

WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE SPIEKANYCH STOPÓW TYTANU DO ZASTOSOWAŃ BIOMEDYCZNYCH

PIOTR DEPTUŁA

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA, WYDZIAŁ MECHANICZNY
UL. WIEJSKA 45C, 15-351 BIAŁYSTOK, POLSKA
MAILTO: JRD@PB.EDU.PL

[*Inżynieria Biomateriałów, 99-101,(2010),102-104*]

Wprowadzenie

Na przełomie ostatnich lat wzrastające wymagania współczesnej medycyny stawiane biomateriałom, skłaniają do stosowania nowych rozwiązań technologicznych, które pozwoliłyby na otrzymanie materiałów lepiej spełniających stawiane im cele. Tytan i jego stopy uważa się za najbardziej obiecujące metaliczne biomateriały, z powodu kombinacji dobrych właściwości mechanicznych i biokompatybilności w środowisku tkankowym. Materiały te są szeroko stosowane w medycynie, w produkcji elementów rekonstrukcyjnych dla zespołów kości, implantów protetycznych i endoprotez stawów [1-4].

Zastosowanie stopów tytanu jako powierzchnie tarcia w endoprotezoplastyce jest ograniczone przez słabe właściwości tribologiczne i słabą odporność na zużycie [1-4]. Liczne badania skupione są na modyfikacji właściwości tribologicznych tytanu, głównie za pomocą metod inżynierii powierzchni, jak implantacja jonów, azotowanie i osadzanie cienkich odpornych na zużycie warstw. Jednakże długoterminowe obserwacje powierzchni tarcia implantów pokazały niebezpieczeństwo lokalnych zniszczeń i rozwarstwienia cienkich warstw co intensyfikuje zużycie i może powodować potrzebę reimplantacji [5,6]. Stopy tytanu ze względu na swoje właściwości są trudne do obróbki plastycznej i wiórowej, dlatego poszukuje się nowych technologii, które dadzą nam nowe możliwości w otrzymywaniu bardziej konkurencyjnych stopów i kompozytów na bazie tytanu do zastosowań biomedycznych. Metalurgia proszków pozwala tworzyć materiały kompozytowe z szeroką gamą wypełniaczy, które poprawiają właściwości tribologiczne czy mechaniczne materiałów [4].

Głównym celem prezentowanych badań było badanie nowych beta-fazowych stopów i kompozytów na bazie tytanu z dodatkiem grafitu i węgla tytanu. Badania wskazują na wpływ modyfikatorów na strukturę i właściwości kompozytów na bazie tytanu, szczególnie na ich charakterystyki tribologiczne.

Materiały i metodyka badań

Próbki wykonane były metodą metalurgii proszków. Na podstawie literatury wybrano dwa pierwiastki stabilizujące fazę β tytanu – molibden i niob. Zaprojektowano beta-fazowy stop tytanu o składzie Ti-15Mo-2,8Nb. Badano także kompozyty na bazie tytanu z dodatkiem 10%_{obj.} grafitu i dodatkiem 10%_{obj.} węgla tytanu. Proces technologiczny obejmował prasowanie na zimno pod ciśnieniem 500 MPa i spiekanie w próżni w temperaturze 1230°C przez 3 godziny. Próbki chłodzone były do temperatury otoczenia wewnątrz pieca. Mikrostruktury próbek po tarcu badane były przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Hitachi S-3000N. Twardość mierzona była metodą Brinella. Badania

TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF SINTERED TITANIUM ALLOYS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

PIOTR DEPTUŁA

BIAŁYSTOK TECHNICAL UNIVERSITY,
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING,
45C WIEJSKA STREET, 15-351 BIAŁYSTOK, POLAND,
MAILTO: JRD@PB.EDU.PL

[*Engineering of Biomaterials, 99-101,(2010),102-104*]

Introduction

Over the past years increasing demands made by modern medicine for biomaterials induce development of new technological solutions which could allow to obtain materials better fulfilling the demands. Titanium and its alloys are considered to be the most prospective metallic biomaterials due to the unique combination of good mechanical properties and biocompatibility in human tissue environment. Titanium and its alloys are widely used in biomedical applications, e.g. in manufacture of reconstructive elements for fixing of bone fragments, prosthetic implants, and joint endoprostheses [1-4].

The use of titanium alloys as bearing surfaces in total human replacements is limited by very poor tribological properties and wear resistance. Numerous research are focused on modification of titanium tribological properties mainly by means of surface engineering methods, like ion implantation, nitriding processes and deposition of thin wear resistance coatings. However, the long term observation of implants with surface treated friction elements showed the danger of local damage and delamination of hard layer which intensified materials wear and might cause necessity of revision surgery [5,6]. Because of their properties, plastic forming and machining of titanium alloys are very difficult and that is why new technologies have been sought which would offer new possibilities to obtain more competitive titanium-based alloys and composites for biomedical application. Furthermore, modern technologies allow for creating composite materials with a wide range of fillers which improve tribological or mechanical properties of materials [4].

The main goal of the present investigation was to research the new beta-phase alloy and composite materials based on titanium powder with the addition of graphite and titanium carbide. This study examined the influence of modifiers on the structure and functional properties of titanium composites, especially their tribological characteristics.

Materials and method

Specimens were fabricated by means of powder metallurgy method. On the basis of literature the two types of β stabilizers – molybdenum and niobium were selected. Ti-15Mo-2,8Nb alloy was designed. Specimens were fabricated by means of powder metallurgy. The composite materials based on titanium powder with 10% volume fraction of graphite (Ti+C) as well as 10% volume fraction of titanium carbide (Ti+TiC) were also investigated. The technological process comprised cold pressing by the pressure of 500 MPa and sintering in vacuum at the temperature 1230°C for 3 hours. The specimens were cooled down naturally to the ambient temperature inside the furnace. The microstructure after tribological test of the alloys and composite materials was observed under a scanning electron microscope Hitachi

tribologiczne przeprowadzone były na tribometrze typu pin-on-disc. Współczynnik tarcia mierzony był przy maksymalnej wartości siły tarcia. Przeciwpróbką były krążki ze stopu Ti-6Al-4V. Testy przeprowadzone były w środowisku wody destylowanej, w temperaturze pokojowej.

Wyniki i dyskusja

Po spiekaniu wypraski stopu z molibdenem i niobem i kompozyty z grafitem i węglikiem tytanu charakteryzowały się dobrą zagęszczalnością. Gęstość względna wyprasek otrzymanych kompozytów wynosiła w granicach 83%, co można wytłumaczyć dobrymi właściwościami smarnymi dodatków podczas prasowania. Największą zagęszczalnością po spiekaniu charakteryzował się kompozyt z grafitem – 93%. Wskazuje to na aktywowaną temperaturą reakcją pomiędzy osnową i dodatkiem podczas spiekania. Gęstość względna stopu i kompozytu z dodatkiem węglika tytanu była mniejsza.

Wyniki badań twardości Brinella jak także mikrotwardości wskazują, że twardość kompozytu Ti - grafit spiekane go w temperaturze 1230°C jest zbliżona do twardości stali węglowej (TABELA 1). Twardość czystego tytanu i stopu beta-fazowego była znacząco niższa.

Porównanie współczynników tarcia badanych materiałów przedstawiono na RYS.1. Analiza otrzymanych wyników wskazuje, że otrzymany stop miał podobny współczynnik tarcia jak stop handlowy. Kompozyty charakteryzowały się niższymi współczynnikami tarcia i wyższą odpornością na zużycie. Współczynnik tarcia kompozytów z dodatkiem grafitu był prawie dwa razy mniejszy niż próbek z czystego tytanu. Opory ruchu były także niskie dla kompozytu z dodatkiem węglika tytanu, ale w mniejszym stopniu niż dla kompozytów z grafitem.

Jest to istotna zaleta dla takich materiałów, daje to możliwość zastosowania ich jako pary tarcio we w urządzeniach biomedycznych. Widoczny był wpływ wypełniaczy na zużycie. W przypadku kompozytu z grafitem zaobserwowano spadek, a w przypadku kompozytu z dodatkiem węglika

S-3000N. Hardness was measured by Brinnel method.

The tribological tests were performed by pin-on-disc tribometer. Friction coefficient were calculated from the maximum values of friction force to describe extreme resistances to motion. The counterspecimen in the form of a ring was made of Ti-6Al-4V alloy. Tribological tests were carried out in distillation water environment in room temperature.

Results and discussion

The green specimens of alloy with molybdenum and vanadium, and composites with graphite and titanium carbide addition before sintering were characterized by good compactibility. The relative density of received composites molders was about 83%, that could be explained by good lubricating effect of graphite during compaction process. The biggest compactibility after sintering has material with graphite addition – 93%. It indicates the possibility of thermally activated reaction between components during sintering. The relative density of alloy and composite with titanium carbide was minor in any case.

The results of macrohardness measured by Brinnel method as well as the average microhardness of material showed that the macrohardness of titanium-graphite composites sintered under 1230°C was similar to the high-carbon normalized steel (TABLE 1). Macrohardness of pure titanium and beta-phase titanium alloy were significant lower.

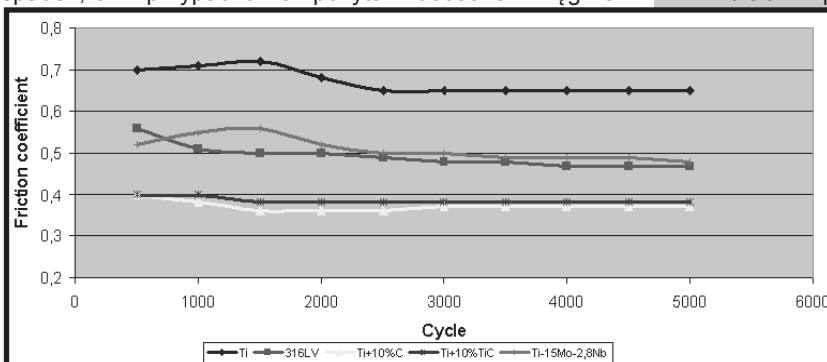
A comparison of the friction coefficient values for the investigated materials are shown in FIG.1. The analysis of obtained results confirmed that the obtained Ti-15Mo-2,8Nb alloy has similar friction coefficient to commercial alloys. Composites were characterized by a lower coefficient of friction and higher tribological wear resistance.

The friction coefficients for the composites with graphite reduced over twice compared with friction of pure titanium samples. Motion resistance are also lower for composites with titanium carbide, although to a lesser degree than in case of composites with graphite.

It is an important feature of this kind of implant materials as regards capabilities of applying them in friction nodes of biomedical devices.

Significant influence of fillers on volume of wear is apparent. In case of Ti+C decrease and in case of Ti+TiC increase of wear was observed (TABLE 2). One should underline advantageous influence of graphite addition on decrease of motion resistance and wear obtained composited, witch will have a meaning in technical aspects.

Less advantageous tribological characteristics of Ti+TiC composites is caused through less cohesion of this type of materials and connected with this demolition of hard particles TiC. This demolition might intensification of secondary wear processes. Confirmation of this was the observation of friction surfaces of



RYS.1. Porównanie współczynników tarcia otrzymanych materiałów
FIG.1 Comparison of the friction coefficient for the investigated materials

TABELA 1. Wyniki pomiarów zagęszczalności i twardości spiekanych materiałów
TABLE 1. Results of density and hardness measurements for sintered materials

Sample	Relative density [%]	Hardness HB
Pure Ti	86	120
Ti_15Mo-2,8Nb	87	166
Ti+C	91	220
Ti+TiC	87	203

TABELA 2. Wyniki pomiarów zużycia
TABLE 2. Results of wear test

Sample	Wear loos	
	Linear wear [μm]	Weight wear [$\cdot 10^{-3}$ g]
Pure titanium	30,4	21,5
Ti-15Mo-2,8Nb	28,8	20,0
Ti + 10% C	16,6	11,5
Ti + 10% TiC	33,9	23,7

tytanu podwyższenie zużycia (TABELA 2). Świadczy to o znacząco korzystnym wpływie grafitu na opory ruchu i zużycie otrzymanych kompozytów, co może mieć znaczenie w technicznym aspekcie. Słabsze charakterystyki kompozytu Ti+TiC są spowodowane gorszą spójnością tego typu materiałów i odrywaniem się twardych cząstek TiC. Niszczenie to może intensyfikować procesy zużycia wtórnego. Potwierdzeniem tego była obserwacja powierzchni tarcia próbek. Na RYS.2 przedstawiono ślady tarcia badanych próbek.

Można zaobserwować, że dominowało zużycie ściernie i zmęczeniowe z deformacjami i łuszczeniem. W przypadku próbki Ti+TiC cząstki wypełniacza są luźno związane z podłożem. To może intensyfikować procesy tarcia. Otrzymane wyniki wskazują, że najlepsze właściwości posiada kompozyt z grafitem.

Spójność faz powstałych z reakcji pomiędzy cząstkami tytanu dodatków ma istotne znaczenie na gęstość i właściwości kompozytów.

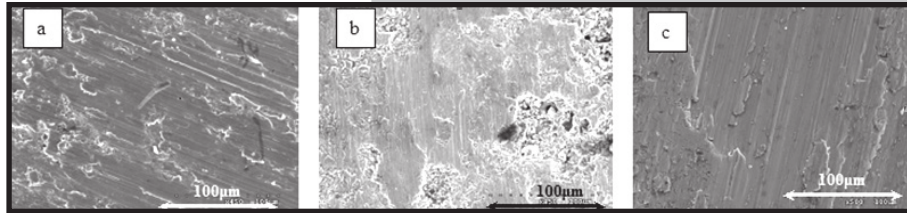
Wnioski

Przedstawione badania pokazują, że metalurgia proszków daje możliwość otrzymywania nowych, interesujących materiałów do zastosowań biomedycznych. Wyniki załączonych badań wskazują, że technologia metalurgii proszków daje możliwość tworzenia stopów bogatych w fazę beta, bez toksycznych dodatków aluminium i wanadu i kompozytów na bazie tytanu. Kompozyty na bazie tytanu z dodatkiem grafitu posiadają złożoną strukturę, będącą wynikiem reakcji pomiędzy tytanem i wypełniaczem podczas spiekania.

Obecność na granicy ziarn węglików wtórnych ma korzystny wpływ na właściwości tribologiczne kompozytów na bazie tytanu. Dodatek grafitu zmienia warunki tarcia i znacząco wpływa na obniżenie oporów ruchu i zużycia podczas tarcia. Kompozyt z dodatkiem grafitu miał najkorzystniejsze właściwości spośród badanych materiałów, co wskazała dobra zagęszczalność jak i poprawa właściwości tribologicznych w stosunku do materiału niemodyfikowanego. Otrzymano materiał o lepszych właściwościach mechanicznych i tribologicznych w porównaniu do materiałów standardowych.

Podziękowania

Praca finansowana w ramach projektu no. 15 0117 10



RYS.2. Materiały po badaniach tarciovych (SEM): a) Ti + 10%C, b) Ti + 10%TiC, c) Ti-15Mo-2,8Nb
FIG.2. Materials after tribological test (SEM): a) Ti + 10%C, b) Ti + 10%TiC, c) Ti-15Mo-2,8Nb

samples after friction. On the FIG.2 the trails of investigated samples are shown. We can see, that the abrasive and

fatigue wear is dominated with apparent of deformation areas and spalling of surface layer friction surfaces. In case of Ti+TiC sample small particles of filler loosely connected with surface is apparent. This might cause intensification of wear processes. Obtained results are testified better compatibility and more advantageous mechanical properties for Ti+C composites.

Attendance of reactive phases between titanium and graphite particles advantageous influence on cohesion and properties this type of composites.

Conclusion

The recent research showed that powder metallurgy method offers the possibility of producing new interesting materials for biomedical applications. The results of the conducted studies indicate that powder metallurgy procedures allow to manufacture implant alloys rich in the β phase – without toxic additions of aluminum or vanadium and composite materials based on titanium. Composite materials on the basis of titanium with graphite additions have a compound structure as result of reaction between the titanium and modifier during sintering process.

Additionally, the presence of titanium carbide particles, appearing in-situ, have a good influence on tribological properties of titanium based composite materials.

The graphite addition changed the friction conditions and ensured a significant decrease of the motion resistance and wear during friction. The composite has the best properties among the researched materials, which was proved by good material condensation as well as improvement of tribological properties in comparison with non-modified material. We obtained a materials with significantly better mechanical and tribological properties in comparison to commercial alloys.

Acknowledgements

This work was supported by the State Committee for Scientific Research (no. 15 0117 10).

Piśmiennictwo

- [1]. Katti K.: Biomaterials in total hip replacement, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 39 (2004), s. 133-142.
- [2]. Kohn D.H.: Metals in medical applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* (1998): 309-316.
- [3]. Long M., Rack H.J.: Review: Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective. *Biomaterials* 19 (1998): 1621-1639.

References

- [4]. Bylica A., Sieniawski J.: Tytan i jego stopy. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1985
- [5]. Liu X., Chu P.K., Ding C.: Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering R7* (2004): 49-121.
- [6]. Alman D. E., Hawk J. A.: The abrasive wear sintered titanium matrix-ceramic particle reinforced composites, *Wear* 225-229 (1999), pp. 629-639