

**Andrzej Zieliński, Waldemar Serbiński, Tomasz Seramak,
Agnieszka Ossowska, Beata Świczko-Żurek**

Innowacyjne technologie kształtowania właściwości materiałów konstrukcyjnych i biomedycznych

**Redakcja naukowa
Andrzej Zieliński**

Gdańsk 2018

PRZEWODNICZĄCY KOMITETU REDAKCYJNEGO
WYDAWNICTWA POLITECHNIKI GDAŃSKIEJ
Janusz T. Cieśliński

REDAKTOR PUBLIKACJI NAUKOWYCH
Michał Szydłowski

RECENZENCI
Krzysztof Rokosz
Maria Sozańska

REDAKCJA JĘZYKOWA
Agnieszka Frankiewicz

SKŁAD I PROJEKT OKŁADKI
Wioleta Lipska-Kamińska

ZDJĘCIE NA OKŁADCE
Beata Majkowska-Marzec

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Gdańskiej

Oferta wydawnicza Politechniki Gdańskiej jest dostępna pod adresem
<http://pg.edu.pl/wydawnictwo/katalog>
zamówienia prosimy kierować na adres wydaw@pg.edu.pl

Utwór nie może być powielany i rozpowszechniany, w jakiegokolwiek formie
i w jakiegokolwiek sposób, bez pisemnej zgody wydawcy

© Copyright by Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2018

ISBN 978-83-7348-723-9

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI GDAŃSKIEJ

Wydanie I. Ark. wyd. 6,5, ark. druku 7,0, 190/977

Druk i oprawa: Volumina.pl Daniel Krzanowski
ul. Księcia Witolda 7-9, 71-063 Szczecin, tel. 91 812 09 08

SPIS TREŚCI

Wstęp <i>Andrzej Zieliński</i>	7
1. Technologie kształtowania materiałów konstrukcyjnych pracujących w warunkach niszczenia środowiskowego <i>Andrzej Zieliński</i>	13
2. Technologie inżynierii powierzchni w kształtowaniu materiałów konstrukcyjnych <i>Waldemar Serbiński</i>	29
3. Technologie wytwarzania implantów metodami metalurgii proszków i selektywnego przetapiania laserem <i>Tomasz Seramak</i>	43
4. Technologie wytwarzania warstw i nanowarstw tlenkowych na implantach tytanowych <i>Agnieszka Ossowska</i>	55
5. Technologie wytwarzania powłok bioaktywnych na implantach tytanowych <i>Beata Świeczko-Żurek</i>	67
6. Technologie wytwarzania materiałów do sterowanej regeneracji kości <i>Andrzej Zieliński</i>	75
7. Kierunki rozwoju technologii kształtowania materiałów i ich znaczenie gospodarcze <i>Andrzej Zieliński</i>	81
Podziękowania	87
Literatura	89

*Wszystko, czego się dotąd nauczyłeś, ztraci sens,
jeśli nie potrafisz znaleźć zastosowania dla tej wiedzy.*

Paulo Coelho

Dedykujemy rodzinom, przyjaciołom, współpracownikom, absolwentom
oraz miłośnikom Politechniki Gdańskiej.

WSTĘP

Andrzej Zieliński

Przedmiotem niniejszej monografii są innowacyjne technologie kształtowania właściwości materiałów konstrukcyjnych i biomedycznych, warto więc na początku powiedzieć kilka słów o samych materiałach. Materiałami inżynierskimi nazywa się takie ciała stałe, które nie występują w przyrodzie, lecz wymagają zastosowania złożonych procesów wytwórczych w celu ich przystosowania do potrzeb technicznych. Dzieli się je na cztery grupy: metale i ich stopy, polimery, ceramiki i szkła oraz materiały kompozytowe, złożone z dwóch lub więcej materiałów. Podstawą klasyfikacji są zbliżone własności danej grupy, wynikające z rodzaju i siły wiązań chemicznych oraz budowy wewnętrznej materiału (kryształ, kwazikryształ, ciało bezpostaciowe). Warto wspomnieć, że 90% tablicy Mendelejewa stanowią pierwiastki tworzące metale, a jedynie kilkanaście pierwiastków tworzy polimery i ceramiki. Spotyka się także podział materiałów na strukturalne (niekiedy nazywane konstrukcyjnymi), służące do budowy obiektów technicznych przenoszących obciążenia mechaniczne, oraz funkcjonalne, mające określone funkcje, jak nadprzewodniki czy biomateriały [18, 40, 143].

Technologie wytwarzania materiałów to klasyczne odlewnictwo, znane już choćby z czasów króla Salomona (świątynię królewską podpierały odlewane kolumny z brązu, z których każda ważyła tyle, co odrzutowy samolot pasażerski przy starcie), czy metalurgia proszków stosowana do materiałów głównie o wysokiej topliwości (np. ceramiki; tak wytwarzane są klocki hamulcowe), ale także wytwarzanie monokryształów, np. optycznych, metodą Czochralskiego (zainteresowanych postacią genialnego polskiego metalurga odsyłam do Wikipedii) bądź wytwarzanie metodą rafinacji strefowej materiałów superczystych, w których zawartość obcych domieszek może się zmniejszyć do poziomu 1 ppm mas., a zatem będzie to np. 1 atom węgla na milion atomów żelaza [130, 131, 149].

Technologie kształtowania właściwości są rozmaite, przede wszystkim jednak samo zaprojektowanie materiału już pozwala wpływać na jego właściwości. W przypadku sta-

li dobór pierwiastka stopowego pozwala na otrzymanie tworzywa bądź odpornego na korozję (stale chromowe i chromoniklowe), bądź bardzo twardego (staliwo Hadfielda i stale typu Hardox) itp. W przypadku stopów miedzi zmiana stosunkowo niedużych zawartości pierwiastków stopowych daje w efekcie brąz nadający się do obróbki plastycznej lub przeznaczony wyłącznie na odlewy. Wprowadzenie małych ilości twardych ceramicznych nanocząstek do polimeru spowoduje istotny wzrost jego właściwości wytrzymałościowych. Ale w przypadku metali właściwości są kształtowane także przez parametry procesu wytwarzania – obróbkę cieplną i plastyczną [18, 40, 143]. Daje to inżynierom i naukowcom ogromne pole do popisu.

Może się pojawić pytanie, czy w XXI wieku materiały są na tyle ważne, by warto było wciąż je badać i rozwijać. Nie wszyscy wiedzą, że pojęcie cywilizacji jest nierozdzielnie związane z pojawieniem się i rolą materiału, każda bowiem cywilizacja tworzy się, kształtuje i daje świadectwo swojemu istnieniu wyłącznie dzięki obiektom trwałym, materialnym. O tym, jak istotne jest znaczenie materiału w rozwoju cywilizacji, świadczą nazwy epok rozwoju cywilizacji: epoki kamienia (paleolit, mezolit i neolit – *litos* oznacza kamień), miedzi i brązu, żelaza i stali, a obecnie – krzemu, niedługo może zaś – węgla? Człowiek pierwotny wykorzystywał materiały będące pod ręką, takie jak drewno lub kości zwierząt. Pierwszymi materiałami stosowanymi przez hominidy już co najmniej 2 mln lat temu (niekiedy wskazuje się nawet na niemal 5 mln lat) były prawdopodobnie odłupki – kawałki krzemienia odłupywane dzięki wykorzystaniu ognia. Około miliona lat temu człowiek zaczął wykorzystywać kamień łupany, następnie w okresie neolitu – kamień gładzony (pięściaki, tłuki pięściowe) [130, 131, 149].

Kamień jest twardym i wytrzymałym tworzywem, ale łatwo pęka, jego własności nie dają się też w żaden sposób kształtować. Drewno jest giętkie, ale łatwopalne, dodatkowo – nieodporne na szkodniki. Kości są kruche i mało wytrzymałe, ich ilość także nie była zbyt wielka. Wady te spowodowały, że kilkanaście tysięcy lat temu ludzie odkryli o wiele lepsze własności miedzi metalicznej i niemal równoległe jej stopu z cyną – brązu [130, 131, 149].

Tworzywa metalowe mają dwie ogromne zalety: możliwość zmiany właściwości przy pomocy obróbki cieplnej i obróbki plastycznej. Co więcej, stosowanie technik odlewniczych na równi z kuciem pozwoliło na nadawanie wyrobom metalowym niemal dowolnych kształtów. Brąz dał możliwość wytwarzania lepszych niż kamienne narzędzi do uprawy roli, jak również narzędzi do podbojów wojennych. Brązowi zawdzięcza ludzkość wspaniałe pomniki czasów antycznych, jak pałac w Niniwie, którego ogromne kolumny, każda ważąca tyle, co Boeing-747 przy starcie, odlano właśnie z brązu [130, 131, 149].

Brąz jest materiałem o doskonałej plastyczności, niemal takiej jak cechująca złoto i srebro, ale niezbyt wytrzymałym. Tej wady było pozbawione żelazo, które zaczęto wytapiać zaledwie kilka tysięcy lat temu. To stalowe (a właściwie: wykonane z żelaza zgrzewnego, będącego efektem wytapiania żelaza w węglu drzewnym i równoczesnego przekuwania, a więc materiału silnie nawęglonego i drobnoziarnistego) miecze wykuwa-

ne w hiszpańskich warsztatach pozwoliły Rzymianom pokonać Galów, których brązowe klingi związały się po uderzeniu w stalowy oręż [130, 131, 149].

Następne stulecia przyniosły wiele odkryć, ale dopiero wieki XIX i XX to epoki nowych materiałów. Pojawia się nowoczesny sposób wytopu stali, wytwarzane są stopy aluminium, a równocześnie tworzywa sztuczne, zwane obecnie polimerami (ściśle mówiąc, tworzywo sztuczne to polimer wraz z wieloma innymi dodatkami, np. napełniaczami i barwnikami). Późniejsze lata to okres rozwoju materiałów, które składają się z kilku innych, zwanych z tego względu materiałami kompozytowymi. Rozwój mikroskopii elektronowej pozwolił na dokładne badanie zależności między strukturą, składem i techniką wytwarzania materiałów. Pojawiło się pojęcie inżynierii materiałowej – świadomego projektowania, wytwarzania i użytkowania materiałów o zadanych i powtarzalnych właściwościach [4, 18, 40].

Dzisiejsze czasy to epoka nie jednego materiału, ale szybkiego rozwoju wielu materiałów o różnorodnych właściwościach, zwanych materiałami zaawansowanymi (innowacyjnymi). Materiały stanowią niezwykle ważny element ekonomii; ponad 10% energii w wielu krajach jest zużywane do ich wytwarzania i przeróbki. Przemysł zaawansowanych materiałów stanowi podstawowy element zapewniający dynamiczny wzrost głównych gałęzi gospodarki. Przyczyną tego jest niezwykła z ekonomicznego punktu widzenia cecha materiałów: powstanie nowego materiału prowadzi do pojawienia się na rynku nieznanych produktów o wartości wielokrotnie przekraczającej wartość zużytych materiałów. Istotne stają się świadome projektowanie materiałów i umiejętne ich dobór [3, 4, 18, 40].

Śledząc współczesne tendencje rozwoju różnych grup materiałów, stwierdza się, że udział masowy supernowoczesnych produktów (takich jak produkty techniki kosmicznej czy materiały biomedyczne) w całości wytwarzanych przez człowieka, choć ciągle rosnący, nie jest zbyt wielki. Można się pokusić o wizję przyszłości i ocenić tendencje rozwojowe zastosowań różnych materiałów inżynierskich. Związane są one oczywiście z przewidywaniami dotyczącymi rozwoju różnych dziedzin życia i procesów wytwórczych. Zupełnie inaczej zorganizowane zostaną miasta oraz transport, a także systemy komunikacji, w tym nowy system transportu miejskiego między superwysokimi budynkami, elektrycznie zasilane samochody, zrobotyzowane systemy bezpieczeństwa oraz utylizacji odpadów komunalnych. System ochrony zdrowia będzie się opierał na diagnozowaniu w domu, wczesnym wykrywaniu groźnych schorzeń i ich zapobieganiu, jak również implantacji sztucznych organów, w tym serca, oraz nowej generacji biomateriałów. Przyszłościowe rolnictwo, leśnictwo oraz rybołówstwo będą oparte na osiągnięciach inżynierii genetycznej, opracowaniu upraw nowych roślin, wykorzystujących procesy inne niż fotosynteza, oraz na pełnej robotyzacji. Rozbudowana zostanie technika kosmiczna z wykorzystaniem energii słonecznej oraz upowszechnieniem lotów kosmicznych na Księżyc [40].

Materiały konstrukcyjne są najstarszą grupą materiałów, ale wciąż rozwijaną i bogatą [143]. Wzrost wytrzymałości właściwej (wytrzymałości na jednostkę gęstości) powoduje zmniejszenie masy konstrukcji i ilości paliwa zużywanego w środkach transportu. Wzrost odporności na wysokie temperatury sprzyja podnoszeniu temperatury spalania czy to w silnikach rakietowych, czy to w kotłach energetycznych.

Równie ważne, a w praktyce bardziej zauważane są materiały funkcjonalne. Przykładem takich materiałów jest grupa materiałów biomedycznych, przeznaczonych do wytwarzania elementów na stałe lub czasowo zastępujących chore tkanki i narządy albo ich części pełniące określone funkcje w organizmie, stosowanych przede wszystkim wewnątrz [236, 246]. Do biomateriałów należą niektóre naturalne i syntetyczne biopolimery, biometale i ich stopy oraz ceramika i bioszkoło. Biomateriały cechuje wysoka biokompatybilność polegająca na bierności w stosunku do tkanek i płynów ustrojowych oraz leków. Właściwości niektórych biomateriałów (nazywanych biomateriałami inteligentnymi) mogą się zmieniać w pożądanym sposób w zależności np. od zmian temperatury lub stężenia określonych związków chemicznych w płynie fizjologicznym w ich otoczeniu. Biomateriały są przeznaczone na: wszczepy biomechaniczne (jak protezy dużych stawów), wszczepy biostatyczne (zespoleńia kości), wszczepy bioestetyczne, wszczepy mające kontakt z krwią, sztuczne narządy lub ich części, wyroby do zespалania tkanek oraz nośniki leków. Biomateriały stosuje się także na te elementy aparatury, które stykają się z płynami ustrojowymi, np. błony przepuszczalne w aparatach do krążenia pozaustrojowego.

Warto wspomnieć również o nanotechnologii. Materiały i struktury mające wymiary rzędu nanometrów (to bardzo niewiele: gdyby każdy Polak mierzył jedynie 50 nm, to postawieni jedni na drugim osiągnęlibyśmy zaledwie wzrost dorosłego człowieka) mają niezwykle właściwości. Dzięki nanomedycynie i nanofarmacji powstają celowane chemioterapeutyki, w których leki opakowane są w liposomy o wielkości 200 nm, rozpuszczające się dopiero przy powierzchni nowotworu. Nanotechnologie umożliwiły wytwarzanie elementów elektroniki tak małych, że dzięki nim powstają coraz lepsze i coraz mniejsze komputery bądź telefony komórkowe. Z kolei szyby niezatrzymujące brudu i deszczu na swojej powierzchni zawdzięczają to nanometrycznej warstwie tlenku glinu lub tytanu [128].

Badania i rozwój materiałów są więc niezwykle ważnym czynnikiem postępu technicznego i rozwoju społecznego. Na Politechnice Gdańskiej od lat funkcjonuje prowadzony przez trzy wydziały kierunek *inżynieria materiałowa*; przy czym istnieje możliwość uzyskania stopnia doktora w tej dyscyplinie naukowej, a niemal na każdym wydziale prowadzone są badania i zajęcia dydaktyczne w tym obszarze wiedzy. Z tego powodu autorzy niniejszej publikacji uznali za celowe, aby opracować monografię mieszczącą się w nakreślonych przez wydawcę ramach objętościowych, z udziałem maksymalnie dopuszczalnej liczby pięciu autorów, poświęconą tylko jednemu z aspektów inżynierii materiałowej o dużym znaczeniu dla przemysłu i gospodarki, a zarazem stanowiącemu

wizytówkę Politechniki Gdańskiej. Stąd obecne opracowanie obejmuje niemal wyłącznie prace badawcze i wdrożeniowe powstałe na Wydziale Mechanicznym, w Katedrze Inżynierii Materiałowej i Spajania (wcześniej: Katedrze Inżynierii Materiałowej), głównie w ostatnich latach, poświęcone innowacyjnym technologiom wytwarzania i kształtowania właściwości materiałów. W tym miejscu pragnę szczególnie podziękować moim współautorom z Zespołu Biomateriałów: dr. hab. inż. Waldemarowi Serbińskiemu i dr. hab. inż. Beacie Świeczko-Żurek oraz doktorom Agnieszce Ossowskiej i Tomaszowi Seramakowi, którzy dali się namówić na tę niełatwą pracę. W tekście monografii znajdują Państwo odwołania do wielu publikacji autorów z Katedry: doktorów habilitowanych Janusza Ćwieka, śp. Joanny Hucińskiej, Krystyny Imielińskiej, Jerzego Łabanowskiego, Marka Szkoło; doktorów Dariusza Fydrycha, Grzegorza Gajowca, Marii Głowackiej, Magdaleny Jażdżewskiej, Krzysztofa Krzysztofowicza, Michała Landowskiego, Beaty Majkowskiej-Marzec, śp. Stanisława Rymkiewicza, Artura Sitki, Hanny Smoleńskiej, Aleksandry Świerczyńskiej. Niewiele zrobilibyśmy, my autorzy, bez pracy badawczej naukowców z tej Katedry i spoza Politechniki Gdańskiej, do których publikacji także pojawiają się odwołania: doktorów habilitowanych Alicji Krelli i Roberta Starosty; doktorów Jacka Chrzanowskiego, Pawła Domżałickiego, Abu-saa Fathi'ego, Hosena Ali Jawana, Włodzimierza Kończewicza, Piotra Michalaka, Anny Rehmus-Forc i Igora Skalskiego, jak również doktorantów – Michała Bartmańskiego, Pauliny Strąkowskiej, Anny Hernik, Bartłomieja Trybusia, Katarzyny Zasińskiej. Nie byłoby nas jako naukowców i Katedry, gdyby nie mentorzy – prof. Zbigniew Zaczek, dr. hab. Zbigniew Królikowski czy dr. Tadeusz Krzysztofowicz. Wkład w nasze badania to także dzieło personelu inżyniersko-technicznego, w tym zwłaszcza mgr. Janusza Stryjewskiego, mgr. Beaty Szczęsnej-Raczkowskiej, mgr. Lecha Targana, Jacka Karubina i Lecha Szymikowskiego.

Także inne katedry Wydziału Mechanicznego prowadziły i prowadzą badania w jakimś stopniu związane z inżynierią materiałową, że wspomnę jedynie o prof. Antonim Neymanie, doktorach Leszku Dąbrowskim, Krzysztofie Druecie, Jacku Łubińskim i Grzegorzu Rotcie z Katedry Konstrukcji Maszyn i Pojazdów; prof. Januszu Cieślińskim i dr. Krzysztofie Matuszku z Katedry Energetyki i Aparatury Przemysłowej; prof. Adamie Barylskim i dr. hab. Stefanie Dzionku z Katedry Technologii Maszyn i Automatyzacji Produkcji, wreszcie o śp. dr. Sylwii Sobieszczyk, odeszłej nagle niemal w przeddzień habilitacji z grona pracowników Katedry Mechaniki i Mechatniki.

Na koniec wymieńmy główne nurty badawcze innych zespołów Politechniki Gdańskiej i kierujących nimi profesorów: nowe nadprzewodniki i materiały dla elektroniki – prof. Wojciech Sadowski i prof. Tomasz Klimczuk z Katedry Fizyki Ciała Stałego Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, powłoki ochronne i ochrona elektrochemiczna – prof. Kazimierz Darowicki z Katedry Inżynierii Materiałowej i Elektrochemii Wydziału Chemicznego, nanopolimery i recykling polimerów – prof. Józef Haponiuk z Katedry Technologii Polimerów, recykling baterii paliwowych – prof. Ewa Klugmann-Radziemska z Katedry Aparatury

i Maszynoznawstwa Przemysłowego, bionanoceluloza – dr hab. Hanna Staroszczyk z Katedry Chemii, Biochemii i Technologii Żywności, biopoliuretany – prof. Helena Janik z Katedry Technologii Polimerów, powłoki cyrkonowe i biodegradowalne implanty – dr hab. Piotr Jasiński z Katedry Inżynierii Biomedycznej Wydziału Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki, powłoki diamentowe otrzymywane metodą CVD – dr hab. Robert Bogdanowicz i druk 3D – dr hab. Jerzy Pluciński z Katedry Metrologii i Optoelektroniki. Więcej informacji znajdą zainteresowani na stronach sieciowych katedr.

Przyjemnej lektury.

Andrzej Zieliński