



**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



INSTYTUT METALURGII  
I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ  
im. Aleksandra Krupkowskiego  
Polskiej Akademii Nauk

**UNIA EUROPEJSKA**  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



# Biodegradowalne stopy magnezu do zastosowań biomedycznych

mgr inż. Katarzyna Kubok

Promotor: Prof. PAN, dr hab. Lidia Lityńska – Dobrzyńska

Promotor pomocniczy: dr Anna Wierzbicka - Miernik

• Interdyscyplinarne studia doktoranckie z zakresu inżynierii materiałowej z wykładowym językiem angielskim •

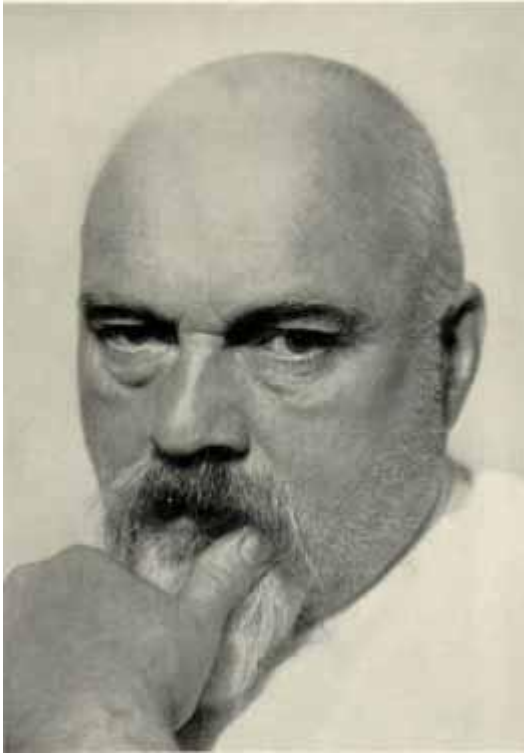
Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk

Ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków, tel. + 48 (12) 295 28 28, faks. + 48 (12) 295 28 04

<http://www.imim-phd.edu.pl/>

Projekt współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

# Historia biodegradowalnych stopów magnezu



Prof. Erwin Payr, lekarz

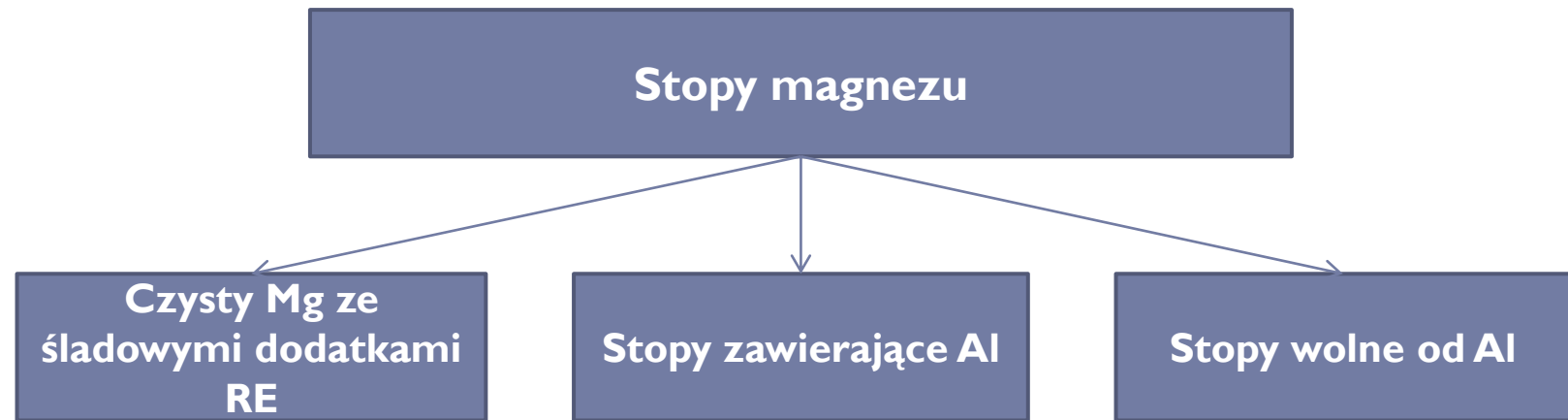
- Mg w układzie sercowo-naczyniowym
  - złącza dla naczyń krwionośnych
  - leczenie tętniaków
  - stenty
  - biobaterie dla rozruszników serca
  
- Mg w układzie mięśniowo-szkieletowym
  - **ortopedia i traumatologia**
  - endoprotezoplastyka stawów
  
- Mg w chirurgii ogólnej
  - organy wewnętrzne – wątroba, jelita
  - naczylniki i tętniaki
  - odbudowa połączeń nerwowych
  - nici chirurgiczne

W **1900** - stabilizatory, gwoździe, druty, śruby, płytki wykonane z magnezu



# Stopy magnezu badane pod względem zastosowań biomedycznych

---



**Al** – niebezpieczne ze względu na możliwość wywołania choroby Alzheimerera

RE – kwestionowana biogodność

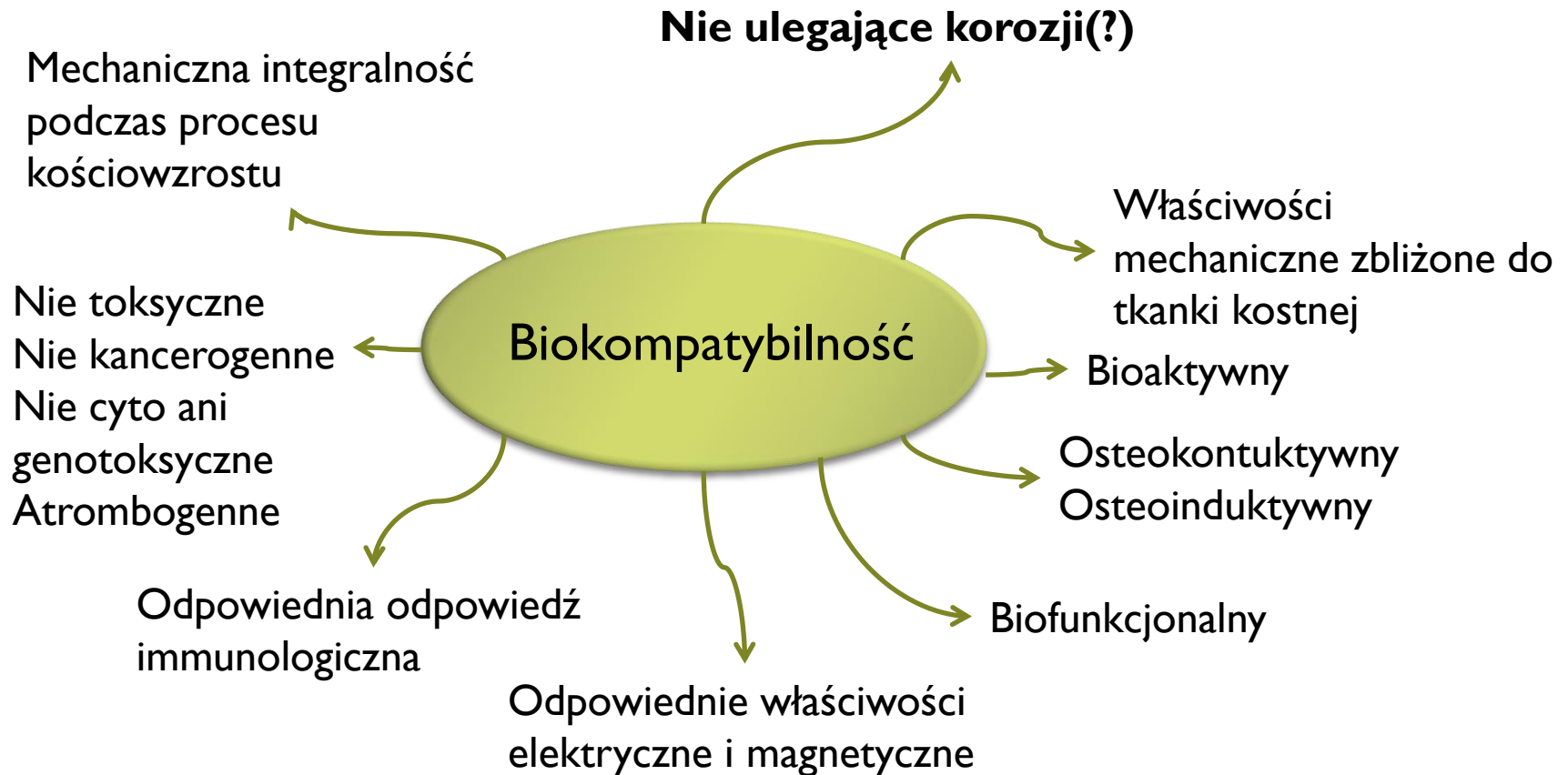
AZ91  
AZ31  
AE21  
AE21  
AZ z dodatkiem Ca  
LAE442

Układy:  
WE, MZ, WZ  
Mg-Ca  
**Mg-Zn-Ca**  
Mg-Zn-Ca-Mn  
(WE43)

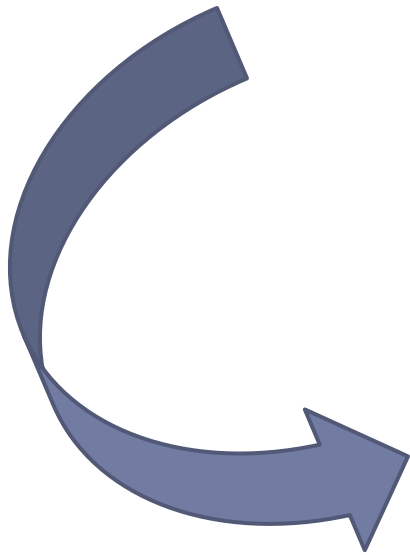


# Metaliczne implanty kostne- wymagania

---

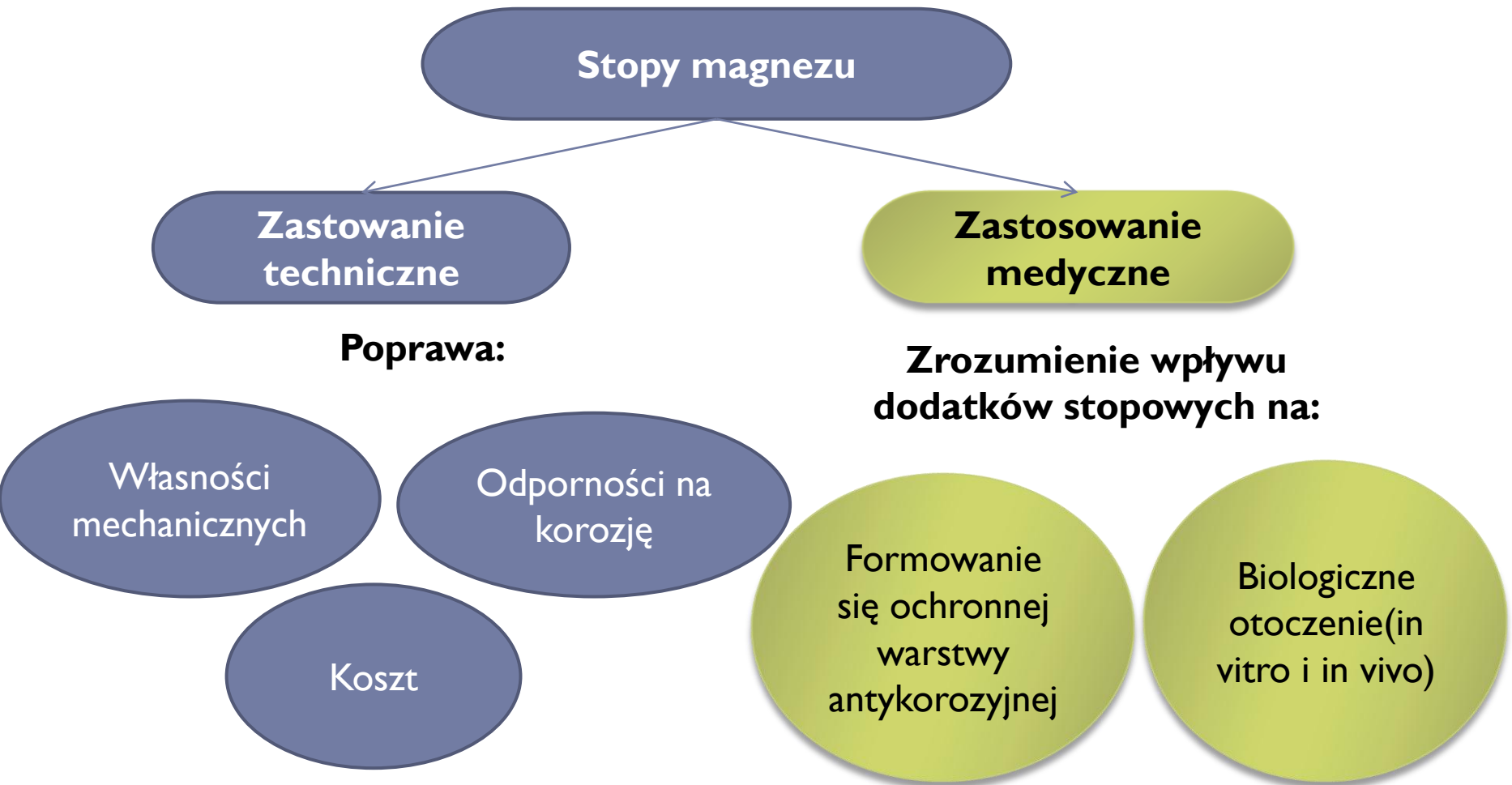


Biodegradowalne  
stopy Mg jako  
biomateriał na  
implanty kostne

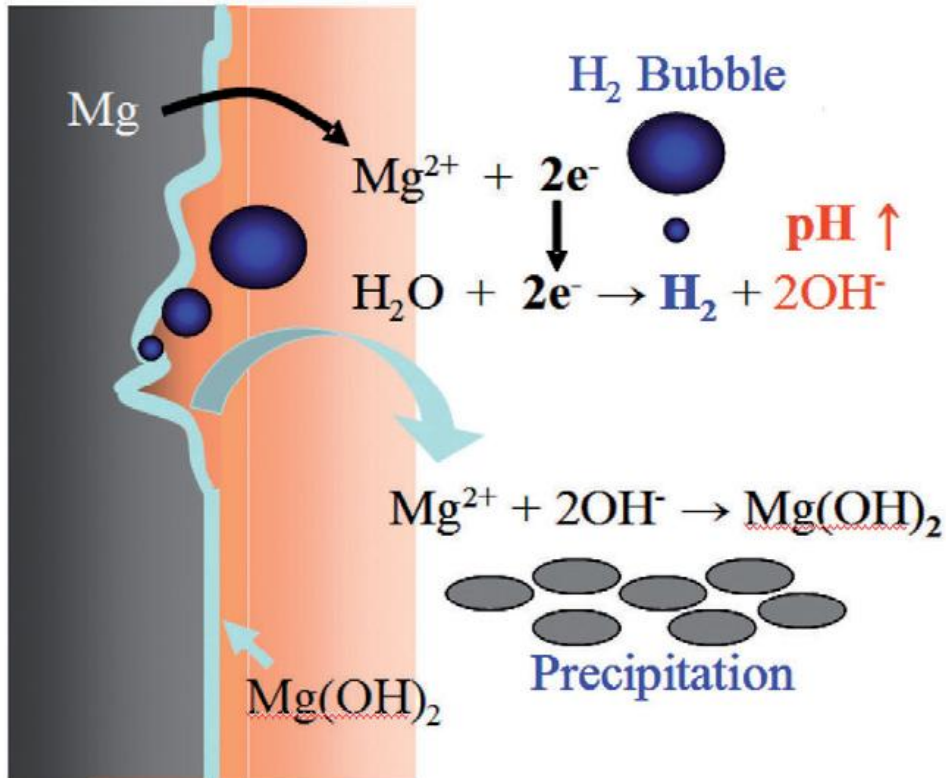


# Różne cele w zależności od aplikacji

---



# Korozja stopów magnezu



Schematyczna ilustracja degradacji stopów magnezu

Cel: Zbadanie związku pomiędzy składem chemicznym, mikrostrukturą, korozją a właściwościami mechanicznymi

Badania korozji metodą pomiaru zmiany masy oraz EIS (elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej)

Roztwory mogące symulować środowisko organizmu ludzkiego:

SBF

PBS

HBSS

# Jak wybrać odpowiedni skład stopu?





# Wybrane dodatki stopowe

---

## ▶ **Zn**

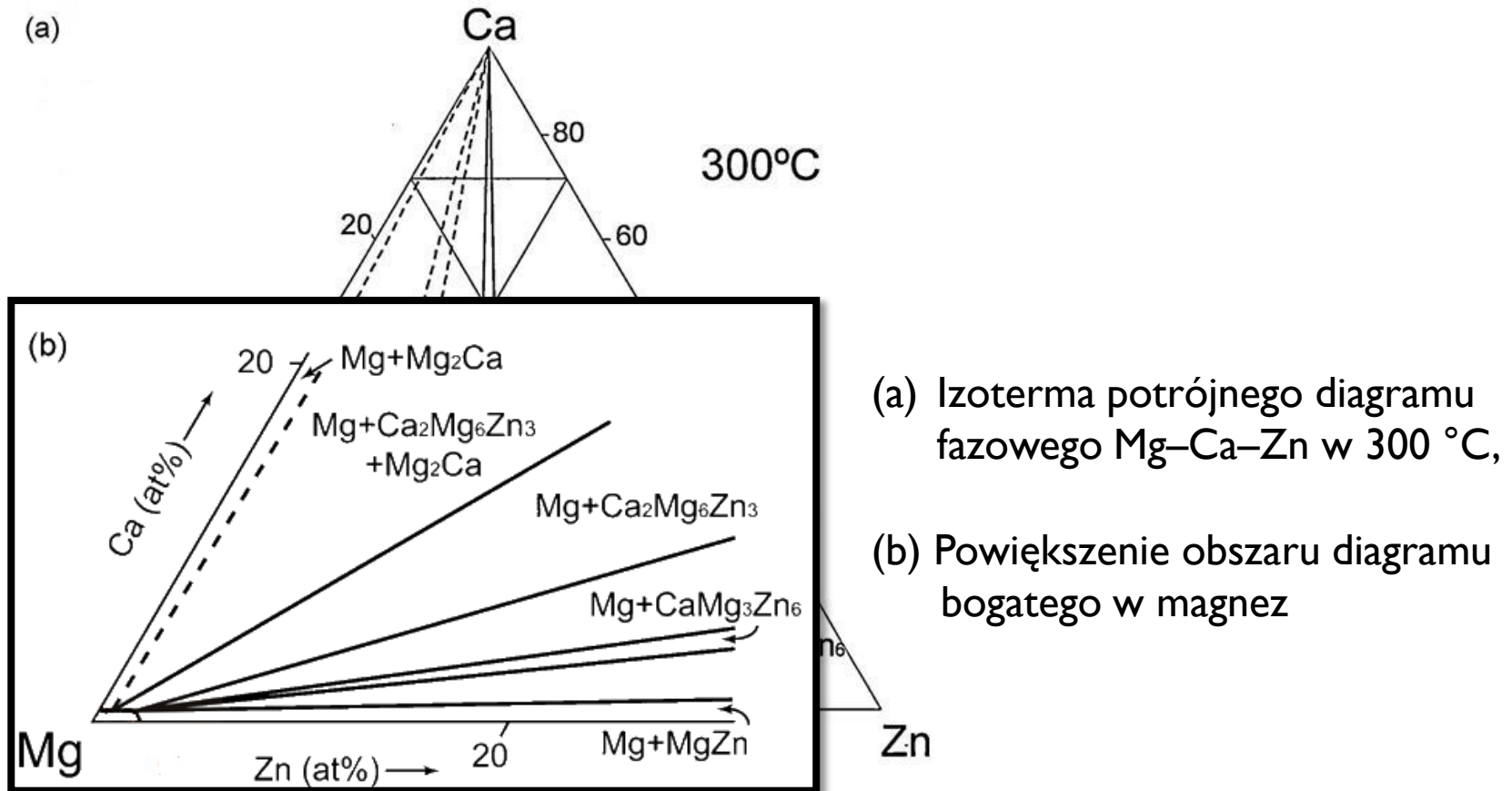
- biokompatybilny
- stopy z układu Mg-Zn ulegają utwardzeniu w procesie starzenia

## ▶ **Ca**

- biokompatybilny
  - rozdrabnia ziarno
  - poprawia lejność
  - podwyższa odporność na pełzanie i twardość jeśli dodany do układu Mg-Zn
- 



# Diagram fazowy Mg-Ca-Zn



Na podstawie: Oh-ishi, K., Watanabe, R., Mendis, C. Hono, K., (2009). Age-hardening response of Mg-0.3 at.% Ca alloys with different Zn contents. *Materials Science and Engineering: A*, 526(1-2), 177-184

# Wybrane składy

- ▶ Bazując na literaturze i diagramie fazowym Mg-Zn-Ca wybrano następujące składy (% wag.):

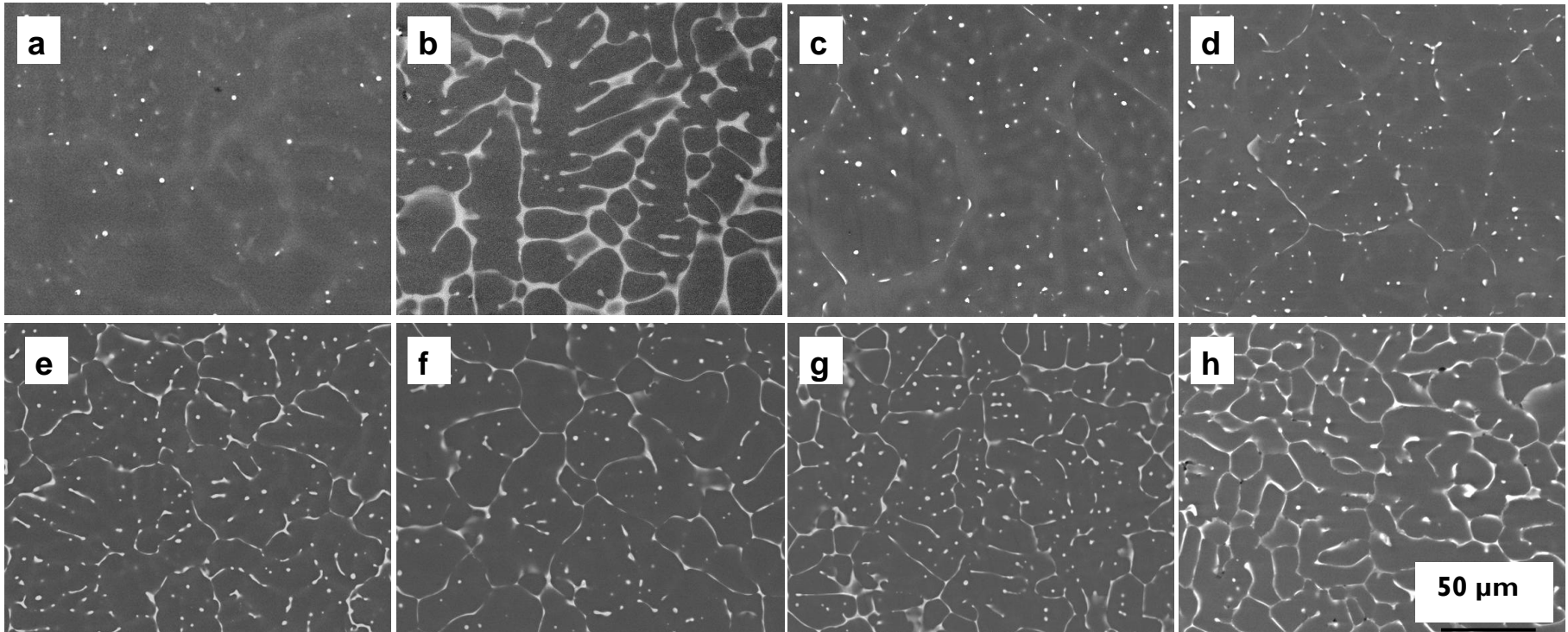
- Mg-3Zn (stop ref.)
- Mg-3Ca (stop ref.)
- Mg-3Zn-0.2Ca
- Mg-3Zn-0.5Ca
- Mg-3Zn-0.7Ca
- Mg-3Zn-1.0Ca
- Mg-3Zn-1.3Ca
- Mg-3Zn-3.0Ca

Alloy	Composition (wt. %)			Composition (at. %)			Ca/Zn (at. %)
	Mg	Zn	Ca	Mg	Zn	Ca	
Mg-3Zn	97	3	-	98.86	1.14	-	-
Mg-3Ca	97	-	3	98.16	-	1.84	-
Mg-3Zn-0.2Ca	96.8	3	0.2	98.74	1.14	0.12	0.11
Mg-3Zn-0.5Ca	96.5	3	0.5	98.55	1.14	0.31	0.27
Mg-3Zn-0.7Ca	96.3	3	0.7	98.43	1.14	0.43	0.38
Mg-3Zn-1.0Ca	96.0	3	1.0	98.24	1.14	0.62	0.54
Mg-3Zn-1.3Ca	95.7	3	1.3	98.05	1.14	0.81	0.71
Mg-3Ca-3Zn	94	3	3	96.97	1.15	1.88	1.63

**Ca zmienia rozpuszczalność Zn  
w Mg**

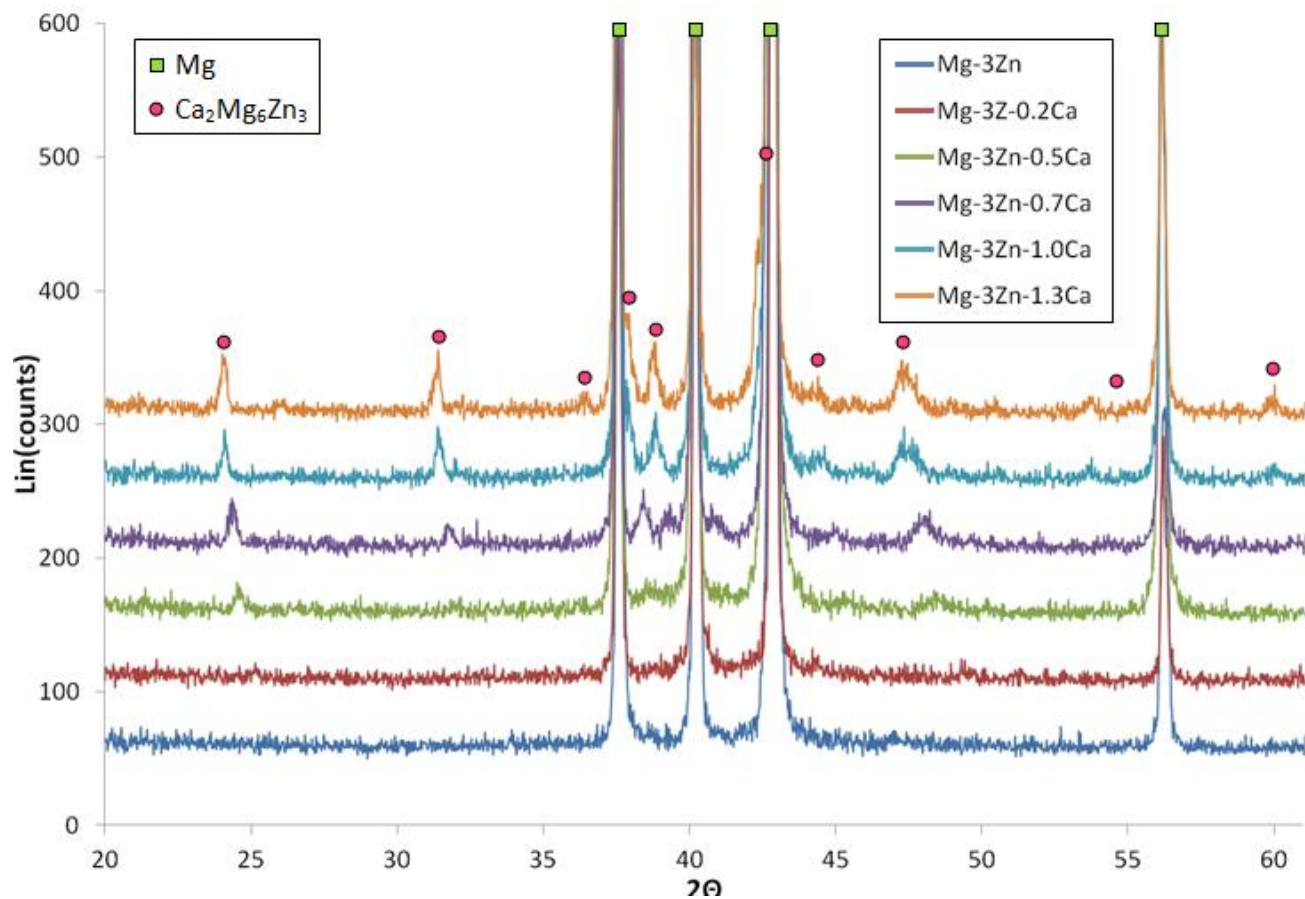
# Wyniki: SEM, przykłady

Wszystkie badane stopy charakteryzują się mikrostrukturą dendrytyczną  $\alpha$ -Mg, natomiast fazy podwójne i faza potrójna znajdują się w przestrzeniach międzydendrytycznych oraz w środku dendrytów.



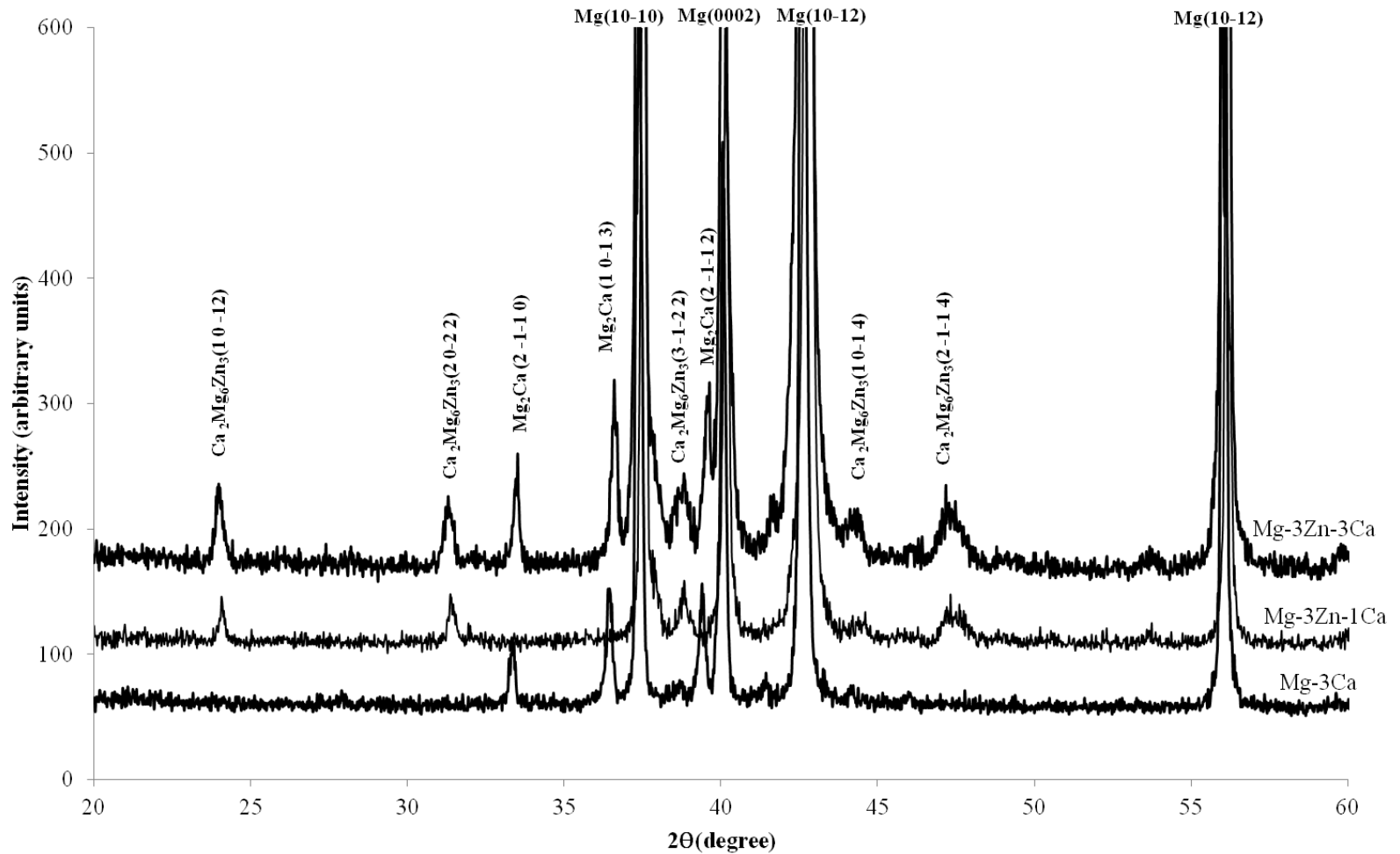
a) Mg-3Zn; b) Mg-3Ca; c) Mg-3Zn-0.2Ca; d) Mg-3Zn-0.5Ca; e) Mg-3Zn-0.7Ca; f) Mg-3Zn-1.0Ca; g) Mg-3Zn-1.3Ca, h) Mg-3Zn-3Ca; BSE; 20kV

# Wyniki: XRD

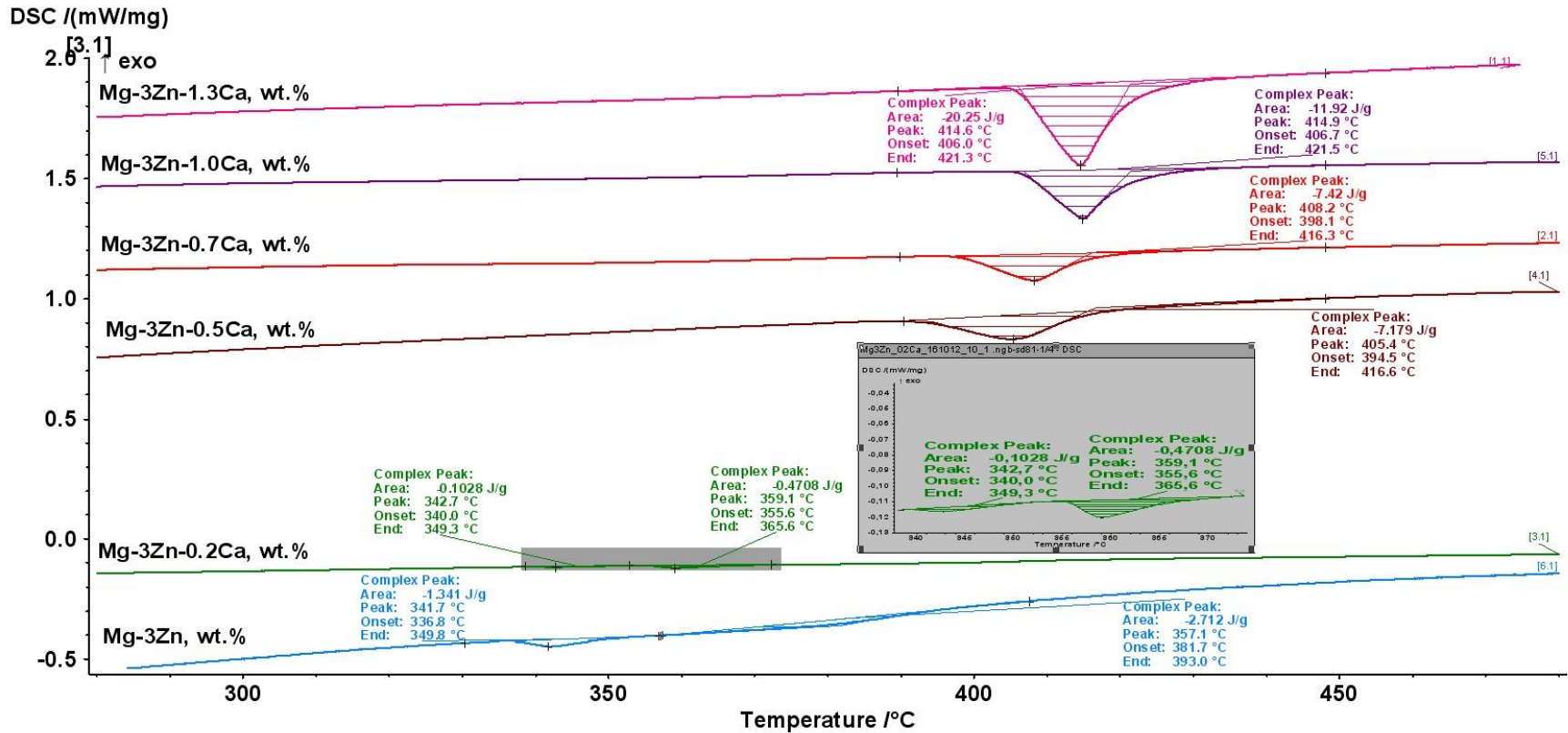


Parametry komórki heksagonalnej dla  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$  zmieniają się a: od 9.725 do 9.912 c: od 10.148 do 10.352 ze wzrastającą zawartością Ca w stopie

# Wyniki: XRD

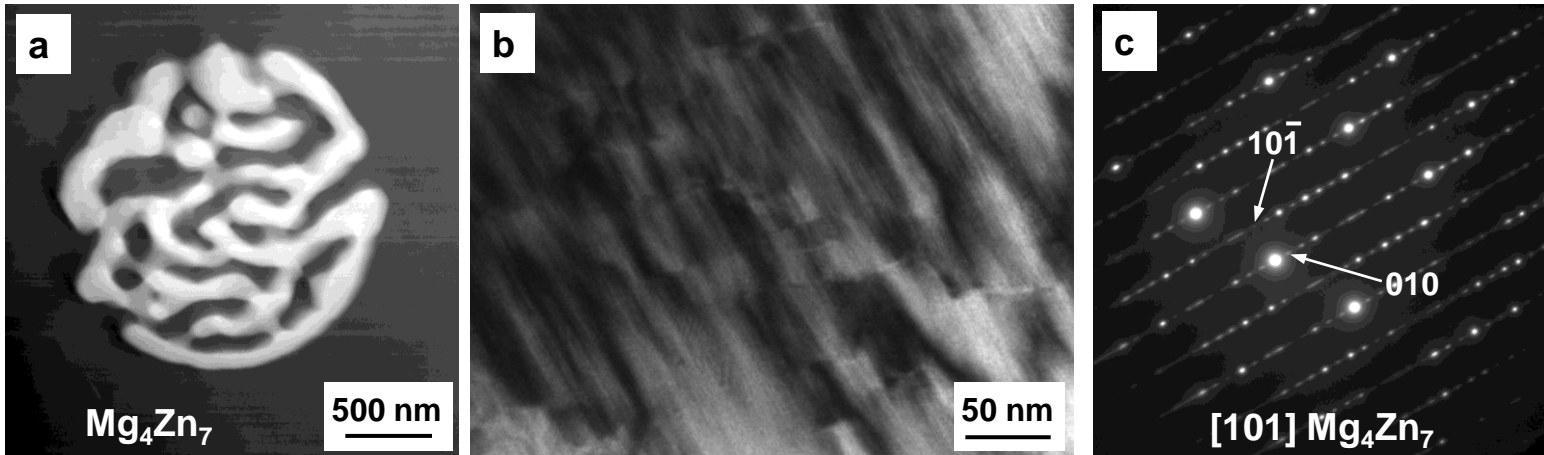


# Wyniki: DSC

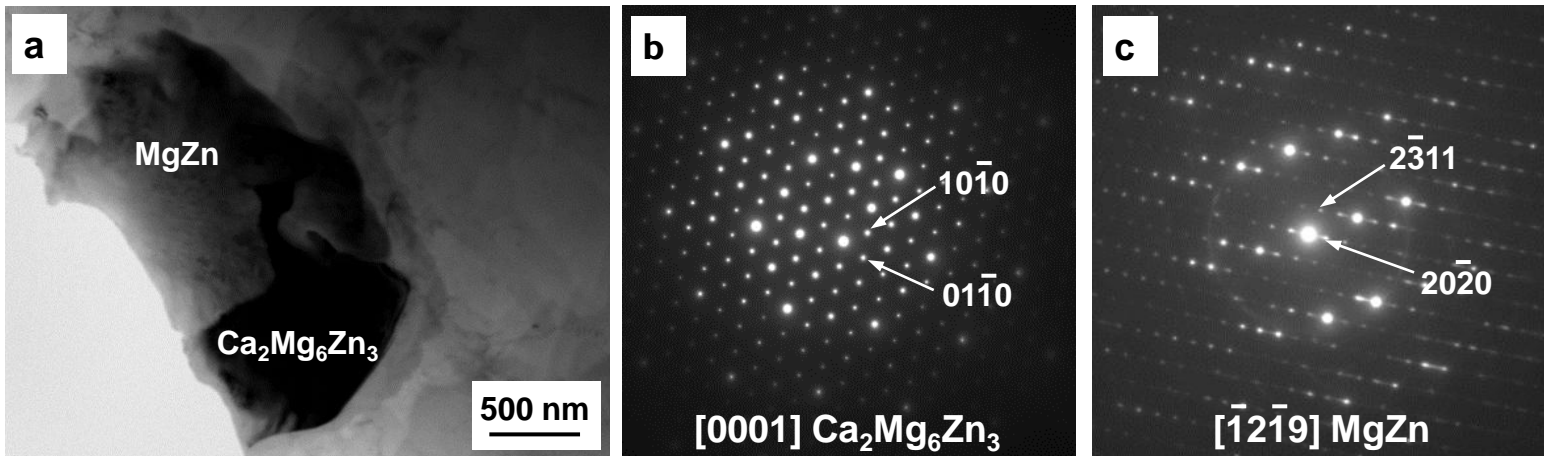


DSC również pozwala na zidentyfikowanie faz występujących w materiale

# Wyniki: TEM, przykłady



**Mg-3Zn;** a) STEM, faza  $\text{Mg}_4\text{Zn}_7$ ; b) BF-TEM; c) dyfrakcja elektronowa

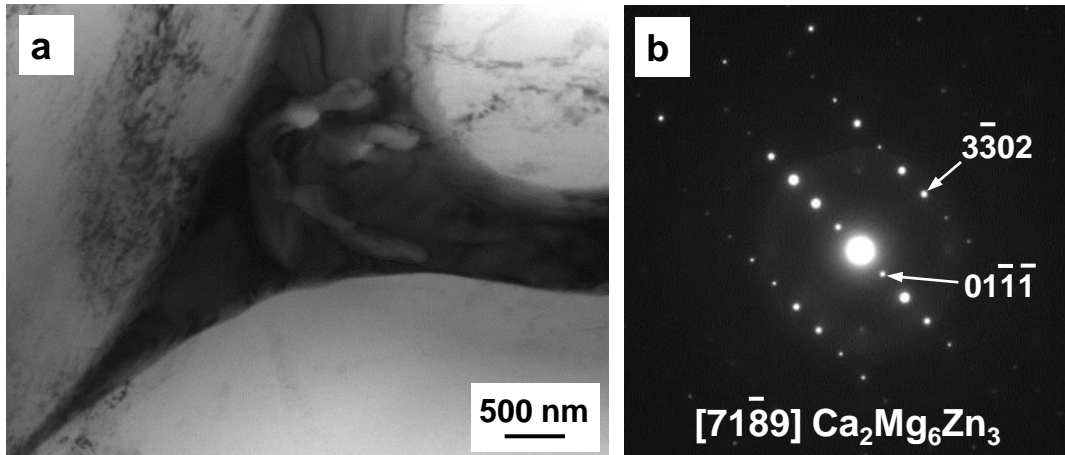


**Mg-3Zn-0.2Ca;** a) BF, fazy  $\text{MgZn}$  i  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ ; b, c) dyfrakcja elektronowa

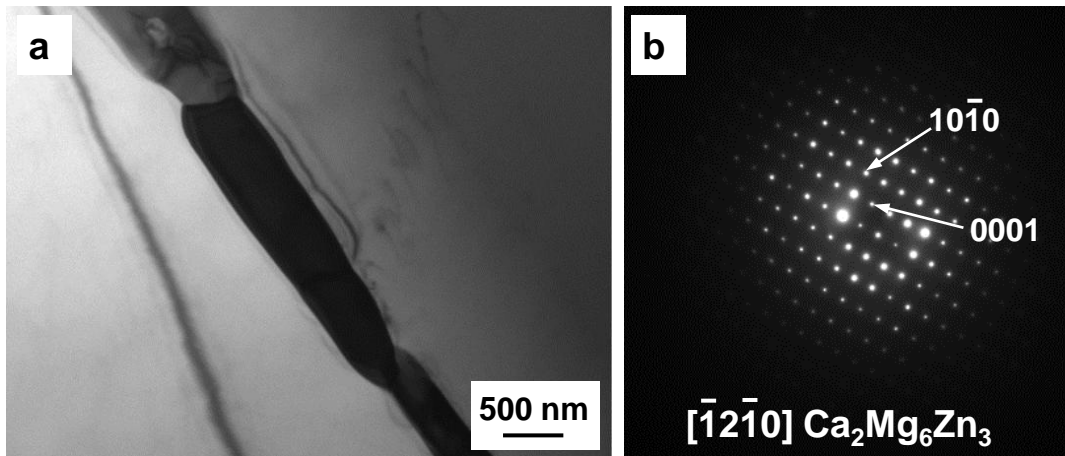




# Wyniki: TEM, przykłady

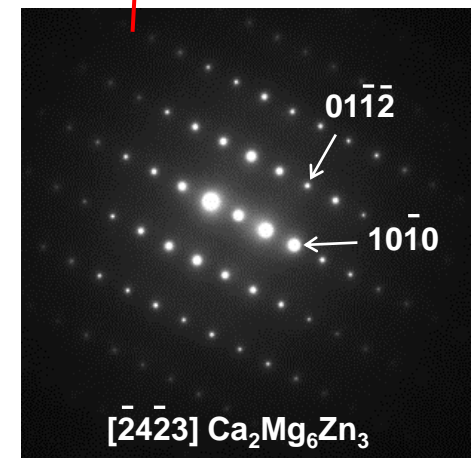
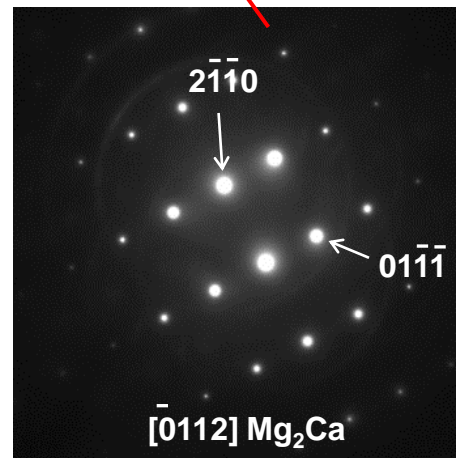
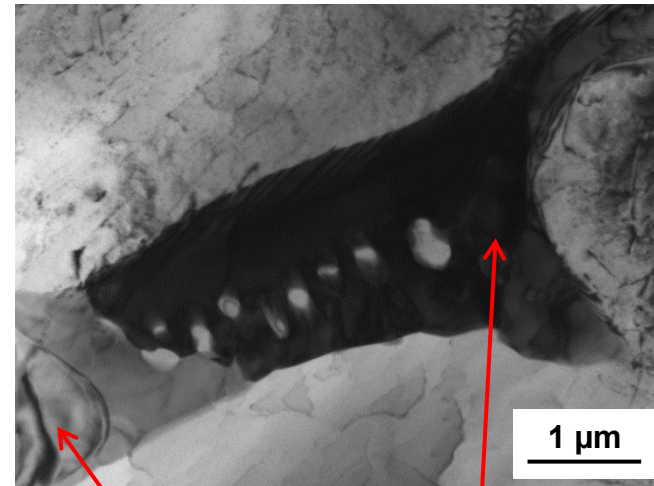
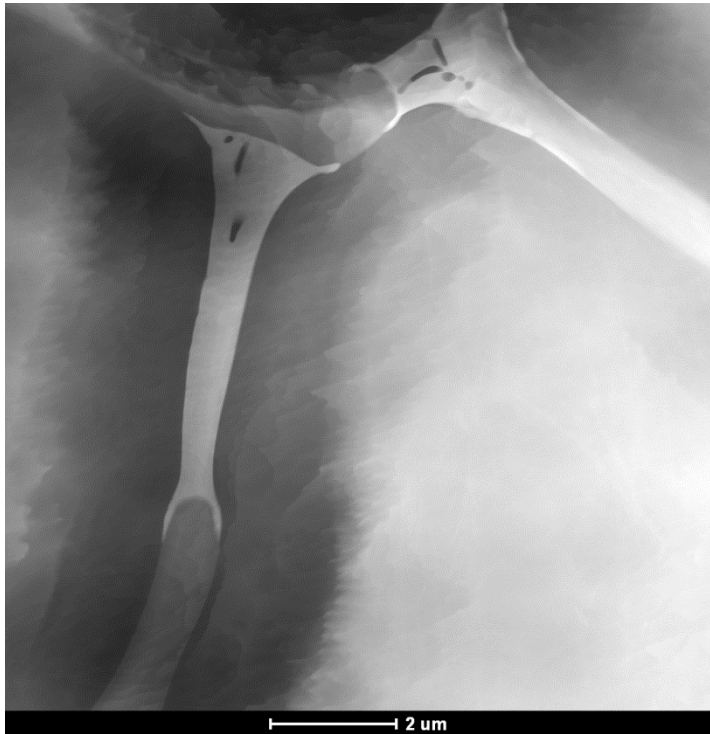


**Mg-3Zn-0.5Ca;** a)BF,  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$  phase; b) corresponding SADP



**Mg-3Zn-1.3Ca;** a)BF, faza  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ ; b) dyfrakcja elektronowa

# Wyniki: TEM, przykłady



**Mg-3Zn-3Ca**; Obraz STEM-HAADF, obraz TEM oraz dyfrakcje elektronowe

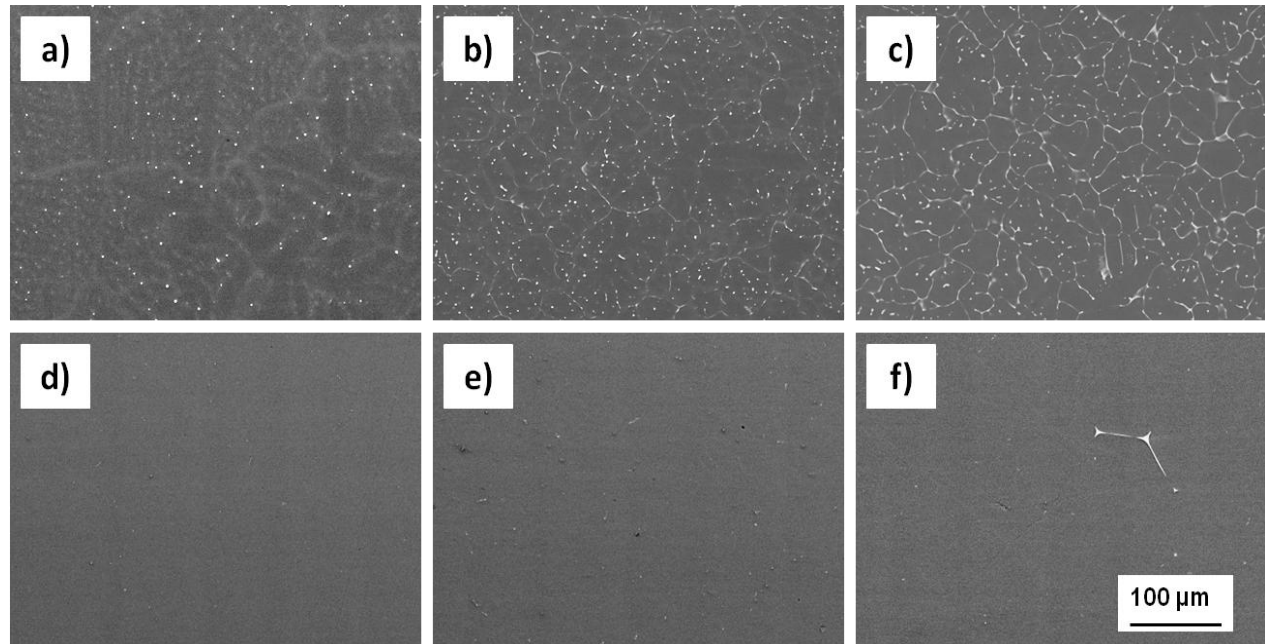


# Umacnianie wydzieleniowe - przesycanie

Obróbka cieplna została tak zaprojektowana aby zapobiec topieniu się faz na granicach dendrytów:

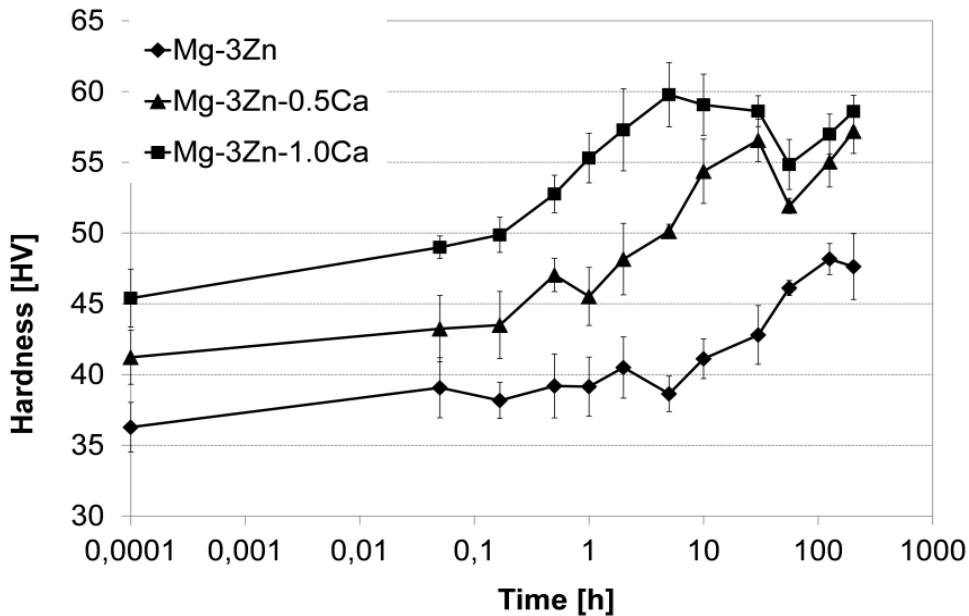
- 1) wygrzewanie w temperaturze 300 °C przez 48h;
- 2) quasi-statyczne grzanie (2 °C /h) do temperatury 450 °C ;
- 3) utrzymywanie w temperaturze 450 °C przez 18h;
- 4) szybkie chłodzenie
- 5) starzenie w temperaturze 175 °C w oleju silikonowym

Stopy:  
Mg-3Zn  
Mg-3Zn-0.5Ca  
Mg-3Zn-1.0Ca



Zdjęcia SEM stopów po odlaniu: (a) Mg-3Zn, (b) Mg-3Zn-0.5Ca, (c) Mg-3Zn-1.0Ca oraz obróbce cieplnej: (d) Mg-3Zn, (e) Mg-3Zn-0.5Ca, (f) Mg-3Zn-1.0Ca, BSE 20kV

# Umacnianie wydzieleniowe - starzenie



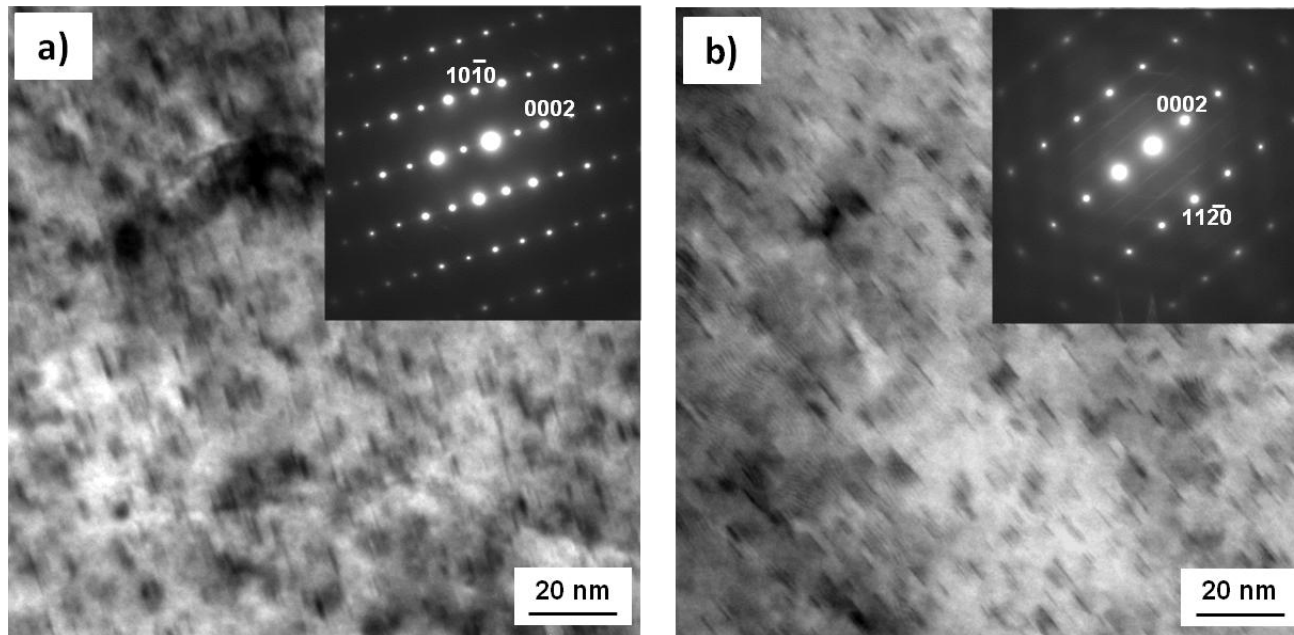
- Dodatek Ca podnosi twardość z 36 HV dla stopu podwójnego do 45 HV dla stopu zawierającego 1 % wag. Ca.
- Podczas początkowego okresu starzenia twardość wzrasta proporcjonalnie dla wszystkich stopów
- Stopy zawierające Ca osiągają maksimum twardości:
  - 60 HV po 5 h dla Mg-3Zn-1.0Ca
  - 55 HV po 25h dla Mg-3Zn-0.5Ca
- Maksimum twardości przesuwa się w stronę dłuższych czasów wraz z malejącą zawartością Ca.

Twardość vs czas starzenia w 175°C dla stopów:  
Mg-3Zn, Mg-3Zn-0.5Ca, and Mg-3Zn-1.0Ca  
(% wag.)



# Umacnianie wydzieleniowe - starzenie

---



Mg-3Zn-1Ca starzone 5h/175°C (maximum twardości)  
oś pasa: a) [11-20]  $\alpha(\text{Mg})$ , b) [1-100]  $\alpha(\text{Mg})$



# Podsumowanie

---

- ▶ Wszystkie badane stopy posiadają po odlaniu mikrostrukturę dendrytyczną  $\alpha$ -Mg, z obecnością faz międzymetalicznych w przestrzeniach międzydendrytycznych
- ▶ Główną fazą międzymetaliczną w stopie Mg-3Zn (referencyjnym) była faza  $\text{Mg}_4\text{Zn}_7$ , natomiast w stopie Mg-3Ca faza  $\text{Mg}_2\text{Ca}$
- ▶ Dodatek Ca powoduje tworzenie się heksagonalnej fazy potrójnej  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ , opisywanej również jako  $\text{Ca}_3\text{Mg}_x\text{Zn}_{15-x}$ .
- ▶ Stosunek Mg/Zn w tej fazie zmienia się od wartości 0.59 dla stopu Mg-3Zn-0.2Ca do 2.72 dla stopu Mg-3Zn-1.3Ca, co związane jest ze zwiększaniem się parametrów komórki elementarnej.
- ▶ Dodatek wapnia powoduje wzrost twardości stopów, wzrost twardości stopów związany z umocnieniem wydzieleniowym związany jest z wytrącaniem się nano wydzieleni o kształcie dysku





**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



INSTYTUT METALURGII  
I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ  
im. Aleksandra Krupkowskiego  
Polskiej Akademii Nauk

**UNIA EUROPEJSKA**  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



# Dziękuję za uwagę

- Interdyscyplinarne studia doktoranckie z zakresu inżynierii materiałowej z wykładowym językiem angielskim •

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk

Ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków, tel. + 48 (12) 295 28 28, faks. + 48 (12) 295 28 04

<http://www.imim-phd.edu.pl/>

Projekt współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego