

Struktura geometryczna powierzchni próbek ze stopu magnezu AZ31 po polerowaniu oraz modyfikacji biopolimerami wytwarzanymi metodą CVD

MARCIN GOŁĄBCZAK, KAROL KYZIOŁ, ANDRZEJ GOŁĄBCZAK, PRZEMYSŁAW MAKSIM, MARCIN SKOWRON, ADAM DZIAŁO, PIOTR SZKATULSKI*

W artykule przedstawiono wyniki badań dotyczące porównania parametrów struktury geometrycznej powierzchni (SGP) próbek ze stopu magnezu AZ31 po polerowaniu oraz po wytworzeniu na ich powierzchniach różnego typu biokompatybilnych powłok ochronnych. Zakres prezentowanych badań obejmował proces przygotowania próbek do ich cięcia metodą WEDM, polerowania krążkami ściernymi, chemicznego trawienia oraz modyfikację ich powierzchni poprzez wytworzenie biopolimerowych powłok ochronnych metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD.

Wstęp

Stopy metali lekkich, w tym stopy magnezu, są bardzo atrakcyjnym materiałem konstrukcyjnym. Charakteryzują się m.in.: dużym stosunkiem wytrzymałości mechanicznej do ich masy, bardzo dobrym przewodnictwem cieplnym, małą rozszerzalnością cieplną, dobrą skrawalnością i wykazują mały opór właściwy skrawania [4, 6, 8, 10].

Stopy magnezu zaliczają się do biokompatybilnych i biodegradowalnych materiałów, mających zastosowanie jako implanty w chirurgii kostnej [7, 8, 10]. Są one konkurencyjne w ze-

stawieniu z wykorzystywanymi do tej pory w implantologii biomateriałami metalicznymi, np. stalą nierdzewną, stopami tytanu. Stopy magnezu cechują się małą gęstością oraz właściwościami mechanicznymi zbliżonymi do wartości właściwych kościom. Problemem jest jednak ich zbyt szybkie tempo degradacji w środowisku fizjologicznym, co zagraża stabilności implantów. Pewnym rozwiązaniem może okazać się pokrywanie powierzchni stopu warstwami biopolimerów, które pozwalają na ograniczenie tempa korozji i uniknięcie gwałtownego wydzielania H_2 czy alkalizacji środowiska. Dodatkowo tego typu pokrycia mogą również wzmacniać

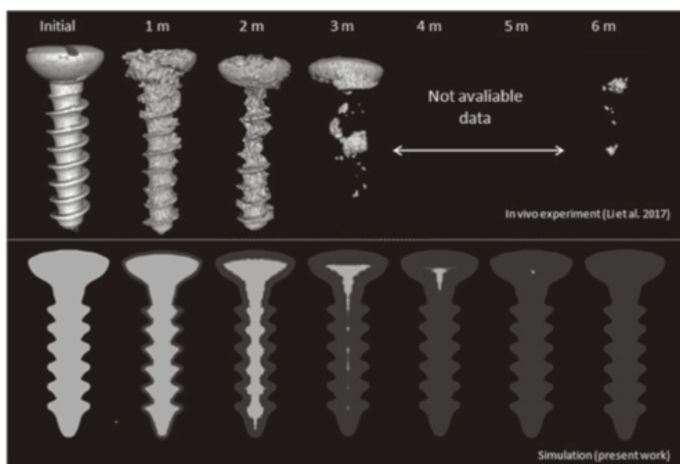
działanie bioaktywne powierzchni implantów oraz wpływać na kontrolowany proces ich biodegradacji w organizmie (Rys. 1).

Stopy magnezu są niestety trudne do szlifowania i polerowania, ponieważ w tych procesach ulegają zacieraniu. Są bardzo wrażliwe na korozyjne działanie cieczy smarującej zawierającej wodę oraz zalepiają narzędzia skrawające. Stąd też uzyskanie bardzo małej chropowatości powierzchni sprawia duże trudności technologiczne [1, 4, 6, 8].

Przygotowanie powierzchni próbek ze stopu magnezu AZ31

Badania doświadczalne dotyczyły oceny powierzchni za pomocą parametrów struktury geometrycznej powierzchni (SGP) próbek ze stopu magnezu AZ31. Jego skład chemiczny oraz główne właściwości fizyczne i mechaniczne przedstawiono w Tabeli 1.

* Dr hab. inż. M. Gołąbczak, prof. PŁ, mgr inż. P. Maksim, dr inż. M. Skowron, Politechnika Łódzka, Zakład Technologii Maszyn, Instytut Obrabiarek i Technologii Budowy Maszyn, ul. Stefanowskiego 1/15, 90-924 Łódź, e-mail: marcin.golabczak@p.lodz.pl, dr hab. inż. Karol Kyzioł, prof. AGH, Katedra Fizykochemii i Modelowania Procesów, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, prof. dr hab. inż. A. Gołąbczak, Państwowa Uczelnia Zawodowa we Włocławku, ul. 3 Maja 17, 87-800 Włocławek, inż. A. Działo, P. Szkatulski, Wydział Mechaniczny PL (studenci)



Rys. 1. Proces kontrolowanej biodegradacji implantu medycznego (śruby ortopedycznej) wykonanej ze stopu magnezu umieszczonego wewnątrz żywego organizmu [10]



Rys. 2. Wycinarka elektroerozyjna WEDM Accutex AU-500 iA

Do badań zastosowano okrągłe próbki o wymiarze $\varnothing 11 \times 2$ mm ze stopu magnezu AZ31 HP (*high purity*) pozyskane od angielskiej firmy *GoodFellow Cambridge Limited (Anglia)*, wycięte z pręta metodą obróbki elektroerozyjnej WEDM, z zastosowaniem wycinarki drutowej CNC Accutex AU-500 iA (Rys. 2). Proces cięcia wykonano w firmie Z.A.E. ERGOM Sp. z o.o., Łódź [5]. Technologia WEDM jest szczególnie przydatna w obróbce materiałów trudnoobrabialnych, ponieważ jest szybka, precyzyjna i wydajna oraz umożliwia wykonanie próbek z dużą dokładnością kształtowo-wymiarową nie powodując powstawania naprężeń wewnętrznych w obrabianym materiale.

Tabela 1. Skład i właściwości fizyczne i mechaniczne stopu magnezu AZ31 HP

Skład chemiczny (% masy)		Właściwości fizyczne i mechaniczne	
Al	2,5÷3,5	gęstość:	1,77 g/cm ³
Zn	0,7÷1,3	temperatura topnienia:	605°C
Mn	0,20	twardość:	50 HB
Si	0,10	wytrzymałość na rozciąganie:	260 MPa
Cu	0,05	granica plastyczności:	200 MPa
Ca	0,04	moduł Younga:	45 GPa
Fe	0,005		
Ni	0,005		
Mg	reszta		

Proces szlifowania i polerowania próbek ze stopu magnezu AZ31 zrealizowano na dwutarczowej szlifierko-polerce Phoenix Beta 2 produkcji firmy Wirtz Buehler (Niemcy), wyposażonej dodatkowo w głowicę polerską Vector (Rys. 3), znajdującej się w laboratorium Zakładu Technologii Maszyn Politechniki Łódzkiej [4]. Głowice polerskie posiadają bezstopniową regulację prędkości obrotowej w zakresie od 30 do 600 obr/min. Szlifierko-polerka umożliwia realizację zarówno procesu szlifowania próbek papierowymi krążkami ściernym przy dużej prędkości obrotowej tarczy, jak również ich polerowanie przy małych prędkościach obrotowych.

Wieloetapowy proces powierzchniowej obróbki próbek ze stopu magnezu obejmował m.in.: dwuetapowe szlifowanie tarczami z droбноziarnistego papieru



Rys. 3. Szlifierko-polerka firmy Buehler (Niemcy) wyposażona w głowicę polerską Vector

Tabela 2. Warunki procesu technologicznego przygotowania powierzchni próbek ze stopu magnezu AZ31

Etapy procesu	Powierzchnia ścierna	Rodzaj materiału ściernego	Środek smarujący	Czas procesu [min]	Siła docisku [N/cm ²]	Prędkość tarczy [m/s]
Szlifowanie płaszczyzny próbki	Papier ścierny P600	SiC 24 μm	Wosk	Do uzyskania płaskiej powierzchni	10	6
	Papier ścierny P1200	SiC 16 μm	Wosk	1	5	3
Polerowanie wstępne	Sukno ścierne Verdu Tex	Pasta diamentowa Buehler Metadi® 3 μm	Olej syntetyczny Buehler Automet® Lapping Oil	5	2,5	2
Polerowanie wykańczające	Sukno ścierne Chemomet	Roztwór Al ₂ O ₃ Buehler Masterprep® 0,05 μm	—	3	2,5	1
Czyszczenie próbek w myjce ultradźwiękowej w obecności alkoholu etylowego (99,99%)						

ściernego z SiC oraz polerowanie z użyciem sukien polerskich, past diamentowych oraz roztworu Al₂O₃ na szlifierko-polerce mechanicznej. Końcowym etapem przygotowania próbek było ich czyszczenie w myjce ultradźwiękowej w bezwodnym (99,99%) alkoholu etylowym. Poszczególne etapy obróbki zaprezentowano w Tabeli 2 [4].

Metoda modyfikacji powierzchni próbek ze stopu magnezu AZ31

Pierwszy etap modyfikacji powierzchni obejmował trawienie chemiczne powierzchni próbek ze stopu magnezu AZ31 w roztworze Piranha (25% NH₃ : 30% H₂O₂ : dH₂O = 1 : 5 : 5, v/v/v), w temperaturze 70°C i czasie 20 min. W kolejnym etapie obróbki powierzchnie próbek poddano funkcjonalizacji w warunkach obniżonego ciśnienia (< 133 Pa), w komorze urządzenia do wytwarzania warstw metodą RF CVD (Radio Frequency Chemical Vapour Deposition) [2, 3]. W procesach plazmochemicznych wykorzystano mieszaninę gazów Ar-O₂, które zmieszano w stosunku obj. 1 : 19. Proces prowadzono w temperaturze pokojowej, a generator plazmy miał moc 80 W.

W kolejnym etapie na podłożach stopu AZ31 otrzymano warstwy biopolimerów, w tym polilaktydu (PLA) i poliglikolidu (PLGA), w tym także serie z dodatkiem kwasu kawowego.

Roztwory biopolimerów przygotowano przez rozpuszczanie ich w chloroformie, a do procesu depozycji wykorzystano metodę immersji.

Modyfikacje powierzchni stopów magnezu AZ31, polegającą na wytworzeniu na ich powierzchni warstw biopolimerów, wykonano w Katedrze Fizykochemii i Modelowania Procesów, AGH w Krakowie.

Poszczególne próbki do badań oznaczono w następujący sposób:

W0 – próbki AZ31 niemodyfikowane, wstępnie wypolerowane (seria referencyjna);

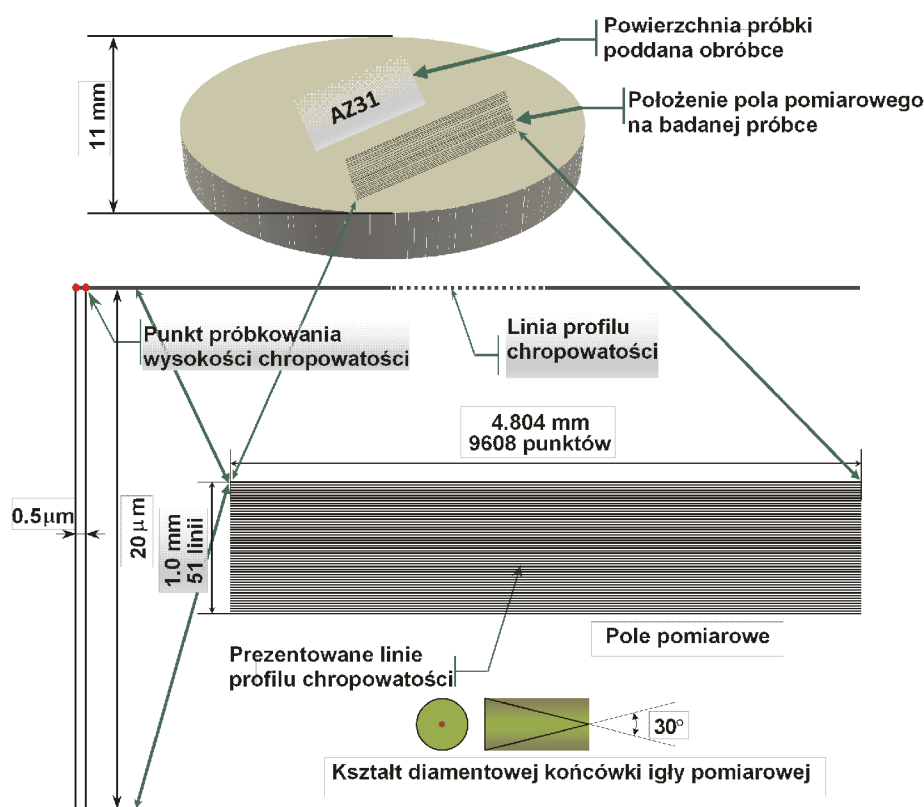
W1 – próbki AZ31 po obróbce chemicznej (Piranha) oraz funkcjonalizacji w plazmie (komora RF CVD);

W2 – jw. + PLA (Polilaktyd);

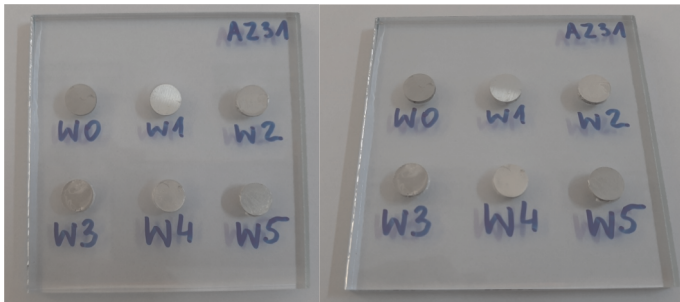
W3 – jw. + PLA@CA (Polilaktyd + kwas kawowy);

W4 – jw. + PLGA (Poliglikolid);

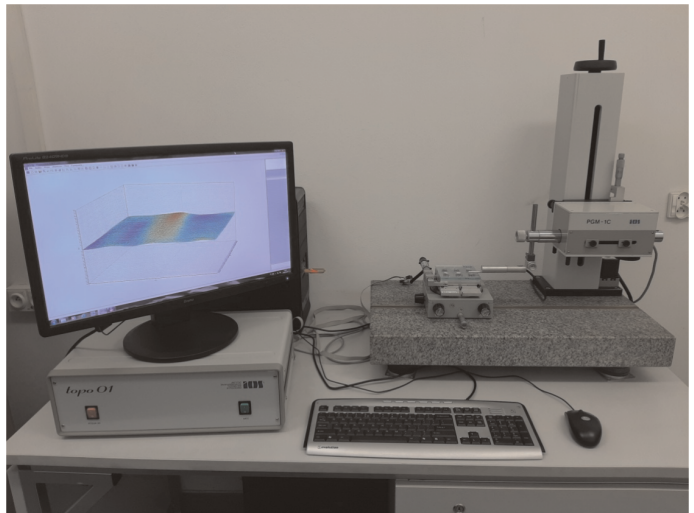
W5 – jw. + PLGA@CA (Poliglikolid + kwas kawowy).



Rys. 4. Wymiary próbki ze stopu magnezu AZ31 oraz profilografowanego obszaru SGP



Rys. 5. Próbkę ze stopu magnezu AZ31 wraz z wytworzonymi na ich powierzchni biopolimerami przygotowane do pomiaru ich struktury geometrycznej powierzchni



Rys. 6. Stanowisko do pomiaru struktury geometrycznej powierzchni próbek ze stopu magnezu (profilometr optyczny IOS Kraków)

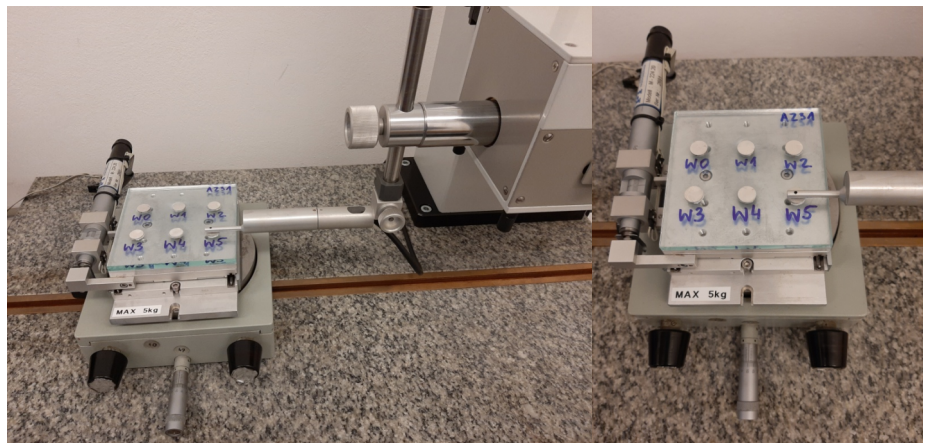
Pomiary struktury geometrycznej powierzchni (SGP) próbek ze stopu magnezu AZ31

Do określenia analizowanych parametrów struktury geometrycznej powierzchni obrabianych próbek zastosowano metodę przestrzennego profilografowania 3D [1, 4, 5, 9]. Analizowano sześć następujących parametrów geometrycznych powierzchni stopu magnezu: S_a – średnie arytmetyczne odchylenie wysokości nierówności powierzchni od płaszczyzny odniesienia, S_z – dziesięciopunktowa wysokość nierówności powierzchni, S_p – maksymalna wysokość wzniesienia powierzchni, S_v – maksymalna głębokość wgłębienia powierzchni, S_q – średnie kwadratowe odchylenie wysokości nierówności powierzchni od płaszczyzny odniesienia oraz $Wa3D$ – średnia arytmetyczna rzędnych profilu falistości [9]. Podczas pomiarów przestrzegano stabilnego zamocowania badanych próbek, aby uniknąć fałszywych wyników związanych z oceną kształtu powierzchni.

Celem przeprowadzonych badań była kompleksowa ocena morfologii, planarności i parametrów statystycznych chropowatości i ich jednorodności dla powierzchni po każdym etapie obróbki.

Do analizy profilografów, struktury geometrycznej powierzchni (SGP) przyjęto następujące parametry charakteryzujące dane pomiarowe:

- krok próbkowania wzdłuż linii profilu: $0.5 \mu\text{m}$,
- liczba próbek pobieranych wzdłuż linii profilu: 9608,
- całkowita długość linii profilu: 4.804 mm,



Rys. 7. Widok próbek ze stopu magnezu umieszczonych na stoliku pomiarowym profilometru

- całkowita szerokość linii profilu: 1 mm,
- odległość pomiędzy liniami profilów: $20 \mu\text{m}$,
- liczba linii profilów w zestawie pomiarowym: 51.

Do wszystkich prezentowanych w tym artykule wyników zastosowano metodę pomiaru pokazaną schematycznie na rysunku 4 (poprzednia strona).

W celu poprawnego ustawienia do pomiaru próbek ze stopu magnezu wraz z wytworzonymi na ich powierzchni biopolimerami przyklejono je do płytki laboratoryjnej ze szkła kwarcowego (Rys. 5).

Do pomiaru SGP (chropowatość i falistość w układzie 3D) polerowanych stopów magnezu AZ31 oraz wytworzonych na ich powierzchni biopolimerów metodą CVD zastosowano profilometr me-

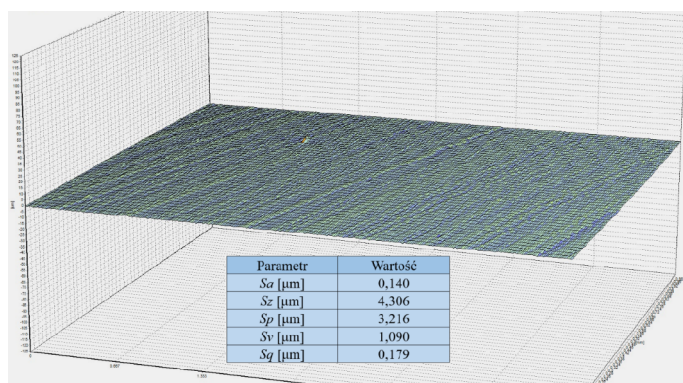
chaniczny, stykowy firmy IOS (Kraków), będący na wyposażeniu Zakładu Technologii Maszyn PŁ (Rys. 6 i 7) [1].

Wyniki pomiarów struktury geometrycznej powierzchni próbek ze stopu magnezu AZ31 po polerowaniu (W0), obróbce chemicznej (W1) i z wytworzonymi na ich powierzchni różnego typu biopolimerami (W2 ÷ W5) pokazano na dalszych stronach (Rys. 8 ÷ 19).

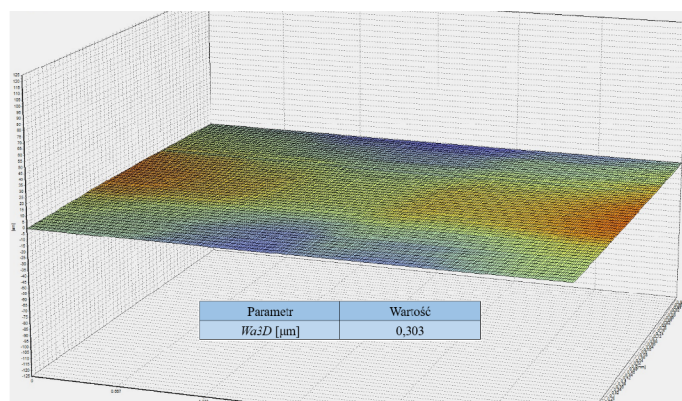
Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania umożliwiły sprawdzenie przydatności operacji polerowania roztworami diamentowymi do kształtowania małej chropowatości powierzchni stopów magnezu AZ31, wymaganej w procesie nakładania biopolimerowych powłok ochronnych metodą CVD. Dokonano wielostronnej oceny struktury geometrycznej powierzchni

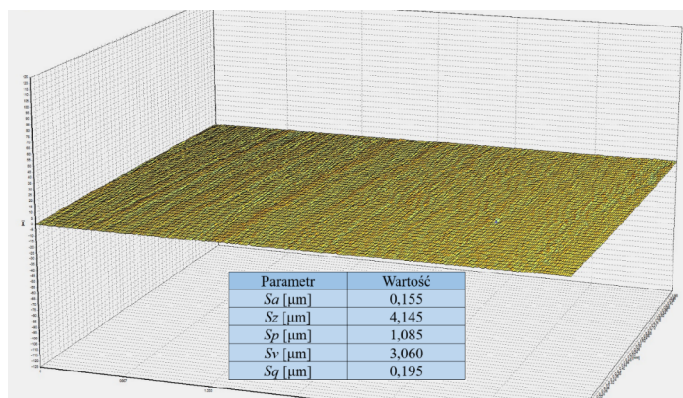




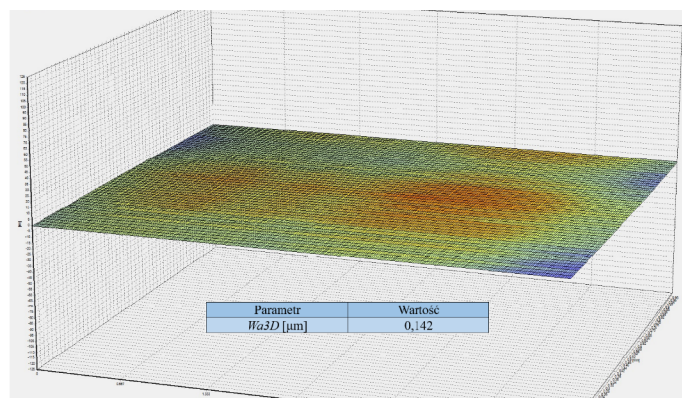
Rys. 8. Wyniki pomiaru chropowatości powierzchni próbki W0 po polerowaniu



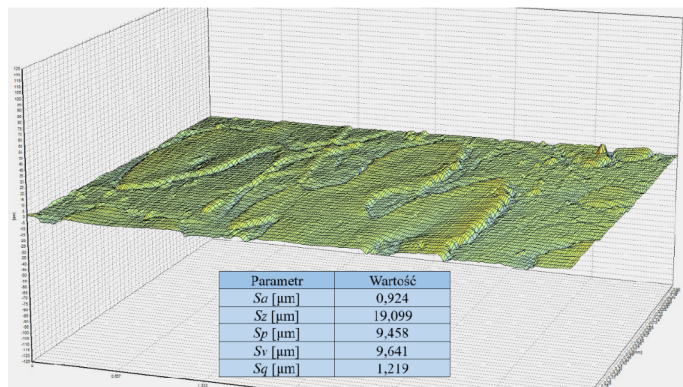
Rys. 9. Wyniki pomiaru falistości powierzchni próbki W0 po polerowaniu



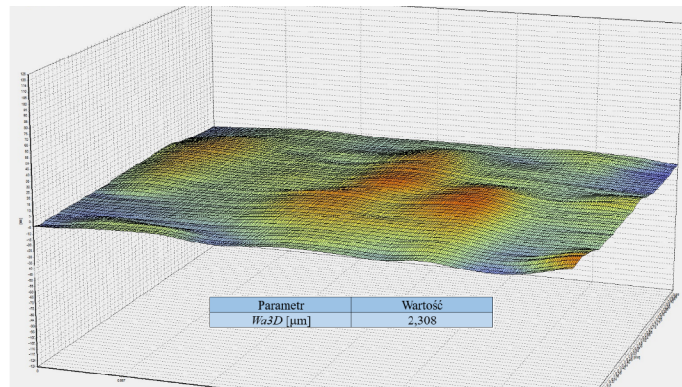
Rys. 10. Wyniki pomiaru chropowatości powierzchni próbki W1 po obróbce chemicznej



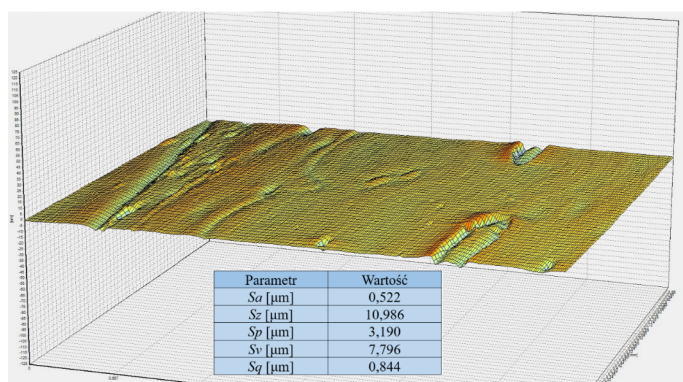
Rys. 11. Wyniki pomiaru falistości powierzchni próbki W1 po obróbce chemicznej



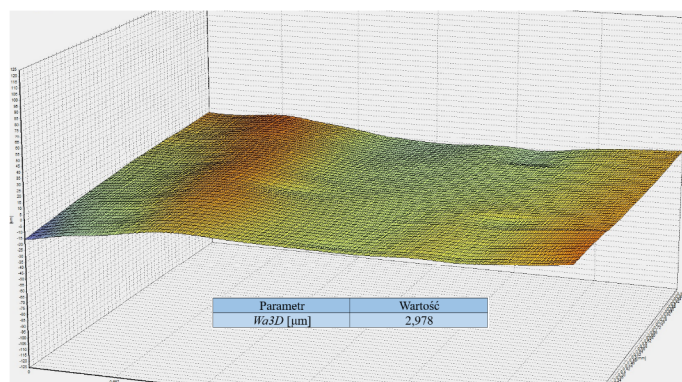
Rys. 12. Wyniki pomiaru chropowatości powierzchni próbki W2 z wytworzoną warstwą biopolimeru Polilaktyd



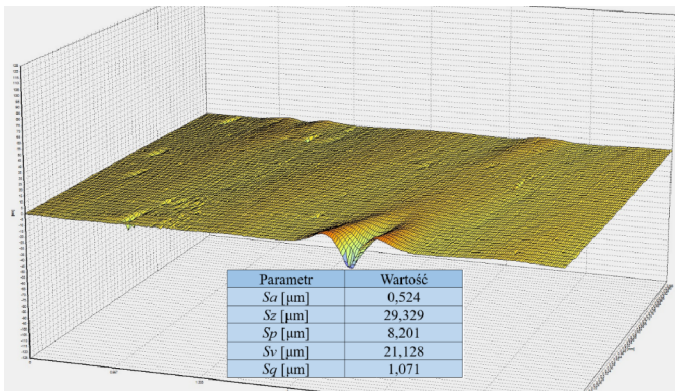
Rys. 13. Wyniki pomiaru falistości powierzchni próbki W2 z wytworzoną warstwą biopolimeru Polilaktyd



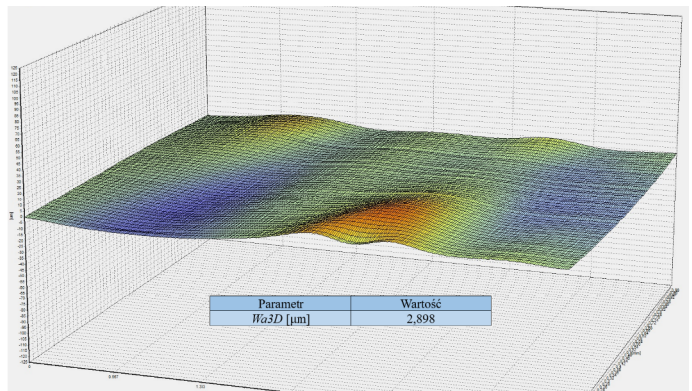
Rys. 14. Wyniki pomiaru chropowatości powierzchni próbki W3 z wytworzoną warstwą biopolimeru Polilaktyd + kwas kawowy



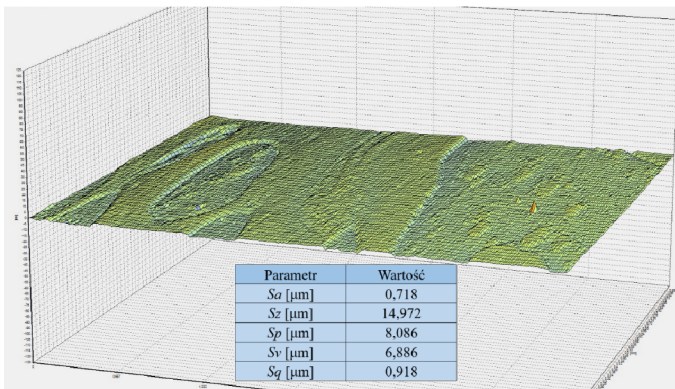
Rys. 15. Wyniki pomiaru falistości powierzchni próbki W3 z wytworzoną warstwą biopolimeru Polilaktyd + kwas kawowy



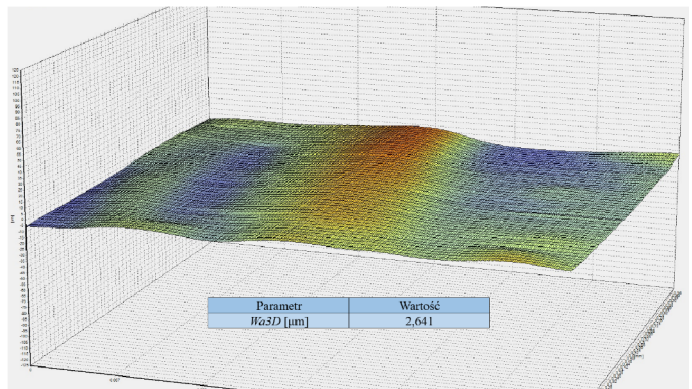
Rys. 16. Wyniki pomiaru chropowatości powierzchni próbki W4 z wytworzoną warstwą biopolimeru Poliglikolid)



Rys. 17. Wyniki pomiaru falistości powierzchni próbki W4 z wytworzoną warstwą biopolimeru Poliglikolid)



Rys. 18. Wyniki pomiaru chropowatości powierzchni próbki W5 z wytworzoną warstwą biopolimeru Poliglikolid + kwas kawowy



Rys. 19. Wyniki pomiaru falistości powierzchni próbki W5 z wytworzoną warstwą biopolimeru Poliglikolid + kwas kawowy

stopów magnezu ukształtowanych w tych procesach na podstawie zbioru paramentów funkcyjnych.

Wyniki badań potwierdziły bardzo istotny wpływ warunków polerowania na kształtowanie struktury geometrycznej powierzchni stopów magnezu w tych procesach.

Po końcowym etapie polerowania próbek ich powierzchnia charakteryzowała się równomierną fakturą oraz atrakcyjnymi właściwościami dekoracyjnymi. Powierzchnie próbek miały błyszczącą, lustrzaną strukturę bez widocznych gołym okiem śladów obróbki mechanicznej. Opracowany proces technologiczny zapewnia właściwe przygotowanie próbek w zakresie wymaganej chropowatości powierzchni oraz odpowiedniej jej czystości.

Na tak przygotowanych próbkach możliwe było wytworzenie różnego rodzaju biokompatybilnych warstw biopolimerowych metodą CVD, mających potencjalne zastosowanie w produkcji modyfikowanych implantów medycznych [2, 7, 8, 10]. Warstwy te charakte-

ryzowały się różnorodną strukturą geometryczną powierzchni, transparentnością i dobrą adhezją.

Literatura

- Gołąbczak A., Konstantynowicz A., Gołąbczak M.: Modelowanie mikrogeometrii powierzchni polerowanej stopu magnezu. *Mechanik*, 87(2014)8-9, s. 79÷90.
- Gołąbczak M.: Characteristics of TiN and NCD Layers Deposited on Magnesium Alloys. *Journal of Nano Research*, 16(2011), pp. 29÷35.
- Gołąbczak M.: Estimation of Carbon Coatings Manufactured on Magnesium Alloys. *Special Issues on Magnesium Alloys, InTech, Croatia 2011*, s. 41÷66.
- Gołąbczak M.: Polerowanie stopów magnezu. *Współczesne Problemy Obróbki Ściernej*, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2009, s. 517÷526.
- Gołąbczak M., Gołąbczak A., Konstantynowicz A., Świącik R.: Ocena struktury geometrycznej powierzchni

stopu magnezu po elektroerozyjnym wycinaniu elektrodą drutową (WEDM) i elektroerozyjnym szlifowaniu (AEDG). *Mechanik*, 88(2015)4, s. 85÷91.

- Jądrzyk P.: Obróbka stopów magnezu narzędziami firmy MAPAL. *Mechanik*, 80(2008)3, s. 186÷187.
- Montoya R., Iglesias C., Escudero M.L., García-Alonso M.C.: Modeling in Vivo Corrosion of AZ31 as Temporary Biodegradable Implants. *Experimental Validation in Rats. Materials Science and Engineering: C*, 41(2014), pp. 127÷133.
- Mordike B. L., Ebert T.: Magnesium Properties - Application - Potential. *Materials Science and Engineering* 302(2001), s. 37÷45.
- Ocoś K. E., Liubimov V.: Struktura geometryczna powierzchni. *Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej*, Rzeszów 2003.
- Sanz-Herrera J.A., Reina-Romo E., Boccaccini A.R.: In Silico Design of Magnesium Implants: Macroscopic Modeling. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 79(2018), s. 181÷188.