(3)
	$c_0$	0.4683	0.4772(4)	0.4776(4)
$\beta$	$a_0$	0.3307	0.3305(4)	0.3302(4)



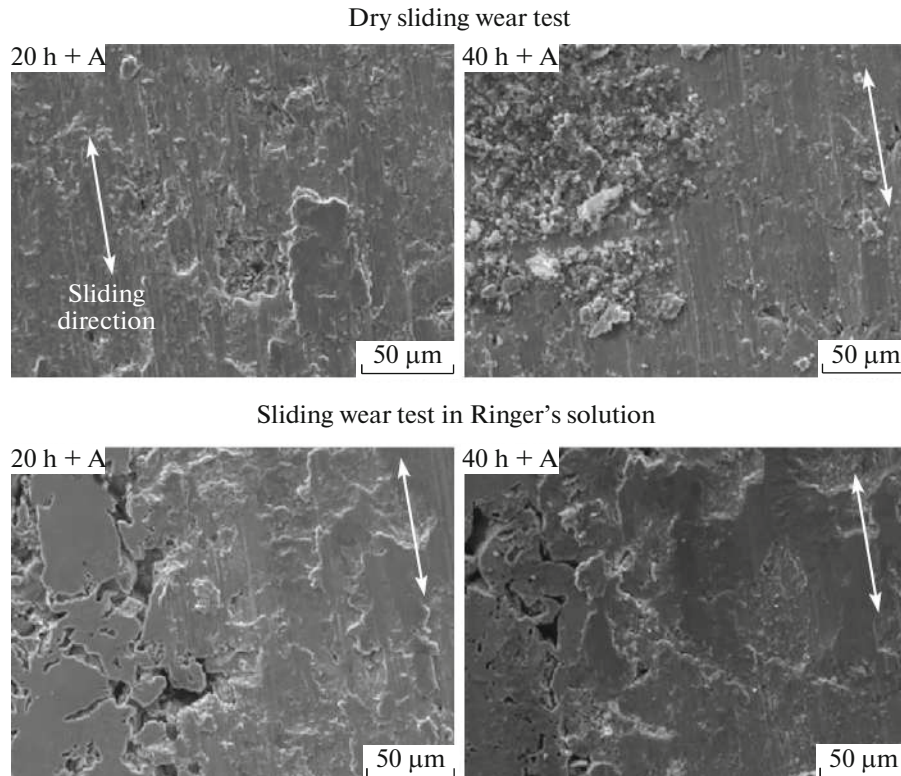
**Fig. 4.** Optical micrographs (top; scale bar—200  $\mu\text{m}$ ) and SEM micrographs (bottom; scale bar—10  $\mu\text{m}$ ) of the samples sintered and previously milled for 20 h.



**Fig. 5.** Distribution maps of the elements for the samples 20 h + A and 40 h + A (scale bar—5  $\mu\text{m}$ ).

analysis of the cross-sectional area and Feret's diameter of the pores. The maximum of the  $a_p$  was 2783.0  $\mu\text{m}^2$  for sample 20 h + A and 7376.8  $\mu\text{m}^2$  for the sample 40 h + A. The pores with a cross-sectional area smaller than 50  $\mu\text{m}^2$  were the largest for the sample 20 h + A and it was about 49% of the amount of all pores, whereas for 40 h + A it was only 28% of the amount of all pores. Longer time of previous milling caused that the pores with the cross-section area within the range 50–500  $\mu\text{m}^2$  represent 57% of the amount of all pores. Also a more detailed analysis of the distributions of the pores in respect of the Feret's diameter was prepared. For the samples 20 h + A and 40 h + A the average Feret's diameters of the pores were estimated at 29.1 and 23.2  $\mu\text{m}$ , respectively. The structure of pores in the sample 20 h + A theoretically favors the osseointegration in comparison with the sample 40 h + A in the case of the analysis of the Feret's diameter. It is connected

with participation of pores with Feret's diameter in ranges 50–500  $\mu\text{m}$ , which was 10% for 20 h + A sample and 7% for sample 40 h + A. Scientific literature reveals that the pore Feret's diameter ranging from 50  $\mu\text{m}$  to even several hundred  $\mu\text{m}$  are most optimal for osseointegration and thereby better connection between the bone and the implant. The systems of interconnected pores are also important because of the ability of the cells and body fluids to penetrate into the implant [30, 31]. Both samples revealed about 3% of Feret's diameter greater than 500  $\mu\text{m}$ , which could be indicative of the open pores presence. The analysis of the shape of the pores revealed that the circularity of pores was 0.32 for 20 h + A and 0.35 for 40 h + A. For the samples 20 h + A and 40 h + A the number of pores per area was estimated as 1202/ $\text{mm}^2$  and 1494/ $\text{mm}^2$ , respectively. In this case, 40 h of previously milling allowed to obtain the material with a better structure of pores in terms of its potential use for long-lasting implants.



**Fig. 6.** Representative SEM micrographs of Ti–26Nb–6Mo–1.5Sn (at %) of the worn surface for the samples after a dry sliding wear test and the surface and after a sliding test in simulated human body fluids.

The microhardness measurement of the sample 20 h + A revealed a lower value of the microhardness and it was 242(55), which is approximately 2.37 GPa. Whereas for the sample 40 h + A the revealed value was 292(43) (2.86 GPa). The observed uncertainty was higher than the difference between the values for each sample, making it difficult to clearly evaluate any differences due to sintering time. The measurement performed by the nanointender were the supplement to the assessment of mechanical properties. The nanoscale hardness and reduced Young modulus were determined from the load–displacement curves for both samples. The value of hardness in the nanoscale for the subsequent measurements was slightly decreasing with increased contact depth. For the sample 20 h + A the average value was calculated at 4.5(0.3) GPa, and for the sample 40 h + A it was 4.9(0.5) GPa. The situation of the measurement ratio and uncertainty was similar to microhardness, but the value of hardness was almost twice higher in the nanoscale. This is related to the specific nanoindentation measurements (nanosize of indent and small forces used during the test), as the areas chosen for analysis did not contain any pores or defects. What is more, in these two methods the load is different, which also has influence on the obtained results [32, 33]. This method of research also revealed to obtain values of reduced modulus in the nano areas of the material. For the samples 20 h + A and 40 h + A the average reduced modulus was calculated at

100.9(5.9) and 91.6(8.9) GPa, respectively. It should be mentioned that this method do not include the influence of pores on mechanical properties of whole element, however the obtained values are smaller than elastic modulus of popular biomedical alloys as Ti–6Al–4V [34].

The additional aspect of the assessment of the mechanical properties was dry sliding wear test and sliding test in the simulated human body fluids (Ringer's solution). Ringer's solution is commonly used as the test fluid in biotribology under simulated physiological conditions [35]. The difference in the coefficient of friction (COF) between the two analyzed samples was small, however. During dry sliding tests the COF was 0.89(4) and 0.85(6) for the 20 h + A and 40 h + A samples, respectively. In the case of sliding tests in simulated human body fluids for the 20 h + A sample the COF was 0.83(4), and for the 40 h + A sample it was 0.84(4). It is worth to be mentioned, that the Ringer's solution has low-viscosity (water-like), therefore COF could drop slightly or even increase [35]. Additionally, the presence of pores in the material leads to the presence of numerous contact area between the sample and counterspecimen [36]. The analysis of the morphology of the worn surface after tests was performed to define the mechanism of friction (Fig. 6). In the case of sliding tests in Ringer's solution, the specimens exhibited a surface deforma-



tion with some visible grooves, which were the main part of morphology of the analyzed surfaces, in comparison with the samples after a dry sliding test, where the grooves were shallower and less clear. This indicates a greater fraction of abrasive wear component during the sliding test in Ringer's solution. Probably, it is connected with the impact of products, which stay in the contact zone. In case of dry sliding tests, the adhesive-abrasive mechanism of wear predominated. The piled-up material and defragmented particles of the material were observed, which also confirmed the adhesive wear mechanism. However, an even greater number of such regions were observed on the surface of the samples after a sliding test in Ringer's solution, which appeared to result from the extrusion of a metallic layer. There is a possibility that the mentioned mechanisms of the detachment of material particles were more common for the analyzed material due to porosity. Simultaneously, the entrapped material combined with fluids could make a kind of lubricant [37].

The volume wear of the material after dry sliding tests was determined based on the profiles registered by the profilometr and it was calculated as  $9.19 \times 10^{-4} \left[ \frac{\text{mm}^3}{\text{N m}} \right]$  and  $10.89 \times 10^{-4} \left[ \frac{\text{mm}^3}{\text{N m}} \right]$  for 20 h + A and 40 h + A samples, respectively. In the case of sliding tests in simulated human body fluids for sample 20 h + A and 40 h + A, the volume of the wear lost material was  $2.02 \times 10^{-4} \left[ \frac{\text{mm}^3}{\text{N m}} \right]$  and  $2.16 \times 10^{-4} \left[ \frac{\text{mm}^3}{\text{N m}} \right]$ , respectively. In case of sliding test in the Ringer's solution, the lubricant could get into the pores and ensured adequate lubricant conditions for the cooperating surfaces, which could be the cause for almost 5 times reduction of wear loss. In the case of a dry sliding test, the volume of abrasion is higher for the sample with a higher value of hardness, and a similar situation was in the case of a sliding test in Ringer's solution, however the difference was small.

## CONCLUSIONS

In this study, the influence of various milling times on the structure, microstructure, and properties of the Ti–26Nb–6Mo–1.5Sn (at %) alloy have been investigated. The use of high energy ball milling method was helpful for synthesis of initial elements and for obtaining a powder with different grain size, which exerted an effect on the presence and different sizes of pores in the alloy. Based on the X-ray diffraction and observation of the microstructure it can be assumed that the mechanical synthesis was successful for both durations of milling. The effect of the high-energy milling time on the structure of the substrates and phase composition of the Ti–26Nb–6Mo–1.5Sn (at %) alloy was also observed. The X-ray studies confirmed the pres-

ence of the  $\alpha$  and  $\beta$  as nanocrystalline phases. Microscopy results indicated that architecture of the porous structure of the material after 40 h of milling can have more benefits for the osseointegration in comparison with the sample after milling for 20 h in terms of porosity of the structure. Also, research has shown that the parameters of mechanical properties allow for potential medical applications of the new Ti–26Nb–6Mo–1.5Sn (at %) alloy. The samples 40 h + A exhibit the lowest reduced elastic modulus in nanoscale among the studied alloys. Based on the results, it was found that the milling and sintering processes are promising alternative for the melted Ti alloy.

## FUNDING

This work was supported by the Polish National Science Centre (Polish: Narodowe Centrum Nauki, abbr. NCN) under the research project no. 2011/03/D/ST8/04884 and no. 2016/23/N/ST8/03809.

## REFERENCES

1. G. He and M. Hagiwara, "Bimodal structured Ti-base alloy with large elasticity and low Young's modulus," *Mater. Sci. Eng., C* **25**, 290–295 (2005).
2. J. I. Kim and H. Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, and S. Miyazaki, "Shape memory characteristics of Ti–22Nb–(2–8)Zr (at %) biomedical alloys," *Mater. Sci. Eng., A* **403**, 334–339 (2005).
3. D. C. Zhang, J. G. Lin, W. J. Jiang, M. Ma, and Z. G. Peng, "Shape memory and superelastic behavior of Ti–7.5Nb–4Mo–1Sn alloy," *Mater. Des.* **32**, 4614–4617 (2011).
4. T. Maeshima, S. Ushimaru, K. Yamauchi, and M. Nishida, "Effect of heat treatment on shape memory effect and superelasticity in Ti–Mo–Sn Alloys," *Mater. Sci. Eng., A* **438–440**, 844–847 (2006).
5. E. Eisenbarth, D. Velten, M. Muller, and J. Breme, "Biocompatibility of beta-stabilizing elements of titanium alloys," *Biomaterials* **25**, 5705–5713 (2004).
6. W. F. Ho, S. C. Wu, S. K. Hsu, Y. C. Li, and H. C. Hsu, "Effects of molybdenum content on the structure and mechanical properties of as-cast Ti–10Zr-based alloys for biomedical applications," *Mater. Sci. Eng., C* **32**, 517–522 (2012).
7. Y. Li, C. Yang, H. Zhao, S. Qu, X. Li, and Y. Li, "New developments of Ti-based alloys for biomedical applications," *Materials* **7**, 1709–1800 (2014).
8. A. Biesiekierski, J. Wang, M. A. Gepreel, and C. Wen, "A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys," *Acta Biomater.* **8**, 1661–1669 (2012).
9. M. Niinomi, "Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **1** (1), 30–42 (2008).
10. C. Caparros, M. Ortiz-Hernandez, M. Molmeneu, M. Punset, J. A. Calero, C. Aparicio, M. Fernandez-Fairen, R. Perez, and F. J. Gil, "Bioactive macroporous titanium implants highly interconnected," *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **27** (10), 151 (2016).

11. S. Kujala, J. Ryhanen, A. Danilov, and J. Tuukkanen, "Effect of Porosity on the osteointegration and bone ingrowth of a weight-bearing nickel-titanium bone graft substitute," *Biomaterials* **24** (25), 4691–4697 (2003).
12. M. Karolus and J. Panek, "Nanostructured Ni–Ti alloys obtained by mechanical synthesis and heat treatment," *J. Alloys Compd.* **658**, 709–715 (2016).
13. R. B. Schwarz and C. C. Koch, "Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics," *Appl. Phys. Lett.* **49** (3), 146–148 (1986).
14. G. Dercz, I. Matula, M. Zubko, A. Kazek-Kesik, J. Maszybrocka, W. Simka, J. Dercz, P. Swiec, I. Jendrzewska, "Synthesis of porous Ti–50Ta alloy by powder metallurgy," *Mater. Charact.* **142**, 124–136 (2018).
15. G. Dercz and I. Matula, "Effect of ball milling on the properties of the porous Ti–26Nb alloy for biomedical applications," *Mater. Tehnol.* **51**, 795–803 (2017).
16. Y. Torres, J. J. Pavon, and I. Nieto, J. A. Rodriguez, "Conventional powder metallurgy process and characterization of porous titanium for biomedical applications," *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* **42**, 891–900 (2011).
17. G. Dercz, I. Matula, M. Zubko, and J. Dercz, "Phase composition and microstructure of new Ti–Ta–Nb–Zr biomedical alloys prepared by mechanical alloying method," *Powder Diffr.* **32** (Suppl. 1), S186–S192 (2017).
18. D. B. Wiles and R. A. Young, "A New Computer Program for Rietveld Analysis of X-Ray Powder Diffraction Patterns," *J. Appl. Crystallogr.* **14**, 149–151 (1981).
19. R. J. Hill and C. J. Howard, "IUCr, quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method," *J. Appl. Crystallogr.* **20**, 467–474 (1987).
20. G. Dercz, D. Oleszak, K. Prusik, and L. Pajak, "Rietveld-based quantitative analysis of multiphase powders with nanocrystalline NiAl and FeAl phases," *Rev. Adv. Mater. Sci.* **18**, 764–768 (2008).
21. G. Williamson and W. Hall, "X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram," *Acta Metall.* **1** (1), 22–31 (1953).
22. G. Dercz, I. Matula, M. Zubko, and A. Liberska, "Structure characterization of biomedical Ti–Mo–Sn alloy prepared by mechanical alloying method," *Acta Phys. Pol. A* **130**, 1029–1032 (2016).
23. C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," *Prog. Mater. Sci.* **46** (1–2), 1–184 (2001).
24. V. Uvarov and I. Popov, "Metrological characterization of X-ray diffraction methods for determination of crystallite size in nano-scale materials," *Mater. Charact.* **58**, 883–891 (2007).
25. C. Salvo, C. Aguilar, R. Cardoso-Gil, A. Medina, L. Bejar, and R. V. Mangalaraja, "Study on the microstructural evolution of Ti-niobium based alloy obtained by high-energy ball milling," *J. Alloys Compd.* **720**, 254–263 (2017).
26. G. Dercz, L. Pajak, and B. Formanek, "Dispersion analysis of NiAl–TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite powder ground in a high-energy attritorial mill," *J. Mater. Process. Technol.* **175**, 334–337 (2006).
27. C. Aguilar, P. Guzman, S. Lascano, C. Parra, L. Bejar, A. Medina, D. Guzman, "Solid solution and amorphous phase in Ti–Nb–Ta–Mn systems synthesized by mechanical alloying," *J. Alloys Compd.* **670**, 346–355 (2016).
28. G. Dercz, K. Prusik, L. Pajak, T. Goryczka, B. Formanek, "X-ray studies on NiAl–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite powder with nanocrystalline NiAl phase," *J. Alloys Compd.* **423**, 112–115 (2006).
29. G. Dercz, B. Formanek, K. Prusik, and L. Pajak, "Microstructure of Ni(Cr)–TiC–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> composite powder," *J. Mater. Process. Technol.* **162–163**, 15–19 (2005).
30. L. M. R. de Vasconcellos, D. O. Leite, F. N. de Oliveira, Y. R. Carvalho, and C. A. A. Cairo, "Evaluation of bone ingrowth into porous titanium implant: Histomorphometric analysis in rabbits," *Braz. Oral Res.* **24**, 399–405 (2010).
31. A. I. Itälä, H. O. Ylanen, C. Ekholm, K. H. Karlsson, and H. T. Aro, "Pore diameter of more than 100  $\mu\text{m}$  is not requisite for bone ingrowth in rabbits," *J. Biomed. Mater. Res.* **58**, 679–683 (2001).
32. Y. V. Milman, A. A. Golubenko, and S. N. Dub, "Indentation size effect in nanohardness," *Acta Mater.* **59**, 7480–7487 (2011).
33. I. Manika and J. Maniks, "Size effects in micro- and nanoscale indentation," *Acta Mater.* **54**, 2049–2056 (2006).
34. M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, and A. K. Gogia, "Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—A review," *Prog. Mater. Sci.* **54**, 397–425 (2009).
35. W. Waldhauser, J. M. Lackner, M. Kot, and B. Major, "Dry and ringer solution lubricated tribology of thin osseointegrative metal oxides and diamond-like carbon films," *Arch. Metall. Mater.* **60**, 2139–2144 (2015).
36. X. Li and U. Olofsson, "A Study on friction and wear reduction due to porosity in powder metallurgic gear materials," *Tribol. Int.* **110**, 86–95 (2017).
37. Y.-S. Lee, M. Niinomi, M. Nakai, K. Narita, and K. Cho, "Differences in wear behaviors at sliding contacts for  $\beta$ -type and ( $\alpha + \beta$ )-type titanium alloys in Ringer's solution and air," *Mater. Trans.* **56**, 317–326 (2015).



Article

# Role of Sn as a Process Control Agent on Mechanical Alloying Behavior of Nanocrystalline Titanium Based Powders

Izabela Matuła <sup>1,\*</sup>, Maciej Zubko <sup>1,2</sup>  and Grzegorz Dercz <sup>1,\*</sup> 

<sup>1</sup> Institute of Materials Engineering, University of Silesia in Katowice, 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów, Poland; maciej.zubko@us.edu.pl

<sup>2</sup> Department of Physics, Faculty of Science, University of Hradec Králové, Rokitanského 62, 500 03 Hradec Králové, Czech Republic

\* Correspondence: imatula@us.edu.pl (I.M.); grzegorz.dercz@us.edu.pl (G.D.)

Received: 29 March 2020; Accepted: 29 April 2020; Published: 2 May 2020



**Abstract:** In this study, the effects of Sn as a process control agent (PCA) on the final powder sizes, morphology, homogenization and alloying process of a new titanium alloy were investigated. Two kinds of powders, Ti<sub>10</sub>Ta<sub>8</sub>Mo and Ti<sub>10</sub>Ta<sub>8</sub>Mo<sub>3</sub>Sn (wt %), were prepared using a mechanical alloying process. For the Ti<sub>10</sub>Ta<sub>8</sub>Mo<sub>3</sub>Sn (wt %) alloy, the Sn element was used as PCA to enhance the milling process in the planetary ball mill. The milling process of both compositions was carried out with 200 rpm for 10, 15, 20, 40, 60, 80 and 100 h. The results confirmed that using Sn as a process control agent can result in a relatively good size distribution and better yield performance compared to samples without Sn addition. The phase analysis using X-ray diffraction proved the formation of the  $\alpha$  nanocrystalline phase and the partial phase transformation from  $\alpha$  to nanocrystalline  $\beta$  phases of both alloy compositions. The Scanning Electron Microscope- Backscattered Electrons SEM-BSE results confirmed that the use of Sn as the PCA can provide a better homogenization of samples prepared by at least 60 h of ball milling. Furthermore, the presence of Sn yielded the most uniform, spheroidal and finest particles after the longest milling time.

**Keywords:** Sn; process control agent; nanocrystalline Ti based alloy; mechanical alloying; Rietveld method

## 1. Introduction

Considered to be an unconventional production method, the ball mill is a simple and cost-effective way of producing homogeneous and ultrafine powders in small production runs [1,2]. Mechanical Alloying (MA) is a method of processing a powder without liquefaction, which consists in the repetitive cold welding and cracking of particles as a result of the reciprocal collision of milling balls and powder particles [1,3–5]. Cold welding of different powder particles takes place when particles mutually penetrate each other after subsequent collisions with the balls [6]. The fracture process occurs when the larger particles disintegrate into smaller pieces due to overloading as a result of continuous collisions [7,8]. Depending on the ductility of the used material being milled, fracturing or cold welding can dominate and result in the formation of a lot of small particles, or when there is complete cold welding with the balls and the walls of the milling bowls the process's efficiency and material recovery are negatively affected [3,9–12]. Therefore, maintaining a suitable relationship regarding the cold welding and fracturing phenomena ensures a stable particle size. Furthermore, the maintenance of said balance allows the milling balls to mill the powder continuously without slowing or halting the process. Therefore, in order to ensure that the milling process proceeds correctly, it is necessary to use additional lubricants as process control agents (PCAs) [10]. The use of a PCA usually leads

to homogenous and fine particles as well as a reduction in the crystallite size of the powders to a nanometer scale. This is due to the fact that, in the case of a planetary ball mill, the mechanical alloying of the material results mainly from the strong interactions of the material with the balls during the rotation of the bowls [13,14]. In addition, MA is a process that allows materials of different structure types to result in amorphous [15], nanocrystalline [12,16,17] and porous materials [13,17–19].

The PCA is added to the starting powders for the milling process to limit the effect of cold welding. This is due to the fact that true alloying of powders can occur only when the right balance between cold welding and fracturing of powder particles is maintained [20].

Where ductile metals are milled, the PCA should be used to reduce excessive cold welding, which can lead to excessive particles. PCAs are typically of organic origin and adsorb on the surface of the metal, reducing the surface stress of the milled powders by limiting the pure metal–metal contact [21–23]. The type of PCA also affects the balance of cold welding and cracking of particles and may be stearic acid [24], methyl alcohol [25], ethyl alcohol [26], polyethylene glycol [27], calcium [28] or magnesium. In MA, the PCA is usually used in an amount from 1 to 5 wt % total mass of the powder. We use olefinic PCAs, because we limit the possibility of introducing elements such as O, N, H and C into the mixture, occupying interstitial positions, which is potentially unfavorable to the final material as a result of the formation of oxides, nitrides, hydrides and carbides during the sintering process. Due to the challenging local conditions (mechanical and thermal) at the moment when the balls collide, milled powders are decomposed, and additionally they become contaminated as result of interactions between PCAs and the milled material [7,29–31]. In previous studies, it was noted that Mg [32] or Ca [7] and all rare earth(RE) metals [33] have low dissolution rates in titanium, thus delaying the phenomenon of cold welding. Therefore, it is extremely hard to find optimal PCAs that would allow a high efficiency of mechanical titanium alloying while maintaining a similar chemistry. Based on the above, the authors used Sn as the PCA for the mechanical alloying of titanium. In recent years, Sn has been classified as a neutral alloying element for titanium alloys [34–36]. It has been reported in the literature that Sn has no noticeable impact on the stability of the  $\alpha$  or  $\beta$  phases. Sn forms solid solutions with Ti, and hence it is considered a neutral element [37,38]. In addition, it was noted that the presence of Sn limits the creation of an unfavorable  $\omega$ -phase in titanium alloys [39,40]. High-dissolution of Sn in Ti (up to about 20% by weight) provides relatively high possibilities in terms of the amount of PCA used [41]. However, in order to reduce the undesirable effects, it is assumed that the content is limited to 5% by weight [42]. Additionally, different authors [38] showed that Sn (<5 wt %) in the cast Ti–Sn binary alloy clearly improved Young's modulus and bending strength. In summary, the addition of 3 wt % Sn proved to be a very good way to maximize the powder yield and stabilize the alloy microstructure [41,43–46]. While PM studies on the addition of Sn in Ti are relatively limited, generally demonstrating minimal benefits, Sn additives for biomedical applications were studied [47,48]. The use of Ti alloy with Sn, Mo and Ta alloying elements in orthopedic biomaterials has been previously investigated, and the biocompatibility, mechanical properties and corrosion resistance of Ti alloys [15,32,49,50] have been reported as being improved.

The aim of this study was to investigate the influence of pure Sn as a PCA on the structural characteristics, morphology and alloying process of precursors of two kinds of powders, Ti<sub>10</sub>Ta<sub>8</sub>Mo and Ti<sub>10</sub>Ta<sub>8</sub>Mo<sub>3</sub>Sn, with Sn as the PCA. One PCA quantity was used to ensure the high efficiency of the milling process, uniform morphology of the powder and appropriate particle size, with the objective of producing a new type of porous titanium biomedical alloy. These studies are designed to yield nanocrystalline and homogeneous pre-alloyed powders for use in further synthesis by sintering or additive techniques.

## 2. Experimental Details

### Specimen Preparation

The Ti<sub>10</sub>Ta<sub>8</sub>Mo and Ti<sub>10</sub>Ta<sub>8</sub>Mo<sub>3</sub>Sn (wt %) (samples labeled TTM and TTM3S, respectively) alloy compositions were obtained from commercial powders; Ti (Atlantic Equipment Engineers (AEE, New York, NY, USA), 99.7%, < 45 μm), Nb (AEE, 99.8%, < 5 μm), Mo (AEE, New York, NY, USA, purity 99.7%, particle size ≤ 2 μm) and Sn (Sigma Aldrich, Darmstadt, Germany, purity 99.9%, ≤ 5 μm). The nanocrystalline powders were formed in a high-energy milling mill (Fritsch Pulverisette 7 premium line) in a gas-protective atmosphere (Ar). The powders were fresh each time and were operated in a glove box under Ar protective gas atmosphere. Table 1 summarizes the parameters of the mechanical alloying process. The milling bowls and balls were made of hardened steel (AISI 52100). Table 2 shows the chemical composition of the AISI 52100 steel balls.

**Table 1.** Experimental parameters of the ball milling process.

Parameters	Values
Rotation speed [rpm]	250
Milling bowl volume, [cm <sup>3</sup> ]	80
Milling balls	Steel (AISI 52100)
Ball to powder weight ratio	10:1
Rotation speed [rpm]	200
Ball size, [mm]	10
Milling time, [h]	10; 15; 20; 40; 60; 80; 100

**Table 2.** Chemical composition of the AISI 52100 steel balls.

Element	Fe	Cr	C	Mn	Si	S	P
Content (%)	96.5–97.32	1.30–1.60	0.980–1.10	0.250–0.450	0.150–0.300	≤0.0250	≤0.0250

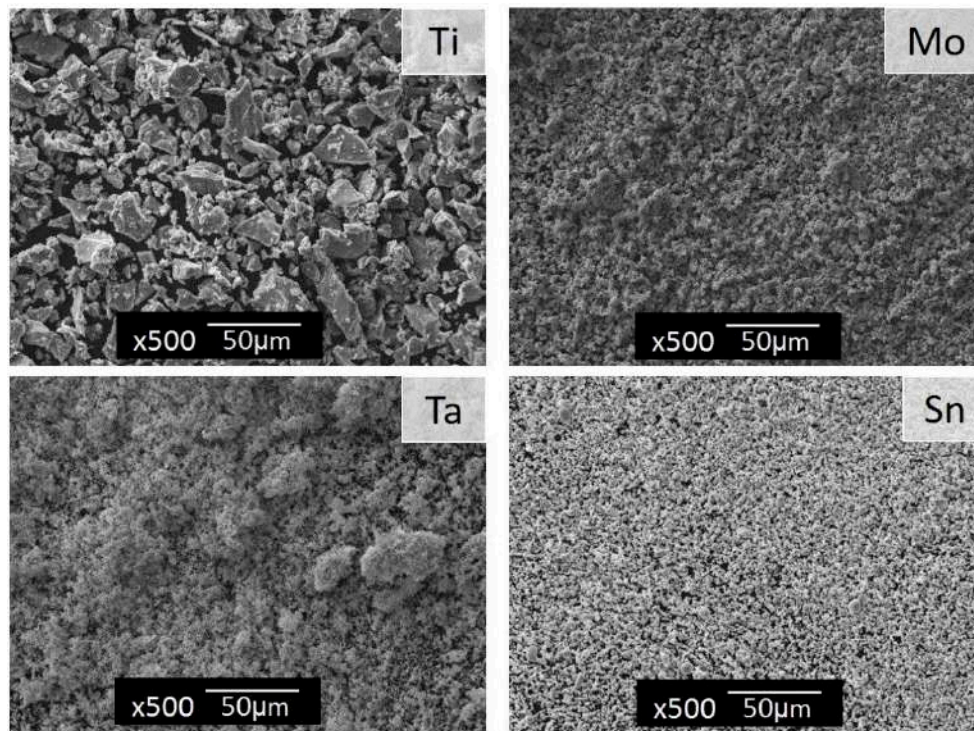
The qualitative phase analysis and structure of the powders after the milling process were conducted using X-ray diffraction by a Phillips X'Pert diffractometer made in Almelo, Holland (CuK $\alpha$  –  $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) with the following operating parameter: 30 mA and 40 kV, steps of 0.04° (2 $\theta$ ) and an angle range of 20° to 140° (2 $\theta$ ). The LaB<sub>6</sub> powder (SRM660a) was applied as a reference material for the linear profile to measure the instrumental broadening. The accuracies of the unit cell parameters were measured using an  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plate standard (SRM 1976) and found to be  $\pm 0.02\%$ . The parameters of profiles of particular diffraction peaks were defined by the Toray PRO-FIT method [51], which uses the Pearson VII function to fit the lines. Rietveld analysis was carried out with the DBWS-9807 program, which is an updated version of DBWS programs for improving Rietveld with PC and mainframe [52]. The pseudo-Voigt function proved to be the most useful in describing the profiles of diffraction lines in the Rietveld analysis [53,54]. The quantitative analysis of the phase was conducted using the relationship proposed by Hill and Howard [55,56]. The crystallite sizes and lattice distortion of the  $\alpha$  and  $\beta$  phases were determined by the Williamson–Hall method [57].

A microscopic analysis of crystallites was carried out using a transmission electron microscope JEM 3010, operating at an acceleration voltage of 300 kV. The morphology of the powders was analyzed by a scanning electron microscope JEOL JSM 6480 (Tokyo, Japan, accelerating voltage of 20 kV). A chemical analysis was carried out using an X-ray detector (EDS) manufactured by IXRF (Houston, TX, USA) using a traditional/standard calibration method.

## 3. Results and Discussion

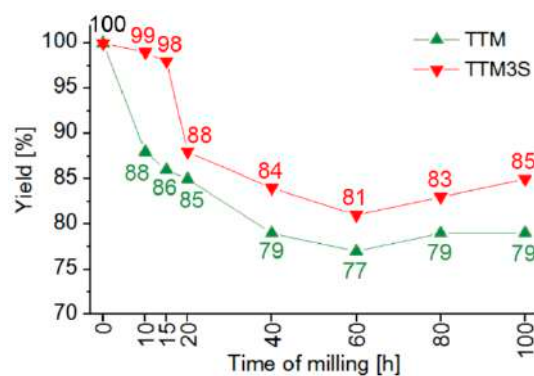
The morphology of the commercial powders is presented in Figure 1. The powders showed a significant difference in their morphology and size. Titanium showed irregular shapes of sharp-edged particles and a broader size distribution. Most particles of Ti had a size below 50 μm. In contrast,

tantalum, molybdenum and tin had very fine particles, and Ta and Mo were observed to have formed agglomerates.



**Figure 1.** Scanning Electron Microscope (SEM) micrographs of the initial powders, Ti, Ta, Mo and Sn, showing different particle morphologies. The scale bar represents 50  $\mu\text{m}$ .

An important parameter of the milling process is the powder yield. Figure 2 shows the graph depicting the relationship between the yield and milling time of powders with and without Sn as a PCA. The milling results clearly show that tin is a highly efficient PCA for titanium milling.



**Figure 2.** Process yield characteristics of  $\text{Ti}_{10}\text{Ta}_8\text{Mo}$  and  $\text{Ti}_{10}\text{Ta}_8\text{Mo}_3\text{Sn}$  (wt %) powders after 10, 15, 20, 40, 60, 80 and 100 h of milling.

The graph clearly shows that for powder without Sn as a PCA, the cold welding process dominated. The results show that the obtained yield mainly depends on the applied milling time. For the two shortest milling times (10 and 15 h), the yields of the non-PCA powder were 88% and 86%, respectively. On the other hand, when using 3 wt % tin as a PCA, there was a noticeable (above 10%) increase in the powder yield. Excellent yields of 99% and 98% were obtained for 10 and 15 h of milling (Figure 2), respectively.



In the case of the two longest milling times for both the Ti10Ta8Mo and Ti10Ta8Mo3Sn samples, there was a slight increase in the yield of powders due to the detachment of part of the welded coating from the balls and the walls of the milling bowls. This was probably due to the increase of stress as a result of the prolonged and continuous impacts of the milling balls.

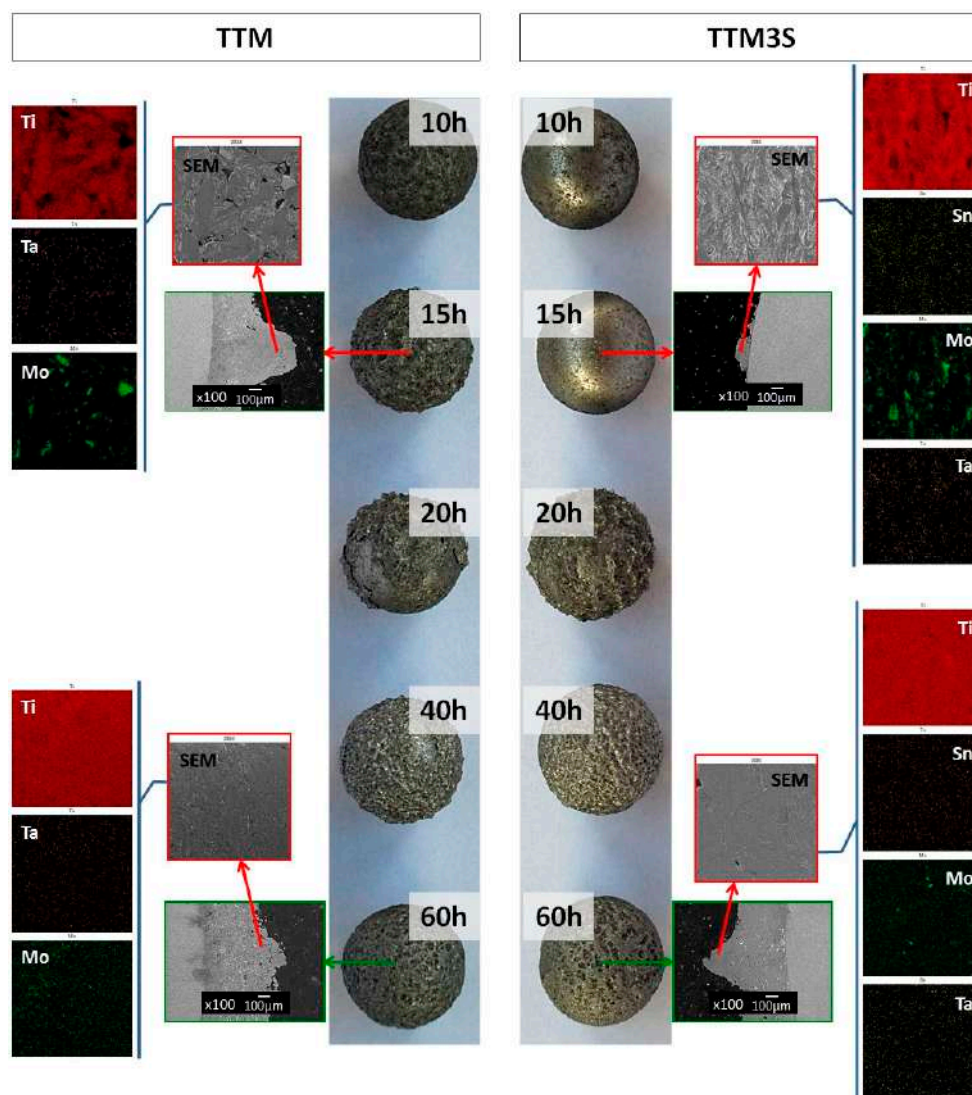
Unfortunately, for a milling time between 15 and 20 h, the tin used as a PCA did not completely limit the cold welding, resulting in a decrease of the process yield. On the other hand, as shown in other studies, the use of magnesium as a PCA also has a beneficial effect in terms of a fast and cheap alloying powder formation process. Adamek [32] showed that the use of Mg (10%, 15%, 20%) results in about a 94%–96% yield after 15 h of milling. After 100 h of milling, powder yields of over 90% were obtained for all the studied materials. Notably, the yield was found to increase with an increasing Mg content. Unfortunately, the medical use of magnesium is limited because, at a physiological pH, magnesium alloys quickly corrode. This can lead to muscular paralysis, hypotension and respiratory failure, as well as cardiac arrest [58–61]. In contrast, the presence of tin is neutral for the human body.

However, the yield parameter is not the only indicator of a properly mechanically alloyed powder. Figure 3 shows the surface of balls with the material, which became welded onto the balls at each milling stage. It is clear that the welding and fracturing processes alternate (e.g., balls for 20 h of TTM powder). It should be highlighted that there was a lack of powder deposited on the balls' surface after 10 and 15 h of milling for the TTM3S series. SEM images of the cross-section of the balls used for 15 h and 60 h milling with the cold-welded material (Figure 3) revealed further stages and processes which occur during the successive cold welding of the material onto the balls. The distribution map of the elements shows the cold welding of initial elements and their alloys in a layered manner. This indicates that an incomplete alloying process occurred. Similar observations of the cross-section of the balls were made by Dercz et al. [3,62]. In addition, the mentioned studies have shown that there is no diffusion of Fe and C into the milled material. Observations of the microstructure showed that, after 15 h of milling of the initial powders, the materials were partially synthesized. For the longer milling time, the distribution map of the elements shows a rather uniform microstructure, indicating that a superior alloying process occurred. It was found that prolonging the milling time caused a higher fractionation of the powder and reduction of the surface area of one element concentration. A comparison of the morphologies of TTM and TTM3S powders at different milling stages is presented in Figure 4.

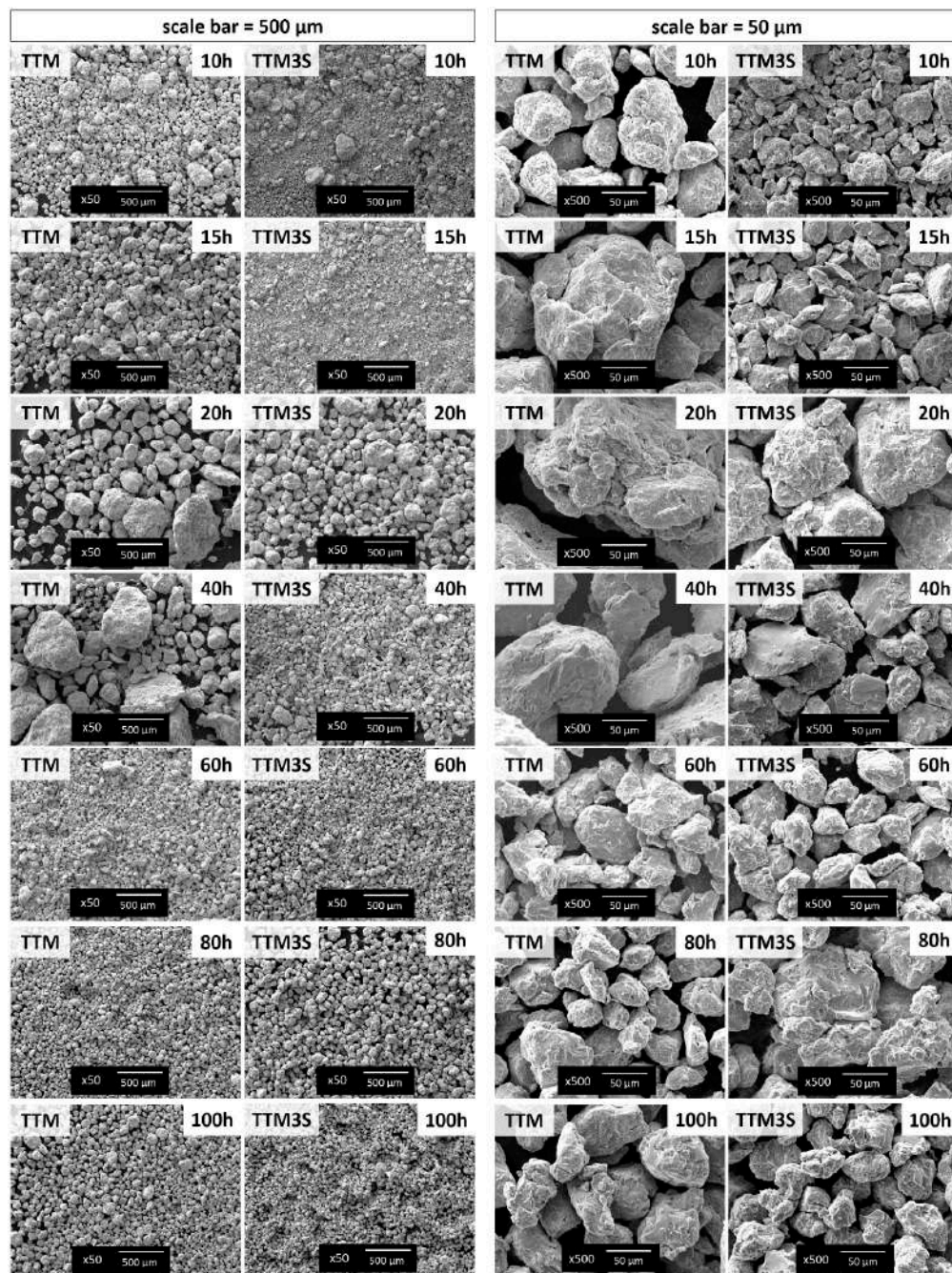
The SEM images show consecutive changes in the morphology of powders with an increasing milling time. It should be noted that, for TTM powders during milling, significant changes in the morphology of powder particles were observed and consisted mainly of two stages. SEM images from the initial grinding stage show the gradual enlargement of particles, from initial powders with a different morphology to the synthesis of polygonal particles (from 10 to 20 h). At the second stage (above 40 h of milling), the particle size gradually decreased, and eventually a homogenous and finer powder was obtained. For the Ti10Ta8Mo3Sn powder, the formation of polygonal particles took place from 20 h onwards (Figure 4). For two (20 and 40 h) milling times of TTM powders, the formation of large particles with a size of up to 500  $\mu\text{m}$  was visible. On the other hand, for TTM3S powders, further fracturing and comminuting of particles were observed. For longer milling times (>40 h) of TTM and TTM3S powders, the powders were brittle and the fracturing process was significant, as a result of which a change in the particle morphology is seen. The morphologies of both powder compositions after long milling time processes were similar, except that the particles sizes were smaller owing to the use of tin as a PCA. For the longest milling time, the milling process regulated the particle size of both components. It should be mentioned that finer TTM3S powder particles were obtained in contrast to TTM powder. The formation of fine, spheroidal particles and less variation in composition between particles for longer milling times resulted in better homogeneity. The increase in particle spheroidization was the result of the minimization of the Gibbs powder-free energy during the mechanical alloying process [63]. Some scientific works noted that the mechanical alloying process causes the powder particles to undergo multiple flattening, cold welding, fracturing and, again, welding processes. Cold welding or fracturing processes may be predominant at each stage and

depend mainly on the deformations typical of the starting powders and their kinetics [1,63,64]. It has been found that the most uniform, spheroidal and finest powder particles were observed for the TTM3S powder obtained after the longest milling time. This is a good prognostic for further processing in powder metallurgy, because it will potentially enable a homogenous solid with a low porosity to be obtained.

To better appreciate the influence of the tin on the microstructure, SEM-BEI backscattered electron images of both types of powders were performed for different ball milling times. The components can be distinguished by regions of light and dark contrast using SEM-BEI, while the elemental composition of these regions is determined by SEM-EDS analysis. As can be seen on the cross-section of the milled powders, the formation of the alloy was strongly dependent on the ball milling time and the presence of tin (Figure 5). Image analysis showed that after 10 and 15 h of milling of both types of powders, the Ti and Mo fragments were trapped inside the particles (Figure 5 (point A) and (point B)), which may have resulted from the covering of molybdenum and titanium particles by ductile tantalum. Separately, fragments of Sn and Ta in particles were not observed. The results of the EDS analysis revealed that after 10 h of milling, Sn did not show a high solubility in  $\alpha$ -Ti (Figure 5 (point D)).



**Figure 3.** The balls and cross-sections of the balls with the milling product obtained during the milling process, with the distribution of Ti, Ta, Mo and Sn elements observed on the surface of the ball.



**Figure 4.** SEM images of TTM and TTM3S powders after 10, 15, 20, 40, 60, 80 and 100 h of milling: **left side**—scale bar represents 500  $\mu\text{m}$ ; **right side**—scale bar represents 50  $\mu\text{m}$ .

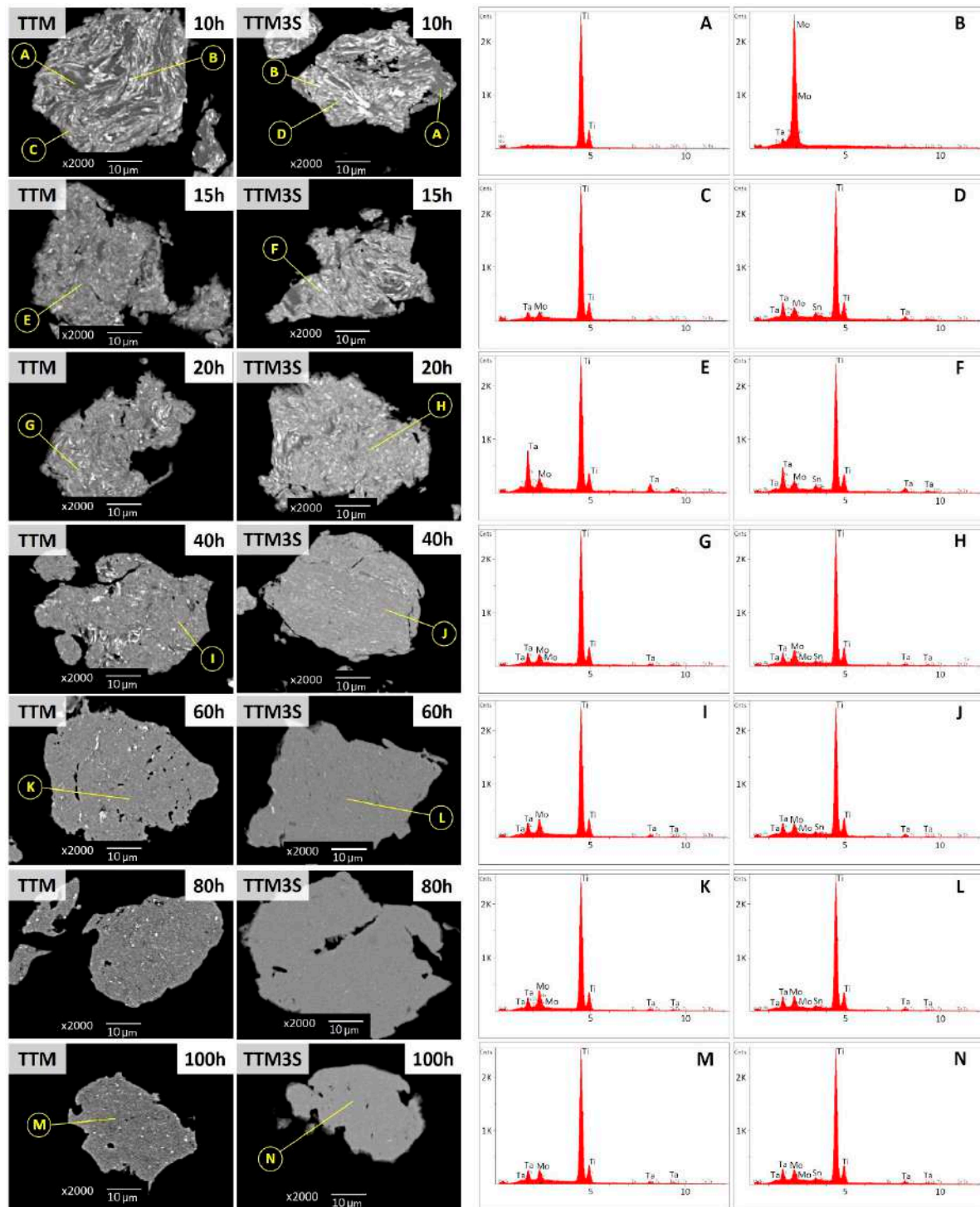
At this stage of the milling process, the collision force between the starting powders and the balls was a predominant factor in the deformation process. A progressive ball milling time led to the creation, refinements and homogenization of layered particles that were formed from different compositions of the initial components. This was due to an increase of the cold welding superiority and an increase of the coefficient of mutual diffusion of the alloying elements as a result of generating a large number of defects (i.e., dislocations and vacancies).

In general, a more homogeneous distribution is expected when the bead time increases because the homogeneity of the particles after milling is the result of a balance between cracking and cold welding processes during the MA. The increase in the milling time to above 15 h for each particle



resulted in a plate-like structure consisting of a fine and relatively homogeneous distribution of solute components in the Ti matrix (Figure 5 (points E–H)).

Increasing the ball milling time to over 40 h caused significant changes in the microstructure and homogeneity of the particles because the dissolved Mo, Ta and Sn elements were deposited at interfaces and were incorporated into the Ti matrix (Figure 5 (point I–J)).



**Figure 5.** SEM-Backscattered electrons images and SEM-EDS point analysis of TTM and TTM3S powders after 10, 15, 20, 40, 60, 80 and 100 h of milling.



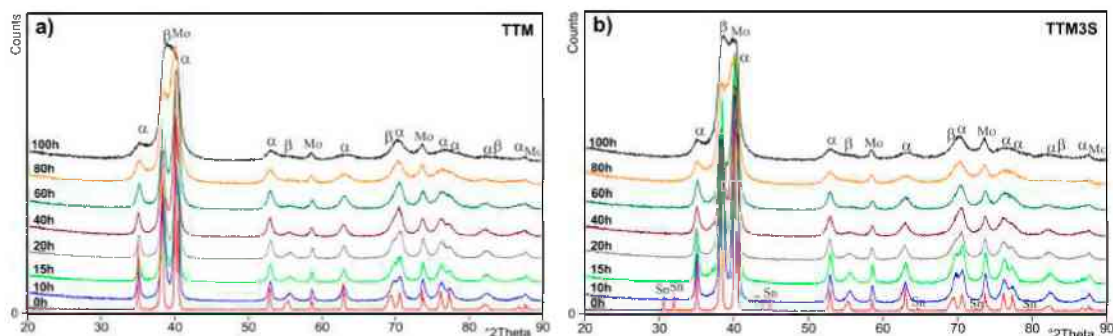
For the TTM3S powders, for milling times above 60 h, the results of the SEM-EDS studies reveal that the material was more homogenous compared to TTM powders (Figure 5 (point K–N)). It is therefore correct to state that tin, when used as a PCA, also improves the mutual solubility of the starting components.

In order to control the phase transformations, an analysis of the milled powders was carried out using XRD. Figure 6 show the XRD patterns of the powders after mechanical alloying according to the milling time. The X-ray phase analysis showed that the powders were free of oxides and impurities, and contained the following phases:  $\alpha$ Ti (ICDD PDF 00-044-1294),  $\beta$ Ti (ICDD PDF 00-034-0370) and the starting element Mo (ICDD PDF 01-089-5158). As shown in Figure 6, the intensity of the XRD peaks slightly decreases with an increasing milling time. A considerable broadening of the diffraction peaks was noted because the powders were deformed as a result of the permanent collisions of balls and splitting of the powders. This can be attributed to the severity of the lattice distortions and the reduction in the crystallite size. This indicates the correct course of mechanical alloying leading to the synthesis of the  $\beta$  phase. Additionally, increasing the mechanical alloying time causes the shift and expansion of Ti peaks due to the accumulation of lattice defects and the supersaturation of Ta, Mo and Sn atoms.

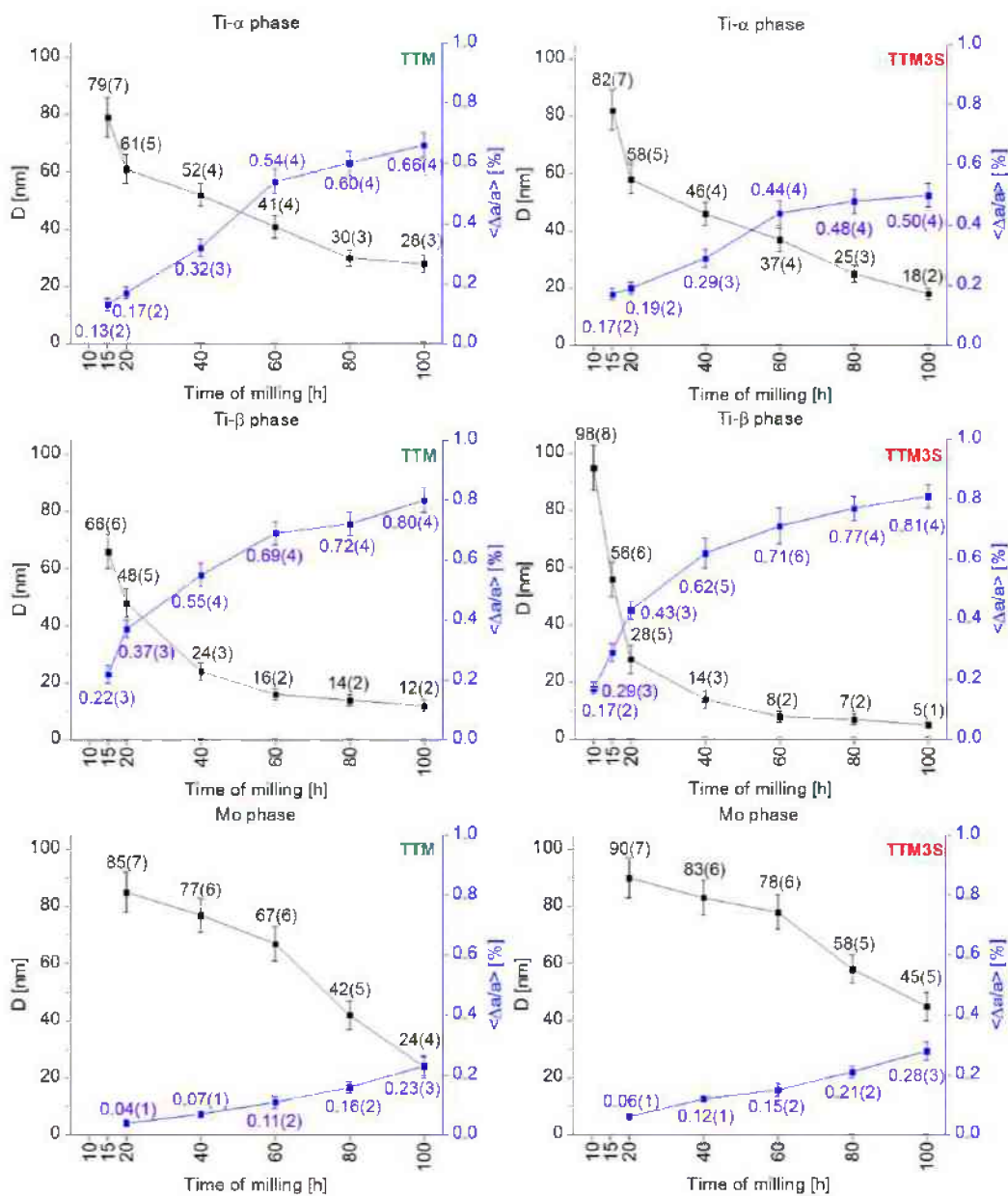
This statement is strongly supported by the gradually reduced crystalline-to-nanocrystalline size (Figure 7). When the milled powder is greatly deformed, not only can the grain size be reduced to nanometric dimensions, but the chemical long-range and short-range orders simultaneously decrease, leading to the formation of a nanocrystalline phase and then an amorphous phase.

Based on the Williamson–Hall method, it was concluded that after almost every milling time nanocrystalline materials were obtained. The only deviations were noted for the molybdenum phase at the two shorter milling times in both types of powders. For all phases, a reduction in the crystallite size and an increase in the lattice distortion occurred simultaneously with an increase in the milling time. Figure 7 shows that the change in the estimated crystallite size of the beta phase is logarithmic. It was found that the milling process causes a rapid reduction in the crystallite size in the early steps before stabilizing in the later steps. The average crystallite size of the  $\beta$  phase for the TTM powder was approximately 94(5) nm and 24(3) nm after ball milling for 10 and 40 h, respectively. The rate of the size decrease was approximately 2.3 nm/h. After subsequent ball milling from 40 to 100 h, the average crystallite size decreased from 24(3) to 12(2) nm, and the rate of size slowed down and was approximately 0.2 nm/h. Similar logarithmic trends of crystallite size variations at various milling times were observed for powders containing 3% of tin (TTM3S). An analysis of the results from Figure 7 shows that the presence of PCA increases the efficiency of the nanocrystallization process. This is particularly evident for the  $\beta$  phase in the TTM3S sample; it was noted that a reduction in the crystallite size took place simultaneously with the presence of tin, finally reaching 5(1) nm after the longest milling time. The average crystallite size of the  $\beta$  phase for the TTM3S sample was approximately 98(8) nm and 14(3) nm after ball milling for 10 and 40 h, respectively. The rate of the size decrease was approximately 2.8 nm/h.

After subsequent ball milling from 40 to 100 h, the average crystallite size decreased from 14(3) to 5(1) nm, and the rate of the size decrease slowed down and was approximately 0.15 nm/h. After 100 h of milling, the lowest values of the crystallite sizes for the  $\alpha$  phase were estimated at values of 28(3) nm and 18(2) nm, respectively for the TTM and TTM3S powders. For the  $\alpha$  phase, an increase in the dispersion of the crystallites was also noticed. After 100 h of milling, the lowest values of the crystallite size for the  $\alpha$  phase were estimated at 41(4) nm and 37(4) nm, respectively for TTM and TTM3S powders.



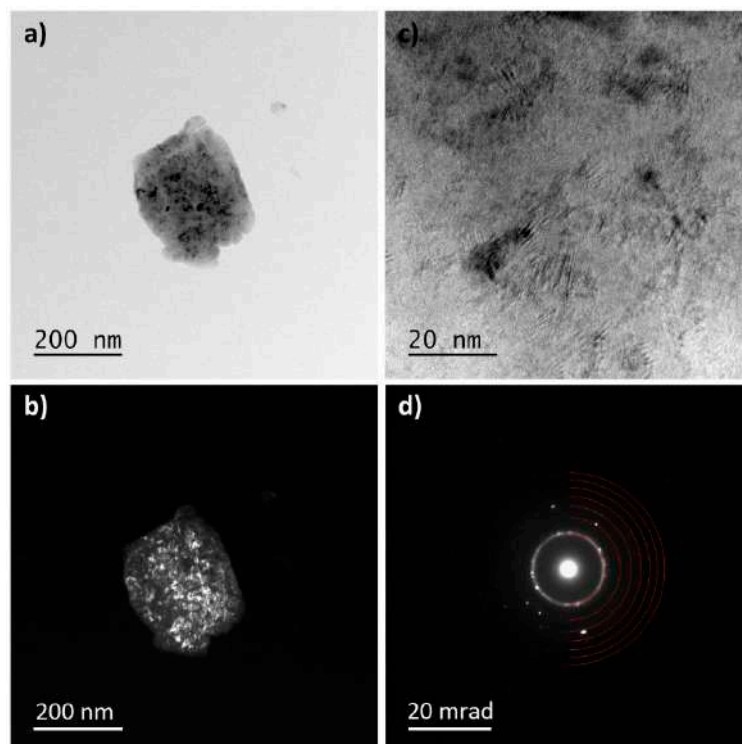
**Figure 6.** X-ray diffraction patterns and changes in the weight fractions of the  $\alpha$ ,  $\beta$  and Mo phases of (a) TTM and (b) TTM3S powders after 10, 15, 20, 40, 60, 80 and 100 h of milling.



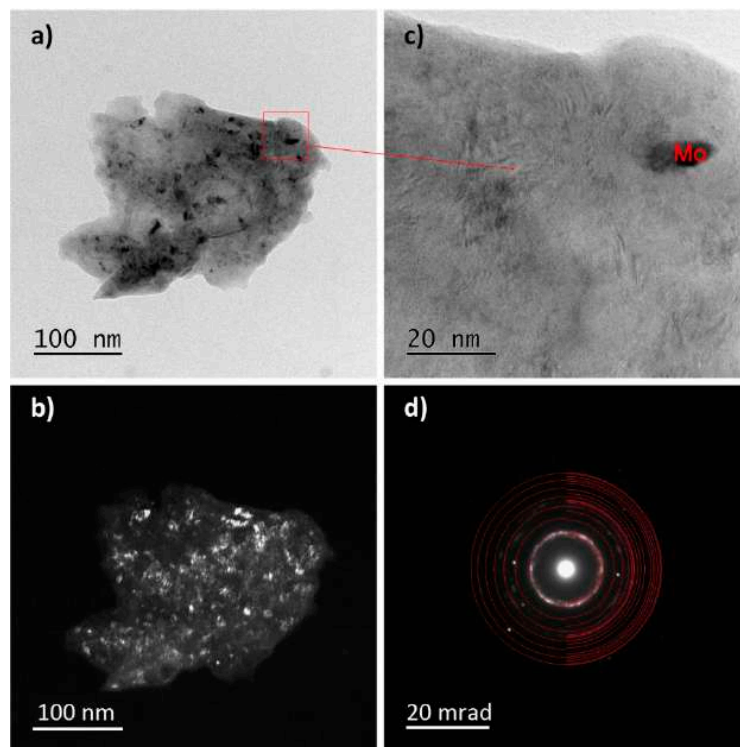
**Figure 7.** Changes in the average crystallite size (D) and lattice distortion ( $\langle \Delta a/a \rangle$ ) of the weight fractions of the  $\alpha$ ,  $\beta$  and Mo phases of the TTM and TTM3S powders after 10, 15, 20, 40, 60, 80 and 100 h of milling.

The continuous increase in the lattice distortion of the  $\alpha$  and  $\beta$  phases can be observed, which for the  $\beta$  phase ultimately achieved the same value, 0.80%, for the TTM and TTM3S powders after ball milling for 100 h. The crystallite size of molybdenum after 10 h of milling was over 100 nm, and hence no data point is provided on the graph. It can be observed that milling leads to a rapid reduction in the Mo crystallite sizes. For the TTM sample, the average crystallite size of the Mo phase was approximately 85(7) nm and 24(4) nm after ball milling for 20 and 100 h, respectively. The rate of the size decrease was approximately 15 nm/h. Ball milling of the TTM3S powder to 100 h caused the rate of the size decrease to become approximately 9 nm/h, and the average crystallite size decreased from 90(7) nm to 45(5) nm for powder milled for 20 and 100 h, respectively. The lattice strains  $\langle \Delta a/a \rangle$ , calculated from the X-ray broadening exhibited for both types of powders, were comparable and demonstrated the same upward trend. The total lattice distortions of the Mo phase were approximately 0.23(3)% and 0.28(3)% after 100 h of ball milling for the TTM and TTM3S powders, respectively. The trends whereby the crystallite size decreased and the lattice distortion increased are typical of the milled materials [15–17,63–65]. Compared with the results of similar compositions, the resulting nanocrystalline process depends on the alloying elements. Due to the high deformation rates, bands with a high dislocation density were formed at the initial milling stage. Further milling increases the average dislocation density until it reaches a critical point, when the grain breaks down into smaller particle sizes that are separated from each other by low-angular boundaries. During the subsequent milling stages, this process is repeated, except that the deformation is concentrated in areas that have not been previously deformed, as a result of which the size of the grains constantly decreases. Subsequently, grain boundaries with a small angle of inclination are replaced by grain boundaries with a larger angle of inclination, resulting in nanocrystalline particles [1,66,67].

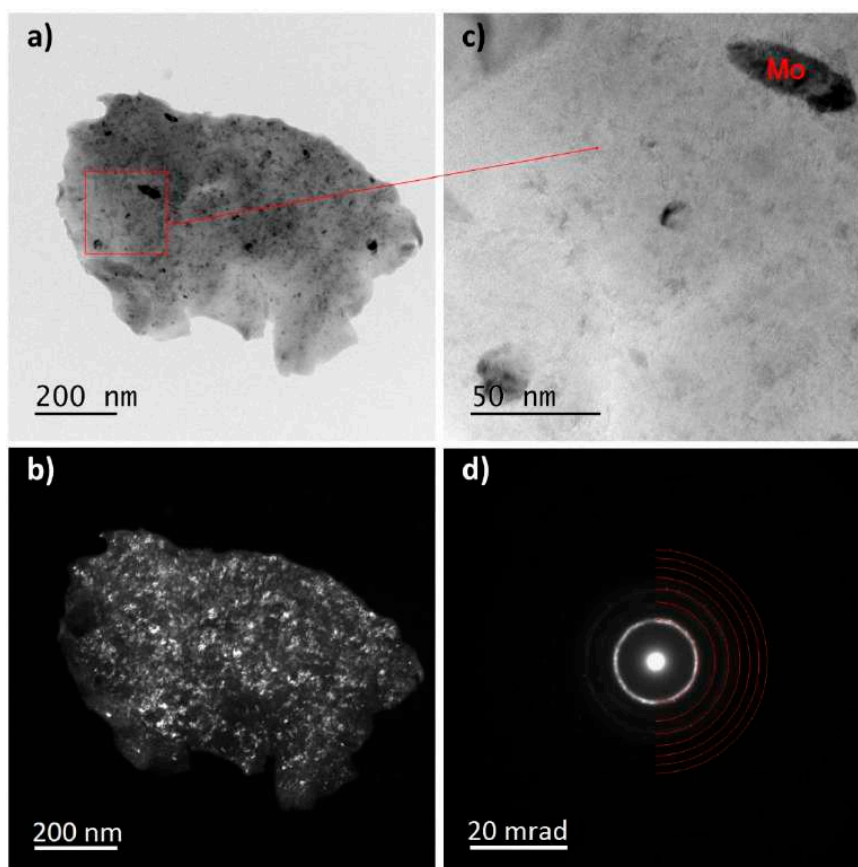
The influence of the longest milling time (100 h) on the nanocrystallization of the TTM and TTM3S powders was also analyzed using the TEM method. Figures 8–10 show the TEM images of the TTM and TTM3S powders after milling. Both materials presented the same type of microstructure, which was characterized by big particles.



**Figure 8.** TEM analysis of the TTM powder milled for 100 h; (a) TEM bright-field image; (b) TEM dark-field images; (c) HR-TEM image; and (d) SAED pattern of the  $\beta$  phase.



**Figure 9.** TEM analysis of the TTM powder milled for 100 h; (a) TEM bright-field image; (b) TEM dark-field images; (c) HR-TEM image; and (d) SAED pattern of the  $\alpha$  and  $\beta$  phases.

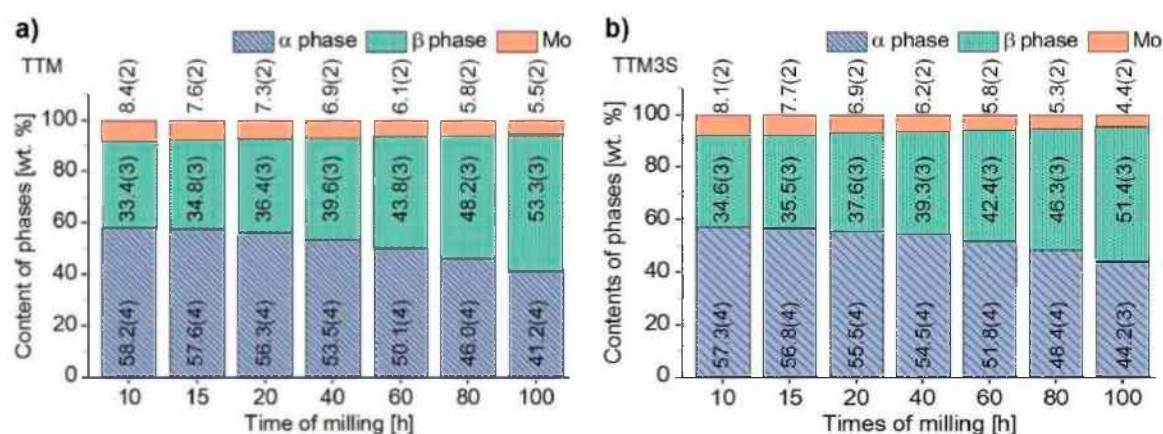


**Figure 10.** TEM analysis of the TTM3S powder that was milled for 100 h; (a) TEM bright field image; (b) TEM dark field images; (c) HR-TEM image; and (d) SAED pattern of the  $\beta$  phase.



The analysis of the recorded ring-shaped Selected-Area Electron Diffraction (SAED) patterns revealed that in both materials the  $\alpha + \beta$  phases or only the  $\beta$  phase were present. The study of the diffraction images and bright- and dark-field images confirms the nanocrystallization of the TTM and TTM3S powders. It was found that nanocrystalline molybdenum and strongly distorted nanocrystallites were present as remaining phases. Visible Mo nanocrystallites were elongated and their grain boundaries were clearly marked for both types of powders. The lack of full alloying even during the long-term milling of molybdenum results from its lower ductility when compared to the titanium and titanium alloy. The electron microscopy results were in good accordance with the XRD studies.

Rietveld refinements were used for the investigation of the milling process effect and the addition of Ta, Mo and Sn to the structure. Rietveld refinement was also used to determine the quantitative content of individual phases (Figure 11). Quantitative analysis has shown that, as the milling time increased, the content of the  $\alpha$  and Mo phases were reduced. The analysis of the results did not show any significant effect of the PCA agent on the change in the phase contents during milling, but a slight improvement in the solubility of molybdenum for the sample containing a PCA was noted.

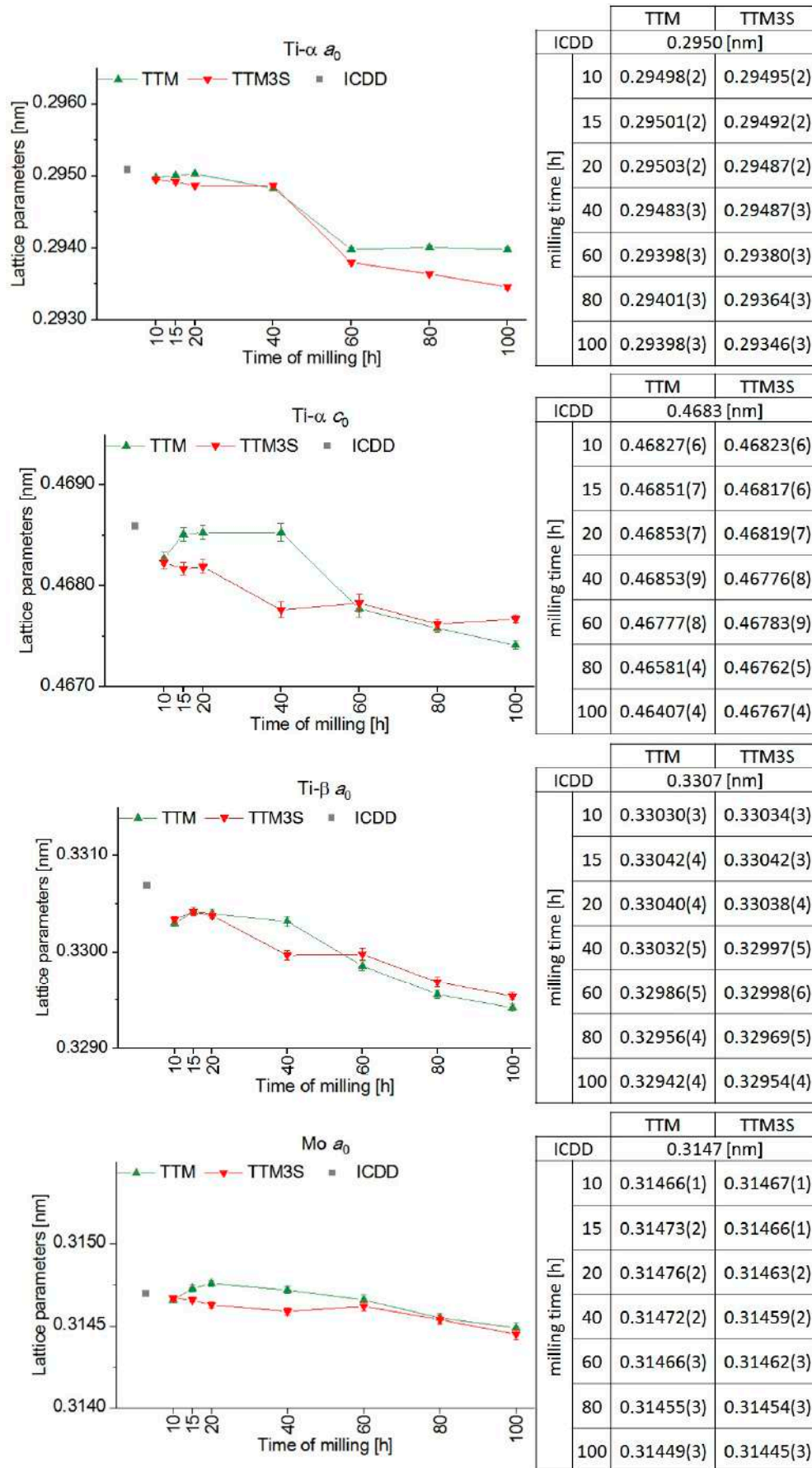


**Figure 11.** Changes in the weight fraction contents of the  $\alpha$ ,  $\beta$  and Mo phases of (a) TTM and (b) TTM3S powders after 10, 15, 20, 40, 60, 80 and 100 h of milling.

The changes in the lattice parameter for each phase as a function of the milling time with and without a PCA and the corresponding ICDD data sheets are shown in Figure 12. During the milling without a PCA, the lattice parameters and unit cell volume first decreased, then increased and, finally, were reduced. It should be emphasized that for the TTM3S powder containing Sn as the PCA the above changes were observed only for the  $\beta$  phase.

This variable for TTM and TTM3S may be the result of the appearance of a large number of defects in the ordered lattice, such as vacancies, stacking faults and dislocations [68,69]. For all the phases when the milling times were increased, a decrease of the lattice parameter was observed due to alternating cold welding and particle build-up during the milling process. A similar behavior was previously observed in other titanium alloys obtained by mechanical alloying [11,16,17,63–65].

In the case of the  $a_0$  parameter of the  $\alpha$  phase, the lattice parameters of the TTM and TTM3S powders did not deviate significantly, and the deviations were within the uncertainty limits. For other lattice parameters, the  $\beta$  and Mo phases clearly showed that the tin caused a greater reduction in the unit cell of the individual phases. The biggest decrease of the lattice parameters was visible for a milling time of 40 h.



**Figure 12.** The unit-cell parameters of the  $\alpha$ ,  $\beta$  and Mo phases of the TTM and TTM3S powders after 10, 15, 20, 40, 60, 80 and 100 h of milling.

#### 4. Conclusions

In this work, the effect of using tin as a PCA during the milling of titanium alloys was assessed. Nanocrystallization, improvement of homogenization and maximization of the process yield were considered as the primary aims. The addition of 3 wt % Sn allowed for an increased efficiency of the milling process, while maintaining a stable microstructure. Tin provides an effective method of controlling mechanical alloying without introducing the contamination of oxygen or carbon into the titanium alloy. The results showed that the samples prepared by 10 and 15 h of ball milling using Sn as a PCA had a higher yield of powder than the samples prepared without a PCA. After each milling time, greater yields were obtained for powders with Sn than for powders without Sn. A small addition of tin (3 wt %) as the PCA improved the nanocrystallization of the  $\alpha$  and  $\beta$  phases of titanium (decrease of the crystallite size (D) in comparison to samples without Sn) and, simultaneously, allowed for a considerable refinement of particles and their homogenization by diminishing the cold welding and agglomeration of the pulverized particles. The X-ray diffraction and TEM studies confirmed the nanocrystallization of the new alloys Ti10Ta8Mo and Ti10Ta8Mo3Sn, as well as the transformation from the  $\alpha$ -Ti phase to the  $\beta$ -Ti phase after the ball milling process. It should be mentioned that TEM and XRD tests showed the presence of nanocrystalline molybdenum particles due to their lower plasticity compared to titanium. For all the phases, increasing the milling times resulted in a decrease in the lattice parameters. In addition, the SEM-BEI results confirmed that the use of Sn as a PCA provided a better homogenization of samples prepared with at least 60 h of ball milling.

**Author Contributions:** G.D. and I.M.; methodology: G.D. and I.M.; formal analysis: G.D., and I.M.; investigation: G.D., I.M. and M.Z.; writing—original draft preparation: G.D., and I.M., writing, review and editing: G.D., I.M. and M.Z.; funding acquisition: G.D. and I.M. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** This work was supported by the Polish National Science Centre (Polish: Narodowe Centrum Nauki, abbr. NCN) under the research project no. 2016/23/N/ST8/03809.

**Conflicts of Interest:** I declare that I do not have any commercial or associative interest that represents a conflict of interest in connection with the work submitted.

#### References

1. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. *Prog. Mater. Sci.* **2001**, *46*, 1–184. [[CrossRef](#)]
2. Soni, P.R. *Mechanical Alloying: Fundamentals and Applications*; Cambridge International Science Publishing: Cambridge, UK, 2001.
3. Dercz, G.; Matuła, I.; Zubko, M.; Dercz, J. Phase composition and microstructure of new Ti-Ta-Nb-Zr biomedical alloys prepared by mechanical alloying method. *Powder Diffr.* **2017**, *32*, S186–S192. [[CrossRef](#)]
4. Suryanarayana, C.; Ivanov, E.; Boldyrev, V. The science and technology of mechanical alloying. *Mater. Sci. Eng. A* **2001**, *304*, 151–158. [[CrossRef](#)]
5. El-Eskandarany, M.S. *Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials*; William Andrew Publishing: New York, NY, USA, 2001.
6. Giordana, M.F.; Esquivel, M.R.; Zelaya, E. A detailed study of phase evolution in Cu-16 at. %Al and Cu-30 at. %Al alloys under different types of mechanical alloying processes. *Adv. Powder Technol.* **2015**, *26*, 470–477. [[CrossRef](#)]
7. Zadra, M.K.; Srl Viale Dante, S. Mechanical alloying of titanium. *Mater. Sci. Eng. A* **2013**, *583*, 105–113. [[CrossRef](#)]
8. Chawla, V.; Prakash, S.; Sidhu, B.S. State of the Art: Applications of Mechanically Alloyed Nanomaterials—A Review. *Mater. Manuf. Process.* **2007**, *22*, 469–473. [[CrossRef](#)]
9. Çınar, S.; Tevis, I.D.; Chen, J.; Thuo, M. Mechanical Fracturing of Core-Shell Undercooled Metal Particles for Heat-Free Soldering. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 21864. [[CrossRef](#)]
10. Hosseini-Gourajoubi, F.; Pourabdoli, M.; Uner, D.; Raygan, S. Effect of process control agents on synthesizing nano-structured 2Mg-9N-Y catalyst by mechanical milling and its catalytic effect on desorption capacity of MgH<sub>2</sub>. *Adv. Powder Technol.* **2015**, *26*, 448–453. [[CrossRef](#)]

11. Dercz, G.; Matuła, I.; Zubko, M.; Liberska, A. Structure characterization of biomedical Ti-Mo-Sn alloy prepared by mechanical alloying method. *Acta Phys. Pol. A* **2016**, *130*, 1029–1032. [[CrossRef](#)]
12. Matuła, I.; Dercz, G.; Zubko, M.; Prusik, K.; Pajak, L. Influence of high energy milling time on the Ti-50Ta biomedical alloy structure. *Acta Phys. Pol. A* **2016**, *130*, 1033–1036. [[CrossRef](#)]
13. Nouri, A.; Hodgson, P.D.; Wen, C. Effect of ball-milling time on the structural characteristics of biomedical porous Ti-Sn-Nb alloy. *Mater. Sci. Eng. C* **2011**, *31*, 921–928. [[CrossRef](#)]
14. Nazari, K.A.; Nouri, A.; Hilditch, T. Effects of milling time on powder packing characteristics and compressive mechanical properties of sintered Ti-10Nb-3Mo alloy. *Mater. Lett.* **2015**, *140*, 55–58. [[CrossRef](#)]
15. Aguilar, C.; Guzman, P.; Lascano, S.; Parra, C.; Bejar, L.; Medina, A.; Guzman, D. Solid solution and amorphous phase in Ti-Nb-Ta-Mn systems synthesized by mechanical alloying. *J. Alloys Compd.* **2016**, *670*, 346–355. [[CrossRef](#)]
16. Dercz, G.; Prusik, K.; Pajak, L.; Goryczka, T.; Formanek, B. X-ray studies on NiAl-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite powder with nanocrystalline NiAl phase. *J. Alloys Compd.* **2006**, *423*, 112–115. [[CrossRef](#)]
17. Dercz, G.; Formanek, B.; Prusik, K.; Pajak, L. Microstructure of Ni(Cr)-TiC-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> composite powder. *J. Mater. Process. Technol.* **2005**, *162–163*, 15–19. [[CrossRef](#)]
18. Shah, M.; Fawcett, D.; Sharma, S.; Tripathy, S.; Poinern, G. Green Synthesis of Metallic Nanoparticles via Biological Entities. *Materials* **2015**, *8*, 7278–7308. [[CrossRef](#)]
19. Hsu, H.C.; Wu, S.C.; Hsu, S.K.; Chang, T.Y.; Ho, W.F. Effect of ball milling on properties of porous Ti-7.5Mo alloy for biomedical applications. *J. Alloys Compd.* **2014**, *582*, 793–801. [[CrossRef](#)]
20. Canakci, A.; Varol, T.; Ozsahin, S. Analysis of the effect of a new process control agent technique on the mechanical milling process using a neural network model: Measurement and modeling. *Measurement* **2013**, *46*, 1818–1827. [[CrossRef](#)]
21. Zhang, Y.F.; Lu, L.; Yap, S.M. Prediction of the amount of PCA for mechanical milling. *J. Mater. Process. Technol.* **1999**, *89–90*, 260–265. [[CrossRef](#)]
22. Kurama, H.; Erkuş, Ş.; Gaşan, H. The effect of process control agent usage on the structural properties of MgB<sub>2</sub> synthesized by high energy ball mill. *Ceram. Int.* **2017**, *43*, S391–S396. [[CrossRef](#)]
23. Juárez, R.; Suñol, J.J.; Berlanga, R.; Bonastre, J.; Escoda, L. The effects of process control agents on mechanical alloying behavior of a Fe-Zr based alloy. *J. Alloys Compd.* **2007**, *434–435*, 472–476. [[CrossRef](#)]
24. Lu, L.; Zhang, Y.F. Influence of process control agent on interdiffusion between Al and Mg during mechanical alloying. *J. Alloys Compd.* **1999**, *290*, 279–283. [[CrossRef](#)]
25. Palacios-Lazcano, A.; Cabañ As-Moreno, J.G.; Cruz-Gandarilla, F. On the formation of a mixed carbide (MgNi<sub>3</sub>C<sub>x</sub>) during production of nanocrystalline Mg<sub>2</sub>Ni by mechanical alloying. *Scr. Mater.* **2005**, *52*, 571–575. [[CrossRef](#)]
26. Niu, X.P.; Froyen, L.; Delaey, L.; Peytour, C. Hydride formation in mechanically alloyed AlZr and AlFeZr. *Scr. Metall. Mater.* **1994**, *30*, 13–18. [[CrossRef](#)]
27. Lu, L.; Lai, M.O.; Zhang, S. Preparation of Al-Based Composite Using Mechanical Alloying. *Key Eng. Mater.* **1995**, *104–107*, 111–124. [[CrossRef](#)]
28. Fray, D.J. Novel methods for the production of titanium. *Int. Mater. Rev.* **2008**, *53*, 317–325. [[CrossRef](#)]
29. Nestler, D.; Siebeck, S.; Podlesak, H.; Wagner, S.; Hockauf, M.; Wielage, B. Powder Metallurgy of Particle-Reinforced Aluminium Matrix Composites (AMC) by Means of High-Energy Ball Milling. In *Integrated Systems, Design and Technology 2010*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin/Heidelberg, Germany, 2011; pp. 93–107. ISBN 978-3-642-17384-4.
30. Zhang, Y.S.; Wang, X.; Zhang, W.; Huo, W.T.; Hu, J.J.; Zhang, L.C. Elevated tensile properties of Ti-O alloy with a novel core-shell structure. *Mater. Sci. Eng. A* **2017**, *696*, 360–365. [[CrossRef](#)]
31. Zhang, Y.S.; Zhang, W.; Huo, W.T.; Hu, J.J.; Zhang, L.C. Microstructure, mechanical and wear properties of core-shell structural particle reinforced Ti-O alloys. *Vacuum* **2017**, *139*, 44–50. [[CrossRef](#)]
32. Adamek, G. Mechanical Alloying of Ti-20Ta-20Nb-(10÷20)Mg Alloys. *Acta Phys. Pol. A* **2014**, *126*, 871–874. [[CrossRef](#)]
33. Khorev, A.I. Alloying titanium alloys with rare-earth metals. *Russ. Eng. Res.* **2011**, *31*, 1087–1094. [[CrossRef](#)]
34. Kawahara, H. Cytotoxicity of Implantable Metals and Alloys. *Bull. Japan Inst. Met.* **1992**, *31*, 1033–1039. [[CrossRef](#)]
35. Biesiekierski, A.; Wang, J.; Abdel-Hady Gepreel, M.; Wen, C. A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys. *Acta Biomater.* **2012**, *8*, 1661–1669. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]



36. Li, Y.; Yang, C.; Zhao, H.; Qu, S.; Li, X.; Li, Y. New developments of ti-based alloys for biomedical applications. *Materials* **2014**, *7*, 1709–1800. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
37. Niinomi, M. Recent metallic materials for biomedical applications. *Metall. Mater. Trans. A* **2002**, *33*, 477–486. [[CrossRef](#)]
38. Hsu, H.C.; Wu, S.C.; Hong, Y.S.; Ho, W.F. Mechanical properties and deformation behavior of as-cast Ti-Sn alloys. *J. Alloys Compd.* **2009**, *479*, 390–394. [[CrossRef](#)]
39. Kim, H.Y.; Fukushima, T.; Buenconsejo, P.J.S.; Nam, T.H.; Miyazaki, S. Martensitic transformation and shape memory properties of Ti-Ta-Sn high temperature shape memory alloys. *Mater. Sci. Eng. A* **2011**, *528*, 7238–7246. [[CrossRef](#)]
40. Liu, H.W.; Paul Bishop, D.; Plucknett, K.P. A comparison of Ti-Ni and Ti-Sn binary alloys processed using powder metallurgy. *Mater. Sci. Eng. A* **2015**, *644*, 392–404. [[CrossRef](#)]
41. Massalski, T.B.; Okamoto, H.; Subramanian, P.R.; Massalski, B.; Thaddeus, L. *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed.; Massalski, T.B., Okamoto, H., Subramanian, P.R., Massalski, B., Thaddeus, L., Eds.; ASM International: Almere, The Netherlands, 1990.
42. Nouri, A.; Hodgson, P.D.; Wen, C.E. Effect of process control agent on the porous structure and mechanical properties of a biomedical Ti-Sn-Nb alloy produced by powder metallurgy. *Acta Biomater.* **2010**, *6*, 1630–1639. [[CrossRef](#)]
43. Nouri, A.; Chen, X.; Li, Y.; Yamada, Y.; Hodgson, P.D.; Wen, C. Synthesis of Ti-Sn-Nb alloy by powder metallurgy. *Mater. Sci. Eng. A* **2008**, *485*, 562–570. [[CrossRef](#)]
44. Omran, A.M.; Woo, K.D.; Kim, D.K.; Kim, S.W.; Moon, M.S.; Barakat, N.A.; Zhang, D.L. Effect of Nb and Sn on the Transformation of  $\alpha$ -Ti to  $\beta$ -Ti in Ti-35 Nb-2.5 Sn Nanostructure Alloys using Mechanical Alloying. *Met. Mater. Int.* **2008**, *14*, 321–325. [[CrossRef](#)]
45. Brown, S.A.; Lemons, J.E. Medical Applications of Titanium and Its Alloys: The Material and Biological Issues. *Med. Appl. Titan. Its Alloy. Mater. Biol. Issues* **1996**, *12*.
46. Tong, Y.X.; Guo, B.; Zheng, Y.F.; Chung, C.Y.; Ma, L.W. Effects of Sn and Zr on the Microstructure and Mechanical Properties of Ti-Ta-Based Shape Memory Alloys. *J. Mater. Eng. Perform.* **2011**, *20*, 762–766. [[CrossRef](#)]
47. Takahashi, E.; Sakurai, T.; Watanabe, S.; Masahashi, N.; Hanada, S. Effect of Heat Treatment and Sn Content on Superelasticity in Biocompatible TiNbSn Alloys. *Mater. Trans.* **2002**, *43*, 2978–2983. [[CrossRef](#)]
48. Hao, Y.L.; Li, S.J.; Sun, S.Y.; Yang, R. Effect of Zr and Sn on Young's modulus and superelasticity of Ti-Nb-based alloys. *Mater. Sci. Eng. A* **2006**, *441*, 112–118. [[CrossRef](#)]
49. Hussein, A.H.; Gepreel, M.A.H.; Gouda, M.K.; Hefnawy, A.M.; Kandil, S.H. Biocompatibility of new Ti-Nb-Ta base alloys. *Mater. Sci. Eng. C* **2016**, *61*, 574–578. [[CrossRef](#)]
50. Delvat, E.; Gordin, D.M.; Gloriant, T.; Duval, J.L.; Nagel, M.D. Microstructure, mechanical properties and cytocompatibility of stable beta Ti-Mo-Ta sintered alloys. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2008**, *1*, 345–351. [[CrossRef](#)]
51. Toraya, H. Whole-powder-pattern fitting without reference to a structural model: Application to X-ray powder diffraction data. *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, *19*, 440–447. [[CrossRef](#)]
52. Wiles, D.B.; Young, R.A. A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns. *J. Appl. Cryst.* **1981**, *14*, 149–151. [[CrossRef](#)]
53. Rietveld, H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structure. *J. Appl. Cryst.* **1969**, *3*, 65–69. [[CrossRef](#)]
54. Young, R.A. *The Rietveld method*; Oxford University Press: Oxford, UK, 1993.
55. Hill, R.J.; Howard, C.J. IUCr Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 467–474. [[CrossRef](#)]
56. Dercz, G.; Oleszak, D.; Prusik, K.; Pająk, L. Rietveld-based quantitative analysis of multiphase powders with nanocrystalline NiAl and FeAl phases. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2008**, *18*, 764–768.
57. Williamson, G.; Hall, W. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metall.* **1953**, *1*, 22–31. [[CrossRef](#)]
58. Shimizu, Y.; Yamamoto, A.; Mukai, T.; Shirai, Y.; Kano, M.; Kudo, T.; Kanetaka, H.; Kikuchi, M. Medical application of magnesium and its alloys as degradable biomaterials. *Interface Oral Heal. Sci.* **2009**, 318–320.





59. Witte, F.; Kaese, V.; Haferkamp, H.; Switzer, E.; Meyer-Lindenberg, A.; Wirth, C.J.; Windhagen, H. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. *Biomaterials* **2005**, *26*, 3557–3563. [[CrossRef](#)]
60. Staiger, M.P.; Pietak, A.M.; Huadmai, J.; Dias, G. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. *Biomaterials* **2006**, *27*, 1728–1734. [[CrossRef](#)]
61. Persaud-Sharma, D.; McGoron, A. Biodegradable Magnesium Alloys: A Review of Material Development and Applications. *J. Biomim. Biomater. Tissue Eng.* **2012**, *12*, 25–39. [[CrossRef](#)]
62. Dercz, G.; Matuła, I.; Zubko, M.; Kazek-Kęsik, A.; Maszybrocka, J.; Simka, W.; Dercz, J.; Świec, P.; Jendrzejewska, I. Synthesis of porous Ti–50Ta alloy by powder metallurgy. *Mater. Charact.* **2018**, *142*, 124–136. [[CrossRef](#)]
63. Salvo, C.; Aguilar, C.; Cardoso-Gil, R.; Medina, A.; Bejar, L.; Mangalaraja, R.V. Study on the microstructural evolution of Ti-Nb based alloy obtained by high-energy ball milling. *J. Alloys Compd.* **2017**, *720*, 254–263. [[CrossRef](#)]
64. Dercz, G.; Matuła, I.; Maszybrocka, J. Properties of porous Ti-26Nb-6Mo-1.5Sn alloy produced via powder metallurgy for biomedical application. *Phys MET Metallogr.* **2019**, *120*, 1384–1391. [[CrossRef](#)]
65. Dercz, G.; Pająk, L.; Formanek, B. Dispersion analysis of NiAl-TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite powder ground in a high-energy attritor mill. *J. Mater. Process. Technol.* **2006**, *175*, 334–337. [[CrossRef](#)]
66. Yu, H.; Sun, Y.; Hu, L.; Zhou, H.; Wan, Z. Microstructural evolution of AZ61-10 at.%Ti composite powders during mechanical milling. *Mater. Design* **2016**, *104*, 265–275. [[CrossRef](#)]
67. Uvarov, V.; Popov, I. Metrological characterization of X-ray diffraction methods for determination of crystallite size in nano-scale materials. *Mater. Charact.* **2007**, *58*, 883–891. [[CrossRef](#)]
68. Huang, J.; Xing, H.; Sun, J. Structural stability and generalized stacking fault energies in  $\beta$  Ti-Nb alloys: Relation to dislocation properties. *Scr. Mater.* **2012**, *66*, 682–685. [[CrossRef](#)]
69. Liu, S.; Li, Z.; Wang, C. Point defects and mechanical behavior of titanium alloys and intermetallic compounds. *J. Phys. Conf. Ser.* **2006**, *29*, 220–227.



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## Article

# Fabrication and Characterization of New Functional Graded Material Based on Ti, Ta, and Zr by Powder Metallurgy Method

Izabela Matuła <sup>1,\*</sup>, Grzegorz Dercz <sup>1,\*</sup>, Maciej Sowa <sup>2</sup>, Adrian Barylski <sup>1</sup> and Piotr Duda <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Institute of Materials Engineering, University of Silesia in Katowice, 41-500 Chorzów, Poland; adrian.barylski@us.edu.pl

<sup>2</sup> Faculty of Chemistry, Silesian University of Technology, 44-100 Gliwice, Poland; maciej.sowa@polsl.pl

<sup>3</sup> Faculty of Science and Technology, Institute of Biomedical Engineering, University of Silesia in Katowice, 41-200 Sosnowiec, Poland; piotr.duda@us.edu.pl

\* Correspondence: imatula@us.edu.pl (I.M.); grzegorz.dercz@us.edu.pl (G.D.)

**Abstract:** In view of the aging population and various diseases worldwide, the demand for implants has been rapidly increasing. Despite the efforts of doctors, engineers, and medical companies, the fabrication of and procedures associated with implants have not yet been perfected. Therefore, a high percentage of premature implantations has been observed. The main problem with metal implants is the mechanical mismatch between human bone and the implant material. Zirconium/titanium-based materials with graded porosity and composition were prepared by powder metallurgy. The whole samples are comprised of three zones, with a radial gradient in the phase composition, microstructure, and pore structure. The samples were prepared by a three-step powder metallurgy method. The microstructure and properties were observed to change gradually with the distance from the center of the sample. The x-ray diffraction analysis and microstructure observation confirmed the formation of diffusive connections between the particular areas. Additionally, the mechanical properties of the obtained materials were checked, with respect to the distance from the center of the sample. An analysis of the corrosion properties of the obtained materials was also carried out.

**Keywords:** titanium-based alloy; porosity; FGM



**Citation:** Matuła, I.; Dercz, G.; Sowa, M.; Barylski, A.; Duda, P. Fabrication and Characterization of New Functional Graded Material Based on Ti, Ta, and Zr by Powder Metallurgy Method. *Materials* **2021**, *14*, 6609. <https://doi.org/10.3390/ma14216609>

Academic Editors: Dina Dudina and Evgeny Levashov

Received: 28 September 2021

Accepted: 26 October 2021

Published: 2 November 2021

**Publisher's Note:** MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



**Copyright:** © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

Medical reports have presented alarming statistics on the development of diseases and the demand for implants worldwide. The most common long-term bone implant procedure is hip alloplasty [1]. The National Joint Registry registered 790,000 such procedures between 2003 and 2015 in England [2]. It has been estimated that, by the end of 2030, the number of total hip replacements will increase by 174%, compared to that in 2005 [3]. Despite the many efforts of engineers and medical companies, the implantation procedures and materials have not yet been perfected. Therefore, a high percentage of early re-implantations has been observed; for example, in England, considering more than 800,000 procedures, it was necessary to perform almost 90,000 hip endoprosthesis re-implantations [2].

At present, titanium-based alloys in particular, Ti-6Al-4V, are widely used for bone implants; however, such alloys still have a number of disadvantages that need to be improved. The most serious defects of titanium alloys for orthopedic surgery include their high Young's modulus compared to human bone, low shear strength, and low abrasion resistance. Additionally, there have been reports in the literature regarding the alloying additives such as Al and V, which can be harmful to the human body and, thus, pose a threat to the health and life of patients [4].

The first method is to indirectly affect the mechanical properties by chemical composition control. For example, L. Verestiuc et al. [5,6] analyzed the effect of Si addition on Ti-15Mo alloy and confirmed significant changes of elastic modulus. Zirconium, as an alloying element for titanium, is highly safe for the human body, as it is a non-toxic

element, having shown no mutagenic or carcinogenic effects. An additional advantage is the fact that Ti–Zr alloys have very high corrosion resistance [7–9]. Tantalum is another biocompatible metal, due to its low toxicity and excellent corrosion resistance. Additionally, it has been shown that Ti-Ta alloys possess the lowest Young's modulus values among materials currently used for implants. The Ta coat on a traditional titanium plate can promote fixing of bone fractures [10,11]. The studies of Zhou and Niinomi [12,13] have shown that Ti-Ta alloys produced by the arc melting method have strength in the range 510–690 MPa, depending on the percentage of tantalum. The second method for influencing the mechanical properties of the element—and, in particular, the value of the Young's Modulus is to introduce porosity into the material. It is well-known that porosity has effects on mechanical properties, such as the strength or elasticity, of the whole element. Additionally, there have been reports focused on the effect of the porosity on the corrosion resistance of the material [14–17]. In the study of Oh et al. [18], a decrease of Young's modulus with the introduction of porosity into the material was observed; moreover, a linear relationship between the porosity and elasticity was confirmed. According to the cited studies, a titanium-based alloy with a porosity of approx. 30% will have a modulus of elasticity similar to that of human cortical bone. Creating materials with a gradient structure of porosity for potential use as bone implants seems to be appropriate, due to the combination of functions performed by pores of specific size. Such a situation is attractive, due to the maximum strengthening of the bone–implant connection [19–21]. Additionally, the arrangement of pores of a particular size, and thus, the presence of areas of different porosity in a very specific way, can affect the mechanical properties of the whole element, as mentioned above. Recognition of the influence of particular areas will allow for determination of the possibility of designing implants with strictly defined mechanical properties individually adjusted to the bones of patients. The architecture of human bone itself shows heterogeneous porosity, which can be observed on the longitudinal section of long bones, consisting of both spongy and compact bone [22].

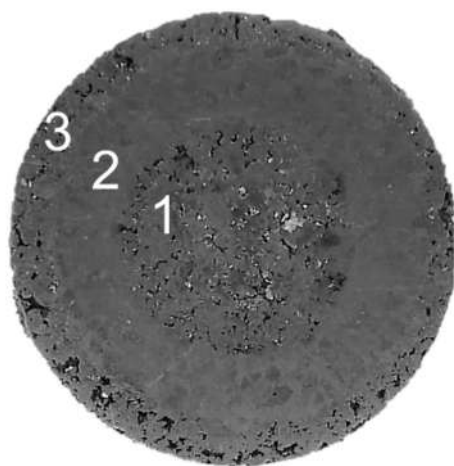
Functionally graded materials (FGMs) are materials whose structure, composition, or porosity is distributed in a gradient. The areas are characterized by microscopic areas of non-homogeneous material which, in the whole, form a gradient of the analyzed factor. For example, a dental implant material with a gradient composition ranging from pure titanium at one end to a mixture of titanium and 20% hydroxyapatite at the other end has been reported in the literature. Titanium, as a metallic element, is used to ensure the strength of the whole element, while hydroxyapatite has high biocompatibility with bone [23,24]. Torres et al. [22] have produced samples by mixing titanium powder with NaCl in different ratios and using different pressure during production. In addition to developing a procedure for the production of samples with a reproducible porosity structure, the authors used the ultrasound method to demonstrate its potential to improve the modulus of elasticity without a significant loss of strength. In subsequent studies, Torres et al. [25] produced samples with porosity varying along sample cylinders, using powder metallurgy and sintering. The porosity of the subsequent layers of material produced varied from 15–45%. The development of an appropriate porosity gradient improved the strength, compared to ordinary porous materials, and a change in the Young's modulus, from 75 GPa to 34 GPa, was additionally noted.

The main aim of our research was to determine the possibility of producing Functionally Grade Materials comprised of three areas arranged concentrically, using powder metallurgy. The effects of the milling parameters on the degree of powder agglomeration and, consequently, the porosity of sintered samples were studied.

## 2. Materials and Methods

Commercial powders of Ti (Atlantic Equipment Engineers (AEE); purity 99.5%), Ta (Sigma Aldrich; 99.9%; 325 mesh; <44 µm), and Zr (Atlantic Equipment Engineers (AEE); purity 99.5%; particle size < 300 µm) were used for preparation of the initial materials. Zr elemental metal was used in commercial form. The titanium powder was agglomerated in

a planetary-ball mill with containers and balls (10 mm) made from hardener steel, in order to obtain two different fractions, in terms of powder size (about 450  $\mu\text{m}$  and 1000  $\mu\text{m}$ ). The process was performed by the following parameters: 200 rpm, charge weight 20 g, balls: powder ratio was 10:1 and process were performed 10/20 h. Additionally, they were blended Ti-50Ta (wt.%) and Ti-50Zr (wt.%) compositions. The process of mixing was performed by the following parameters: 100 rpm, charge weight 10 g, balls: powder ratio was 5:1 and process were performed 75 h. These two processes were performed in a planetary ball mill (Fritch Pulverisette 7 premium line) under a high-purity argon atmosphere (99.99%). The material was prepared without any substances to improve the porosity (e.g., space holders). The key task was the preparation of graded cylindrical green compacts comprised of three areas with different porosity and composition, as shown in Figure 1 and Table 1. This was achieved by three-step cold isostatic pressing. The samples were prepared without any binder or lubricant. Then, the green compacts were sintered in a vacuum at 1000 °C for 24 h and cooled in the furnace to room temperature. The sintered specimens for observation were ground and polished by a standard metallographic procedure and etched in Kroll's solution.



**Figure 1.** Schematic representation of sample construction.

**Table 1.** Schematic representation of sample construction.

Sample	Zr-Ti/Ta-Ti450	Zr-Ti/Ta-Ti1000	Zr-Ti/Zr-Ti
Area1-inside	Zr	Zr	Zr
Area2-ring	Ti-50Ta	Ti-50Ta	Ti-50Zr
Area3-outer	Ti-450	Ti-1000	Ti-1000

Area1/2/3 is mark in Figure 1.

The phase composition of the obtained material after sintering were studied by X-ray diffraction method (XRD), using a Phillips X-ray X'Pert diffractometer (PANalytical, Almelo, The Netherlands) with a lamp with a copper anode ( $\text{CuK}\alpha\text{-}\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ). The phase analyses were performed using the ICDD PDF-4+ database.

The microstructure of sintered materials was observed using the scanning electron microscope (SEM) JSM 6480 (JEOL, Tokyo, Japan) with an accelerating voltage of 20 kV. Additionally, we performed chemical composition analyses using an energy dispersive X-ray spectroscopy detector (EDS; IXRF, Austin, TX, USA) using the standard calibration method.

The analysis of porosity in particular regions was performed by stereological methods based on optical microscope (OM; Olympus, Tokyo, Japan) imagery. A number of images were combined to obtain the largest possible area of analysis. The assessment of porosity



and size of the pores was performed using the planimetric method with the ImageJ software (version 1.50b). We used the following stereological parameters: The surface area of the pores,  $a_p$  ( $\mu\text{m}^2$ ); volume fraction of the pores,  $V_V$  (%); the Feret diameter (largest distance between two points along the selection area); and the shape of the pores, which was assessed through the circularity parameter.

Micromechanical tests were performed using a Micro Combi Tester MCT3 (Anton Paar, Corcelles-Cormondrèche, Switzerland). Measurements were performed according to the recommendations of ISO 14577 [21]. A Berkovich indenter was used, with a maximum load 300 mN (0.3 N), loading and unloading time 30s each, and endurance time under maximum load of 10 s. Instrumental hardness ( $H_{IT}$ ) and instrumental elastic modulus ( $E_{IT}$ ) were determined by the Oliver–Pharr method [26]. Measurements were made to determine whether there was a gradual change in mechanical properties. Therefore, measurements were taken in a single line, moving from the center to the outside of the specimen.

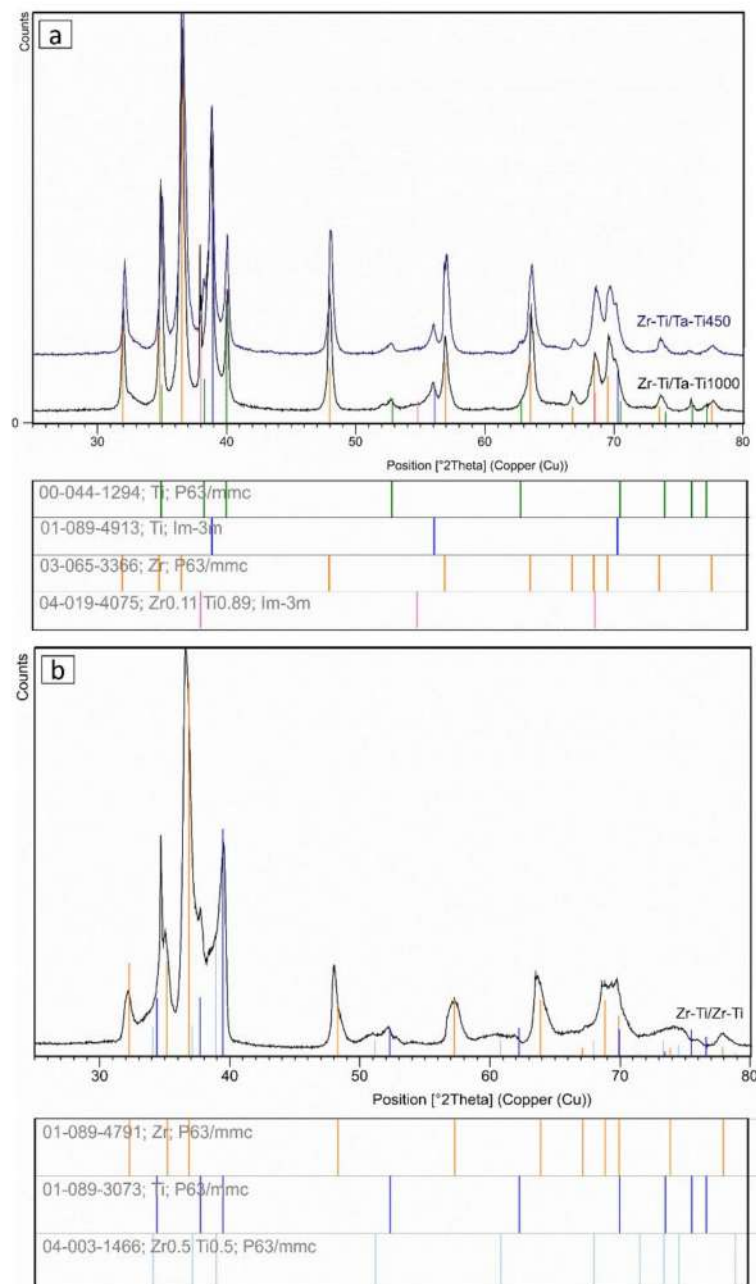
The corrosion resistance measurements were conducted in a 250 mL glass cell with temperature control. The samples were mounted in resin with a copper wire, and their surface was ground to a surface finish of P4000. The resulting samples had a geometrical surface area of 1.131  $\text{cm}^2$ . Apart from the sample (serving as the working electrode), two more electrodes were inserted into the cell. The reference electrode for the experiments was a saturated calomel electrode (SCE), while the counter-electrode was a platinum mesh. The studies were performed in naturally aerated Ringer’s solution (8.6  $\text{g}/\text{dm}^3$  NaCl, 0.3  $\text{g}/\text{dm}^3$  KCl, and 0.48  $\text{g}/\text{dm}^3$   $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; Fresenius Kabi, Poland) at 37 °C. The measurements were controlled using a potentiostat–galvanostat (PARSTAT4000A, Ametek, Princeton Applied Research/Solartron, Tennessee, USA/the U.K.) with the VersaStudio software. The following experimental procedures were performed: open-circuit potential (EOCP) stabilization for 7200 s; and potentiodynamic polarization (PDP), starting from  $-200$  mV vs. EOC up to 1500 mV vs. SCE with a scan rate of 20 mV/min. When the current exceeded 50  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , the polarization direction was reversed, in order to check whether the rise in the current was due to the breakdown of the passive oxide layer on the substrate.

### 3. Results and Discussion

The XRD diffraction patterns of the sintered samples revealed the presence of four different phases. For Zr-Ti/Ta-Ti samples (see Figure 2a), we observed the following phases:  $\alpha$ -Ti (ICDD PDF 01-089-4913),  $\beta$ -Ti (ICDD PDF 00-044-1294), Zr (ICDD PDF 03-065-3366), and  $\text{Zr}_{0.11}\text{Ti}_{0.89}$  (ICDD PDF 04-019-4075). The  $\alpha$ -Ti and Zr phases were consistent with the initial materials, while the appearance of  $\beta$ -Ti was related to the presence of tantalum in the ring composition. The Ti-50Ta wt.% composition was pre-mixed, but sintering resulted in synthesis, indicating the presence of  $\beta$ -Ti. Pure tantalum is a good  $\beta$ -stabilizing element of titanium. The literature has indicated that as little as 25% wt. Ta can cause the appearance of the  $\beta$ -phase and, with increasing tantalum content, the  $\beta$ -phase proportion increases [13,27–30]. We also detected a non-stoichiometric phase of  $\text{Zr}_{0.11}\text{Ti}_{0.89}$ , likely located in the transition zones. In the samples, the zirconium and pure titanium zones had no mechanical contact. However, we suppose that diffusion allowed for the formation of a non-stoichiometric phase. It should be noted that the contact area between titanium and zirconium in the gradient material was found to be relatively small, compared to that in the conventional blending of powders.

In case of Zr-Ti/Zr-Ti samples (Figure 2b), we found three phases. Two of them,  $\alpha$ -Ti (01-089-4913) and Zr (03-065-3366), were similar to that of the initial material. Additionally, a  $\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}$  (04-003-1466) phase was present. The direct contact between Ti and Ti-50Zr, as well as Zr and Ti-50Zr, allowed for the diffusion. Generally, diffusion proceeds in the direction of the chemical potential gradient, resulting in the formation of a stoichiometric phase. The Ti-Zr phase diagram revealed the complete solution over the whole range of components. The interdiffusion in a binary solid system is determined by the flux of the atoms diffusing in the direction of the chemical potential gradient. For the Ti-Zr binary

system, interdiffusion is dominated by the vacancy mechanism of diffusion and determined by the diffusion coefficients of the titanium and zirconium atoms [31–34].

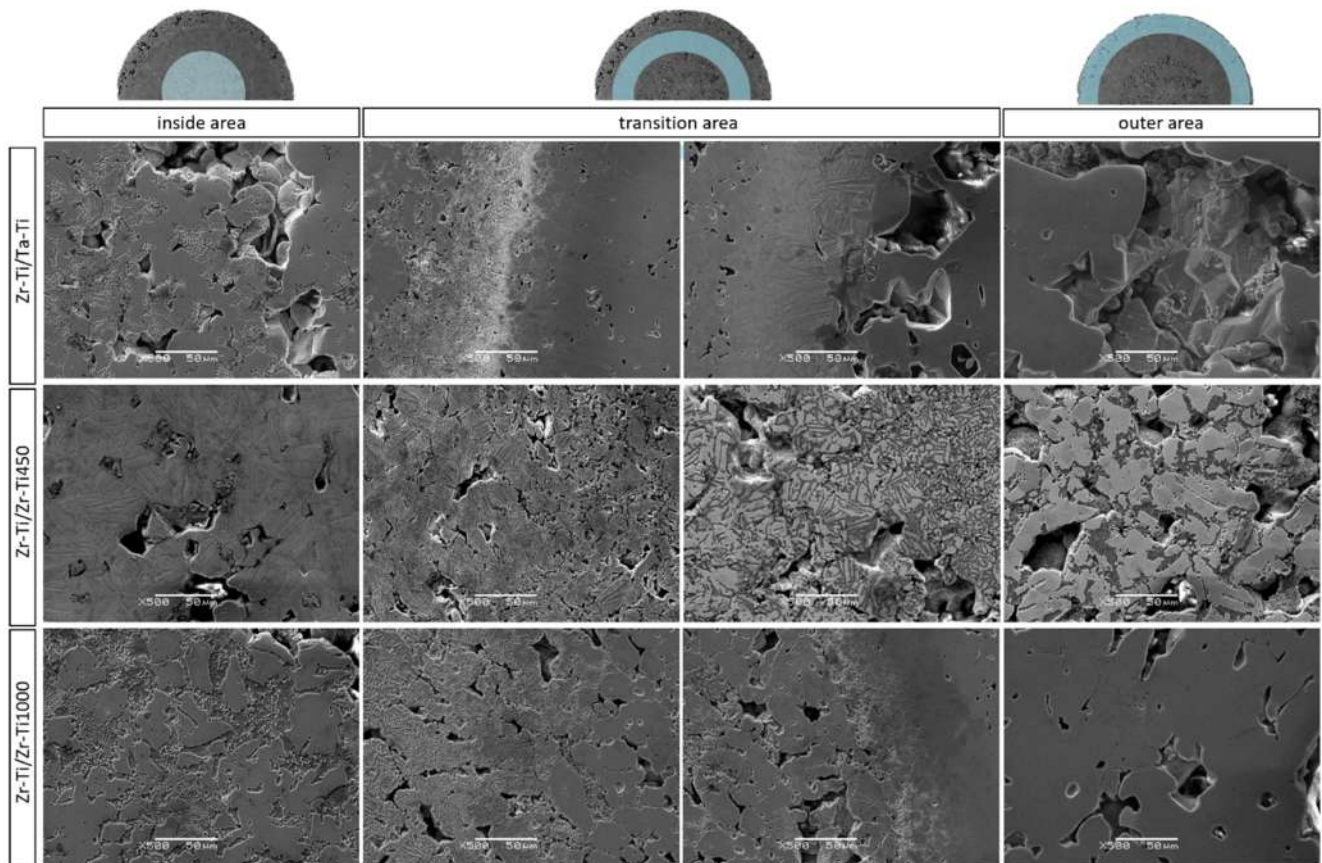


**Figure 2.** X-ray diffraction patterns of: (a) Zr–Ti/Ta–Ti system; and (b) Zr–Ti/Zr–Ti system.

Observation of all samples at lower magnification demonstrated differences between samples with transition zone between Ti-50Ta wt.% and Ti-50Zr wt.%. In the samples containing tantalum, more distinct transition zones could be distinguished. Additionally, observation revealed, for all samples, a continuous and gradual change in microstructure. However, it is clear that all the samples had three areas.

Observations at higher magnification indicated that the microstructure changed in a manner dependent on the distance from center of the sample (Figure 3). For all samples, the center was zircon with the same gradation and, therefore, for all samples, this part revealed a microstructure characteristic of zircon, with similar pore structure. The transition zone in all samples revealed a transitional and continuous change in the microstructure.

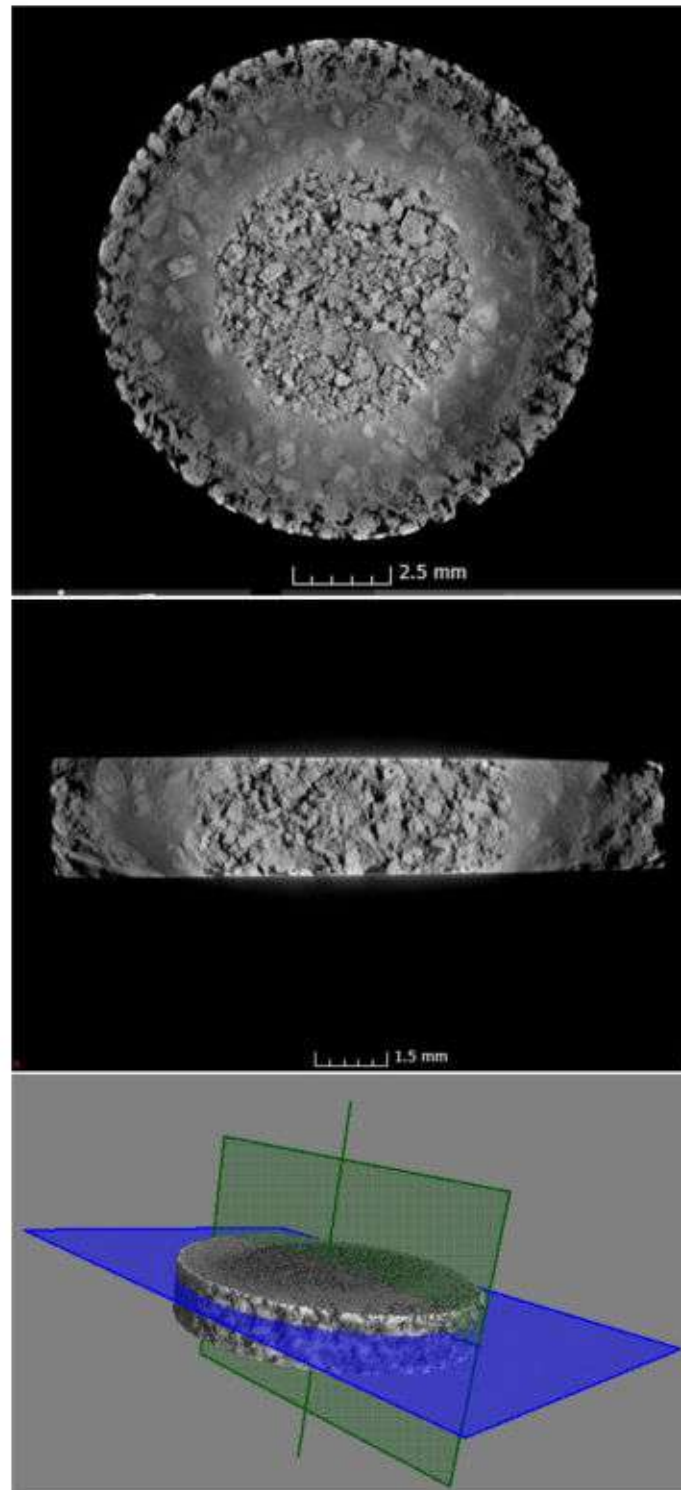
Additionally, for all cases, a significant microstructure was observed in this zone, with needle-shaped grains. The outer part was formed of titanium after agglomeration, as confirmed by observation of the microstructure, which was characteristic of titanium. More importantly, for all cases, there were solid connections between the powder particles, regardless of the position in the sample. The sintering and diffusion processes that create these solid interfaces allow for the formation of permanent bonds between the different areas, which is crucial in the case of samples comprised of different zones.



**Figure 3.** SEM images, with higher magnification, of the sintered samples.

In order to confirm the repeatability of this structure in the whole volume of the samples, observations of the 3D structure were carried out through the use of X-ray tomography (see Figure 4). We confirmed that all of the samples preserved the three-zone structure in their whole volume. Additionally, no anomalies were observed in the construction of the whole sample, indicating that three-stage isostatic pressing allows for reproducible construction. We only observed differences in the case of the ring; however, this was due to the fact that the ring itself was made of fine powder after mixing, and this powder filled the empty spaces in the inner and outer zones to a varying extent.





**Figure 4.** Microtomography observations of the Zr-Ti/Zr-Ti sample. Cross-section of the specimen (top photo), section along the specimen (middle photo) and in the last photo the location where the above images were taken.

The elemental distribution maps (see Figure 5) in the transition zones between the core and ring and between the ring and outer zone clearly illustrate the degree of elemental diffusion between the particular zones. These observations were also complemented by a quantitative analysis of the concentration of individual elements as a function of distance from the sample center, as shown in Figure 6. It is worth noting that quantitative chemical

composition measurements were conducted at equal intervals, in order to ensure the most meaningful results across the sample cross-section.

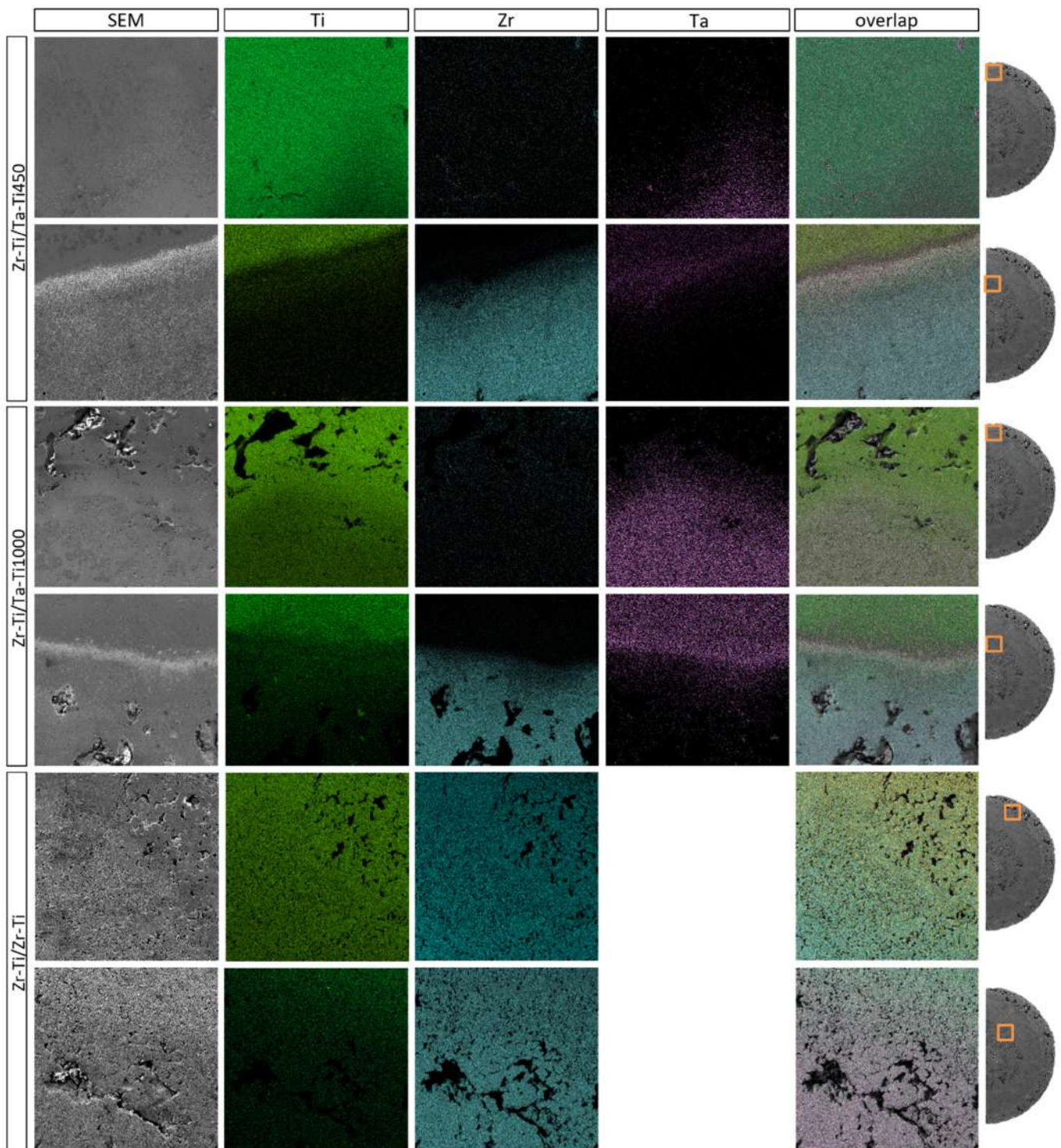
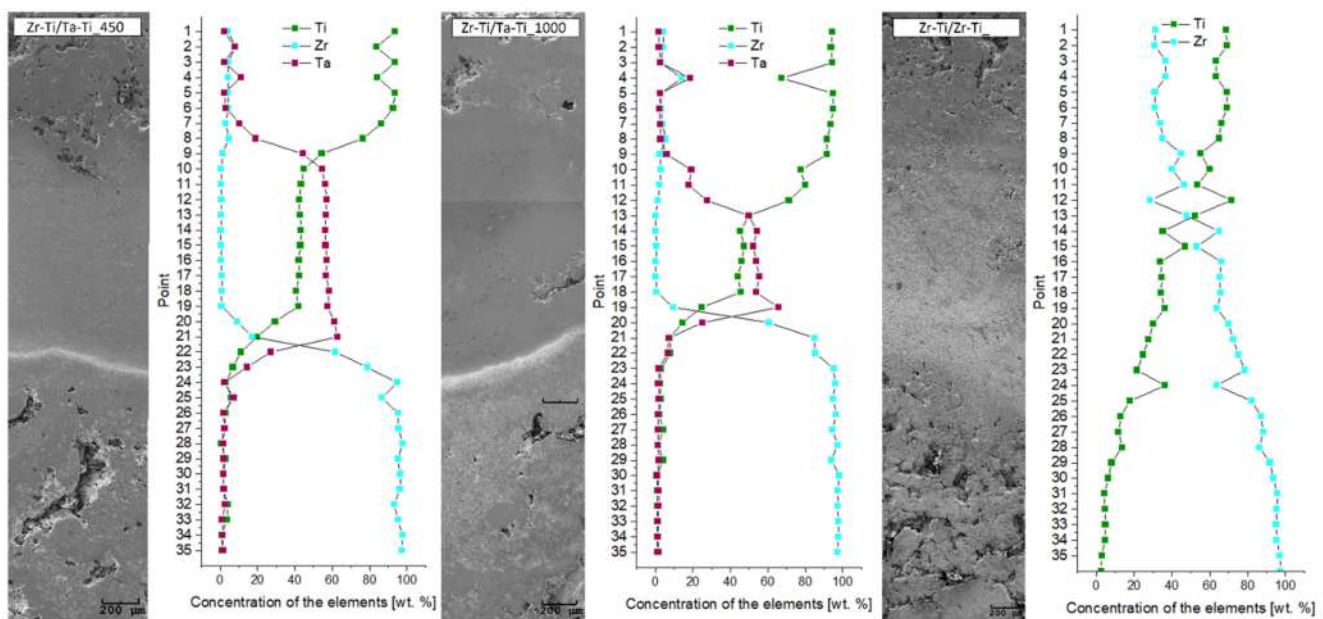


Figure 5. SEM images and distribution elements maps for all samples, with marked observation locations.



**Figure 6.** Quantitative analysis of chemical composition, in relation to the location at which the measurement was made. Point 1 is for the outside sample edge and with increase of number the measurement it is closer to zirconium core (point 35).

For samples with a ring having a Ti-50Ta wt.% composition, we observed a smooth transition of tantalum concentration towards the outer layer. Moreover, in the outer layer, we observed small amounts of zirconium, which may indicate that there was a diffusion process of the zirconium, from the center of the sample to the outer zone. In the case of the core–ring diffusion zone, we observed a more edgy cut-off between the components; which was very well observed for zirconium and tantalum. In contrast, a much better diffusion of titanium towards the zirconium core was observed. The different diffusion coefficients of Ti and Ta in the structure resulted in the unbalanced transport of atoms from one zone to the other [35,36]. Ansel et al. [36] have shown that the diffusion coefficient in Ti-Ta alloys strongly depends on the concentrations of the elements. Thus, at a lower tantalum content, this coefficient is many times higher than for a higher tantalum concentration. Therefore, it is reasonable to consider rings with lower tantalum content; in particular, considering that a much lower content of tantalum (approx. 25%) can allow for the appearance and stabilization of a  $\beta$ -titanium phase [27]. It should be mentioned that diffusion is limited in porous materials, where diffusion of the elements takes place within the diffusive necks between the powder particles.

Quantitative analysis of pores revealed differences between the samples, due to the different porosity of the outer zone. For the sample in which a fraction of smaller titanium particles was used for the outer layer, a significant elongation of the ring–external diffusion zone was observed. This is likely related to the fact that the smaller particles of powder effectively obtained a smaller porosity and, thus, there was more material at the interface between the two areas, which allowed for more efficient diffusion of tantalum. It is worth noting that the use of a fine powder after mixing to create a ring allowed for a better connection with more porous materials, both inside and outside. In addition, unfortunately, the zirconium diffusion region towards the Ti-50Ta wt.% ring was found to be small. We can clearly see from the graphs that the change in zircon concentration was rapid. In contrast, in the case of the Zr-Ti/Zr-Ti structure, we observed a gradual and gentle change of the components. Introducing a Ti-50Zr wt.% ring affected a slight change in the concentration of the components, additionally extending the zone of occurrence of diffusion. Quantitative analysis showed that approximately 20% of zirconium was observed in the outer zone of the sample and a low percentage of titanium was observed in the center of the sample. In this case, the diffusion of the components took place over the entire cross-section of the



sample. Titanium and zirconium have the same crystal structure and belong to the same group in the periodic table of elements, which greatly promotes their interdiffusion. The phase diagram revealed the complete solution over the whole range of components [33,34]. Additionally, the Ti-50Zr wt.% composition material showed low activation energies, similar to the values previously reported for pure Zr or Ti [31].

The presence of pores in materials for potential use as long-lasting implants can decrease the stiffness of whole element. The percentage of the pores (volume fraction) in the observation area for particular areas was estimated, based on the pore surface fraction on the material assessed using optical microscope (Table 2). For the inside zone, composed of the same material, similar levels of porosity were observed for all three sample types, between 20 and 30%. Closer analysis of the cross-sectional area revealed the first differences for the inner part of the sample. In the Zr-Ti/Ta-Ti450 sample, more than 22% of the pores were larger than  $500 \mu\text{m}^2$ . In the case of the Zr-Ti/Ta-Ti1000 sample, the amount of these pores was 7% and, for the Zr-Ti/Zr-Ti sample, it was 25%. Differences in porosity appeared at the ring zone for samples where the transition zone was a mixture of Ti-50Ta wt.%. For the Zr-Ti/Ta-Ti450 sample, the porosity of this region was 7% while, for the Zr-Ti/Ta-Ti1000 sample, it was 6%. In contrast, for the sample in which the transition zone was a mixture of Ti-50Zr wt.%, the volume fraction of pores was 12%. It is worth noting that the size of the powders was not observed after mixing, regardless of the composition; therefore, this difference in porosity was not due to the particle size. It can be assumed that diffusion is important here, which occurs much more easily for binary systems, in terms of the whole sample, than when considering three components.

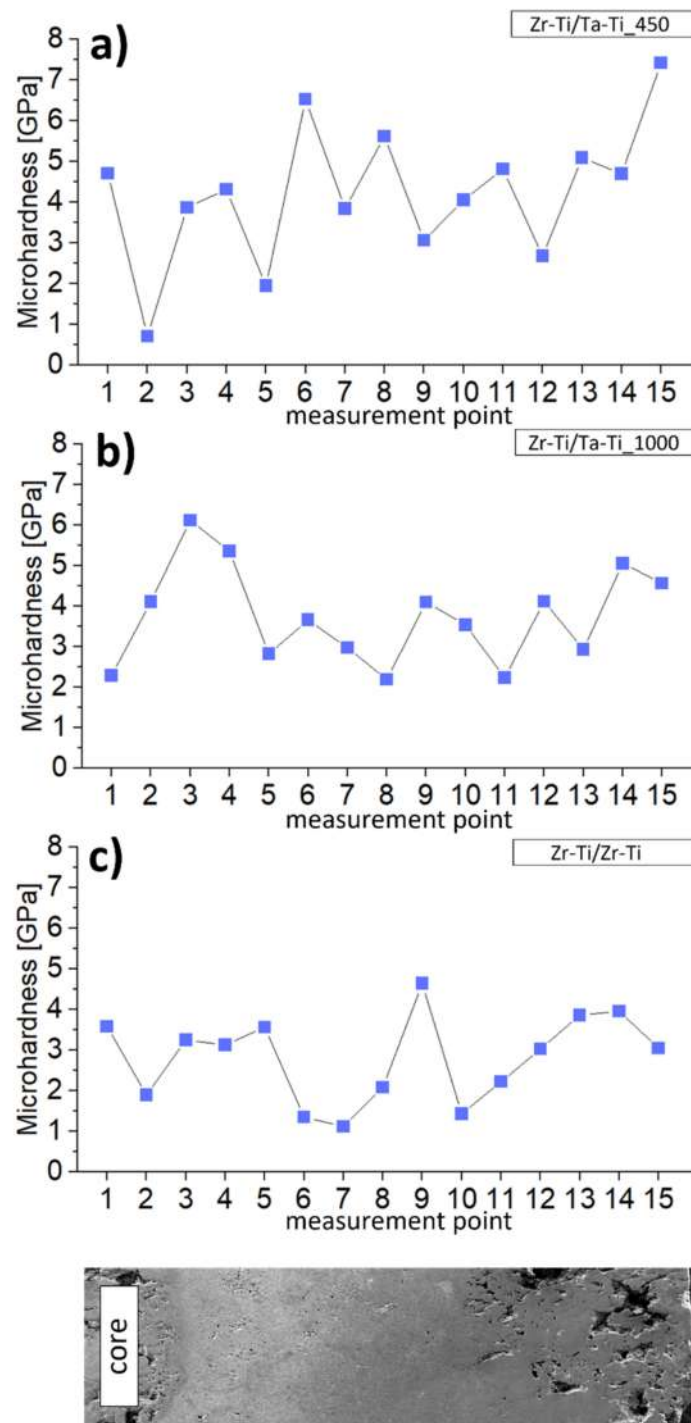
**Table 2.** The volume fraction of particular areas of all samples.

	Zr-Ti/Ta-Ti450	Zr-Ti/Ta-Ti1000	Zr-Ti/Zr-Ti
Area 1-inside	21%	25%	29%
Area 2-transition	7%	6%	12%
Area 3-outer	44%	25%	44%

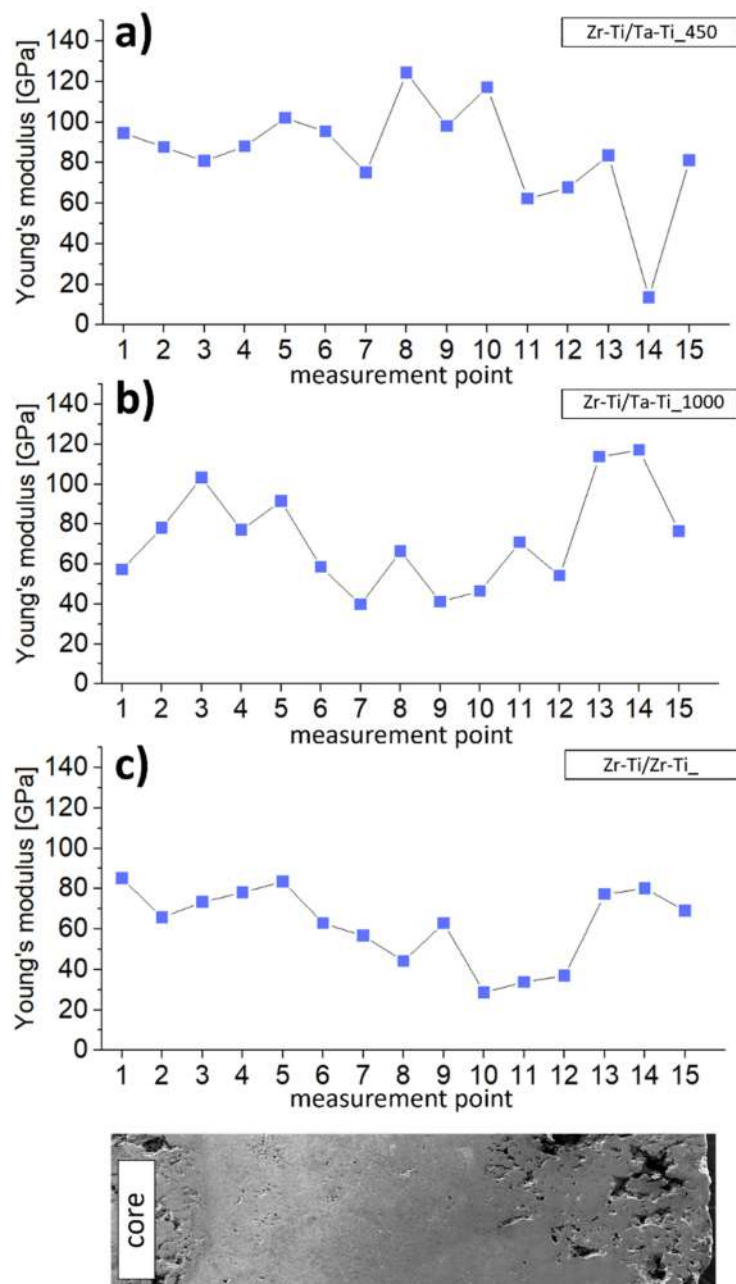
The specimens were designed, based on literature reports, to support osteointegration as much as possible and, thus, to improve the implant–bone interface. The volume fraction of pores in the outer zone was 44% for the Zr-Ti/Ta-Ti450 and Zr-Ti/Zr-Ti samples. In both of these cases, the outer layer was composed of particles that were homogenized in a uniform manner, suggesting that the porosity results are reproducible. The presence of interconnected pores may allow for the entry and flow of body fluids and nutrients, which is why the presence of pores with a large cross-section is so important. When it comes to the outer layer, designed for bone contact, not only is the overall porosity important, but also the structure and shape of these pores. This is extremely important for osteointegration. Research in the literature [19,37,38] has demonstrated that a pore size (Feret diameter) greater than  $100 \mu\text{m}$  is suitable for cell migration. The presence of larger pore sizes supports further important processes, such as osteoprogenitor cell migration, adhesion, and proliferation of cells. The average pore cross-section sizes understood as cross-section area for Zr-Ti/Ta-Ti450, Zr-Ti/Ta-Ti1000, and Zr-Ti/Zr-Ti samples were  $4752 \mu\text{m}^2$ ,  $1488 \mu\text{m}^2$ , and  $3670 \mu\text{m}^2$ , respectively. In general, for the outer layer, we noted differences in the number of pores with cross-section area larger than  $500 \mu\text{m}^2$ . The Zr-Ti/Ta-Ti450 sample showed more than 28% of these pores. In the case of the Zr-Ti/Ta-Ti1000 sample, the amount of these pores was 14% in the outer region while, for the Zr-Ti/Zr-Ti sample, it was 10%. The microscopic observations of the microstructure and the results of the analysis of the presence of pores with such a large cross-section suggest the presence of interconnected pore systems. This is extremely important, in terms of facilitating the penetration of body fluids and nutrients to ensure cell nourishment [21]. Another stereological quantity analyzed was Feret diameter, understood as the distance between the two parallel planes restricting the object perpendicular to that direction. The maximum Feret diameters for Zr-Ti/Ta-Ti450, Zr-Ti/Ta-Ti1000, and Zr-Ti/Zr-Ti samples

were 2323  $\mu\text{m}$ , 2158  $\mu\text{m}$ , and 1510  $\mu\text{m}$ , respectively. As above, the percentage of pores for which the Feret diameter was greater than 100  $\mu\text{m}$  was performed. The Zr-Ti/Ta-Ti450 sample showed more than 21% of these pores, the Zr-Ti/Ta-Ti1000 samples had over 12% in the outer region and, for the Zr-Ti/Zr-Ti sample, it was 10%. The dimensionless coefficient of circularity for the outer layer of all sample types was 0.5. Contrary to predictions, the Zr-Ti/Ta-Ti1000 sample—that is, the one where larger particles were used for the outer layer—revealed a smaller proportion of large pores in both the inner and outer regions. Previous studies have revealed that the larger the powder particles used, the greater the porosity obtained and the proportion of pores with a large cross-sectional area. However, in the case of gradient materials, when we used a material with large particles for the outer layer, these values changed. This may be related to the three-step isostatic pressing process, having a relatively small space for the outer layer. This led to a tighter compression of both the outer and inner layers, through compression from the outside. In addition, the agglomeration of powders of different sizes may have resulted in powders of different sizes being in different locations between the curing and plasticizing of the material. In powder metallurgy, these processes follow one another cyclically; which is evident from the theory of the method, as well as from previous studies.

In an attempt to examine the mechanical properties of the samples, we performed microhardness and instrumental Young's modulus measurements across the samples (Figures 7 and 8). Points 1–3 were for the zirconium core, while points 4–10 were for the Ti-50Zr or Ti-50Ta wt.% ring and the remaining points were for the outside area. For all samples, we observed gradual changes of analyzed mechanical parameters, particularly in terms of the transition zones between the areas. It is worth noting that this change was generally not continuous over the entire sample. First, this may have been related to the different degree of diffusion of components from the ring towards the core. The second reason for these differences may be the high porosity of the core. For Zr-Ti/Ta-Ti samples, areas of increased microhardness were observed around the 3rd or 4th measurement point, while the same was observed for the Zr-Ti/Zr-Ti sample around the 9th measurement point. These areas coincide with the significantly smaller needle-like grains in the transition zones in the aforementioned samples, which were related to a local increase in microhardness. The lowest microhardness values were found throughout the Zr-Ti/Zr-Ti sample section. When measuring Young's modulus, we observed much smaller changes in values within samples. Additionally, measurements in relation to the position on the cross-section of the specimen perfectly illustrated the continuous change of values, with particular emphasis on the transition areas. More importantly, for many points in the Zr-Ti/Ta-Ti1000 sample and for almost the entire Zr-Ti/Zr-Ti sample, the Young's modulus value was below 100 GPa. This is very important for the potential application of the designed materials in long-term bone implants. It has been estimated that the value of Young's modulus of bone varies from 10 to 40 GPa, depending on the bone tested; however, the Young's modulus of pure titanium ( $\alpha\text{Ti}$ ) is 105 GPa, while that for the most commonly used alloy in medicine, Ti-6Al-4V, is 110 GPa [39–41].



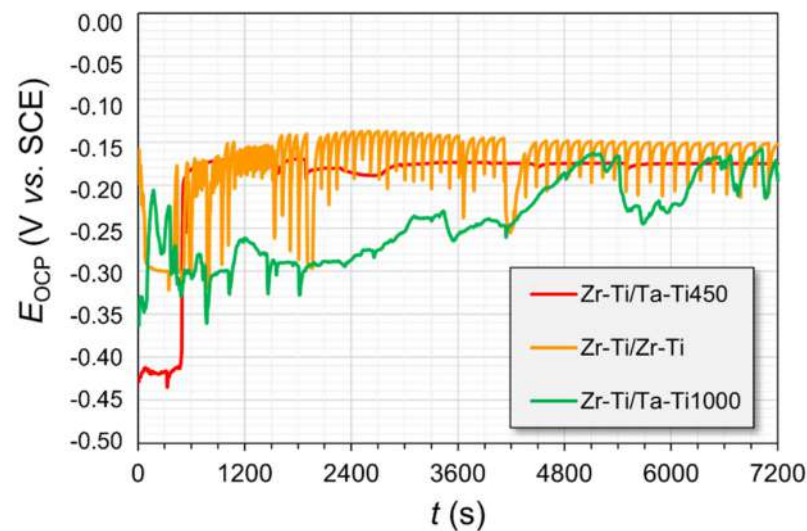
**Figure 7.** The relationship between the microhardness and measurement location (from core to outside zone of samples, representation at the bottom) for samples (a) Zr-Ti/Ta-Ti450, (b) Zr-Ti/Ta-Ti1000, (c) Zr-Ti/Zr-Ti.



**Figure 8.** The relationship between the Young's modulus and measurement location (from core to outside zone of sample, representation at the bottom) for samples (a) Zr-Ti/Ta-Ti450, (b) Zr-Ti/Ta-Ti1000, (c) Zr-Ti/Zr-Ti.

The samples that were subjected to the corrosion studies were first mounted in a resin, which was utilized to limit the surface area of the cross-section of the material with different core-shell configurations of microstructure, as well as composition. The porous subsection of the materials was prone to becoming infiltrated by the corrosion medium during the measurements, which was readily visible in the case of the E-OCP time progression curves (see Figure 9). The effect was the most pronounced for the group of materials that had a pure zirconium phase embedded within their architecture.



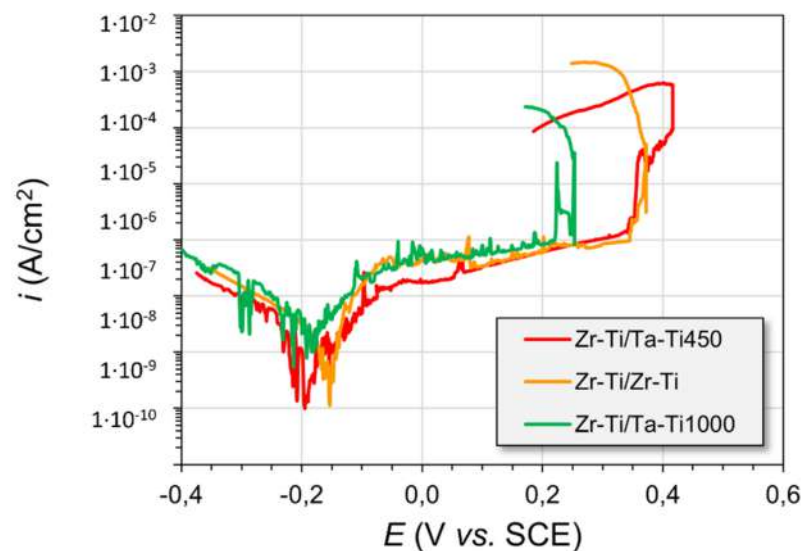


**Figure 9.** Open-circuit potentials (EOCP) registered for the metal samples during immersion in Ringer's solution.

For these specimens, there were quite significant oscillations in the measured potential throughout the experiments. The Zr-Ti/Zr-Ti sample experienced the most pronounced changes. The reason for this observation might be the slow infiltration of the electrolyte through the intricate pore architecture of the material. The fact that the material had different metallic phases interlocked into a single sample gave rise to the possibility of galvanic coupling between the less noble (anodic) and more noble (cathodic) regions. As a result, the formation of corrosion products could obstruct the channels within the material, thus limiting the continued ingress of Ringer's solution. From the point of view of the possibility of ingrowth of body tissue within the material, the results suggesting the continual wetting of the inner surfaces of the immersed samples indicate some promise for their potential use in bone reconstruction. The potentials of the Zr-rich samples were characterized by similar  $E_{OCP}$  (open-circuit potentials) values at the end of the stabilization period (Table 3), which were around  $-175$  mV vs. SCE. The corrosion potential of pure zirconium in Ringer's solution is typically in the range of  $-400$  to  $-350$  mV vs. SCE [34,42]. The PDP results signified that almost all of the studied materials had undergone passive oxide film breakdown during the polarization scans (Figure 10). The rupture of the protective layer may give rise to a lack of integration of the tissue with the medical device or lead, in extreme cases, to the failure of the implant as a result of corrosion and metallosis. The corrosion potentials ( $E_{cor}$ ) of the samples, as measured from the PDP curves (Figure 9 and Table 3), were slightly shifted towards more negative potentials (as compared with the stable  $E_{OCP}$  values), due to the nature of the scan. The sweeping of potential generates a capacitive charging current through the electrochemical interface, which skews the current readings to higher values (and the  $E @ i = 0$  point to more negative potentials). The  $E_{bd}$  potentials were increasing in the order Zr-Ti/Ta-Ti1000 < Zr-Ti/Ta-Ti450 < Zr-Ti/Zr-Ti; however, these results may be inconclusive, due to the fairly wide range of the measured data.

**Table 3.** Electrochemical corrosion investigations results. All potentials are reported with respect to SCE.

Sample	$E_{OCP}$ (mV)	$E_{cor}$ (mV)	$E_{bd}$ (mV)
Zr-Ti/Ta-Ti450	$-174 \pm 22$	$-194 \pm 23$	$357 \pm 5$
Zr-Ti/Ta-Ti1000	$-195 \pm 81$	$-220 \pm 43$	$309 \pm 46$
Zr-Ti/Zr-Ti	$-152 \pm 13$	$-175 \pm 4$	$428 \pm 86$



**Figure 10.** Potentiodynamic polarization (PDP) curves, recorded for the metal samples after EOC stabilization in Ringer's solution.

#### 4. Conclusions

For this paper, a powder metallurgy method was successfully used to produce materials with gradient composition and structure (with reference to porosity) in the whole element. The materials were obtained from powders, which were properly prepared and subjected to three-step isostatic pressing. The extensive characterization of the materials allowed us to draw the following conclusions:

Microscopic observation confirmed a gradual change in microstructure, depending on the distance from the center of the sample. In addition, chemical composition analysis confirmed the occurrence of diffusion processes, despite the high porosity of the outer and inner zones. Qualitative analysis by X-ray diffraction also confirmed these results.

Stereological analysis demonstrated the variation of porosity in individual zones. In addition, the porosity of the inner and outer layers was quite significant, which can effectively affect the properties of the whole component. In addition, the pore structures partially complied with the requirements listed in the literature as being optimal for osteointegration.

The mechanical parameters were found to be differentiated through the studied areas of the samples, with a clear increase in the parameters within the transition zones between the individual zones.

Corrosion tests were performed, confirming the suitability of the developed graded materials for application in moderately oxidizing environments. From the point of view of the possibility of ingrowth of body tissue within the material, results suggesting the continual wetting of the inner surfaces of the immersed samples show promise for their potential use in bone reconstruction.

**Author Contributions:** Conceptualization, I.M. and G.D.; methodology, I.M., G.D., M.S., A.B., P.D.; formal analysis, I.M., G.D., M.S., A.B.; investigation, I.M., G.D., M.S.; writing—original draft preparation, I.M.; writing—review and editing, I.M.; supervision, G.D.; All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** This research was co-financed by Polish National Science Centre (Polish: Narodowe Centrum Nauki, abbr. NCN), under the research project no. 2016/23/N/ST8/03809. Publication co-financed by the funds granted under the Research Excellence Initiative of the University of Silesia in Katowice.

**Institutional Review Board Statement:** Not applicable.

**Informed Consent Statement:** Not applicable.

**Data Availability Statement:** Not applicable.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

## References

- Hu, C.Y.; Yoon, T.-R. Recent updates for biomaterials used in total hip arthroplasty. *Biomater. Res.* **2018**, *22*, 33. [CrossRef]
- Mr, C.; Esler, M.; Alun, J.; Mr, M.; Porteous, S.-C.; Specialists, O.; Goldberg, M.A.; Rees, J.; Ludley, J.; Thornton, J.; et al. National Joint Registry for England. 2016. Available online: <https://www.njrcentre.org.uk/njrcentre/Portals/0/Documents/England/Reports/13th%20Annual%20Report/07950%20NJR%20Annual%20Report%202016%20ONLINE%20REPORT.pdf> (accessed on 20 September 2021).
- Kurtz, S.; Ong, K.; Lau, E.; Mowat, F.; Halpern, M. Projections of Primary and Revision Hip and Knee Arthroplasty in the United States from 2005 to 2030. *J. Bone Jt. Surg.* **2007**, *89*, 780. [CrossRef]
- He, G.; Hagiwara, M. Ti alloy design strategy for biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. C* **2006**, *26*, 14–19. [CrossRef]
- Verestiuc, L.; Spataru, M.-C.; Baltatu, M.S.; Butnaru, M.; Solcan, C.; Sandu, A.V.; Voiculescu, I.; Geanta, V.; Vizureanu, P. New Ti-Mo-Si materials for bone prosthesis applications. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2021**, *113*, 104198. [CrossRef] [PubMed]
- Esteban, P.G.; Bolzoni, L.; Ruiz-Navas, E.M.; Gordo, E. Introduction to powder metallurgy processes for titanium manufacturing. *Rev. Metal.* **2011**, *47*, 169–187. [CrossRef]
- Hsu, H.C.; Wu, S.C.; Sung, Y.C.; Ho, W.F. The structure and mechanical properties of as-cast Zr-Ti alloys. *J. Alloys Compd.* **2009**, *488*, 279–283. [CrossRef]
- Correa, D.R.N.; Vicente, F.B.; Donato, T.A.G.; Arana-Chavez, V.E.; Buzalaf, M.A.R.; Grandini, C.R. The effect of the solute on the structure, selected mechanical properties, and biocompatibility of Ti-Zr system alloys for dental applications. *Mater. Sci. Eng. C* **2014**, *34*, 354–359. [CrossRef]
- Singh, R.; Lee, P.D.; Dashwood, R.J.; Lindley, T.C. Titanium foams for biomedical applications: A review. *Mater. Technol.* **2010**, *25*, 127–136. [CrossRef]
- Niinomi, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Mater. Sci. Eng. A* **1998**, *243*, 231–236. [CrossRef]
- Liu, B.; Ma, Z.; Li, J.; Xie, H.; Wei, X.; Wang, B.; Tian, S.; Yang, J.; Yang, L.; Cheng, L.; et al. Experimental study of a 3D printed permanent implantable porous Ta-coated bone plate for fracture fixation. *Bioact. Mater.* **2021**. [CrossRef]
- Sakaguchi, N.; Niinomi, M.; Akahori, T.; Takeda, J.; Toda, H. Effect of Ta content on mechanical properties of Ti-30Nb-XTa-5Zr. *Mater. Sci. Eng. C* **2005**, *25*, 370–376. [CrossRef]
- Zhou, Y.L.; Niinomi, M.; Akahori, T. Changes in Mechanical Properties of Ti Alloys in Relation to Alloying Additions of Ta and Hf. *Mater. Sci. Eng. A* **2008**, *483–484*, 153–156. [CrossRef]
- Hsu, H.-C.; Wu, S.-C.; Hsu, S.-K.; Tsai, M.-S.; Chang, T.-Y.; Ho, W.-F. Processing and mechanical properties of porous Ti-7.5Mo alloy. *Mater. Des.* **2013**, *47*, 21–26. [CrossRef]
- Caparros, C.; Ortiz-Hernandez, M.; Molmeneu, M.; Punset, M.; Calero, J.A.; Aparicio, C.; Fernandez-Fairen, M.; Perez, R.; Gil, F.J. Bioactive macroporous titanium implants highly interconnected. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2016**, *27*, 151. [CrossRef]
- Kapat, K.; Srivas, P.K.; Rameshbabu, A.P.; Maity, P.P.; Jana, S.; Dutta, J.; Majumdar, P.; Chakrabarti, D.; Dhara, S. Influence of Porosity and Pore-Size Distribution in Ti6Al4v Foam on Physicomechanical Properties, Osteogenesis, and Quantitative Validation of Bone Ingrowth by Micro-Computed Tomography. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 39235–39248. [CrossRef]
- Xie, F.; He, X.; Cao, S.; Mei, M.; Qu, X. Influence of pore characteristics on microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of selective laser sintered porous Ti-Mo alloys for biomedical applications. *Electrochim. Acta* **2013**, *105*, 121–129. [CrossRef]
- Oh, I.H.; Nomura, N.; Hanada, S. Microstructures and mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering. *Mater. Trans.* **2002**, *43*, 443–446. [CrossRef]
- Karageorgiou, V.; Kaplan, D. Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis. *Biomaterials* **2005**, *26*, 5474–5491. [CrossRef]
- Lee, H.; Jo, M.; Sailer, I.; Noh, G. Effects of implant diameter, implant-abutment connection type, and bone density on the biomechanical stability of implant components and bone: A finite element analysis study. *J. Prosthet. Dent.* **2021**. [CrossRef]
- Wang, C.; Xu, D.; Lin, L.; Li, S.; Hou, W.; He, Y.; Sheng, L.; Yi, C.; Zhang, X.; Li, H.; et al. Large-pore-size Ti6Al4V scaffolds with different pore structures for vascularized bone regeneration. *Mater. Sci. Eng. C* **2021**, *131*, 112499. [CrossRef]
- Torres, Y.; Trueba, P.; Pavón, J.J.; Chicardi, E.; Kamm, P.; García-Moreno, F.; Rodríguez-Ortiz, J.A. Design, processing and characterization of titanium with radial graded porosity for bone implants. *JMADE* **2016**, *110*, 179–187. [CrossRef]
- Watari, F.; Yokoyama, A.; Saso, F.; Uo, M.; Kawasaki, T. Fabrication and properties of functionally graded dental implant. *Compos. Part B Eng.* **1997**, *28*, 5–11. [CrossRef]
- Xie, F.; Huang, J.; Yang, H.; He, X. Ti-10Mo/Hydroxyapatite Composites for Orthopedic Applications: Microstructure, Mechanical Properties and Biological Activity. *Mater. Today Commun.* **2021**, *29*, 102887. [CrossRef]
- Torres, Y.; Trueba, P.; Pavón, J.; Montealegre, I.; Rodríguez-Ortiz, J.A. Designing, processing and characterisation of titanium cylinders with graded porosity: An alternative to stress-shielding solutions. *Mater. Des.* **2014**, *63*, 316–324. [CrossRef]
- Oliver, W.C.; Pharr, G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* **1992**, *7*, 1564–1583. [CrossRef]

27. Zhou, Y.L.; Niinomi, M.; Akahori, T. Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti–Ta alloys for biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. A* **2004**, *371*, 283–290. [[CrossRef](#)]
28. Małucha, I.; Dercz, G.; Zubko, M.; Prusik, K.; Pajak, L. Influence of high energy milling time on the Ti-50Ta biomedical alloy structure. *Acta Phys. Pol. A* **2016**, *130*, 1033–1036. [[CrossRef](#)]
29. Dercz, G.; Małucha, I.; Zubko, M.; Kazek-Kęsik, A.; Maszybrocka, J.; Simka, W.; Dercz, J.; Świec, P.; Jendrzejewska, I. Synthesis of porous Ti–50Ta alloy by powder metallurgy. *Mater. Charact.* **2018**, *142*, 124–136. [[CrossRef](#)]
30. Zhou, Y.-L.; Niinomi, M. Microstructures and mechanical properties of Ti–50mass% Ta alloy for biomedical applications. *J. Alloys Compd.* **2008**, *466*, 535–542. [[CrossRef](#)]
31. Raghunathan, V.S.; Tiwari, G.P.; Sharma, B.D. Chemical Diffusion in the Phase of the Zr-Ti Alloy System. *Metall. Mater. Trans. B* **1972**, *3*, 783–788. [[CrossRef](#)]
32. Zhu, L.; Zhang, Q.; Chen, Z.; Wei, C.; Cai, G.M.; Jiang, L.; Jin, Z.; Zhao, J.C. Measurement of interdiffusion and impurity diffusion coefficients in the bcc phase of the Ti–X (X = Cr, Hf, Mo, Nb, V, Zr) binary systems using diffusion multiples. *J. Mater. Sci.* **2017**, *52*, 3255–3268. [[CrossRef](#)]
33. Wang, W.; Zhan, P.; Xie, Z.; Li, Z.; Zhang, Z. Mechanical property improvement by texture control of magnetron co-sputtered Zr-Ti films. *J. Appl. Phys.* **2014**, *115*, 043524. [[CrossRef](#)]
34. Oliveira, N.T.C.; Biaggio, S.R.; Rocha-Filho, R.C.; Bocchi, N. Electrochemical studies on zirconium and its biocompatible alloys Ti-50Zr at.% and Zr-2.5Nb wt.% in simulated physiologic media. *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2005**, *74*, 397–407. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
35. Liu, Y.; Li, K.; Wu, H.; Song, M.; Wang, W.; Li, N.; Tang, H. Synthesis of Ti-Ta alloys with dual structure by incomplete diffusion between elemental powders. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2015**, *51*, 302–312. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
36. Ansel, D.; Thibon, I.; Boliveau, M.; Debuigne, J. Interdiffusion in the body cubic centered  $\beta$ -phase of Ta–Ti alloys. *Acta Mater.* **1998**, *46*, 423–430. [[CrossRef](#)]
37. Otsuki, B.; Takemoto, M.; Fujibayashi, S.; Neo, M.; Kokubo, T.; Nakamura, T. Pore throat size and connectivity determine bone and tissue ingrowth into porous implants: Three-dimensional micro-CT based structural analyses of porous bioactive titanium implants. *Biomaterials* **2006**, *27*, 5892–5900. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
38. Li, G.; Wang, L.; Pan, W.; Yang, F.; Jiang, W.; Wu, X.; Kong, X.; Dai, K.; Hao, Y. In vitro and in vivo study of additive manufactured porous Ti6Al4V scaffolds for repairing bone defects. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 1–11. [[CrossRef](#)]
39. Tencer, A.F.; Johnso, K.D. *Biomechanics in Orthopaedic Trauma: Bone Fracture and Fixation*; CRC Press: London, UK, 1994; ISBN 1 885317 108 5.
40. Niinomi, M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2008**, *1*, 30–42. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
41. Niinomi, M.; Nakai, M.; Hieda, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. *Acta Biomater.* **2012**, *8*, 3888–3903. [[CrossRef](#)]
42. Simka, W.; Sowa, M.; Socha, R.P.; Maciej, A.; Michalska, J. Anodic oxidation of zirconium in silicate solutions. *Electrochim. Acta* **2013**, *104*, 518–525. [[CrossRef](#)]

## **Porous Functionally Graded Material based on a new Ti-25Nb-5Zr-(2Sn) alloy produced using the powder metallurgy technique**

Izabela Matuła<sup>1\*</sup>, Grzegorz Dercz<sup>1\*</sup>, Adrian Barylski<sup>1</sup>, Julian Kubisztal<sup>1</sup>,

<sup>1</sup> Institute of Materials Engineering, University of Silesia in Katowice, 75 Pułku Piechoty Street 1 A, 41-500 Chorzów, Poland;

\* Correspondence: [Izabela.matula@us.edu.pl](mailto:Izabela.matula@us.edu.pl) (I.M.); [grzegorz.dercz@us.edu.pl](mailto:grzegorz.dercz@us.edu.pl) (G.D.);

### Abstract:

Developments in engineering and medicine have allowed patients' health and quality of life to be supported by implants. Unfortunately, widely used titanium-based alloys with aluminum and vanadium are not ideal materials. The first problem is a mechanical mismatch between human bone and the implant material, and the second issue is the presence of Al or V, which are harmful for the human body and health. This article focuses on the holistic design and production of titanium-based materials with vital elements. The zoned, gradient element can exhibit better mechanical properties and improve the connection between the implant and the bone.

The samples in two constructions were built with two different zones. The powders for samples were prepared by powder metallurgy technique with sieve separation. Phillips X-ray X'Pert diffractometer and PDF4+ database performed the phase composition analysis. The Scanning electron microscope allows the observation of the samples. Stereological methods assessed porosity and PAR M370 Scanning Electrochemical Workstation.

The designed technology based on the powder metallurgy method allows producing functionally, two-zoned graded materials with variable porosity. The phase composition analysis confirmed partially synthesis. Additionally, the observation of the microstructure of the sintered samples revealed the presence of two permanently connected zones. Preliminary mechanical research was conducted to evaluate the potential use of the material as an implant material. The proposal to use two-zone construction of implant components is dictated by the possibility of personalizing implants for patients, considering personal characteristics and needs.

Keywords: metals and alloys, powder metallurgy, microstructure, porous structures

Introduction:

Despite the many efforts of the medical industry, the materials for implants are not perfect, and by implication, a high percentage of premature reimplantation is observed [1–3]. Scientists identify two main problems in implant material in terms of patient needs. One is the mechanical mismatch between the human bone and the implant material. The second one is using harmful to the human body and highly allergic alloying elements. Therefore the scientific community increased attention on vital elements (Ti, Zr, Nb or Ta). For biomedical applications, titanium-based alloys with their vital elements have been increasing in significance for years [1,4,5]. They are promising for designing metallic materials for biomedical uses to lower elastic modulus and improve strength and biomedical properties. Extensive research is being conducted on the Ti-Nb-Zr alloy in medical use due to the presence of vital elements and obtaining of considerably better mechanical properties. In the Ti-Nb-Zr system were observed the Young's modulus decreased with an increase of Zr content and reached a value of 39 GPa for the Ti-14Nb-18Zr composition. On the other hand, the mentioned system has a high potential for a shape memory effect connected with a reversible stress-induced martensitic transformation [6–10]. In addition, the materials obtained are often modified by the addition of tin, tantalum or iron, which affects the shape memory effect [11–13]. Additionally, the Ti-Nb-Zr is an extremely promising base for high-entropy alloys [14,15]. Based on literature reports and previous research, we suggest a holistic solution to construct zoned element with gradient for potential use as implants. Design of the whole element, not only the material, can positively impact on mechanical properties and the further connection between the implant and the bone [1,5,16–19]. This approach can be provided by gradient materials based on non-toxic elements. By definition, functionally graded materials (FGMs) are advanced materials that are a buildup of non-homogeneous material areas connected in the form of a gradient. FGMs are high-performance or functional materials, where gradation in structure, composition, and porosity results in the reach of properties with the optimum amount of material [20–22]. In the study, individual



material zones can be designed to comply with strict requirements (e.g., biocompatibility, appropriate mechanical properties such as adequate strength and Young's modulus similar to bone), high corrosion resistance, and safety connection between bone and implant) for long-term bone implant materials. The previous research and literature reports confirm the possibility of manufacturing titanium-based materials by the powder metallurgy (PM) technique. PM method includes various processes, such as blended elements, mechanical alloying (MA), additive layer manufacturing, hot/cold isostatic pressing and many more [23–27]. This unconventional producing method has significant advantages, such as low-cost production. Powder metallurgy allows the combination of elements that differ considerably in melting point or density, which is challenging to do with arc melting. In terms of design material for implants, the PM technique for producing porosity materials, what more allows to adjust of porosity structure [28,29]. Powder material prepared in a planetary-ball mill reveals the wide distribution of particle sizes, leading to different porosity in the case of samples after sintering. Such disparity of particle fractions can be used to produce gradient materials in the pressing [18,23,30–34]. The basis of this research is the use of powders that are at different stages in the cyclic process, which occurs inside the mill.

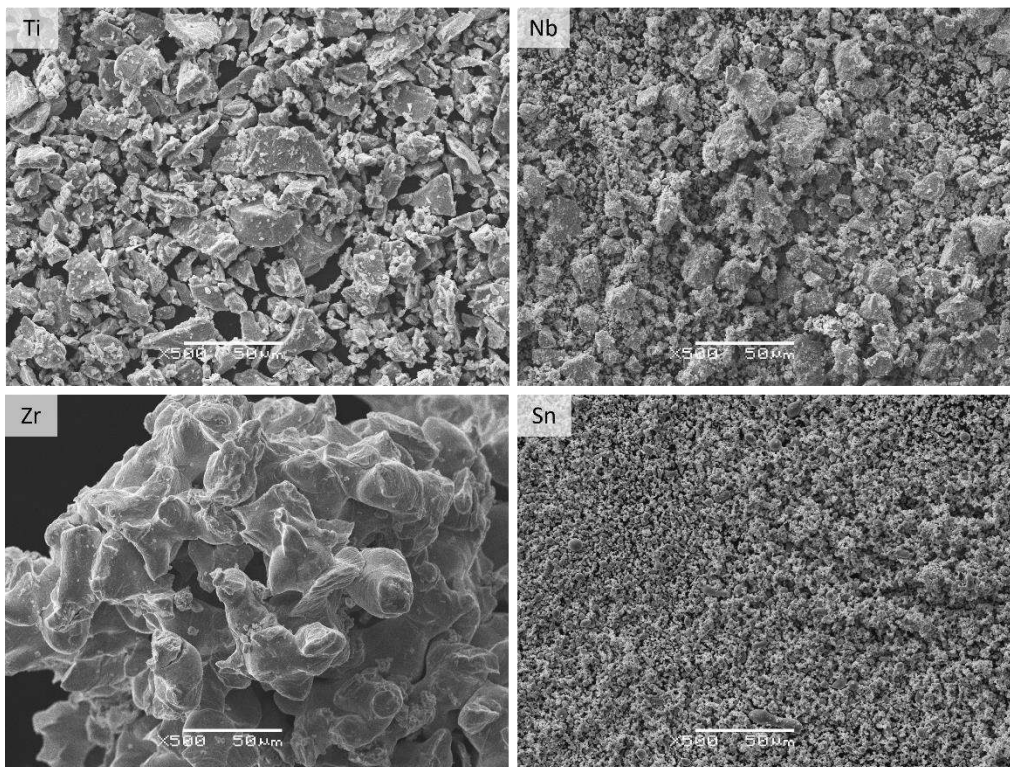
The basis of this study is the development of a methodology for producing concentrically zoned materials from pre-synthesized powders by powder metallurgy. The main aim was to determine the influence of tin addition on composition and the use of sieve separation. The processes in the mill and their effect on the morphology and size of the powders were analyzed. The obtained materials were characterized by structure, microstructure, and mechanical properties with respect to the particle size fraction.

#### Materials and Methods:

The material was prepared by powder metallurgy technique. Commercially available powders of Ti (Atlantic Equipment Engineers (AEE); purity 99.5%; particle size <20 microns), Nb (Atlantic Equipment Engineers (AEE), purity 99.8%, particle size 1-5 microns), Zr (Atlantic Equipment Engineers (AEE); purity 99.5%; particle size < 300  $\mu\text{m}$ ) and Sn (Sigma Aldrich, purity 99.9%,



particle size  $\leq 5 \mu\text{m}$ ) were used to prepare two chemical compositions Ti-25Nb-5Zr (wt.%) and Ti-25Nb-5Zr-2Sn (wt.%). The initial Ti and Nb powders were similar in polygonal morphology and particle size, although niobium powders have a large amount of particles with a significantly smaller size (fig. 1). Both powders have particle size 1-50  $\mu\text{m}$ . Similar morphology was observed for Sn powders. However, the powder has higher dispersion of particle size. The Zr powder has considerably larger particles joined into agglomerates. The significant differences in the morphology and particle size of the different types of powders that it is reasonable to use a milling process to obtain the powder material as an alloy [35]. This approach to synthesis allows for to avoidance of segregation of chemical composition.



*Figure 1. SEM images of initial powders of Ti, Nb, Zr, and Sn*

The processes of pre-homogenization of both materials were performed in a planetary ball mill under a high-purity argon atmosphere (99.999%). Table 1 summarises the details of the pre-homogenization.

Table 1. Experimental parameters for pre-homogenization.

<i>Milling conditions</i>	
Max. rotation speed of jar, rpm	200
Jar volume, cm <sup>3</sup>	80
Milling ball	Steel (AISI 52100)
Milling atmosphere	Argon
Ball-to-powder weight ratio	10:1
Ball weight, g	100
Powder weight, g	10
Milling time, h	20
Ball size, mm	10

In terms of the large deviation of particle size of Ti-25Nb-5Zr (wt.%) composition, a sieve separation by two sieves #150  $\mu\text{m}$  and #300  $\mu\text{m}$  was applied after milling, which resulted in three fractions of material: <150  $\mu\text{m}$ , 150-300  $\mu\text{m}$  and > 300  $\mu\text{m}$ . The following essential step was two-step cold isostatic pressing to prepare graded cylindrical green compacts with 15 mm diameter, as shown in Figure 2. The first step of cold isostatic pressing was conducted under 200 MPa, and the second step under 300 MPa. Sample designations according to the designed construction of samples used in the article are shown in Table 2. At the final stage, the green compacts were sintered in a quartz tube at 1000°C for 24 h and cooled in the furnace to room temperature.

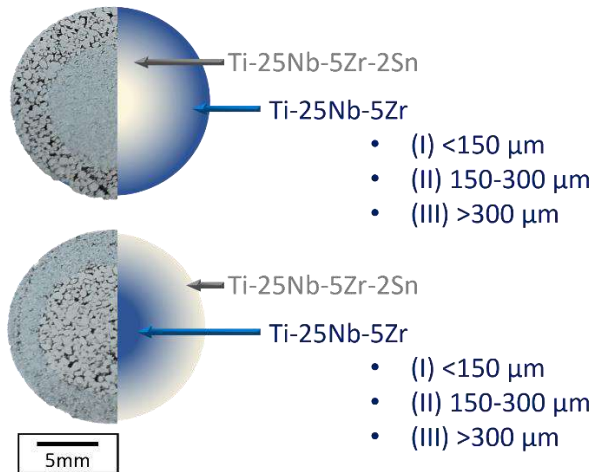


Figure 2. Schematic representation of samples construction.

Table 2 Scheme of sample construction and designation

Sample designation	Area 1 – inside of sample	Area 2 – outside of the sample
Ti-25Nb-5Zr(I)/(Sn)	Ti-25Nb-5Zr (I)	Ti-25Nb-5Zr-2Sn
Ti-25Nb-5Zr(II)/(Sn)	Ti-25Nb-5Zr (II)	Ti-25Nb-5Zr-2Sn
Ti-25Nb-5Zr(III)/(Sn)	Ti-25Nb-5Zr (III)	Ti-25Nb-5Zr-2Sn
(Sn)/ Ti-25Nb-5Zr(I)	Ti-25Nb-5Zr-2Sn	Ti-25Nb-5Zr (I)
(Sn)/ Ti-25Nb-5Zr(II)	Ti-25Nb-5Zr-2Sn	Ti-25Nb-5Zr (II)
(Sn)/ Ti-25Nb-5Zr(III)	Ti-25Nb-5Zr-2Sn	Ti-25Nb-5Zr (III)

The phase composition of powders after pre-homogenization and gradient sample after sintering were studied by X-ray diffraction method (XRD), using a Phillips X-ray X'Pert diffractometer with a copper anode ( $\text{CuK}\alpha - \lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ). The phase analyses were performed using the ICDD PDF-4+ database. Additionally, the Rietveld refinement analyzed the powder diffraction patterns regarding lattice parameters and phase contribution in powders to understand structural changes inside the material better. The Rietveld analysis was performed by applying the DBWS-9807 program, an updated version of the DBWS programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers [36]. The  $R_{\text{wp}}$  (weighted-pattern factor) and S (goodness-of-fit) parameters were

used as numerical criteria for the quality of the fit of the calculated to experimental diffraction data [37–41].

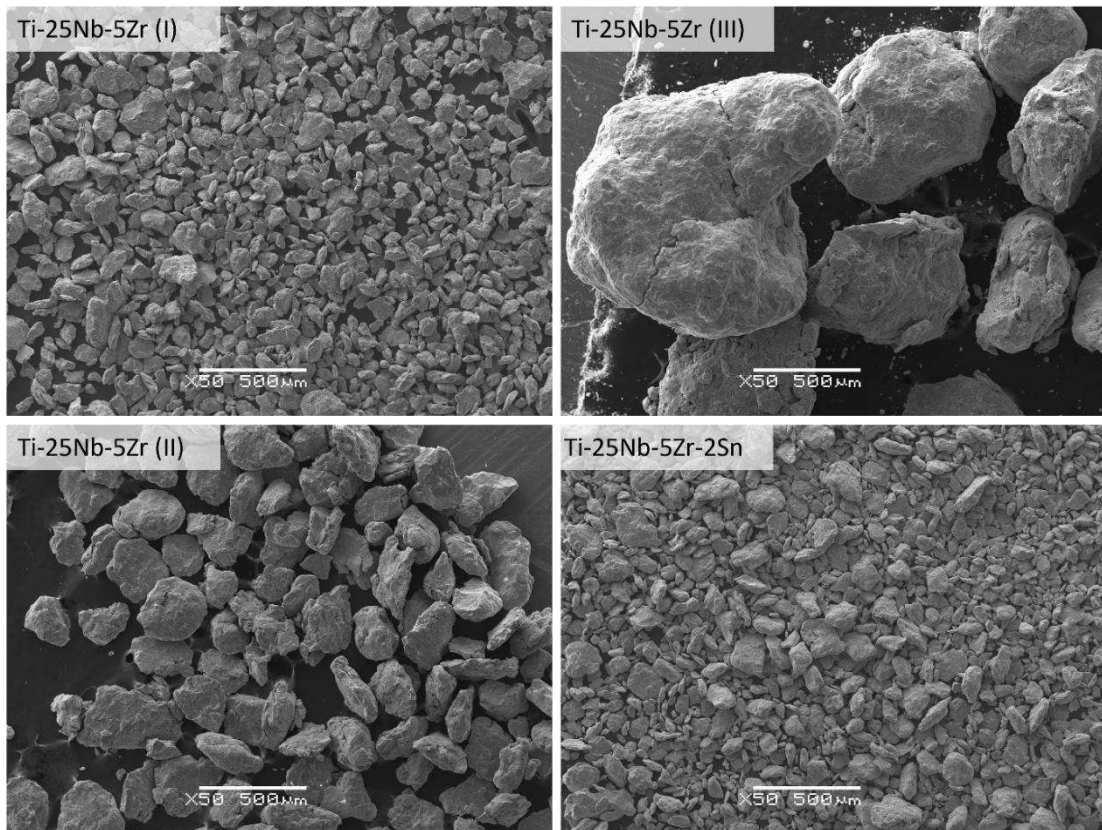
The sintered samples for microscopy observation were ground and polished by a standard metallographic procedure and etched in Kroll's solution. The morphology of powders and microstructure of sintered materials were observed using the optic microscope (OM) Olympus GX1 and scanning electron microscope (SEM) JSM 6480 (JEOL, Tokyo, Japan) with an accelerating voltage of 20 kV. Additionally, were performed chemical composition analyses using an energy dispersive X-ray spectroscopy detector (EDS; IXRF, Austin, TX, USA).

Based on optical microscope images, stereological analysis of porosity was performed using the planimetric method and ImageJ software (version 1.50b). Were designated parameters such as the volume fraction of the pores ( $V_v$  [%]), the area of the pores cross-section ( $a_p$  [ $\mu\text{m}^2$ ]) and the Feret's diameter.

Surface topography maps of the investigated materials were recorded using PAR M370 Scanning Electrochemical Workstation (Princeton Applied Research, Oak Ridge, USA) apparatus equipped with a tungsten Kelvin probe. The scanning area was  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ , and the distance between the sample and the Kelvin probe was ca. 100  $\mu\text{m}$ . The Kelvin probe passed over the sample surface in a sweep scan mode with a velocity of 40  $\mu\text{ms}^{-1}$ .

Micromechanical tests were performed using a Micro Combi Tester MCT3 (Anton Paar, Corcelles-Cormondèche, Switzerland) with a Berkovich indenter. Measurements were performed according to ISO 14577 standards [42] with a maximum load of 300 mN (0.3 N), loading and unloading time of 30 s each, and endurance time under a maximum load of 10 s. Instrumental hardness and elastic modulus were determined by the Oliver–Pharr method [43].

### 3. Results and Discussion



*Fig. 3. SEM images of the powders Ti-25Nb-5Zr after sieve segregation <math>< 150\mu\text{m}</math> (I), 150- 300 $\mu\text{m}</math> (II), > 300 $\mu\text{m}</math> (III), and Ti-25Nb-5Zr-2Sn (wt.%)$$*

The powders after milling and sieve segregation are presented in Figure 3. The observation of the material after milling revealed different powders' morphology depending on composition and sieve separation. The Ti-25Nb-5Zr wt.% powder, after milling, presents a larger range of powder particle sizes, which indicates effective sieve separation. Three powder fractions were obtained, uniform in size and morphology. However, the Ti-25Nb-5Zr-2Sn wt.% powder showed much finer sizes and unified morphology in the whole sample. This phenomenon has been observed in previous studies [44,45], which revealed that the small addition of tin into composition functions as a process control agent (PCA), significantly improving powder yield and allowing control and improved fragmentation of powders. Moreover, it should be emphasized that a small addition of tin does not influence on the phase composition and stability ( $\alpha$ -Ti or  $\beta$ -Ti phases). The presence of Sn has a positive impact on the suppression of the unfavorable  $\omega$  phase formation [46–49]. Regarding the biomedical aspect, the use of Sn exhibits high cytocompatibility and good cell adhesion in the case

of the addition of tin [50–52]. Additionally, the literature indicates that small tin addition can positively affect the material's mechanical properties, by lowering the Young's modulus [53–56].

In terms of morphology, the powders of the smallest size from compositions without tin exhibit a polyhedral shape, similar shape to Ti-25Nb-5Zr-2Sn wt.% powders. These fractions are an effect of the fragmentation process of larger particles such an outcome results from hardening processes by mechanical collisions and energy accumulation in powder. The Ti-25Nb-5Zr (III) powders are characterized by a more circular-like with a rounded shape. This is the characteristic morphology of powders created by successive cold welding processes. At a certain milling stage, the powders are sufficiently ductile to be welded on in successive layers. However, in photo observed the first cracks in the powder, which indicate the hardening of the particles and the start of the fragmentation processes [57–59]. Generally, powders in the mill are alternately subjected to two successive processes. The first is cold welding, when powder particles are re-combined with each other due to collisions. The second process is a fracturing of larger particles after continuous impacts as a result of stresses accumulated inside the material [25,57,60–63]. Depending on the material, in particular, whether we can classify the material as ductile or brittle, the cold welding or fracturing may overwhelm the other process. Moreover, these processes can be shifted in the phase of occurrence depending on the type of starting material [35,61,64–66].

Differences in the milling effect between compositions and previous studies [44,45] led to more extensive research on powders by SEM in SEI and BSE contrast and analyzed by EDS detector. The cross-section of Ti-25Nb-5Zr wt.% powder with different gradations revealed the segregation of alloying elements inside each powder particle. As the fraction of the particles increases, we observe larger areas of non-homogenized elements (figure 4). On the other hand, powders with tin represent a much greater fragmentation of individual layers of material. Additionally, they show a more elongated shape. This indicates much better homogenization. Moreover, chemical composition analysis confirms these results (figure 5).



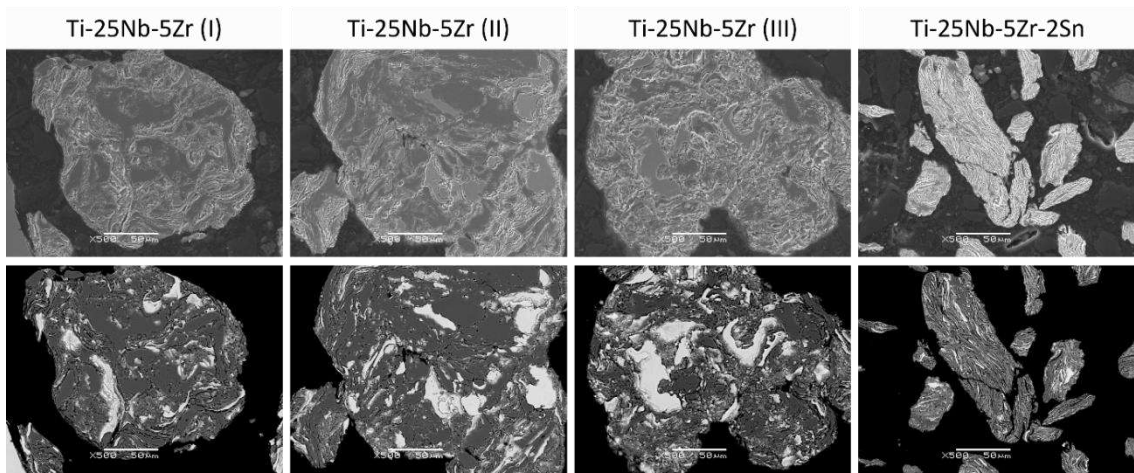


Fig. 4. SEM-SEI (top line) and SEM-BSE (bottom line) contrast of the powders cross-section *Ti-25Nb-5Zr* after sieve segregation <math>< 150\mu\text{m}</math> (I), <math>150\mu\text{m} - 300\mu\text{m}</math> (II), > <math>300\mu\text{m}</math> (III) and *Ti-25Nb-5Zr-2Sn* wt. %

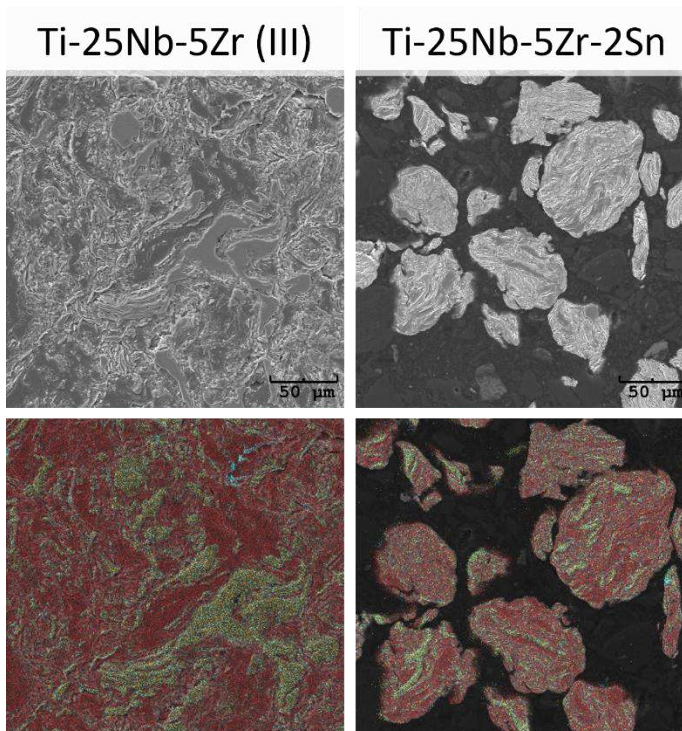


Figure 5. Maps of element distribution (Ti-red, Nb-green, Zr-blue, Sn-yellow color) on particle cross-section of *Ti-25Nb-5Zr* > <math>300\mu\text{m}</math> and *Ti-25Nb-5Zr-2Sn* wt. %

Figure 6 shows the XRD patterns of the material after milling depending on the composition of powders and sieve separation. The slight change of the lines



profile on individual diffraction patterns is visible. The patterns for all samples revealed the existence of the Nb ( $Im\bar{3}m$ ; ICDD PDF4 04-004-8311),  $\alpha$ -Ti ( $P63/mmc$ ; ICDD PDF4 04-011-9045), and Zr ( $P63/mmc$ ; ICDD PDF4 04-003-5041) phases, which are suitable for the initial powders. The powders Ti-25Nb-5Zr after sieve separation were subject to more detailed analysis using the Rietveld method based on the diffraction pattern of milled powders. In table 3 are presented calculated the lattice parameters of all phases recognized in the material correlated to powders fraction. A slight increase in the lattice parameter for Nb and Ti was observed with increasing particle size. The increasing particle size of powders after milling showed a slight increase in the lattice parameter  $a_0$  for Nb from 0.33053 nm for Ti-25Nb-5Zr(I) powder to a value of 0.33079 nm for Ti-25Nb-5Zr(III) powder. Analogous changes are observed for the Ti element in powder after milling. The parameters of  $\alpha$ Ti increment from 0.29519 nm to 0.29551 for  $a_0$  and from 0.46840 nm to 0.46912 nm. The opposite situation was observed for Zr, where a slight decrease of lattice parameter (from 0.32350 nm to 0.31075) with an increase in particle size.

The variations may be relevant to the mechanical character of the starting powders of the various elements. The structural behavior of the material in the process of mixing and milling corresponds to the powder recharacterization in the above processes from the divisions into brittle and ductile materials. Conclude that the processes in the mill occur cyclically as successive processes of cold welding and brittle cracking and milling. The division into brittle and ductile initial powders is used. For the brittle, we can include zirconium. Within the elementary cell, we observe a gentle contraction of the elementary cell due to processes that cause an increase in stress inside the powder particles.

On the other hand, titanium and niobium can be categorized as ductile, meaning that the processes between the materials begin with cold welding [25,67,68]. At the structural level, we observed the expansion of the elemental unit cell. It can be concluded that milling processes, even in the context of mixing of starting powders, impact the material's structure in the dimension of elementary unit cells.

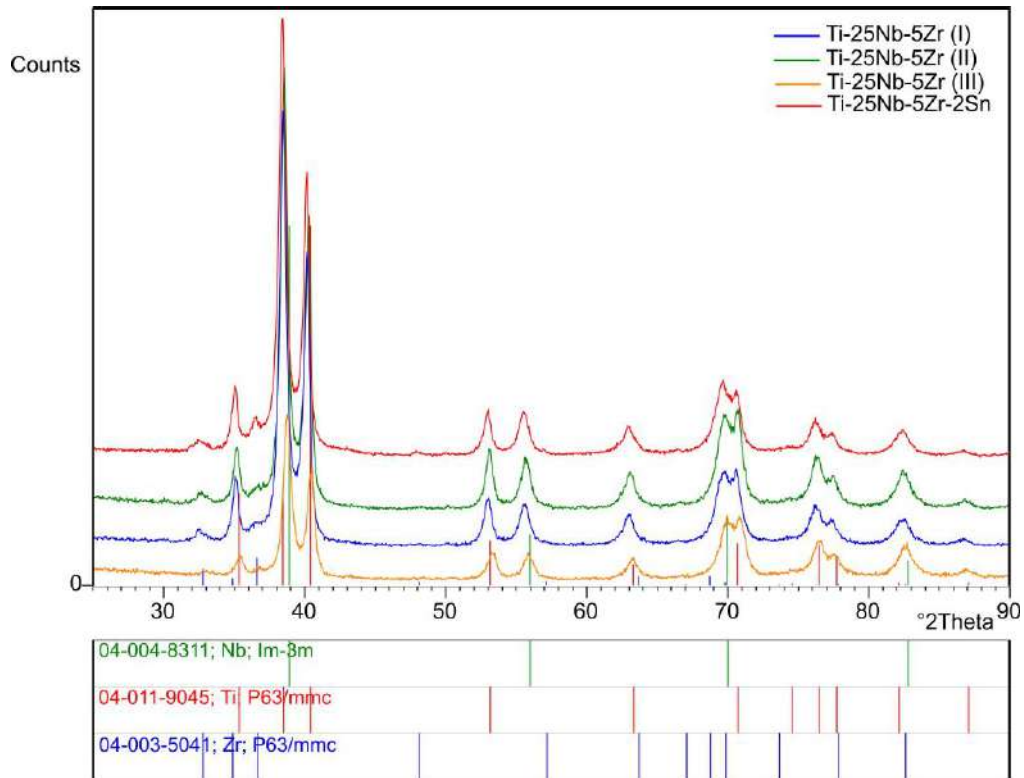


Figure 6. X-ray diffraction pattern of powders after milling

Table 3 Unit-cell parameters of the  $\alpha$  and  $\beta$  phases of the milled samples.

Phase	Lattice parameter [nm]					Types of changes
	Unit-cell parameter [nm]	ICDD*	Sample			
			Ti-25Nb-5Zr(I)	Ti-25Nb-5Zr(II)	Ti-25Nb-5Zr(III)	
Nb	$a_0$	0.3310	0.33053(3)	0.33059(4)	0.33079(1)	↑
$\alpha$ Ti	$a_0$	0.2950	0.29519(3)	0.29523(4)	0.29551(9)	↑
	$c_0$	0.4682	0.46840(3)	0.46862(1)	0.46912(3)	↑
$\alpha$ Zr	$a_0$	0.3232	0.32350(5)	0.31519(4)	0.31075(4)	↓
	$c_0$	0.5147	0.50723(1)	0.50312(2)	0.50186(1)	↓

After isostatic pressing and sintering, the samples were subjected to observation by an optic microscope, scanning electron microscopy, and phase composition analysis by X-ray diffraction methods. Regardless of the construction method, the diffraction patterns revealed the presence of two

phases  $\alpha$ -Ti (P63/mmc; ICDD PDF 4 04-008-4973) and  $\beta$ -Ti (Im-3m; ICDD PDF 4 00-044-1288) (fig. 7). This indicates the presence of a partial synthesis of the obtained material. The formation of a  $\beta$  phase in the material after sintering is due to the presence of 25 wt.% of the element Nb as a  $\beta$  -stabilizer of titanium. In contrast, the contribution of the  $\alpha$  phase is enhanced by using an  $\alpha$  -stabilizer such as Zr. Significantly, tin does not stabilize either phase, as it is neutral to titanium [69].

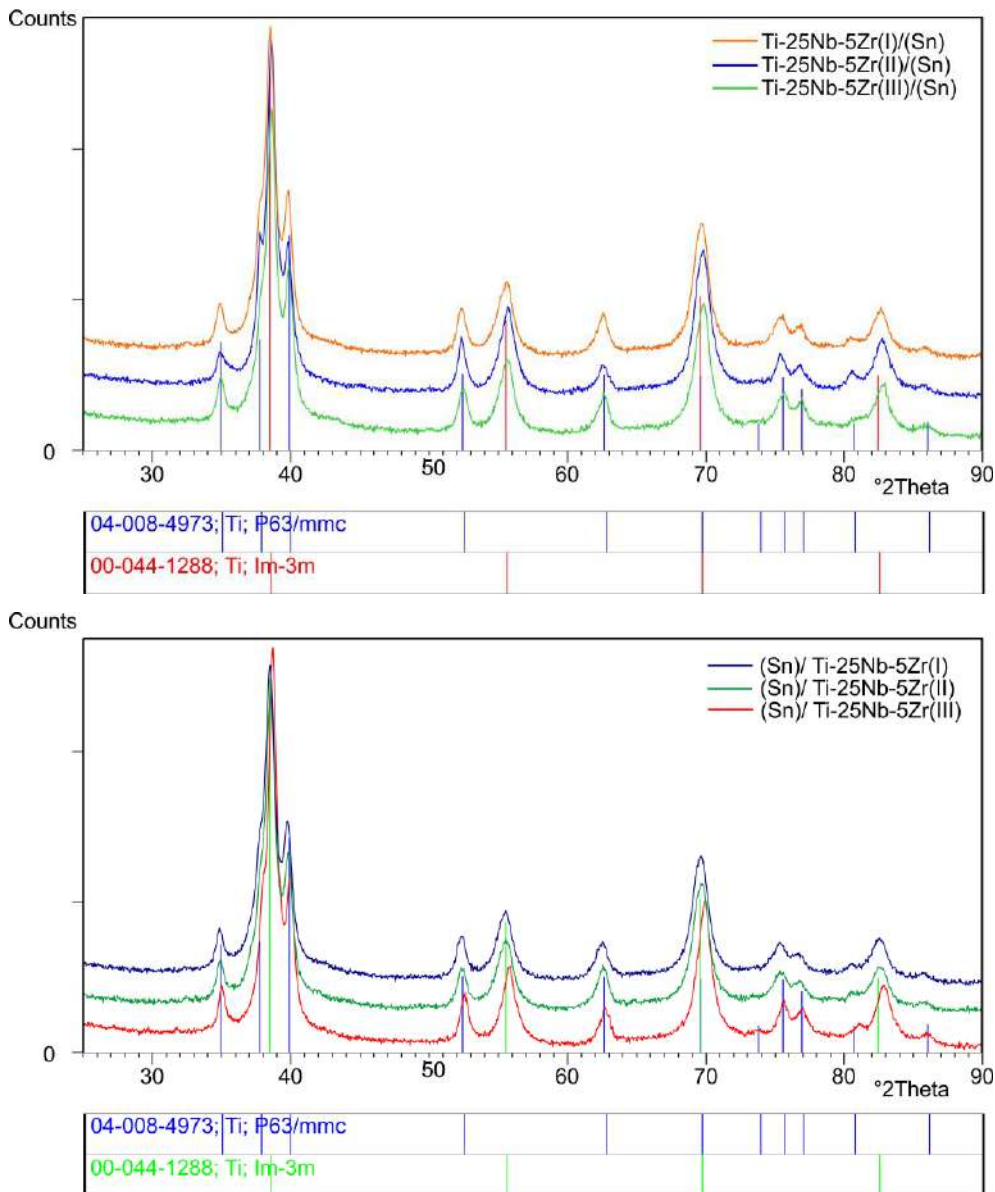


Figure 7. X-ray diffraction patterns of samples after forming the gradient material and sintering

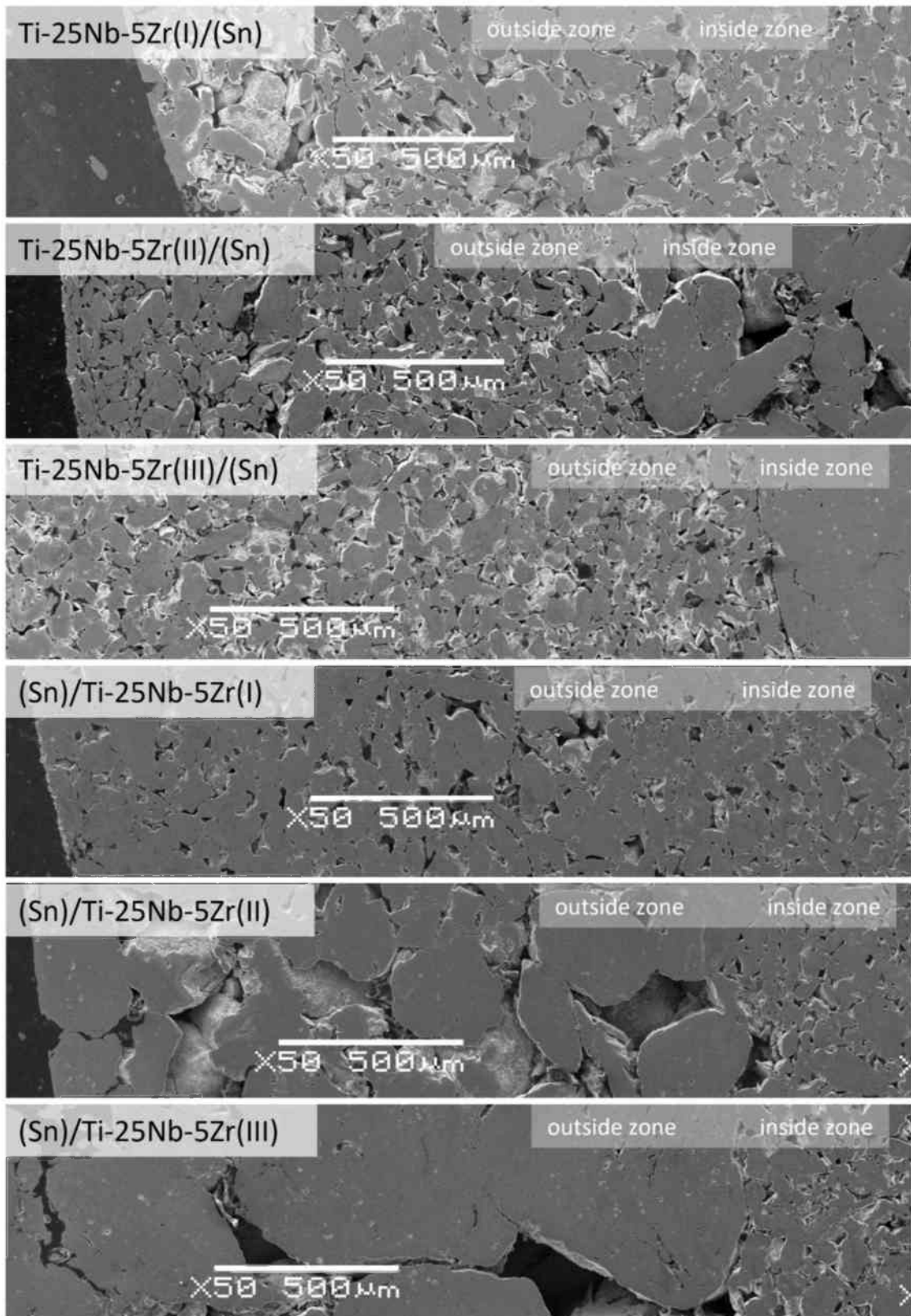


Figure 8. SEM images of the sintered samples show a cross-section of the external and internal areas.

Observation of panoramic SEM images (fig. 8) from cross-sections of sintered samples confirmed significant differences in the microstructure of the different zones depending on the powder fractions used. The difference between the inner and outer areas is visible. Generally, the presence of porosity in the element seems relevant in terms of surface development and influence on mechanical properties. In bone tissue, four differentiated types of cells are responsible for specific phases of bone growth in a constant state of remodeling: osteoblasts, osteoclasts, osteocytes, and bone lining cells, which are considered precursors of osteoblasts [70]. Each of these cells has high specifications. The implant porosity should be designed with a strict pore structure, which can improve tissue ingrowth and connection between bone and implant. Additionally, the surface roughness in three levels (large-, micro- and nano-scaled) affect on osseointegration and biomechanical connection [4]. Therefore, three different architectures for the outer zone of the component have been proposed (fig. 8). At the same time, the implant should exhibit suitable mechanical properties, including the strength of stiffness provided by a zone that exhibits a lower porosity. Panoramic OM images revealed a gradient band between the zones. This is clearly visible that powder particle size influences the architecture of the obtained porosity. In addition, necks, i.e., stable particle connections formed by diffusion processes, were observed between powder particles, leading to a stable and constant connection between the zones. More importantly, a clearly marked connection is observed between the inside and outer zones of the whole element. The two-stage cold isostatic pressing has resulted in visibly greater compaction inside the element. A stereological method based on optical microscope images was used to analyze porosity. The outer zone of samples (Sn)/Ti-25Nb-5Zr were constructed with use three different gradations of powder after pre-homogenization and agglomeration For the sample with an outer zone of Ti-25Nb-5Zr(I), the total porosity of the outer zone is 43%, for the sample with an outer zone of Ti-25Nb-5Zr(II) this value is 26%, for the sample with an outer zone of Ti-25Nb-5Zr(III) Value of total porosity is 20%. As the gradation of the powder used for the outer zone increased, total porosity decreased. Samples in which the inner zone was constructed of Ti-25Nb-5Zr-2Sn powder were also analyzed. In this case, the overall porosity is 27%. However, using the same powder to construct the outer

zone resulted in a total porosity of almost 37%. Such a difference may be due to the two-stage pressing. Double pressing of the inner zone can significantly reduce the porosity of the zone. Regarding pore architecture and potential medical application, the average size of the pore cross-sectional area and Feret diameter values for each area were carefully analyzed. For the outer zones created by powders with increasing gradation, analysis was revealed a decrease in the average pore cross-sectional area. For powders with the smallest gradation average area of pores is over  $500 \mu\text{m}^2$  (sample (Sn)/ Ti-25Nb-5Zr(I)), and for powders with the coarsest gradation this value is over  $1200 \mu\text{m}^2$ . However, the average value is confused due to the fact that as the particle size of the powders increased, more and more pores with very low cross sections were detected. However, in terms of the cross-sectional area of the pores for all three samples, the porosity structure of the outer zone is 90% of the cross-sectional area of pores with a size of more than  $500 \mu\text{m}^2$ . A pore size of 100 to 500  $\mu\text{m}$  in diameter agrees with the size of the Haversian canal in bone, at the same time, has been identified as the most optimal pore size for bone tissue growth [71,72]. Pores with 10-75  $\mu\text{m}$  diameter allow fibrous tissue to penetrate and are also crucial for potential stabilization. And pores with a diameter of 75-100  $\mu\text{m}$  penetrated non-mineralized osteoid tissue [73,74]. Regarding literature reports, the pores were also detailed analyzed in terms of Feret diameter. All samples in the outer part showed a very high percentage of pores with a diameter of more than 100  $\mu\text{m}$ , considered the most favored for osteointegration. For the outer zone of (Sn)/ Ti-25Nb-5Zr(II) sample, the participation of pores with a diameter larger than 500  $\mu\text{m}$  is more than 60% among the surface area of all pores.

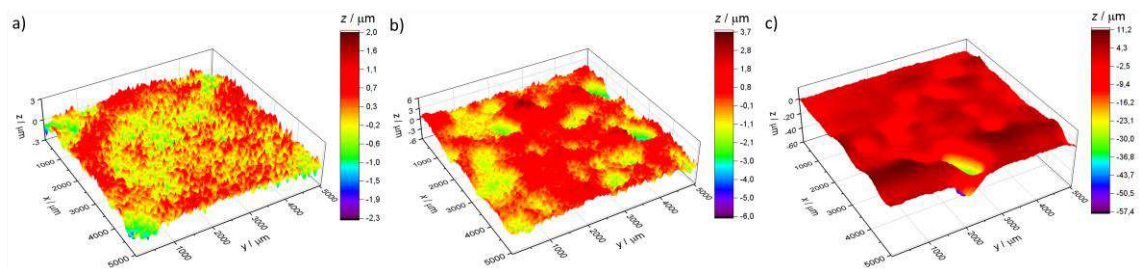


Fig 9. Surface topography maps of the Ti-25Nb-5Zr(I)/(Sn) (a), Ti-25Nb-5Zr(II)/(Sn) (b) and Ti-25Nb-5Zr(III)/(Sn) (c) samples for areas without tin.



The surface topography maps (fig 9) show the surface of sintered Ti-25Nb-5Zr(I)/(Sn), Ti-25Nb-5Zr(II)/(Sn), and Ti-25Nb-5Zr(III)/(Sn) samples only for areas without tin (outer area). Firstly, the surface scans confirm the diversity in shape and pore size. The arithmetical mean height (Sa) expresses an absolute value of the difference in the height of each point compared to the arithmetical mean of the surface. The Sa parameter increased for Ti-25Nb-5Zr(II)/(Sn) and Ti-25Nb-5Zr(III)/(Sn) about 4 and 8 times, respectively, compared to Ti-25Nb-5Zr(I)/(Sn) sample. This is related to the size of Ti-25Nb-5Zr particles. The size of the pores, including their depth directly depends on the size of the particles. In addition, the maximum pit depth (parameter Sv) for Ti-25Nb-5Zr(I)/(Sn), Ti-25Nb-5Zr(II)/(Sn), and Ti-25Nb-5Zr(III)/(Sn) is 2.3, 5.9, 55.1  $\mu\text{m}$ , respectively. This indicates that the pore diameter also increases with the size of the alloy particles.

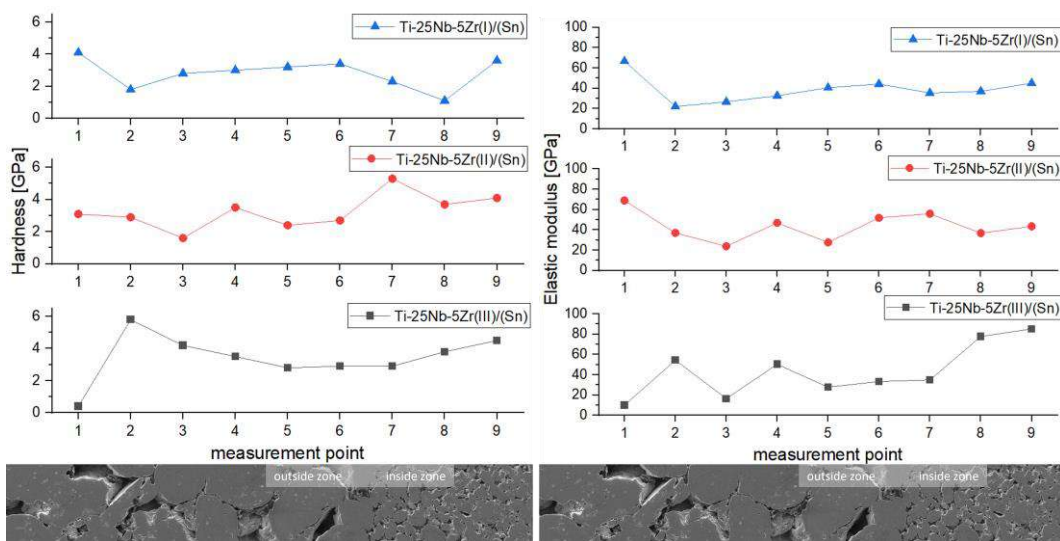


Fig 10. A hardness measurement and an instrumental elastic modulus of the Ti-25Nb-5Zr(I)/(Sn), Ti-25Nb-5Zr(II)/(Sn), and Ti-25Nb-5Zr(III)/(Sn) samples in relation to the location of measurement point (from the outer zone to the inside zone).

The first step to determine the potential medical application of elements was to check the mechanical properties of the obtained samples. The test was carried out on a micro-scale. This means that it measures one or several powder particles joined together, so not representative of the entire element, most



importantly, it ignores porosity. The literature shows [75–77] that introducing porosity into the material can decrease Young's modulus, and a linear relationship between percentage porosity and elasticity has been confirmed for titanium-based alloy. This is significant because Young's modulus of current use implants is too high compared to human bone [78]. Indentations were carried out on a sample cross-section, from the sample's edge to its center. Figure 10 shows a graph of hardness measurements and instrumental modulus of elasticity for samples Ti-25Nb-5Zr(I)/(Sn), Ti-25Nb-5Zr(II)/(Sn) and Ti-25Nb-5Zr(III)/(Sn) depending on the location of the indentation. There are no significant changes in the hardness values across the material, which is understandable because there is no significant compositional gradient. The difference between the outer and inside parts of the sample is mainly based on gradation derived from the addition of tin. Measuring points 1-6 certainly fall into the outer zone, and the average microhardness value is about 2.5 GPa for all samples. However, analysis of individual measurement points showed that differences in individual microhardness are the largest for the sample Ti-25Nb-5Zr(II)/(Sn). The average value of the modulus of elasticity for the 1-6 measurements (the outer zone of the sample) for all samples is about 35 GPa. This is well below the values of titanium-based materials currently used in medicine for implants. The sample Ti-25Nb-5Zr(I)/(Sn) maintains the most stable values. As the gradation increases, there are also more significant fluctuations in the measured values.

Table 3. Hardness and instrumental elastic modulus of Ti-25Nb-5Zr(I)/(Sn), Ti-25Nb-5Zr(II)/(Sn) and Ti-25Nb-5Zr(III)/(Sn) samples in relation to the location of measurement point

Measur- -ement point	Hardness [GPa]			Instrumental elastic modulus		
	Ti-25Nb- 5Zr(I)/(Sn)	Ti-25Nb- 5Zr(II)/(Sn)	Ti-25Nb- 5Zr(III)/(Sn)	Ti-25Nb- 5Zr(I)/(Sn)	Ti-25Nb- 5Zr(II)/(Sn)	Ti-25Nb- 5Zr(III)/(Sn)
1	4.1	3.1	0.4	66.7	68.9	10.0
2	1.8	2.9	5.8	22.1	36.9	54.4
3	2.8	1.6	4.3	26.7	23.8	16.5
4	3.0	3.5	3.5	32.7	46.9	50.3

5	3.3	2.4	2.8	40.6	27.6	27.8
6	3.4	2.7	2.9	44.2	51.8	33.4
7	2.3	5.3	2.9	35.4	55.9	35
8	1.1	3.7	3.8	31.2	36.7	77.7
9	3.6	4.1	4.5	45.1	43.4	85.2

#### 4. Conclusions

The observations and the analysis of the results obtained for the samples constructed from the two permanently connected zones allowed us to develop the following conclusions.

Firstly, the powder metallurgy method can be successfully applied to produce functionally graded materials with variable porosity. Moreover, sieve separation is suitable for controlling the size of powder particles and, through this, influences the pores in the material after sintering. The insignificant addition of tin is a process control agent that is harmless to the human body. This makes it possible to control the powder particles obtained with the same technological parameters during the mechanical alloying. Furthermore, the powders are more uniform in terms of morphology and size after these processes. Considering the medical application and, therefore, the requirements for the materials, such differentiation of powders can facilitate obtaining a component with specific mechanical properties.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

#### References

- [1] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review, *Prog. Mater. Sci.* 54 (n.d.) 397–425.  
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>.
- [2] K.J. Bozic, S.M. Kurtz, E. Lau, K. Ong, D.T.P. Vail, D.J. Berry, The epidemiology of revision total hip arthroplasty in the United States, *J. Bone Joint Surg. Am.* 91 (2009) 128–133.

<https://doi.org/10.2106/JBJS.H.00155>.

- [3] B.S. Simão, D.D. Costa, M.C.T. Cangussu, B.S. Sotto-Maior, R.L. Devita, J.J. de Carvalho, I. da S. Brum, Observational Study on the Success Rate of Osseointegration: A Prospective Analysis of 15,483 Implants in a Public Health Setting, *BioMed* 2022, Vol. 2, Pages 422-430. 2 (2022) 422–430. <https://doi.org/10.3390/BIOMED2040033>.
- [4] M.E. Hoque, N.N. Showva, M. Ahmed, A. Bin Rashid, S.E. Sadique, T. El-Bialy, H. Xu, Titanium and titanium alloys in dentistry: current trends, recent developments, and future prospects, *Heliyon*. 8 (2022) e11300. <https://doi.org/10.1016/J.HELİYON.2022.E11300>.
- [5] M. Long, H.J. Rack, Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective, *Biomaterials*. 19 (1998) 1621–1639. [http://ac.els-cdn.com/S0142961297001464/1-s2.0-S0142961297001464-main.pdf?\\_tid=336ffae0-4f3a-11e7-9b37-00000aab0f6b&acdnat=1497249884\\_9f10f7e0a8896e360dda31d47f5170b1](http://ac.els-cdn.com/S0142961297001464/1-s2.0-S0142961297001464-main.pdf?_tid=336ffae0-4f3a-11e7-9b37-00000aab0f6b&acdnat=1497249884_9f10f7e0a8896e360dda31d47f5170b1) (accessed June 12, 2017).
- [6] K. Lukashevich, V. Sheremetyev, A. Komissarov, V. Cheverikin, V. Andreev, S. Prokoshkin, V. Brailovski, Effect of Cooling and Annealing Conditions on the Microstructure, Mechanical and Superelastic Behavior of a Rotary Forged Ti–18Zr–15Nb (at. %) Bar Stock for Spinal Implants, *J. Funct. Biomater.* 13 (2022). <https://doi.org/10.3390/JFB13040259>.
- [7] M. Niinomi, Recent metallic materials for biomedical applications, *Metall. Mater. Trans. A*. 33 (2002) 477–486. <https://doi.org/10.1007/s11661-002-0109-2>.
- [8] Y. Li, C. Yang, H. Zhao, S. Qu, X. Li, Y. Li, New developments of ti-based alloys for biomedical applications, *Materials (Basel)*. 7 (2014) 1709–1800. <https://doi.org/10.3390/ma7031709>.
- [9] K.M. Kim, H.Y. Kim, S. Miyazaki, Effect of Zr Content on Phase Stability, Deformation Behavior, and Young's Modulus in Ti–Nb–Zr Alloys, *Mater.* 2020, Vol. 13, Page 476. 13 (2020) 476. <https://doi.org/10.3390/MA13020476>.

- [10] O. Mishchenko, O. Ovchynnykov, O. Kapustian, M. Pogorielov, New Zr-Ti-Nb Alloy for Medical Application: Development, Chemical and Mechanical Properties, and Biocompatibility, *Mater.* 2020, Vol. 13, Page 1306. 13 (2020) 1306. <https://doi.org/10.3390/MA13061306>.
- [11] Q. Li, X. Ma, C. Xiong, W. Qu, Y. Li, Effects of annealing temperature on microstructures and shape memory effect of Ti-19Zr-11Nb-2Ta alloy sheets, *J. Alloys Compd.* 897 (2022) 162728. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162728>.
- [12] S. Li, I.U. Rehman, J.-H. Lim, W.-T. Lee, J.B. Seol, J.G. Kim, T.-H. Nam, Effect of Sn content on microstructure, texture evolution, transformation behavior and superelastic properties of Ti–20Zr–9Nb–(2–5)Sn (at.%) shape memory alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 827 (2021) 141994. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141994>.
- [13] S. Li, M. Choi, T. Nam, Role of fine nano-scaled isothermal omega phase on the mechanical and superelastic properties of a high Zr-containing Ti–Zr–Nb–Sn shape memory alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 782 (2020) 139278. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139278>.
- [14] S. Hu, T. Li, X. Li, G. Zhang, J. Li, F. Guo, D. Liu, Electrochemical behavior, passive film characterization and in vitro biocompatibility of Ti-Zr-Nb medium-entropy alloys, *J. Mater. Sci.* 58 (n.d.). <https://doi.org/10.1007/s10853-022-08128-1>.
- [15] I.H. Elshamy, · Magdy, A.M. Ibrahim, · Sayed, S.A. Rehim, · Nobl, F. El Boraie, Electrochemical Characteristics of a Biomedical Ti 70 Zr 20 Nb 7.5 Ta 2.5 Refractory High Entropy Alloy in an Artificial Saliva Solution, 1 (2023) 3. <https://doi.org/10.1007/s40735-022-00726-5>.
- [16] A. Biesiekierski, J. Wang, M. Abdel-Hady Gepreel, C. Wen, A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys, *Acta Biomater.* 8 (2012) 1661–1669. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.01.018>.
- [17] J.J. Pavón, P. Trueba, J. a. Rodríguez-Ortiz, Y. Torres, Development of new titanium implants with longitudinal gradient porosity by space-holder technique, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 6103–6112.

<https://doi.org/10.1007/s10853-015-9163-1>.

- [18] I. Matuła, G. Dercz, J. Barczyk, Titanium/Zirconium functionally graded materials with porosity gradients for potential biomedical applications, *Mater. Sci. Technol.* 0836 (2019) 1–6.  
<https://doi.org/10.1080/02670836.2019.1593603>.
- [19] M. McGregor, S. Patel, S. McLachlin, Mihaela Vlasea, Architectural bone parameters and the relationship to titanium lattice design for powder bed fusion additive manufacturing, *Addit. Manuf.* 47 (2021) 102273. <https://doi.org/10.1016/J.ADDMA.2021.102273>.
- [20] D.T. Sarathchandra, S. Kanmani Subbu, N. Venkaiah, Functionally graded materials and processing techniques: An art of review, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 21328–21334.  
<https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2018.06.536>.
- [21] M. Naebe, K. Shirvanimoghaddam, Functionally graded materials: A review of fabrication and properties, *Appl. Mater. Today.* 5 (2016) 223–245. <https://doi.org/10.1016/J.APMT.2016.10.001>.
- [22] Z. Hu, Z. Ma, L. Yu, Y. Liu, Functionally graded materials with grain-size gradients and heterogeneous microstructures achieved by additive manufacturing, *Scr. Mater.* 226 (2023) 115197.  
<https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2022.115197>.
- [23] F.H. Froes, Powder metallurgy of titanium alloys, *Adv. Powder Metall. Prop. Process. Appl.* (2013) 202–240.  
<https://doi.org/10.1533/9780857098900.2.202>.
- [24] L. Farbaniec, G. Dirras, A. Krawczynska, F. Momprou, H. Couque, F. Naimi, F. Bernard, D. Tingaud, Powder metallurgy processing and deformation characteristics of bulk multimodal nickel, *Mater. Charact.* 94 (2014) 126–137. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.05.008>.
- [25] C. Suryanarayana, F.H. Froes, Mechanical Alloying of Titanium-Base Alloys, *Adv. Mater.* 5 (1993) 96–106.  
<https://doi.org/10.1002/adma.19930050205>.

- [26] G. Dercz, I. Matuła, Effect of ball milling on the properties of the porous Ti-26Nb alloy for biomedical applications, *Mater. Tehnol.* 51 (2017) 795–803. <https://doi.org/10.17222/mit.2016.269>.
- [27] G. Dercz, I. Matuła, M. Zubko, Structure and Mechanical Properties of the New Ti<sub>30</sub>Ta<sub>20</sub>Nb Biomedical Alloy Prepared in the Annealing Process of the High Energy Ball Milled Nanocrystalline Precursors, 18 (2018) 1–11. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.15847>.
- [28] A. Rodriguez-Contreras, M. Punset, J.A. Calero, F.J. Gil, E. Ruperez, J.M. Manero, Powder metallurgy with space holder for porous titanium implants: A review, *J. Mater. Sci. Technol.* 76 (2021) 129–149. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.11.005>.
- [29] I. Matuła, G. Dercz, M. Zubko, J. Maszybrocka, J. Jurek-Suliga, S. Golba, I. Jendrzewska, Microstructure and porosity evolution of the ti–35zr biomedical alloy produced by elemental powder metallurgy, *Materials (Basel)*. (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13204539>.
- [30] A. Gupta, M. Talha, Recent development in modeling and analysis of functionally graded materials and structures, *Prog. Aerosp. Sci.* 79 (2015) 1–14. <https://doi.org/10.1016/J.PAEROSCI.2015.07.001>.
- [31] F. Watari, A. Yokoyama, F. Saso, M. Uo, T. Kawasaki, Fabrication and properties of functionally graded dental implant, *Compos. Part B Eng.* (1997). [https://doi.org/10.1016/s1359-8368\(96\)00021-2](https://doi.org/10.1016/s1359-8368(96)00021-2).
- [32] Y. Torres, P. Trueba, J. Pavón, I. Montealegre, J.A. Rodríguez-Ortiz, Designing, processing and characterisation of titanium cylinders with graded porosity: An alternative to stress-shielding solutions, *Mater. Des.* 63 (2014) 316–324. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.06.012>.
- [33] J.J. Pavón, P. Trueba, J.A. Rodríguez-Ortiz, Y. Torres, Development of new titanium implants with longitudinal gradient porosity by space-holder technique, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 6103–6112. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9163-1>.
- [34] Z.Z. Fang, J.D. Paramore, P. Sun, K.S.R. Chandran, Y. Zhang, Y. Xia, F. Cao, M. Koopman, M. Free, Powder metallurgy of titanium – past,

present, and future, <https://doi.org/10.1080/09506608.2017.1366003>.  
63 (2017) 407–459. <https://doi.org/10.1080/09506608.2017.1366003>.

- [35] G. Dercz, I. Matuła, M. Zubko, J. Dercz, Phase composition and microstructure of new Ti-Ta-Nb-Zr biomedical alloys prepared by mechanical alloying method, *Powder Diffr.* 32 (2017) S186–S192. <https://doi.org/10.1017/S0885715617000045>.
- [36] D.B. Wiles, R.A. Young, A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns, *J. Appl. Cryst.* 14 (1981) 149–151.
- [37] H.M. Rietveld, A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structure, *J. Appl. Cryst.* 3 (1969) 65–69.
- [38] R.A. Young, *The Rietveld method*, Oxford Univ. Press. (1993).
- [39] G. Dercz, B. Formanek, K. Prusik, L. Pająk, Microstructure of Ni(Cr)-TiC-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> composite powder, *J. Mater. Process. Technol.* 162–163 (2005) 15–19. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.02.004>.
- [40] G. Dercz, D. Oleszak, K. Prusik, L. Pająk, Rietveld-based quantitative analysis of multiphase powders with nanocrystalline NiAl and FeAl phases, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 18 (2008) 764–768. [http://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no\\_81808/dercz.pdf](http://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_81808/dercz.pdf) (accessed June 12, 2017).
- [41] T. Goryczka, G. Dercz, K. Prusik, L. Pająk, E. Łągiewka, Crystallite size determination of MgO nanopowder from X-ray diffraction patterns registered in GIXD technique, *Solid State Phenom.* 163 (2010) 177–182. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.163.177>.
- [42] ISO 14577-4; *Metallic materials — Instrumented indentation test for hardness and materials parameters — Part 4: Test method for metallic and non-metallic coatings*, (2006).
- [43] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564–1583. <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>.



- [44] G. Dercz, I. Matuła, J. Maszybrocka, M. Zubko, J. Barczyk, L. Pająk, S. Stach, Effect of milling time and presence of Sn on the microstructure and porosity of sintered Ti-10Ta-8Mo and Ti-10Ta-8Mo-3Sn alloys, *J. Alloys Compd.* 791 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.287>.
- [45] I. Matuła, M. Zubko, G. Dercz, Role of Sn as a process control agent on mechanical alloying behavior of nanocrystalline titanium based powders, *Materials (Basel)*. 13 (2020) 2110. <https://doi.org/10.3390/ma13092110>.
- [46] G. Dercz, I. Matuła, J. Maszybrocka, Properties of Porous Ti-26Nb-6Mo-1.5Sn Alloy Produced via Powder Metallurgy for Biomedical Applications, *Phys. Met. Metallogr.* 120 (2019). <https://doi.org/10.1134/S0031918X19130040>.
- [47] H. Matsumoto, S. Watanabe, S. Hanada, Beta TiNbSn alloys with low young's modulus and high strength, *Mater. Trans.* 46 (2005) 1070–1078. <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.1070>.
- [48] N. Okano, Y. Shinohara, Y. Kusano, M. Tahara, T. Inamura, S. Miyazaki, H. Hosoda, Effect of Sn Content on Phase Constitution and Mechanical Properties of Ti-Cr-Sn Shape Memory Alloys, in: *Mater. Today Proc.*, 2015: pp. S825–S828. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.07.409>.
- [49] H.Y. Kim, T. Fukushima, P.J.S. Buenconsejo, T. hyun Nam, S. Miyazaki, Martensitic transformation and shape memory properties of Ti-Ta-Sn high temperature shape memory alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 528 (2011) 7238–7246. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.06.021>.
- [50] T. Ozaki, H. Matsumoto, S. Watanabe, S. Hanada, Beta Ti Alloys with Low Young's Modulus, *Mater. Trans.* 45 (2004) 2776–2779. <https://doi.org/10.2320/matertrans.45.2776>.
- [51] Y.I. Yoshimitsu Okazaki, K. Kyo, T. Tateishi, Corrosion resistance and corrosion fatigue strength of new titanium alloys for medical implants without V and Al, *Mater. Sci. Eng. A.* 213 (1996) 138–147. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(96\)10247-1](https://doi.org/10.1016/0921-5093(96)10247-1).
- [52] A. Cremasco, A.D. Messias, A.R. Esposito, E.A.D.R. Duek, R. Caram,

Effects of alloying elements on the cytotoxic response of titanium alloys, *Mater. Sci. Eng. C*. 31 (2011) 833–839.

<https://doi.org/10.1016/j.msec.2010.12.013>.

- [53] H.C. Hsu, S.C. Wu, Y.S. Hong, W.F. Ho, Mechanical properties and deformation behavior of as-cast Ti-Sn alloys, *J. Alloys Compd.* 479 (2009) 390–394. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.12.064>.
- [54] A. Nouri, P.D. Hodgson, C.E. Wen, Effect of process control agent on the porous structure and mechanical properties of a biomedical Ti–Sn–Nb alloy produced by powder metallurgy, (2009). <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.10.005>.
- [55] A. Nouri, X. Chen, Y. Li, Y. Yamada, P.D. Hodgson, C. Wen, Synthesis of Ti-Sn-Nb alloy by powder metallurgy, *Mater. Sci. Eng. A*. 485 (2008) 562–570. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.10.010>.
- [56] A.M. Omran, K.D. Woo, D.K. Kim, S.W. Kim, M.S. Moon, N.A. Barakat, D.L. Zhang, Effect of Nb and Sn on the Transformation of  $\alpha$ -Ti to  $\beta$ -Ti in Ti-35 Nb-2.5 Sn Nanostructure Alloys using Mechanical Alloying, *Met. Mater. Int.* 14 (2008) 321–325. <https://doi.org/10.3365/met.mat.2008.06.321>.
- [57] M.K. Zadra, S. Srl Viale Dante, Mechanical alloying of titanium, *Mater. Sci. Eng. A*. 583 (2013) 105–113. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.06.064>.
- [58] V. Chawla, S. Prakash, B.S. Sidhu, State of the Art: Applications of Mechanically Alloyed Nanomaterials—A Review, *Mater. Manuf. Process.* 22 (2007) 469–473. <https://doi.org/10.1080/10426910701235900>.
- [59] C. Suryanarayana, N. Al-Aqeeli, Mechanically alloyed nanocomposites, *Prog. Mater. Sci.* 58 (2013) 383–502. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.10.001>.
- [60] M.F. Giordana, M.R. Esquivel, E. Zelaya, A detailed study of phase evolution in Cu-16 at. %Al and Cu-30 at. %Al alloys under different types of mechanical alloying processes, *Adv. Powder Technol.* 26 (2015) 470–

477. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2014.12.005>.

- [61] S. Çınar, I.D. Tevis, J. Chen, M. Thuo, Mechanical Fracturing of Core-Shell Undercooled Metal Particles for Heat-Free Soldering, *Sci. Rep.* 6 (2016) 21864. <https://doi.org/10.1038/srep21864>.
- [62] Z. Cai, X. Cheng, J. Chen, T. Xiang, G. Xie, Optimized mechanical properties of titanium-oxygen alloys by powder metallurgy, *J. Mater. Res. Technol.* 21 (2022) 4151–4163. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2022.11.029>.
- [63] Q. Chen, H. Zhang, S. Zhou, Y. Cai, X. Li, Y. Xu, A novel high-entropy alloy with excellent damping property toward a large strain amplitude environment, *J. Alloys Compd.* 802 (2019) 493–501. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2019.06.247>.
- [64] F. Hosseini-Gourajoubi, M. Pourabdoli, D. Uner, S. Raygan, Effect of process control agents on synthesizing nano-structured 2Mg-9N-Y catalyst by mechanical milling and its catalytic effect on desorption capacity of MgH<sub>2</sub>, *Adv. Powder Technol.* 26 (2015) 448–453. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2014.11.017>.
- [65] G. Dercz, I. Matuła, M. Zubko, A. Liberska, Structure characterization of biomedical Ti-Mo-Sn alloy prepared by mechanical alloying method, *Acta Phys. Pol. A.* 130 (2016) 1029–1032. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.130.1029>.
- [66] I. Matuła, G. Dercz, M. Zubko, K. Prusik, L. Pajak, Influence of high energy milling time on the Ti-50Ta biomedical alloy structure, *Acta Phys. Pol. A.* 130 (2016). <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.130.1033>.
- [67] C. Suryanarayana, E. Ivanov, V.. Boldyrev, The science and technology of mechanical alloying, *Mater. Sci. Eng. A.* 304 (2001) 151–158. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01465-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01465-9).
- [68] 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).
- [69] T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, B. Massalski, L.

Thaddeus, Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Editio, ASM International, 1990.

- [70] S.C. Marks, P.R. Odgren, Structure and Development of the Skeleton, in: Princ. Bone Biol., Elsevier, 2002: pp. 3–15.  
<https://doi.org/10.1016/b978-012098652-1.50103-7>.
- [71] A. Scalone Brentel, L.M. Reis De Vasconcellos, M.V. Oliveira, M. Lima De, A. Graça, L.G. Oliveira De Vasconcellos, C. Alberto, A. Cairo, Y.R. Carvalho, Histomorphometric Analysis of Pure Titanium Implants with Porous Surface Versus Rough Surface, J Appl Oral Sci. 14 (2006) 213–8. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4327200/pdf/1678-7757-jaos-14-03-0213.pdf> (accessed June 13, 2017).
- [72] L.M.R. Vasconcellos, M. V. Oliveira, M.L.A. Graça, L.G.O. Vasconcellos, C.A.A. Cairo, Y.R. Carvalho, Design of dental implants, influence on the osteogenesis and fixation, J. Mater. Sci. Mater. Med. 19 (2008) 2851–2857. <https://doi.org/10.1007/s10856-008-3421-6>.
- [73] S.F. Hulbert, F.A. Young, R.S. Mathews, J.J. Klawitter, C.D. Talbert, F.H. Stelling, Potential of ceramic materials as permanently implantable skeletal prostheses, J. Biomed. Mater. Res. 4 (1970) 433–456.  
<https://doi.org/10.1002/jbm.820040309>.
- [74] V. Karageorgiou, D. Kaplan, Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis, Biomaterials. 26 (2005) 5474–5491.  
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.02.002>.
- [75] W.F. Ho, A comparison of tensile properties and corrosion behaviour of cast Ti-7.5Mo with c. P. Ti, Ti-15Mo and Ti-6Al-4V alloys, J. Alloy. Compd. 464 (2008) 580–583.
- [76] W.F. Ho, C.P. Ju, J.H. Chern Lin, Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys, Biomaterials. 20 (1999) 2115–2122.  
[https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(99\)00114-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(99)00114-3).
- [77] C.H. Cheng, H.C. Hsu, S.C. Wu, H.W. Wang, W.F. Ho, Effects of chromium addition on structure and mechanical properties of Ti-10Zr alloy, J. Alloys Compd. 484 (2009) 524–528.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.04.148>.

- [78] G. He, M. Hagiwara, Ti alloy design strategy for biomedical applications, *Mater. Sci. Eng. C*. 26 (2006) 14–19.

<https://doi.org/10.1016/j.msec.2005.03.007>.

Dr inż. Maciej Sowa  
Politechnika Śląska  
Wydział Chemiczny,  
Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii

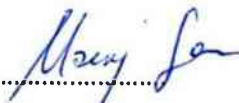
Chorzów, 27.03.2023 r.

## OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w następujących pracach:

1. Matuła I., Dercz G., Sowa M., Barylski A., Duda P., *Fabrication and characterization of new functional graded material based on Ti, Ta, and Zr by powder metallurgy method*; Materials, 21 (2021) 6609, 1-17, DOI: 10.3390/ma14216609

*Swój wkład w powstanie tej publikacji szacuję na 5%.*

27.03.2023 

data, podpis



dr Justyna Jurek-Suliga  
Uniwersytet Śląski  
Instytut Inżynierii Materiałowej  
ul. 75 Pułku Piechoty 1A  
41-500 Chorzów

Chorzów, 3.11.2020 r.

## OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w poniższej pracy:

1. Matuła I., Dercz G., Zubko M., Maszybrocka J., Jurek-Suliga J., Golba S., Jędrzejewska I.,  
*Microstructure and porosity evolution of the Ti-35Zr biomedical alloy produced by  
elemental powder metallurgy; Materials, 13 (2020) 4539,*  
DOI: 10.3390/ma13204539;  
*Swój wkład w powstanie tej publikacji szacuję na 5 %.*

03.11.2020

Data i podpis



Dr inż. Piotr Duda  
Uniwersytet Śląski  
Instytut Inżynierii Biomedycznej  
ul. Będzińska 39  
41-205 Sosnowiec

Chorzów, 27.03.2023 r.

## OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w następujących pracach:

1. Matuła I., Dercz G., Sowa M., Barylski A., Duda P., *Fabrication and characterization of new functional graded material based on Ti, Ta, and Zr by powder metallurgy method*; *Materials*, 21 (2021) 6609, 1-17, DOI: 10.3390/ma14216609

Swój wkład w powstanie tej publikacji szacuję na 10..%.



data, podpis



dr inż. Sylwia Golba  
Uniwersytet Śląski  
Instytut Inżynierii Materiałowej  
ul. 75 Pułku Piechoty 1A  
41-500 Chorzów

Chorzów, 3.11.2020 r.

### OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w poniższej pracy:

1. Matuła I., Dercz G., Zubko M., Maszybrocka J., Jurek-Suliga J., Golba S., Jędrzejewska I.,  
*Microstructure and porosity evolution of the Ti-35Zr biomedical alloy produced by  
elemental powder metallurgy; Materials, 13 (2020) 4539,*  
DOI: 10.3390/ma13204539;  
Swój wkład w powstanie tej publikacji szacuję na 5%.

09.11.2020 

data, podpis



dr Joanna Maszybrocka  
Uniwersytet Śląski  
Instytut Inżynierii Materiałowej  
ul. 75 Pułku Piechoty 1A  
41-500 Chorzów

Chorzów, 3.11.2020 r.

## OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w następujących pracach:

1. Dercz G., Matuła I., Zubko M, Kazek-Kęsik A., Maszybrocka J., Simka W., Dercz J., Świec P., Jendrzejewska I., *Synthesis of porous Ti-50Ta alloy by powder metallurgy*, Materials Characterization, (2018) Materials Characterization, 142, pp. 124-136.  
DOI: 10.1016/j.matchar.2018.05.033  
*Swój udział procentowy szacuję na 5 %*
2. Dercz G., Matuła I., Maszybrocka J., Zubko, M., Barczyk J., Pająk L., Stach S., *Effect of milling time and presence of Sn on the microstructure and porosity of sintered Ti-10Ta-8Mo and Ti-10Ta-8Mo-3Sn alloys*, Journal of Alloys and Compounds, 791, 2019 pp. 232-247, DOI: 0.1016/j.jallcom.2019.03.287  
*Swój udział procentowy szacuję na 5 %.*
3. Dercz G., Matuła I., Maszybrocka J., *Properties of porous Ti-26Nb-6Mo-1.5Sn alloy produced via powder metallurgy for biomedical applications*; Physics of Metals and Metallography, 120 (2019) 142-149, DOI: 10.1134/S0031918X19130040;  
*Swój udział procentowy szacuję na 5 %.*



4. Matuła I., Dercz G., Zubko M., Maszybrocka J., Jurek-Suliga J., Golba S., Jędrzejewska I., *Microstructure and porosity evolution of the Ti-35Zr biomedical alloy produced by elemental powder metallurgy*; *Materials*, 13 (2020) 4539,

DOI: 10.3390/ma13204539;

*Swój udział procentowy szacuję na 5. %.*

5. Dercz G., Matuła I., Maszybrocka J., Zubko M., Barczyk J., Pająk L., Stach S., *Effect of milling time and presence of Sn on the microstructure and porosity of sintered Ti-10Ta-8Mo and Ti-10Ta-8Mo-3Sn alloys*; *Journal of Alloys and Compounds*, 791 (2019) 232-247; DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.03.287;

*Swój udział procentowy szacuję na 5. %.*

3.11.2020 *Maszybrocka*

data, podpis

Dr Maciej Zubko, prof. UŚ  
Uniwersytet Śląski  
Instytut Inżynierii Materiałowej  
ul. 75 Pułku Piechoty 1A  
41-500 Chorzów

Chorzów, 27.03.2023 r.

## OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w następujących pracach:

1. Matuła I., Dercz G., Zubko M., Maszybrocka J., Jurek-Suliga J., Golba S., Jędrzejewska I.,  
*Microstructure and porosity evolution of the Ti-35Zr biomedical alloy produced by elemental powder metallurgy*; Materials, 13 (2020) 4539, DOI: 10.3390/ma13204539;

*Swój wkład w powstanie tej publikacji szacuję na 5%.*

2. Matuła I., Dercz G., Zubko M., *Role of Sn as a Process Control Agent on Mechanical Alloying Behavior of Nanocrystalline Titanium Based Powders*; Materials, 9 (2020) 1-18, DOI: 10.3390/ma13092110;

*Swój wkład w powstanie tej publikacji szacuję na 5%.*

.....  
data, podpis

Dr Julian Kubisztal  
Uniwersytet Śląski  
Instytut Inżynierii Materiałowej  
ul. 75 Pułku Piechoty 1A  
41-500 Chorzów

Chorzów, 27.03.2023 r.

### OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w następujących pracach:

1. Matuła I., Dercz G., Barylski A., Kubisztal J., *Porous Functionally Graded Material based on a new Ti-25Nb-5Zr-(2Sn) alloy produced using the powder metallurgy technique*

Swój wkład w powstanie tej publikacji szacuję na 5....%.

27.03.2023 Kubisztal

data, podpis

Dr Adrian Barylski  
Uniwersytet Śląski  
Instytut Inżynierii Materiałowej  
ul. 75 Pułku Piechoty 1A  
41-500 Chorzów

Chorzów, 27.03.2023 r.

## OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w następujących pracach:

1. Matuła I., Dercz G., Sowa M., Barylski A., Duda P., *Fabrication and characterization of new functional graded material based on Ti, Ta, and Zr by powder metallurgy method*; Materials, 21 (2021) 6609, 1-17, DOI: 10.3390/ma14216609

*Swój wkład w powstanie tej publikacji szacuję na 5 %.*

2. Matuła I., Dercz G., Barylski A., Kubisztal J., *Porous Functionally Graded Material based on a new Ti-25Nb-5Zr-(2Sn) alloy produced using the powder metallurgy technique*

*Swój wkład w powstanie tej publikacji szacuję na 5 %.*

27.03.2023 r. *Adrian Barylski*

.....  
data, podpis



Dr hab. Grzegorz Dercz, prof. UŚ  
Uniwersytet Śląski  
Instytut Inżynierii Materiałowej  
ul. 75 Pułku Piechoty 1A  
41-500 Chorzów

Chorzów, 27.03.2023 r.

## OŚWIADCZENIE

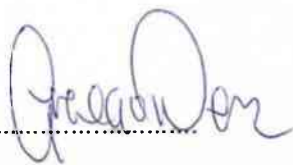
Oświadczam, że w następujących pracach:

1. Matuła I., Dercz G., Sowa M., Barylski A., Duda P., *Fabrication and characterization of new functional graded material based on Ti, Ta, and Zr by powder metallurgy method*; Materials, 21 (2021) 6609, 1-17, DOI: 10.3390/ma14216609

Swój wkład w powstanie tej publikacji szacuję na 10.....%.

2. Matuła I., Dercz G., Barylski A., Kubisztal J., *Porous Functionally Graded Material based on a new Ti-25Nb-5Zr-(2Sn) alloy produced using the powder metallurgy technique*

Swój wkład w powstanie tej publikacji szacuję na 10.....%.

27.03.2023 

data, podpis

Dr hab. Grzegorz Dercz, prof. UŚ  
Uniwersytet Śląski  
Instytut Inżynierii Materiałowej  
ul. 75 Pułku Piechoty 1A  
41-500 Chorzów

Chorzów, 3.11.2020 r.

### OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w następujących pracach:

1. Matuła I., Dercz G., Zubko M., Prusik K., Pająk L., *Influence of high energy milling time on the Ti-50Ta biomedical alloy structure*, Acta Physica Polonica A, (2016)  
DOI: 10.12693/APhysPolA.130.1033  
*Swój wkład w powstanie tej publikacji szacuję na 70%.*
2. Dercz G., Matuła I., Zubko M., Liberska A., *Structure characterization of biomedical Ti-Mo-Sn alloy prepared by mechanical alloying method*, Acta Physica Polonica A, 130 (2016) 1029-1032; DOI: 10.12693/APhysPolA.130.1029;  
*Swój wkład w powstanie tej publikacji szacuję na 65%.*
3. Dercz G., Matuła I., *Effect of ball milling on the properties of the porous Ti-26Nb alloy for biomedical applications*; Journal Materiali in Tehnologije/ Materials and Technol. 51(5)795 (2017); DOI:10.17222/mit.2016.269;  
*Swój wkład w powstanie tej publikacji szacuję na 75%.*
4. Dercz G., Matuła I., M. Zubko, J. Dercz, *Phase composition and microstructure of new Ti-Ta-Nb-Zr biomedical alloys prepared by mechanical alloying method – Powder Diffraction*. 32 (2017) S1; DOI:10.1017/S08857156170000045  
*Swój wkład w powstanie tej publikacji szacuję na 75%.*

5. Dercz G., Matuła I., Zubko M., Kazek-Kęsik A., Maszybrocka J., Simka W., Dercz J., Świec P., Jedndrzejewska I., *Synthesis of porous Ti-50Ta alloy by powder metallurgy*; *Materials Characterization*, 142 (2018); 124-136  
*Swój wkład w powstanie tej publikacji szacuję na 55%.*
  
6. Dercz G., Matuła I., Zubko M., *Dispersion and structure analysis of nanocrystalline Ti-mZrO<sub>2</sub> composite powder for biomedical applications*; *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 19(5) (2019); 2799-2806 DOI: 10.1166/jnn.2019.15846  
*Swój wkład w powstanie tej publikacji szacuję na 75%.*
  
7. Dercz G., Matuła I., Zubko M., Liberska A., *Structure and mechanical properties of new Ti-30Ta-20Nb biomedical alloy prepared in the annealing process of the high energy ball-milled nanocrystalline precursors*; *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 19(5) (2019); 2556-2566 DOI: 10.1166/jnn.2019.15847;  
*Swój wkład w powstanie tej publikacji szacuję na 80%.*
  
8. Barczyk J., Dercz G., Matuła I., Góral M., Maszybrock J., Bochenek D., Gurdziel W., *Microstructure and properties of ysz coatings prepared by plasma spray physical vapor deposition for biomedical application*, *Archives of Metallurgy and Materials* 64(2) (2019) 779-783; DOI: 10.24425/amm.2019.127613  
*Swój wkład w powstanie tej publikacji szacuję na 15%.*
  
9. Kierlik P., Hanc-Kuczkowska A., Męczyński R., Matuła I., Dercz G., *Phase composition of urban soils by x-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy analysis*, *Archives of Metallurgy and Materials* 64(3) (2019); 1029-1032, DOI:10.14425/amm.2019.129491;  
*Swój wkład w powstanie tej publikacji szacuję na 10%.*

10. Dercz G., Matuła I. Zubko M., Barczyk J., *Phase transformations and microstructural evolution of nanocrystalline Ti-18Zr-5Nb-3Sn-4Ta powders through mechanical alloying*; Materials Science and Technology (2019) DOI:10.1080/02670836.2019.1578920;  
*Swój wkład w powstanie tej publikacji szacuję na 75%.*
  
11. Matuła I., Dercz G., Barczyk J., *Titanium/Zirconium functionally graded materials with porosity gradients for potential biomedical applications*; Materials Science and Technology (2019); DOI: 10.1080/02670836.2019.1593603;  
*Swój wkład w powstanie tej publikacji szacuję na 30%.*
  
12. Dercz G., Matuła I., Maszybrocka J., *Properties of porous Ti-26Nb-6Mo-1.5Sn alloy produced via powder metallurgy for biomedical applications*; Physics of Metals and Metallography, 120 (2019) 142-149, DOI: 10.1134/S0031918X19130040;  
*Swój wkład w powstanie tej publikacji szacuję na 30%.*
  
13. Dercz G., Matuła I., Maszybrocka J., Zubko M., Barczyk J., Pająk L., Stach S., *Effect of milling time and presence of Sn on the microstructure and porosity of sintered Ti-10Ta-8Mo and Ti-10Ta-8Mo-3Sn alloys*; Journal of Alloys and Compounds, 791 (2019) 232-247; DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.03.287  
*Swój wkład w powstanie tej publikacji szacuję na 60%.*
  
14. Matuła I., Zubko M. Dercz G., *Role of Sn as a Process Control Agent on Mechanical Alloying Behavior of Nanocrystalline Titanium Based Powders*; Materials, 9 (2020) 1-18, DOI: 10.3390/ma13092110  
*Swój wkład w powstanie tej publikacji szacuję na 30%.*

15. Matuła I., Dercz G., Zubko M., Maszybrocka J., Jurek-Suliga J., Golba S., Jędrzejewska I., *Microstructure and porosity evolution of the Ti-35Zr biomedical alloy produced by elemental powder metallurgy*; *Materials*, 13 (2020) 4539, DOI: 10.3390/ma13204539;  
*Swój wkład w powstanie tej publikacji szacuję na 10%.*

16. Dercz, G., Matuła, I., Gurdziel W., Kuczera N., *Microstructure evolution of Ti/ZrO<sub>2</sub> and Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites based on nanocrystalline substrates prepared by powder metallurgy method*, *Archives of Metallurgy and Materials*, 2019, 64(2) pp. 443-450  
DOI: 10.24425/amm.2019.127558  
*Swój udział procentowy szacuję na 70 %*

17. Dercz J., Zubko M., Dercz G., Matuła I., *Effect of high energy ball milling on the structure and phase decomposition of the multiferroic Bi5Ti3FeO15 ceramics*, *Acta Physica Polonica A*, 130 (2016); DOI: 10.12693/APhysPolA.130.852;  
*Swój udział procentowy szacuję na 10 %*

03.11.2020 .....



data, podpis



dr hab. Izabela Jendrzejewska, Prof. UŚ  
Uniwersytet Śląski  
Instytut Chemii  
ul. Bankowa 14  
40-007 Katowice

Chorzów, 3.11.2020 r.

#### OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w następujących pracach:

1. Dercz G., Matuła I., Zubko M., Kazek-Kęsik A., Maszybrocka J., Simka W., Dercz J., Świec P., Jendrzejewska I., *Synthesis of porous Ti-50Ta alloy by powder metallurgy*, *Materials Characterization*, (2018) *Materials Characterization*, 142, pp. 124-136.  
DOI: 10.1016/j.matchar.2018.05.033  
Mój wkład w powstanie tej publikacji wynosi 5%.
2. Matuła I., Dercz G., Zubko M., Maszybrocka J., Jurek-Suliga J., Golba S., Jendrzejewska I., *Microstructure and porosity evolution of the Ti-35Zr biomedical alloy produced by elemental powder metallurgy*; *Materials*, 13 (2020) 4539,  
DOI: 10.3390/ma13204539;  
Mój wkład w powstanie tej publikacji wynosi 5%.

3.11.2020 I. Jendrzejewska

data, podpis