

## Piśmiennictwo

- [1] Mathieu L., Montjovent M., Bourban P., Pioletti D., Mínon J.: Bioresorbable composites prepared by supercritical fluid foaming. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* Volume 75A, (2005), 89-97
- [2] Thieme M., Wieters K.-P., Bergner F., Scharnweber D., Worch H., Ndop J., Kim T. J., Grill W.: Titanium powder sintering for preparation of a porous functionally graded material destined for orthopaedic implants. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Volume 12, (2001), 225 – 231
- [3] Chłopek J., Kmita G.: Non-metallic composite materials for bone surgery. *Engineering Transaction*, vol. 2, 3 (2003), 307 – 323
- [4] Kim H.W., Lee H.H., Knowles J. C.: Electrospinning biomedical nanocomposite fibers of hydroxyapatite/poly(lactic acid) for bone regeneration. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, Volume 78A, (2006)

## WPŁYW DODATKU MIEDZI NA WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI SPIEKANYCH STALI IMPLANTACYJNYCH 316L

BOGDAN DĄBROWSKI, MAŁGORZATA GRĄDZKA-DAHLKE,  
JAN R. DĄBROWSKI

Politechnika Białostocka w Białymstoku  
Wydział Mechaniczny

[*INŻYNIERIA BIOMATERIAŁÓW, 58-60,(2006),106-108*]

### Wprowadzenie

Jednym z największych problemów występujących przy endoprotezoplastyce stawów jest trwałość eksploatacyjna węzła tarcowego sztucznego stawu. Obecnie najczęściej stosowanym skojarzeniem tarcowym w sztucznych stawach jest para złożona z głowy metalowej lub ceramicznej i polietylenowej panewki. Układ ten charakteryzuje się niskimi wartościami współczynników tarcia, jednak nadmierne zużywanie i ścieranie polietylenu powoduje powstawanie produktów zużycia, które mogą powodować szereg powikłań, w końcowym efekcie w kontakcie z kością - prowadzić do jej resorpcji i obłuzowania mocowania endoprotezy [1-4]. Wzrastające wymagania współczesnej medycyny stawiane biomateriałom, skłaniają do stosowania innych rozwiązań technologicznych, które pozwoliłyby na otrzymanie materiałów lepiej spełniających stawiane im cele.

Do grupy najczęściej stosowanych biomateriałów metalicznych należą stale austenityczne typu 316L. Obserwacje zachowań tych stali w środowisku tkankowym ograniczają ich zastosowanie głównie do wszczepów krótkookresowych [4-6]. Jednak korzystne właściwości mechaniczne i atrakcyjna cena powodują, że pozostają one nadal obiektem badań. Jednym ze sposobów kształtowania własności jest otrzymywanie spieków na bazie stopów implantacyjnych, charakteryzujących się korzystnymi właściwościami użytkowymi. Znane są prace poświęcone ocenie właściwości tarcowych kompozytów na bazie stali austenitycznych z ceramicznymi dodatkami [7,8]. Autorzy [3,9-12] stwierdzają korzystny wpływ dodatku miedzi na właściwości, szczególnie odporność korozyjną austenitycznych stali nierdzewnych. W pracy przedstawiono wyniki badań spiekanych materiałów na bazie stali austenitycznej 316L z dodatkiem miedzi.

## References

- [5] Pamuła E., Chłopek J., Błażewicz M., Makinen K., Dobrzyński P., Kasperczyk J., Bero M.: Materiały kompozytowe z nowego biodegradowalnego kopolimeru glikolid-laktody dla celów medycznych. *Inżynieria Biomateriałów* 12 (2000), 23-28
- [6] Mikołajczyk T., Wołowska-Czapnik D., Boguń M.: Prekursorowe włókna alginianowe zawierające nanododatek SiO<sub>2</sub>. *Fibres and Textiles In Eastern Europe* 47, (2004)
- [7] Szaraniec B., Cholewa-Kowalska K., Chłopek J., Błażewicz S.: Resorbowalne włókna polimerowe (PGLA) modyfikowane powierzchniowo bioszklę - Bioglass modified resorbable polymer fibres (PGLA). *Inżynieria Biomateriałów*

## INFLUENCE OF COPPER ADDITION ON PROPERTIES OF SINTERED IMPLANT 316L STEEL

BOGDAN DĄBROWSKI, MAŁGORZATA GRĄDZKA-DAHLKE,  
JAN R. DĄBROWSKI

Białystok Technical University, Białystok  
Faculty of Mechanical Engineering

[*ENGINEERING OF BIOMATERIALS, 58-60,(2006),106-108*]

### Introduction

One of the biggest problems appearing in arthroplasty is operational durability of friction bond of artificial joint. Nowadays, the most commonly used friction system of hip joint endoprotheses is a pair composed of metal or ceramic head and acetabulum made of UHMWPE. In such combination, low friction coefficients are observed. However, the excessive wear of polyethylene causes formation of wear debris which may lead to many complications and ultimately, to resorption of bone surrounding implant and loosening of endoprotheses [1-4]. Increasing demands made by modern medicine for biomaterials induce development of new technological solutions which could allow to obtain materials better fulfilling the demands.

Austenitic stainless steels type 316L are widely used as metallic biomaterials due to combination of useful advantages. However, the observation of the behavior of these steels in tissue environment restricts the usage mainly for short-term implants [4-6]. On the other hand, good mechanical properties, processing susceptibility and low price cause make them an excellent object of research. One way to form properties is to produce sintered composite materials based on implant alloys with advantageous functional characteristics. Works concerning the estimation of tribological properties of composites with ceramic fillers are known [7,8]. The authors [3,9-12] certified the beneficial influence of copper addition on properties, particularly the corrosion resistance of austenitic stainless steels.

The presented work is focused on the research of sintered materials based on 316L implant steel with copper modified addition.

## Materiały i metodyka badań

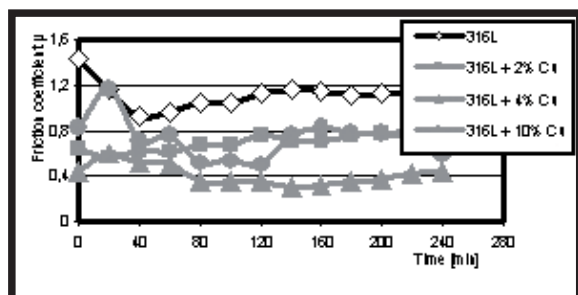
Badano materiały otrzymane na bazie spieków z proszków stali implantacyjnej 316L z dodatkiem miedzi. Materiały wykonano metodą metalurgii proszków (MP). Proces technologiczny obejmował przygotowanie mieszanin proszkowych, prasowanie na zimno i spiekanie. Kompozycje proszków z 2, 4, 10% masowymi dodatkami miedzi przygotowano poprzez mieszanie na sucho w młynie kulowo-odśrodkowym Pulverisette 6 (czas 15 min.). Wartości nacisków przy prasowaniu jednostronnym wynosiły 500 MPa. Spiekanie prowadzono w temperaturze 1150°C w próżni, w czasie 1 godziny.

Badano wpływ zawartości miedzi na zagęszczalność, właściwości mechaniczne oraz tribologiczne otrzymanych materiałów spiekanych. Gęstość względną spieków określano metodą wagową. Mikrotwardość oceniano metodą Vickersa przy użyciu przystawki HANNEMANA na mikroskopie świetlnym NEOPHOT 21. 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. Obciążenie zadawane było w sposób sinusoidalny. Maksymalna wartość nacisków jednostkowych  $p=8$  MPa. Przeciwna próbka w kształcie pierścienia wykonana była z litej stali 4H13. Badania przeprowadzono w środowisku 0,9% wodnego roztworu NaCl w temperaturze pokojowej. Czas trwania pojedynczego pomiaru wynosił 240 min. Zużycie liniowe badanych materiałów oceniano na podstawie analizy profilu śladu tarcia przy użyciu profilografometru TALYSURF 10 firmy TAYLOR-HOBSON.

## Wyniki badań i dyskusja

Zastosowane parametry procesu technologicznego pozwoliły na uzyskanie jednorodnych, trwałych spieków. W TABELI 1 przedstawiono wyniki badań gęstości względnej próbek po procesie prasowania i spiekania oraz wyniki pomiarów mikrotwardości i badań wytrzymałościowych materiałów. Z uzyskanych danych wynika, że dodatek miedzi w niewielkim stopniu wpływa na zdolność spieków do zagęszczania. Otrzymano spieki o gęstości względnej ok. 73-75%. Natomiast badania mikrotwardości otrzymanych materiałów wykazały istotny wpływ miedzi na ten parametr. Najwyższy wzrost mikrotwardości uzyskano dla kompozytu z 4% dodatkiem Cu.

Natomiast wyniki pomiarów mikrotwardości analizowanych materiałów wynika, że dodatek miedzi w znacznym stopniu



RYS.1. Wpływ miedzi na wartości współczynnika tarcia spieków na bazie stali 316L. FIG.1. The influence of copper mass fraction on friction coefficient value of 316L steel based composite.

## Materials and methods

The sintered materials on the base of 316L stainless steel with copper addition have been researched. Composite materials characterized by the copper mass fraction of 2, 4, and 10% were fabricated. Materials were produced with the usage of powder metallurgy method. The technological process comprised cold pressing by the pressure of 500 MPa and sintering in vacuum at the temperature of 1150°C for 1 h. The specimens were cooled down naturally to the ambient temperature inside the furnace.

The influence of additions on compactibility of acquired materials, their mechanical properties as well as tribological behaviour were researched. Microhardness was evaluated by the usage of Vickers Hanneman method on the microscope Neophot 21. The yield 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 with a frequency of 1Hz. The rings were loaded along their axis (maximum contact pressure  $p_{max}=8$ MPa). Tribological tests were carried on in lubricant conditions (0,9% NaCl water solution) The friction tracks have been observed in scanning electron microscope HITACHI S-3000N with an X-ray microanalyser VANTAGE.

## Results and discussion

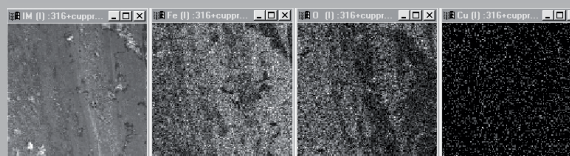
Applied parameters of technological process allowed to obtain homogenous, durable sinters. Results of relative density of green compacts and sinters as well as mechanical properties of acquired materials are shown in TABLE 1. According to this data, copper addition slightly influence steels compactibility. Sinters with relative density in the range of about 73-75% were obtained. However, researches of microhardness of manufactured materials showed significant influence on this parameter. The greatest increase of microhardness was observed in composite that included 4% of copper.

Analysis of static compression test results of obtained sinters

Mass fraction of copper [%]	Relative density [%]		Micro-hardness $\mu$ HV <sub>0.1</sub>	Yield strenght $R_{e,0.2}$ [MPa]	Linear wear [ $\mu$ m]
	After compaction	After sintering			
0	73,8	74,8	176	108	4
2	73,5	73,4	181	93	1
4	74,8	73,8	193	128	3
10	76,5	73,7	187	124	0

TABELA 1. Wyniki badań właściwości materiałów kompozytowych na bazie stali 316L.

TABLE 1. Results of properties research of composite materials based on 316L steel.



RYS.2. Mapy rozkładu pierwiastków na powierzchni przeciwności po tarcu o spiek 316L+10%Cu. FIG.2. Mapping of elements distribution on the counterspecimen surface after sliding against sintered 316L+10%Cu.

wpływa na mikrotwardość otrzymanych spieków. Uzyskano wzrost mikrotwardości materiału w odniesieniu do spieku niemodyfikowanego. Największą wartość mikrotwardości wykazały spieki z 4% udziałem masowym miedzi.

Z przeprowadzonych badań statycznej próby ścisania otrzymanych spieków wynika, że dodatek miedzi wpływa na zmianę właściwości wytrzymałościowych otrzymanego kompozytu w porównaniu z materiałem niemodyfikowanym (TAB.1). Niewielki dodatek miedzi (2% udział masowy) spowodował zmniejszenie wartości umownej granicy plastyczności  $Re_{0,2}$ . Spieki z większą zawartością miedzi (4 i 10%) charakteryzowały się większymi wartościami  $Re_{0,2}$  w odniesieniu do materiału niemodyfikowanego, tj. spieków ze stali implantacyjnej 316L.

Również wyniki badań trybologicznych wskazują na korzystny wpływ miedzi na właściwości otrzymanych spieków (RYS.1). We wszystkich przypadkach zaobserwowano znaczący spadek oporów ruchu w porównaniu z materiałem niemodyfikowanym. Szczególnie niskie wartości współczynnika tarcia (3-krotnie niższe niż dla materiału wyjściowego) uzyskano dla kompozytu z 4% dodatkiem miedzi. Wartości zużycia liniowego tarcz kompozytowych także były niższe niż czystej stali (TAB.1). W przypadku próbki z 10% udziałem miedzi nie zaobserwowano mierzalnego zużycia. Przeprowadzono analizę składu chemicznego na powierzchni przeciwróbki po tarcu (RYS.2). Nie zaobserwowano śladów miedzi na powierzchni, co świadczyłoby o przeniesieniu materiału badanego kompozytu na skutek zużycia.

## Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że dodatek miedzi korzystnie wpływa na badane właściwości spiekanych stali austenitycznych 316L. Uzyskano wzrost mikrotwardości i umownej granicy plastyczności w porównaniu z materiałem niemodyfikowanym. Dodatek miedzi wpłynął także na poprawę właściwości trybologicznych spiekanych stali austenitycznych. Szczególnie w przypadku spieków z 4% udziałem masowym miedzi uzyskano znaczny spadek wartości współczynnika tarcia. Otrzymane spieki na bazie stali 316L charakteryzowały się niższymi wartościami zużycia w ustalonych warunkach tarcia. Uzyskane wyniki wskazują na szerokie możliwości modyfikacji właściwości stali implantacyjnych metodą metalurgii proszków.

## Podziękowania

*Praca finansowana przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu KBN nr 3 T08D 050 26.*

## Piśmiennictwo

- [1]. Gierzyńska-Dolna M.: Biotribologia. Wyd. Polit. Częstochowskiej, częstochowa, 2002.
- [2]. Hall R. M., Unsworth A.: Friction in hip prostheses, *Biomaterials* 18 (1997), s. 1017-1027.
- [3]. Frishberg I.V., Kishkoparov N.V., Zolotukhina L.V., Kharlamov V.V., Baturina O.K., Zhidovinova S.V.: Effect of ultrafine powders in lubricants on performance of friction pairs, *Wear* 254 (2003), s. 645-651.
- [4]. Disegi J.A., Eschbach L.: Stainless steel in bone surgery. *Injury, Int. J. Care Injured* 31 (2000), S-D2-6.
- [5]. Będziński R.: Biomechanika inżynierska, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1997.
- [6]. Marciniak J.: Biomateriały, Politechnika Śląska, Gliwice 2002.
- [7]. Vardavoulis M., Jeandin M., Velasco F., Torralba J.M.: Dry sliding wear mechanism for P/M austenitic stainless steels and their composites containing  $Al_2O_3$  and  $Y_2O_3$  particles.

proved that copper addition affects durability properties of obtained composite in comparison with non-modified sinter (TAB.1). Slight addition (2%) of copper caused decrease of yield point value  $Re_{0,2}$ . Sinters with higher mass fractions of copper were characterized by greater  $Re_{0,2}$  values in comparison with initial material – sinters of pure steel 316L.

Results of tribological researches also showed advantageous influence of copper on properties of obtained sinters (FIG.1). In all cases significant decrease of movement resistance was observed in comparison with initial material. Especially low values of friction coefficient (three times lower than of sintered 316L steel) were noticed during sliding of composite with 4% mass fraction of Cu. The linear wear values of discs made of investigated materials were also lower than for non-modified steel. No measurable wear was observed in a case of sample with 10% of copper. The analysis of chemical content of the counterspecimen surface after tribological tests were performed (FIG.2). The few copper traces were observed on the surface, which attests to slight transfer of material from investigated composite as a result of wear.

## Conclusion

On the basis of obtained results, it can be concluded that the copper addition favourably influenced investigated properties of sintered stainless steel 316L. The increase of microhardness as well as the yield point was observed in comparison with the non-modified material. The copper addition caused also an improvement of tribological properties of austenitic steel. The significant decrease of resistance to motion was noticed in a case of sinters with 4% mass fraction of Cu. The values of linear wear of investigated composites were also lower than for the pure 316L steel. The obtained results confirm wide possibilities of modification of implant steel properties by usage of powder metallurgy method.

## Acknowledgements

*This work was supported by Ministry of Science and Higher Education. Project № 3 T08D 050 26.*

## References

- [8]. Grądzka-Dahlke M., Dąbrowski J.R., Dąbrowski B.: Struktura kompozytów na bazie stali implantacyjnej 316L z dodatkiem pirofosforanu wapnia, *Inżynieria Biomateriałów*, nr 47-53 (2005), s. 39-42.
- [9]. Amador D.R., Torralba J.M.: Study of PM alloyed steels with Ni-Cu prealloyed powders, *Journal of Materials Processing Technology* 143-144 (2003), s. 781-785.
- [10]. 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 (2003), s. 51-56.
- [11]. Hattestrand M., Andren H.O.: Microstructural development during ageing of an 11% chromium steel alloyed with copper, *Materials Science and Engineering A* 318 (2001), s. 94-101.
- [12]. Kazior J.: Analiza czynników technologicznych decydujących o właściwościach spiekanych austenitycznych stali nierdzewnych, Politechnika Krakowska, Kraków 1994.