

Zbigniew Oksiuta¹, Jan R. Dąbrowski²

Politechnika Białostocka, Wydział Mechaniczny, ul. Wiejska 45, 15-351 Białystok

WPŁYW BIOAKTYWNYCH DODATKÓW CERAMICZNYCH NA SPIEKANIE POROWATEGO KOMPOZYTU NA OSNOWIE STOPU Co-Cr-Mo

Przedstawiono wyniki badań otrzymywania porowatych materiałów kompozytowych na bazie stopu implantacyjnego Co-Cr-Mo typu Vitalium z zawartością dwóch dodatków bioaktywnych: fosforanu wapnia $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ oraz bioszklą AP40. Zbadano gęstość, strukturę i mikrotwardość spiekanych wyprasek. W wyniku reakcji pomiędzy cząstkami metalicznej osnowy a ceramiką w strukturze stopu pojawiła się eutektyka.

THE INFLUENCE OF BIOACTIVE ADDITIONS ON SINTERING OF POROUS COMPOSITES BASED ON Co-Cr-Mo ALLOY

In this work introduced the results of investigations receiving of porous composites materials base on Co-Cr-Mo implantation alloy with contents of 3%, 6.5% and 10 wt.% of additions: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - α TCP and bioactive glass - AP40. One examined density, structure and microhardness of sintered compacts. From the compactibility data appears (Fig. 1), that higher density of samples received in case of material with the α TPC addition. Together with height of weight additions density of compacts decrease. It have not been possible to receive good quality of samples with content of 10 wt.% addition.

The results of sintering process under argon atmosphere at the temperature 1150°C for 1 hour testify, that samples with 6.5 wt.% of addition has not been sintered well. Sintering at the temperature 1250°C, in the same period of time (Fig. 2), caused slight increase of samples density. Effect of specimen sintering is the most strongly visible in case of composites with 3% of additions. The smaller dimensional changes have been observed in compacts with AP40 addition. The samples at 10 wt.% of TCP and AP40 addition after sintering received slight height of volume (swelling). The analysis of microstructure of sintered samples (Figs 3, 4) has revealed that in case of compositions with α TCP powders in structure one can observed new eutectic phase. Increase of contents of ceramics or glass additions cause the quantity of this eutectic phase grows up too. The similar picture of structure have been observed in photographs with AP40 samples, but contents of phase eutectic in these kind of specimens is clearly greater (Fig. 4).

From microhardness measurements results indicates (Fig. 5), that with increasing of content additions the microhardness rises. Samples sintered with α TCP powder, in spite of higher value of density, obtained lower hardness. This effect is probably join with samples of structure (observed higher contents of eutectic phases in case of samples with AP40 addition).

WPROWADZENIE

Stopy Co-Cr-Mo ze względu na swoje właściwości wytrzymałościowe, odporność korozyjną oraz biogodność od ponad 60 lat są stosowane w medycynie jako materiał na implanty. Według [1], szacuje się, że ponad 50% wszystkich wszczepionych, do chwili obecnej, implantów stawu biodrowego stanowią odlewnicze lub przerabiane plastycznie stopy kobaltu o składzie 27÷30% Cr, 5÷7% Mo i max 0,3% C, reszta - Co. Wzrastające wymagania współczesnej medycyny stawiane biomateriałom skłaniają do stosowania innych rozwiązań technologicznych, które pozwoliłyby na otrzymanie materiałów lepiej spełniających stawiane im wymogi biofunkcjonalności. Poszukuje się przy tym nowych rozwiązań, np.: dotyczących mocowania sztucznych narządów z tkanką żywą bez użycia cementów kostnych, jak również komponowania materiałów z różnorodną gamą wypełniaczy, np. leków, antybiotyków lub dodatków przeciwтарыowych, pozwalających na modyfikację właściwości tribologicznych takich materia-

łów [2, 3]. Wydaje się przy tym, że poprzez konsolidację aktywnych biologicznie proszków ceramicznych z metaliczną osnową implantacyjnego stopu Co-Cr-Mo można będzie otrzymać materiał bioaktywny, w kierunku tworzenia trwałych chemicznych wiązań z tkanką kostną, a tym samym lepszego mocowania biomechanicznego. W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu wybranych dodatków proszkowych typu szkieł i ceramik na zagęszczalność i procesy spiekania porowatych materiałów kompozytowych.

MATERIAŁ I METODYKA

Proszkowe dodatki ceramiczne pozyskane z Federalnego Instytutu Rozwoju i Badań Materiałów (Bundesanstalt fuer Materialforschung und - pruefung, Berlin) stanowiły:

¹ mgr inż., ² dr hab. inż.,

- fosforan trójwapniowy, α ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) - odmiana α TCP,
- szkło bioaktywne (AP40).

Materiałem osnowy był odlewniczy stop Co-Cr-Mo o składzie chemicznym zgodnym z normą ISO 58342-4(E). Prózniowy wytop stopu implantacyjnego wykonano w Zakładzie Przetwórstwa Metali Instytutu Metali Nieżelaznych w Gliwicach. Następnie przeprowadzono proces rozpylania wodą w temperaturze około 1550°C pod ciśnieniem 20 MPa. Podczas nagrzewania i topienia zastosowano ochronną atmosferę argonu. Właściwości fizykochemiczne i technologiczne otrzymanych proszków zamieszczone są w [4, 5].

Proces otrzymywania walcowych próbek o wymiarach $\phi 20 \times h 15$ mm prowadzono według schematu:

- wyżarcie proszku stopu kobaltowego w atmosferze wodoru w temperaturze 1000°C w czasie 2 godz.,
- mieszanie proszków w młynku dwustożkowym w czasie 1 godz., stosując 3, 6,5 i 10% mas. kompozycje z α TCP i bioszklą,
- prasowanie jednostronne na prasie hydraulicznej PVE 63 T, przy naciskach 600 MPa,
- spiekanie wyprasek w piecu silitowo-rurowym RO02 w temperaturach: 1150 i 1250°C w czasie 1 godz., w atmosferze suchego argonu, chłodzenie wraz z piecem.

Prędkość grzania pieca we wszystkich przypadkach była stała i wynosiła 7,5°/min. Gęstość próbek określono z pomiarów masy i objętości. Ponadto przeprowadzono wyniki badań strukturalnych na mikroskopie skaningowym (Hitachi 3000) oraz mikrotwardości metodą Vickersa sposobem Hanemmana.

WYNIKI BADAŃ

Do badań użyto cząstek proszku stopu Co-Cr-Mo o wielkości 20÷200 μm oraz dodatków o ziarnistości 63÷200 μm . Powierzchnia właściwa proszków stopu implantacyjnego otrzymana w wyniku rozpylania wodą zawiera się w przedziale 0,05÷0,11 m^2/g . Wartość tę należy uznać za niską. Proszki otrzymane z α TCP posiadają powierzchnię właściwą wynoszącą około 25 m^2/g , a proszki z materiału bioszklą kilkakrotnie większą (~150 m^2/g). Wyniki wstępnej oceny wpływu wybranych wielkości cząstek proszku stopu kobaltu na zagęszczalność przedstawiono w tabeli 1.

Jak wynika z zamieszczonych danych, zagęszczanie proszku stopu Co-Cr-Mo, ze względu na wysoką mikrotwardość oraz niekorzystną morfologię cząstek, było utrudnione. W większości przypadków próby otrzymania dobrych gatunkowo wyprasek nie powiodły się. Cząstki proszku o wielkości poniżej 40 μm w przyjętych warunkach procesu nie prasowały się wcale, natomiast najwyższą gęstość uzyskano w przypadku proszków o ziarnistości 80÷160 oraz 20÷200 μm . Mając na uwadze ekonomiczne aspekty stosowania drogiego stopu Co-Cr-

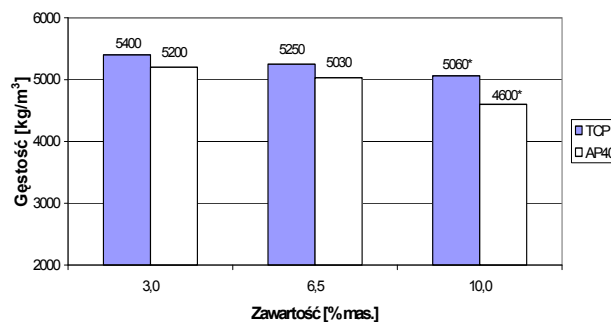
Mo, do dalszych badań otrzymywania materiałów kompozytowych przyjęto klasę ziarnową proszku 20÷200 μm oraz nacisk prasowania 600 MPa.

TABELA 1. Zależność gęstości wyprasek od wielkości użytej klasy ziarnowej cząstek proszków
TABLE 1. Dependence of grain sizes of powder particle on samples density

Klasa ziarnowa μm	Gęstość wyprasek z proszku rozpylonego wodą kg/m^3		
	Ciśnienie prasowania, MPa		
	200	400	600
< 40	Wynik negatywny	Wynik negatywny	Wynik negatywny
40÷80	Wynik negatywny	5270*	5325*
80÷160	~4540*	5310*	5660
160÷200	~4500*	5260*	5580
20÷200	Nie badano	Nie badano	5670

* Próbkę po wyjęciu z matrycy pokruszyły się lub posiadały ślady pęknięć poprzecznych. Wynik negatywny prasowania oznacza, że badane proszki nie prasowały się

Wyniki badań zagęszczalności kompozytu z dodatkami przedstawiono na rysunku 1. Z przedstawionych danych wynika, że wyższe gęstości wyprasek otrzymano w przypadku materiału z dodatkiem α TPC. Wraz ze wzrostem procentowego udziału dodatków gęstość kształtek maleje. Nie udało się otrzymać dobrych jakościowo wyprasek z zawartością 10% mas. i wyższą dodatków.



* Próbkę kruszyły się po wyjęciu z matrycy

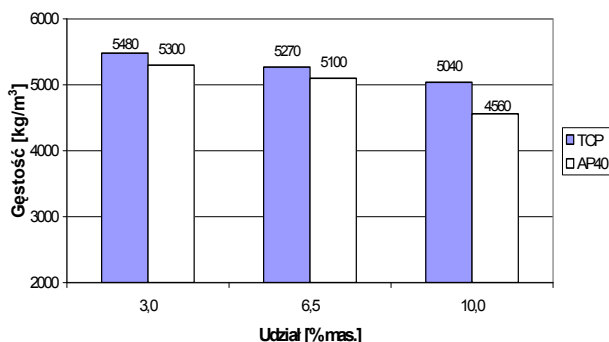
Rys. 1. Gęstość próbek kompozytowych z różną zawartością dodatków po prasowaniu, $p = 600$ MPa

Fig. 1. Density of samples after compaction, $p = 600$ MPa

Warunki procesu spiekania przyjęto na podstawie doniesień literaturowych [6] oraz badań dylatometrycznych. Z badań tych wynika, że zastosowanie różnych atmosfer spiekania (wodór, próżnia, argon) nie powoduje znaczących zmian w gęstości próbek. Korzystne zmiany wymiarowe wyprasek (skurcz) w przypadku czystego proszku stopu kobaltu otrzymano, stosując temperaturę spiekania rzędu 1250°C. Na rysunku 2

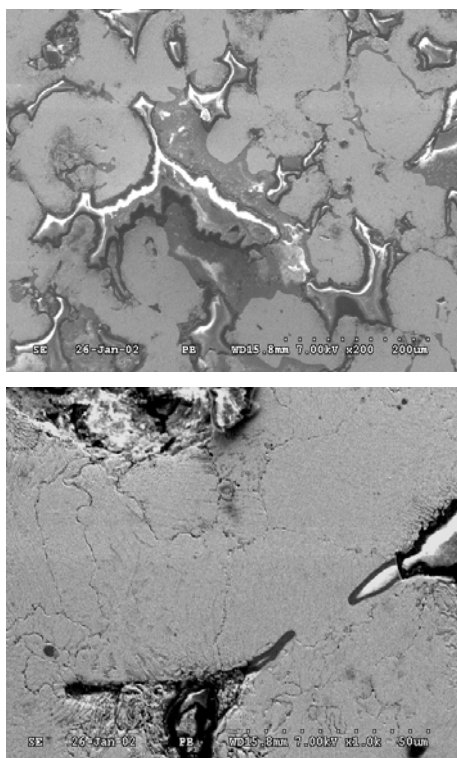
przedstawiono wyniki gęstości kompozytowych wyprasek po spiekanii.

Początkowe badania procesu spiekania materiałów kompozytowych w temperaturze 1150°C w czasie 1 godz. świadczą, że próbki z dodatkami w ilości 6,5% mas. nie spiekały się (nie uzyskano trwałego połączenia cząstek proszku stopu z materiałem ceramicznym). Spiekanie w temperaturze 1250°C spowodowało konsolidację sprasowanego proszku oraz nieznaczny wzrost gęstości próbek w stosunku do stanu wyjściowego. Efekt spiekania jest najsilniej widoczny w przypadku kompozytów z najmniejszą zawartością dodatków. Przy czym mniejsze zmiany wymiarowe zaobserwowano w przypadku spiekania wyprasek z dodatkiem proszku AP40. Po zastosowaniu 10% mas. dodatków w kompozycji w obu przypadkach stwierdzono nieznaczny wzrost objętości próbek (pęcznienie).



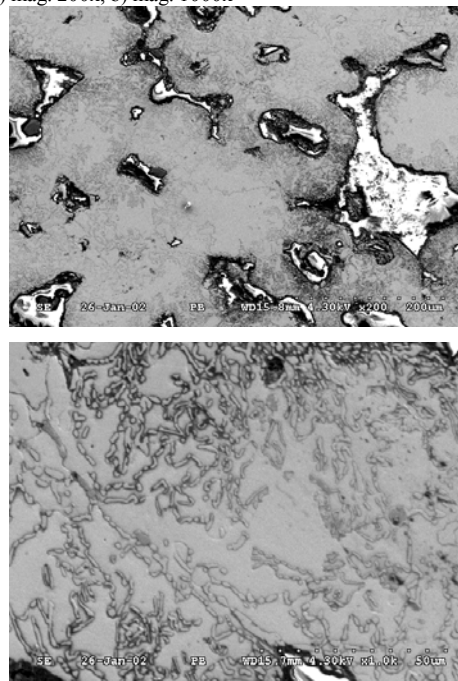
Rys. 2. Wyniki badań spiekanych próbek ($t = 1250^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1$ godz., atmosfera argonu)

Fig. 2. The sintered samples results ($t = 1250^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1$ h, argon atmosphere)



Rys. 3. Mikrostruktura spieku ($t = 1250^{\circ}\text{C}$, argon) TCP 6,5% mas.: a) pow. 200x, b) pow. 1000x

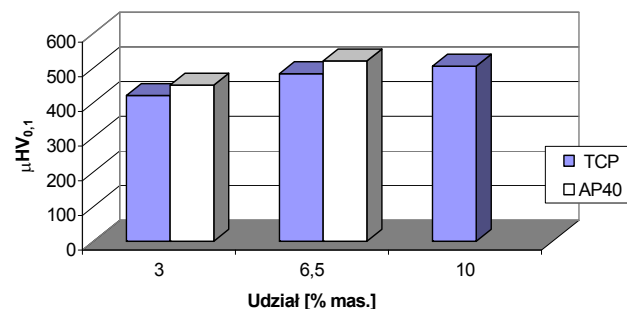
Fig. 3. SEM microstructure of TCP 6.5 wt.% samples ($t = 1250^{\circ}\text{C}$): a) mag. 200x, b) mag. 1000x



Rys. 4. Mikrostruktura spieku ($t = 1250^{\circ}\text{C}$, argon) AP40 z 6,5% mas.: a) pow. 200x, b) pow. 1000x

Fig. 4. SEM microstructure of AP40 6.5 wt.% samples ($t = 1250^{\circ}\text{C}$): a) mag. 200x, b) mag. 1000x

Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono mikrostruktury spiekanych próbek. Ich analiza wykazała, że w przypadku kompozytów z udziałem fosforanu wapnia w strukturze zaobserwowano, oprócz roztworu stałego αCo i cząstek proszku αTCP , pojawienie się nowej fazy - mieszaniny eutektycznej (rys. 3a, b). Faza ta występuje w strukturze stopu w okolicach granic ziarn metalicznych i ceramicznych cząstek proszków. Wraz ze wzrostem udziału procentowego dodatków ilość tej fazy wzrasta. Podobny obraz struktury można zaobserwować w przypadku spieków z proszkiem AP40, z tym tylko, że udział eutektyki tych próbek jest wyraźnie większy (rys. 4a, b).



Rys. 5. Średnia mikrotwardość spiekanych kompozytów

Fig. 5. Average microhardness of sintered composites

Z przeprowadzonych pomiarów mikrotwardości (rys. 5) wynika, że wzrasta ona wraz ze zwiększeniem zawartości dodatków. Próbki spiekane z proszkiem TCP, pomimo wyższych gęstości, uzyskały niższą twardość. Zjawisko to wydaje się mieć związek ze strukturą próbek (obserwowany zwiększony udział nowej fazy - eutektyki w przypadku próbek z dodatkiem AP40). Średnia mikrotwardość spieków otrzymanych z czystego proszku stopu Co-Cr-Mo, w tych samych warunkach procesu technologicznego, jest rzędu $340 \mu\text{HV}_{0,1}$.

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że metodą MP - poprzez prasowanie i spiekanie - można otrzymać porowate kompozyty na bazie stopu Co-Cr-Mo z dodatkiem α TCP lub bioszklą. Zastosowane dodatki, w zależności od ich zawartości, wpływają na zmiany warunków konsolidacji stopu Co-Cr-Mo. Po spiekaniu stwierdzono interakcję (oddziaływanie chemiczne między fazami) wprowadzonych cząstek ceramicznych z metaliczną osnową stopu. Mogą o tym świadczyć wyniki badań strukturalnych oraz mikrotwardości osnowy. Wraz ze wzrostem zawartości dodatków ilość obserwowanej w strukturze eutektyki i mikrotwardość wzrasta, natomiast maleje gęstość próbek.

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego KBN 7T08D 03021.

LITERATURA

- [1] Huang P., López H.F., Effects of grain size on development of athermal and strain induced ϵ martensite in Co-Cr-Mo implant alloy, *Mat. Sci. Techn.* 1999, 15, 157-163.
- [2] Mainard D., Galois L., Bordji K., Clément D., Delagoutte J.P., Bone ingrowth into porous ceramics with different pore sizes, *Proc. 5th World Biomaterials Congress*, Toronto 1996, 429.
- [3] Klawitter J.J., Bagwell J.G., Weistein A.M., Sauer B.W., An evaluation of bone growth into porous high density polyethylene, *J. Biomed. Mater. Res.* 1976, 10, 311-323.
- [4] Dąbrowski J.R., Oksiuta Z., Porowaty materiał implantacyjny z proszku stopu typu Vitalium, *Inżynieria Materiałowa* 2000, 4, 174-178.
- [5] Oksiuta Z., Dąbrowski J.R., Metalurgia proszków jako alternatywna metoda wytwarzania materiałów dla endoprotezoplastyki, *Progressive Technologie a Materialy*, Zbornik vadeckych prac z medzinarodnej konferencie, Nowe trendy v strojarstve na prohu tretieho trisicvicia, Herlany 1997.
- [6] Becker B.S., Bolton J.D., Youseffi M., Production of porous sintered Co-Cr-Mo alloys for possible surgical implants application, Part 1: Compaction, sintering behaviour and properties, *Powder Met.* 1995, 3, 201-208.

Recenzent
Jan Leżański