

CHARAKTERYSTYKA WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWYCH STOPU MAGNEZU Z POWŁOKĄ HYDROKSYAPATYTOWĄ

AGATA DUDEK^{1*}, MARCIN A. MALIK²

POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA, WYDZIAŁ INŻYNIERII PROCESOWEJ MATERIAŁOWEJ I FIZYKI STOSOWANEJ,

¹INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,

²KATEDRA CHEMII AL. ARMII KRAJOWEJ

19, 42 – 200 CZĘSTOCHOWA

*MAILTO: DUDEK@WIP.PCZ.PL

Streszczenie

Zainteresowanie biomateriałami, związane z możliwością zastosowania ich na implanty, wywołuje z jednej strony nieustanny wzrost wymagań stawiany tego typu materiałom, z drugiej natomiast, poszukiwanie nowych metod i technologii poprawiających ich właściwości użytkowe [1-2].

W ciągu ostatnich 10 lat, znacznie wzrosło zastosowanie magnezu i jego stopów, szczególnie w zastosowaniach medycznych. Zjawisko to związane jest głównie z bardzo korzystnymi właściwościami tych materiałów takich jak: niska gęstość czy wysokie własności wytrzymałościowe. Zainteresowanie stopami magnezu, jako biomateriału skupia się głównie na zastosowaniach implantologicznych. Związane jest to głównie z tym, że materiał ten jest biokompatybilny i bioresorbowalny. Ponadto, jego właściwości mechaniczne są bliskie naturalnej kości w porównaniu z innymi metalami wykorzystywanymi, jako biomateriały na implanty (np. stopy Ti i Co-Cr) [1-4].

Magnez i jego stopy są materiałami biodegradowalnymi w ludzkich płynach organicznych, jednocześnie ich słaba odporność na korozję może doprowadzić do nagłej awarii implantów.

W ramach niniejszej pracy stop magnezu (AZ91) pokryto metodą metalurgii proszków powłoką hydroksyapatytu w celu poprawy jego biodegradacji.

Priorytetowym celem proponowanych w ramach niniejszej pracy badań była analiza własności wytrzymałościowych na granicy powłoka-podłoże. Własności te zostały określone przy pomocy testu, polegającego na zarysowaniu (Scratch Test) powłoki ceramicznej. Określono ponadto skład fazowy powstałych powłok.

[Inżynieria Biomateriałów, 116-117, (2012), 42-45]

Wstęp

Stopy magnezu w ostatnim czasie przyciągają dużą uwagę, jako potencjalny materiał biodegradowalny na implanty kostne ze względu na ich biodegradację i brak toksycznego wpływu na organizm ludzki. Jednakże, konieczna jest obróbka powierzchni tych materiałów w celu ich ochrony przed korozją, ponieważ Mg jest metalem o znacznej aktywności w ludzkich płynach ustrojowych oraz osoczu krwi. Jednym ze sposobów poprawy wspomnianych własności jest nanoszenie na powierzchnię stopów magnezu powłok ceramicznych [1-4].

Zainteresowanie powłokami hydroksyapatytowymi na przestrzeni ostatnich lat w zastosowaniach medycznych znacznie wzrosło. Hydroksyapatyt w medycynie (HA,

CHARACTERISTICS OF UTILIZABLE PROPERTIES OF MAGNESIUM ALLOY WITH THE HYDROXYAPATITE COATING

AGATA DUDEK^{1*}, MARCIN A. MALIK²

CZĘSTOCHOWA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

THE FACULTY OF MATERIALS PROCESSING TECHNOLOGY AND APPLIED PHYSICS,

¹INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE,

²DEPARTMENT OF CHEMIE

19 ARMII KRAJOWEJ STR., 42-200 CZESTOCHOWA, POLAND

*MAILTO: DUDEK@WIP.PCZ.PL

Abstract

Growing interest in biomaterials, combined with opportunities of their use for implants causes, on the one hand, incessantly growing expectations imposed on these materials. On the other hand, new methods and technologies improving their functional properties are required.

The industrial application of Mg has increased rapidly in the last 10 years. The increased usage of Mg is due to its lightweight, high specific stiffness and strength. There has been interest in using Mg as a biomaterial for bone replacement as it is biocompatible and bioresorbable.

Moreover, mechanical properties of magnesium are closer to natural bones compared with other metallic materials used as biomaterial implants (e.g. Ti alloys, Co-Cr alloys). Magnesium and its alloys are potential biodegradable implant materials due to their attractive biological properties. However, their poor corrosion resistance may result in a sudden failure of the implants.

In this study, a magnesium alloy (AZ91) was coated with hydroxyapatite to improve its biodegradation performance. A priority goal of the investigations presented within this work was to improve mechanical properties on the base material – coating interface. These properties were determined by means of scratch tests on the ceramic coating.

[Engineering of Biomaterials, 116-117, (2012), 42-45]

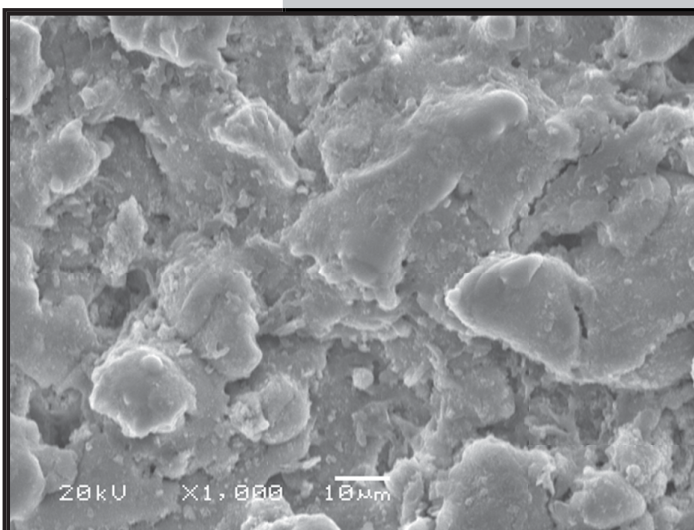
Introduction

Magnesium alloys has attracted much attention as potential bone implant materials due to their biodegradability and non-toxicity to the human body. However, the surface treatment is necessary to protect against the severe corrosion because Mg is a considerably active metal in chlorides containing solutions including human body fluid or blood plasma. Bioactive coating on Mg alloys might be a way to overcome the above problem [1-4].

Recently, an increased interest in hydroxyapatite coatings used for medical applications has been observed. Hydroxyapatite (HA, HAp) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ implants have been widely used in dentistry, facial surgery, orthopaedics and otolaryngology. It is also used for coatings on other materials, particularly on metals (e.g. coatings for stems of femoral bone prostheses). The factors which impact on quality of the coating include microstructure, chemical and phase composition, adhesion force and solubility in physiological solutions [1-7].

HAp $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ stosuje się w formie powłok na materiałach, głównie metalach (np. pokrycia trzpieni endoprotez stawu biodrowego). Czynniki, które warunkują i wpływają na jakość powłoki są między innymi: mikrostruktura, stopień amorficzności, skład chemiczny i fazowy, siła adhezji oraz rozpuszczalność w roztworach fizjologicznych [1-7].

Głównym, stosowanym na skalę przemysłową sposobem nanoszenia powłok HAp na powierzchnię implantów jest technika plazmowa, wykorzystywana od 1985 roku. Zastosowanie tej techniki (atrakcyjnej ze względów ekonomicznych), prowadzi do uzyskiwania warstw z hydroksyapatytu o grubości w zakresie od 40-400 μm [1,2,5-8]. Powłoki tak otrzymane wykazują większą przyczepność do podłoża i są bardziej spójne wewnętrznie [5-8].



RYS. 1. Struktura natryskiwanej powłoki.
FIG.1 . The structure of sprayed coating.

The main method of manufacturing of HA coatings on an industrial scale is plasma technology, which has been used since 1985. The application of this technology (which is attractive mainly due to economic reasons) leads to obtaining hydroxyapatite layers with thickness within the range of 40-400 μm [1,2,5-8]. The obtained HA coatings form fixed bonds with biological tissues and, through the

processes of resorption and osseointegration, they create opportunities for bone regeneration based on the ceramic matrix.

Badania własne

W ramach badań na podłożu stopu magnezu wykonano metodą natryskiwania plazmowego powłokę hydroksyapatytową o grubości około 200 μm .

Celem przeprowadzonych badań była charakterystyka struktury (skaningowy mikroskop elektronowy JOEL JSM 5400) oraz przyczepności powłoki do podłoża stopu magnezu AZ91 (Revetest XPress Plus).

Badania strukturalne przeprowadzone na mikroskopie skaningowym ujawniły typową dla zastosowanej metody nakładania budowę powłoki hydroksyapatytowej (porowatą i laminarną) (RYS. 1).

Z punktu widzenia szerszego wykorzystania biomateriałów, wydaje się być konieczne określenie stabilności fazowej uzyskanych powłok na podłożu stopu AZ91 (RYS. 2).

Analiza fazowa została wykonana przy pomocy dyfraktometru Seifert 3033 T-T przy użyciu lampy kobaltowej. Analiza ujawniła 100% krystaliczną fazę HAp o komórce heksagonalnej i parametrach: $a=b=0,9418$ nm, $c=0,6884$ nm, P63/m.

Badania przyczepności wykonanych powłok przeprowadzono przy użyciu penetratora Rockwella. Test wykonano stosując następujące parametry: zadane obciążenie: 1 – 180 N, długość rysy: 10 mm, prędkość zarysowania: 3,35 mm/min. Uzyskane wykresy przedstawia RYS. 3. Charakterystykę tę wykonano poprzez analizę siły adhezji powłoki do podłoża, analizę występujących pęknięć i odkształceń oraz obliczenie takich parametrów jak: siła i współczynnik tarcia oraz siła krytyczna.

Głębokość „zarysowanego” obszaru (jego wymiary liniowe) były ściśle uzależnione od zadanych parametrów testu. Wraz ze wzrostem zadanej siły, następowała zmiana profilu linii zarysowania. Stykające się powierzchnie (penetra-

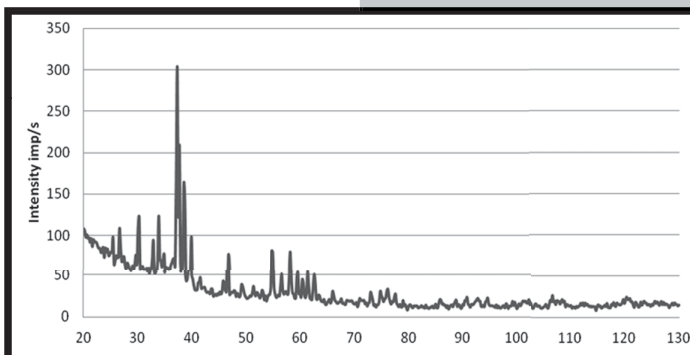


FIG. 2. Dyfraktogram natryskiwanej powłoki.
FIG. 2. Diffractogram for coatings.

Investigations

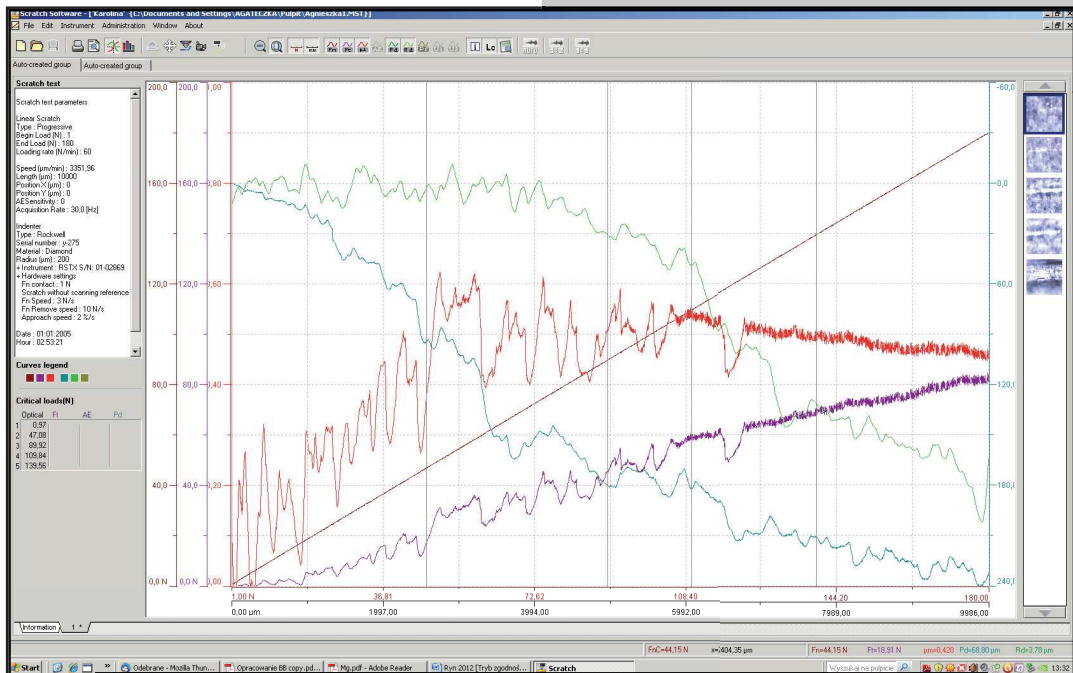
The investigations encompassed hydroxyapatite layers with thickness of ca. 200 μm (FIG. 1) obtained by means of plasma spraying on the surface of AZ91 alloy. The aim of this study was to characterize the structure (a scanning electron microscope JOEL JSM 5400) and the adhesion of the coating (Revetest XPress Plus) to the surface of the magnesium alloy. Microscopic obser-

varations of the sprayed coatings revealed a structure typical of the employed method of manufacturing. These coatings were characterized by laminarity and porosity between individual layers of the solidifying material.

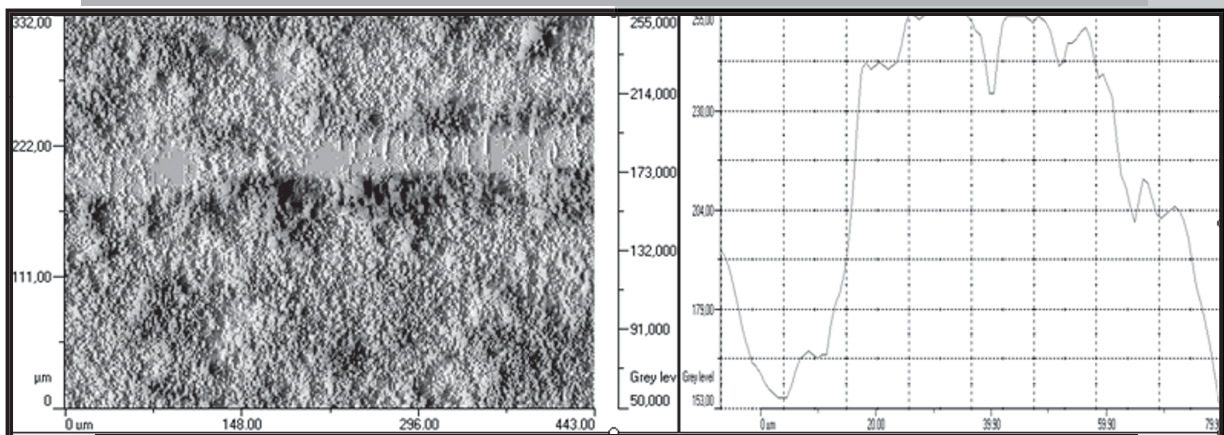
It seems to be necessary, from the standpoint of wider use of composite materials, to determine phase stability in the obtained composites. Phase analysis was carried out using Seifert 3003 T-T X-ray diffractometer (XRD) with radiation wavelength of λ_{Co} , $K_{\alpha}=0,17902$ nm. The XRD qualitative analysis of hydroxyapatite coatings revealed its 100% crystallinity and presence of hexagonal phase of HA with the following parameters of the cell: $a=b=0,9418$ nm, $c=0,6884$ nm, space group P63/m.

The purpose of the investigations was to characterize mechanical properties of the coating – implant interface. The adhesion force of the coating to the base material, cracks and deformations were analysed. Then, the following parameters were calculated: force and a coefficient of friction as well as critical force.

Adhesion tests for the coatings were carried out by means of Revetest XPress Plus device with Rockwell indenter. The tests were carried out using the following parameters: load of 1 – 180 N, scratch length: 10 mm, scratch rate: 3,35 mm/min. The obtained results are presented in FIGS. 3, 4.



RYS. 3. Wykresy powstałe w wyniku zarysowania powłoki hydroksyapatytowej.
FIG. 3. Charts obtained as a result of scratching.



RYS. 4. Geometria powstałej linii zarysowania.
FIG. 4. Scratch line geometry.

tor-powłoka) znajdując się w złożonym stanie naprężeń i odkształceń, prowadziły do osiągnięcia wartości krytycznych dla poszczególnych badanych powłok.

Zautomatyzowane obserwacje mikroskopowe pozwoliły na analizę linii zarysowania na całej zadanej długości. Przykładowy wykres geometrii zarysowania przedstawiono na RYS. 4.

Podsumowanie

- Znana bioaktywność ceramiki hydroksyapatytowej sugeruje, że powłoka wykonana z tego materiału powinna być skutecznym sposobem na poprawę bioaktywności powierzchni stopu magnezu.
- W wyniku napyłniania plazmowego otrzymano 200 μm powłokę hydroksyapatytu na podłożu stopu magnezu AZ91.
- Natryskiwane powłoki wykazały laminarność oraz porowatość ulokowaną pomiędzy poszczególnymi warstwami krzepnącego materiału.

The depth of the scratched area (its linear dimensions) was closely dependent on the adopted test parameters. An increase of the applied force caused change in the scratch line profile. The adjacent surfaces (i.e. indenter – coating) were in a complex state of stresses and deformations, leading to reaching critical values for each of the investigated coatings.

Automated microscope observations enabled analysis of the scratch line throughout the whole length. An example of scratch geometry chart is presented in FIG. 4.

Conclusions

- The bioactivity of the hydroxyapatite ceramic suggested that the HA coating should be an effective way to improve the surface bioactivity of Mg alloy.
- As a result of plasma spraying, the 200 μm thick hydroxyapatite coating was obtained.

- Analiza składu fazowego potwierdziła wysoką stabilność termiczną ceramiki hydroksyapatytowej podczas natryskiwania.
- Przeprowadzone badania przyczepności powłok bioceramicznych, pozwoliły na charakterystykę układu powłoka/podłoże [HAp/AZ91] poprzez wartości takich parametrów jak: współczynnik tarcia, siła tarcia, krytyczna siła obciążenia powłok, przy której ulegały one rozwarstwieniu ($L_k=120N$).

- Some flaws and pores, which are advantageous for bone implantation, exist on the coating surface. The porosity in the thermal spray coatings can be in a form of open and closed pores.
- XRD structural analysis confirmed the high thermal stability of the hydroxyapatite powder which was used for the fabrication of the coatings.
- The investigations of adhesion force in the bioceramic coatings allowed to characterise the coating/base material system [HAp/AZ91] through analysis of the following values: a friction coefficient, friction force, critical load force at which the coatings were separated from the alloy surface.

Piśmiennictwo

- [1] Marciniak J.: Biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2002.
- [2] Ślósarczyk A.: Biomateriały ceramiczne, Biocybernetyka i Inżynieria Biomedyczna 2000, tom 4, Biomateriały pod redakcją S. Błażewicza, L. Stocha, AOW EXIT Warszawa, 2003.
- [3] Seitz J. M., Wulf E., Freytag P., Bormann D., Bach F. W. (2010). The Manufacture of Resorbable Suture Material from Magnesium. *Advanced Engineering Materials*, 12, 1099–105, 2011.
- [4] Witte, F., et al.: „In Vivo Corrosion of Four Magnesium Alloys and the Associated Bone Response”, *Biomaterials*, 26(17)(2005), pp. 3557-3563.

References

- [5] DUDEK A.: Microstructure and Properties of the Composites: Hydroxyapatite with Addition of Zirconia Phase, *J. Eng. Mater. Technol.*, 133, 2011, pp. 021006-1 - 021006-5.
- [6] Dudek A., Przerada I., Bałaga Z., Morel S.: Krystalizacja natryskiwanej plazmowo powłoki hydroksyapatytowej, *Inżynieria Materiałowa*, Nr 6, 2008.
- [7] DUDEK A.: Surface properties in titanium with hydroxyapatite coatings, *Optica Applicata*, XXXIX, No. 4, 2009
- [8] Dudek A., Nitkiewicz Z.: Structural Analysis of Hydroxyapatite Sinters with Addition of ZrO₂ Phase. *Mater. Sci. Forum Vol.638-642*, 2010, s.658-663.