

**KERPELY ANTAL ANYAGTUDOMÁNYOK
ÉS TECHNOLÓGIÁK DOKTORI ISKOLA**



Miskolci Egyetem
Anyag- és Vegyészmérnöki Kar
Fémteni, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet

Doktori Iskola vezető: Prof. Dr. Mertinger Valéria

**Fém nanoszemcsékkel felületmódosított titán alapú fémhordozók
fejlesztése és szerkezetvizsgálata**

Tézisfüzet

Szerző:
Somlyai-Sipos László
okleveles kohómérnök

Tudományos vezetők:
Prof. Dr. Baumli Péter, egyetemi tanár
Dr. Czél Györgyné, tudományos főmunkatárs

Miskolc
2022

Bevezetés

Modern világunk egyik legnagyobb kihívása közé tartozik az elöregedő társadalom és ezzel párhuzamosan az egészségmegőrzés, a jobb és élhetőbb időskori ortopédiai problémák orvosolása. Ennek következtében az orvostechnikai fémes implantátumok iránti igény ugrásszerűen megnövekedett, melynek fejlesztése kiemelt figyelmet kapott az elmúlt évtizedekben. Az orvosi implantátumok beültetése ma már rutinműtétnek számít, azonban a műtéttel együtt járó fertőzések komoly problémát jelentenek klinikailag és gazdaságilag egyaránt.

A jelenleg alkalmazott fémes implantátumok közül a leggyakrabban alkalmazottak a kobalt-króm ötvözet, a titán alapú és a korrózióálló acélok. Doktori kutatómunkám kezdetén ezen fémek közül a szivacsos titánnal kezdtem el foglalkozni, melyet a későbbiekben a PREMET Kft-vel közösen beadott pályázat keretében elnyert Kooperatív Doktori Program (KDP) adta lehetőséggel élve olyan titán alapú implantátum alapanyagokkal tudtam kiegészíteni, mint a gömbös titán és Ti6Al4V ötvözet, valamint a Ti-Zr-Nb porkeverék, melyek az additív gyártástechnológia kiindulópontjai. Kutatómunkám során ezen titán alapú ötvözetek antibakteriális tulajdonságának kifejlesztésén dolgoztam a nanotechnológia nyújtotta lehetőséget kihasználva, mivel a fém nanoszemcséket széles körben alkalmazzák a legkülönbözőbb területeken, mint például az anyagtudományban, a vegyészetben vagy az orvostudományban. Ez a sokszínűség annak köszönhető, hogy a fémes nanoanyagok alakja, mérete és összetétele szignifikánsan befolyásolja a fizikai és a kémiai tulajdonságaikat. Ennek keretében antibakteriális tulajdonsággal rendelkező fém nanoszemcséket (ezüst, réz és nikkelt) lehet létrehozni a titán alapú fémhordozók felületére. Abban az esetben, ha ezek a nanoszemcsék meg tudják tartani a funkciójukat, akkor az eljárás egy alternatív megoldást jelenthet a baktériumok okozta fertőzések jelentette orvostechnikai problémára.

A nanoszemcsék létrehozását követően fontos tényező volt, hogy megvizsgáljam azok morfológiáját, méretét, valamint olvadáspontját.

A titán alapú porszemcsék nanoszemcsékkel történő felületmódosításához vizes közegű kémiai redukciós módszert alkalmaztam. Az eljárás sikerességének kivitelezése érdekében megvizsgáltam a desztillált vizet, valamint a redukciós közeg nedvesítési tulajdonságait tiszta titán felületén. Az ezüst-, réz- és nikkelt ionokat tartalmazó oldatok esetében tapasztalt eltérések értelmezése érdekében kezdtem vizsgálatokat végezni a különböző kationokat tartalmazó oldatok nedvesítési tulajdonságának feltérképezésére, melyhez kontrollnak desztillált vizet alkalmaztam.

A titán alapú porok nanoszemcsékkel történő felületmódosítását végül az ezüsttel és a rézzel végeztem el a nikkelt aggályos és vitatott toxicitása miatt. Végezetül a szivacsos titánt választottam a pormetallurgiai úton történő alapanyag gyártás módszerének, melyet követően mechanikai-, metallográfiai- és biológiai vizsgálatokat végeztem.

A kutatómunkám eredményeit foglaltam össze PhD értekezésemben, mely egy eddig nem vizsgált leválasztási eljárással adhat megoldást az implantátumok fertőzések általi kilökődésének csökkentésére, esetleg megszüntetésére. Emellett kidolgozásra került egy olyan elmélet a nedvesítés vizsgálat témakörében, mely segítséget nyújthat napjaink kutatóinak a szilárd-folyadék határfelületen történő jelenségek új, kísérleti alapú aspektusának megértéséhez.

Célkitűzések

A szakirodalom alapján elmondható, hogy az általam létrehozni kívánt réz és nikkelt nanoszemcsék antibakteriális tulajdonsággal rendelkeznek, azonban nem találok olyan publikációval, mely olyan szerves héjjal vonná be a szemcséket, mely a biokonjugáció szempontjait is figyelembe venné. A feldolgozott szakirodalom alapján elmondható, hogy a létrehozni kívánt implantátum alapanyagok antibakteriális hatását öntészeti úton, vagy a két fém alapanyag porának mechanikus őrlésével, majd plazma szinterelésével hozzák létre. Ezek az eljárások költségesek és nehéz homogén alapanyagot létrehozni, továbbá nem biztosítják az antibakteriális tulajdonsággal rendelkező fém ionok szabad mozgását, így célok olyan vizes közegű kémiai redukciós módszer kidolgozása, melynek a segítségével réz és ezüst nanoszemcséket tudok leválasztani különböző titán alapú fémhordozók felületére. A vizsgálatok elvégzéséhez azonban fontos volt vizsgálnom, hogy a szakirodalom mit mond a fém szubsztrátok felületének desztillált vízzel történő nedvesíthetőségéről. Számos ellentmondásba ütköztem, így célul tűztem ki olyan egyenletek létrehozását, mely jó korreláció mellett meg tudja határozni a várható nedvesítési szögeket és az adhéziós energia mértékét. A létrehozott nanoszemcsékkel borított titán alapú fémhordozók alakadásában a hagyományos porkohászati eljárás során alkalmazott paraméterek az alábbiak: 450 MPa hidegsajtolási előnyomás [1-2] és 750-1000°C-os szinterelési hőmérséklet [3-5]. Az antibakteriális fém ionok kioldódásának érdekében célok volt, hogy a létrehozott mintadarab porozitását növeljem, amellett, hogy a nyomószilárdság és folyáshatár értékét a tiszta titánhoz képest megtartom, ugyanakkor a Young modulus értékét az emberi csontéhoz közeli értékre csökkentsem.

A fentebb felsorolt tudáshiányok pótlására célul tűztem ki, hogy vizsgáljam és választ adjak az alábbi kérdésekre:

1. Ki lehet-e alakítani nikkelt és réz nanoméretű maggal rendelkező szerves héjjal körülvett mag/héj szerkezeteket folyadék közegű kémiai redukciós módszer segítségével.
2. Lehet-e vizsgálni a szemcsék méretcsökkenéséből adódó olvadáspont csökkenést DSC segítségével?
3. Létezik-e a fémes szubsztrátoknak desztillált vízzel való nedvesítése során olyan tulajdonsága, mely befolyásolja azok peremszögét?
4. A desztillált vízben lévő kationok milyen hatást gyakorolnak a nedvesíthetőségre?
5. Az additív gyártástechnológia során használt alapanyagok felületén létre lehet-e hozni egyenletes rétegben borított ezüst és réz nanoszemcséket vizes közegű kémiai redukciós módszer segítségével?
6. Csökkenthető-e az ezüstrrel bevont titán por hidegsajtolási nyomása és a szinterelési hőmérséklete a szakítószilárdság és a folyáshatár csökkenése nélkül?
7. A csökkentett hidegsajtolási nyomás és szinterelési hőmérséklet mellett lehet-e közelíteni az alapanyag Young modulusát a csöves emberi csontéhoz?
8. A csökkentett szinterelési hőmérséklet és a megnövelt porozitás hatására kioldódhat-e Ag^+ -ion a szinterelt alapanyagból, mely antibakteriális hatást fejt ki?

1. Elvégzett vizsgálatok

1.1. Szemcseszintézis

A szintézisnél két típusú reakcióközegben is vizsgáltam a nanoszemcsék képződését. A szerves közegű vizsgálatok esetében polietilén-glikol 400-at (PEG400) és etilén-glikolt (EG) alkalmaztam. Ezen kísérletsorozatok célja az volt, hogy mag/héj szerkezetet hozzak létre. A kísérleteim során alkalmazott valamennyi alapanyag analitikai tisztaságú volt. A különböző fém szemcsék előállításához az alábbi alapanyagokat használtam fel: a réz nanoszemcsék szintéziséhez réz(II)-klorid-hexahidrátot ($\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), polietilén-glikol 400-at (PEG400), nátrium-borohidridet (NaBH_4), aszkorbinsavat ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) és nátrium-hidroxidot (NaOH) alkalmaztam a Sigma-Aldrichtól. A nikkelt szemcsék létrehozásához nikkelt(II)-klorid-hexahidrátot ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), etilén-glikolt (EG), nátrium-hidroxidot (NaOH) és hidrazin-hidrátot ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) használtam a Sigma-Aldrichtól.

A réz nanoszemcsék szintéziséhez réz(II)-klorid-hexahidrát desztillált vízben történő feloldását mágneses keverőben folyamatos keverés mellett 60°C -os vízfürdőben végeztem el. A feloldott PEG400-as oldatot hozzáadtam a réz(II)-klorid-hexahidrát oldatához. A megfelelő mennyiségben kimért nátrium-borohidridet, aszkorbinsavat és nátrium-hidroxidot szintén feloldottam desztillált vízben, majd az alapoldathoz cseppenként adtam hozzá. Az oldat színe zöldről előbb sárgássá, majd barnás-vörössé változott, mely színváltozás jelezte a reakció lejátszódását a rendszerben. A fürdőt további 1 órán keresztül lefedve, 500 fordulat/perc sebesség mellett kevertem. A fürdő pontos összetétele és a kísérlet paraméterei az 1. táblázatban olvashatóak.

1. táblázat A réz fürdő komponensei és a kísérleti körülmények

Komponens	Koncentráció	Egyéb
Réz(II)-klorid-hexahidrát	2,4 g/l	
Polietilén-glikol 400	35,6 g/l	
Nátrium-hidroxid	4,0 g/l	
Aszkorbinsav	3,5 g/l	
Nátrium-borohidrid	3,8 g/l	
Hőmérséklet		60°C
Reakció idő		1 óra
Vízfürdő, folyamatos keverés, lefedve		

A nikkelt szemcsék szintézisének a fürdő vivőközege etilén-glikol (EG) volt. A nikkelt(II)-klorid-hexahidrát ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) volt a kiinduló prekursor só, nátrium-hidroxiddal (NaOH) állítottam be a lúgos pH értéket, a redukálószer pedig hidrazin-hidrát ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) volt. A fürdő koncentrációja a 2. táblázatban látható.

2. táblázat A nikkelt fürdő komponensei és a kísérleti körülmények

Komponens	Koncentráció	Egyéb
Nikkelt(II)-klorid hexahidrát	2,39 g/l	
Nátrium-hidroxid	40 g/l	
Hidrazin-hidrát	6,1 ml/l	
Hőmérséklet		60°C
Reakció idő		1 óra
Vízfürdő, folyamatos keverés, lefedve		

Első lépésben kimértem a nikkell(II)-klorid sót, melyet feloldottam etilén-glikolban. Miután feloldódott, hozzáadtam a nátrium-hidroxidot, majd végezetül a hidrazin-hidrátot. Lefedtem a főzőpoharat, hogy a keletkező nitrogéngáz védőréteget képezzen az oldat fölött és 1 óráig keresztül 60°C-os vízfürdőben tartottam folyamatos keverés mellett. A hidrazin-hidrát hozzáadását követően az oldat eredeti sárgás színe a kísérlet végére sötétbarnává/feketévé változott, mely egyértelműen jelezte a nikkell szemcsék képződését.

A réz és nikkell **nanorészecskék tisztítása** az alábbi eljárással történt: egy Eppendorf csőbe öntöttem a nanoszemcséket tartalmazó szolt, majd egy Eppendorf Centrifuge 5804 R típusú centrifuga segítségével 5000 fordulat/perces sebességgel centrifugáltam a mintákat. Először az eredeti oldatot választottam el a szemcséktől (10 perc), majd az Eppendorf cső aljában összegyűlt szemcsék fölötti folyadékot automata pipetta segítségével eltávolítottam, feltöltöttem desztillált vízzel és egy kémcsőrázó segítségével az összetömörödött réz és nikkell szemcséket szétráztam. Ezt a folyamatot háromszor ismételt meg desztillált vízzel, 5-5 percig, majd végül 5 percig etil-alkoholt használva. A centrifugálási hőmérséklet 20°C volt. A mintákat ezt követően etil-alkoholban tartottam a további vizsgálatokig.

A réz és nikkell szemcsék olvadáspontját differenciális pásztázó kaloriméterrel (Netzsch STA 449 F3 Jupiter TG-DSC) vizsgáltam. A DSC berendezéssel végzett kísérleteknél minden esetben vákuumot (10^{-4} mbar) és titán gettert alkalmaztam az oxidáció elkerülése érdekében. A felfűtési sebesség 10°C/perc volt.

1.2. Nedvesítés vizsgálat

A nedvesítés vizsgálatokat nyugvó csepp módszerrel végeztem. A vizsgálatokhoz egy olvadékmikroszkópot (Sunplant Kft, Miskolc, Magyarország) használtam a hozzá szerelt kamerarendszerrel és a KSV szoftverrel (KSV Instruments Ltd, Helsinki, Finnország). A kísérletek során a 10x10x5 mm nagyságú, csiszolt (#320-#1200 SiC csiszolópapírokkal), majd polírozott (3-1 µm-es polírozópasztával) szubsztrát felületére 5 µl térfogatú folyadékceppet helyeztem automata pipettából. A kialakult csepp sziluettjét fotóztam és KSV szoftver segítségével határoztam meg a peremszög értékeket Young-Laplace módszert alkalmazva. A peremszög adatokat 10 párhuzamos mérés átlagaként adom meg. A kísérleteket levegő atmoszférán hajtottam végre. A szubsztrátok felületét minden esetben, közvetlenül a mérés előtt csiszoltam, políroztam és a mérést rögtön el is végeztem minimálisra csökkentve az oxidáció mértékét. A szubsztrátok átlagos felületi érdessége (R_a) 0,02 µm volt (MarSurf M 400 Surface Roughness Measuring Instrument, Göttingen, Németország).

A vizsgálatok során két különböző folyadékceppet alkalmaztam:

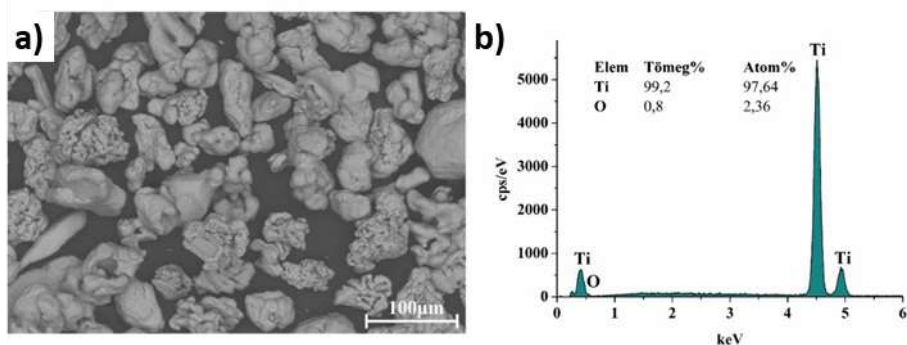
- Az első esetben a desztillált víz nedvesítését vizsgáltam fém szubsztrátok felületén. A kísérletek során, a modell felállításához alkalmazott szubsztrátok (Ag, Au, Cu, Fe, Nb, Ni, Sn, Ti, W) 99,95 tömeg% tisztaságúak voltak. A peremszögek becslését Al, Si, Mo és Hg szubsztrátokon validáltam.
- A másik mérési sorozat esetében fém-kationra vonatkoztatva molárisan ugyanakkora koncentrációjú oldatokat készítettem. A kiválasztott sók az alábbiak voltak: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 , $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 és RbCl . A vizsgálatok során az első mérési sorozatban alkalmazott szubsztrátok közül

a további vizsgálatokhoz releváns Ni, Cu, Ag és Ti hordozókat alkalmaztam, valamint amorf C-t.

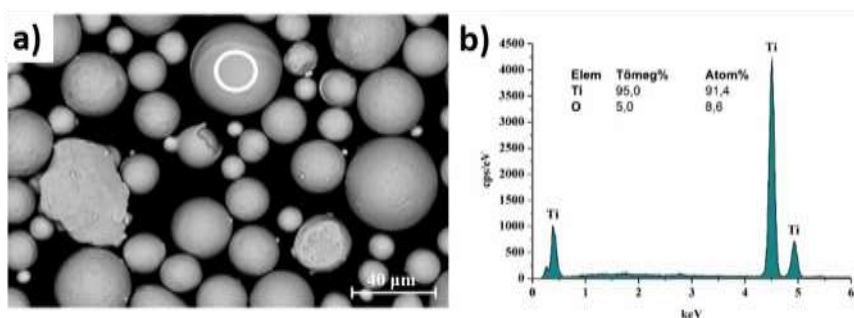
Harmadik kísérletként nedvesítés vizsgálatot végeztem egy titán lapka tetejére helyezett ezüst darab esetében is, melyet az olvadékmikroszkópban olvasztottam meg vákuumban (10^{-4} mbar). Az ezüst olvadásának folyamatát a már ismertetett CCD kamera segítségével rögzítettem és a KSV szoftvert alkalmazva állapítottam meg a nedvesítési szöveget.

1.3. Szemcseszintézis fémhordozó felületén

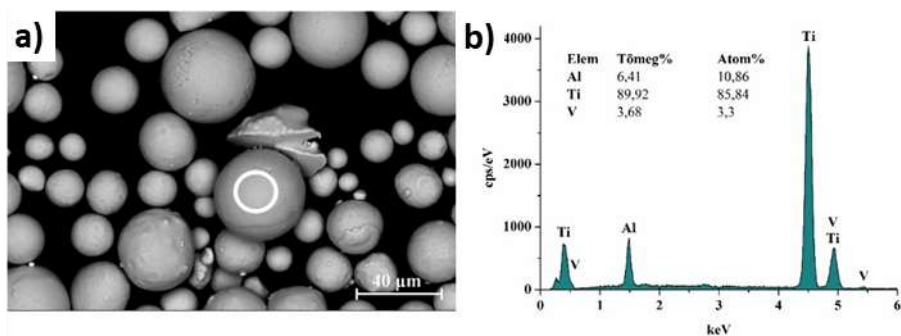
A **szervetlen vivőközegnek** választott desztillált vizes kísérletek esetében titán alapú hordozók felületén történt a nanoszemcsék létrehozása, melynek célja az volt, hogy egylépésben létre lehessen hozni a későbbi implantátum gyártáshoz az alapanyagot. Az ezüsttel és rézzel bevont titán por előállításához a szubsztrát alapanyag az Alfa Aesar által forgalmazott szivacsos titán por (99,8 tömeg%), melynek szemcsemérete $150\ \mu\text{m}$ alatti volt (1. ábra). Ezen felül a biokompatibilis anyagok közül a gömbös titán felületén (2. ábra), a Ti6Al4V ötvözetben (3. ábra) és a Ti-Zr-Nb porkeveréken (4. ábra) is vizsgáltam a szemcsék leválasztásának minőségét, melyek szemcsemérete $40\ \mu\text{m}$ alatti volt, a forgalmazója pedig a Z3Dlab.



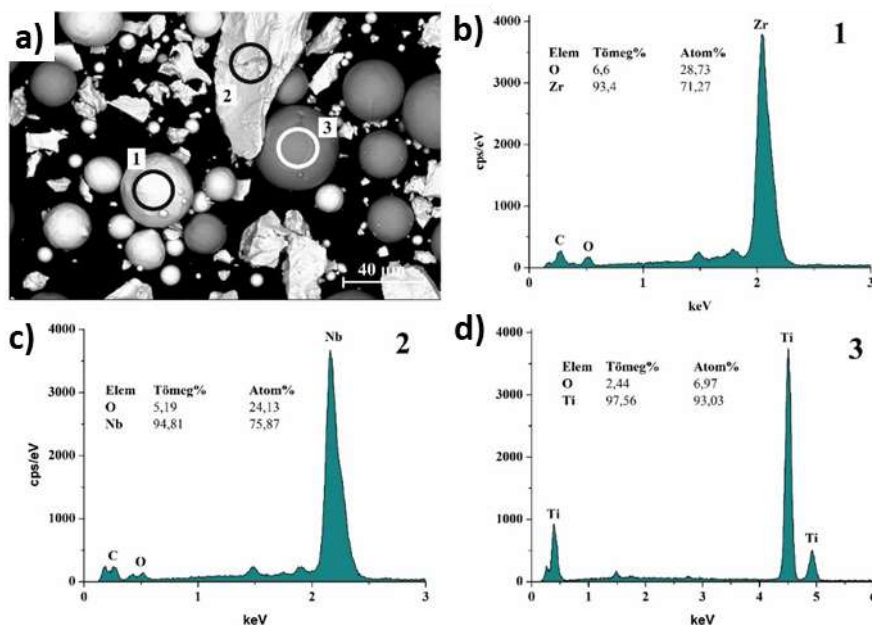
1. ábra. Visszaszórt elektronokkal készült SEM felvétel a kiinduló szivacsos Ti por morfológiájáról (Hitachi S4800, 20kV, x250)
A felvételt Dr. Sycheva Anna készítette.



2. ábra. A kiinduló gömbös titán felületének és morfológiájának pásztázó elektronmikroszkópos felvétele (a) és EDS spektruma (b)
(Helios G4 PFIB CXe, 20 kV, x1000 (a))
A felvételeket Dr. Koncz-Horváth Dániel készítette.



3. ábra. A kiinduló gömbös Ti6Al4V ötvözet felületének és morfológiájának pásztázó elektronmikroszkópos felvétele (a), valamint EDS spektruma (b) (Helios G4 PFIB CXe, 20 kV, x1000 (a))
A felvételeket Dr. Koncz-Horváth Dániel készítette.



4. ábra. A kiinduló Ti-Zr-Nb porkeverék felületének és morfológiájának pásztázó elektronmikroszkópos felvétele (a), valamint EDS spektruma (b-d) (Helios G4 PFIB CXe, 20 kV, x1000 (a))
A felvételeket Dr. Koncz-Horváth Dániel készítette.

A szemcseszintézishez ezüst-nitrátot (AgNO_3) vagy réz(II)-klorid-dihidrátot ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) és dinátrium-etilén-diamin-tetraecetsav-dihidrátot ($\text{Na}_2\text{-EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), tejsavat ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$), valamint hidrazin-hidrátot alkalmaztam ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) szintén a Sigma-Aldrichtól.

Az ezüst és réz szemcsékkel történő bevonatoláshoz ugyanazon eljárást hajtottam végre, a különbség mindössze a prekursor só volt. A kísérletek során alkalmazott pontos mennyiségeket a 3. táblázat tartalmazza. Két fürdőt használtam a kísérletek során. Az első fürdőben a hordozó port elkevertem desztillált vízben 60°C -on mágneses keverőn folyamatosan keverve (1000 fordulat/perc). A második fürdőben desztillált vízben feloldottam a megfelelő prekursor sót (AgNO_3 / $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), a dinátrium-etilén-diamin-tetraecetsav-dihidrátot és a tejsavat. Az első fürdőhöz cseppenként adagoltam a másodikat, majd végezetül 12 csepp hidrazin-hidrátot cseppentettem a fürdőbe. A mintákat szűrőpapíron leszűrtem és 5-ször desztillált vízzel, egyszer pedig etil-alkohollal alaposan átmostam.

3. táblázat A biokompatibilis fémhordozókra leválasztott ezüst és réz tartalmú fürdők komponensei és a kísérleti körülmények

Összetevők	Ezüst szemcsék	Réz szemcsék
Desztillált víz		50 ml
Ti alapú hordozó		1 g
AgNO ₃	0,1 g	-
CuCl ₂ ·2H ₂ O	-	0,17 g
Na ₂ -EDTA·2H ₂ O		0,1 g
C ₃ H ₆ O ₃		0,2 ml
N ₂ H ₄ ·H ₂ O		12 csepp
Egyéb	Vízfürdő, folyamatos keverés, lefedve, reakcióidő: 10 perc, hőmérséklet 60°C	

1.4. Szinterelési paraméterek és szerkezetvizsgálat

A porok és a szinterelt minták mikroszerkezetét és összetételét egy Hitachi S4800 pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM, Hitachi Ltd, Tokió, Japán) és a hozzá kapcsolt BRUKER AXS típusú energiadiszperzív röntgen spektrométerrel (EDS, Bruker GmbH, Berlin, Németország), valamint egy Thermo Scientific Helios G4 PFIB CXe SEM (PFIB-SEM, ThermoFisher Scientific, Waltham, MA, USA) pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam.

A titán por felületén lévő ezüst réteg meghatározásához lamella lett kivágva a por felső rétegéből. A vágást és a lamella előkészítését a már említett Thermo Scientific Helios G4 PFIB CXe SEM (PFIB-SEM, ThermoFisher Scientific, Waltham, MA, USA) pásztázó elektronmikroszkóppal végeztem.

A por mintákat egy Bruker D8 Advance diffraktométerrel (XRD, Bruker GmbH, Berlin, Németország) Cu K α sugárzást (40 kV, 40 mA) alkalmazva, párhuzamos geometria segítségével, egy Vantec-1 helyzetérzékelővel felszerelt Göbel tükörrel (1° ablaknyílás), 2-100° (2 θ) szögtartományba mérve, 0,007° (2 θ)/29 mp-es sebességgel vizsgáltam. A minta a mérés során a minta síkjában volt forgatva, hogy az egész felületről adatot gyűjtsön és csökkentse a síkban előnyben részesített orientációs hatásokat. A kvantitatív eredményeket a Rietveld finomítás és a csúcsterület számítás (Pawley illesztés) kombinálásával kaptam.

A titán szivacsból készült TiAg porminták legfelső 6-10 nm vastagságú felületének kémiai összetételét röntgen fotoelektron spektrométer (XPS) segítségével is megvizsgáltam. A berendezés egy Al/Mg ikeranódos, nem monokromatikus röntgenforrással és egy SPECS Phoibos 100 MCD-5 (XPS, SPECS GmbH, Berlin, Németország) sorozatú félgömb alakú energia analizátorral rendelkezik.

Az ezüsttel bevont szivacsos titán porból hideg préseléssel (0,4 GPa) 8 mm átmérőjű, 12 \pm 0,1 mm magasságú hengert készítettem. A hideg préselést követően a hengereket 700°C-on 4 órán keresztül szintereltem vákuumban (10⁻³ mbar). Végezetül a mintadarabokat szobahőmérsékletre hűtöttem. A nyomóvizsgálatok egy Instron 5982 Universal Testing Systems up to 100 kN Force Capacity (Instron, MA, USA) berendezéssel történtek, szobahőmérsékleten, 1x10⁻² 1/s sebességgel. A nyomóvizsgálatot az első repedés megjelenéséig végeztem.

A fázisazonosítás előtt a darabokat SiC csiszolópapíron 1200 grid finomságig csiszoltam, majd 3 μ m-es finomságú polírozópasztával políroztam.

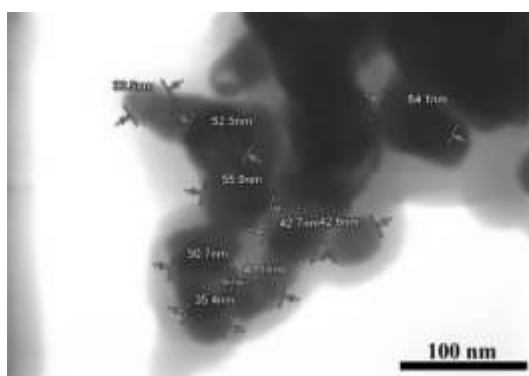
A szinterelt minták mikrokeménységét egy Instron Tukon 2100B (Instron, MA, USA) típusú berendezéssel mértem, az alkalmazott nyomás 10 g volt 10 mp-ig.

2. Eredmények

2.1. Fém nanoszemcsék szintézise és vizsgálata

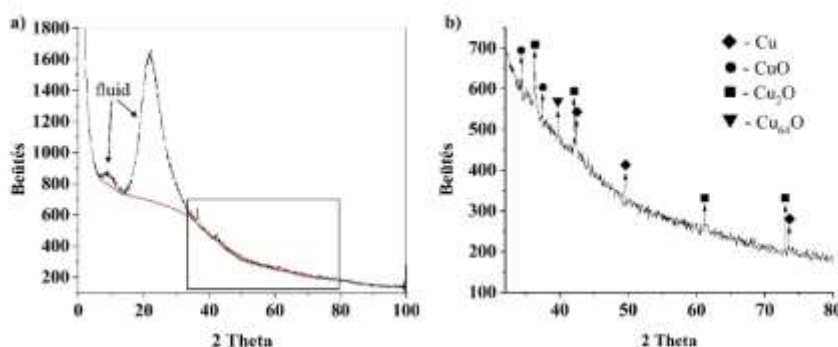
2.1.1. Réz nanoszemcsék szintézise

Az 1.1. alfejezet kísérletleírása alapján létrehozott szemcsékről a morfológiai vizsgálatok igazolják, hogy a szintetizált szemcsék érintkeznek egymással és 60-70 nm körüliek. Megfigyelhető a nagyobb nagyítású felvételen, hogy ezek a szemcsék összetapadtak (5. ábra). Ennek a jelenségnek az oka a rendszerbe adagolt PEG400, melynek feladata a szemcsék szeparálása, vagyis a réz nanoszemcsék aggregációjának megakadályozása. Ezzel az eljárással egy mag/héj (core/shell) struktúrát sikerült létrehozni, melynek magjai a réz nanoszemcsék, héja pedig a PEG400. A pásztázó elektronmikroszkóp transzmissziós üzemmódjának segítségével láthatóvá váltak a réz valódi szemcseméretei, melyek átlagosan 50 nm átmérőjűek (5. ábra).



5. ábra. A réz szemcsék méretei a STEM felvételen
(Hitachi S4800, 30kV, x300k)
A felvételeket Dr. Sycheva Anna készítette.

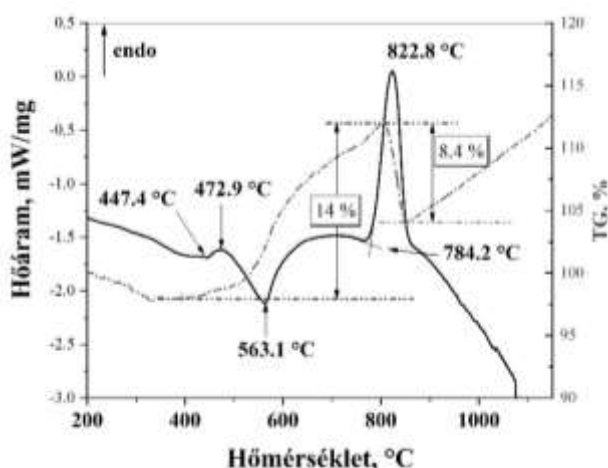
Röntgendiffrakció segítségével fázisazonosítást végeztem, melynek eredményei (6. ábra) azt mutatják, hogy a létrehozott szemcsék egy része tiszta réz, azonban jelentős mennyiségű Cu_xO is keletkezett. A diffraktogram elején megjelenő széles amorf csúcs pedig jelzi számunkra, hogy nagy mennyiségű néhány nanométeres amorf szemcse is keletkezett.



6. ábra. A réz tartalmú minta röntgendiffrakciós vizsgálatának eredményei
(PDF 05-0667 $\text{Cu}_2 + 1 \text{ O}$ Cuprite, syn; PDF 45-0937 Cu O Tenorite, syn; PDF 04-0836 Cu copper, syn, PDF 77-1898 Cu_64O Copper Oxide)
A méréseket Dr. Kristály Ferenc végezte.

Kutatómunkám egyik célkitűzésének megfelelően a réz tartalmú szemcsék olvadáspontját is vizsgáltam differenciális pásztázó kaloriméter (DSC) segítségével. A vizsgálatok

vákuumban történtek, annak érdekében, hogy minimálisra csökkentsem az oxidáció mértékét. A kapott eredmények alapján látható (7. ábra), hogy 473°C-nál jelentkező endoterm csúcsot egy exoterm csúcs követ, melyből egy olvadásra és egy kristályosodásra is lehet következtetni. Ez azt jelentheti, hogy a tiszta réz nanoszemcsék 447°C-on vagy megolvadtak vagy szinterelődtek. A réz szemcsék olvadási folyamata után intenzív oxidáció indulhatott meg 803°C-ig. Az endoterm reakciót követő exoterm folyamat, melynek csúcshőmérséklete 563°C, kristályosodási folyamatot vagy oxid képződését jelzi.



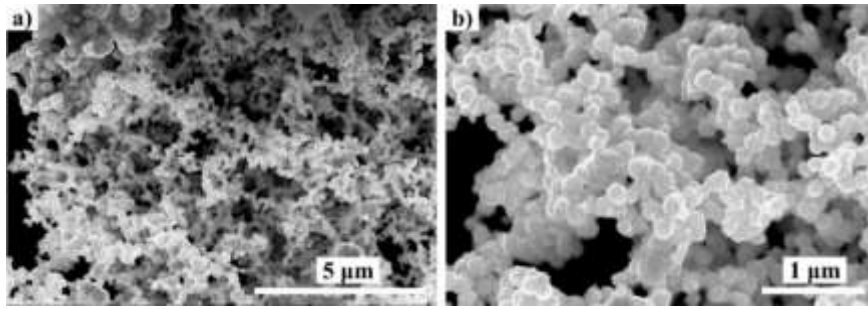
7. ábra. A réz tartalmú szemcsék olvadáspontjának és tömegváltozásának vizsgálata DSC segítségével

A mért olvadáspont megegyezik az irodalomban fellelhető adattal [6], ahol szol-gél eljárással SiO₂ mátrixú Cu/Cu_xO szemcsékkel erősített kompozitot hoztak létre és a felszíni plazmon rezonancia-energia hőmérséklet függése és szélessége alapján állapították meg a Cu/Cu_xO nanorészecskék felületi és térfogati olvadáspontját. Az általuk meghatározott 710 K (~440°C) térfogati olvadáspont az 50 nm átmérővel rendelkező szemcsék esetében megegyezik az általam mért olvadásponttal. A 7. ábra görbéjén, 820°C-nál megjelenő endoterm csúcsra magyarázatként Heinemann és munkatársai munkájában találtam választ, akik különböző réz-oxidok stabilitásával foglalkoztak kutatómunkájukban. Megállapították, hogy a Cu₂O tiszta rézzé történő redukciója 10⁻⁴ torr nyomáson és 820°C körül következik be [7]. (10⁻⁴ mbar = 0,75·10⁻⁴ torr).

Az irodalmi és az általam mért adatok alapján összességében megállapítható, hogy a létrehozott tiszta réz nanoszemcsék 450°C körül megolvadtak a DSC készülékben, majd ahogy összekapcsolódtak bekövetkezett az újbóli kristályosodásuk. A hőmérséklet további emelkedésével a Cu₂O bomlásával további szemcsék olvadása kezdődött el 785°C-tól, melyet magas endoterm csúcs jelöl (7. ábra). A Cu₂O elbomlása során keletkező réz szemcsék a hőmérséklet emelkedésével ismét oxidálódtak köszönhetően a felszabadult oxigén miatti nyomás csökkenésének.

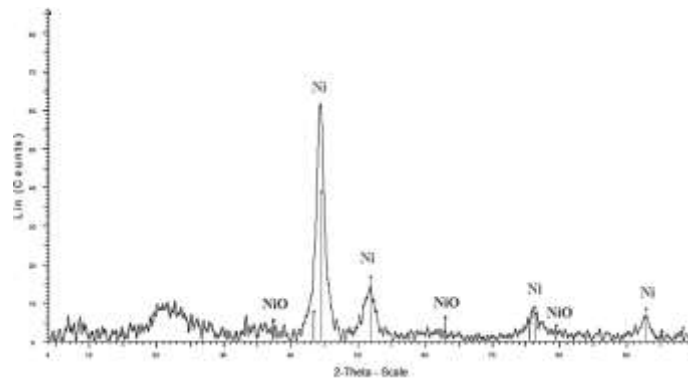
2.1.2. Nikkel nanoszemcsék szintézise

A szintetizált szemcsék a 1.1. alfejezetben leírt kísérlet alapján készültek. A nikkel szemcsékről készített pásztázó elektronmikroszkópos felvételeken láthatjuk, hogy közel homogén, 150 nm körüli, gömbszerű szemcsék keletkeztek a kísérlet során (8. ábra).



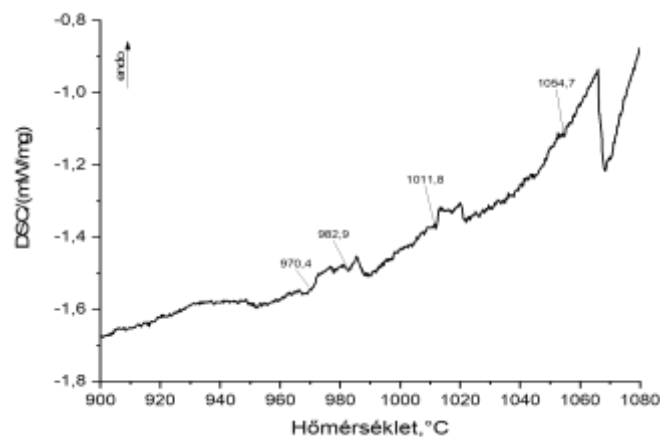
8. ábra. A nikkelszemcsékről készített szekunder elektronos felvételek (Hitachi S4800, 10kV, x10k (a) és Hitachi S4800, 10kV, x30k (b))
A felvételeket Dr. Sycheva Anna készítette.

A röntgendiffrakciós mérés intenzitáscsúcsai szerint tiszta nikkelszemcséket sikerült szintetizálni kevés NiO mellett (9. ábra). A diffraktogramon látható széles amorf csúcs (15° és 29° közötti tartományban) jelzi, hogy a nikkelszemcsék egy része a vizsgálat számára amorfnak tekinthető, azaz röntgen-amorfok, ami néhány nanométeres tényleges méretet jelöl.



9. ábra. A nikkelszemcsék röntgendiffrakciós vizsgálata (PDF 04-0850 Ni Cubic; PDF 02-1216 NiO Cubic)
A méréseket Dr. Kocserha István végezte.

Az elvégzett DSC vizsgálatok alapján megállapítható, hogy az első endoterm csúcs 970-980°C között látható a diagramon (10. ábra), tehát a nikkelszemcsék egy része 970°C-on megolvadt. A diagramon több, egymást követő ilyen folyamatot lehetett detektálni. Ezt azzal lehet magyarázni, hogy a létrehozott nikkelszemcsék polidiszperzek. A legkisebb szemcsék olvadása történt meg elsőként, majd ezt követően az egyre nagyobb szemcsék olvadása következett be egyre magasabb hőmérsékleten (980°C, 1010°C, 1055°C, stb.).



10. ábra. A nikkeltartalmú szemcsék olvadáspontjának vizsgálata DSC segítségével

2.2. Nedvesítés vizsgálatok eredményei

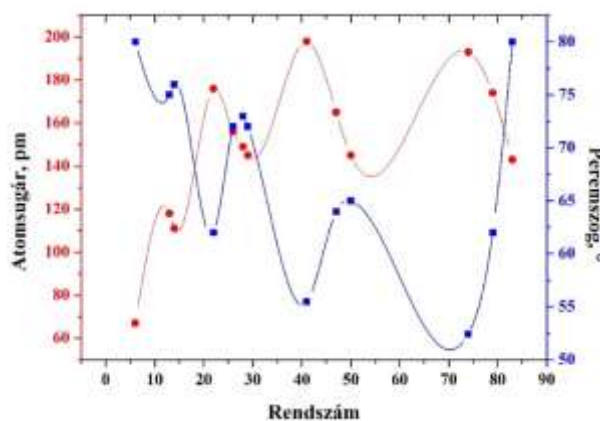
2.2.1. Fémek nedvesítése desztillált víz által

A nedvesítés vizsgálatok elvégzése a 1.2. alfejezetben feltüntetett paraméterek mellett zajlott. A vizsgálatok célja meghatározni, hogy a különböző fém szubsztrátok felületét milyen mértékben nedvesíti a későbbi kísérletekhez alkalmazni kívánt desztillált víz. A nedvesítés vizsgálatok elvégzését követően kapott adatokból az 4. táblázatban szereplő peremszög értékeket kaptam.

4. táblázat A desztillált víz nedvesítési szöge különböző szubsztrátokon

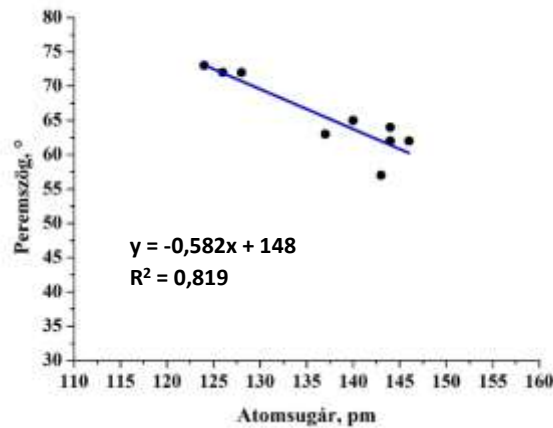
Szubsztrát	Ag	Au	Cu	Fe	Nb	Ni	Sn	Ti	W
Peremszög, $\pm 5^\circ$	64	62	72	72	57	73	65	62	63

Összhangban White [8] és Kaptay [9] elméletével, a vizsgált fémek felületén a desztillált víz nedvesítési peremszöge a fém típusától függően 57° és 73° között helyezkedik el. A kapott peremszögeket, valamint a szubsztrátokat alkotó atomok sugarát a szubsztrát rendszámának függvényében ábrázolva látható, hogy egy-egy ellentétes irányú, periodikusan változó függvény rajzolódik ki (11. ábra).



11. ábra. A desztillált víz mért peremszög értéke és a szubsztrát atom rádiusza a szubsztrát rendszámának függvényében

Mint ahogy azt a 11. ábra szemléletesen mutatja, mind a peremszög, mind a szubsztrát atom rádiusza periodicitást mutat a szubsztrát rendszámának függvényében. Az is látható az ábrán, hogy a periodicitás ellentétes irányú. Ebből fakadóan a szubsztrát atomrádiusának hatással kell lennie a szubsztrát felületén mérhető peremszögre. Ha a szubsztrát atomrádiusának függvényében ábrázoljuk a peremszög értékeket (12. ábra), akkor láthatjuk, hogy a peremszög értékek az atomsugár függvényében lineáris összefüggést mutatnak.



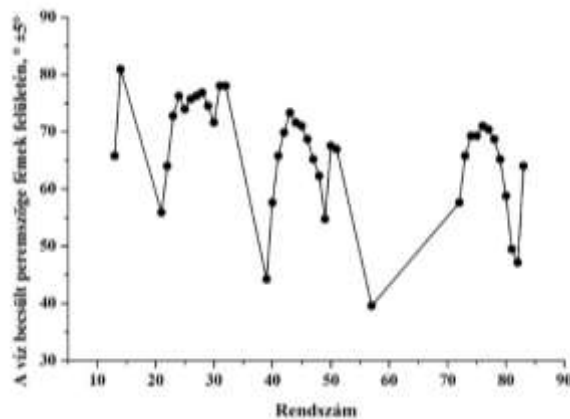
12. ábra. A desztillált víz peremszöge a szubsztrát atomrádiusának függvényében

A desztillált víz peremszöge, a szubsztrát atomsugarának figyelembevételével (12. ábra) a következő összefüggéssel írható le fémek szubsztrátokra:

$$\theta = -0,582r_A + 148 \quad (1)$$

, ahol θ a desztillált víz peremszöge ($^\circ$), r_A pedig a szubsztrát atomsugara (pm) [10, 11].

Az (1) egyenlettel megbecsültem a desztillált víz peremszögét a periódusos rendszer fémek, félfémek elemeinek felületén, melynek eredményét a 13. ábra szemlélteti. Az egyenlet igazolására Hg és polírozott Al, Si és Mo felületén is elvégeztem a nedvesítés vizsgálatot. A mért és a validált szög értékek az 5. táblázatban szerepelnek, melyek jó korrelációt mutatnak.



13. ábra A (1) egyenlet alapján meghatározott peremszög értékek a rendszám függvényében

5. táblázat A desztillált víz az Al, Si, Hg és Mo felületeken becsült és mért peremszögének összehasonlítása

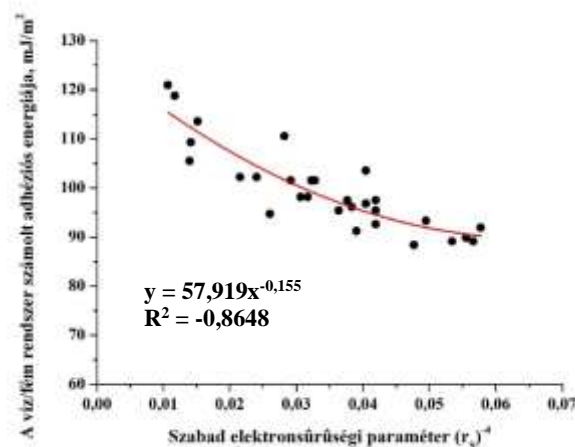
Szubsztrát	Becsült peremszög (13. ábra)	Mért peremszög
Al	$66 \pm 5^\circ$	$71 \pm 5^\circ$
Si	$81 \pm 5^\circ$	$76 \pm 5^\circ$
Hg	$59 \pm 5^\circ$	$58 \pm 5^\circ$
Mo	$70 \pm 5^\circ$	$76 \pm 5^\circ$

A desztillált víz/szubsztrát határfelületen ébredő adhéziós energiát meghatároztam a Young-Dupré egyenlet szerint. A fémek nedvesíthetőségének és így a desztillált víz/fém

rendszer adhéziós energiájának az alapfelületen elhelyezkedő töltött részecskéitől is függenie kell. A fémes hordozók különböző szabad elektronsűrűséggel rendelkeznek [12], ami befolyásolja a nedvesedési viselkedést. A desztillált víz/fém rendszer számított adhéziós energia értékeit a szabad elektronsűrűség paraméter függvényében ábrázoltam (14. ábra) a $W \sim f(r_s^{-4})$ korreláció szerint. Az r_s^{-4} Wojciechowski [13] munkájában, a szabad elektronsűrűség (r_s) értékei pedig Perrott-tól és Rasolt-tól származnak [14]. Jó korreláció látható a desztillált víz/fém rendszer adhéziós energiája és a fémek szabad elektronsűrűségi paramétere (r_s^{-4}) között (14. ábra), így összességében elmondható, hogy a fém hordozó szabad elektronsűrűség paramétere határozza meg a desztillált víz/fém rendszer adhéziós energiáját. Az összefüggés az alábbi egyenlettel írható le:

$$W = \pi \cdot r_s^{0,62} \quad (2)$$

A (2) egyenlettel számított adhéziós energia értékeket a 14. ábra szemlélteti. Jó korrelációt láthatunk a (2) egyenlet fél-empirikus együtthatójával: $\pi \approx 58 \text{ mJ/m}^2$. A szabad elektronsűrűség paraméter és a számított adhéziós energia közötti korrelációs együttható $-0,8648$, ami azt jelenti, hogy az adatok között korreláció van.

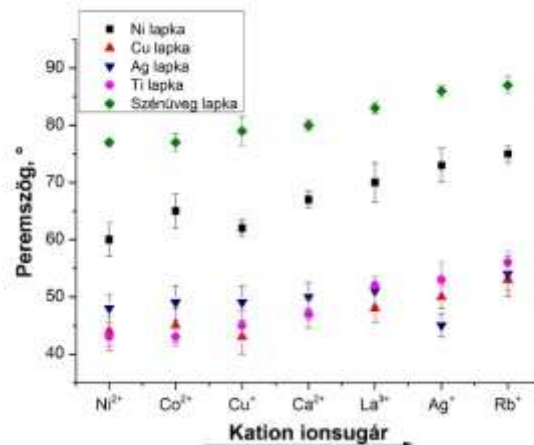


14. ábra Adhéziós energia (W) a szabad elektronsűrűségi paraméter függvényében a $W \sim f(r_s^{-4})$ korrelációt követve

2.2.2. A kationok hatása a nedvesítésre különböző szubsztrátokon

Abban az esetben, ha a desztillált vízben feloldottam a vízzoldékony fémtartalmú prekursor sókat, majd azokat a korábbi eljáráshoz hasonlóan felcseppentettem a szubsztrátok felületére, akkor a 15. ábrán látható peremszögértékeket kaptam.

A mért peremszög értékek alapján megállapítható, hogy a desztillált vízben oldott só kation méretének növekedésével nő a peremszög értéke is, vagyis az ionméretnek ebben a rendszerben hatása van a szubsztrát nedvesíthetőségére. A kapott eredmények alapján az is látszik, hogy a szubsztrátot a vele azonos kationt tartalmazó fürdő jobban nedvesíti, mint a többi (Cu-Cu^{2+} fürdő, Ag-Ag^+ fürdő, Ni-Ni^{2+} fürdő). A nikkelt és a réz szubsztrát esetében megfigyelhető jelenség, hogy egymás fürdői jobban nedvesítik, melynek oka az lehet, hogy szubsztitúciósan helyettesítik egymást a rácsban.

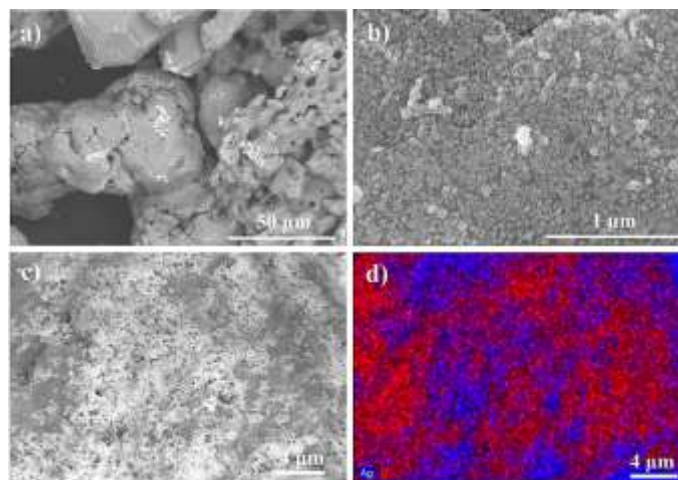


15. ábra. Vizes oldatok peremszöge különböző fém szubsztrátokon az oldott só kationjának ionsugara függvényében

2.3. Bevonatok kialakítása fémes hordozók felületén

2.3.1. Ezüst nanoszemcsék létrehozása biokompatibilis hordozók felületén kémiai redukciós módszerrel

Az 1.3. alfejezetben leírtaknak megfelelően a szivacsos titánon elvégzett kísérleti eredményekről készült rendszámérzékeny pásztázó elektronmikroszkópos felvételt a 16. ábra szemlélteti. A nagyobb mennyiségben leválasztott ezüstnek köszönhetően az is látható, hogy a szemcsék bizonyos helyeken agglomerálódtak (16. ábra a. felvétel). Nagyobb nagyításban válnak láthatóvá az apró, jellemzően 50 nm alatti ezüst szemcsék a titán felületén (16. ábra b. felvétel).

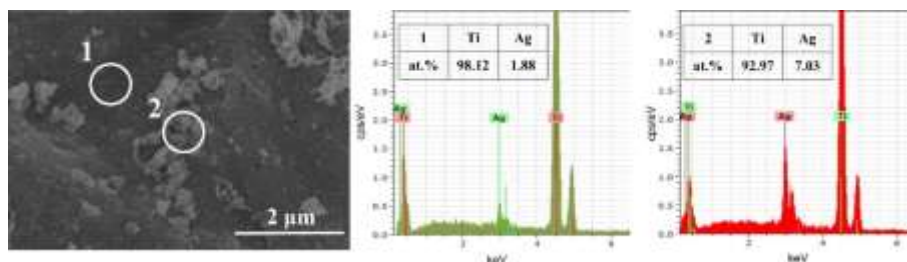


16. ábra. Visszaszórt (a) és szekunder (b) elektronokkal készített SEM felvétel a szivacsos titán szemcsék felületére hidrazin segítségével redukált ezüst szemcsékről

(Hitachi S4800, 20 kV, x800 (a) és Hitachi S4800, 20 kV, x50k (b))

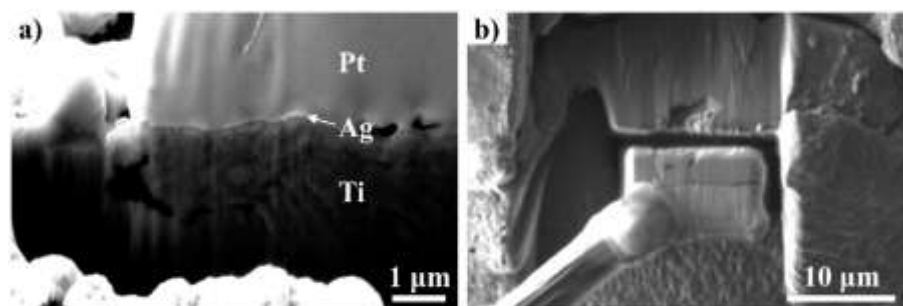
A felvételeket Dr. Sycheva Anna készítette.

A 17. ábra EDS spektruma egyértelműen jelzi, hogy a titán szemcsék felületén, bár nem homogénen, de mindenhol kimutatható mennyiségben van jelen az ezüst. Ez azt bizonyítja, hogy a kísérlet sikeres volt, mivel a nanoszemcsékkel ritkábban borított felület esetében is legalább 1,9 atom% mennyiségű ezüstöt sikerült detektálni (a mérési bizonytalanság 2,58 relatív%).



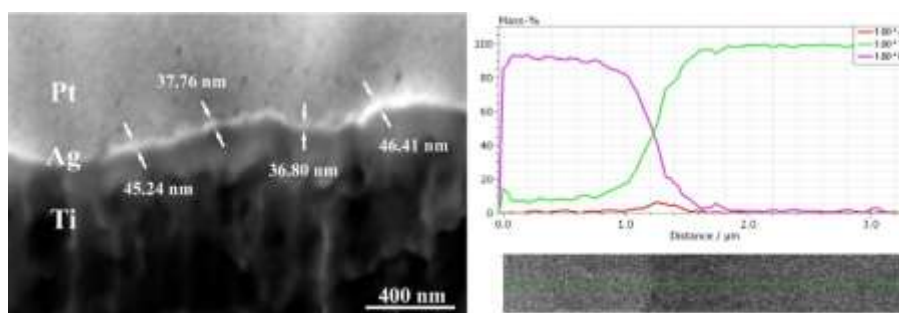
17. ábra. Szekunder elektronok segítségével készített SEM felvétel a hidrazinnal redukált, ezüsttel bevont titán szemcse felületéről és a két jelölt terület EDS spektruma (Hitachi S4800, 20 kV, x15k)
A felvételeket Dr. Sycheva Anna készítette.

Xe ionok segítségével a PFIB-SEM készülék az egyik szemcséből egy lamellát vágott ki (18. ábra). A megfelelő felület kiválasztását követően a felületre platina lett porlasztva, hogy megvédje a későbbi munkálatoktól az ezüst szemcséket a felületen.



18. ábra. Szekunder elektronos felvétel a Ti szemcse felületére hidrazinnal leválasztott Ag rétegről (platina záróréteggel), melyet a PFIB-SEM segítségével lett elporlasztva (a), valamint a kivágott lamella (b) (Helios G4 PFIB CXe, 10 kV, x25k (a), Helios G4 PFIB CXe, 30 kV, x5k (b))
A felvételeket Dr. Koncz-Horváth Dániel készítette.

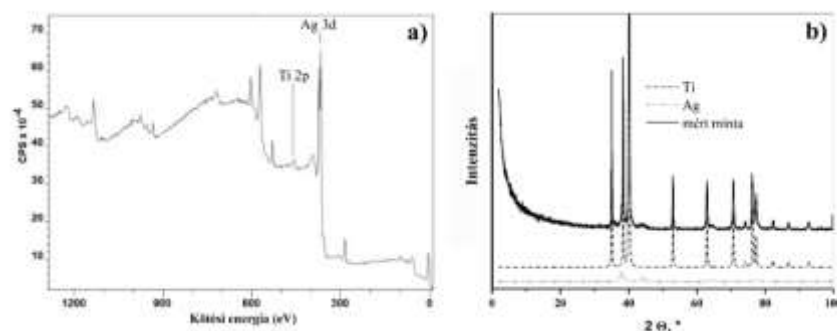
Nagyobb nagyítást alkalmazva megfigyelhetünk a 19. ábra pásztázó elektronmikroszkópos felvételén egy vékony réteget a titán-platina határfelületén, melynek vastagsága átlagosan 40 nm. A vonalmenti analízis kimutatta, hogy ez a réteg ezüst.



19. ábra. Szekunder elektronokkal készített SEM felvétel a titán felületére hidrazinnal redukált ezüst bevonat vastagságáról, valamint a PFIB-SEM segítségével ráporlasztott záró platina rétegről, illetve a lamella vonalmenti analízise (Helios G4 PFIB CXe, 10 kV, x10k; Hitachi S4800, BRUKER AXS)
A felvételeket Dr. Koncz-Horváth Dániel készítette, a vonalmenti analízist Dr. Sycheva Anna készítette.

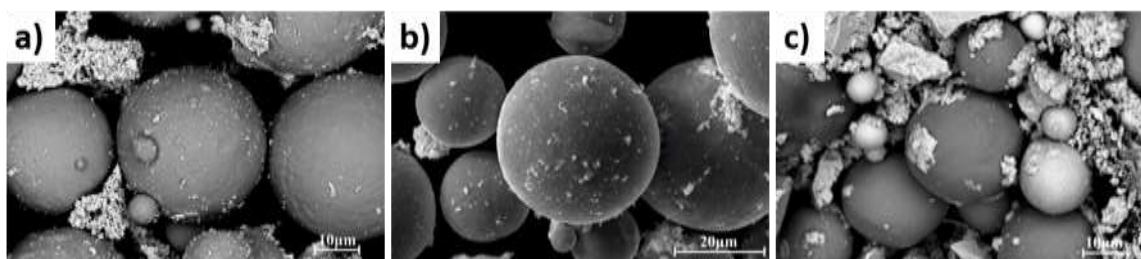
A mintát további vizsgálatoknak vettem alá annak érdekében, hogy alátámasztást nyerjenek az eddigi eredmények. Ennek érdekében a szemcséket XPS segítségével vizsgáltam.

A módszer alapja az ún. fotoionizáció, melynek során fotonokkal (röntgensugárral) gerjesztik a vizsgált mintát és a sugárzás által keltett elektronokat detektálják energiájuk szerint szétválasztva. Az így készült elemzés eredményét szemlélteti a 20. ábra a. spektruma, mely alapján egyértelműen azonosítható az ezüst csúcs. A röntgendiffrakciós vizsgálatok (20. ábra b. diffraktogram) is alátámasztják az XPS méréseket és a Rietveld mennyiségi analízis pedig 3 tömeg% ezüstöt azonosított.



20. ábra. A hidrazinnal redukált, ezüsttel bevont titán por XPS (a) és XRD (b) vizsgálatának eredménye (SPECS-Phoibos 100 MCD-5 XPS (a) és Bruker D8 Advance (b))
Az XPS mérést Dr. Vad Kálmán, az XRD mérést Dr. Kristály Ferenc végezte.

A kémiai redukciós módszernek köszönhetően valamenyi fémhordozó felületére sikerült leválasztani az ezüst szemcséket (21. ábra). A szivacsos titánnal ellentétben (16. ábra) ezekben az esetekben azonban a hordozók felületének eltérő jellege miatt, az ezüst szemcsék nem tudtak megtapadni a rések között, így azok könnyebben agglomerálódtak, melyet a 21. ábra mutat be.



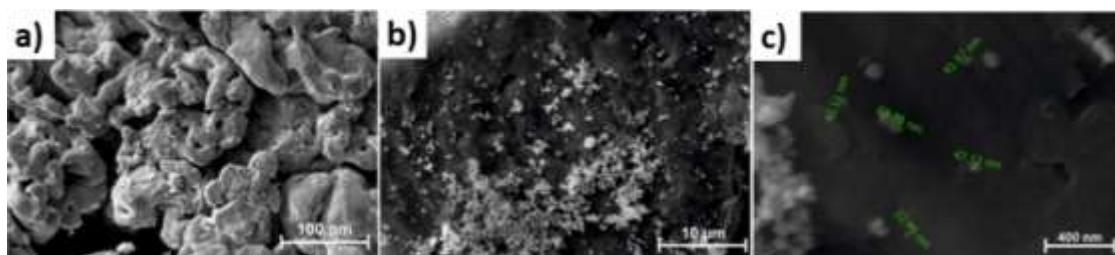
21. ábra. A gömbös titán (a), a gömbös Ti6Al4V (b) porok és a Ti-Zr-Nb (c) porkeverék felületére leválasztott ezüst szemcsék pásztázó elektronmikroszkópos felvétele (Helios G4 PFIB CXe, 20 kV, x2500)
A felvételeket Dr. Koncz-Horváth Dániel készítette.

A szerkezeti vizsgálatok kimutatták, hogy az eddig elvégzett kísérleteknek megfelelően a várt ezüst szemcseméretet sikerült elérni a szintézis során, bár a nanoszemcsék agglomerálódtak. Az EDS spektrumok alapján megállapítható, hogy a szemcsékkel kevésbé borított területen is legalább 0,5 tömeg%-ban jelen van az ezüst.

2.3.2. Réz nanoszemcsék létrehozása különböző fémhordozók felületén kémiai redukciós módszerrel

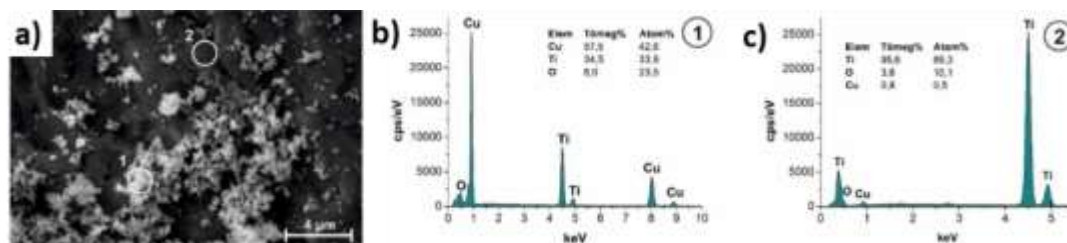
Az előkísérletek eredményei alapján, az 1.3. alfejezetben leírtaknak megfelelően elvégeztem a szivacsos titán por réz szemcsékkel történő bevonását. A pásztázó elektronmikroszkópos felvételeken egyértelműen láthatók már kis nagyításban is a titán por felületén elhelyezkedő réz szemcsék (22. ábra). A szemcsék elhelyezkedése azonban nem volt

olyan homogén, mint az ezüsttel végzett kísérletek esetében [15]. Kisebb agglomerálódások figyelhetők meg a nagyobb nagyítású felvételeken, ahol a különálló nanoszemcsék mérete 32-68 nm közötti (22. ábra), átlagosan 40 ± 7 nm.



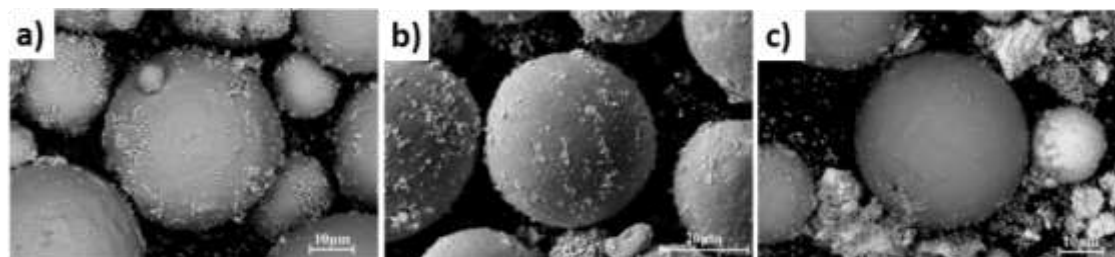
22. ábra. Szekunder elektronok segítségével készített pásztázó elektronmikroszkópos felvétel a szivacsos titán por felületén létrehozott réz nanoszemcsékről különböző nagyításokban (a-b), valamint a szemcsék mérete (c) Helios G4 PFIB CXe, 20 kV, x500 (a), x5000 (b), x10000 (c)
A felvételeket Dr. Koncz-Horváth Dániel készítette.

Az agglomerálódott szemcséken végzett pontelemzés a réz és a titán mellett kimutatta az oxigén jelenlétét is (23. ábra). Ezzel párhuzamosan fontos kiemelni, hogy a végső felhasználás szempontjából az oxigén jelenléte nem káros, mivel a korábban elvégzett réz nanoszemcsék olvadáspontjának vizsgálata azt az eredményt mutatta ki, hogy 800°C fölött, 10^{-4} mbar-os nyomás mellett a Cu_2O elbomlik [16]. Ennek megfelelően a szinterelés során ezeket a feltételeket biztosítva a réz-oxidok elbomlanak és megfelelő kötés fog kialakulni az implantátum alapanyagban.



23. ábra. A titán por felületére leválasztott réz nanoszemcsék pásztázó elektronmikroszkópos felvétele (a), valamint az 1 (b) és 2 (c) jelölt területek összetétel elemzése (EDS spektrum) Helios G4 PFIB CXe, 20 kV, x10k
A felvételt Dr. Koncz-Horváth Dániel készítette.

Az ezüsthöz hasonlóan a réz szemcsék is sikeresen leváltak a különböző fémhordozók felületére (24. ábra). A leválasztott szemcsék agglomerálódása figyelhető meg, valamint a szemcsék területi eloszlása jelentősen kisebb, mint az ezüst szintézise esetében.



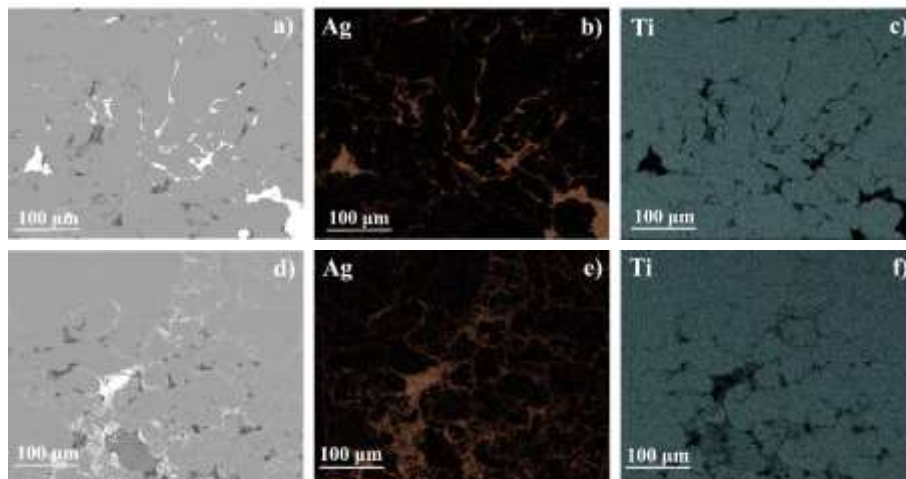
24. ábra. A gömbös titán (a), a gömbös Ti6Al4V (b) porok és a Ti-Zr-Nb porkeverék (c) felületére leválasztott réz szemcsék pásztázó elektronmikroszkópos felvétele (Helios G4 PFIB CXe, 10 kV, x2500)
A felvételeket Dr. Koncz-Horváth Dániel készítette.

Közelebbről megvizsgálva a szemcsék felületét láthatóvá válik, hogy a különálló leválasztott réz szemcsék 20-30 nm körüliek. Az EDS spektrum nem detektálta oxigén jelenlétét a réz szemcséket vizsgálva, így ez alapján feltételezhető, hogy a kísérlet tiszta, réz nanoszemcséket eredményezett. A pásztázó elektronmikroszkópos felvétel elemtérképe árulkodik a réz eloszlásáról a felületen. Összességében megállapítható, hogy kevesebb szeparált szemcse helyezkedik el a hordozók felületén összehasonlítva az ezüsttel, nagyobb agglomerátumok jellemzik a mintákat.

2.4. Az ezüsttel felületmódosított szivacsos titán por szerkezeti és mechanikai tulajdonságai

2.4.1. A hidegen sajtolt és szinterelt minták mikroszerkezetének vizsgálata

A 1.3. alfejezetben leírtaknak megfelelően az ezüsttel felületmódosított szivacsos titánon elvégzett hidegsajtoltást és szinterelést követően az elkészült próbadarabok keresztmetszeti csiszolatáról pásztázó elektronmikroszkópos felvételek készültek (25. ábra).



25. ábra. A Ti/Ag próbadarabok felületi morfológiájának SEM felvétele és elemtérképe a Ti-Ag hidegen sajtolt mintán (a, b, c) és Ti-Ag szinterelt ötvözetben (d, e, f)
(Helios G4 PFIB CXe, 20 kV, x500)

A felvételeket Dr. Koncz-Horváth Dániel készítette.

A hidegen sajtolt minták esetében a keresztmetszeten (25. ábra a-c. felvétel) jól kivehető az ezüst bevonat a titán porszemcsék határán. A titán felületének gyors oxidációja azt eredményezi, hogy az ezüst valójában nem a titán felületén, hanem az azon elhelyezkedő 3-7 nm vastagságú TiO_2 rétegen helyezkedik el. A TiO_2 és az ezüst közötti eltérő kötés következtében kicsi az adhézió a két anyag között. Ennek köszönhetően az ezüst szemcsék a hidegsajtolás során bekövetkező nyomás hatására el tudnak mozdulni a titán szemcsék felületén, így nagyobb agglomerációkat hozva létre (25. ábra a és b. felvétel). A gyenge nedvesítési tulajdonságot nyugvó csepp módszerrel támasztottam alá. A nedvesítési szög a titán és az olvadt ezüst között $143 \pm 3^\circ$ volt, mely azt jelenti, hogy a TiO_2 -Ag egy nem nedvesítő rendszer (26. ábra).

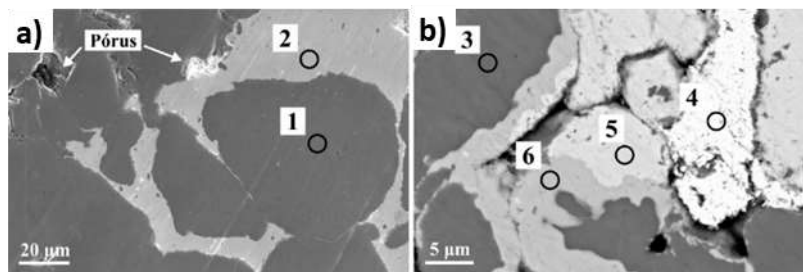
A 25. ábra d-f felvételei a szinterelés utáni ezüst eloszlásának változását mutatja. A szinterelés közben Ti_xAg intermetallikus fázisok keletkeztek a szilárd fázisú diffúzióknak

köszönhetően. A TiO_2 és ezüst rendszer rossz nedvesítése ellenére (26. ábra) az ezüst diffúziója már 100°C -on megkezdődik az oxidrétegen keresztül az irodalom alapján [17].



26. ábra. A titán szubsztrát felületén megolvasztott ezüst minta sziluett felvételének peremszögmérése

A sajtolt és szinterelt minták nagy nagyítású BSE felvételeinek összehasonításával (27. ábra) látható, hogy a szinterelés közbeni diffúziós folyamatnak köszönhetően új fázisok alakultak ki (27. ábra).



27. ábra. A hidegen préselt (a) és a szinterelt (b) minták SEM felvételei (Helios G4 PFIB CXe, 20 kV, x5k (a) és 10kV, x2k (b))
A felvételeket Dr. Koncz-Horváth Dániel készítette.

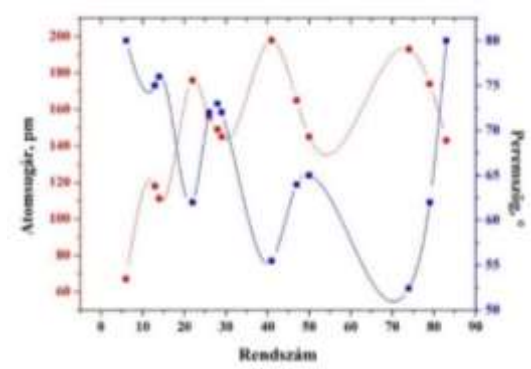
A 27. ábra 1-es pontja 100 atom%-ban titán, míg 2-es pontja 100 atom%-ban ezüst tartalmú. A szinterelés után azonban ezeken felül (3-as pont tiszta titán, 4-es pont tiszta ezüst) további két fázist sikerült azonosítani. Az 5-ös ponttal jelölt fázis 50 atom% titán és 43 atom% ezüst tartalmú volt, vagyis a Ti:Ag atomaránya körülbelül 1:1, ami megfelel a TiAg intermetallikus fázisnak. A másik fázis 64 atom% titán és 27 atom% ezüst tartalma pedig a Ti_2Ag fázist jelenti. Ez a fáziskialakulás megfelel a diffúziós irányynak, mivel a tiszta ezüst szemcsék közvetlen közelében több, közeledve a tiszta titánhoz pedig kevesebb ezüst található a fázisokban.

2.4.2. A szinterelt minták mechanikai tulajdonságai

A szinterelt minták Vickers keménysége $\text{HV}_{0,01} 363 \pm 78$ volt 10 párhuzamos mérés átlaga alapján. A hidegen sajtolt minták relatív sűrűsége $81 \pm 1\%$ és a szinterelés hatására ez az érték nem változott, ami azt jelenti, hogy nincs szignifikáns változás. A valódi nyomófeszültség 470 ± 4 MPa, a folyáshatár pedig 277 ± 12 MPa volt, 3 párhuzamos mérés átlaga alapján. Összehasonlításképpen az emberi csont valódi nyomófeszültsége 130 ± 16 MPa [18]. A szinterelt Ti-Ag ötvözet deformációja jelentős volt: több mint 20%-os képlékeny alakváltozást mutatott. Minél kisebb a Ti-Ag ötvözet porozitása, annál magasabb a mikrokeménység és a nyomószilárdság értéke, ami nem kedvező az orvosbiológiai alkalmazásokban. Chen és munkatársai szerint [19] a Ti-3Ag ötvözet mikrokeménysége ~ 360 HV, folyáshatára pedig 950-1050 MPa.

Tézisek

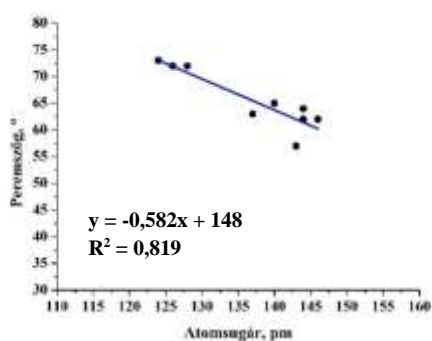
1. Nyugvó csepp módszert alkalmazva megvizsgáltam a desztillált víz nedvesítési peremszögét 9 nagy tisztaságú fémes szubsztrát (Ag, Au, Cu, Fe, Nb, Ni, Sn, Ti és W) felületén levegő atmoszférán, szobahőmérsékleten. A megállapítások helyességének ellenőrzésére 4 félfémes/fémes szubsztráton (Al, Si, Hg, Mo) végeztem el a nedvesítési vizsgálatokat azonos kísérleti paraméterek mellett. A mérési eredményeimet az alábbi diagramokon és táblázatban mutatom be:



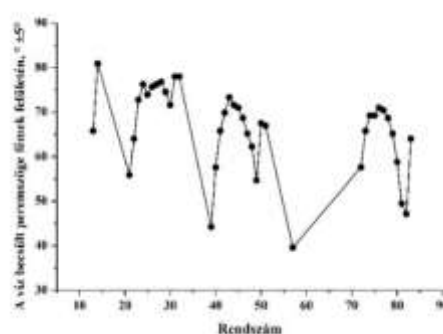
1.A. ábra. A desztillált víz mért peremszög értéke és a szubsztrát atomrádiusza a szubsztrát rendszámának függvényében

Szubsztrát	Peremszög, $\pm 5^\circ$
Ag	64
Al	71
Au	62
Cu	72
Fe	72
Hg	58
Mo	76
Nb	57
Ni	73
Si	76
Sn	65
Ti	62
W	63

1.A. táblázat. A desztillált víz nedvesítési szöge különböző szubsztrátokon



1.B. ábra. A desztillált víz peremszöge a szubsztrát atomrádiusának függvényében



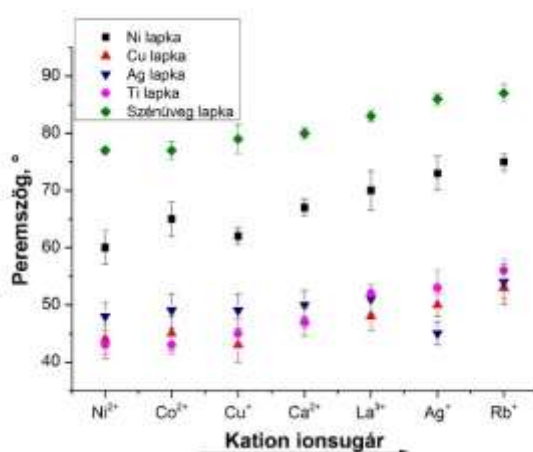
1.C. ábra. A $\theta = -0,582 \cdot r_A + 148$ egyenlet alapján meghatározott peremszög értékek a rendszám függvényében

- 1.a. Megállapítom, hogy a peremszög értékek az elemek rendszámával periodikusan változnak (1.A. ábra)
- 1.b. A desztillált víz peremszöge az arany felületén Erb¹ szerint 62°, míg Gim és társai² szerint 0°. A szakirodalomban található ellentmondást feloldva megállapítom, hogy a desztillált víz az arany felületét 62°-os peremszög értékkel nedvesíti szobahőmérsékleten (1.A. táblázat)

¹ R.A. Erb, Wettability of gold, J. Phys. Chem. 72 (1968) 2412–2417. <https://doi.org/10.1021/j100853a023>.

² S. Gim, K.J. Cho, H.-K. Lim, H. Kim, Structure, Dynamics, and Wettability of Water at Metal Interfaces, Sci. Rep. 9 (2019) 14805. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-51323-5>.

- 1.c. Megállapítom, hogy a szubsztrát elemének atomrádiusza és a desztillált vízzel történő nedvesítés mértéke között lineáris összefüggés van, melyet a $\Theta = -0,582 \cdot r_A + 148$ egyenlettel írhatunk le ($R^2 = 0,819$ korrelációs együttható mellett), ahol Θ a peremszöget [$^\circ$], r_A a szubsztrát elemének atomrádiusát [pm] jelenti. Az egyenlet validálását 4 fém/félfémes szubsztráton végeztem el. (1.B. ábra)
- 1.d. A $\Theta = -0,582 \cdot r_A + 148$ egyenlet alapján meghatároztam a desztillált víznek a periódusos rendszer elemeiből felépülő szubsztrátokon várható nedvesítési peremszögét (1.C. ábra). [P1]
2. Vizsgáltam a különböző ionsugarú kationokat tartalmazó oldatok peremszögre gyakorolt hatását különböző nagytisztaságú szubsztrátok felületén. A mérési vizsgálatokat nyugvó csepp módszerrel végeztem el, melynek eredményeit az alábbi diagram szemlélteti:



2.A. ábra. Vizes oldatok peremszöge különböző fém szubsztrátokon az oldott só kationjának ionsugara függvényében

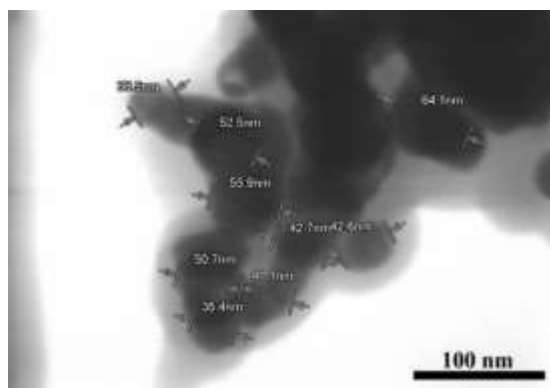
Az elvégzett vizsgálatok alapján az alábbi megállapításokat teszem:

- 2.a. A kation méretének növekedésével nő a peremszög értéke is, vagyis az ionméretnek ebben a rendszerben hatása van a szubsztrát nedvesíthetőségére. Az általam vizsgált rendszerben minél nagyobb méretű a kation az oldatban, annál kevésbé nedvesíti a fürdő a szubsztrátokat.
- 2.b. A réz lapka - Cu²⁺ fürdő, az ezüst lapka - Ag⁺ fürdő, valamint a nikkellapka - Ni²⁺ fürdő rendszerek esetében megállapítható, hogy a „hasonló a hasonlóban” elvnek megfelelően a szubsztrátot a vele azonos kationt tartalmazó fürdő nedvesíti a legjobban.
- 2.c. A nikkellapka és a réz lapka szubsztrát esetében megfigyelhető jelenség, hogy egymás fürdői jobban nedvesítik őket, mint a többi oldat. A jelenség oka lehet, hogy a nikkellapka és a réz lapka szubsztitúciósan helyettesítik egymást a rácsban, így hasonló mértékben jól nedvesítik egymás szubsztrátját.

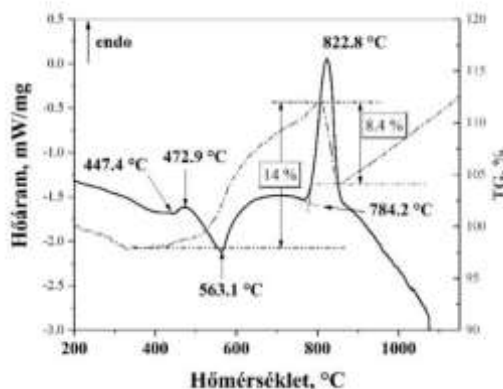
3. Réz(II)-klorid-hexahidrátot ($\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) feloldottam desztillált vízben 60°C -os hőmérsékleten mágneses, fűthető keverővel. Ezt követően az alábbi sorrendben hozzáadtam a további komponensek oldatát: polietilén-glikol 400 (PEG400), nátrium-borohidrid (NaBH_4), aszkorbinsav ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) és nátrium-hidroxid (NaOH). A kísérlet 1 órán keresztül, folyamatos keverés mellett, 60°C -on, 500 fordulat/perc sebesség mellett zajlott, majd centrifuga segítségével választottam el a szemcséket az oldattól, ahol a paraméterek az alábbiak voltak: 5000 fordulat/perc sebességgel, 5-5 percig 3-szor desztillált vízben, majd 5 percig etil-alkoholban. A leszűrt mintát pásztázó elektronmikroszkóppal, valamint differenciális pásztázó kaloriméterrel vizsgáltam. A kapott eredményeket az alábbi ábra és diagram jellemzi:

Komponens	Koncentráció	Egyéb
Réz(II)-klorid-hexahidrát	2,4 g/l	
Polietilén-glikol 400	35,6 g/l	
Nátrium-hidroxid	4,0 g/l	
Aszkorbinsav	3,5 g/l	
Nátrium-borohidrid	3,8 g/l	
Hőmérséklet		60°C
Reakció idő		1 óra
Vízfürdő, folyamatos keverés, lefedve		

3.A. táblázat A réz fürdő komponensei és a kísérleti körülmények



3.A. ábra A réz szemcsék méretei a STEM felvételen
(Hitachi S4800, 30kV, x300k)



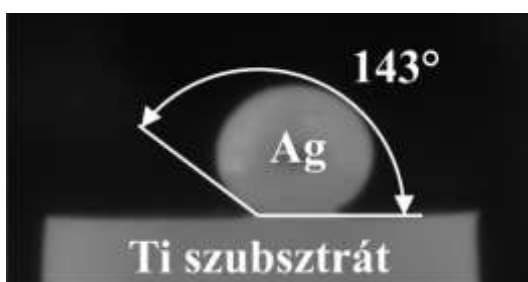
3.B. ábra. A réz tartalmú szemcsék olvadáspontjának és tömegváltozásának vizsgálata DSC segítségével

- 3.a. Megállapítom, hogy a fenti kísérleti leírás elvégzését követően sikeresen létre lehet hozni réz/PEG400 mag/héj szerkezetet, ahol a réz nanoszemcsék mérete átlagosan 50 nm.
- 3.b. Differenciális pásztázó kaloriméter segítségével megállapítottam, hogy a létrehozott nanoszemcsék méretcsökkenéséből adódóan a DSC görbén 473°C -nál jelentkező endoterm csúcsot egy exoterm csúcs követ 563°C -os csúcshőmérséklettel [P2].

4. Kísérletekkel igazoltam, hogy különböző összetételű és morfológiájú biokompatibilis hordozók felületére
- 4.a. ezüst-nitrát (AgNO_3), tejsav ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$), hidrazin-hidrát ($\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) és dinátrium-etilén-diamin-tetraecetsav-dihidrát ($\text{Na}_2\cdot\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) segítségével létre lehet hozni ezüst nanoszemcséket átlagosan 40 nm átmérőben [P3], valamint
- 4.b. réz(II)-klorid-dihidrát ($\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), tejsav ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$), hidrazin-hidrát ($\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) és dinátrium-etilén-diamin-tetraecetsav-dihidrát ($\text{Na}_2\cdot\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) segítségével létre lehet hozni réz nanoszemcséket 40 nm alatti átmérőben, ahol a kísérleti paraméterek az alábbi táblázatban szerepelnek:

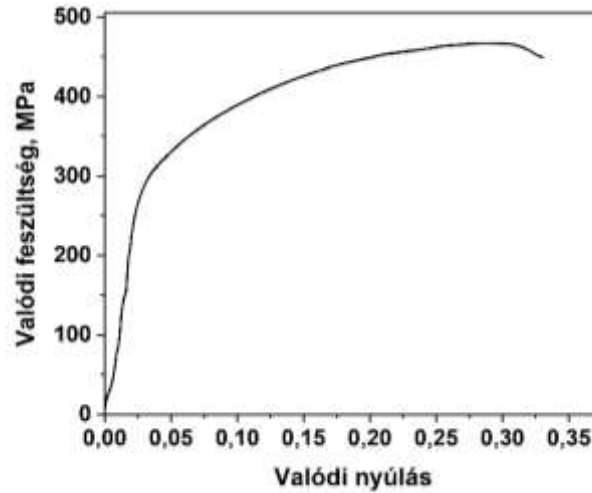
Összetevők	Ezüst szemcsék	Réz szemcsék
Desztillált víz		50 ml
Ti alapú hordozó		1 g
AgNO_3	0,1 g	-
$\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	0,17 g
$\text{Na}_2\cdot\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$		0,1 g
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$		0,2 ml
$\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$		12 csepp
Egyéb	Vízfürdő, folyamatos keverés, lefedve, reakcióidő: 10 perc, hőmérséklet 60°C	

5. Nyugvó csepp módszerrel meghatároztam, hogy a titán szubsztrát, melynek felületén nanoméretű titán-dioxid réteg található, az ezüst olvadék $143\pm 3^\circ$ -os szögben nedvesíti. A kísérlet során alkalmazott paraméterek az alábbiak voltak: vákuumban (10^{-4} mbar), majd argon védőgáz alatt [P3].



5. ábra. A titán szubsztrát felületén megolvasztott ezüst minta sziluettes felvételének peremszögmérése

6. Az ezüsttel bevont szivacsos titán por hidegsajtoltását (0,4 GPa), majd 700 °C-on 4 órán keresztül vákuumban (10^{-3} mbar) történt szinterelését követően elvégzett mechanikai- és metallográfiai vizsgálat során az alábbi megállapításokat teszem:



6. ábra. A szinterelt Ti-Ag próbadarab valódi nyomófeszültség görbéje

- 6.a. A szinterelés közbeni szilárdfázisú diffúciónak köszönhetően az ezüst szemcsék egy része intermetallikus fázist hozott létre, melynek eredményeként TiAg és Ti₂Ag fázisok keletkeztek.
- 6.b. A $\varnothing 8 \times 12 \pm 0,1$ mm geometriával rendelkező mintadarabok mechanikai tulajdonságai az alábbiak voltak:
- 6.b.I. A szinterelt minták Vickers keménysége HV_{0,01} 363±78 volt.
 - 6.b.II. A hidegen sajtolt minták relatív sűrűsége 81±1% és a szinterelés hatására ez az érték szignifikánsan nem változott.
 - 6.b.III. A valódi nyomófeszültség 470±4 MPa, a folyáshatár pedig 277±12 MPa, mely összhangban van az irodalmi adatokkal, azonban a Young modulus sokkal kedvezőbb, 18 GPa volt, ami a csöves csontok modulusával megegyezik.
 - 6.b.IV. A szinterelt Ti-Ag szinterelt minták deformációja jelentős volt: több mint 20%-os képlékeny alakváltozást mutatott.

Összességben megállapítom, hogy a 81±1% relatív sűrűségű szinterelt mintadarabok esetében a folyáshatár értékét sikerült megtartani a tiszta titánhoz képest, valamint a Young modulus értékét kedvezőbbé (18 GPa) tenni [P3].

Összefoglalás

Kutatómunkám végső célkitűzése olyan in-situ antibakteriális tulajdonsággal rendelkező implantátum alapanyag kifejlesztése volt, mely az ipar számára egy alternatívát adhat az orvostechikai eszközök fejlesztése területén. A munkám során ezen tématerületet jártam körbe, vizsgálva a lehető legtöbb aspektusát. Ezek alapján összességében elmondhatom a következőket:

- A fémek felületének desztillált vízzel történő nedvesítése a fém szubsztrát atomsugara függvényében periodikusan változik, mely jelenség hatással van a kísérletek megvalósíthatóságára, a leválasztani kívánt fém nanoszemcsékre [P1].
- A fém szubsztrátok felületét a különböző kationokat tartalmazó oldatok eltérő mértékben nedvesítik. Az általam vizsgált rendszerben a kation növekedésével párhuzamosan a peremszög értékek is növekedtek.
- A nikkel és réz nanoszemcsék létrehozásánál sikeresen hoztam létre szerves héjjal rendelkező mag/héj szerkezeteket [P2, E6].
- Vizsgáltam a nikkel és réz szemcsék méretcsökkenéséből adódó olvadáspont csökkenés lehetőségét. Ez alapján megállapítottam, hogy az általam létrehozott réz nanoszemcsék 473°C-on, míg a nikkel nanoszemcsék esetében 970°C-on endoterm reakció zajlik le, mely olvadásra utal [P2, E6].
- Sikeresen választottam le ezüst és réz nanoszemcséket szivacsos és gömbös titán, valamint gömbös Ti6Al4V porokon és Ti-Zr-Nb porkeveréken vizes közegű kémiai redukciós módszerrel.
- Az ezüsstel felületmódosított szivacsos titán szemcsékből pormetallurgiai úton próbadarabokat készítettem, melyeket metallográfiai- és mechanikai vizsgálatoknak vettem alá. Az eredmények kedvezőek, mivel a rendszerben a szinterelést követően maradt tiszta ezüst, mely kioldódása antibakteriális hatást fejthet ki, másrészt a mechanikai tulajdonságokat az emberi szervezet számára befogadhatóbb irányba tudtam elmozdítani [P3].
- Az ezüsstel felületmódosított szivacsos titán por, valamint a szinterelt minták biológiai vizsgálata során megállapítható volt a gátlási zóna, vagyis a gyártási folyamat különböző fázisában lévő mindkét alapanyag megfelelő lehet az orvostudományi kísérletekhez [P3].

Summary

The ultimate goal of my research was to develop an implant material with in-situ antibacterial properties that can provide an alternative for the medical device industry. The mentioned subject was examined during the research in all possible aspects. According to the results it can be established that:

- Wetting of the surface of metals with distilled water changes periodically depending on the atomic radius of the metal substrate, which affects the feasibility of the experiments and the metal nanoparticles to be deposited [P1].
- The surface of metal substrates is wetted to varying degrees by solutions containing different cations. The edge angle values increased in parallel with the increase of the cation in the studied system.
- In the creation of nickel and copper nanoparticles, core/shell structures had been created successfully with organic shells [P2, E6].
- The possibility of a decrease in the melting point was investigated due to the size reduction of nickel and copper particles. Based on it, I found that the copper nanoparticles which has been generated, melted at 473°C, while the nickel nanoparticles melted at 970°C [P2, E6].
- I successfully separated silver and copper nanoparticles on spongy and spherical titanium as well as spherical Ti6Al4V alloy and Ti-Zr-Nb powder mixture by the aqueous chemical reduction method.
- The specimens were made from silver-surface modified sponge titanium grains by powder metallurgy, which were subjected to metallographic and mechanical examinations. The results are favourable because of the pure silver left in the system after the colour diversion, the dissolution of which can have an antibacterial effect, on the other hand, I was able to move the mechanical properties in a direction that is more acceptable to the human body [P3].
- During the biological examination of the silver-modified spongy titanium powder and the colour-diverted samples, the zone of inhibition could be determined, e.i. both raw materials at different stages of the manufacturing process may be suitable for medical experiments [P3].

A tézisekhez kapcsolódó publikációk

- [P1] L. Somlyai-Sipos, P. Baumli, Wettability of Metals by Water, *Met.* 2022, Vol. 12, Page 1274. 12 (2022) 1274. (Q1, IF = 2,695)
- [P2] L. Somlyai-Sipos, D. Janovszky, A. Sycheva, P. Baumli, Investigation of the Melting Point Depression of Copper Nanoparticles, in: *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, IOP Publishing Ltd, 2020: p. 012002. Független hivatkozás: 7
- [P3] L. Somlyai-Sipos, P. Baumli, A. Sycheva, G. Kaptay, E. Szőri-Dorogházi, F. Kristály, T. Mikó, D. Janovszky, Development of Ag nanoparticles on the surface of Ti powders by chemical reduction method and investigation of their antibacterial properties, *Appl. Surf. Sci.* 533 (2020) 147494. (D1, IF = 7,392) Független hivatkozás: 14

Egyéb, a témában megjelent tudományos közlemények

- [E1] Somlyai-Sipos L., Baumli P., Pásztor Zs., Szőri-Dorogházi E., Janovszky D., Antibakteriális fém nanoszemcsék leválasztása biokompatibilis hordozóra, XIII. Országos Anyagtudományi Konferencia, 2021. október. 10, Balatonkenese, Magyarország, előadás
- [E2] L. Somlyai-Sipos, P. Baumli, A. Sycheva, G. Kaptay, E. Szőri-Dorogházi, F. Kristály, D. Janovszky, Development of Ag nanoparticles on the surface of Ti powders by chemical reduction method and investigation of their antibacterial properties, 9th International E-Conference on High Temperature Capillarity, 2020. június 19-25, online konferencia, poszter előadás
- [E3] Somlyai-Sipos L., Janovszky D., Ezüsttel bevont titán por előállítása és tulajdonságainak vizsgálata, PhD hallgatók anyagtudományi napja XIX, 2019. december 2, Veszprém, Magyarország, előadás
- [E4] Somlyai-Sipos L., Janovszky D., Baumli P., Nikkel és réz nanoszemcsék szintézise és vizsgálata, XII. Országos Anyagtudományi Konferencia, 2019. október 13-15, Balatonkenese, Magyarország, poszter előadás
- [E5] L. Somlyai-Sipos, D. Janovszky, P. Baumli, Synthesis and Investigation of Nickel and Copper Nanoparticles, NanoBoston Conference, April 22-24, 2019, Boston, Massachusetts, USA, poszter előadás
- [E6] L. Somlyai-Sipos, M. Czagány, D. Janovszky, P. Baumli, Synthesis and Investigation of Nickel Nanoparticles, in: 2019. <https://doi.org/10.11159/icnfa19.118>.

Ösztöndíjak

- [Ö1] Ezüsttel bevont titán por előállítása és tulajdonságainak meghatározása, ÚNKP ösztöndíj 2019/20.
- [Ö2] Antibakteriális fém nanoszemcsék szintézise és jellemzése biokompatibilis fém hordozón, KDP ösztöndíj, 2020/22.

Felhasznált irodalom

- [1] L. Olmos, E. Mihalcea, H.J. Vergara-Hernández, D. Bouvard, O. Jimenez, J. Chávez, N. Camacho, R. Macías, Design of architected Ti6Al4V-based materials for biomedical applications fabricated via powder metallurgy, *Mater. Today Commun.* 29 (2021) 102937. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102937>.
- [2] V.M. Solorio, H.J. Vergara-Hernández, L. Olmos, D. Bouvard, J. Chávez, O. Jimenez, N. Camacho, Effect of the Ag addition on the compressibility, sintering and properties of Ti6Al4V/xAg composites processed by powder metallurgy, *J. Alloys Compd.* 890 (2022) 161813. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161813>.
- [3] X. Zhang, W. Guo, J. Qiu, S. Wang, X. Yu, L. Li, H. Liu, Nanostructured titanium foam with metal ions incorporation for promoting osteogenic differentiation of mesenchymal stem cells, *J. Alloys Compd.* 729 (2017) 816–822. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2017.07.302>.
- [4] N. Niño-Martínez, G.A. Martínez-Castañón, A. Aragón-Piña, F. Martínez-Gutierrez, J.R. Martínez-Mendoza, F. Ruiz, Characterization of silver nanoparticles synthesized on titanium dioxide fine particles, *Nanotechnology*. 19 (2008) 065711. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/6/065711>.
- [5] X.H. Yang, H.T. Fu, X.C. Wang, J.L. Yang, X.C. Jiang, A.B. Yu, Synthesis of silver-titanium dioxide nanocomposites for antimicrobial applications, *J. Nanoparticle Res.* 16 (2014) 2526. <https://doi.org/10.1007/s11051-014-2526-8>.
- [6] O.A. Yeshchenko, I.M. Dmitruk, A.A. Alexeenko, A.M. Dmytruk, Size-dependent melting of spherical copper nanoparticles embedded in a silica matrix, *Phys. Rev. B.* 75 (2007) 085434. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.085434>.
- [7] M. Heinemann, B. Eifert, C. Heiliger, Band structure and phase stability of the copper oxides Cu₂O, CuO, and Cu₄O₃, *Phys. Rev. B.* 87 (2013) 115111. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.115111>.
- [8] M.L. White, The Wetting of Gold Surfaces by Water 1, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 3083–3085. <https://doi.org/10.1021/j100792a515>.
- [9] G. Kaptay, A coherent set of model equations for various surface and interface energies in systems with liquid and solid metals and alloys, *Adv. Colloid Interface Sci.* 283 (2020) 102212. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102212>.
- [10] C.R. Dillard, D.E. (David E. Goldberg, Chemistry, reactions, structure, and properties, (1978) 756.
- [11] J.A. Campbell, T.A. Beckman, Chemical systems : energetics, dynamics, structure, (1970) 1095.
- [12] V. Moruzzi, J. Janak, A. Williams, Calculated electronic properties of metals, (2013).
- [13] K.F. Wojciechowski, Surface energy of metals: theory and experiment, *Surf. Sci.* 437 (1999) 285–288. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)00741-4](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)00741-4).
- [14] F. Perrot, M. Rasolt, A new listing of the effective r_s values for metals, *J. Phys. Condens. Matter.* 6 (1994) 1473–1482. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/6/8/006>.
- [15] L. Somlyai-Sipos, P. Baumli, A. Sycheva, G. Kaptay, E. Szőri-Dorogházi, F. Kristály, T. Mikó, D. Janovszky, Development of Ag nanoparticles on the surface of Ti powders by chemical reduction method and investigation of their antibacterial properties, *Appl. Surf. Sci.* 533 (2020) 147494. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147494>.
- [16] L. Somlyai-Sipos, D. Janovszky, A. Sycheva, P. Baumli, Investigation of the Melting Point Depression of Copper Nanoparticles, in: *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, IOP Publishing Ltd, 2020: p. 012002. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/903/1/012002>.
- [17] J. Kulczyk-Malecka, P.J. Kelly, G. West, G.C.B. Clarke, J.A. Ridealgh, K.P. Almtoft, A.L. Greer, Z.H. Barber, Investigation of silver diffusion in TiO₂/Ag/TiO₂ coatings, *Acta Mater.* 66 (2014) 396–404. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2013.11.030>.
- [18] R. Havalдар, S. Pilli, B. Putti, Insights into the effects of tensile and compressive loadings on human femur bone, *Adv. Biomed. Res.* 3 (2014) 101. <https://doi.org/10.4103/2277-9175.129375>.
- [19] M. Chen, E. Zhang, L. Zhang, Microstructure, mechanical properties, bio-corrosion properties and antibacterial properties of Ti–Ag sintered alloys, *Mater. Sci. Eng. C.* 62 (2016) 350–360. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.01.081>.

