



Porównanie struktur oraz własności mechanicznych stopów Mg-5Ca, Mg-5Ca-1Zn w stanie po odlaniu i obróbce plastycznej

A. Gawlas-Mucha, R. Nowosielski

Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Materiałów Nanokrystalicznych i Funkcjonalnych oraz Zrównoważonych Technologii Proekologicznych
email: agnieszka.gawlas-mucha@polsl.pl

Streszczenie: W artykule przedstawiono stop dwuskładnikowy Mg-5Ca oraz stop trójskładnikowy Mg-5Ca-1Zn. Są to stopy o potencjalnej aplikacji na implanty medyczne krótkookresowe nowej generacji. Ideą tych stopów jest, to że materiał implantacyjny jest stabilny i spełnia wszystkie własności mechaniczne przez czas leczenia organizmu (około 2 miesięcy) po tym czasie następuje proces resorpcji, w wyniku którego implant zostaje rozpuszczony i wnika do organizmu bez szkody dla gospodarza. W artykule pokazano strukturę stopów po odlaniu i po obróbce plastycznej, rentgenogramy stopów po odlaniu i skład chemiczny z mikroobszaru uzyskany za pomocą przystawki EDS. Przedstawiono również przykładowe wyniki badań własności wytrzymałości na rozciąganie, twardości stopów po odlaniu i po obróbce plastycznej.

Abstract: The article presents a two-component alloy Mg-5Ca and ternary alloy Mg-5Ca-1Zn. These are the alloys of potential applications for short-term medical implants new generation. The idea behind these alloys is that the implanting material is stable and meets all the mechanical properties of the body during the treatment period (about two months) after that the resorption process starts and as a result of the implant is dissolved. Ions of the metal are penetrates into the body without damaging the host. The article shows the structure of the alloy after casting and after plastic treatment, radiographs after casting alloys and chemical composition of micro area obtained by using the EDS. Also shows exemplary results of the characterization of tensile strength, hardness of the alloy after casting and after plastic treatment.

Słowa kluczowe: magnez, wapń, cynk, stopy resorbowalne.

1. WSTĘP

Stopy magnezu przyciągają coraz większe zainteresowanie ze względu na ich potencjał jako materiały implantacyjne. To zainteresowanie jest oparte na fakcie, że stopy te resorbują się w czasie przebywania w organizmie po spełnieniu swojej funkcji jako stabilizatory.

Obecnie stosowane materiały dedykowane na implanty, nie posiadają składu chemicznego kompatybilnego z organizmem więc trzeba je pokrywać różnego rodzaju powłokami zabezpieczającymi przed dostaniem się w krótkim czasie do organizmu szkodliwych pierwiastków, które doprowadzają do choroby zwanej metalozą. [1-5].

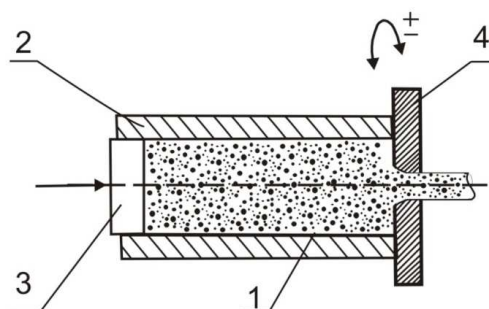
Stopy magnezu są obiecującą nową klasą resorbujących się biomateriałów, które zapewniają korzystne własności np. wysoką wytrzymałość w odniesieniu do masy stopów, integrację kostną, poprawę wzrostu apatytu w żywym organizmie, podwyższenie przewodnictwa kostnego i zdolność do resorpcji [6-8]. Główną ideą stopów na bazie magnezu jest to że pierwiastki użyte w procesie wytwarzania stopów znajdują się także w organizmie. Pierwiastki te potrzebne są do aktywowania i utrzymania większości funkcji życiowych człowieka. Na przykład zawartość magnezu sięga 46g, wapnia jest 1100g, a cynku jest 2-3g w organizmie ludzkim. Stopy resorbowalne to generacja nowych materiałów przeznaczonych na krótkookresowe implanty medyczne. Koncepcja tych materiałów polega na utrzymaniu nośności i stabilności geometrycznej przez okres wzrostu kości. Czyli dopasowaniu czasu wzrostu kości do czasu początku resorpcji implantu w głąb organizmu oraz braku negatywnych skutków dla gospodarza w wyniku uwalnianych się jonów podczas degradacji implantu. Kontrolowane uwalnianie jonów zawartych w stopach Mg w żywym organizmie jest ogromnym wyzwaniem i powinno zostać rozwiązane w celu bezpiecznego i efektywnego korzystania ze stopów Mg w ortopedii. Opracowanie odpowiednich resorbujących się implantów jest multidyscyplinarnym wyzwaniem. Obecnie panuje dowolność w projektowaniu stopów biomedycznych, jednak trzeba pamiętać o zachowaniu pewnych ograniczeń związanych z nietoksycznością pierwiastków wykorzystywanych jako dodatki stopowe. Obiecującym i biokompatybilnymi pierwiastkami jest wapń i cynk. Skład i proces produkcyjny powinny być dobrane starannie pod względem wymagań aplikacyjnych [9-12].

1.1. Materiały i metody

Technicznie czysty magnez (99,95%) oraz stop wstępny MgCa30,5 w postaci gąsek zostały stopione w tyglu grafitowo szamotowym pod osłoną argonu i odlane do formy piaskowej, której wewnątrz tak jak tygla powleczone było specjalnie przygotowaną mieszanką zapobiegającą reakcjom chemicznym na styku forma ciekły metal. Odlano stop Mg-5%Ca masowych oraz Mg-5%Ca-1%Zn. Następnie z przygotowanego stopu wykonano zglądy metalograficzne, próbki do wyznaczenia własności mechanicznych. Przeprowadzono obserwacje struktury w powiększeniach 200 i 500 krotnym przy użyciu Mikroskop optyczny ZEISS Primo Star. Badania SEM przeprowadzono na mikroskopie skaningowym ZEISS SUPRA-25, do badań określających ilościową analizę pierwiastków zastosowana została przystawka EDX. Badanie dyfraktometrii rentgenowskiej było prowadzone na maszynie X'PERT PRO. Próbki do badań twardości stopów odlewniczych zostały przygotowane z walców o wysokości 35mm i średnicy 30mm. Do badań twardości stopów przerobionych plastycznie oszlifowano i wypolerowano wycięte uprzednio zglądy z pręta o przekroju poprzecznym 6x10mm. Do badań statycznej próby rozciągania wykonano próbki okrągłe o średnicy ϕ 5mm w części pomiarowej i całkowitej długości 90mm dla stopów odlewanych, zaś dla materiału przerobionego plastycznie wykonano próbki płaskie o przekroju 5x5mm i całkowitej długości próbki 90mm.

Proces wyciskania współbieżnego metodą KoBo prowadzono na stanowisku badawczym znajdującym się w Instytucie Materiałów Nieżelaznych w Gliwicach, otrzymując pręty o przekroju 10x5 mm (stopień przerobu $\lambda = 32$) (rys.1). Zastosowano prędkość przesuwu

stempla 0,15 mm/s, nacisk stempla 50 ton i częstość ruchu matrycy 6 Hz. Próbkę została podgrzana przed procesem do temperatury 250°C.

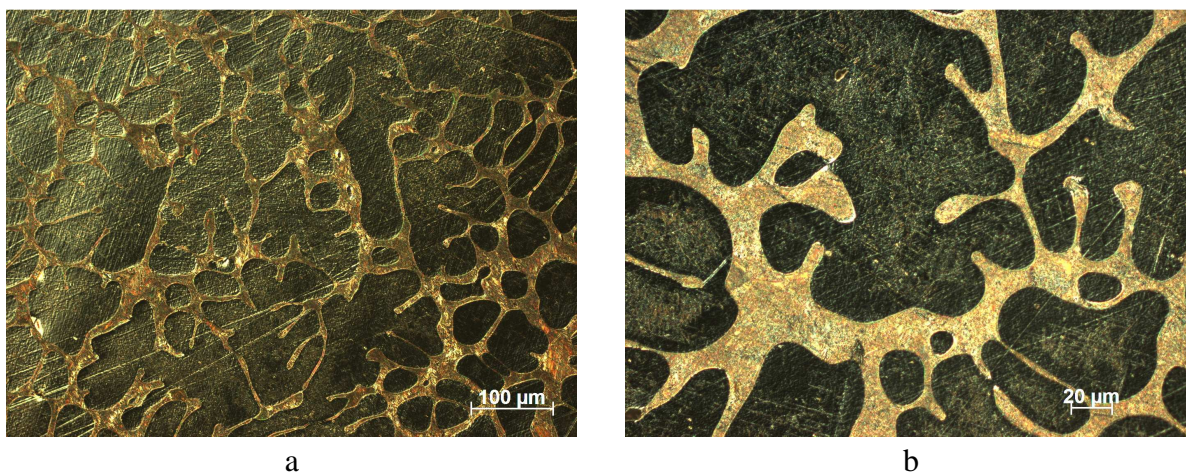


Rysunek 1. Wyciskanie metodą KOBO: 1- materiał wsadowy, 2- recypient, 3- tłok, 4- matryca obraca się w obu kierunkach [7]

Figure 1. Extrusion method KOBO: 1- feed material, 2- recipient, 3- piston, 4- die rotates in both directions, [7]

1.2. Wyniki badań

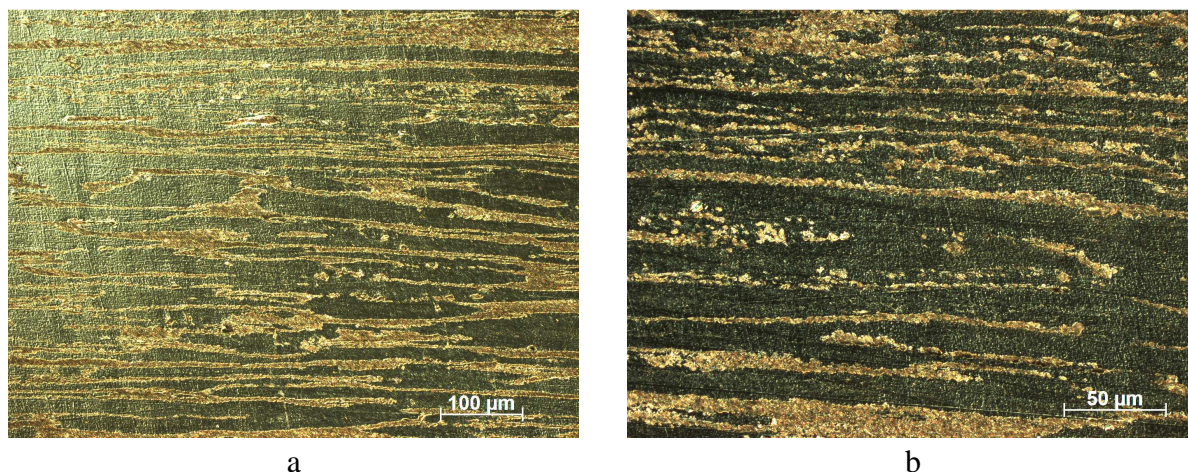
Przeprowadzono badania struktury stopów Mg-5Ca oraz Mg-5Ca-1Zn w stanie po odlaniu i po obróbce plastycznej. Na rysunku 2 przedstawiono struktury stopu dwuskładnikowego Mg-5Ca w stanie po odlaniu. Widoczny jest roztwór stały graniczny wapnia w magnezie (Mg) oraz eutektyka, która jest złożona z roztworu stałego granicznego Mg oraz fazy $MgCa_2$.



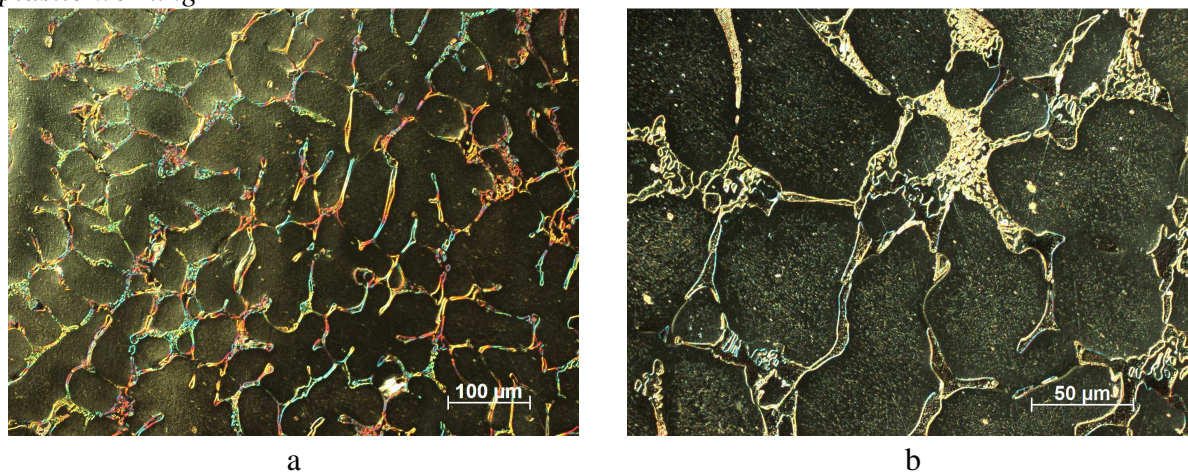
Rysunek 2. Struktura stopu Mg-5Ca, pow. (a) 200x i (b) 500x w stanie po odlaniu

Figure 2. Mg-5Ca alloy structure, magnification (a) 200x and (b) 500x in the cast state

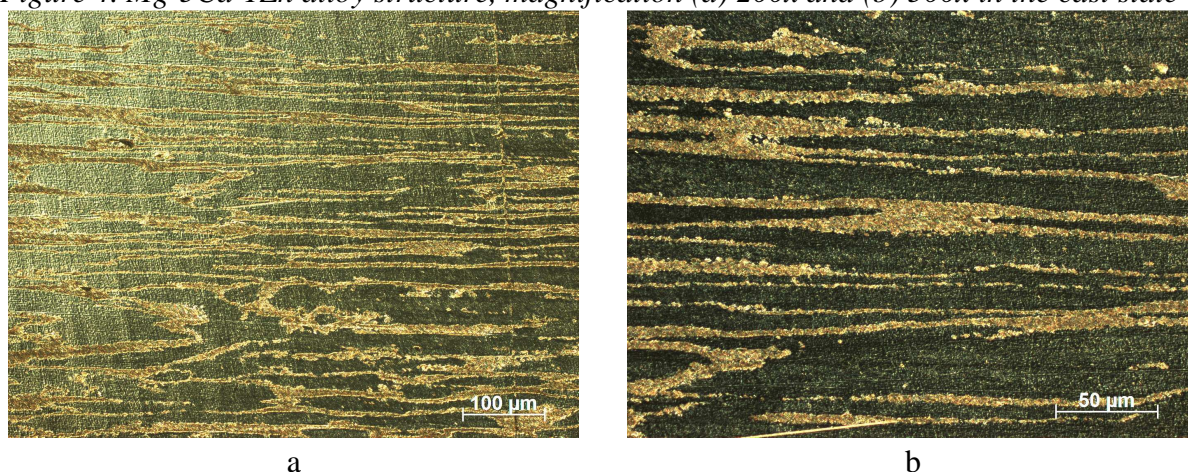
Na rysunku 3 przedstawiona została struktura stopu Mg-5Ca po przeróbce plastycznej poprzez wyciskanie. Struktura na rysunku 3 jest tzw. strukturą pasmową. Na rysunku 4 przedstawiono strukturę stopu trójskładnikowego Mg-5Ca-1Zn. Widoczny jest roztwór stały graniczny Mg oraz eutektyka złożona z roztworu stałego granicznego Mg oraz faz $MgCa_2$, $Mg_6Ca_2Zn_3$. Skład fazowy potwierdzają dyfraktogramy przedstawione na rysunku 8. Na rysunku 6 i 7 przedstawiono strukturę obserwowaną na powierzchni zglądu stopu Mg-5Ca oraz Mg-5Ca-1Zn odpowiednio w Elektronowym Mikroskopie Skaningowym, przy powiększeniu, wykonano także mikroanalizy składu chemicznego w mikroobszarach próbek.



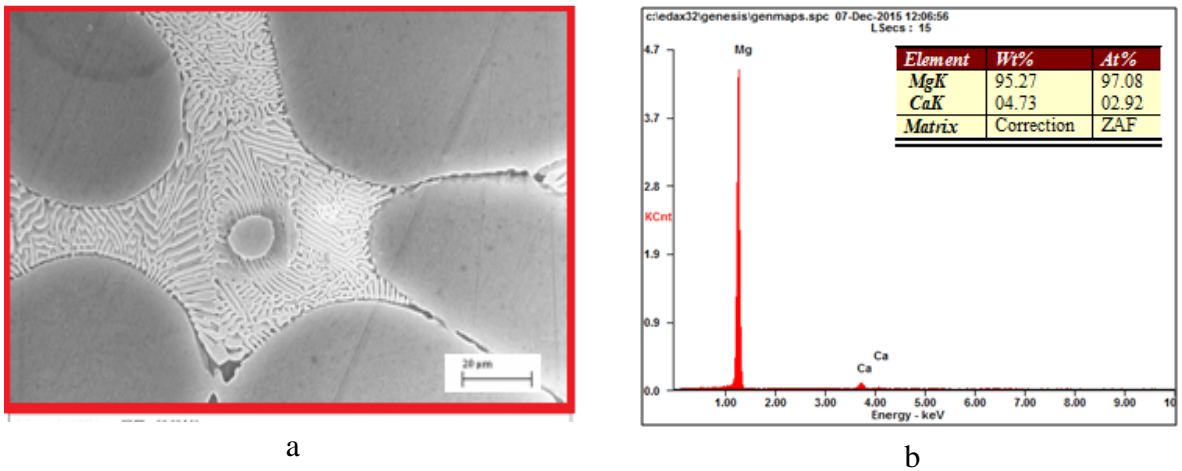
Rysunek 3. Struktura stopu MgCa5, pow. (a) 200x i (b)500x w stanie po obróbce plastycznej
Figure 3. Mg-5Ca alloy structure, magnification (a) 200x and (b) 500x in a position after the plastic working



Rysunek 4. Struktura stopu Mg-5Ca-1Zn, pow. (a) 200x i (b)500x w stanie po odlaniu
Figure 4. Mg-5Ca-1Zn alloy structure, magnification (a) 200x and (b) 500x in the cast state

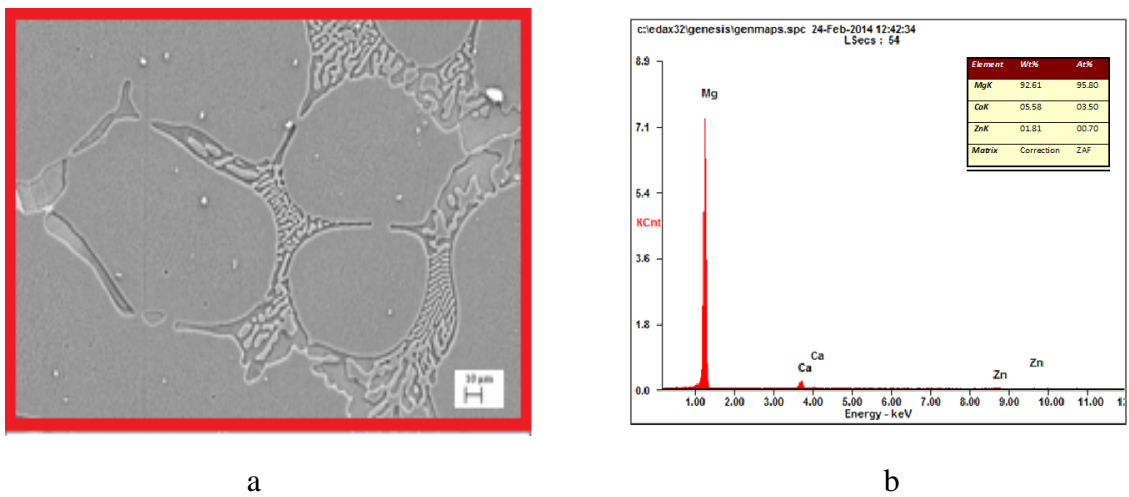


Rysunek 5. Struktura stopu MgCa5, pow. (a) 200x i (b)500x w stanie po obróbce plastycznej
Figure 5. Mg-5Ca-1Zn alloy structure, magnification (a) 200x and (b) 500x in a position after the plastic working



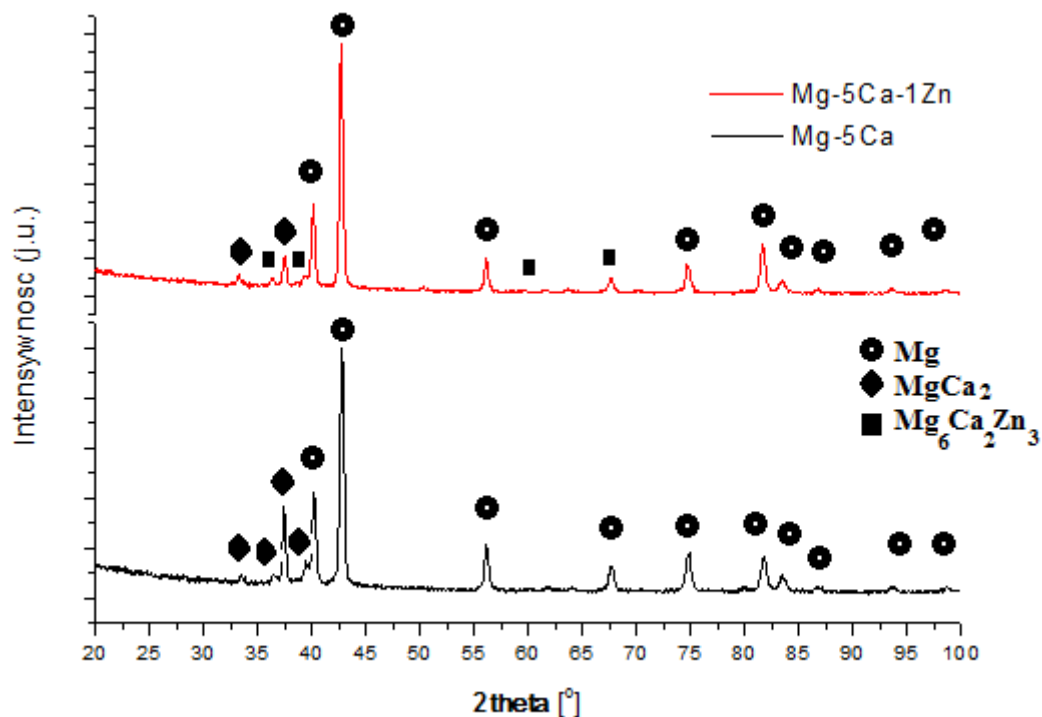
Rysunek 6. Zdjęcie SEM zglądu MgCa5, pow. 2000x (a), EDS analiza jakościowa i ilościowa składu chemicznego z powierzchni (b)

Figure 6. SEM image alloy MgCa5, mag. 2000x (a) EDS analysis of qualitative and quantitative chemical composition of the surface (b)



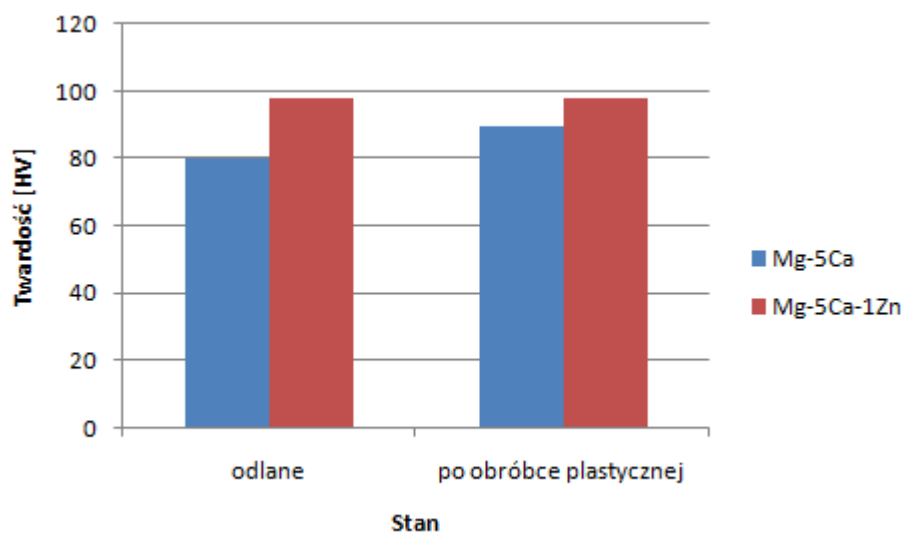
Rysunek 7. Zdjęcie SEM stopu MgCa5Zn1 po obróbce plastycznej, pow. 1000x (a), EDS analiza składu chemicznego z powierzchni jakościowa i ilościowa (b).

Figure 7. SEM image alloy MgCa5Zn1 after treatment plastic, mag. 1000x (a) EDS analysis of qualitative and quantitative chemical composition of the surface (b).

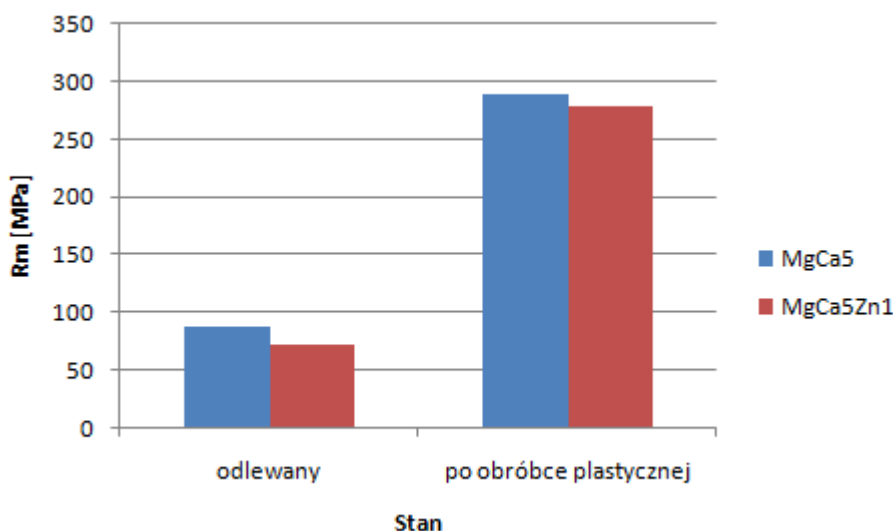


Rysunek 8. Dyfraktogram rentgenowski stopu Mg-5Ca, Mg-5Ca-1Zn w stanie po odlaniu
 Figure 8. The diffraction pattern of the alloy Mg-5Ca, 5Ca Mg-Zn-1-cast state

Zbadano także własności mechaniczne takie jak twardość i wytrzymałość na rozciąganie. Wartości twardości przedstawiono na rysunku 9. Wartości wytrzymałości na rozciąganie przedstawiono na rysunku 10.



Rysunek 9. Twardość stopu Mg-5Ca, Mg-5Ca-1Zn po odlaniu i po obróbce plastycznej
 Figure 9. Hardness of alloy Mg-5Ca, Mg-Zn 5Ca-1 after casting and after plastic working



Rysunek 10. Wytrzymałość na rozciąganie stopu Mg-5Ca, Mg-5Ca-1Zn po odlaniu i po obróbce plastycznej

Figure 10. The tensile strength of the alloy Mg-5Ca, Mg-Zn 5Ca-1 after casting and after plastic working

1.3. Wnioski

Wyniki badań mikroanalizy EDS wskazują na występowanie w próbce ze stopu Mg-5Ca magnezu i wapnia a w próbce ze stopu Mg-5Ca-1Zn występowanie magnezu wapnia i cynku. Zarówno stop dwuskładnikowy jak i trójskładnikowy po odkształceniu plastycznym mają pasmową strukturę. Twardość dwuskładnikowego i trójskładnikowego stopu nieznacznie wzrosła. Wartości wytrzymałości na rozciąganie zarówno dwuskładnikowego stopu jak i trójskładnikowego wzrosły prawie trzykrotnie. Znaczna poprawa wartości wytrzymałości na rozciąganie obu stopów może przyczynić się aby stopy te znalazły swoją aplikację jako materiały implantacyjne.

LITERATURA

1. P-R. Cha, H.-S. Han, G.-F. Yang, Y.-C. Kim, Ki-Ha Hong, S.-Ch.Lee, J.-Y. Jung, J.-P. Ahn, Y.-Y. Kim, S.-Y. Cho, J. Y. Byun, K.-S. Lee, S.-J, Yang, H.-K. Seok Biodegradability engineering of biodegradable Mg alloys: Tailoring the electrochemical properties and microstructure of constituent phases, Scientific Reports 3, Article number: 2367 (2013), doi:10.1038/srep02367
2. F. Witte et al., Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. Current Opinion in Solid State & Materials Science, vol.12, s.63–72. 2008.
3. F. Witte, The history of biodegradable magnesium implants: a review. Acta Biomateriala, vol. 6, s. 1680–92. 2010.
4. M. Saternus, Magnez-technologie , produkcja perspektywy Rudy Metale R53 2008 nr6vUKD 669.721.3/4:669.013.5:502.5
5. W. Szkliniarz, Nowoczesne Materiały Metaliczne – Teraźniejszość i Przyszłość, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej, Katowice 2009.
6. M. Nałęcz, Biocybernetics and Biomedical Engineering 2000 PAS, EXIT, Warsaw 1999 s. 5- 17.

7. Y. Wana, G. Xiong, H. Luo, F. Hea, Y. Huang, X. Zhou: Preparation and characterization of a new biomedical magnesium–calcium alloy. *Materials and Design* 2008 Vol. 29 s. 2034–2037.
8. A. Drynda, T. Hassel, R. Hoehn, A. Perz, F.-W. Bach, M. Peuster; Development and biocompatibility of a novel corrodible fluoride-coated magnesium-calcium alloy with improved degradation kinetics and adequate mechanical properties for cardiovascular applications, 2009 Wiley Periodicals, Inc. s. 763-775.
9. M. Salahshoor, Y. Guo, Biodegradable Orthopedic Magnesium-Calcium (MgCa) Alloys, Processing, and Corrosion Performance, *Materials* 2012, vol. 5, s. 135-155
10. M. Staiger, A. Piertak, J. Huadmai, G. Dias, Magnesium and its alloys orthopedic biomaterials: A review, *Biomaterials* vol 27, 2006, s. 1728 – 1734
11. N. Kirkland, N. Birbilis, J. Warker, T. Woodfield, G. Dias, M. Staiger, In –vitro dissolution of magnesium- calcium binary alloys: Claryfing the unique role of calcium additins In bioresorbable magnesium implant alloys, *Wielly Periodicals, INC.* 2010.
12. N. Li, Y. Zheng, Novel Magnesium Alloys Developed for Biomedical Application: A Review, *J. Matter. Sci. Technol.*, 2013, 29(6), s. 489-502.