

ZESZYTY STUDENCKICH KÓŁ NAUKOWYCH

Wpływ czasu mechanicznej syntezy na morfologię cząstek proszku $Mg_{65}Zn_{30}Ca_4Gd_1$

K. Kuchta^a, P. Pełka^a, S. Osmanda^a, S. Lesz^b, T. Tański^b

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie
email: tomasz.tanski@polsl.pl

Streszczenie: W poniższej pracy przedstawione zostały badania dotyczące stopu na bazie magnezu do zastosowań biomedycznych. Materiał badano w postaci proszku wytworzonego metodą mechanicznej syntezy przy zastosowaniu różnych czasów mielenia materiału (10h, 20h i 30h). Głównym celem pracy jest określenie wpływu czasu mechanicznej syntezy na morfologię oraz skład fazowy proszków $Mg_{65}Zn_{30}Ca_4Gd_1$. Wykonano badania mające na celu ustalenie wielkości cząstek proszku oraz jakie fazy zostały wytworzone w trakcie mechanicznej syntezy.

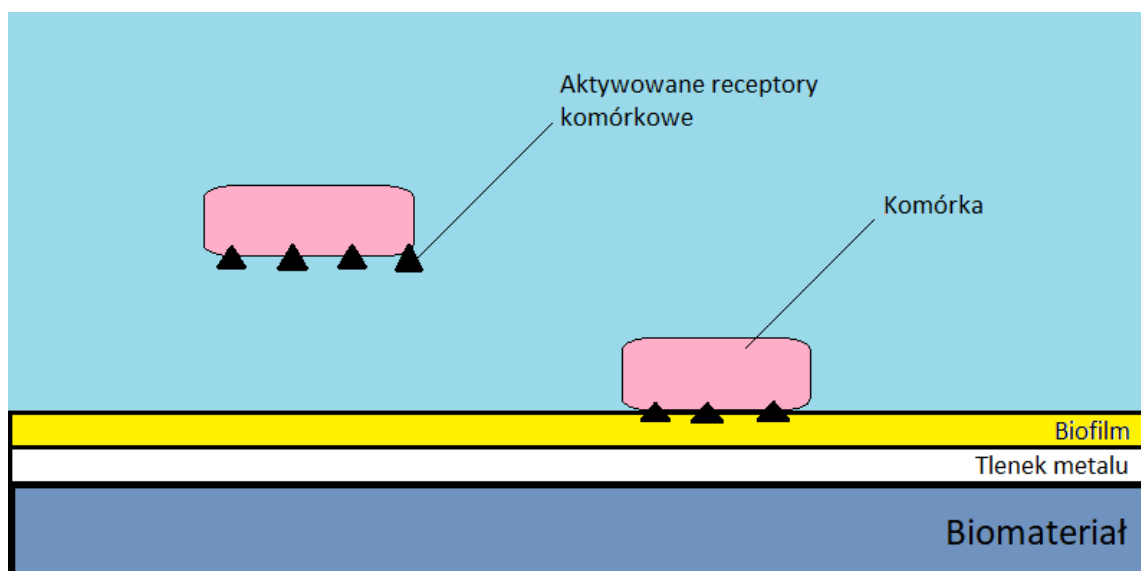
Abstract: The following work presents research on the magnesium-based alloy for biomedical applications. The material was tested in the form of a powder made by mechanical synthesis using different grinding times (10h, 20h and 30h). The main aim of the work is to determine the effect of mechanical time of synthesis on the morphology and phase composition of $Mg_{65}Zn_{30}Ca_4Gd_1$ powders. Studies were carried out to determine the particle size of the powder and which phases were produced during mechanical synthesis.

Słowa kluczowe: mechaniczna synteza, Spex 8000, Fritsch Analysette, XRD

1. WSTĘP

Biomateriał to każda substancja pochodzenia syntetycznego lub naturalnego, która może być użyta w celu leczenia lub zastąpienia organu czy jego część. Może on pełnić określoną funkcję biologiczną trwale lub przez jakiś czas. Materiał biomedyczny musi spełniać wiele wymagań, przede wszystkim musi być dobrze wykonany metalurgicznie, być łatwy w sterylizacji i stabilny wymiarowo, a także korzystny ekonomicznie. Najważniejszą zasadą doboru materiału pod implant jest jednak biotolerancja (biogodność), czyli jego zdolność do spełniania przeznaczenia bez szkodliwej ingerencji w organizm. Implant, już po kilku sekundach od zanurzenia w płynach ustrojowych, zostaje pokryty białkami oraz

peptydami. Komórki rozpoznające ciało obce w organizmie uruchamiają procesy w celu jego usunięcia. Wokół biomateriału tworzy się otoczka łącznotkankowa (biofilm), której składnikami są płytki krwi, grzyby oraz bakterie. Nieodpowiedni dobór materiału może doprowadzić do uwalniania się jonów toksycznego metalu, co prowadzi do zatrucia. Brak stanu zapalnego świadczy, że materiał jest biozgodny [1].



Rysunek 1. Topografia ekosystemu na powierzchni biomateriału [opracowano na podstawie 2]

Coraz popularniejszym materiałem biomedycznym są materiały bioresorbowalne, czyli z kontrolowaną i odpowiednio dobraną biodegradacją organiczną. Materiał taki jest wprowadzany w organizm w celu wspomaganie lub zastąpienia organu. Poprzez zrost z naturalną tkanką, wspomaga narząd, a następnie ulega biodegradacji. Aby tak mogło się stać biomateriał powinien składać się z biopierwiastków, które naturalnie występują w organizmie jako mikro- i makroelementy. Pierwiastki takie jak cynk, magnez, wapń biorą udział w prawidłowym funkcjonowaniu układu mięśniowo-nerwowego oraz są budulcem kości. Istotnym parametrem doboru materiału na implant jest również jego szybkość biodegradacji. Jest to nic innego jak postępowanie korozji z odpowiednio dobraną szybkością. Zbyt szybki rozwój korozji powoduje nagromadzenie się wodoru, a to z kolei do stanu zapalnego wokół implantu [3-4].

Jedną z metod wytwarzania takich stopów jest mechaniczna synteza zwana również jako mechaniczne stopowanie. Metoda polega na mieleniu w wysokoenergetycznych młynkach kulowych mieszanin proszków metali bądź metaliczno - ceramicznych w celu uzyskania stopu/kompozytu proszkowego o określonym składzie fazowym, na ogół o nierównowagowej strukturze (np. amorficznej czy też nanokrystalicznej). W wyniku mielenia może zmieniać się skład chemiczny i mikrostruktura materiału. Dzieje się tak poprzez wielokrotny proces spajania, proces rozdrabniania oraz ponowne łączenie mieszaniny cząstek proszku. Kluczowym znaczeniem podczas przeprowadzania procesu jest znalezienie równowagi między kruszeniem cząstek i ich spajaniem w celu uzyskania cząstek o odpowiedniej wielkości. Głównymi parametrami procesu mechanicznej syntezy są: skład chemiczny, geometria i rodzaj materiału misy i kul, ilość kul, prędkość obrotowa młynka, atmosfera, dynamika procesu. Ważnym aspektem wpływającym na wielkość cząstek jest stosunek masy kul do masy przygotowanego

proszku. Najważniejszym parametrem MA jest czas mielenia, który wpływa na wielkość cząstek proszku oraz na skład fazowy. W przypadku zbyt krótkiego mielenia proszki metali mogą nie ulec konsolidacji a w przypadku zbyt długiego mielenia może dojść do aglomeracji cząstek, co jest bardzo niekorzystne. Proces może odbywać się bez gazów ochronnych. W skutek wzajemnych zderzeń kulek oraz zderzeń kul o misę generuje się temperatura, która nie jest parametrem procesu, ale ma wpływ na ruchliwość dyfuzyjną pierwiastków (zdrowienie i rekrytalizacja) [5-7].

2. CEL I ZAKRES

Celem pracy jest określenie wpływu czasu procesu mechanicznej syntezy na morfologię proszków Mg₆₅Zn₃₀Ca₄Gd₁ oraz skład fazowy.

Zakres badań obejmował: przeprowadzenie procesu mechanicznej syntezy Mg₆₅Zn₃₀Ca₄Gd₁ w trzech różnych czasach (10 h, 20 h, 30h) oraz wykonanie badań morfologii proszków przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), jakościowej analizy fazowej za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej oraz pomiar cząstek za pomocą analizatora wielkości cząstek oraz dyfrakcji laserowej.

3. METODYKA BADAŃ

Badania zostały przeprowadzone na stopie Mg₆₅Zn₃₀Ca₄Gd₁ wytworzonym za pomocą mechanicznej syntezy. Materiał ten uzyskano poprzez zmieszanie proszków magnezu o stężeniu wagowym 40,94%, cynku o stężeniu wagowym 50,8% ,wapnia o stężeniu wagowym 4,15% oraz gadolinu o stężeniu 4,07%. Proszki te poddano mieleniu przez odpowiednio 10, 20 i 30 godzin. Proces mechanicznej syntezy przeprowadzono w wysokoenergetycznym młynie typu „shaker” SPEX 8000 w atmosferze gazu obojętnego - argonu.

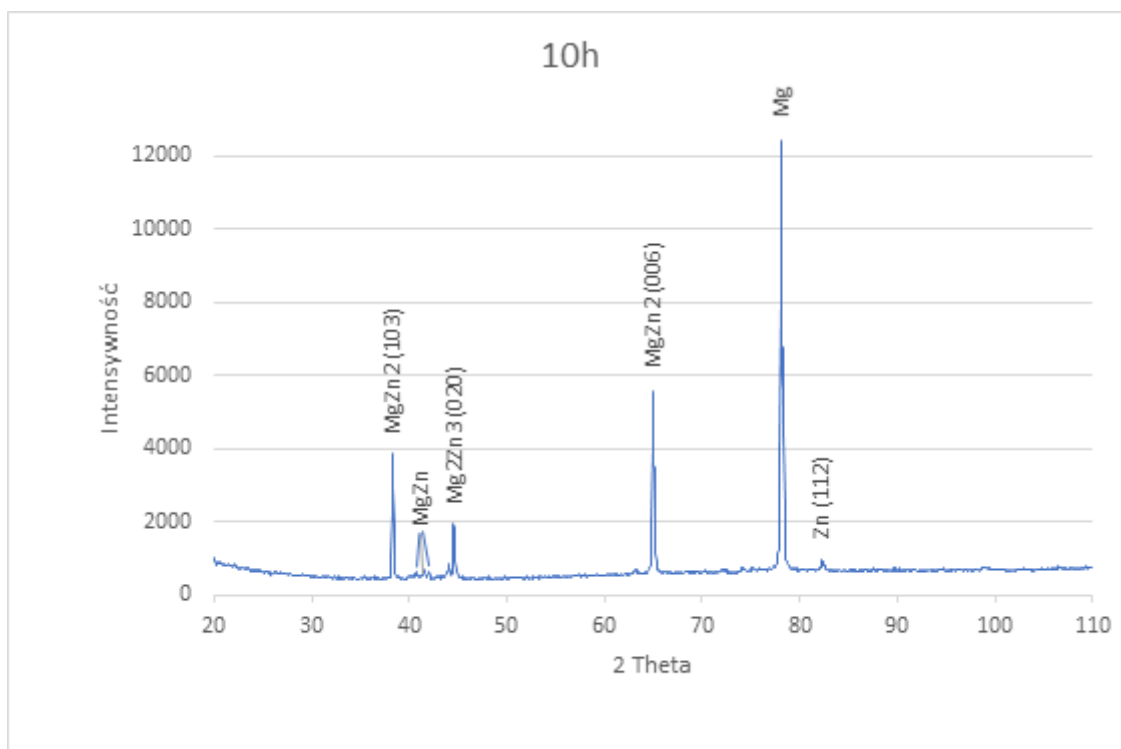
Zmiany struktury proszków badano na dyfraktometrze rentgenowskim Panalytical XPERT-PRO. Do badania została użyta lampa o anodzie miedzianej o napięciu $U = 40\text{kV}$ i prądzie żarzenia 30mA. Długość promieniowania $\text{IK}\alpha = 0,154051\text{ nm}$. Rejestrację danych linii dyfrakcyjnych prowadzono metodą kroków w zakresie kątowym od 20° do 110° 2θ co $0,2^\circ$. Czas zliczeń w punkcie pomiarowym wynosił 1 s.

Obserwacje mikroskopowe kształtu i wielkości ziaren materiału proszkowego przeprowadzono na elektronowym mikroskopie skaningowym Zeiss SUPRA 25, przy powiększeniu 500 razy.

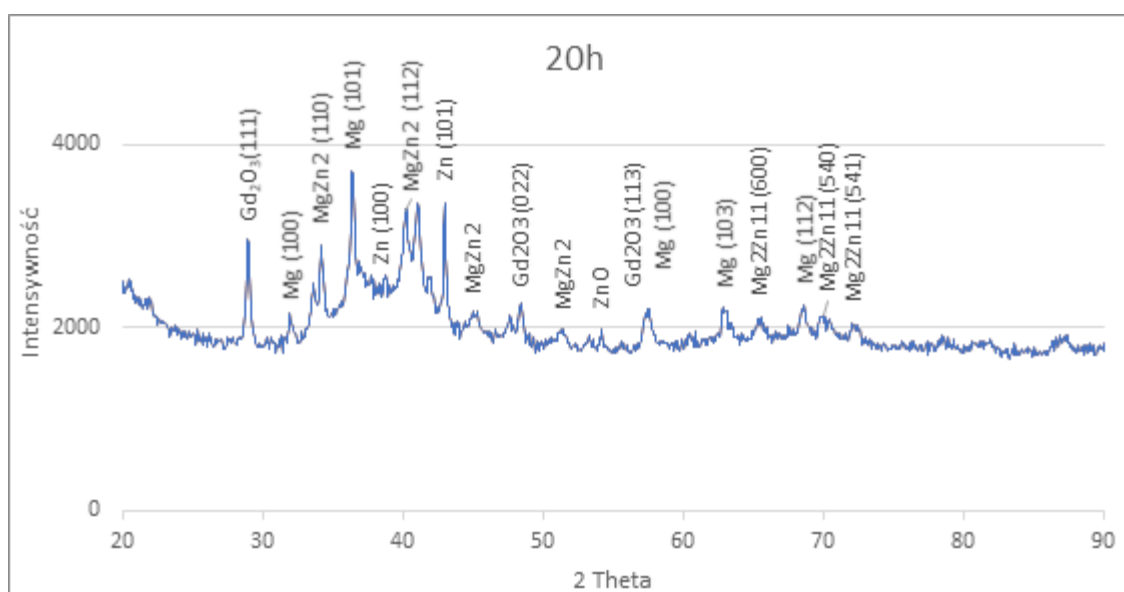
Pomiar wielkości cząstek wszystkich proszków zbadano również za pomocą laserowej dyfrakcji na urządzeniu Fritsch Analysette 22. Urządzenie to pozwala na pomiar wielkości cząstek w zakresie $0,01 - 2100\text{ }\mu\text{m}$ przy czym badany proszek można rozpuścić w dowolnie wybranej cieczy. Badanie zostało przeprowadzone z użyciem wody.

WYNIKI BADAŃ

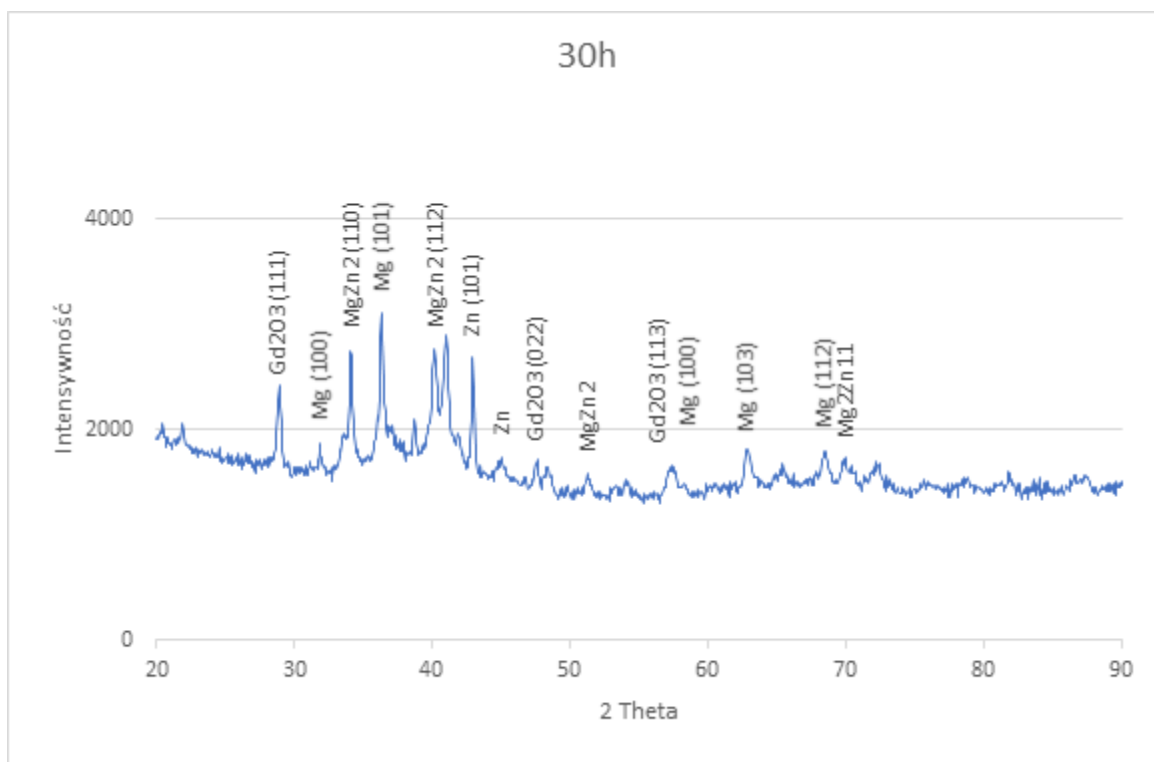
3.1. Wyniki XRD



Rysunek 2. Wykres XRD dla próbki po 10h mechanicznej syntezy

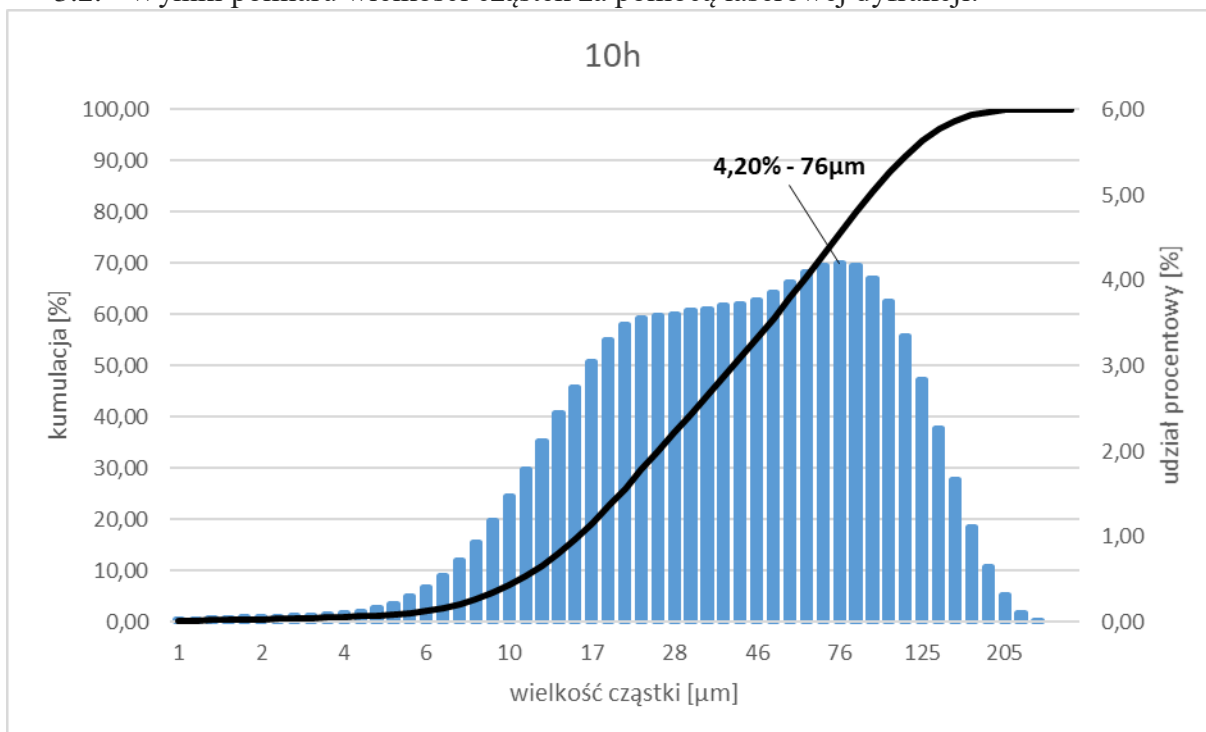


Rysunek 3. Wykres XRD dla próbki po 20h mechanicznej syntezy

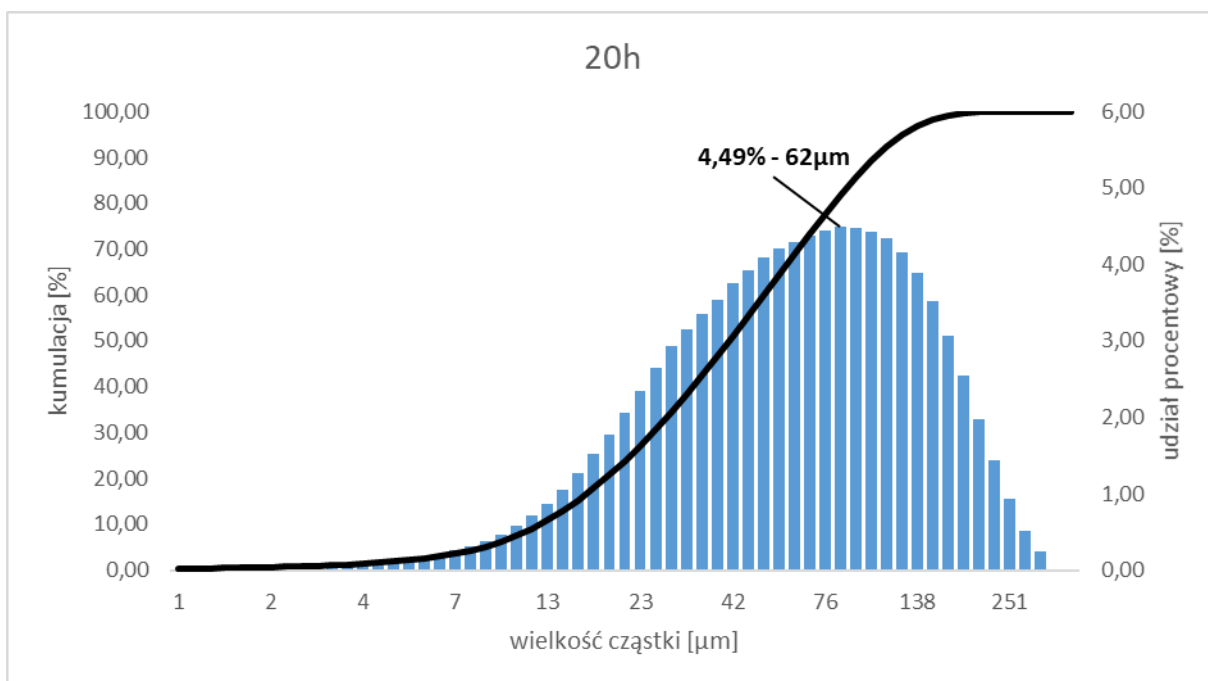


Rysunek 4. Wykres XRD dla próbki po 30h mechanicznej syntezy

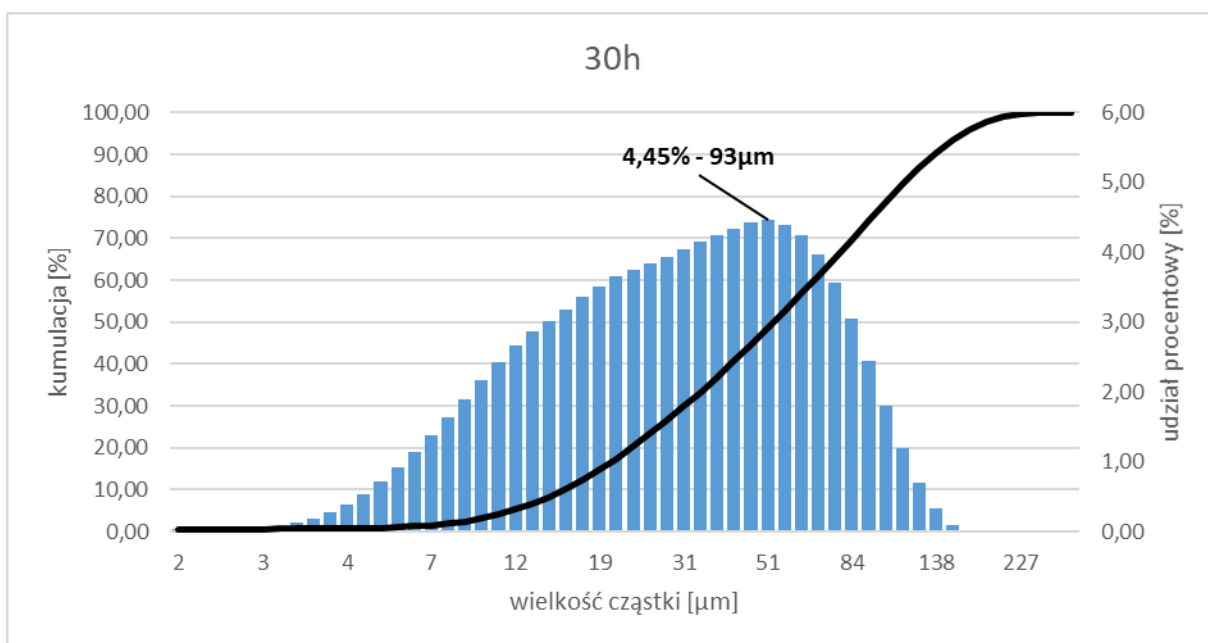
3.2. Wyniki pomiaru wielkości cząstek za pomocą laserowej dyfrakcji:



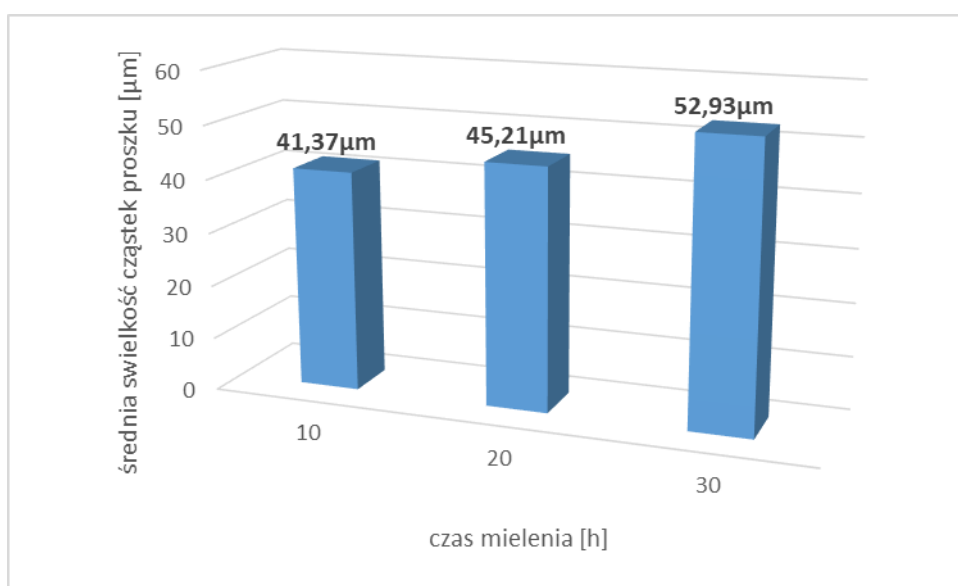
Rysunek 5. Wykres pomiaru wielkości cząstek dla próbki po 10h mechanicznej syntezy



Rysunek 6. Wykres pomiaru wielkości cząstek dla próbki po 20h mechanicznej syntezy

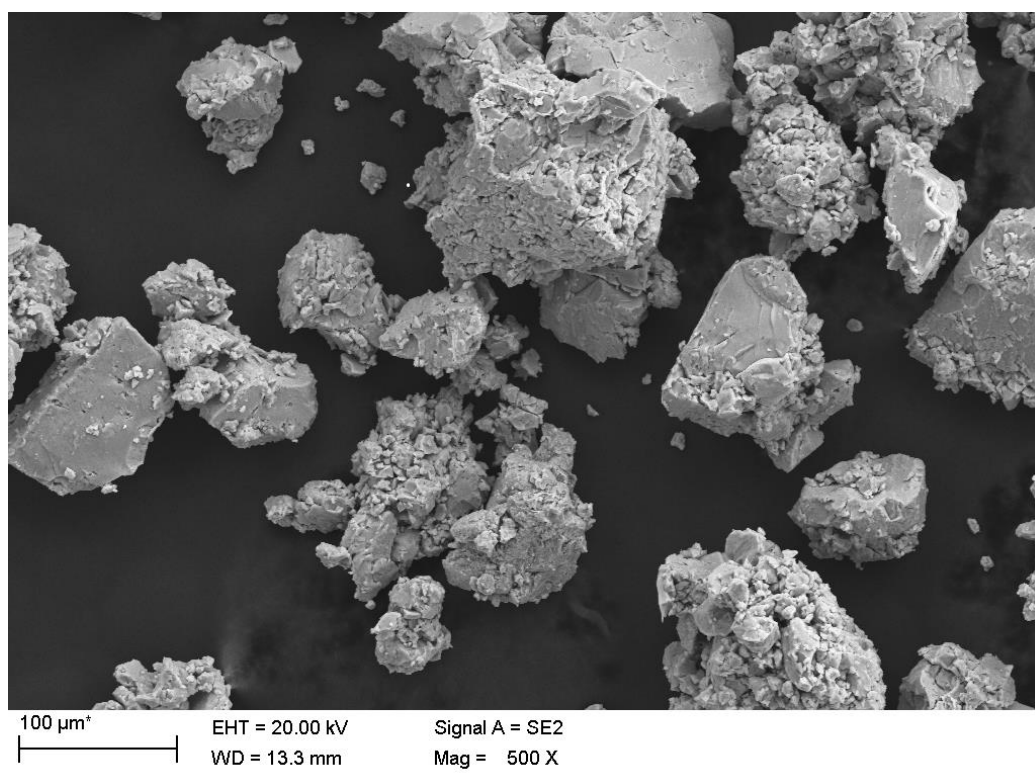


Rysunek 7. Wykres pomiaru wielkości cząstek dla próbki po 30h mechanicznej syntezy

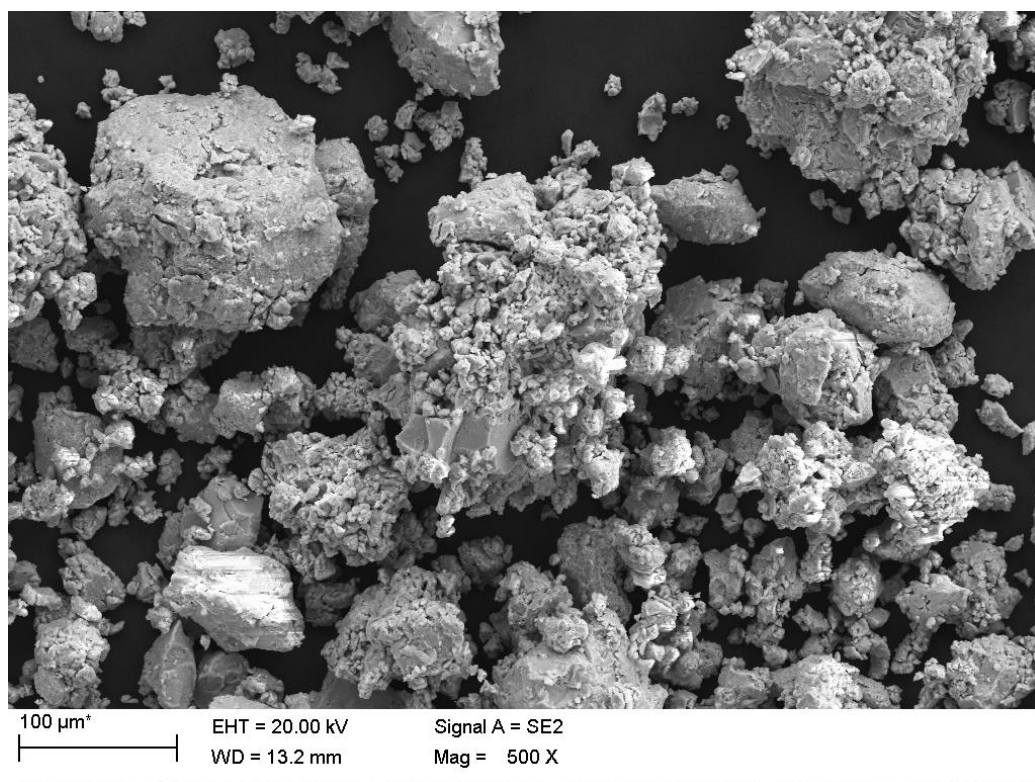


Rysunek 8. Średnia wielkość cząstek po 10, 20 i 30 h mielenia

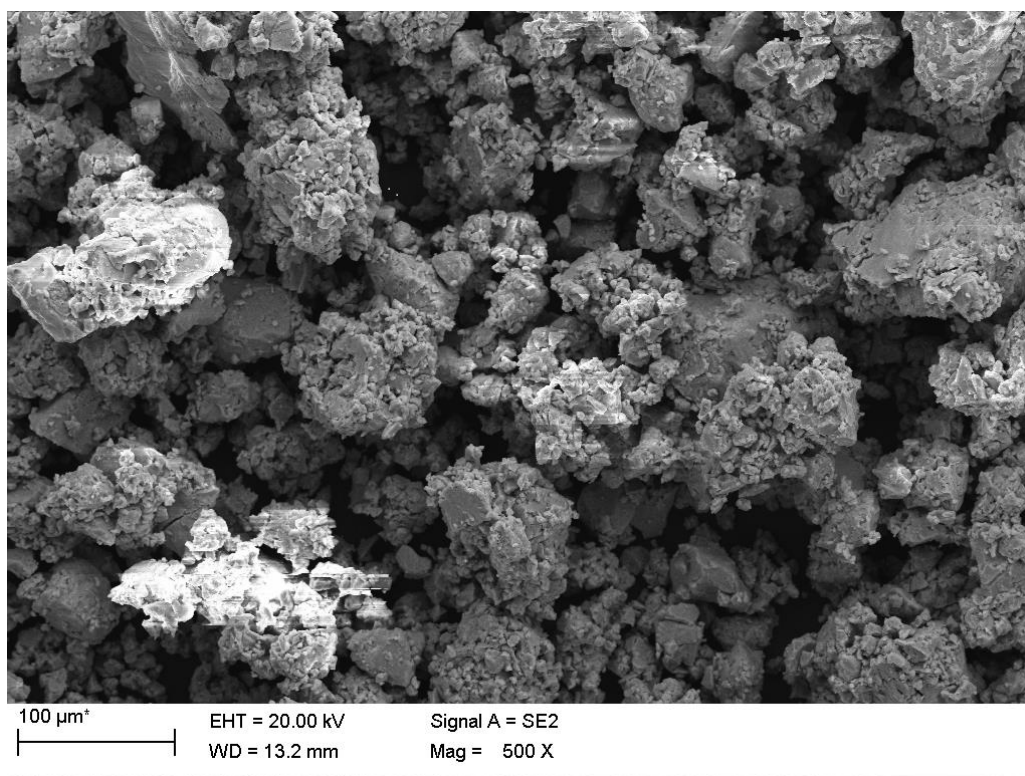
3.3. Wyniki badań wielkości cząstek proszku z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej:



Rysunek 9. Zdjęcie ukazujące geometrię oraz wielkość proszku po 10h mechanicznej syntezy



Rysunek 10. Zdjęcie ukazujące geometrię oraz wielkość proszku po 20h mechanicznej syntezy



Rysunek 11. Zdjęcie ukazujące geometrię oraz wielkość proszku po 30h mechanicznej syntezy

4. WNIOSKI

- Pomiar wielkości ziaren proszku zarówno za pomocą laserowej dyfrakcji jak i mikroskopii skaningowej pokazuje, że proszki po 20h oraz 30h mechanicznej syntezy składają się z podobnych faz, lecz w wyniku dłuższego mielenia nastąpiła większa koagulacja ziaren, stąd większa średnia wielkość ziaren.
- Badanie dyfraktometrii rentgenowskiej wskazuje na występowanie następujących faz w proszku po 10-godzinnym mieleniu: $MgZn_2$, Mg_2Zn_3 , oraz faz: Gd_2O_3 , $MgZn_2$, Mg , w proszkach mielonych 20h oraz 30h
- Analiza dyfrakcji laserowej wykazała średnią wielkość ziaren dla proszków mielonych 10h, 20h i 30h odpowiednio: $41,37\mu m$, $45,21\mu m$, $52,93\mu m$.
- Analiza dyfrakcji laserowej wykazała, że ekstremum maksymalne udziału wielkości cząstek, dla mielenia przez 10h wynosi 4,2% dla cząstki $76\mu m$, dla mielenia przez 20h wynosi 4,49% dla cząstki $62\mu m$, a mielenie przez 30h wynosi 4,45% dla cząstki $93\mu m$.

LITERATURA

1. Jastrzębska A., Kostecki M., Olszyna A., *Tworzywa ceramiczne*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2014
2. B. Świczko-Żurek, Politechnika Gdańska, Katedra Inżynierii Materiałowej, Instrukcja do ćwiczenia z Biomateriałów pt: *Tworzenie biofilmu na biomateriałach metalicznych*, Gdańsk 2009
3. Dudek A., Malik M., *Charakterystyka właściwości użytkowych stopu magnezu z powłoką hydroksyapatytową*, Engineering of Biomaterials, 15 (2012)
4. Pleśniak U., Kot I., Krawiec H., *Korozja biomedycznych stopów magnezu w roztworze Ringera*, Archives of Foundry Engineering, 13 (2013)
5. R. Nowosielski, W. Pilarczyk, *Struktura i własności metalowych proszków $Co_{78}Si_{11}B_{11}$ otrzymanych metod mechanicznej syntezy*.
6. <http://home.agh.edu.pl/~gjs/wp-content/uploads/Mechaniczna-synteza.pdf>
7. P. S. Gilman, J. S. Benjamin, *Mechanical Alloying*. 2013