



Masywne szkła metaliczne na osnowie wapnia stosowane na implanty medyczne

S. Cyba^a, R. Babilas^b

^a Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny,
Studenckie Koło Naukowe „Materiałów Magnetycznych i Kompozytowych”
email: sonia.cyba@gmail.com

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny,
Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Materiałów Nanokrystalicznych
i Funkcjonalnych oraz Zrównoważonych Technologii Proekologicznych
email: rafal.babilas@polsl.pl

Streszczenie: W artykule przedstawiono charakterystykę biodegradowalnych szkieł metalicznych na osnowie wapnia stosowanych w medycynie. Określono wpływ pierwiastków stopowych na wybrane własności materiałów stosowanych na implanty. Ponadto opisano stanowisko laboratoryjne wykorzystywane do wytwarzania masywnych szkieł metalicznych w postaci prętów.

Abstract: The paper presents characterization of biodegradable calcium based metallic glasses as medical applications. Moreover, the influence of alloying elements on the properties of the studied materials was also presented. The characterization of casting apparatus used for preparation of bulk metallic glasses was also added.

Słowa kluczowe: szkła metaliczne, materiały biodegradowalne, implanty medyczne

1. WPROWADZENIE

Współczesne biomateriały metalowe stosowane na implanty medyczne obejmują stale odporne na korozję, stopy tytanu, niklu czy kobaltu. Niestety stopy te zawierają pierwiastki stopowe, które są niebezpieczne dla organizmu ludzkiego oraz mogą uwalniać zanieczyszczenia wskutek korozji i zużycia [1]. W związku z tym nie spełniają wymogów stawianych biomateriałom, które muszą być biozgodne (biokompatybilne).

Biomateriałem określa się substancję lub kombinację substancji syntetycznych bądź naturalnych, która nie jest lekiem. Taka substancja może zostać użyta w części lub w całości w dowolnym czasie, a jej celem jest zastąpienie tkanki lub organu bądź spełnienie jego funkcji. Biomateriał, aby był biozgodny nie może wywoływać w tkankach działania drażniącego, immunologicznego, alergicznego ani kancerogennego [2].

Do nowoczesnych materiałów biomedycznych zalicza się także metalowe materiały amorficzne (szkła metaliczne) na osnowie wapnia (Ca-Mg-Zn), które ze względu na

biokompatybilność i wymaganą wytrzymałość mechaniczną mogą być stosowane na implanty medyczne. Wapń, magnez i cynk to makro- i mikroelementy niezbędne do prawidłowego funkcjonowania ludzkiego organizmu. Jony tych metali będące produktem biodegradacji, prawdopodobnie będą tolerowane przez organizm ludzki, dlatego pierwiastki te można rozpatrywać jako składniki stopowe na biodegradowalne implanty medyczne [1].

2. SZKŁA METALICZNE NA OSNOWIE WAPNIA

Szklą metaliczne na osnowie wapnia stanowią nową grupę materiałów inżynierskich, które ze względu na strukturę amorficzną (nieperiodyczne ułożenie atomów) charakteryzują się unikalnymi własnościami fizycznymi i chemicznymi.

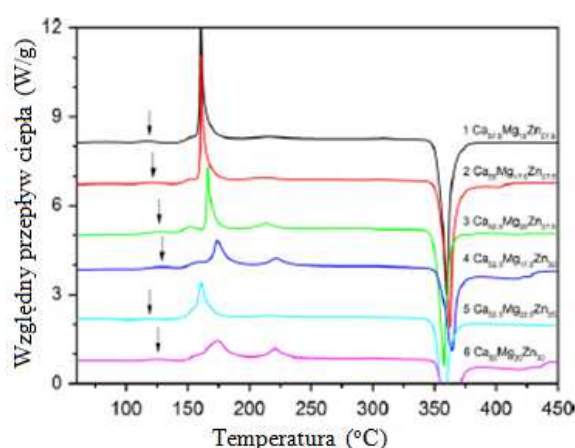
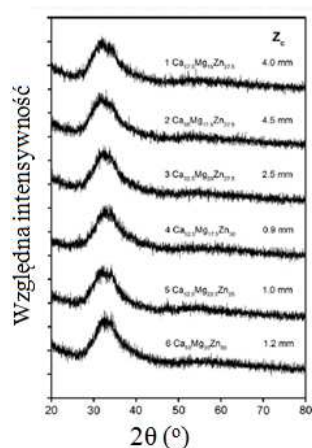
W zależności od udziału masowego pierwiastków stopowych (wapń, magnez, cynk) można kształtować maksymalną grubość odlewu o strukturze amorficznej, temperaturę zeszklenia i szybkość biodegradacji badanego stopu. Przykładowe stopy amorficzne wraz z temperaturą zeszklenia, krystalizacji oraz topnienia przedstawiono w tabeli 1.

Wapń jest odpowiedzialny za zgodność biologiczną implantu, ponieważ jest podstawowym budulcem kości. Magnez pozwala na zwiększenie grubości odlewu, a ponadto umożliwia wchłanianie się wapnia do kości. Cynk zwiększa odporność na korozję stopu oraz wpływa na wydłużenie czasu rozpuszczania (biodegradacji) stopu w środowisku korozyjnym, dodatkowo stymuluje gojenie się złamań zwiększając masę kostną i mineralną szkieletu [1].

Tablica 1. Wybrane temperatury: zeszklenia (T_g), krystalizacji (T_x), topnienia (T_m), likwidus (T_l), oraz maksymalna grubość amorficznej próbki (Z_c) [3]

Table 1. Characteristic temperatures and maximum sample thickness [3]

Skład	T_g (°C)	T_x (°C)	T_m (°C)	T_l (°C)	Z_c (mm)
Ca _{57.5} Mg ₁₅ Zn _{27.5}	119	143	350	403	4.0
Ca ₅₅ Mg _{17.5} Zn _{27.5}	122	144	351	416	4.5
Ca _{52.5} Mg ₂₀ Zn _{27.5}	127	146	349	444	2.5
Ca _{52.5} Mg _{17.5} Zn ₃₀	129	145	352	435	0.9
Ca _{52.5} Mg _{22.5} Zn ₂₅	119	138	349	>450	1.0
Ca ₅₀ Mg ₂₀ Zn ₃₀	125	144	350	>450	1.2



Rysunek 1. Dyfraktogramy stopów Ca-Mg-Zn Rysunek 2. Krzywe DSC badanych szkieł metalicznych [3]

Figure 1. XRD patterns of Ca-Mg-Zn alloys [3] Figure 2. DSC curves of studied metallic glasses [3]

Badania rentgenowskie stopu Ca-Mg-Zn przeprowadzone w pracy [3] potwierdziły strukturę amorficzną próbek o wybranych udziałach atomowych pierwiastków oraz pozwoliły na określenie maksymalnej grubości odlewu. Wyniki badań rentgenowskich oraz kalorymetrycznych przedstawiono na rysunku 1 oraz 2. Badania kalorymetryczne za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) umożliwiły wyznaczenie temperatury zeszklenia, krystalizacji oraz topnienia badanych materiałów. Stwierdzono, że temperatura zeszklenia zmienia się w zakresie od 119 do 129 °C, natomiast temperatura krystalizacji kształtuje się w zakresie od 138 do 146 °C.

3. TECHNOLOGIA

Do wytworzenia próbek szkieł metalicznych na osnowie metali lekkich wykorzystywane jest urządzenie Bühler Melt Spinner SC przedstawione na rysunku 3. Istota jego działania polega na ultraszybkim chłodzeniu ciekłego stopu w wysokiej próżni uzyskanej przez system pomp. Stanowisko umożliwia wytwarzanie amorficznych próbek w postaci taśm metodą ciągłego odlewania strugi ciekłego metalu na wirujący bęben miedziany oraz prętów przez odlewanie ciekłego metalu do formy miedzianej. W tabeli 2 przedstawiono wybrane parametry techniczne prezentowanego urządzenia.

Tabela 2. Specyfikacja techniczna urządzenia Bühler Melt Spinner SC [5]

Table 2. Specifications of Bühler Melt Spinner SC[5]

Moc generatora indukcyjnego	5 kW
Maksymalna masa topionego wsadu	10 g
Tygle odlewnicze	azotek boru lub kwarc
Atmosfera ochronna	wysoka próżnia lub gaz (argon)
Średnica bębna	200 mm
Maksymalna prędkość liniowa bębna	60 m/s
Szybkość chłodzenia taśm	10 ⁶ K/s
Szybkość chłodzenia prętów	10 ³ K/s
Pomiar temperatury	pirometr (do 2000 °C)
Grubość taśm	20-60 μm
Szerokość taśm	1-10 mm
Średnica prętów	1-3 mm

Proces wytwarzania amorficznych próbek stopu Ca-Mg-Zn obejmuje dwa etapy - przygotowanie stopu wstępnego o zadanym składzie chemicznym oraz odlewanie szkieł metalicznych w postaci prętów.

Etap przygotowania stopu wstępnego obejmuje:

- dobór stopów wstępnych do odlewania szkieł metalicznych na osnowie wapnia,
- naważenie pierwiastków stopowych: Ca, Mg, Zn,
- przygotowanie stopów wstępnych o zadanym składzie chemicznym za pomocą topienia indukcyjnego.

Etap odlewania próbek amorficznych obejmuje:

- ponowne przetopienie stopu Ca-Mg-Zn (do temperatury wyższej od temperatury topnienia),
- przeprowadzenie procesu odlewania szkieł metalicznych w postaci prętów o różnej średnicy w oparciu o metodę odlewania ciekłego metalu do formy miedzianej.



Rysunek 3. Stanowisko odlewnicze [5]
Figure 3. The casting station [5]



Rysunek 4. Miedziana forma do odlewania prętów amorficznych
Figure 4. The copper mold for amorphous rods casting

4. PODSUMOWANIE

Szklą metaliczne na podstawie wapnia stanowią obiecującą grupę materiałów biomedycznych, których własności mechaniczne są zbliżone do własności ludzkiej kości. Wapń ze względu na swoją aktywność chemiczną ulega szybkiemu rozpuszczeniu w środowisku korozyjnym, przez co może być stosowany jako składnik stopów na biodegradowalne implanty ortopedyczne [1]. Szybkość rozpuszczania szkieł metalicznych na podstawie wapnia może być regulowana m.in. przez dobór odpowiedniego udziału cynku w stopie [4]. Taka koncepcja implantów medycznych zakłada, że materiał po spełnieniu swoich funkcji stabilizacyjnych rozpuści się w organizmie człowieka bez szkodliwych skutków zdrowotnych, przy czym jego powierzchnia będzie wspomagała jednoczesne tworzenie się tkanki kostnej w miejscu złamania.

Stanowisko odlewnicze Böhler Melt Spinner SC pozwala na wytwarzanie masywnych szkieł metalicznych w postaci prętów. Odlane próbki mogą zostać poddawane dalszym badaniom i obróbkom powierzchniowym w celu jak najlepszego dostosowania ich do wymogów stawianym materiałom na krótkookresowe implanty medyczne.

LITERATURA

1. Y.B. Wang, X.H. Xie, H.F. Li, X.L. Wang, M.Z. Zhao, E.W. Zhang, Y.J. Bai, Y.F. Zheng, L. Qin, Biodegradable CaMgZn bulk metallic glass for potential skeletal application, *Acta Biomaterialia* 7 (2011) 3196-3208.
2. J. Marciniak, *Biomateriały*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2013.
3. J.D. Cao, N.T. Kirkland, K.J. Laws, N. Birbilis, M. Ferry, Ca-Mg-Zn bulk metallic glasses as bioresorbable metals, *Acta Biomaterialia* 8 (2012) 2375-2383.
4. H.F. Li, X.H. Xie, K. Zhao, Y.B. Wang, Y.F. Zheng, W.H. Wang, L. Qin, In vitro and in vivo studies on biodegradable CaMgZnSrYb high-entropy bulk metallic glass, *Acta Biomaterialia* 9 (2013) 8561-8573.
5. Instrukcja obsługi stanowiska do wytwarzania szkieł metalicznych w postaci taśm i prętów, Böhler Melt Spinner SC, styczeń 2013.