

# OCENA WYBRANYCH WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWYCH NOWYCH STOPÓW TYTANOWYCH OTRZYMYWANYCH METODĄ METALURGII PROSZKÓW

EWA KULESZA, MAŁGORZATA GRĄDZKA-DAHLKE\*,  
JAN R. DĄBROWSKI

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA, WYDZIAŁ MECHANICZNY  
WIEJSKA 45C, 15-351 BIAŁYSTOK

\* E-MAIL: DAHLKE@PB.BIALYSTOK.PL

[*Inżynieria Biomateriałów, 92, (2010), 14-17*]

## Wprowadzenie

Zagadnienia eksploatacji biomateriałów stanowią aktualny problem inżynierski. Otoczenie tkanek i płynów ustrojowych stanowi środowisko agresywne w stosunku do metalicznych materiałów implantacyjnych. W związku z tym stawia się im szereg wymagań, gdzie oprócz odpowiednich właściwości mechanicznych, pojawia się biofunkcjonalność i biotolerancja. Z biotolerancją ściśle wiąże się ich odporność korozyjna. W wyniku korozji metalicznych materiałów implantacyjnych dochodzi do przechodzenia jonów roztrzymanego metalu do tkanek okołowszczepowych, co może powodować różnego rodzaju powikłania, np. stany zapalne czy odczyny alergiczne organizmu.

Wśród materiałów metalicznych stosowanych obecnie do wytwarzania implantów tytan i jego stopy wyróżniają się wysoką odpornością korozyjną w środowisku tkankowym [1,2]. Dzięki temu są one bardzo dobrze biotolerowane, co zostało potwierdzone wieloletnimi obserwacjami klinicznymi.

Obecnie najszerszej stosowane w praktyce medycznej są stopy Ti6Al4V o dwufazowej strukturze ( $\alpha + \beta$ ) jak również czysty tytan. Zastosowanie czystego tytanu jest ograniczone ze względu na zbyt słabe właściwości mechaniczne. W stopach ze względu na wysoką toksyczność wanadu, a także negatywny wpływ glinu na układ nerwowy, dąży się do wyeliminowania tych pierwiastków stopowych i opracowania nowych stopów, w skład których wejdą pierwiastki biozgodne. Od szeregu lat obserwuje się tendencję intensyfikacji badań stopów o jednofazowej strukturze  $\beta$  charakteryzujących się lepszymi właściwościami mechanicznymi i wytrzymałościowymi [3]. Jedną z konkurencyjnych metod otrzymywania technicznych stopów tytanu jest metalurgia proszków. Materiały wykonywane tą metodą są także coraz częściej wykorzystywane do produkcji różnego rodzaju wszczepów implantowanych do organizmu człowieka. Metoda ta pozwala na otrzymanie stopów o dowolnym składzie chemicznym i fazowym oraz różnorodnych materiałów kompozytowych [4,5].

Badania przedstawione w niniejszym artykule dotyczyły oceny nowych stopów tytanu otrzymywanych metodą metalurgii proszków.

## Materiały i metodyka badań

Materiały zostały wykonane metodą metalurgii proszków. Na podstawie analizy literaturowej oraz doświadczeń własnych wytypowano dwa stopy o osnowie bogatej w fazę  $\beta$ : Ti7,5Mo2Fe, Ti15Mo2,8Nb oraz kompozyt na bazie tytanu z dodatkiem grafitu (Ti + 10% C) [5,6].

# ANALYSIS OF SELECTED PERFORMANCE PROPERTIES OF THE NEW TITANIUM ALLOYS PREPARED BY POWDER METALLURGY METHOD

EWA KULESZA, MAŁGORZATA GRĄDZKA-DAHLKE\*,  
JAN R. DĄBROWSKI

BIAŁYSTOK UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,  
45C WIEJSKA STR., 15-351 BIAŁYSTOK, POLAND

\* E-MAIL: DAHLKE@PB.BIALYSTOK.PL

[*Engineering of Biomaterials, 92, (2010), 14-17*]

## Introduction

Matters of biomaterials exploitation are current engineering problem. Surrounding tissue and body fluid create environment aggressive towards the metallic implant materials. Therefore, several requirements are set according to biofunctionality and biotolerance as well as proper mechanical properties. Biotolerance is closely bound to corrosion resistance. As a result of metallic implants corrosion, ions from metal digestion migrate into surrounding tissues, possibly leading to various complications, such as inflammation or allergic reactions.

Titanium and its alloys are distinguished among the metallic materials currently used for implants production, by high corrosion resistance in the tissue environment [1,2]. This makes them very acceptable in organisms, what was confirmed with long-term clinical observations.

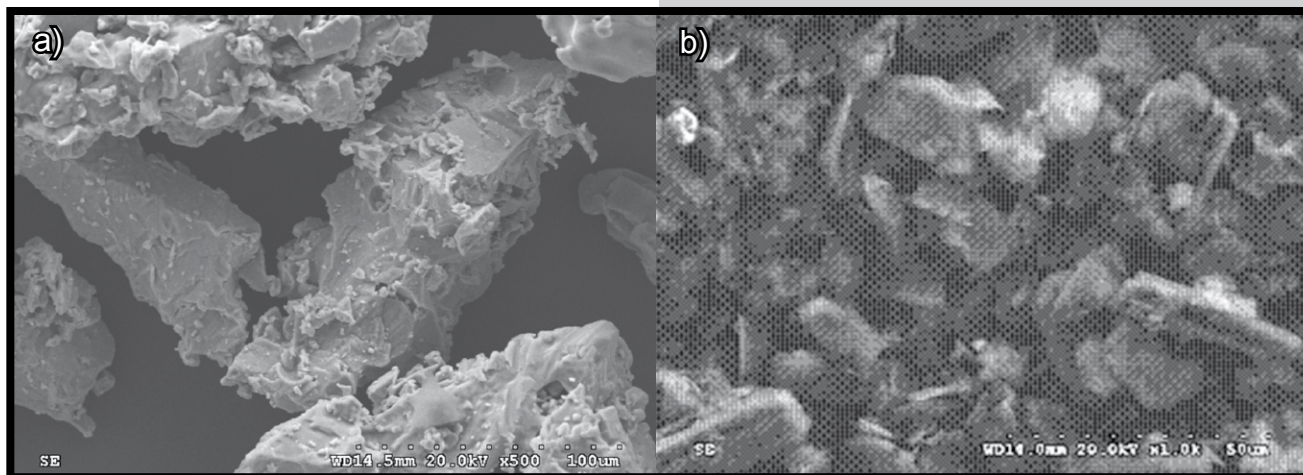
Recently Ti6Al4V alloy with two-phase structure ( $\alpha + \beta$ ) and pure titanium are most widely used in medical practice. Application of pure titanium is limited because of poor mechanical properties. Alloys, due to vanadium high toxicity, as well as negative effects of aluminum on the nervous system, are sought to be cleared of these alloying elements as well as new alloys, made up of the biocompatible elements, are being developed. Tendency to intensify research on single-phase  $\beta$  alloys have been observed for many years. These alloys are characterized by better mechanical properties and strength [3]. One of the competitive methods of obtaining technical alloys of titanium is powder metallurgy method. Materials made by this method are also frequently used to produce various types of products implanted in the human body. This method allows manufacturing alloys with various chemical composition and phase structure, as well as a variety of composite materials [4-6].

The research presented in this article concern the evaluation of the new titanium alloys fabricated by powder metallurgy method.

## Materials and research methods

The materials have been made by the powder metallurgy method. Based on the analysis of literature and our own experience, two alloys with matrix rich in the  $\beta$  phase were selected: Ti7.5Mo2Fe; Ti15Mo2.8Nb and composite based on titanium with graphite (Ti + 10% C) [5,6].

Base material was a titanium powder with particle size up to 150  $\mu\text{m}$ . Molybdenum, niobium, iron, graphite powders were used as alloying elements (FIG. 1). Mixtures of powders of suitable composition were prepared. Powders were pressed at a pressure of 500 MPa and sintered in vacuum at 1230°C for 3 h.



**RYS. 1. Mikrofotografia proszków użytych do badań: a) tytan, b) grafit.**  
**FIG. 1. Micrographs of used powders: a) titanium, b) graphite.**

Materiałem bazowym był proszek tytanu o ziarnistości do 150  $\mu\text{m}$ . Jako dodatki stopowe wykorzystano proszki: molibdenu, niobu, żelaza, grafitu (RYS. 1). Przygotowano mieszaniny proszków o odpowiednim składzie chemicznym. Proszki poddano prasowaniu pod ciśnieniem 500 MPa i spiekaniu w próżni w temperaturze 1230°C przez 3 h.

Analizowano mikrostrukturę, twardość uzyskanych materiałów oraz oceniano odporność korozyjną.

Badania strukturalne wykonano na elektronowym mikroskopie skaningowym HITACHI S-3000 N. Pomiary twardości wykonano metodą Brinella, natomiast odporność korozyjną badano potencjodynamicznie na urządzeniu ATLAS 9933 ELEKTROCHEMICAL INTERFACE. Badania przeprowadzono w układzie elektrochemicznym trzelektrodowym. Elektroda odniesienia w tym zestawie była elektroda kalomelowa. Biorąc pod uwagę możliwość ekranowania powierzchni roboczej badanej elektrody, elektroda odniesienia została umieszczona w szklanej rurce z kapilarą Luggina, którą wypełniano nasyconym roztworem KCl. Elektroda pomocniczą w badaniu stanowiła elektroda platynowa wykonana z drutu platynowego, powierzchnia elektrody pomocniczej wynosiła ok. 220  $\text{mm}^2$  ( $S = \pi r^2$ ).

## Wyniki badań i dyskusja

Charakterystykę otrzymanych materiałów przedstawiono w TABELI 1. Jak widać, największą zagęszczalnością charakteryzują się kompozyty z grafitem, co można tłumaczyć smarującym oddziaływaniem cząstek grafitu podczas prasowania proszków. Po spiekaniu gęstość wszystkich próbek wzrosła. Przyczyną mógł być zarówno skurcz podczas spiekania, jak też procesy dyfuzji dodatków stopowych do tytanu i reakcje w stanie stałym. W wyniku spiekania otrzymano stopy bogate w fazę  $\beta$ . Natomiast w strukturze materiału kompozytowego można wyróżnić kilka faz: roztwór stały węgla w tytanie, węgliki TiC powstałe in situ na granicy faz pomiędzy tytanem i grafitem oraz pozostałość czystego grafitu (RYS. 2,3).. Procesy dyfuzyjne pierwiastków stopowych do osnowy tytanowej spowodowały umocnienie materiału. Twardość otrzymanych stopów wynosi ponad 200 HB, podczas gdy twardość czystego tytanu - 130HB.

## Ocena odporności korozyjnej

Jedną z najważniejszych cech biofunkcyjnych stopów implantacyjnych jest ich odporność korozyjna. Wyniki badań korozyjnych otrzymanych stopów przedstawiono na RYS. 4 i w TABELI 2.

Microstructure and hardness of obtained materials were analyzed, and corrosion resistance was evaluated.

Structural studies were performed on scanning electron microscope HITACHI S-3000 N. Hardness was measured by Brinell method, and corrosion resistance has been studied by controlled-current potentiometry on the measuring device ATLAS 9933 ELEKTROCHEMICAL INTERFACE. The studies were conducted in three-electrode electrochemical system. Reference electrode in this test matrix was a calomel electrode. Taking into account the possibility of shielding the surface of the test working electrode, reference electrode was placed in a glass tube with Luggin capillary filled with a saturated solution of KCl. Auxiliary electrode in this studies was a platinum electrode made up of platinum wire, its surface was approximately 220  $\text{mm}^2$  ( $S = \pi r^2$ ).

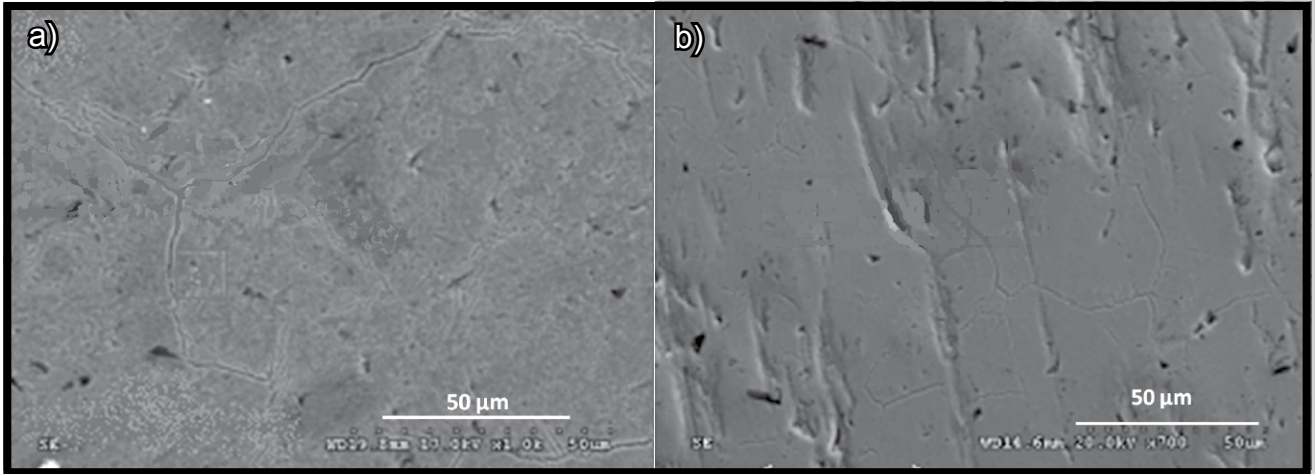
## Test results and discussion

Characteristics of the obtained materials are shown in TABLE 1. As one can see, the graphite composites are characterized by the highest compactibility, which can be explained by the lubricant interaction of particle graphite during the pressing of powders. Density of all samples increased after sintering. That could be caused either by shrinkage during sintering, or the diffusion processes of the alloying elements to titanium and the reactions in the solid state. Alloys rich in  $\beta$  phase were obtained as a result of sintering. However, in the structure of the composite material several phases can be distinguished: a permanent solution of carbon in titanium, carbide TiC formed in situ at the interface between titanium and graphite, and a residue of pure graphite (FIG. 2,3). The processes of diffusion of alloying additives into titanium matrix led to the strengthening of the material. Received alloys hardness is higher than 200 HB, while the hardness of pure titanium is only 130HB.

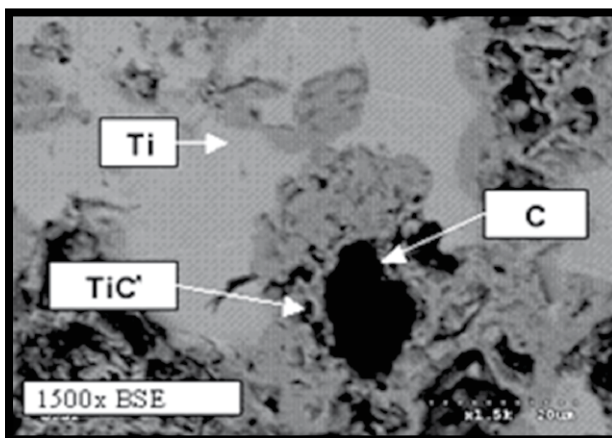
**TABELA 1. Charakterystyka otrzymanych spieków.**  
**TABLE 1. Characteristics of obtained materials.**

Próbka Sample	Materiał Material	Gęstość względna Comparative density [%]		Twardość Hardness HB
		przed spiekaniem before sintering	po spiekaniu after sintering	
1	Ti7,5Mo2Fe	78,1	84,1	230,3
2	Ti15Mo2,8Nb	78,7	89	215
3	Ti+10%C	84,4	91,3	220





RYS. 2. Mikrostruktura otrzymanych stopów: a) Ti7,5Mo2Fe, b) Ti15Mo2,8Nb.  
FIG. 2. Microstructure of obtained alloys: a) Ti7.5Mo2Fe, b) Ti15Mo2.8Nb.



RYS. 3. Mikrostruktura kompozytu na bazie tytanu z dodatkiem grafitu.  
FIG. 3. Microstructure of composite based on titanium with graphite.

### Evaluation of corrosion resistance

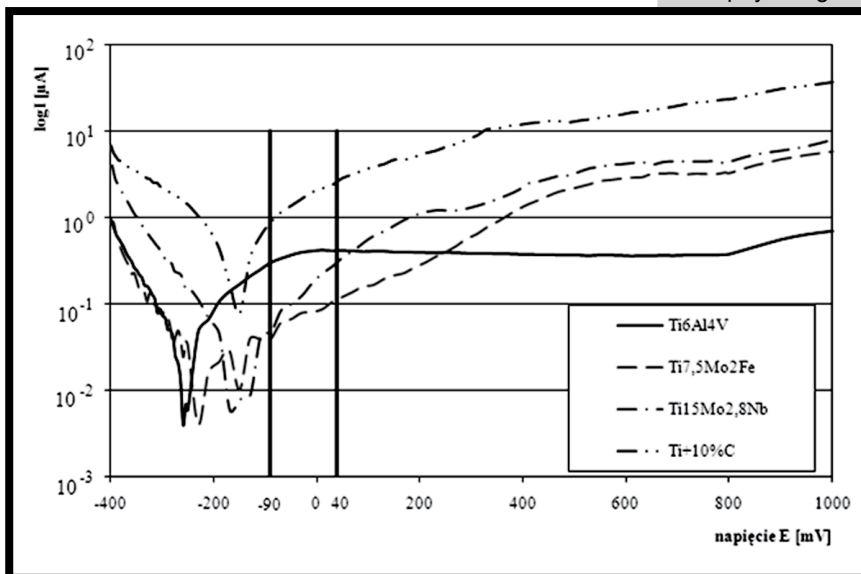
Corrosion resistance is one of the most important features of biofunctional implanted alloys. Corrosion test results of obtained alloys are shown in FIG. 4 and TABLE 2.

Data obtained in similar conditions of test for implanted commercial Ti6Al4V alloy was enclosed for comparison. The characteristic area of the passivation in potentials from -30 mV to 790 mV can be observed in the case of solid alloy. Alloys Ti7,5Mo2Fe, Ti15Mo2,8Nb and composite Ti + 10% C produced by powder metallurgy method are characterized by a less clear passivation range compared to the solid alloy Ti6Al4V. Current intensity in this area is systematically increasing, which is characteristic for sintered materials [7-11]. Sinter structure is full of pores which increase surface of actual contact with electrolyte. In this situation it is hard to assess actual surface of sinter, what prevents comparison of current densities for sintered materials and solid alloy. Therefore the values of current intensity were placed on the ordinate axis. The nominal surface of all studied materials was equal – 100 mm<sup>2</sup>. It should be pointed that in the range of potentials which occur in human organism as a result of physiological processes (-90 to +40 mV), the current

intensity read from polarization curves of sintered alloys (particularly Ti7,5Mo2Fe) is significantly lower than the current value for solid commercial alloy [12]. Only in the case of composite material, the increase of current intensity was observed, what could be explained by composite multiphase structure influence on corrosion processes.

In TABLE 2 corrosion potentials and corrosion currents estimated with anode and cathode curves section extrapolating method using POL-99 are shown.

Obtained results indicate favorable corrosion properties of new alloys prepared by PM method, i.e. movement of corrosion potential towards positive values in comparison to commercial alloy. Disturbances can be observed in early stages of anode polarization of alloys with molybdenum, nickel and iron. Explaining the reason of this phenomena need deeper analysis of electrochemical processes in created cell.



RYS. 4. Krzywe polaryzacji stopów tytanu.  
FIG. 4. Polarization curves of titanium alloys.

Dla porównania załączono dane uzyskane w analogicznych warunkach badań dla handlowego stopu implantacyjnego Ti6Al4V. W przypadku stopu litego można zaobserwować charakterystyczny obszar pasywacji w zakresie potencjałów od -30 mV do 790 mV. Stopy Ti7,5Mo2Fe, Ti15Mo2,8Nb oraz kompozyt Ti+10%C otrzymywane metodą metalurgii proszków charakteryzują się mniej wyraźnym zakresem pasywacji w porównaniu z litym stopem Ti6Al4V. Natężenie prądu w tym obszarze wzrasta systematycznie, co jest zjawiskiem charakterystycznym dla materiałów spiekanych [7-11]. Należy zwrócić uwagę, że spieki posiadają pory w strukturze, które zwiększają powierzchnię rzeczywistego kontaktu z elektrolitem. W tej sytuacji trudno jest oszacować rzeczywistą powierzchnię spieku, co uniemożliwia porównanie gęstości prądu dla materiałów spiekanych i litego stopu. Dlatego też na osi rzędnych zostały umieszczone wartości natężenia prądu. Powierzchnia nominalna wszystkich badanych materiałów była jednakowa, wynosiła 100 mm<sup>2</sup>. Należy zwrócić uwagę, że w zakresie potencjałów, które występują w organizmie człowieka i są wynikiem procesów fizjologicznych (-90 do +40 mV) natężenie prądu odczytane z krzywych polaryzacji stopów spiekanych (szczególnie Ti7,5Mo2Fe) jest znacząco niższe od wartości prądu dla litego stopu handlowego [12]. Jedynie w przypadku materiału kompozytowego zaobserwowano wzrost natężenia prądu, co można tłumaczyć wpływem wielofazowej struktury kompozytu na procesy korozyjne.

W TABELI 2 zestawiono wartości potencjałów korozyjnych i prądów korozji obliczone metodą ekstrapolacji odcinków krzywych anodowej i katodowej z wykorzystaniem programu POL-99.

Uzyskane wyniki wskazują na korzystne właściwości korozyjne nowych stopów otrzymanych metodą MP, o czym świadczy przesunięcie potencjału korozji w kierunku wartości dodatnich w stosunku do stopu handlowego. Można zaobserwować zakłócenia w początkowym etapie polaryzacji anodowej stopów z molibdenem, niklem oraz żelazem. Wyjaśnienie przyczyny tych zjawisk wymagałoby głębszej analizy procesów elektrochemicznych zachodzących w powstałych ogniach.

## Podsumowanie

Celem prezentowanych badań była ocena wybranych właściwości nowych stopów tytanu otrzymanych metodą metalurgii proszków.

Uzyskane materiały charakteryzują się dobrą zagęszczalnością, wykazują znaczny wzrost twardości w porównaniu z czystym tytanem. Badania potencjodynamiczne wykazały, że obszar pasywacji materiałów spiekanych jest mniej wyraźny niż w przypadku handlowego stopu litego, co jest zgodne z danymi literaturowymi. Natomiast przesunięcie potencjału korozyjnego badanych spieków względem stopu Ti6Al4V świadczy o ich korzystnych właściwościach korozyjnych. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że badane spieki mogą być atrakcyjnym materiałem implantacyjnym.

## Podziękowania

Praca finansowana ze środków na naukę w latach 2007-2010 jako projekt rozwojowy nr R15 034 02.

**TABELA 2. Charakterystyka korozyjna badanych materiałów.**

**TABLE 2. Corrosion characteristics of investigated materials.**

Próbka Sample	Materiał Material	$E_{kor}$ [mV]	$I$ [ $\mu$ A]
0	Ti6Al4V - lity	-267	0,0497
1	Ti7,5Mo2Fe	-215	0,0222
2	Ti15Mo2,8Nb	-186	0,0347
3	Ti+10%C	-157	1,28

## Summary

The aim of the presented studies was an evaluation of selected properties of new titanium alloys prepared by powder metallurgy method.

Obtained materials are characterized by good compactibility and show significant increase in toughness in comparison to pure titanium. Potentiodynamical studies showed that passivation area of sintered materials is less clear than that of commercial solid alloy, same as in the literature. Whereas movement of corrosion potential relatively to Ti6Al4V is the evidence of its favorable corrosion properties. On the basis of obtained results statement can be made that studied alloys can be attractive implant material.

## Acknowledgements

The work was supported by the Polish State Committee of Scientific Research, grant № R15 034 02.

## Piśmiennictwo

## References

- [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 and Rack, H.J.: Titanium alloys in total joint replacement – a materials since perspective. *Biomaterials*, 1998, 19 (18), 16269-1639.
- [4] Deptuła P., Grądzka-Dahlke M., Dąbrowski J. R.: Influence of sintering temperature on properties of titanium-graphite composites. *Adv. Mater. Sci.* Vol.7, nr 4 (2007), 12-17.
- [5] Deptuła P., Grądzka-Dahlke M., Dąbrowski J. R.: Nowe stopy tytanu do zastosowań biomedycznych wytwarzane metodą metalurgii proszków. *Inż. Biomater.* R.10, nr 65-66 (2007), 13-16.
- [6] Grądzka-Dahlke M., Deptuła P., Dąbrowski J. R.: Usage of the powder metallurgy method for fabrication of titanium implant alloy. *J. Vibroeng.* Vol.9, nr 3 (2007), s.100-105.
- [7] Becker B.S., Bolton J.D.: Corrosion behaviour and mechanical properties of functionally gradient materials developed for possible hard-tissue applications. *J. Mater. Science: Materials in Medicine*, 1997, 8, 793-797.
- [8] Becker B.S., Bolton J.D.: Production of porous sintered Co-Cr-Mo alloys for possible surgical implant applications. Part 2: Corrosion behaviour. *Powder Metallurgy*, 1995, 38 (3), 305-313.
- [9] Krasicka-Cydzik E., Oksiuta Z., Dąbrowski J.R.: Corrosion testing of sintered samples made of the Co-Cr-Mo alloy for surgical applications. *J. Mater. Science: Materials in Medicine*, 2005, 16, 197-202.
- [10] Li Y.-H., Rao G.-B., Rong L.-J., KeW.: Effect of pores on corrosion characteristics of porous NiTi alloy in simulated body fluid. *Mater. Science and Engineering A*, 2003, 363, 356-359.
- [11] Seah K.H.W., Thampuran R., Teoh S.H.: The influence of pore morphology on corrosion. *Corrosion Science*, 1998, 40 (4/5), 547-556.
- [12] Podstawy biofizyki, Pod red. Piławskiego A., Państwowy Zakład Wydawnictwa Lekarskiego, 1985, 208-222.