



Technologia wytwarzania oraz wybrane własności mechaniczne masywnego szkła metalicznego $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$

K. Giera^a, K. Cesarz-Andraczke^b

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych,
email: katarzyna.cesarz@polsl.pl

Streszczenie: W artykule przedstawiono proces wytwarzania oraz własności biozgodnych masywnych szkieł metalicznych na podstawie magnezu o składzie $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$. Do wytworzenia próbek wykorzystano metodę odlewania ciśnieniowego do formy miedzianej. Badania struktury wykonane na otrzymanych próbkach wykazały strukturę amorficzną w całej objętości. W pracy zaprezentowano również wyniki prób ściskania otrzymanych próbek wykonanych na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej ZWICK Z/100.

Abstract: This paper describes the manufacture technology and properties of biocompatible magnesium based bulk metallic glasses. The $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$ metallic glass obtained by using pressure casting method. The results of the structural study confirmed amorphous structure of examined sample. It also presented results of compressive tests of examined samples performed on universal testing machine ZWICK Z/100.

Słowa kluczowe: szkła metaliczne, struktura amorficzna, masywne szkła metaliczne na podstawie magnezu, wytrzymałość na ściskanie

1. WSTĘP

Materiałem amorficznym możemy nazwać taki materiał, który w całej swojej objętości nie posiada symetrii translacyjnej, a każdy atom jest przypadkowo rozłożony [1]. Stopy amorficzne w postaci masywnej np. pręta, wytwarzane są przy użyciu technologii ciśnieniowego odlewania do chłodzonej wodą formy [2].

Wśród materiałów o strukturze amorficznej są szkła metaliczne, czyli taki stop metali (ewentualnie z niemetalami), który pod wpływem m.in. szybkiego chłodzenia (nawet rzędu 10^6 K/s) przechodzi w stan amorficzny. W taki sposób otrzymane materiały znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle elektronicznym jako taśmy do lutowania lub cienkie taśmy magnetyczne, a ponadto w sporcie lub jako ostrza maszynek do golenia [3].

Stopy magnezu ze względu na stosunkowo niską gęstość są wykorzystane w przemyśle lotniczym lub samochodowym. Stopy na osnowie magnezu wykazują dużą biogodność dlatego, w ostatnich latach są rozpatrywane jako potencjalny biomateriał z przeznaczeniem na implanty medyczne. W ortopedii szkła metaliczne na osnowie magnezu mogłyby służyć jako implanty do stabilizacji złamań kości (np. na płytki łączące fragmenty uszkodzonej kości). Z tego powodu trwają badania nad zastosowaniem szkieł metalicznych w implantologii ortopedycznej jako biodegradowalne biomateriały metalowe. Nowe, twardsze i wytrzymalsze na działanie naprężeń implanty mogłyby podnieść jakość życia pacjentów, u których zostałyby zastosowane [4].

Zastosowania medyczne determinują kryteria, jakimi należy kierować się przy doborze składu chemicznego stopu magnezu, który w założeniu ma być biodegradowalny. Pierwiastki, wchodzące w skład stopu ulegającego biodegradacji powinny charakteryzować się przede wszystkim brakiem toksyczności i nie wywoływać niepożądanych skutków zdrowotnych w organizmie człowieka. Do takich pierwiastków zalicza się m.in. magnez, wapń, cynk ze względu na fakt, iż występują w największym stężeniu w organizmie człowieka, spełniając bardzo ważną rolę w jego prawidłowym funkcjonowaniu. Stopy w układzie Mg-Zn-Ca ze względu na biogodny skład chemiczny mogą być rozpatrywane jako potencjalne biomateriały wykorzystywane w implantologii. Taki skład chemiczny stopów magnezu w układzie Mg-Zn-Ca daje możliwość biodegradacji w ludzkim organizmie, dzięki czemu nie byłaby konieczna ponowna operacja w celu usunięcia implantów po zrośnięciu się kości. Oprócz biogodności chemicznej stop magnezu, który mógłby być wykorzystany jako materiał biodegradowalny powinien charakteryzować się odpowiednimi własnościami mechanicznymi, które powinny być zbliżone do tych własności ludzkiej kości. W porównaniu do swoich krystalicznych odpowiedników szkła metaliczne na osnowie magnezu ze względu na swoją jednofazową strukturę charakteryzują się lepszymi własnościami mechanicznymi i większą odpornością na korozję, co może skutkować bardziej jednolitym rodzajem postępującej korozji implantu. Próbki amorficzne są jednofazowe i chemicznie jednorodne. Z braku prostych, krystalicznych systemów poślizgu szkła metaliczne wykazują większą wytrzymałość mechaniczną. Stopy amorficzne w układzie Mg-Zn-Ca wykazują dobrą odporność na korozję, a dodatek w szczególności cynku korzystnie wpływa na leżność oraz wytrzymałość mechaniczną tych stopów. Największą wadą tych stopów jest kruchość, a do ich wytworzenia stosuje się pierwiastki o wysokiej czystości [5-8].

2. TECHNOLOGIA WYTWARZANIA STOPU AMORFICZNEGO $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$

Do badań wytworzono stop na osnowie magnezu z dodatkami cynku i wapnia o nominalnym składowym chemicznym $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$ wyrażonym w procentach atomowych. Do wytworzenia stopu magnezu użyto pierwiastków Mg, Zn, Ca z czystością 99,9% wagowych. Pierwszym etapem w procesie wywarzania stopu magnezu, który wykonano było rozdrobnienie mechaniczne magnezu i cynku. Wapń użyty do wytworzenia stopu wstępnego był w postaci rozdrobnionej.

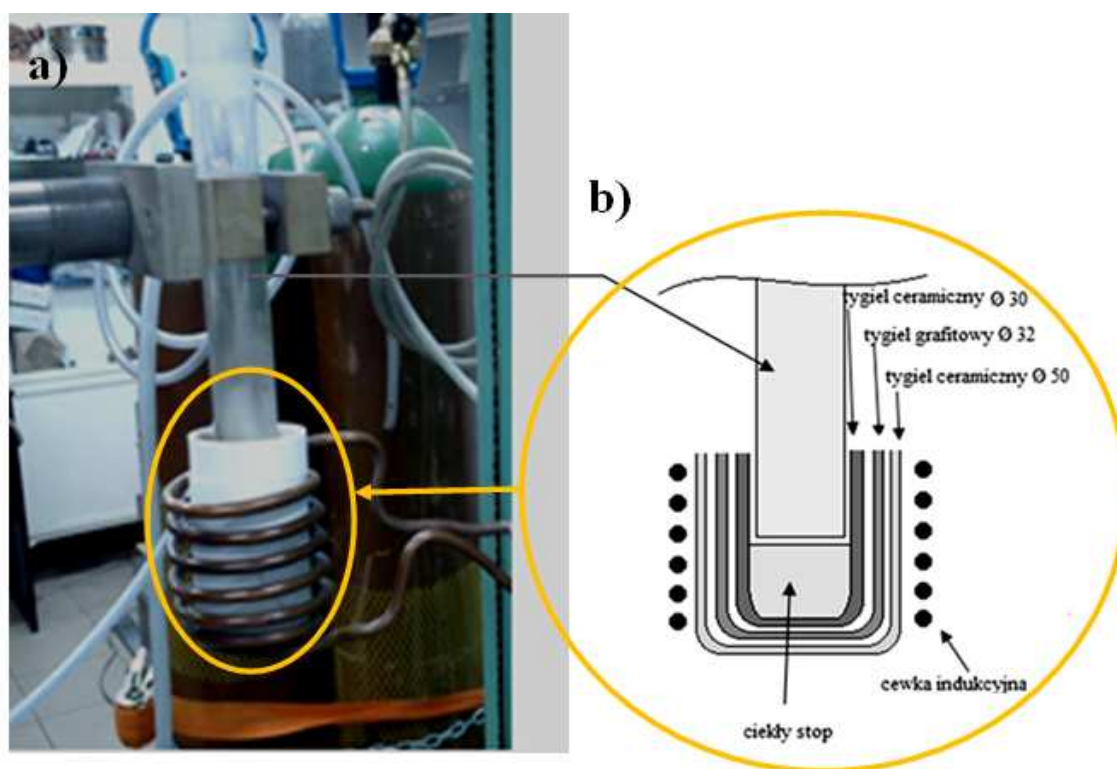
Następnie rozdrobnione pierwiastki odważono na wadze analitycznej z dokładnością do 1 mg w określonych proporcjach. W tablicy 1 przedstawiono udziały pierwiastków w gramach dla stopu $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$ (at%).

Po naważeniu kolejnym krokiem w procesie wytwarzania stopu było topienie odważonych pierwiastków. W tym celu zastosowano nagrzewanie indukcyjne (przy użyciu pieca REL 15 TECHMA-ELCAL) oraz dwa tygły ceramiczne o średnicach 30 mm i 50 mm, a także tygiel grafitowy o średnicy 32 mm. Na rysunku 1 przedstawiono zdjęcie oraz przekrój stanowiska do topienia znajdującego się w laboratorium Instytutu Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej.

Tablica 1. Naważki dla stopu $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$

Table 1. The weight of magnesium, zinc and calcium for 10 gram of $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$ alloy

Pierwiastek	Temperatura topnienia pierwiastka	Udział pierwiastka w stopie $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$ /10g
Mg	650°C	4,5355 g
Zn	420°C	5,0246 g
Ca	830°C	0,4399 g



Rysunek 1. Stanowisko do przetapiania znajdujące się w laboratorium Instytutu Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej (a) oraz przekrój tygli umieszczonych w cewce indukcyjnej (b)

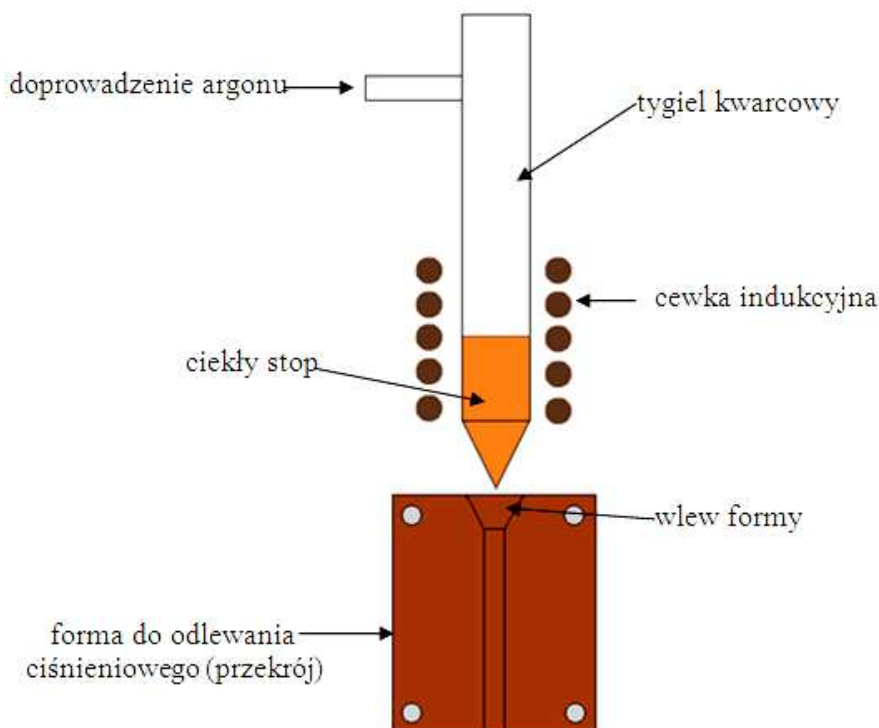
Figure 1. Station to melting alloys, which find in the Institute of Engineering Materials and Biomaterials on Faculty of Mechanical Engineering of the Silesian University (a) and cross-section of crucibles placed in the inductor (b)

W pierwszym kroku roztopiono cynk, ponieważ ma najniższą temperaturę topnienia (ok. 420°C). Po upłynięciu pierwiastka stopniowo dodawano części magnezu, którego temperatura topnienia wynosi ok. 650°C. Podczas topienia pierwiastków przez rurę kwarcową doprowadzano argon, w celu ochrony przed utlenianiem się stopu. Przy tak wykonywanym procesie, temperatura topnienia stopu powoli wzrasta, dzięki czemu zmniejsza się ryzyko przegrzania ciekłego materiału i parowania topionych dodatków stopowych. W końcowej fazie do stopu magnezu z cynkiem dodano wapń, ponieważ posiada najwyższą temperaturę topnienia (ok. 830°C). Otrzymany stop pozostawiono do schłodzenia pod osłoną argonu, a następnie rozdrobniono mechanicznie do procesu odlewania.

Oprządkowanie stanowiska do odlewania ciśnieniowego zawierało:

- piec z cewką indukcyjną,
- formę miedzianą do wytwarzania prętów o średnicy 2 mm chłodzona wodą,
- tygiel kwarcowy, w którym roztopiono rozdrobniony wlewk,
- butla z argonem.

Na rysunku 2 przedstawiono metodę odlewania ciśnieniowego do formy miedzianej.

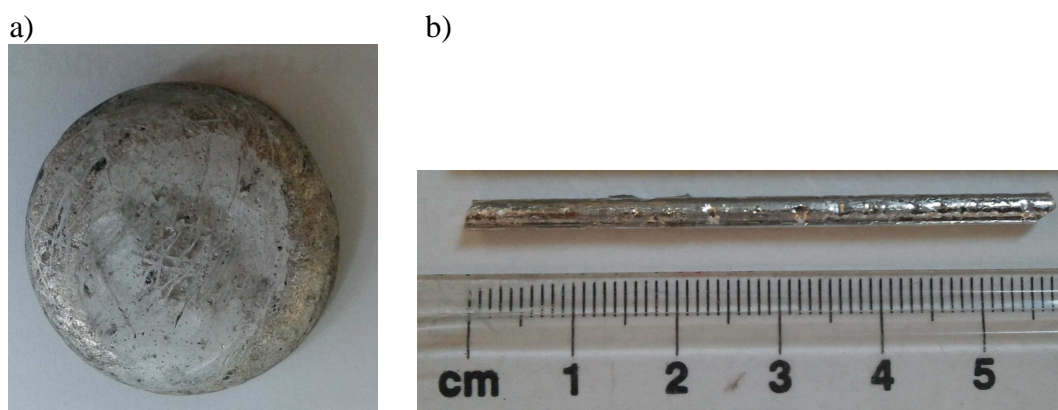


Rysunek 2. Metoda odlewania ciśnieniowego do formy miedzianej

Figure 2. The pressure casting method to copper mold

Po przygotowaniu stanowiska roztopiono stop znajdujący się w tyglu za pomocą pieca indukcyjnego. Następnie pod ciśnieniem gazu (argonu) wprowadzono ciekły stop do formy miedzianej chłodzonej wodą. Cały proces odlewania odbył się w osłonie argonu ze względu na duże powinowactwo tlenu do składników stopu.

Na rysunku 3 przedstawiono zdjęcia wlewka stopu wstępnego $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$ po procesie przetapiania oraz pręt o średnicy 2 mm odlany metodą odlewania ciśnieniowego do formy miedzianej.

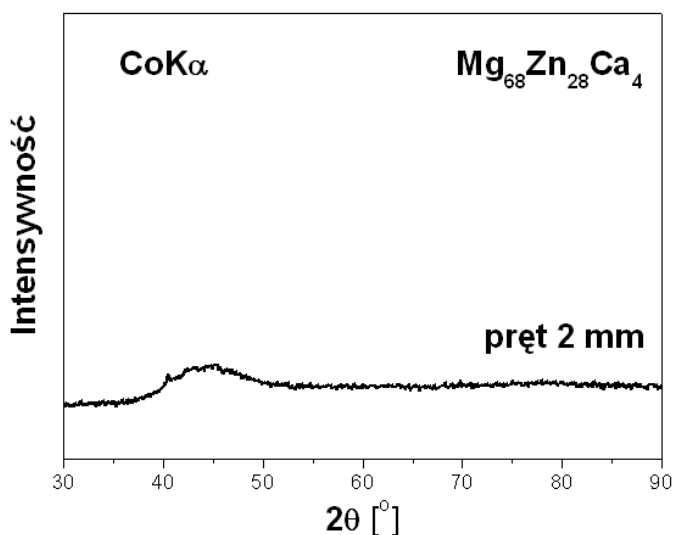


Rysunek 3. Zdjęcia wlewka stopu wstępnego (a) oraz pręta o średnicy 2 mm (b) o składzie chemicznym $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$

Figure 3. Photograph of master alloy (a) and rods with a diameter of 2 mm (b) with the chemical composition $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4(at\%)$

3. WYNIKI BADAŃ AMORFICZNEGO STOPU $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$

Badania strukturalne próbki $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$ w postaci pręta o średnicy 2 mm wykonano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert Pro firmy Panalytical, stosując lampę z anodą kobaltową ($CoK\alpha$). Pomiar przeprowadzono w zakresie kątów 2θ od 30° do 90° . W przypadku próbki $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$ zidentyfikowano fazę amorficzną. Poszerzenie w zakresie $40-50^\circ$ jest cechą charakterystyczną struktury amorficznej stopów metali.



Rysunek 4. Dyfraktogram rentgenowskiej analizy fazowej próbki stopu amorficznego $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$

Figure 4. The XRD pattern of X-ray phase analysis of amorphous $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$ alloy

Próby ściskania wykonano na maszynie wytrzymałościowej firmy Zwick/Roell ZO20. Siła wstępna wynosiła 1 N. Średnia wytrzymałość na ściskanie dla stopu amorficznego $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$

wyniosła 128 MPa. W tablicy 2 przedstawiono wyniki prób ściskania trzech próbek szkła metalicznego $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$ w postaci pręta o średnicy 2 mm.

Tablica 2. Wyniki prób ściskania próbek ze stopu amorficznego $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$
Table 2. Results of compression tests of the $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$ amorphous alloy

Numer próbki ze stopu $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$	Wytrzymałość na ściskanie, MPa	Średnia wytrzymałość na ściskanie, MPa
1	136	128
2	128	
3	121	

4. PODSUMOWANIE

Biokompatybilność składu chemicznego amorficznych stopów magnezu o składzie $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$ rozwiązuje problem korodujących po pewnym okresie użytkowania w ciele człowieka toksycznych implantów. Jednakże jednofazowa struktura amorficzna jest odpowiedzialna nie tylko za dobre własności mechaniczne i odporność na korozję, ale powoduje też kruchość tego stopu. Może to znacznie zawęzić obszar stosowania tego szkła metalicznego w medycynie.

LITERATURA

1. D. Siewieczek, Wybrane materiały amorficzne i nanokrystaliczne stopów na osnowie Ni lub Fe, Open Access Library 4 (2011) 15.
2. M. Karolus, Rentgenowska metoda badania struktury materiałów amorficznych i nanokrystalicznych, Uniwersytet Śląski: WW Oficyna Wydawnicza, 2011, 15-18.
3. L.A. Dobrzański, Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, WNT, Gliwice, 2002, 154-155.
4. Y.Z. Du, M.Y. Zheng, X.G. Qiao, K. Wu, X.D. Liu, G.J. Wang, X.Y. Lv, Microstructure and mechanical properties of Mg–Zn–Ca–Ce alloy processed by semi-continuous casting, Materials Science & Engineering A 582 (2013) 134-139.
5. J.F. Wang, S. Hhuang, S.F. Guo, Y.Y. Wei, F.S. Pan, Effects of cooling rate on microstructure, mechanical and corrosion properties of Mg–Zn–Ca alloy, Transactions of Nonferrous Metals Society of China 23 (2013) 1930-1935.
6. J. Reifenrath, D. Bormann, A. Meyer-Lindenberg, Magnesium Alloys as Promising Degradable Implant Materials in Orthopedic Research, in: Magnesium Alloys - Corrosion and Surface Treatments, InTech, Croatia, 2011, 93-108.
7. S. Zhang, J. Li, Y. Song, Ch. Zhao, X. Zhang, Ch. Xie, Y. Zhang, H. Tao, Y. He, Y. Jiang, Y. Bian, In vitro degradation, hemolysis and MC3T3-E1 cell adhesion of biodegradable Mg–Zn alloy, Materials Science and Engineering 29 (2009) 1907-1912.
8. S. Zhang, X. Zhang, Ch. Zhao, J. Li, Y. Song, Ch. Xie, H. Tao, Y. Zhang, Y. He, Y. Jiang, Y. Bian, Research on an Mg–Zn alloy as a degradable biomaterial, Acta Biomaterialia 6 (2010) 626-640.