

Piotr DEPTUŁA, Izabela RUTKOWSKA, Aleksandra TOMASZUK, Katedra Inżynierii Materiałowej i Biomedycznej, Politechnika Białostocka, Białystok

BADANIA BIOMATERIAŁÓW NA BAZIE TYTANU WYTWORZONYCH METODAMI METALURGII PROSZKÓW

Streszczenie: Dużym problemem w implantologii są infekcje pooperacyjne. Infekcje w dużej mierze są wynikiem adhezji mikroorganizmów do powierzchni implantów oraz tworzeniem na ich powierzchniach biofilmu - kompleksu mikroorganizmów osadzonych na stałe do podłoża. W ostatnich latach wiele prac badawczych dotyczy wytworzenia biomateriałów o właściwościach antybakteryjnych. Próbuje się wytworzyć na powierzchni implantów powłoki, które zmniejszają zdolności adhezji oraz trwałego przyczepienia mikroorganizmów i rozwoju biofilmu. Celem pracy były badania strukturalne próbek na bazie tytanu z dodatkiem srebra, które miałyby właściwości antybakteryjne. Wyniki wskazują na możliwość tworzenia takich spieków metodami metalurgii proszków o jednorodnej strukturze i dobrych właściwościach biologicznych.

Słowa kluczowe: biomateriały, metalurgia proszków, biofilm

1. WSTĘP

Chirurgia rekonstrukcyjna czy zabiegowa umożliwia naprawę tkanek uszkodzonych w wyniku zmian chorobowych lub urazów. Możliwe jest przywrócenie im utraconych funkcji. Sukces tego typu zabiegów rekonstrukcyjnych zależy od optymalnego doboru cech użytkowych implantu oraz właściwości fizykochemicznych biomateriału. Dlatego bardzo ważną rolę odgrywają badania naukowe dotyczące biomateriałów [1].

W ostatnich latach nastąpił znaczący rozwój tych materiałów. Chociaż cechują się one wysoką biofunkcjonalnością, a zbudowane z nich konstrukcje biomedyczne są coraz doskonalsze [1], dużym problemem w implantologii pozostały infekcje pooperacyjne [3]. Infekcje te w dużej mierze są wynikiem adhezji mikroorganizmów do powierzchni implantów oraz tworzeniem na ich powierzchniach biofilmu - kompleksu mikroorganizmów osadzonych na stałe do podłoża cechującego się wysoką odpornością na antybiotyki. Istnieje wiele sposobów zapobiegania powstawania biofilmu [3]. W ostatnich latach wiele prac badawczych dotyczy wytworzenia biomateriałów o właściwościach antybakteryjnych. Popularne jest wytwarzanie na powierzchni implantów powłok, które zmniejszają zdolności adhezji oraz trwałego przyczepienia mikroorganizmów i rozwoju biofilmu [2-7].

Celem pracy były badania strukturalne próbek na bazie tytanu z dodatkiem srebra, które ma potwierdzone właściwości antybakteryjne.

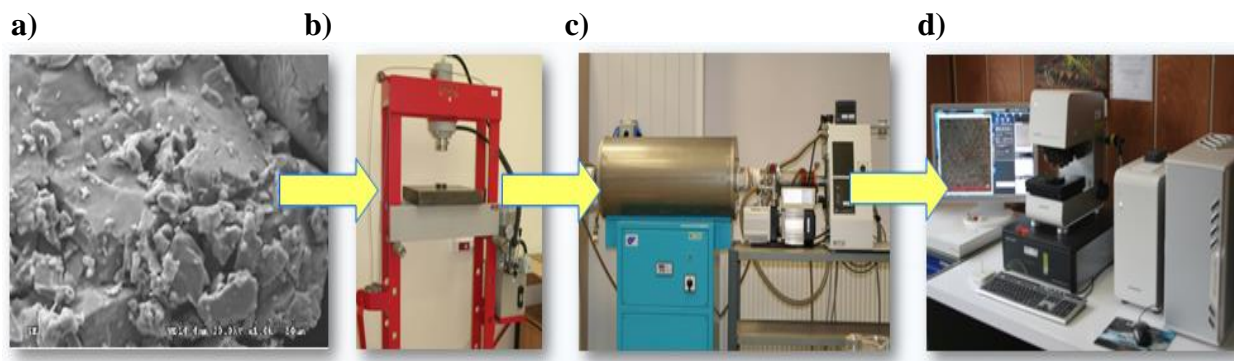
2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

2.1. Materiały

W pracy badano spieki wytworzone metodami metalurgii proszków na bazie tytanu z dodatkiem srebra (Ti + 4-12% Ag). Zastosowano proszki tytanu Alfa Aesar o czystości 99,7% oraz wielkości cząstek 40 μm , a także proszek srebra Alfa Aesar o czystości 99,9% oraz wielkości cząstek 1-3 μm . Próbkę prasowano w matrycy na prasie hydraulicznej pod ciśnieniem 500MPa, następnie spiekano w piecu rurowym w atmosferze ochronnej (próżnia) przez dwie godziny w temperaturze 1230°C. Otrzymane spieki (próbki o wymiarach \varnothing 9mm, h 2mm) wypolerowano i wytrawiono odczynnikami chemicznymi o składzie 15ml HNO₃, 3ml HF, 80ml H₂O.

2.2. Metodyka badań

Badania strukturalne materiałów wykonano używając laserowego mikroskopu konfokalnego OLYMPUS Lext OLS4000 (Rys. 1d). Składy chemiczne wykonano na skaningowym mikroskopie elektronowym Hitachi S-3000N z przystawką EDS Thermo UltraDry (Rys. 2). Na Rys. 1 przedstawiono etapy wykonywania próbek tytanowych.



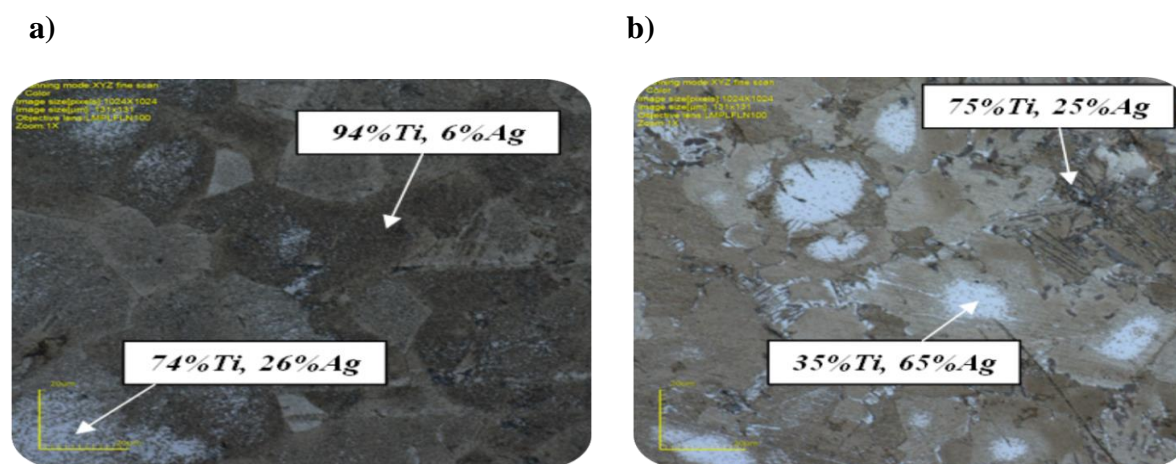
Rys. 1. Schemat wykonywanych badań: a) proszek tytanu użyty do wykonania próbek, b) prasa hydrauliczna jednoosiowa wykorzystana do prasowania mieszanek proszkowych, c) piec wysokotemperaturowy z systemem próżniowym, d) mikroskop konfokalny



Rys. 2. Elektronowy mikroskop skaningowy Hitachi S-3000N

3. WYNIKI

W pracy analizowano mikrostruktury spieków na bazie tytanu z dodatkiem srebra. Na rysunku 3 przedstawiono mikrostruktury badanych próbek tytanowych.



Rys. 3. Mikrostruktury spieków: a) Ti – 4%Ag, b) Ti – 12%Ag

Na podstawie obserwacji wykonanych zdjęć mikroskopem konfokalnym można powiedzieć, że uzyskane materiały są niejednorodne. Wyraźnie widoczne jest to w materiale z 12 % zawartością srebra, gdzie można znaleźć wiele obszarów bogatych w srebro (65%). Pojawiła się tu także struktura eutektyczna. Niejednorodność może być spowodowana niedokładnym mieszaniem naważek proszkowych, szczególnie biorąc pod uwagę wielkości cząstek srebra, które miały tendencje do zbijania się w większe aglomeraty podczas preparowania mieszanek proszkowych. Nie bez znaczenia są tutaj zawartości procentowe srebra w materiałach, biorąc pod uwagę układ fazowy Ti-Ag oraz warunki spiekania, w szczególności temperatura spiekania. Inne badania wykonane w Katedrze Inżynierii Materiałowej i Biomedycznej na Wydziale Mechanicznym Politechniki Białostockiej oraz w Zakładzie Mikrobiologii UMB wykazały właściwości antybakteryjne takich materiałów. Już kilka procent srebra dodane do stopów na bazie tytanu ograniczają zdolności przyczepne mikroorganizmów do powierzchni takich materiałów i tworzenie biofilmu. Wyniki tych badań będą opublikowane w innych artykułach naukowych.

4. WNIOSKI

Tytan i jego stopy wydają się być najbardziej perspektywnymi materiałami implantacyjnymi. Wykazują się wysoką biogodnością i biofunkcjonalnością. Groźne są jednak infekcje, które mogą doprowadzić do poważnych powikłań pooperacyjnych, po wszczepieniu implantu do organizmu. W pracy badano mikrostrukturę spieków na bazie tytanu z dodatkiem srebra, który mógłby zapewnić właściwości antybakteryjne. Jest to inna koncepcja w porównaniu z tworzeniem powłok, także z dodatkiem srebra, na powierzchniach materiałów implantacyjnych.

Biorąc pod uwagę wyniki badań, także wyniki innych prac badawczych wykonanych na Politechnice Białostockiej, można stwierdzić, że niewielkie ilości srebra (1-2%) dodane do tytanu nie powodują znacznej niejednorodności struktury takich materiałów. Materiały na bazie tytanu z dodatkiem srebra posiadają dobre właściwości tribologiczne; dodatek srebra daje także właściwości obniżające zdolność adhezji mikroorganizmów do powierzchni, a tym samym tworzenia się biofilmu. Wyniki badań są obiecujące i wskazują na możliwość tworzenia spieków na bazie tytanu o właściwościach antybakteryjnych. Należałoby zastanowić się nad zbadaniem wpływu temperatury i czasu spiekania na strukturę takich materiałów.

LITERATURA

- [1] Marciniak J.: Biomateriały. Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2013
- [2] Liu Y., Zheng Z., Zara J.N., Hsu C., Soffer D.E., Lee K.S., Siu R.K., Miller L.S., Zhang X., Qin H., Cao H., Zhao Y., Zhu C., Cheng T., Wang Q., Peng X., Cheng M., Wang J., Jin G., Jiang Y., Zhang X., Liu X., Chu P.K.: In vitro and in vivo anti-biofilm effects of silver nanoparticles immobilized on titanium, *Biomaterials*, vol. 35, 2014, p. 9114-9125
- [3] Cremet L., Corvec S., Bemer P., Bret L., Lebrun C., Lasimple B., Miageville A.F., Reynaud A., Lepelletier D., Caroff N.: Orthopaedic-implant infections by *Escherichia coli*: Molecular and phenotypic analysis of the causative strains, *Journal of Infection*, vol. 64, 2012, p.169-175
- [4] Fordham W.R., Redmont S., Westerland A., Cortes E.G., Walker C., Gallagher C., Medina C.J., Waechter F., Lunk C., Ostrum R.F., Caputo G.A., Hettinger J.D., Krchnavek R.R.: Silver as a Bactericidal Coating for Biomedical Implants, *Surface & Coating Technology*, vol. 253, 2014, p.52-57
- [5] Massa M.A., Covarrubias C., Bittner M., Fuentesvilla I.A., Capetillo P., Marttens A.V., Carvajal J.C.: Synthesis of new antibacterial composite coating for titanium based on highly ordered nanoporous silica and silver nanoparticles, *Materials Science and Engineering*, vol.45, 2014. p.146-153
- [6] Secinti K.D., Ozalp H., Attar A., Sargon M.F.: Nanoparticle silver ion coating inhibit biofilm formation on titanium implants, *Journal of Clinical Neuroscience*, vol.18, 2011, p.391-395
- [7] Xiangmei L., Yanan M., Suilin W., Man H.C.: Synthesis of silver-incorporated hydroxyapatite nanocomposites for antimicrobial implant coatings, *Applied Surface Science*, vol. 273, 2013, p.748-757.

RESEARCH OF BIOMATERIALS BASED ON TITANIUM MADE BY POWDER METALLURGY METHODS

Abstract: The main problem in implantology are postsurgical infections. Infections are a result of the adhesion of microorganisms to the surface of the implant and the formation of biofilm on their surfaces - the complex of microorganisms attached to a solid substrate. In the last few years many research were directed to the preparation of biomaterials with antibacterial properties. Scientists are trying to produce the implant surface coatings that reduce the adhesion capacity and permanent attachment of microorganisms and biofilm development. The aim of this research work was to investigate the structural samples based on titanium with silver, which would have antibacterial properties. The results indicate the possibility of the formation of such sintered powder metallurgy methods of homogeneous structure and good biological properties.