

Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego: PBZ-KBN-082/T08/2002, finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

Piśmiennictwo

- [1] J. Chłopek, G. Kmita: Non-metallic composite materials for bone surgery, *Engineering Transaction*, vol. 2, 3 (2003), 307-323.
- [2] Ramakrishna S., Mayer J., Wintermantel E., Kam W. Leong: Biomedical applications of polymer - composite materials: a review, *Comp. Scien. And Techn.* 61(2001), s. 1189-1224.
- [3] P. Rosół, J. Chłopek: Trwałość implantów polimerowo - ceramicznych, *Ceramika/Ceramics*, vol. 80, 2003, s. 211-216.
- [4] M.S. Abu Bakar, P. Cheang, K.A. Khor: Mechanical properties of injection molded hydroxyapatite - polyetheretherketone biocomposites, *Comp. Scien. And Techn.*, 63 (2003), s. 421-425.
- [5] Deng M., Shalaby S.W., Properties of self-reinforced ultra-high-molecular-weight polyethylene composites, *Biomaterials*, 18 (1997), s. 645-655.
- [6] P. Rosół, J. Chłopek: Wpływ warunków in vitro na stan granic międzyfazowych kompozytów włóknistych stosowanych na implanty, *Inżynieria Biomateriałów*, nr 28, Rok VI, 2003, s. 26-30.

BADANIA ZMĘCZENIOWE KOMPOZYTÓW WĘGIEL- WĘGIEL MODYFIKOWANYCH HYDROKSYAPATYTEM

SZARANIEC BARBARA, CHŁOPEK JAN, PIEKARCZYK JAN

AGH, WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI
KATEDRA BIOMATERIAŁÓW
AL. MICKIEWICZA 30; 30-059 KRAKÓW, POLSKA

[*Inżynieria Biomateriałów*, 38-43, (2004), 178-180]

Wstęp

Kompozyty węgiel-węgiel modyfikowane powierzchniowo hydroksyapatytem stanowią obiecujący materiał do zastosowań w chirurgii kostnej. Mogą być one przykładem materiałów biomimetycznych, które swoją strukturą i składem chemicznym próbują naśladować naturę. I tak w rezultacie właściwości mechaniczne i biologiczne kompozytów o dwukierunkowym ułożeniu włókien są zbliżone do tych, jakie posiada tkanka kostna. Odznaczają się one stosunkowo wysoką wytrzymałością, niską sprężystością i wysoką odpornością na pęknięcie. Dzięki obecności fazy bioaktywnej, jaką jest hydroksyapatyt tworzą z kością mocne, bezpośrednie wiązanie zaś włóknista budowa stwarza możliwość przerastania materiału tkanką i tworzenia dodatkowo złącza biologicznego [1,2]. Ze względu na to, że umieszczony w tkance kostnej implant może być poddawany cyklicznym naprężeniom, istotne jest określenie również jego wytrzymałości zmęczeniowej.

Materiały i metody

Kompozyty węgiel-węgiel o dwukierunkowym ułożeniu włó-

Acknowledgements

This work was carried out as part of research project: PBZ-KBN-082/T08/2002, financed by the Committee for Scientific Research (KBN).

References

- [7] Suwanprateeb J., Tanner K.E., Turner S., Bonfield W.: Influence of Ringer's solution on creep resistance of hydroxyapatite reinforced polyethylene composites, *J. Mater. Sci., Mater. in Med.* 8, (1997), 469-472.
- [8] Dobrzyński P., Kasperczyk J., Bero M., Nowe możliwości syntezy i zastosowania w medycynie biodegradowalnych kopolimerów glikolidu nie zawierających cyny, *Inż. Biomateriałów*, (2002) Rok V, nr 23-25, 2 -29.
- [9] Haberko K., Bućko M., Haberko M., Mozgawa W., Pyda A., Zarebski J., Hydroksyapatyt naturalny - preparatyka, właściwości, *Inż. Biomateriałów*, (2003) Rok VI, nr 30-33, 32-38.
- [10] MacLeod A.A., Design of plastic Structures for Complex Static Stress Systems, *Industrial and Engineering Chemistry*, (1955), 47, s.1319-1323.
- [11] Nahum A.M., Melvin J. Ed., The Biomechanics of Trauma, Norwalk 1985.

FATIGUE TESTS OF CARBON-CARBON COMPOSITES MODIFIED WITH HYDROXYAPATITE

SZARANIEC BARBARA, CHŁOPEK JAN, PIEKARCZYK JAN

AGH-UST, FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS
DEPARTMENT OF BIOMATERIALS
AL. MICKIEWICZA 30; 30-050 CRACOW, POLAND

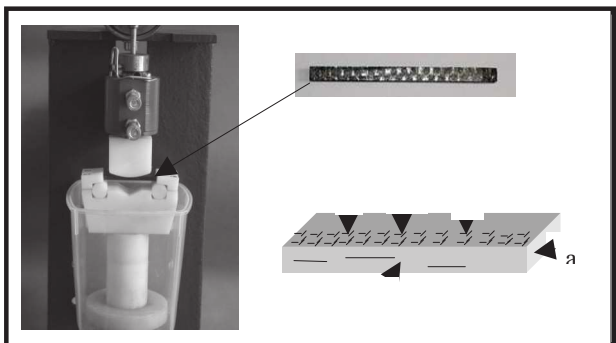
[*Engineering of Biomaterials*, 38-43, (2004), 178-180]

Introduction

Carbon-carbon composites with surfaces modified with hydroxyapatite are the promising material for applications in bone surgery. They belong to biomimetic group of materials, the structure and chemical composition of which attempt to copy the nature. As a result, the mechanical and biological properties of composites with bi-directional fibre array are close to those contained in bone tissue. They are characterized by relatively high mechanical strength, low elasticity and high fracture toughness. Due to the presence of such bioactive phase as hydroxyapatite, they form direct and strong bond with the bone, while their fibrous structure allows for interbedding of the material with the tissue, and thus formation of additional biological bonding [1,2]. Seen the fact that the implant placed in the bone tissue can be subjected to cyclic stresses, it is also important to define its fatigue properties.

Materials and methods

Carbon-carbon composites with two-directional fiber array (2D) were obtained with use of pre-preg method. Carbon fiber woven fabric T-300 by Torayca was the reinforcing phase, and phenol-formaldehyde resin was the matrix



RYS. 1. Fotografia maszyny wytrzymałościowej z próbką kompozytową poddawaną trójpunktowemu zginaniu oraz schemat próbki z naniesionymi kierunkami pomiaru prędkości fali ultradźwiękowej.

FIG. 1. The picture of strength testing machine with composite sample under 3-point bending, and the scheme of the sample with direction of measurement of velocity of ultrasound wave.

kien (2D) otrzymywano metodą prepregów. Fazę wzmacniającą stanowiła tkanina z włókna węglowego T-300 firmy Torayca, a prekursorem osnowy była żywica fenolowo-formaldehydowa. Kompozyty zwęglano w temp. 1000°C (z postępowaniem temp. 5°C/min) w atmosferze ochronnej, a następnie dosycano mieszaniną żywicy fenolowo-formaldehydowej z proszkiem hydroksyapatytowym (AGH) [3] w próżni, pod ciśnieniem i powtórnie zwęglano w takich samych warunkach jak poprzednio.

Beleczki o wymiarach ok. 3x4x70 mm wykonane z kompozytów węglowo-fosforanowych poddawano obciążeniom cyklicznym na maszynie zmęczeniowej przedstawionej na RYS. 1. Stałym, zadany parametrem było odkształcenie próbki ϵ na poziomie 90% odkształcenia zniszczenia $\epsilon(F_{max})$ (wielkości odkształcenia jakiemu uległa próbka w momencie zniszczenia tj. przy maksymalnej sile). Przykładowy wykres naprężenie - odkształcenie dla kompozytu CC-HAP 2D przedstawia RYS. 2.

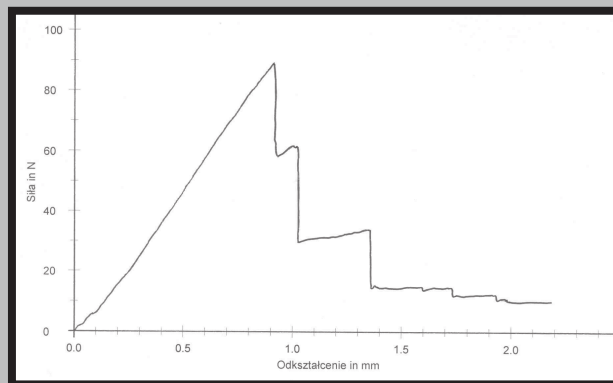
Po określonych liczbach cykli (30 tys., 60 tys., 90 tys., 1 mln, 2mln, 2.5 mln) wyznaczano resztkową wytrzymałość kompozytów na zginanie. W celu zaobserwowania pierwszych zmian w mikrostrukturze okresowo mierzono również prędkość propagacji fali ultradźwiękowej podłużnej w kompozytach [4]. Do pomiarów zastosowano próbnik materiałów MT-541 z przetwornikami o częstotliwości $f=1$ MHz. Próbkę badano w trzech wzajemnie prostopadłych kierunkach. Kierunki a i b są równoległe do płaszczyzny prepregów, a w kierunku prasowania pomiary prowadzono w trzech punktach c, d, e znajdujących się na środku i na obu końcach próbki (RYS.1).

Wyniki

Przeprowadzone badania ultradźwiękowe (RYS. 3) oraz wytrzymałościowe (RYS. 4) wykazały stabilność zmęczeniową kompozytów w zakresie do 2×10^6 cykli.

Pierwszym objawem zmęczenia materiału było obniżenie prędkości fali ultradźwiękowej w kierunku e , które odnotowano po 2,5 mln cykli. Wyznaczona po tym czasie wytrzymałość na zginanie kompozytu wynosiła ok. 40% wartości wyjściowej. Spadek wytrzymałości był związany z pęknięciem międzywarstwowym, które jak wykazały badania ultradźwiękowe, pojawiło się po jednej stronie próbki w okolicach punktu e .

Biorąc pod uwagę, że w ciągu roku staw palca czy staw



RYS. 2. Zależność naprężenie-odkształcenie dla kompozytu CC-HAP 2D.

FIG. 2. Stress-strain relationship for composite CC-HAP 2D.

precursor. Composites were carbonized at the temp. of 1000°C (with temperature increase 5°C/min) in a protective atmosphere, followed by impregnation with the mixture of phenol-formaldehyde resin with hydroxyapatite (AGH) powder [3] under vacuum as well as under pressure, and then they were re-carbonized at the same conditions as before. Rectangular bars of the sizes of 3x4x70 mm made of carbon - phosphate were subjected to cyclic loading using the device shown in FIG.1. The sample's strain ϵ was a constant parameter at the level of 90% of fracture strain $\epsilon(F_{max})$. Typical stress-strain plot for CC-HAP 2D composite is shown in FIG. 2.

After defined number of cycles (30 thousands, 60 thousands, 90 thousands, 1 mln, 2 mln, 2.5 mln), the residual bending strength has been defined. In order to note first microstructural changes, the velocity of propagation of longitudinal ultrasound wave has been measured periodically in examined composites [4]. The materials tester MT-41 with transducers of frequency $f = 1$ MHz was used for these measurements.

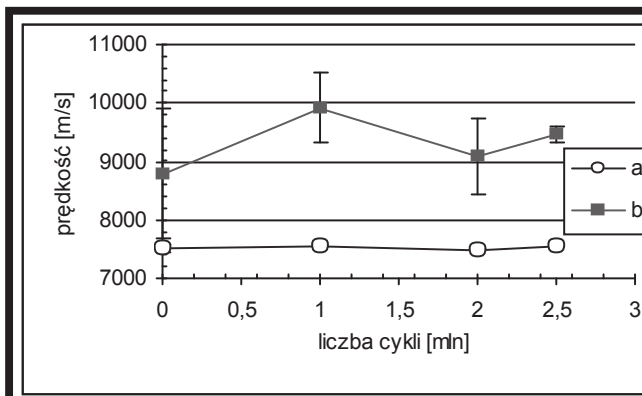
Samples were tested in three vertical directions. Directions a i b are parallel to prepreg directions, and in the direction of pressing the measurements were carried out in three points c, d, e , located in the middle and on both ends of the sample (FIG.1).

Results

Performed ultrasonic tests (FIG. 3) and strength measurements (FIG. 4), showed stability against fatigue of the examined composites within the range up to 2×10^6 cycles. First indication of fatigue was the decrease of ultrasound wave velocity in the direction e , which has been noted after 2,5 mln of cycles. Bending strength determined at the same time amounted to 40% of initial strength. The strength decrease was related to interlayer cracking, which appeared on one side of the sample near the point e .

Considering that finger or hip joints make approximately 1 mln cycles per annum [5], the result obtained for CC-HAP composite is very satisfying, bearing in mind very rigorous assumed strain level of 90%.

Compared to polymers and polymer matrix composites, which show systematic and rapid strength decrease in fatigue tests [6], the carbon-carbon composites modified with hydroxyapatite, also appear to be a material with low fatigue susceptibility.



RYS. 3. Zależność prędkość propagacji fali ultradźwiękowej w kompozycie CC-HAP od liczby cykli zmęczeniowych.

FIG. 3. The relationship between velocity of ultrasound propagation and number of fatigue cycles for CC-HAP composite.

biodrowy wykonuje około miliona cykli [5] otrzymany wynik dla kompozytu CC-HAP przy założonym dość rygorystycznym odkształceniu na poziomie 90% wydaje się być zadowalający. Również w porównaniu z polimerami i kompozytami o osnowie polimerowej, dla których obserwuje się systematyczny i dość szybki spadek wytrzymałości w próbach zmęczeniowych [6], kompozyty węgiel-węgiel modyfikowane hydroksyapatytem można uznać za materiał o małej podatności na zmęczenie.

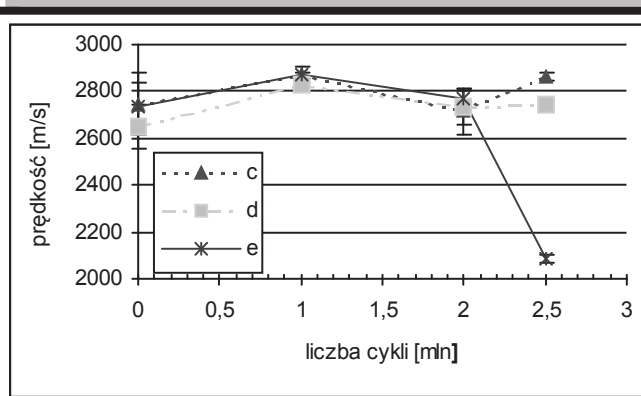
Wnioski

o Pomiar prędkości propagacji fali ultradźwiękowej w materiale poddanym cyklicznym obciążeniu pozwala na "wychwycenie" i zlokalizowanie powstających w jego mikrostrukturze defektów i może być cennym uzupełnieniem badań mechanicznych

o Kompozyty węgiel-węgiel modyfikowane powierzchniowo hydroksyapatytem wykazują wysoką odporność na zmęczenie i zachowują wyjściową wytrzymałość przez 2 mln cykli

Piśmiennictwo

- [1] Chłopek J., Szaraniec B.: Carbon Phosphate Bioactive Composites. 7th World Biomaterials Congress, May 2004, Sydney, Australia.
- [2] Chłopek J., Błażewicz M., Szaraniec B.: Kompozyty bioaktywne. Acta of Bioengineering and Biomechanics, vol. 3, suppl. 1 (2001).
- [3] Ślósarczyk A.: Bioceramika hydroksyapatytowa. Prace Komisji Nauk Ceramicznych PAN, Ceramika 51, Polski Biuletyn Ceramiczny nr 13, Kraków 1997.



RYS. 4. Zależność resztkowej wytrzymałości na zginanie kompozytów CC-HAP od liczby cykli zmęczeniowych.

FIG. 4. Relationship between residual bending strength and number of fatigue cycles in the composites CC-HAP.

Conclusions

o The measurement of velocity of propagation of ultrasound wave within the material subjected to fatigue tests allows to determine and localize defects in its microstructure, and can be considered a useful complementation of mechanical tests.

o Carbon-carbon composites with their surface modified using hydroxyapatite show high fatigue resistance and maintain high initial strength during 2 mln cycles.

References

- [4] Ślósarczyk A., Piekarczyk J.: Zastosowanie metody ultradźwiękowej do badań ceramicznych tworzyw implantacyjnych.. Acoustical and mechanical method in biomedical engineering, Zakopane, 1998.
- [5] Ramakrishna S., Mayer J., Wintermantel E., Leong K. W.: Biomedical applications of polymer-composite materials: a review. Comp. Sci. Techn. 61 (2001), 1189 - 1224.
- [6] Chłopek J., Kmita G., Dobrzyński P., Bero M.: Właściwości zmęczeniowe śrub z kopolimeru P(LLA/GLA) oraz kopolimeru wzmacnianego włóknem węglowym. Inżynieria Biomateriałów 23, 24, 25 (2002), 88-90.