

# WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW NA BAZIE SPIEKANYCH STALI IMPLANTACYJNYCH 316L

MAŁGORZATA GRĄDZKA-DAHLKE,  
JAN R. DĄBROWSKI

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA, WYDZIAŁ MECHANICZNY  
KATEDRA INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I TECHNOLOGII MASZYN  
UL. WIEJSKA 45C, 5-351 BIAŁYSTOK  
E-MAIL: JRD@PB.BIALYSTOK.PL

*[Inżynieria Biomateriałów, 65-66, (2007), 20-22]*

## Wprowadzenie

Pomimo znaczących osiągnięć w zakresie rozwoju materiałów implantacyjnych wciąż prowadzone są badania nad modyfikacją ich właściwości, szczególnie w zastosowaniach na elementy sztucznych stawów. Spośród biomateriałów metalicznych najbardziej perspektywiczne wydają się stopy tytanu ze względu na biotolerancję i dobre właściwości mechaniczne [1-3]. Jednak ich bardzo słabe właściwości tribologiczne pozwalają stosować je jedynie w węzłach tarciovych z polietylenem. Rozwiązania te wykazują szereg problemów, szczególnie w długich okresach obserwacji, wynikających ze zużycia polietylenowych panewek. W endoprotezach typu metal/metal najczęściej stosowane są stopy Co-Cr-Mo. Wadą implantów kobaltowych jest wysoka cena oraz znaczny ciężar. Prowadzone są także prace nad modyfikacją właściwości stali implantacyjnych 316L [4-6]. Zastosowanie metody metalurgii proszków do wytwarzania biomateriałów stwarza możliwości kształtowania nowych stopów oraz materiałów kompozytowych o nowych cechach biofunkcjonalnych [7-10].

Wcześniejsze badania autorów nad właściwościami spiekanych stali austenitycznych 316L wskazują na celowość objętościowej modyfikacji spieków, szczególnie z dodatkiem miedzi i pirofosforanu wapnia [7, 10]. Podczas spiekania stali z dodatkiem  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  zachodzą złożone procesy dyfuzji, powodujące zmiany strukturalne i w rezultacie – umocnienie znaczne materiałów [7]. Nie udało się jednak uzyskać poprawy właściwości tarciovych tych kompozytów. Wraz ze wzrostem twardości wzrastały opory ruchu podczas tarcia i zużycie materiałów. Natomiast dodatek miedzi do spieków ze stali 316L spowodował obniżenie współczynników tarcia [10]. Na podstawie uzyskanych doświadczeń określono optymalne zawartości modyfikatorów.

Celem niniejszej pracy była analiza właściwości materiałów kompozytowych na bazie stali 316L z dodatkami miedzi i pirofosforanu wapnia.

## Materiały i metodyka badań

Dodatki modyfikujące wybrano na podstawie wcześniejszych doświadczeń. Badano spieki otrzymane na bazie proszków stali implantacyjnej 316L z dodatkiem miedzi i pirofosforanu wapnia. Zestawienie zastosowanych modyfikacji przedstawiono w TABELI 1. Materiały wykonano metodą metalurgii proszków (MP). Proces technologiczny obejmował przygotowanie mieszanin proszkowych, prasowanie na zimno i spiekanie. Kompozycje proszków z dodatkami modyfikatorów przygotowano poprzez mieszanie na sucho w młynie kulowo-odśrodkowym Pulverisette 6 (czas 15 min.). Wartości nacisków przy prasowaniu jednostronnym wynosiły 500MPa. Spiekanie prowadzono w temperaturze 1150°C w próżni, w czasie 1 godziny.

# PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON 316L IMPLANT STEEL

MAŁGORZATA GRĄDZKA-DAHLKE,  
JAN R. DĄBROWSKI

BIAŁYSTOK TECHNICAL UNIVERSITY,  
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
CHAIR OF MATERIALS ENGINEERING AND MECHANICAL TECHNOLOGY  
WIEJSKA 45C STR., 15-351 BIAŁYSTOK  
E-MAIL: JRD@PB.BIALYSTOK.PL

*[Engineering of Biomaterials, 65-66, (2007), 20-22]*

## Introduction

Researches into modification of implant materials properties, especially for using in artificial joints, are still carried out despite significant achievements in this area. Titanium alloys are considered the most prospective among metallic biomaterials due to biotolerance as well as good mechanical features [1-3]. However, their poor wear resistance allows using them only in tribological system with polyethylene. This solution may cause problems, particularly in long-term observation, because of high wear loss of polyethylene cups. The Co-Cr-Mo alloys are mostly used for metal/metal endoprostheses. Disadvantages of cobalt implants are their high price and considerable weight. There are also carried out works focused on modification of properties of 316L implant steels [3,4]. Usage of the powder metallurgy methods to biomaterials production creates possibilities to obtain new alloys as well as composite materials with good biofunctional features [7-10].

The earlier authors' works upon properties of sintered 316L austenitic steel showed purposefulness of volume modification of sinters, especially by copper and calcium pyrophosphate additions [7,10]. Complex diffusion processes, occurring during sintering of steel with  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  caused microstructure changes and, consequently, significant strengthening of materials [7]. However, tribological properties of such composites were unsatisfactory. Addition of copper to sintered 316L steel allowed reducing of friction coefficient [10].

The aim of presented work was to analyze properties of composite materials based on 316 steel with additions of copper and calcium pyrophosphate.

## Materials and methods

The modifiers were chosen on the basis of earlier experiences. Sinters were made of 316L implant steel powders with addition of copper and  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  powders. Detailed specification of investigated materials is presented in TABLE 1. Materials were produced by means of powder metallurgy method. Mixtures of steel and additions powder were blended by ball-grinder Pulverisette 6 for 15 min. Technological process comprised cold pressing by the pressure of 500MPa and sintering in vacuum at the temperature of 1150°C for 1h.

The influence of additions on compactibility of acquired materials, their mechanical properties as well as tribological behaviour were researched. Hardness was measured by the Brinell method. The strength was determined in static compressing test in a universal testing machine INSTRON 8502. The tribological tests were performed with a simulator of hip joint using a reciprocating ring-on-disc system

Serie	Skład / Composition [%]			R <sub>c</sub> [MPa]	R <sub>0,2</sub> [MPa]	Współczynnik sprężystości / coefficient of elasticity [GPa]	HB
	316L	Cu	Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>				
1	100	-	-	666	89	15,627	51,9
2	reszta	-	10	734	150	18,365	74,3
3	reszta	4	-	873	87	11,258	47,5
4	reszta	4	10	745	145	21,1	63,15

**TABELA 1. Wyniki badań wytrzymałościowych spieków ze stali 316L.**

**TABLE 1. Results of mechanical tests of sintered 316L steel.**

Badano wpływ zawartości modyfikatorów na zagęszczalność, właściwości mechaniczne oraz tribologiczne otrzymanych materiałów spiekanych. Gęstość względną spieków określano metodą wagową. Twardość oceniano metodą Brinella. Ocenę właściwości wytrzymałościowych przeprowadzono podczas próby ściskania statycznego na maszynie wytrzymałościowej INSTRON 8502 PLUS. Badania tribologiczne wykonano z wykorzystaniem symulatora tarcia stawu. Badano skojarzenie: pierścień-tarcza przy ruchu obrotowo-rewersyjnym. Częstotliwość ruchu wynosiła 1Hz, maksymalna prędkość poślizgu –  $v_{p,max}=0,018m/s$ . Obciążenie zadane było w sposób odzerowo-tętniący. Maksymalna wartość nacisków  $p=0,8$  kN. Przeciww próbka w kształcie pierścienia wykonana była z litej stali 316L o analogicznym składzie chemicznym. Kontrolowana wartość szczeliny między tarczą i pierścieniem wynosiła 0,2mm. Badania przeprowadzono w środowisku karboksymetylocelulozy w temperaturze pokojowej. Czas trwania pojedynczego pomiaru wyniósł 180min.

## Wyniki badań i dyskusja

Na RYSUNKU 1 przedstawiono wyniki badań gęstości względnej próbek po procesie prasowania i spiekania. Można zaobserwować różnicowany wpływ zastosowanych modyfikacji na wartości zagęszczalności. Po procesie prasowania największą gęstość uzyskano dla wyprasek serii 4, co można tłumaczyć wpływem właściwości poślizgowych modyfikatorów. Natomiast po spiekaniu największą gęstością charakteryzowały się próbki z dodatkiem pirofosforanu wapnia (seria 2), co świadczy o tym, że podczas procesu spiekania miały miejsce reakcje, którym towarzyszyła intensywne dyfuzja.

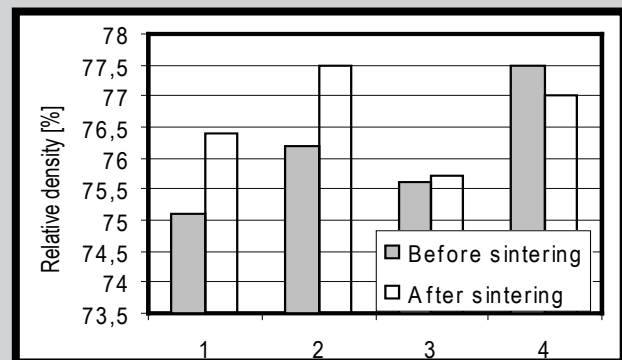
Na RYSUNKU 2 pokazano struktury otrzymanych materiałów. Zdjęcie 1a przedstawia porowatą strukturę niemodyfikowanego spieku ze stali 316L (seria 1 – RYS.1a). W strukturze kompozytu z dodatkiem pirofosforanu wapnia (seria 2) widoczne są zmiany spowodowane dyfuzją składników modyfikatora do stali. Na granicach ziarn można zaobserwować wydzielenia nowych faz (RYS.2b), poza tym nastąpił wzrost zawartości fosforu w stalowej matrycy spieku. W przypadku próbki z 4% dodatkiem miedzi (seria 3) nie nastąpiła pełna dyfuzja miedzi do stali (RYS. 2c). Analiza składu chemicznego EDS wykazała wyższą koncentrację Cu na granicach ziarn. Struktura próbki 4 wykazała złożony wpływ dodatków podczas procesu spiekania. W porach spieku widoczne są pozostałości pirofosforanu wapnia, na granicach ziarn można zaobserwować pojedyncze wydzielenia nowych faz. Natomiast dyfuzja składników Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, szczególnie fosforu, w głąb ziarn stali była ograniczona przez dodatek miedzi.

Procesy te wpłynęły w istotnej mierze na właściwości mechaniczne otrzymanych materiałów (TABELA 1). Na RYSUNKU 3 przedstawiono przykładową zależność naprężeń i odkształceń dla spieku serii 4 ze stali 316L z dodatkami modyfikującymi. Przebieg krzywej jest charakterystyczny

with a frequency of 1Hz. The counterspecimen in shape of ring was made of bulk 316L steel. Controlled value of gap between sliding elements was in range of 0.2mm. The rings were loaded along their axis (maximum pressure  $p_{max}=0.8$  kN). Tribological tests were carried on in lubricant conditions (2% KMC water solution). Duration of single tribological test was 180min.

## Results and discussion

Results of relative density of obtained materials are shown in FIG.1. Various effects of used modifiers on compactibility were observed. Higher density was noticed after compaction for green samples of series 4, which can be explained by lubricating effect of additions. However, specimens of series 2 with calcium pyrophosphate were characterized by higher density after sintering. It means that reactions with intensive diffusion took place during sintering process.



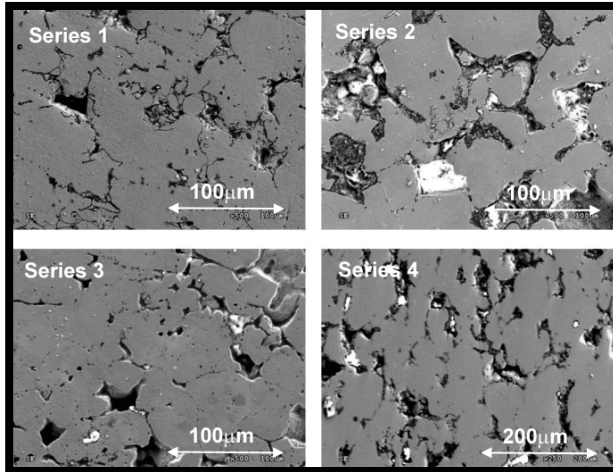
**RYS.1. Wpływ dodatków na zagęszczalność spieków ze stali 316L.**

**FIG.1. The influence of additions on compactibility of 316L steel based composite.roscope – 400x, b) SEM – 2000x.**

Precipitations of new phases are visible on the grain borders (FIG.2b). Concurrently, increase of phosphorus contain in steel matrix of sinter was been noticed. Complete copper diffusion did not occur in case of series 3 sample. Chemical analysis results showed heightened concentration of copper on grain boundaries. Structure of series 4 specimen confirmed complex effect of additions during sintering process. Remains of calcium pyrophosphate are visible in sinters pores and single precipitations of new phases – on grain boundaries. Diffusion of addition elements, especially phosphorus, into steel matrix was limited by copper.

Described processes effected strongly on mechanical properties of obtained materials. Exemplary stress-strain curve of 316L+4%Cu+10%Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> composite (series 4) is presented on FIG.3. The stress-strain dependence acquired during static compression proved good plastic properties of porous sinters (FIG.3). Important mechanical parameters were estimated on the basis of received curves: compressive resistance R<sub>c</sub>, yield point R<sub>0,2</sub> and coefficient of elasticity (TABLE 1). The highest value of compression resistance was measured for samples with copper (series 3), whereas results of the yield strength as well as elasticity pointed at distinct strengthening effect due to phosphorus diffusion in specimens with addition of Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (series 2 and 4). Analysis of materials hardness confirmed phosphorus strengthening function in case of series 2 and 4.

Tribological tests also showed advantageous properties of produced materials. The significant decrease of friction coefficient values was observed in all investigated sinters (FIG.4) after the initial period of grinding. Best tribological



**RYS.2. Mikrostruktura spieków na bazie stali 316L.**  
**FIG.2. Microstructure of sintered 316L steel.**

dla materiału plastycznego. Na podstawie otrzymanych wykresów określono podstawowe parametry wytrzymałościowe badanych materiałów: wytrzymałość na ściskanie  $R_c$ , umowną granicę plastyczności  $R_{0,2}$  oraz współczynnik sprężystości (TABELA 1). Największą wytrzymałość na ściskanie otrzymano dla próbek z dodatkiem miedzi (serie 3). Natomiast wartości umownej granicy plastyczności i współczynnika sprężystości wskazują na wyraźny efekt umocnienia wskutek dyfuzji fosforu w próbkach z dodatkiem pirofosforanu wapnia (serie 2 i 4). Zanotowano prawie dwukrotny wzrost  $R_{0,2}$  tych próbek w porównaniu z materiałami bez  $Ca_2P_2O_7$ . Badania twardości materiałów metodą Brinella potwierdziły umacniający wpływ fosforu do stali w przypadku próbek serii 2 i 4 (TABELA 1).

Również wyniki badań tribologicznych wskazują korzystne właściwości otrzymanych spieków. We wszystkich przypadkach po początkowym okresie dotarcia zaobserwowano znaczący spadek oporów ruchu. Szczególnie niskie wartości współczynnika tarcia i stabilny przebieg procesu zanotowano dla kompozytu serii 4 z dodatkiem miedzi i pirofosforanu wapnia.

## Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że metoda metalurgii proszków pozwala na kształtowanie materiałów o zadanych cechach funkcjonalnych. Opracowany kompozyt na bazie stali a dodatkami miedzi i pirofosforanu wapnia charakteryzuje się zarówno dobrymi właściwościami mechanicznymi, jak też tribologicznymi.

## Podziękowania

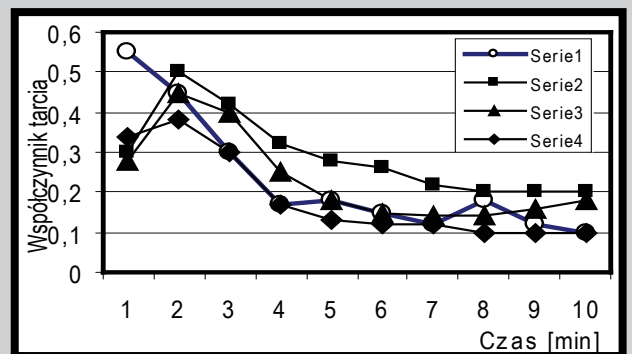
Praca finansowana w ramach projektu S/W/M/1/07.

## Piśmiennictwo

- [1] Gierzyńska-Dolna M.: Problemy tribologiczne w endoprotezoplastyce, Inżynieria biomateriałów, 1997. Nr1.
- [2] Hall R. M., Unsworth A.: Friction in hip prostheses, Biomaterials 18, 1017-1027 (1997).
- [3] Marciniak J.: Biomateriały, Politechnika Śląska, Gliwice 2002.
- [4] Disegi J.A., Eschbach L.: Stainless steel in bone surgery. Injury, Int. J. Care Injured 31 S-D2-6 (2000).
- [5] Sumita M., Hanawa T., Teoh S.H.: Development of nitrogen-containing nickel-free austenitic stainless steels for metallic biomaterials – review. Materials Science and Engineering C 24 753-760 (2004).
- [6] Amador D.R., Torralba J.M.: Study of PM alloyed steels with Ni-Cu prealloyed powders, Journal of Materials Processing Technology 143-144, 781-785 (2003).



**RYS.3. Przykładowy wykres naprężenie-odkształcenie kompozytu 316L +4%Cu+10%Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.**  
**FIG.3. Exemplary stress-strain curve of 316L+4%Cu+10%Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> composite.**



**RYS.4. Wpływ modyfikatorów na wartości współczynnika tarcia spieków na bazie stali 316L.**  
**FIG.4. The influence of additions on friction coefficient value of 316L steel based composite.**

properties and most stable process were perceived for composite material with both additions (series 4).

## Conclusion

As obtained results show, it can be concluded that the powder metallurgy method allows to create materials with required functional features. Developed composite materials based on implant steel with additions of copper and calcium pyrophosphate characterized by good mechanical as well as tribological properties.

## Acknowledgements

The work was supported by the Polish State Committee of Scientific Research № S/W/1/07.

## References

- [7] Grądzka-Dahlke M., Dąbrowski J.R., Dąbrowski B.: Struktura kompozytów na bazie stali implantacyjnej 316L z dodatkiem pirofosforanu wapnia, Inżynieria Biomateriałów 47-53, 39-42 (2005).
- [8] Gonzalez B.M., Castro C.S.B., Buono V.T.L., Vilela J.M.C., Andrade M.S., Moraes J.M.D., Mantel M.J.: The influence of copper addition on the formability of AISI 304 stainless steel, Materials Science and Engineering A 343, 51-56 (2003).
- [9] Kazior J.: Analiza czynników technologicznych decydujących o właściwościach spiekanych austenitycznych stali nierdzewnych, Politechnika Krakowska, Kraków 1994.
- [10] Dąbrowski B., Grądzka-Dahlke M., Dąbrowski J.R.: Wpływ dodatku miedzi na wybrane właściwości spiekanych stali implantacyjnych 316L. Inżynieria Biomateriałów R.9, 58-60, 106-108 (2006).