

Agata Dudek^{1*}, Renata Włodarczyk²

¹ Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Materiałowej, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa, Poland

² Politechnika Częstochowska, Katedra Inżynierii Energii, ul. Brzeźnicka 60A, 42-200 Częstochowa, Poland

* Corresponding author. E-mail: dudek@mim.pcz.czyst.pl

Otrzymano (Received) 22.01.2010

ODPORNOŚĆ KOROZYJNA KOMPOZYTÓW 316L+HAp

Zapotrzebowanie na nowe materiały w dziedzinie medycyny ciągle wzrasta. Wielu pacjentów po zaimplantowaniu posiada bowiem skłonność do alergii na zastosowane biomateriały lub na niektóre ich składniki. Jednym z głównych powodów występowania zjawisk patologicznych są metale i stopy wykorzystywane w implantologii. W związku z powyższym naukowcy, lekarze oraz technicy podejmują próby stworzenia nowoczesnych materiałów, które uwzględniałyby wszelkie aspekty biologiczne. Kolejnym celem stawianym nowoczesnej technice jest indywidualne dopasowanie materiałów implantacyjnych do konkretnego zastosowania, w jednym przypadku niezbędne są bowiem wysokie własności mechaniczne, w innych zaś struktura czy skład fazowy. W ramach badań metodą metalurgii proszków oraz metodą HP-HT (High Pressure - High Temperature) wykonano kompozyty metaliczno-ceramiczne 316L+HAp z różnym dodatkiem fazy ceramicznej. Celem pracy było wykonanie badań odporności korozyjnej, mikrostrukturalnych oraz własności wytrzymałościowych otrzymanych kompozytów w roztworze Ringera.

Słowa kluczowe: biomateriały, kompozyty, hydroksyapatyt, odporność korozyjna

CORROSION RESISTANCE IN 316L+ HAP COMPOSITES

Demand for new materials used in medicine is constantly on the increase. An essential task of material engineering is to satisfy material needs in medicine applications. A number of patients are susceptible to allergies to the used biomaterials or some of their components. Main cause of appearance of these pathologic phenomena is metals and the alloys used in prosthesis. Due to this fact, scientists, doctors and technicians have made a variety of attempts to develop modern materials which would include all biological aspects. Another goal imposed on modern technologies is to provide individual matching of implantation materials with particular applications, as some cases require enhanced mechanical properties while the others call for structure or phase composition. Long-lasting implants (joint prostheses, dental implants), typically made of metals and their alloys, are characterized by improved mechanical properties but low corrosion resistance and biocompatibility. Thus, the attempts should be made to develop materials with enhanced functional properties for application in medicine. One of the methods to obtain these materials is to develop composite-based implants that combine good mechanical properties of metallic material with biotolerance of ceramic materials. During the investigations, combined metallic and ceramic composites 316L+HAp were prepared using powder metallurgy and HP-HT method (High Pressure - High Temperature), with different percentage of addition of ceramic phase. The investigations were focused on testing of microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of the obtained composites in Ringer's solution.

Keywords: biomaterials, composites, hydroxyapatite, corrosion resistance

WPROWADZENIE

Wydłużenie średniego czasu życia człowieka związane z postępem cywilizacyjnym powoduje zwiększenie zapotrzebowania na wszelkiego rodzaju materiały dla medycyny, które w wielu przypadkach muszą charakteryzować się podwyższoną trwałością w środowisku biologicznym [1-4].

Dotychczas stosowane implanty z grupy materiałów: metalicznych, ceramicznych oraz polimerowych posiadają niewątpliwie wiele zalet, jednak równocześnie szereg cech niekorzystnych. Metale o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych są zbyt sztywne w stosunku do kości, ulegają również korozji w agresywnym środowisku biologicznym [5-8].

Od biomateriałów metalicznych oczekuje się następujących własności:

- trwałości fizycznej,
- określonego składu fazowego i mikrostruktury,
- dobrych właściwości mechanicznych (w tym m.in. odporności na zużycie przez tarcie, wytrzymałości zmęczeniowej, wytrzymałości na rozciąganie, plastyczności, twardości, sztywności, ciągliwości),
- stabilności chemicznej w środowisku żywego organizmu,
- braku toksyczności ewentualnych produktów reakcji,
- biogodności i stabilności biologicznej przez długi czas użytkowania,

- braku reakcji alergizujących względem otaczających tkanek,
- braku działania rakotwórczego,
- niezmienności składu chemicznego struktury w czasie sterylizacji,
- minimalnych kosztów wytworzenia.

Istnieje możliwość wytworzenia materiałów o kontrolowanych właściwościach oraz określonym zachowaniu biologicznym. Możliwość taką daje między innymi wykorzystanie metody metalurgii proszków do wytworzenia kompozytów metaliczno-ceramicznych.

Analiza biogodności materiałów bioceramicznych stosowanych na implanty wskazuje, że najodpowiedniejszym materiałem, z którego wykonuje się kompozyty charakteryzujące się korzystnymi właściwościami biologicznymi jest hydroksyapatyt należący do grupy fosforanów wapnia [9-12].

Hydroksyapatyt (HAp, HA) jest związkiem, który jest obecny w układach kostnych organizmu ludzi i zwierząt [1-12].

Ceramikę hydroksyapatytową stosuje się między innymi jako:

- wzmocnienie panewki stawu biodrowego,
- wypełnienie ubytków kości,
- implanty trzonów kręgów kręgosłupa,
- wzmocnienie kręgosłupa,
- sztuczne korzenie zębowe,
- wypełnienia ubytków kości czaszki i twarzoczaszki,
- młoteczek ucha środkowego.

a także:

- w chirurgii stawu kolanowego,
- w chirurgii stopy,

Szersze zastosowanie cechującej się najlepszą wśród materiałów bioaktywnością oraz biogodnością ceramiki (HAp) ograniczone jest jednak ze względu na jej niskie własności mechaniczne. Interesująca zatem wydaje się propozycja wytworzenia kompozytu z dodatkiem HAp oraz fazą wzmacniającą, będącą materiałem równie dobrze tolerowanym przez tkanki żywe. Dodatki modyfikujące wprowadzone do tworzywa HAp nie powinny zmniejszać jego bioaktywności oraz powodować rozkładu termicznego, w wyniku czego mogłyby pojawiać się niepożądane fazy.

METODYKA BADAŃ

Do badań wykorzystano proszki:

- hydroksyapatyt $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (charakteryzujący się wysokim stopniem czystości powyżej 99% wag.: Pb = 0,8 ppm, As < 1,0 ppm, Cd, Hg < 0,1 ppm oraz stosunkiem molowym Ca/P = 1,67),
- stal austenityczna 316L, skład chemiczny proszku: 0,025% C, 2,2% Mo, 12,3% Ni, 16,7% Cr, 0,9% Si, 0,1% Mn, reszta Fe.

W ramach badań wykonano zestawy proszków o różnych proporcjach objętościowych proszku stali austenitycznej względem proszku hydroksyapatytowego:

- 100%316L,
- 80%316L+20%HAp,
- 70%316L+30%HAp.

Do wytworzenia kompozytów zastosowano dwie metody:

- metodę HP-HT (ang. High Pressure - High Temperature) oraz prasę D0044 wyposażoną w komorę wysokociśnieniową typu Bridgmana, przy ciśnieniu $4,0 \pm 0,2$ GPa, w temperaturze 1250°C , w czasie 60 s,
- metodę metalurgii proszków - proszki zostały sprasowane jednoosiowo przy obciążeniu 85 MPa oraz wysuszone w suszarce laboratoryjnej. Otrzymane próbki poddano procesowi spiekania w temperaturze 1250°C przez dwie godziny.

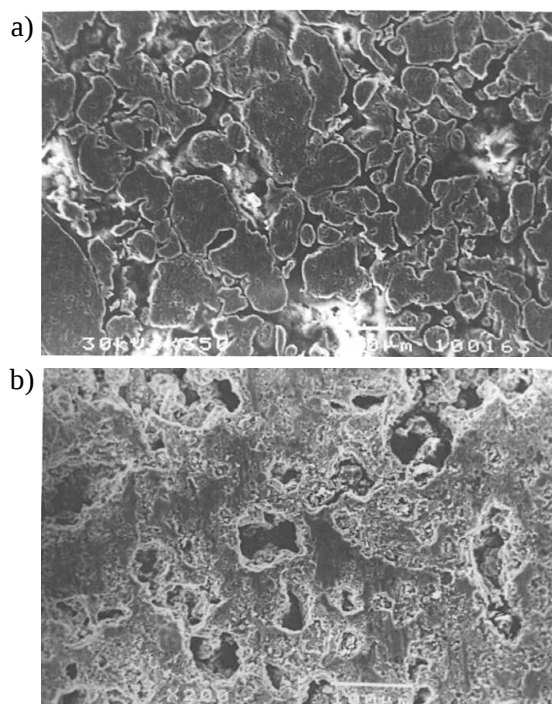
Na wykonanych kompozytach przeprowadzono badania strukturalne na mikroskopie skaningowym JEOL JSM 5400, fazowe na dyfraktometrze rentgenowskim Seifert T-T. Pomiary własności wytrzymałościowych wykonano na mikrotwardościomierzu Future - Tech FM7 przy obciążeniu 100 G (wyniki mikrotwardości poszczególnych spieków są średnią z pięciu pomiarów). Ponadto przeprowadzono badania elektrochemiczne za pomocą stacji pomiarowej CH Instruments USA w układzie trójelektrodowym. Elektroda odniesienia była nasycona elektroda kalomelowa (NEK), elektrodą pomocniczą był drucik platynowy. W celu określenia odporności korozyjnej materiałów spiekanych zarejestrowano krzywe polaryzacji w roztworze Ringera, z szybkością przemieszczania potencjałem równą 10 mV s^{-1} . Do analizy odporności korozyjnej materiałów spiekanych wybrano najbardziej reprezentatywne krzywe polaryzacji.

WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Mikrostrukturę spieków uzyskanych metodą HP-HT oraz metalurgii proszków przedstawiono na rysunku 1.

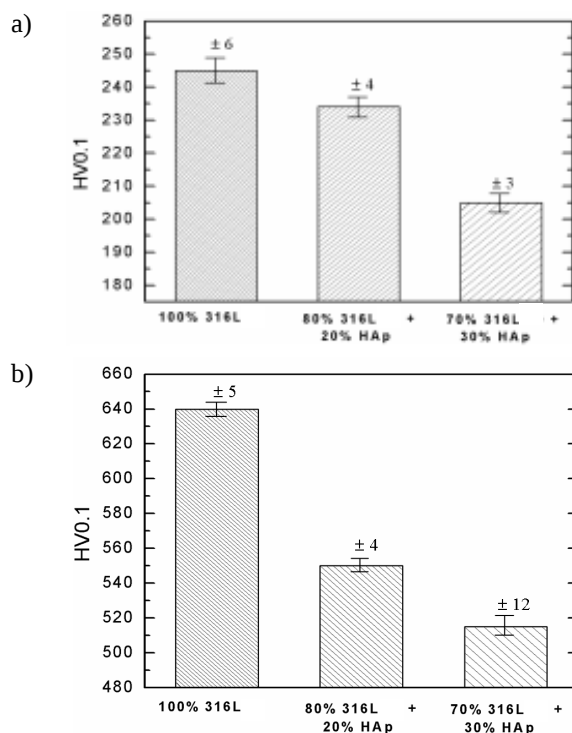
Na podstawie analizy mikrostrukturalnej z wykorzystaniem programu do analizy obrazu Image Pro Plus zaobserwowano wysoką porowatość spieków (30%) otrzymanych metodą metalurgii proszków. Badania składu fazowego oraz analiza składu chemicznego użytych proszków wskazuje, że wytworzone kompozyty posiadają strukturę trójfazową: austenityczną, martenzytyczną i fazę hydroksyapatytu. Skład fazowy kompozytów otrzymanych metodą HP-HT wskazuje na obecność fazy austenitycznej oraz hydroksyapatytu [13].

Jak wynika z analizy uzyskanych własności wytrzymałościowych, wraz ze wzrostem udziału fazy ceramicznej spada mikrotwardość otrzymanych kompozytów w przypadku obu metod wytworzenia (rys. 2). W przypadku metody metalurgii proszków otrzymana mikrotwardość 100%HAp spieku oraz kompozytów 316L+HAp jest dwukrotnie wyższa od kompozytów otrzymanych metodą HP-HT.



Rys. 1. Mikrostruktura kompozytu z udziałem 30%HAp: a) kompozyt otrzymany metodą HP-HT; b) kompozyt otrzymany metodą metalurgii proszków

Fig. 1. Microstructure of 30%HAp composite: a) HP-HT method; b) powder metallurgy

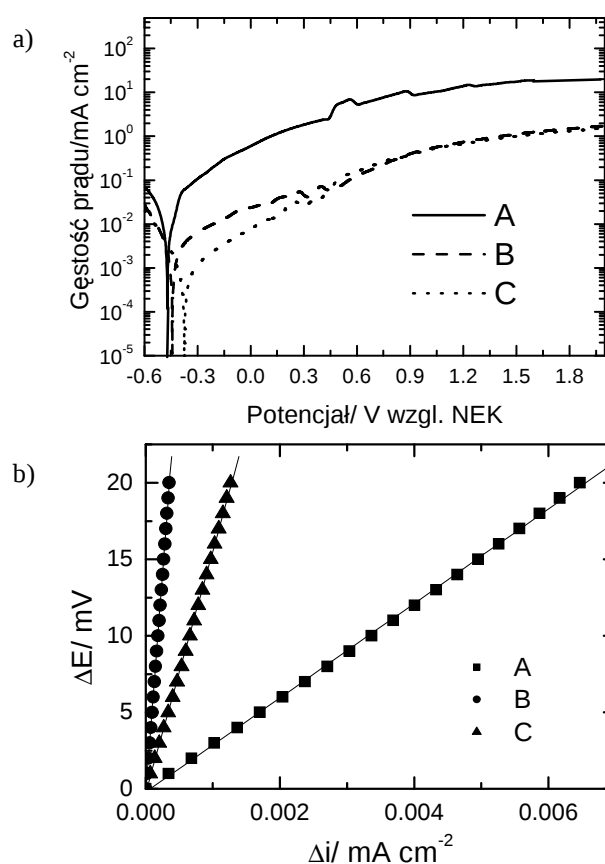


Rys. 2. Wpływ dodatku fazy ceramicznej na właściwości mechaniczne kompozytów: a) kompozyty otrzymane metodą HP-HT; b) kompozyty otrzymane metodą metalurgii proszków

Fig. 2. The effect of the ceramic phase on the mechanical properties: a) HP-HT method; b) powder metallurgy

W celu określenia wpływu procesu spiekania na właściwości korozyjne materiału zarejestrowano krzywe polaryzacji w roztworze Ringera. Na rysunku 3a przed-

stawiono krzywe polaryzacji zarejestrowane dla spieków otrzymanych metodą HP-HT. Modyfikowanie proszku 316L materiałem ceramicznym (hydroksyapatytem) przesunęło potencjał korozyjny kompozytów w stronę wartości dodatnich. Dodatkowo, obserwuje się obniżenie prądów korozyjnych w zakresie aktywnym o rząd wielkości. Na rysunku 3b przedstawiono zależność zmiany potencjału korozyjnego (± 20 mV) w zależności od zmiany gęstości prądu zewnętrznego. Na podstawie sporządzonego wykresu $\Delta E = f(\Delta i)$ wyznaczono opór polaryzacji materiału w środowisku korozyjnym [11, 12]. Wyniki badań przeprowadzonych dla spieków 100%316L oraz kompozytów 316L+HAp zamieszczono w tabeli 1. Najwyższą odpornością na korozję w roztworze Ringera charakteryzuje się spiek z 20% dodatkiem hydroksyapatytu.

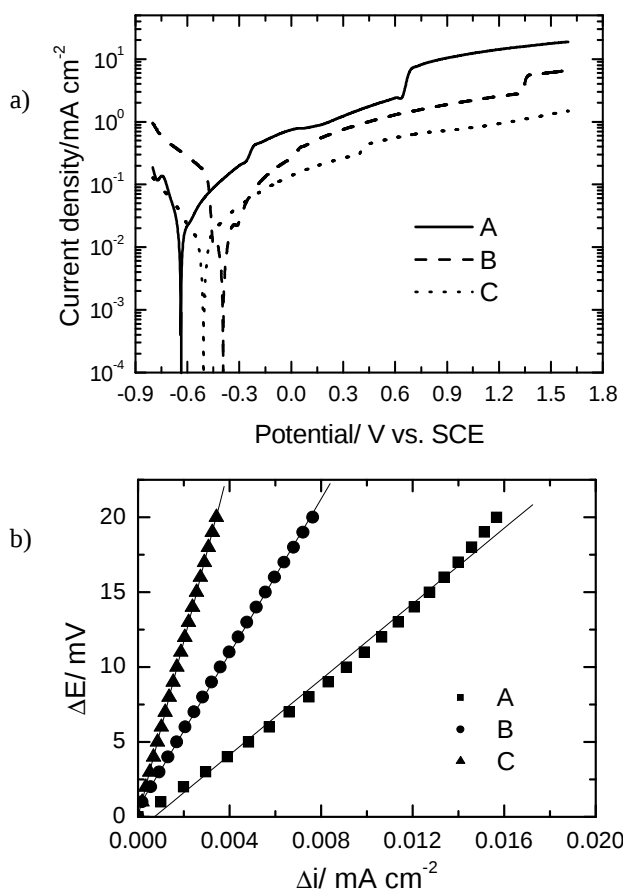


Rys. 3.a) Krzywe polaryzacji zarejestrowane dla materiałów spiekanych metodą HP-HT: A - spiek 316L, B - 80%316L + 20%HAp, C - 70%316L + 30%HAp; b) zmiana wartości prądu zewnętrznego w funkcji przyłożonego napięcia (w zakresie $E_{corr} + \Delta E$) analizowanych spieków na podstawie krzywych potencjokinetycznych przedstawionych na rys. 3a

Fig. 3.a) Anodic polarization curves for sintered materials (method HP-HT): A - 316L, B - 80%316L + 20%HAp, C - 70%316L + 30%HAp; b) change in the value of external current as a function of the applied voltage (within the range of $E_{corr} + \Delta E$) for the analysed sinters on the basis of potentiokinetic curves presented in Fig. 3a

Na rysunku 4a przedstawiono krzywe potencjokinetyczne zarejestrowane dla spieków otrzymanych w wyniku spiekania metodą metalurgii proszków. Spiekowanie stali 316L tą metodą powoduje zmianę właściwości

korozyjnych tego materiału (potencjał korozyjny stali 316L ulega przesunięciu w stronę wartości ujemnych z $-0,473$ V wzgl. NEK dla spieku otrzymanego metodą HP-HT do $-0,639$ V wzgl. NEK dla spieku otrzymanego metodą metalurgii proszków). Przesunięcie potencjału korozyjnego w stronę wartości ujemnych obserwuje się również dla pozostałych spieków otrzymanych metodą metalurgii proszków (tab. 1). Materiały kompozytowe modyfikowane fazą ceramiczną i spiekane metodą metalurgii proszków wykazują obniżoną odporność na korozję w badanym środowisku w porównaniu z otrzymanymi metodą HP-HT, o czym świadczy niska wartość oporu polaryzacji.



Rys. 4.a) Krzywe polaryzacji zarejestrowane dla materiałów spiekanych metodą metalurgii proszków: A - spiek 316L, B - 80%316L + 20%HAp, C - 70%316L + 30%HAp; b) zmiana wartości prądu zewnętrznego w funkcji przyłożonego napięcia (w zakresie $E_{corr} + \Delta E$) analizowanych spieków na podstawie krzywych potencjokinetycznych przedstawionych na rys. 4a

Fig. 4.a) Anodic polarization curves for sintered materials (powder metallurgy): A - 316L, B - 80%316L+ 20%HAp, C - 70%316L+ 30%HAp; b) change in the value of external current as a function of the applied voltage (within the range of $E_{corr} + \Delta E$) for the analysed sinters on the basis of potentiokinetic curves presented in Fig. 4a

Należy zwrócić jednak uwagę na fakt, że niezależnie od rodzaju użytej metody wytwarzania i parametrów prowadzenia procesu modyfikowanie spieku stalowego hydroksyapatytem poprawia odporność na korozję materiału kompozytowego.

TABELA 1. Wyniki pomiarów elektrochemicznych materiałów spiekanych

TABLE 1. Results of electrochemical measurements

Metoda wytwarzania	Rodzaj spieku	E_{kor} V	i_{kor} mA cm^{-2}	R_p $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$
HP-HT	100%316L	-0,473	0,018	3,1
	80%316L + 20%HAp	-0,363	0,0005	57,4
	70%316L + 30%HAp	-0,442	0,0019	15,8
Metalurgia proszków	100%316L	-0,639	0,029	1,2
	80%316L + 20%HAp	-0,504	0,015	2,6
	70%316L + 30%HAp	-0,411	0,014	5,9

PODSUMOWANIE

Szczegółne własności ceramiki hydroksyapatytowej pozwalają na projektowanie nowych materiałów kompozytowych przeznaczonych do zastosowań medycznych.

Odpowiedni dobór udziałów objętościowych poszczególnych komponentów zapewnia uzyskanie materiałów o pożądanych własnościach strukturalnych i użytkowych.

Niezależnie od rodzaju procesu wytwarzania oraz ilości dodatku fazy ceramicznej obserwuje się wzrost odporności na korozję kompozytów 316L+HAp w porównaniu do spieku 100%316L.

Dobór metody wytwarzania kompozytów metaliczno-ceramicznych oraz ilości użytych komponentów pozwalają na modelowanie własności materiałów z przeznaczeniem do zastosowania w medycynie.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007-2010 jako projekt badawczy Nr 507463733.

LITERATURA

- [1] Khalil K.A., Kim S., Kim H.Y., Consolidation and mechanical properties of nanostructured hydroxyapatite bioceramics by high frequency induction heat sintering, *Materials Science and Engineering* 2007, 456, 368-372.
- [2] Chevalier J., Deville S., Munch E., Jullian R., Lair F., Critical effect of cubic phase on aging in 3mol%yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis, *Biomaterials* 2005, 25, 5539-5545.
- [3] Inuzuka M., Nakamura S., Kishi S., Hydroxyapatite-deped zirconia for preparation of biomedical composites ceramics, *Solid State Ionics* 2004, 172, 509-513.
- [4] Sung Y.M., Kim D.H., Crystallization characteristics of yttria-stabilized zirconia/hydroxyapatite composite nanopowder, *Journal of Crystal Growth* 2003, 254, 411-417.
- [5] Marciniański J., *Biomateriały*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.
- [6] Park J., Bronzino J.D., *Biomaterials*, CRS Press 2000.

- [7] Yoshida K., Hashimoto K., Toda Y., Udagawa S., Kanazawa T., Fabrication of structure- controlled hydroxyapatite/zirconia composite, *Journal of the European Ceramic Society* 2006, 26, 515-518.
- [8] Chiu C.Y., Hsu H.C., Tuan W.H., Effect of zirconia addition on the microstructure evolution of porous hydroxyapatite, *Ceramics International* 2007, 33, 715-718.
- [9] Kalkura S.N., Crystallization of hydroxyapatite at physiological temperature, *Materials Letters* 2003, 57, 2066-2070.
- [10] Silva V., Lameiras F.S., Dominguez R.Z., Microstructural and mechanical study of zirconia-hydroxyapatite composite ceramics for biomedical applications, *Composite Science Technology* 2001, 1-2, 133-136.
- [11] Zhang X., Liu Ch., Li M., Bai Y., Sun J., Fabrication of hydroxyapatite/diopside/alumina composites by hot-press sintering process, *Ceramics International* 2009, 35, 5, 1969-1973.
- [12] Xiufeng X., Rongfang L., Qiongyu H., Xiaohong D., Preparation and characterization of hydroxyapatite - polycaprolactone - chitosan composites, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 2009, 20, 12, 2375-2383.
- [13] Dudek A., Przerada I., Metallic and ceramic composite for application in medicine, *Ceramic Materials* (w druku).