

KOMPOZYTY NA OSNOWIE TYTANU I STOPU TYTANU Ti-6Al-4V Z DODATKIEM FAZY HAp DO ZASTOSOWAŃ W MEDYCYNIE OTRZYMYWANE METODĄ METALURGII PROSZKÓW

MAGDALENA KLIMAS*, AGATA DUDEK, JUSTYNA KLIMAS

POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA,
WYDZIAŁ INŻYNIERII PROCESOWEJ MATERIAŁOWEJ
I FIZYKI STOSOWANEJ, INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,
AL. ARMII KRAJOWEJ 19, 42-200 CZĘSTOCHOWA, POLSKA
* E-MAIL: MAGDAKLIMAS@WIP.PCZ.PL

Streszczenie

W ramach niniejszej pracy wytworzono metodą metalurgii proszków kompozyty metaliczno-ceramiczne na osnowie tytanu i stopu tytanu Ti-6Al-4V z dodatkiem ceramiki hydroksyapatytowej.

W przeprowadzonych badaniach określono za pomocą mikroskopii optycznej oraz rentgenowskiej analizy jakościowej fazy występujące w wytworzonych materiałach, wykorzystując profilometr wyznaczono chropowatość powierzchni uzyskanych kompozytów metaliczno – ceramicznych oraz oceniono kąt zwilżania otrzymanych materiałów w obecności roztworu Ringera.

Słowa kluczowe: kompozyty, tytan, hydroksyapatyt, metalurgia proszków

[Inżynieria Biomateriałów, 122-123, (2013), 12-15]

Wprowadzenie

Spośród najbardziej perspektywicznych grup biomateriałów należy wymienić tytan i jego stopy, zaliczane do biomateriałów długotrwałych [1,2]. Tytan i jego stopy charakteryzują się dobrą odpornością na korozję szczelinową, naprężeniową i ogólną w środowisku chlorków, najwyższą biotolerancją spośród wszystkich stosowanych obecnie biomateriałów metalicznych, korzystnym stosunkiem wytrzymałości na rozciąganie do granicy plastyczności, najniższym spośród biomateriałów metalicznych modułem Younga, małą gęstością [3-5]. Niestety mimo tak dobrych właściwości materiały te charakteryzują się niewystarczającą odpornością na ścieranie [6]. Dodatkowo często w wyniku zniszczenia warstewki pasywnej na powierzchni tych materiałów dochodzi do przenikania dodatków stopowych do środowiska powodując obumieranie tkanki, z którą styka się biomateriał [3,4]. W tym przypadku przydatne okazuje się wytworzenie materiałów kompozytowych z dodatkiem fazy hydroksyapatytowej mającej identyczny skład chemiczny i fazowy, co kość ludzka [3].

Materiały i metody

Materiał do badań stanowiły próbki kompozytów metaliczno-ceramicznych wykonane metodą metalurgii proszków. Wytworzono kompozyty na osnowie tytanu i stopu tytanu Ti-6Al-4V z dodatkiem 20 i 40% hydroksyapatytu ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Odpowiednie mieszaniny proszków ujednorodnione bez medium rozdrabniającego umieszczono w

COMPOSITES WITH TITANIUM AND TITANIUM ALLOY (Ti-6Al-4V) MATRIX AND HAp PHASE FOR MEDICAL APPLICATIONS OBTAINED WITH THE METHOD OF POWDER METALLURGY

MAGDALENA KLIMAS*, AGATA DUDEK, JUSTYNA KLIMAS

CZESTOCHOWA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
FACULTY OF PROCESSING AND MATERIAL ENGINEERING
AND APPLIED PHYSICS, INSTITUTE FOR MATERIAL ENGINEERING,
19 ARMII KRAJOWEJ AVE, 42-200 CZESTOCHOWA, POLAND
*E-MAIL: MAGDAKLIMAS@WIP.PCZ.PL

Abstract

The paper describes a method of powder metallurgy used for obtaining metallic-ceramic composites based on titanium and titanium alloy Ti-6Al-4V with addition of hydroxyapatite ceramics.

Optical microscopy and X-ray quality analysis allowed for determination of the phases present in the materials. The authors also used a roughness tester in order to measure surface roughness on the metallic-ceramic composites and the contact angle of the materials in the Ringer's solution.

Keywords: composites, titanium, hydroxyapatite, powder metallurgy

[Engineering of Biomaterials, 122-123, (2013), 12-15]

Introduction

Among the most prospective groups of biomaterials are titanium and its alloys, considered as long-lasting biomaterials [1,2]. Titanium and its alloys are characterized by good resistance to crevice corrosion, stress corrosion and overall corrosion in the chloride medium as well as the highest biotolerance among all the metallic biomaterials used today, very good ratio of strength to yield point, the lowest Young's modulus among metallic biomaterials and low density [3-5]. Despite these good properties, these materials exhibit insufficient resistance to wear [6]. Furthermore, destruction of the passive layer on the surface of these materials often leads to permeating of alloying agents to the environment and causes death of living tissue in contact with the biomaterial [3,4]. In such cases, it is purposeful to use composites with addition of hydroxyapatite phase with chemical and phase composition that is identical to human bone [3].

Materials and methods

The material in the study was specimens of metallic-ceramic composites obtained by means of powder metallurgy. The composites were based on titanium and titanium alloy Ti-6Al-4V with addition of 20 and 40% of hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Specific mixtures of powders, homogenized without fragmentation medium in matrix and compacted uniaxially with the pressure of 270 MPa and then dried in the laboratory drier. The molded pieces were sintered in the vacuum medium at the pressure of 10^{-2} hPa at the temperature of 1000°C for 1 hour.

matrycy i prasowano jednostronnie pod ciśnieniem prasowania 270 MPa a następnie suszono w suszarce laboratoryjnej. Wypraski poddano procesowi spiekania w próżni o wartości 10^{-2} hPa w temperaturze 1000°C przez czas 1 godziny.

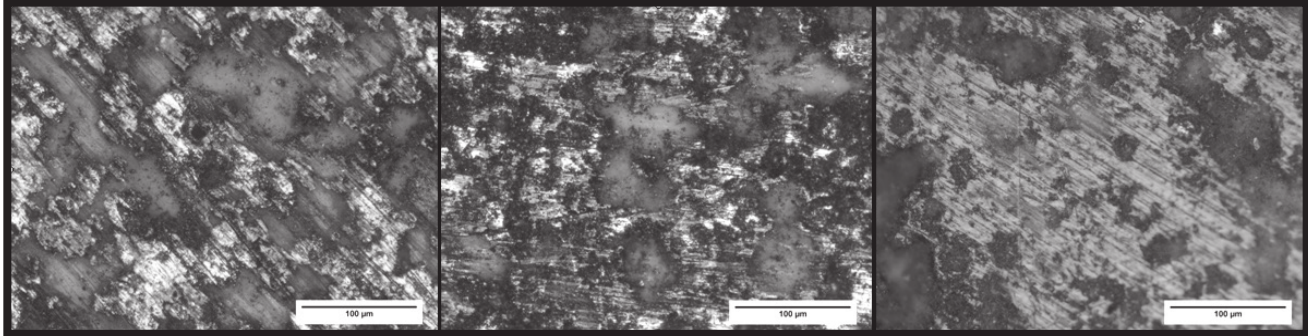
Wyniki i dyskusja

Otrzymane metodą metalurgii proszków kompozyty poddano badaniom mikrostrukturalnym stosując mikroskop optyczny Neophot 32. Otrzymane mikrostruktury przedstawiono na RYS.1.

Results and discussion

The composites obtained by means of powder metallurgy were used in microstructural examinations by means of optical microscope Neophot 32. The microstructure photographs obtained in the study are presented in FIG.1.

Observation of the structures of the composites obtained in the study revealed the presence of phases: hydroxyapatite represented by dark fields, titanium phase noticeable in the FIGs.1 and 2, represented by light fields, and the phase of titanium alloy Ti6Al-4V (also light fields in the FIG.3).



RYS.1. Mikrostruktura próbki 60% Ti+40% HAp
FIG.1. Microstructure of the specimen of 60% Ti+40% HAp

RYS.2. Mikrostruktura próbki 80% Ti+20% HAp
FIG.2. Microstructure of the specimen of 80% Ti+20% HAp

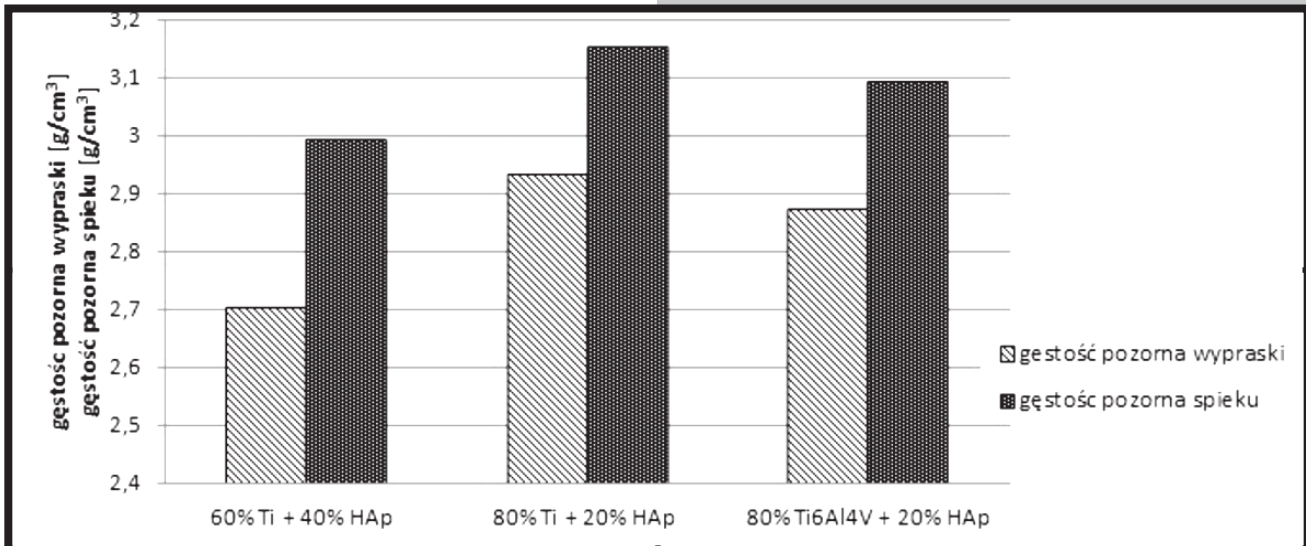
RYS.3. Mikrostruktura próbki 80% Ti6Al4V+20% HAp
FIG.3. Microstructure of the specimen of Ti6Al4V+20% HAp

W wyniku obserwacji struktur otrzymanych kompozytów ujawniono obecność faz: hydroksyapatytu widocznych na rysunkach jako pola ciemne, fazę tytanu widoczną na RYS.1 i 2 jako pola jasne oraz fazę stopu tytanu Ti-6Al-4V widoczną na RYS.3 również jako pola jasne.

Dla kompozytów metaliczno – ceramicznych wyznaczono gęstość pozorną przed i po spiekaniu (RYS.4)

Apparent density before and after sintering was determined for metallic-ceramic composites (see FIG.4)

Regardless the composition of the composites, apparent density of the molded pieces was in all the cases lower than apparent density of the sinters. The apparent densities determined for similar amounts of HAp added to pure titanium and titanium alloy were comparable (ca. $2,9\text{ g/cm}^3$).



RYS.4. Gęstość pozorną kompozytów metaliczno ceramicznych przed i po spiekaniu w próżni
FIG.4. Apparent density of metallic-ceramic composites before and after sintering in vacuum

Bez względu na skład kompozytu gęstość pozorną wyprasek jest w każdym przypadku niższa od gęstości pozornej spieków. Otrzymane gęstości pozorne kompozytów w przypadku dodania do czystego tytanu i stopu tytanu takiej samej ilości HAp były porównywalne i wynosiły ok. $2,9\text{ g/cm}^3$. Wzrost dodatku hydroksyapatytu do zawartości 40% spowodował spadek gęstości pozornej do wartości około $2,7\text{ g/cm}^3$.

The increase in hydroxyapatite addition up to the content of 40% caused the decrease in apparent density to the level of $2,7\text{ g/cm}^3$.

Wettability of the obtained biomaterials was evaluated by measurement of the contact angle Θ . The examinations were carried out three times for each sample and the results were averaged. The photographs of the shape of a drop of the Ringer's solution on the surface of the material was

Badania zwilżalności otrzymanych biomateriałów dokonano oceniając graniczny kąt zwilżania Θ . Badania przeprowadzono trzykrotnie dla każdej próbki a otrzymane wyniki uśredniono. Zdjęcia rozłożenia kropli roztworu Ringera na powierzchni materiału analizowano przy wykorzystaniu mikrokamery MicroCapture wyposażonej w program umożliwiający analizę zdjęciową jak również wyznaczenie wartości kąta zwilżania (RYS.5).

W materiałach na podstawie tytanu wzrost zawartości HAp powoduje zwiększenie wartości kąta zwilżania Θ , czyli spadek zwilżalności. Przy tej samej zawartości dodatku HAp większym kątem zwilżania charakteryzuje się materiał na osnowie stopu Ti-6Al-4V niż na osnowie tytanu. Kompozyt zawierający 40% HAp należy do materiałów hydrofobowych i wykazuje niski stopień wodochłonności. Natomiast zmniejszenie dodatku hydroksyapatytu do 20% powoduje, że materiał staje się hydrofilowym, staje się bardziej wodochłonny. Materiał na osnowie stopu tytanu Ti-6Al-4V wykazuje zdecydowanie niższy stopień wodochłonności (hydrofobowość) niż materiał o tej samej zawartości dodatku hydroksyapatytu lecz o osnowie tytanu.

Celem określenia parametru topografii powierzchni R_a (średnia arytmetyczna rzędnych profilu) przeprowadzono badania z wykorzystaniem profilometru Hommel T1000. Otrzymane wyniki będące średnią arytmetyczną z trzech pomiarów dla każdej próbki prezentuje TABELA 1.

Największą wartość średniego arytmetycznego odchylenia rzędnych profilu od linii średniej posiada próbka o osnowie tytanu zawierająca 40% HAp. Zmniejszenie ilości dodatku hydroksyapatytu powoduje spadek chropowatości powierzchni materiału. Zmniejszenie wartości chropowatości powierzchni próbki o osnowie stopu tytanu w porównaniu z próbką na osnowie tytanu o tej samej zawartości HAp spowodowane jest mniejszą wielkością ziaren proszku Ti-6Al-4V w porównaniu z proszkiem tytanu.

analysed by means of the MicroCapture microcamera with software for photoanalysis and determination of the contact angle (FIG.5).

The increase in the content of HAp in the materials with titanium matrix causes the increase in the value of the contact angle Θ i.e. a decline in wettability. With the same content of HAp, the greater contact angles were found in the material based on titanium alloy Ti-6Al-4V matrix compared to pure titanium matrix.

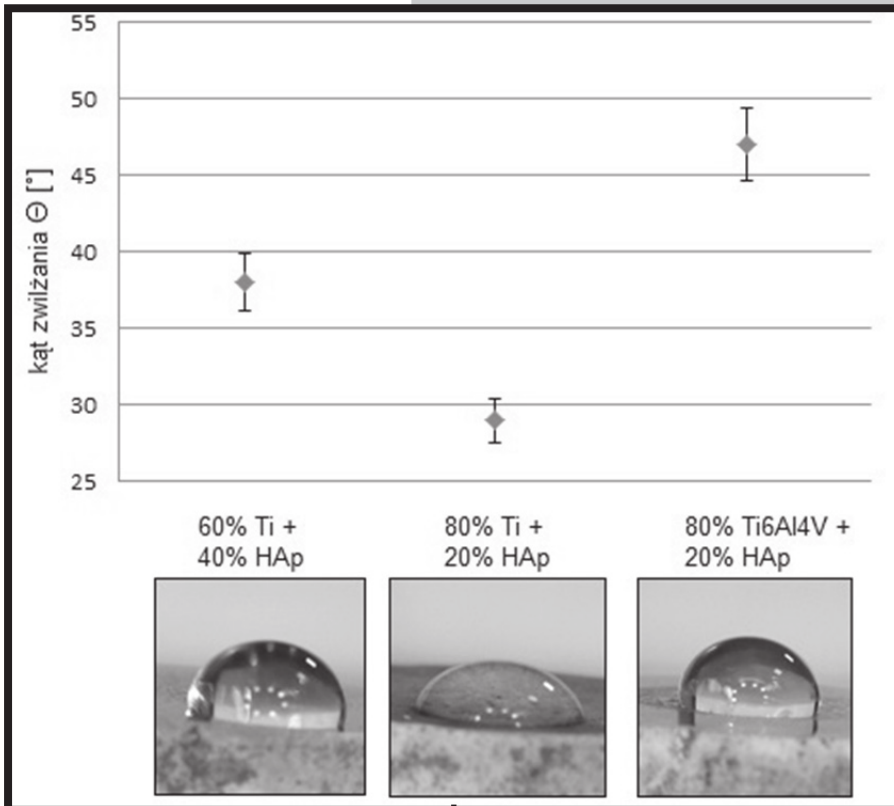
The composite with 40% HAp is hydrophobic and exhibits low level of water absorption. Reduction in the hydroxyapatite content to 20% causes that the material becomes hydrophilic and shows higher water absorption capacity. The material based on titanium alloy Ti6Al4V matrix showed substantially lower level of water absorption (hydrophobicity) compared to the material with the same content of hydroxyapatite but with titanium matrix.

hydroxyapatite but with titanium matrix.

In order to determine parameters of surface topography R_a (arithmetic mean of profile ordinates), the authors used a Hommel T1000 roughness tester. The results represented by arithmetic means from three measurements for each sample are shown in TABLE 1.

The highest value of mean arithmetic deviation of profile ordinates from the mean line was observed for the specimen

with titanium matrix containing 40% HAp. Reduction in the hydroxyapatite content caused a decline in material surface roughness. The reduction in the value of surface roughness in the specimen based on titanium alloy with regard to the sample based on titanium matrix with the same HAp content was caused by the lower size of Ti-6Al-4V power grains compared to the titanium powder.



RYS.5. Kąt zwilżania wyznaczony dla wytworzonych kompozytów
FIG.5. Contact angle of the composites obtained in the study

TABELA 1. Zestawienie parametru chropowatości R_a wytworzonych materiału
TABLE 1. Roughness parameter R_a for the material obtained

próbka / specimen	80% Ti+20% HAp	60% Ti+40% HAp	80% Ti6Al4V+20% HAp
R_a [μm]	4,30	6,44	2,99

Wnioski

Biorąc pod uwagę zastosowanie wytworzonych materiałów w medycynie wzrost parametru chropowatości jest jak najbardziej wskazany. Wraz ze wzrostem chropowatości materiału, łatwiejsze staje się namnażanie komórek na jego powierzchni. Zmieniająca się zwilżalność poszczególnych materiałów może mieć wpływ na absorpcję płynów fizjologicznych przez te materiały, co w konsekwencji może wpływać na wytrzymałość materiału w środowisku płynów fizjologicznych, jak również zapobiec powstaniu stanów zapalnych a więc wpłynąć na trwałość użytkowania danego materiału implantacyjnego.

Conclusions

With regard to application of the materials obtained in medicine, the higher values of roughness are recommended. The increase in material surface roughness causes easier overgrowth of tissues in its surface. The changing wettability of individual material can have effect on absorption of physiological fluids in these materials, which consequently might affect material strength in the environment of body fluids and prevent inflammations, thus improving durability of implantation materials.

Piśmiennictwo

- [1] Dudek A.: Kształtowanie własności użytkowych biomateriałów metalicznych i ceramicznych, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2010
- [2] Łaskawiec J., Michalik R.: Zagadnienia teoretyczne i aplikacyjne w implantach. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej 2002
- [3] Klimas M., Klimas J., Dudek A.: Wpływ dodatku hydroksyapatytu na skład fazowy kompozytów wytwarzanych metodą metalurgii proszków, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław, 2012

References

- [4] Klimas M., Dudek A.: Method of obtaining metallic-ceramic composites of Ti + HAp and its effect on structural properties, Engineering of Biomaterials, R.15 nr 116-117, 2012, 48-51
- [5] Bylica A., Sieniawski J.: Tytan i jego stopy. Warsaw: PWN 1985
- [6] Marciniak J.: Tworzywa metaliczne w zastosowaniach stomatologicznych. Materiały Konferencji „Biomateriały w stomatologii”, Ustroń, 1995, 77–83