

Mechanické a korózne vlastnosti železo-mangánových materiálov spekaných za prítomnosti plazmy

Mechanical and corrosion properties of iron-mangan materials sintered in the presence of plasma

Orságová Králová Z.¹, Kupková M.², Hrubovčáková M.², Zelenák A.², Oriňaková R.¹, Morovská Turoňová A.², Žáková K.³, Kupka M.³, Koval' K.², Šišoláková I.¹

¹ Katedra fyzikálnej chémie, Univerzita P. J. Šafárika v Košiciach, Košice, Slovenská republika

² Ústav materiálového výskumu, Slovenská akadémia vied, Košice, Slovenská republika

³ Ústav experimentálnej fyziky, Slovenská akadémia vied, Košice, Slovenská republika

E-mail: zuzana.orsagova.kralova @upjs.sk

Súčasný trend vo vývoji nových kovových materiálov pre niektoré typy implantátov sa obracia od trvalých, biologicky inertných materiálov k využívaniu telu-vlastných biodegradovateľných materiálov. Fe–Mn zliatiny sú vysoko perspektívny materiál pre novú generáciu dočasných, biologicky odbúrateľných implantátov. Cieľom nášho výskumu bolo študovať mechanické a korózne vlastnosti práškových systémov s obsahom 25, 30, a 35 hm % mangánu lisovaním, spekaním a prespekaním metódou "spark plasma sintering". Študovali sme vplyv spôsobu prípravy (lisovania a tepelnej úpravy) na mikroštruktúru, fázové zloženie a korózne vlastnosti získaných zliatin.

The current trend in development of new metallic materials for certain types of implants is turning away from permanent, biologically inert materials to the use of biodegradable materials. Fe–Mn alloys represent high perspective material for development of new generation of temporary and biodegradable implants. The aim of this work was to study mechanical and corrosion characteristics of powder samples containing 25, 30 and 35 wt % of Mn which are fabricated by pressing, sintering, and additional spark plasma sintering. The influence of preparation method (pressing and sintering) to microstructure, phased composition and corrosion behavior of prepared alloys was studied.

ÚVOD

Narastajúca priemerná dĺžka života človeka a zvyšujúce sa životné tempo so sebou prinášajú zvýšené opotrebovanie kĺbov, deformáciu tkanív a tiež narastajúci počet úrazov a nehôd. Potreba nahrádzať rôzne časti ľudského tela, ktoré už nie sú schopné uspokojivo plniť svoju funkciu z toho dôvodu rapídne narastá [1,2]. Látky, z ktorých sa implantačné náhrady vyrábajú nazývame vo všeobecnosti biomateriály [3–5]. Prvotne boli ako náhrady rôznych častí tela používané drôty a spony zo železa, zlata a platiny, ktoré sa ukázali ako nevyhovujúce. Vývoj implantátov prešiel dlhou cestou od vanádiovo-ocelových výstuží kostí, cez zliatiny Stellite® s Co–Cr základom, či rôzne druhy nehrdzavejúcej ocele 18-8 (18 % Cr, 8 % Ni), 18-8 Mo (2-4 % Mo), po zliatiny Vitallium® (19 % Cr, 9 % Ni) [6]. V pokročilom období sa lekári spolu s vedcami zamerali na aplikáciu biomateriálov v kardiochirurgii [7,8]. Pri prvotných aplikáciách biomateriálov v kardiochirurgii dochádzalo k vzniku krvných zrazenín (trombov) [1]. Až použitím inovatívnych materiálov (Vinyon®, nylon, Orlon®,

Dacron®, Teflon® a Ivalon®) sa podarilo tento problém eliminovať a okolo r.1960 bola vyrobená prvá komerčne použitá umelá srdcová chlopňa [6].

Nie všetky poškodenia tkaniva vyžadujú trvalú prítomnosť implantátu. V špecifických prípadoch je implantát nevyhnutný len po dobu remodelácie a hojenia tkaniva. Dnes zaužívaný spôsob liečby zahŕňa nevyhnutné chirurgické odstránenie implantátov z tela pacienta (fixačné skrutky a platničky), čo pre organizmus predstavuje možný zdroj neskorších komplikácií [9]. Z toho dôvodu sa výskum a vývoj biomateriálov v poslednom období zameriava na biologicky odbúrateľné materiály [10,11]. Úlohou týchto materiálov je poskytnúť mechanickú podporu a s postupujúcou regeneráciou tkaniva podliehať prirodzenej degradácii [12]. Jednou z významných výhod použitia takýchto materiálov je eliminovanie nutnosti ďalšej operácie nevyhnutnej na odstránenie permanentného implantátu a výrazné potlačenie možných vedľajších komplikácií ako sú zápaly, trombózy a pod. [13]. Najvhodnejšie materiály pre prípravu biologicky odbúrateľných implantátov sú polyméry a kovy. Medzi polyméry s naj-

vhodnejšími vlastnosťami radíme polyestery (PES), z kovových materiálov sú to zliatiny horčika a zliatiny železa. Hermawan a kol. pripravil zliatiny obsahujúce 20-35 hmot. % mangánu zmiešaním, zhutnením a zhlukovaním z elementárnych práškov Fe a Mn [14]. Po niekoľkých cykloch lisovania a spekania mali vzorky austenitickú štruktúru a vykazovali mechanické vlastnosti porovnateľné s vlastnosťami nehrdzavejúcej ocele typu 316L [15]. Korózne vlastnosti boli študované ponorovými skúškami v Hanksovom roztoku. Rýchlosť korózie materiálu Fe-25 hmot. % Mn bola 0,52 mm rok⁻¹, čo bola mierne vyššia rýchlosť ako pri Fe-35 hmot. % Mn. Tento výsledok pravdepodobne súvisí s rozdielmi v mikroštruktúre. Vo vzorke Fe-25 hmot. % Mn koexistujú ϵ -martenzit a γ -austenitové fázy a slúžia ako mikrogalanické miesta urýchľujúce koróziu, zatiaľ čo vzorka s obsahom Fe-35 hmot. % Mn obsahuje iba fázu γ -austenitu. Rýchlosť degradácie oboch Fe-Mn materiálov bola vyššia ako rýchlosť degradácie čistého železa (0,22-0,24 mm rok⁻¹) [14]. Využitie materiálov na báze železa a mangánu ako biodegradovateľných zliatin je v dnešnej dobe podrobené viacerým výskumom, ktoré sa venujú ich príprave, štúdiu koróznym a mechanickým vlastnostiam a tiež priamo ich aplikácii vo forme resorbovateľných stentov, alebo skafoldov [15-23].

Pre aplikáciu tohto druhu biomateriálov a ich funkciu v ľudskom tele vyžadujú bezpodmienečné splnenie nasledujúcich podmienok:

- materiály nesmú vyvolať nepriaznivé reakcie imunitného systému;
- materiály nesmú pôsobiť karcinogénne, mutagénne a alergizujúco;
- na vlastnosti materiálov nesmie vplyvať nevyhnutná sterilizácia pred implantovaním;
- materiály musia v daných podmienkach korodovať optimálnou rýchlosťou [6].

Cieľom tejto štúdie je hodnotenie koróznym a mechanickým vlastností biologicky odbúrateľných kovových materiálov pripravených z práškoveho železa a mangánu metódou práškovej metalurgie, ktoré boli v poslednom kroku spekané za prítomnosti metódou SPS (spark plasma sintering) s cieľom zvýšiť homogenitu a znížiť pórovitosť materiálu. Zliatina Fe-Mn je perspektívny materiál s vhodnou rýchlosťou degradácie pri zachovaní si svojich adekvátnych mechanických vlastností.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Príprava vzoriek

Vzorky čistého železa a vzorky zliatiny Fe-Mn boli pripravené z elementárneho železného a mangánového prášku. Bol použitý vodou atomizovaný železný prá-

šek (Hoganäs, ASC 100.29) so zložením: 99,0 % Fe, 0,02 % C a 0,08 % O₂ a mangánový prášek (Alfa Aesar GmbH & Co KG, APS <10 mikrónov, 99,6 %). Fe a Mn prášky boli miešané v zariadení Turbula po dobu 20 minút. Pripravené boli práškové zmesi s obsahom 25 hmot. %, 30 hmot. % a 35 hmot. % Mn. Práškové zmesi boli následne lisované za studena vo valcovej matici (Φ 10 mm) pri tlaku 600 MPa bez použitia lubrikantu. Vylisované vzorky boli izotermicky spekané v tubulárnej peci ANETA pri teplote 1120 °C po dobu 60 minút a následne ochladené na izbovú teplotu. Rýchlosť zahrievania a chladenia bola udržiavaná na 10 °C/min. Spekanie prebiehalo v atmosfére zloženej z 10 % H₂ a 90 % N₂ (čistota 5,0). Prietok zvolenej atmosféry bol 4 l/min. Sušenie atmosféry sa realizovalo použitím zeolitového molekulárneho sita. Vstupný rosný bod (monitorovaný pomocou SHAW Super-Dew Hydrolog) bol -59 °C. V snahe preštudovať vplyv spekania pomocou plazmy na distribúciu mangánu vo vzorkách, boli vzorky opätovne prelisované tlakom 600 MPa a znova spekané za prítomnosti plazmy. Spekanie prebiehalo vo vákuu v spekacej peci SPS HP D10-SD (FCT – Systeme GmbH). Tlaková sila bola 3 kN a teplota spekania 1000 °C. Výdrž na spekacej teplote bola 5 minút, rýchlosť ohrevu bola 100 °C/min a trvanie pulzu bolo 50 ms s prestávkou 2 ms. Zariadenie bolo vybavené zdrojom jednosmerného pulzovateľného prúdu 5500 A pri napätí 7,2 V.

Charakterizácia práškov a pripravených vzoriek

Morfológia Fe a Mn prášku bola študovaná pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu (REM) JEOL (JSM-7000F s EDX analyzátorom OXFORD INSTRUMENT a EBSD detektorom Nordlys II).

Distribúcia veľkosti častíc bola meraná laserovým difraktometrom (Mastersizer 2000 E Ver. 5.60, Malvern Instruments Ltd., UK).

Mikroštruktúra vzoriek bola študovaná pomocou REM JEOL (JSM-7000F s EDX analyzátorom OXFORD INSTRUMENT a EBSD detektorom Nordlys II) a optického mikroskopu (OM) Olympus (GX71 s digitálnou kamerou DP12).

Vickersova mikrotvrdosť (HV) bola stanovená pomocou zariadenia LECO LM-700AT s indentačným zaťažением 10 g (0,1 N) a vypočítaná podľa rovnice:

$$HV = \frac{1,8544 \cdot P}{d^2} \quad (1)$$

kde P je indentačné zaťaženie a d priemerná dĺžka uhlopriečky vpichov.

Pre každú vzorku bolo vykonaných 200 vpichov na rôznych miestach povrchu vzorky, čo umožňuje študovať rozloženie hodnôt tvrdosti po celej vzorke a určiť rozsah týchto hodnôt, odrážajúcich charakter mikroštruktúry skúmaného materiálu.

Štúdium koróznych vlastností

Vzorky, ktoré boli použité na elektrochemické štúdium korózie boli pripravené zaliatím študovaného materiálu v dentakryle, prebrúsením a preleštením brúsnym papierom s drsnosťou 600 a 1200, doleštením na zamate s použitím diamantového spreja, odmastením v etanole a destilovanej vode a vysušením pri teplote 50 °C po dobu 2 hodín.

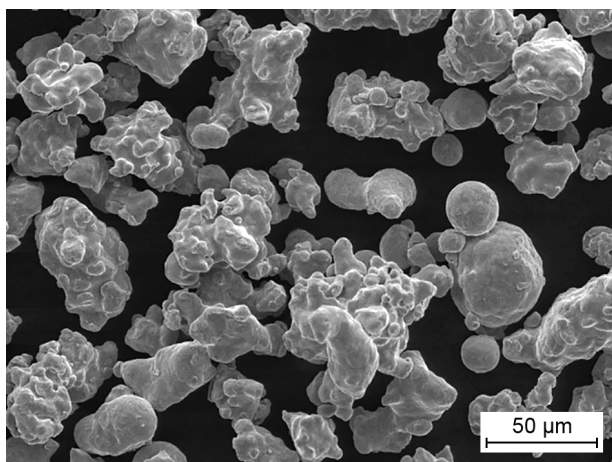
Informácie o koróznych vlastnostiach boli získané z časového priebehu potenciálu pri nulovom prúde (open circuit potential – OCP) a z potenciodynamických polarizačných kriviek získaných pomocou zariadenia Autolab Potenciostat (PGSTAT 302N so softvérom NOVA 1.8). Pri polarizačných meraniach sa potenciál menil rýchlosťou 0,1 mV/s v rozsahu od OCP –250 mV do OCP +250 mV. Merania boli uskutočnené v trojelektrodovom zapojení, so skúmanou vzorkou ako pracovnou elektródou, referenčnou argentochloridovou elektródou

a pomocnou platínovou elektródou. Všetky merania prebiehali v Hanksovom roztoku pri teplote 37 ± 1 °C, ktorá bola zabezpečená použitím termostatovanej nádoby na simulovanie teploty vnútorného prostredia ľudského tela.

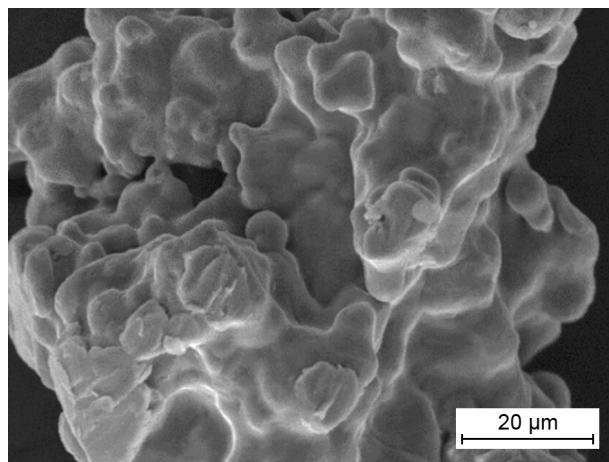
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Charakterizácia Fe a Mn práškov

Na prípravu študovaných materiálov boli použité elementárne železné a mangánové prášky. Morfológiu východiskových práškov môžeme vidieť na REM snímkach zobrazených na Obr. 1 a 2. Častice železného prášku (ASC 100.29) majú rovno osový tvar s charakteristickými mikronerovnosťami na povrchu. Mikrovýstupky a mikropriehlbiny sú zaoblené, na povrchu nie sú pozorované ostré výstupky či hrany (Obr. 1). Častice mangánového prášku sú hranatejšie, možno na nich



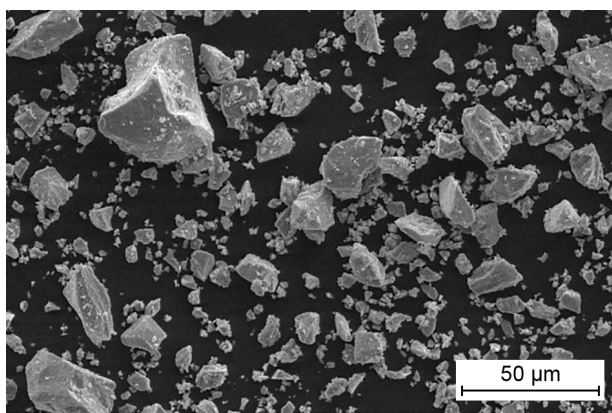
a)



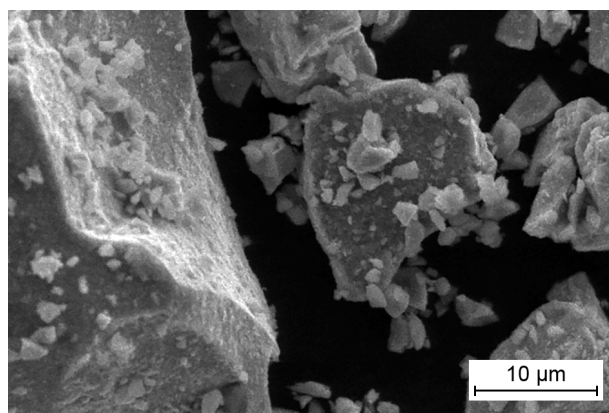
b)

Obr. 1. REM snímky východiskového železného prášku ASC 100.29 (vpravo detail)

Fig. 1. SEM images of Fe powder ASC 100.29 (right detail)



a)



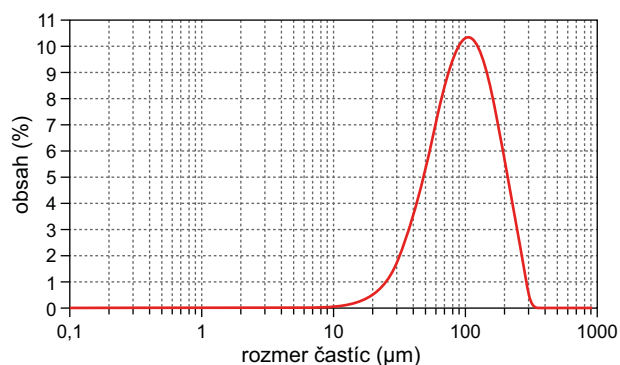
b)

Obr. 2. REM snímky východiskového mangánového prášku Alfa Aesar GmbH & Co KG (vpravo detail)

Fig. 2. SEM images of Mn powder Alfa Aesar GmbH & Co KG (right detail)

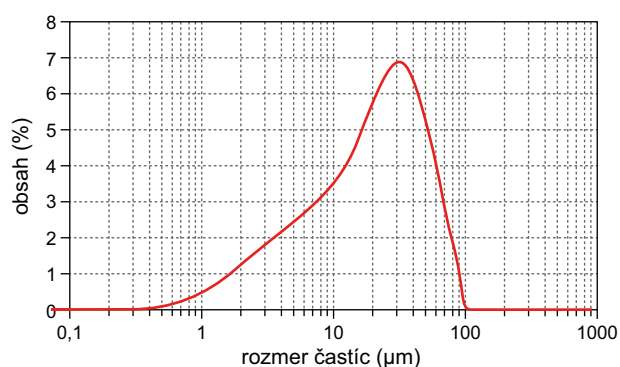
Tab. 1. Hodnoty $d_{0,1}$, $d_{0,5}$ a $d_{0,9}$ pre Fe a Mn prášky / Values of $d_{0,1}$, $d_{0,5}$ and $d_{0,9}$ for Fe and Mn powders

Vzorka	$d_{0,1}$ [μm]	$d_{0,5}$ [μm]	$d_{0,9}$ [μm]
Fe	43,6	98,1	192,8
Mn	3,3	20,5	54,0



Obr. 3. Distribúcia veľkosti častíc východiskového železného prášku ASC 100.29

Fig. 3. Size distribution of Fe powder ASC 100.29 particles



Obr. 4. Distribúcia veľkosti častíc východiskového mangánového prášku Alfa Aesar GmbH & Co KG

Fig. 4. Size distribution of Mn powder Alfa Aesar GmbH & Co KG particles

pozorovať rovné plochy, ostré hrany i hrotovité výbežky (Obr. 2). Pre obe vzorky bola stanovená HV častic prášku zaliatych v dentakryle. Pre častice železa bola nameraná hodnota HV_{0,01} rovná $112,6 \pm 17,3$, pre mangánové častice $871,1 \pm 41,37$.

Výsledky merania distribúcie veľkosti častíc železného prášku sú zobrazené na Obr. 3 a výsledky merania distribúcie veľkosti častíc Mn sú zobrazené na Obr. 4. Hodnoty $d_{0,1}$, $d_{0,5}$ a $d_{0,9}$ pre obidva východiskové prášky sú uvedené v Tab. 1. Hodnota $d_{0,5}$ udáva veľkosť pri ktorej je 50 % častíc menších a 50 % väčších. Ide vlastne o medián deliaci plochu frekvenčnej krivky na dve rovnaké časti. $d_{0,1}$; $d_{0,9}$ udávajú veľkosť pod ktorou sa nachádza 10 resp. 90 % častíc a charakterizujú tak okraje distribúcie.

Štúdium zmeny rozmerov a hmotnosti súvisiace so spekaním vzoriek

Kvôli väčšej prehľadnosti sú označenie, zloženie a spôsob výroby jednotlivých typov vzoriek uvedené v Tab. 2.

Vzorky po lisovaní boli odmerané a odvážené a ich rozmery a váha boli porovnané so vzorkami po spekaní. Bolo zistené, že spekaním došlo k zväčšeniu rozmerov u všetkých vzoriek (Tab. 3), pričom došlo k takmer rovnakému zväčšeniu vzorky v priemere a dĺžke. Hmotnosť vzoriek po spekaní bola väčšia ako u vzoriek, ktoré boli pripravené iba lisovaním. Rozmerová expanzia Fe-Mn vzoriek je pripisovaná difúzii mangánu do železnej matrice. Za nárast hmotnosti je zodpovedný kyslík, ktorý sa naviaže na mangán obsiahnutý vo vzorkách. Zdrojom tohto kyslíka je vodná para nachádzajúca sa v stopových množstvách v spekacej atmosfére. Počas spekania Mn sublimuje a vo forme pary sa rozšíri na všetok dostupný povrch Fe častíc. Difundovaním atómov Mn sa objem Fe častíc zväčšuje. Na miestach pôvodných Mn častíc

Tab. 2. Označenie, zloženie a procesy použité na výrobu študovaných vzoriek / Labelling, composition, and processes used to fabricate the investigated specimens

Označenie vzorky	Prášok		Použité procesy		
	Fe [hmot. %]	Mn [hmot. %]	lisovanie	spekanie	prespekanie metódou SPS
1LS Fe	100	0	áno	áno	nie
1LS Fe-25Mn	75	25	áno	áno	nie
1LS Fe-30Mn	70	30	áno	áno	nie
1LS Fe-35Mn	65	35	áno	áno	nie
1LS+SPS Fe	100	0	áno	áno	áno
1LS+SPS Fe-25Mn	75	25	áno	áno	áno
1LS+SPS Fe-30Mn	70	30	áno	áno	áno
1LS+SPS Fe-35Mn	65	35	áno	áno	áno

Tab. 3. Zmeny rozmerov, hmotnosti a výsledná hustota raz lisovaných a spekaných hranolov / *Changes in size, weight and resulting density of pressed and sintered prims*

Materiál	Zmena dĺžky $\Delta l/l$ [%]	Zmena výšky $\Delta h/h$ [%]	Zmena šírky $\Delta w/w$ [%]	Zmena hmotnosti $\Delta m/m$ [%]	Hustota po spekaní [g/cm ³]	Celková pórovitosť [%]
1LS Fe	+ 0,05	- 0,62	+ 0,06	- 0,13	6,53	17,13
1LS Fe-25Mn	+ 4,17	+ 3,63	+ 4,82	+ 1,07	5,55	28,35
1LS Fe-30Mn	+ 4,36	+ 4,48	+ 5,36	+ 2,12	5,52	28,48
1LS Fe-35Mn	+ 5,57	+ 6,02	+ 6,03	+ 1,03	5,25	31,85

zostávajú póry, ktoré sú následne vyplňané aglomerátmi častíc oxidov mangánu. Dôsledok všetkých týchto procesov je makroskopická expanzia vzorky [24].

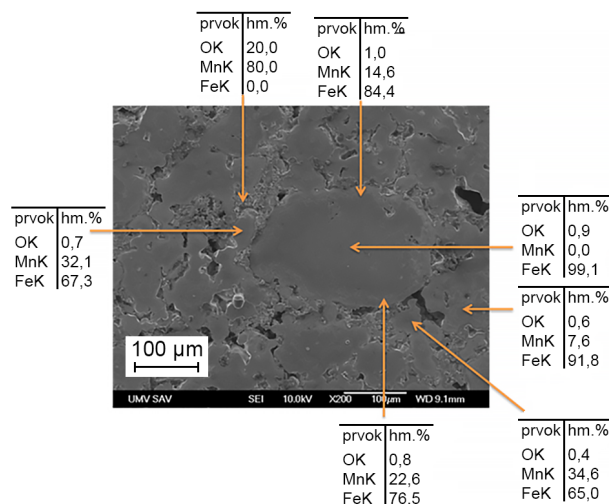
Vylisované a vyspekané vzorky boli následne znova spekané za prítomnosti plazmy. V Tab. 4 je uvedená celková hustota a pórovitosť vzoriek po SPS. Na základe porovnania hodnôt pred spekaním (Tab. 3) a po spekaní (Tab. 4) je zrejmé, že spekaním za prítomnosti plazmy došlo k značnému nárastu hustoty a zníženiu pórovitosti u všetkých študovaných vzoriek.

Tab. 4. Hustota a pórovitosť vzoriek po SPS / *Density and porosity of samples after SPS*

Materiál	Hustota po spekaní [g/cm ³]	Celková pórovitosť [%]
1LS+SPS Fe	7,21	7,88
1LS+SPS Fe-25Mn	6,74	13,22
1LS+SPS Fe-30Mn	6,66	13,69
1LS+SPS Fe-35Mn	6,37	17,25

Mikroštruktúra vzoriek

Počas spekania vylisovaných zmesí železného a mangánového prášku (vzorka 1LS Fe-30Mn na Obr. 5) pri teplote 1120 °C vzniká austenitická Fe-Mn zliatina so zvyškami nerozpustených častíc Mn a oxidov Mn. Keďže doba spekania je krátka na to, aby sa mangán rozdelil vo vzorke rovnomerne, jeho koncentrácia postupne klesá smerom od povrchu Fe častíc, ku ich stredu. Do stredu väčších Fe častíc sa Mn vôbec nedostal. Počas ochladzovania z teploty spekania na izbovú teplotu vzniká heterogénna štruktúra, ktorú podľa obsahu Mn tvoria oblasti feritu (0-2 hmot. % Mn), zmes feritu a α' -martenzitu, prípadne čistý α' -martenzit (2-11 hmot. % Mn), zmes α' -martenzitu a ε -martenzitu (11-15 hmot. % Mn), zmes austenitu a ε -martenzitu (15-28 hmot. % Mn). Práve z dôvodu zaistenia rovnomernejšieho rozdelenia mangánu vo vzorke bol skúmaný vplyv konečného spekania vzoriek metódou SPS.

Obr. 5. REM snímka povrchu 1LS Fe-30Mn vzorky s výsledkami lokálnych EDX analýz v rôznych bodoch povrchu
Fig. 5. SEM image of 1LS Fe-30 Mn specimen with the local EDX analysis at different points on the surface

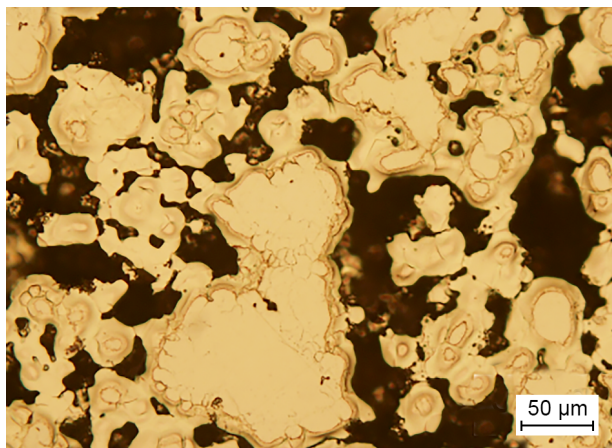
Popísanú „šupkovú“ štruktúru zreteľne vidieť na rezoch 1LS Fe-25Mn a 1LS Fe-30Mn vzorkami (Obr. 6a,b). Mikroštruktúra 1LS Fe-35Mn (Obr. 6c) vzoriek vykazuje mierne odlišnosti – vnútorné oblasti častíc sú rovnomernejšie a lemujúce austenitické prstence sú tenšie a menej zreteľné. Tmavé časti na snímkach predstavujú póry.

Prírastok hmotnosti a detaily mikroštruktúry materiálu 1LS Fe-35Mn (Obr. 6) sa odklňajú od trendu vytýčeného ostatnými vzorkami. Najpravdepodobnejšou príčinou je, že počas spekania sa kompakt stal priechodným (priepustným) keď jeho pórovitosť dosiahla perkolačný prah [25, 26].

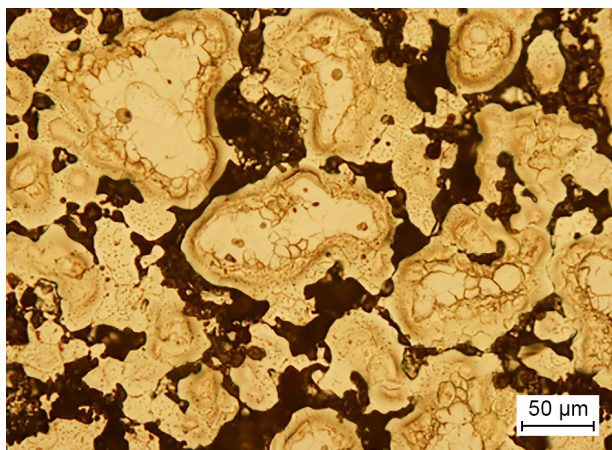
Vylisovaný kompakt obsahuje železné častice, mangánové častice a póry. Predpokladá sa, že počiatočná pórovitosť nie je príliš vysoká (uzavretá pórovitosť, póry sú viac-menej izolované).

Ako sa kompakt ohrieva, začína „pracovať“. Častice vďaka tepelnej rozťažnosti zväčšujú svoje rozmery, mangán sublimuje z mangánových častíc. To všetko zvyšuje pórovitosť. Ak pórovitosť dosiahne perkolačný prah, vznikne makroskopická sústava prepojených pórov, prestupujúca celú vzorku a ústiaca na jej povrchu.

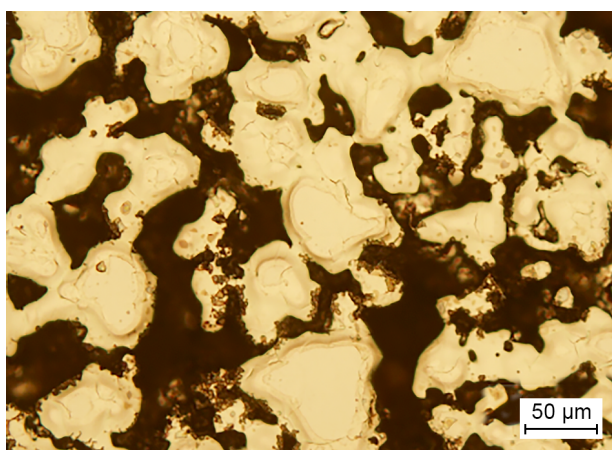
Numerické simulácie ukázali, že pre sférické póry je kritická hodnota pórovitosti (perkolačný prah) okolo 0,295 [F]. Pre eliptické póry (sploštené, či pretiahnuté) je perkolačný prah nižší.



a) 1LS Fe-25Mn



b) 1LS Fe-30Mn



c) 1LS Fe-35Mn

Obr. 6. OM snímky lisovaných a spekaných 1LS Fe-25Mn (a), 1LS Fe-30Mn (b) a 1LS Fe-35Mn (c) zliatin, leptané nitalom
Fig. 6. OM images of pressed and sintered 1LS Fe-25Mn (a), 1LS Fe-30Mn (b) a 1LS Fe-35Mn (c) alloys, nital etched

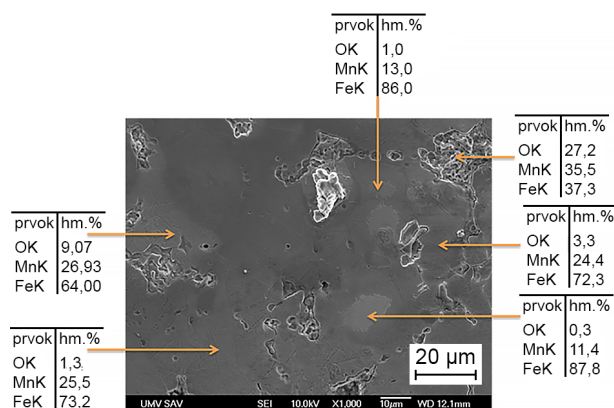
Vytvorenie makroskopickkej sústavy prepojených pórov počas spekania umožnilo mangánovým parám (a iným plynom) uniknúť z vnútra vzorky do okolia, čo zmenilo fyzikálne a chemické podmienky vo vzorke. Keďže kyslík sa silne viaže na mangán, ako mangán unikol z vnútra vzorky odnášal aj kyslík. Vo vzorke ostalo menšie množstvo mangánu, ktorý bol takto schopný naviazať len menšie množstvo kyslíka, a preto hmotnosť narástla menej ako by sa očakávalo podľa počiatočného obsahu mangánu.

To by mohlo vysvetliť nižší prírastok hmotnosti pre 1LS Fe-35Mn vzorky ako by sa očakávalo na základe počiatočného obsahu mangánu a mohlo by viesť k rozdielom v mikroštruktúre a teda aj vo vlastnostiach vykazovaných vzorkami s pórovitosťou pod a nad perkolačným prahom.

Pri prvom cykle lisovania s spekaním došlo k vzniku oxidickej obálky na povrchu Mn častíc, čo zmenšilo zdroj Mn a spomalilo proces difúzneho legovania Fe častíc. Dodatočné prespekание metódou SPS ponúka vyššiu rýchlosť ohrevu (100 °C/min), jeho lokalizáciu umožňujúcu dosiahnuť veľmi vysoké lokálne teploty a prítomnosť tlakovej sily 3 kN, čo umožňuje popraskanie oxidických obálok, obnovenie zdroja Mn a zrýchlenie fyzikálnych procesov a kinetiky chemických reakcií počas SPS. Chemické reakcie prebiehajú intenzívnejšie, sú sprevádzané rýchlejšou tvorbou časticových spojení. Vzniká vyšší počet kontaktov medzi časticami, väčšia plocha týchto kontaktov a tým aj väčší počet kovových spojení ako dôsledok stláčania vzorky počas jej prespekания metódou SPS.

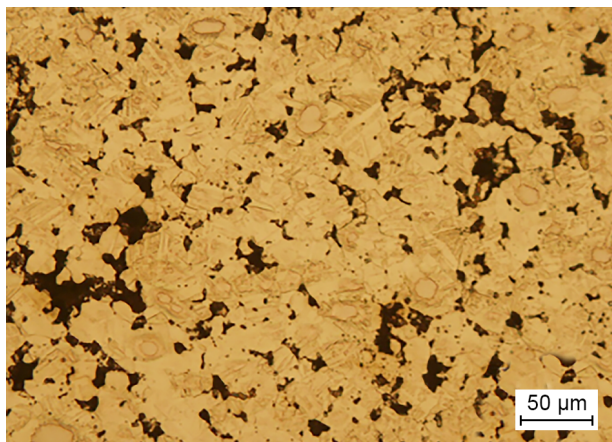
Po prespekání metódou SPS sa vo všetkých Fe-Mn vzorkách mangán dostal prakticky do všetkých oblastí železných častíc.

Na Obr. 7 je zobrazená REM snímka vzorky ktorá podstúpila dodatočné prespekание metódou SPS. Na snímke možno identifikovať oblasti, ktoré sú tvorené zmesou

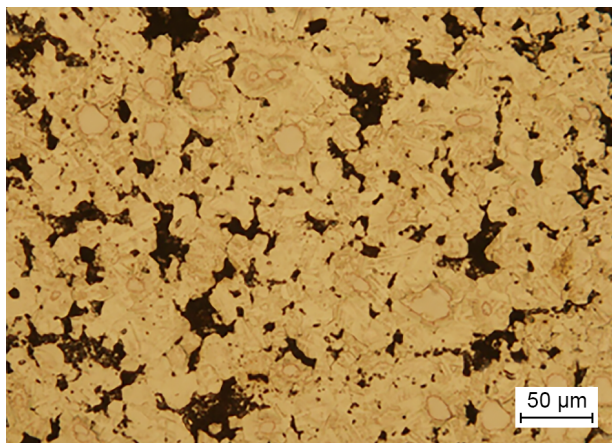


Obr. 7. REM snímka povrchu vzorky 1LS + SPS Fe-30Mn s výsledkami EDX analýzy v rôznych bodoch na povrchu
Fig. 7. SEM image of surface of sample 1LS + SPS Fe-30 Mn with results of the local EDX analysis in different points on the surface

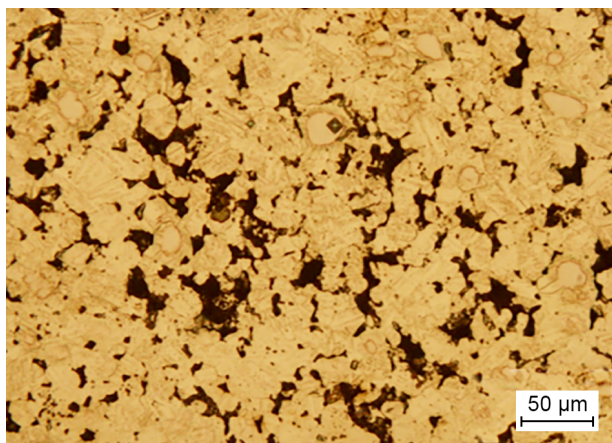
feritu a α' -martenzitu. Tieto oblasti majú na výbruse kruhový tvar a sú obklopené tenkou vrstvou tvorenou zmesou α' -martenzitu a ε -martenzitu. Smerom k okraju



a) 1LS Fe-25Mn



b) 1LS Fe-30Mn



c) 1LS Fe-35Mn

Obr. 8. OM snímky zliatin 1LS+SPS Fe-25Mn (a), 1LS+SPS Fe-30Mn (b) a 1LS+SPS Fe-35Mn (c) spekaných, lisovaných a prespekaných metódou SPS

OM images of 1LS+SPS Fe-25Mn (a), 1LS+SPS Fe-30Mn (b) a 1LS+SPS Fe-35Mn alloys manufactured by pressing, sintering and additional spark plasma sintering

častice daná vrstva prechádza do oblastí tvorených zmesou austenitu a ε -martenzitu a nakoniec v okolí Mn častíc sa nachádza vrstva austenitu.

Po dodatočnom prespekaní metódou SPS došlo k zvýšeniu hustoty (Tab. 4). Nárast hustoty, t.j. pokles pórovitosti a vyššiu homogenitu u vzoriek 1LS SPS Fe-Mn môžeme vidieť na Obr. 8 (porovnanie s Obr. 6).

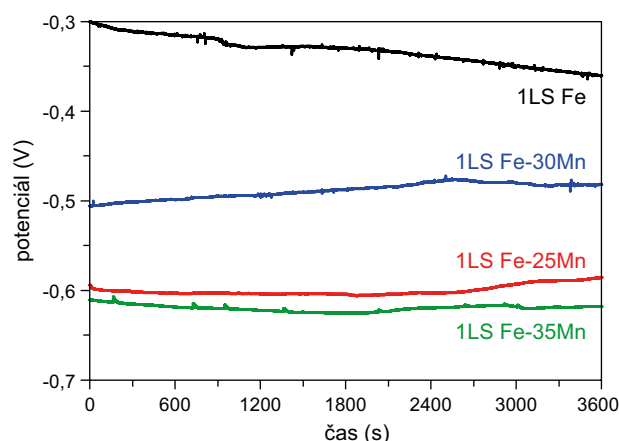
Stanovenie koróznych charakteristík vzoriek elektrochemickými metódami

Korózný potenciál voľne korodujúcich vzoriek neprespekaných metódou SPS

Štúdium biologickej odbúrateľnosti pripravených materiálov začalo pasívnym monitorovaním korózneho potenciálu materiálu bez priloženého vonkajšieho napätia či prúdu pri teplote 37 °C v Hanksovom roztoku, ktorý simuluje telové tekutiny.

Obr. 9 ukazuje časový priebeh koróznych potenciálov (OCP) študovaných vzoriek ponorených v Hanksovom roztoku. Spomedzi týchto štyroch materiálov, vzorka pripravená z vodou rozstrekovaného železného prášku ASC 100.29 vykazovala najvyšší korózný potenciál (OCP). Tento potenciál však počas merania trvalo klesal. Vrstva na povrchu vzorky, obsahujúca polo(vodivé) oxidy železa s vyšším elektródovým potenciálom než čisté železo, sa v počiatočnej etape skúšky rozpúšťala a povrch vzorky obsahoval stále viac železa.

Korózne potenciály voľne korodujúcich 1LS Fe-Mn vzoriek boli takmer konštantné, alebo mierne rástli s rastúcim časom. Sú nižšie ako u železa, čo je dôsledok prítomnosti menej ušľachtilého mangánu. Korózne potenciály vzoriek 1LS Fe-25Mn a 1LS Fe-35Mn sú výrazne nižšie ako potenciály vzoriek 1LS Fe-30Mn.



Obr. 9. Časový priebeh koróznych potenciálov 1LS Fe, 1LS Fe-25Mn, 1LS Fe-30Mn a 1LS Fe-35Mn vzoriek ponorených v Hanksovom roztoku pri pasívnym monitorovaní

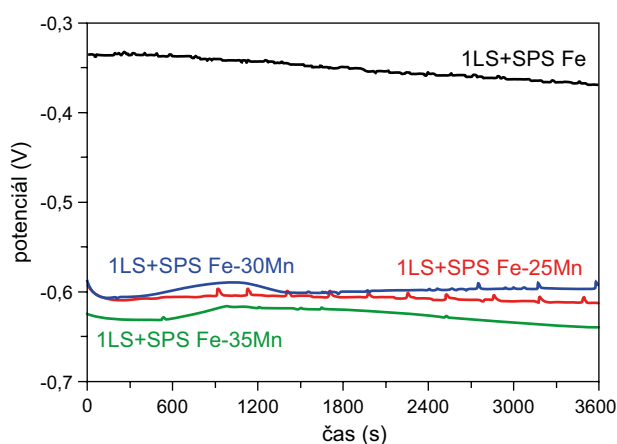
Fig. 9. Time course of corrosion potentials of 1LS Fe, 1LS Fe-25Mn, 1LS Fe-30Mn a 1LS Fe-35Mn samples immersed in Hanks' solution during passive monitoring

Vo vzorkách 1LS Fe-35Mn je mangán viac-menej rovnomerne rozptýlený v železných časticiach, ktoré sú prakticky jednofázové. Korózia materiálu je preto prevažne rovnomerná a keďže materiál obsahuje najviac mangánu, je jeho korózný potenciál najnižší.

Vo vzorkách 1LS Fe-25Mn a 1LS Fe-30Mn je situácia iná. Väčšina mangánu je sústredená v okrajových oblastiach častíc s FCC štruktúrou a málo mangánu je v jadrách s BCC štruktúrou. Korózia týchto vzoriek je ovplyvnená galvanickou interakciou medzi rôznymi oblasťami elektródy, konkrétne medzi centrálnymi oblasťami (anódy) a perifériami častíc (katódy). Keďže pomer plochy katodických oblastí k ploche anodických oblastí je vyšší u vzorky 1LS Fe-30Mn ako u vzorky 1LS Fe-25Mn, jej korózný potenciál je vyšší.

Korózný potenciál voľne korodujúcich Fe-Mn vzoriek prespekaných SPS

Merania ukazujú, že korózný potenciál 1LS+SPS Fe-30Mn materiálu je stále, hoci už len mierne vyšší ako korózný potenciál 1LS+SPS Fe-25Mn materiálu (Obr. 10). To naznačuje, že počas spekania za prítomnosti plazmy prebehla čiastočná, no nie úplná homogenizácia rozdelenia Mn v časticiach Fe. Vo vzorkách 1LS+SPS Fe-25Mn a 1LS+SPS Fe-30Mn stále ostali pomerne veľké oblasti s odlišnými elektrochemickými vlastnosťami, ktoré pôsobili ako anóda a katóda počas galvanickej korózie.



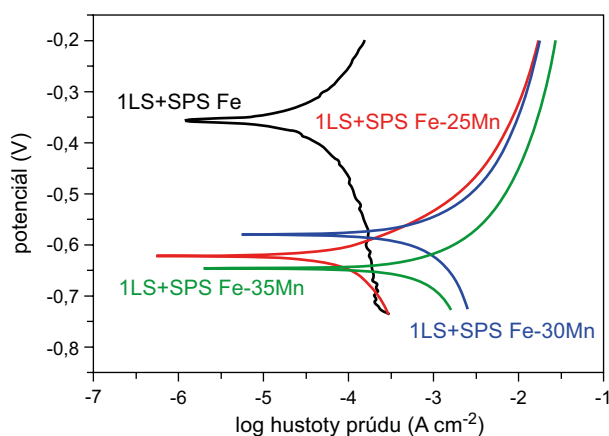
Obr. 10. Časový priebeh koróznych potenciálov 1LS+SPS Fe, 1LS+SPS Fe-25Mn, 1LS+SPS Fe-30Mn a 1LS+SPS Fe-35Mn vzoriek ponorených v Hanksovom roztoku
Fig. 10. Time course of corrosion potentials of 1LS+SPS Fe, 1LS+SPS Fe-25Mn, 1LS+SPS Fe-30Mn a 1LS+SPS Fe-35Mn samples immersed in Hanks' solution in passive monitoring

Pozorované pomerne časté výkyvy korózneho potenciálu môžu svedčiť o intenzívnom koróznom praskaní vzoriek, súvisiacim so zvyškovými napätiami po spekaní za prítomnosti plazmy.

Potenciodynamické polarizačné merania Fe-Mn vzoriek prespekaných metódou SPS

Rýchlosť degradácie železa a Fe-Mn zliatin spekaných za prítomnosti plazmy, ponorených v Hanksovom roztoku s teplotou $37 \pm 1^\circ\text{C}$, bola skúmaná potenciodynamickou polarizačnou metódou. Reprodukovateľnosť Tafelových grafov bola dobrá. Všetky namerané hodnoty korózneho potenciálu (E_{kor}), hustoty korózneho prúdu (i_{kor}) a vypočítané rýchlosti korózie sú zhrnuté v Tab. 5. Pridanie mangánu má za následok zníženie korózneho potenciálu vzhľadom na jeho hodnotu pre železo. Tento negatívny posun indikuje zvýšenú náchylnosť vzoriek železa obsahujúcich mangán ku korózii (Obr. 11).

Rýchlosť korózie Fe-Mn vzoriek spekaných pri SPS sme porovnávali so skôr publikovanými výsledkami korózie vzoriek Fe-Mn, ktoré boli pripravené z lisovaných práškov a spekaných bez prítomnosti plazmy [27]. Spekaním Fe-Mn vzoriek za prítomnosti plazmy došlo k zníženiu korózných rýchlostí vzoriek. Rýchlosť



Obr. 11. Polarizačné krivky 1LS+SPS Fe, 1LS+SPS Fe-25Mn, 1LS+SPS Fe-30Mn a 1LS+SPS Fe-35Mn elektród
Fig. 11. Polarization curves of 1LS + SPS Fe, 1LS + SPS Fe-25Mn, 1LS + SPS Fe-30Mn and 1LS + SPS Fe-35Mn electrodes

Tab. 5. Hodnoty E_{kor} , i_{kor} a rýchlosti korózie stanovené z polarizačných kriviek získaných pre elektródy opätovne spekané za prítomnosti plazmy ponorené v Hanksovom roztoku (pH 7,4) pri teplote $37 \pm 1^\circ\text{C}$ / E_{kor} , i_{kor} and corrosion rates determined from polarization curves obtained for electrodes sintered in the presence of plasma immersed in Hanks' solution (pH 7.4) at $37 \pm 1^\circ\text{C}$

Vzorka	E_{kor} [mV]	i_{kor} [A/m²]	Rýchlosť korózie [mm/rok]
1LS+SPS Fe	-357	0,08	0,15
1LS+SPS Fe-25Mn	-613	0,31	0,58
1LS+SPS Fe-30Mn	-590	0,19	0,38
1LS+SPS Fe-35Mn	-640	0,21	0,30

korózie vzorky 1LS+SPS Fe-25 Mn (0,58 mm/rok) bola približne 3× nižšia ako rýchlosť korózie vzorky pripravenej rovnakým spôsobom spekaním bez prítomnosti plazmy (1,71 mm/rok) [27]. Rovnaký trend bol pozorovaný v prípade vzorky 1LS+SPS Fe-30 Mn (0,30 mm/rok) [27], kedy bola rýchlosť korózie až 6× nižšia ako u rovnakej vzorky pripravenej spekaním bez prítomnosti plazmy. Pravdepodobnou príčinou je pasivácia povrchu, vyššia homogenita a iný charakter pórovitosti u vzoriek, ktoré boli pripravené spekaním za prítomnosti plazmy.

ZÁVER

Cieľom práce bolo získať poznatky o mechanických a korózných vlastnostiach perspektívnych biologicky odbúrateľných materiálov Fe-Mn zliatin, ktoré boli pripravené postupmi práškovej metalurgie. Zo zmesi s obsahom 75,70 a 65 hm. % železného prášku a 25,30,35 hm. % mangánového prášku sa pomocou rôznych postupov pripravili dve sady vzoriek:

- vzorky lisované a spekané,
- vzorky lisované, spekané a prespekané metódou SPS (spark plasma sintering).

Získané vzorky boli mnohofázové a i v rámci jednotlivých fáz sa obsah mangánu bod od bodu viac alebo menej výrazne menil. Vzorky obsahovali oblasti feritu s priestorovo centrovaným kubickým usporiadaním atómov, oblasti martenzitu s kubickým priestorovo centrovaným i hexagonálnym najtesnejším usporiadaním atómov i oblasti austenitu s plošne centrovaným kubickým usporiadaním atómov.

Metalografická analýza výbrusov ukázala, že čo do chemického a fázového zloženia najmenej usporiadané boli vzorky lisované a spekané, viac homogénne boli vzorky dodatočne prespekané metódou SPS. Meranie rozmerov a váženie výliskov a vyspekaných kompakto ukázali, že najvyššiu pórovitosť mali vzorky lisované a spekané. Pri prespekaní metódou SPS boli lokálne oblasti vzoriek ohriate na vysokú teplotu, súčasne s ohrevom pôsobiaci tlaková sila spôsobila výrazný nárast hustoty vzorky.

Odlišné spôsoby, akými sa pri prechode od jednej sady vzoriek k inej mení pórovitosť a miera usporiadanosti vedú k neregulárnemu vývoju korózneho potenciálu, ktorý neklesá monotónne s rastom obsahu mangánu. Toto netriviálne správanie spôsobené galvanickou interakciou medzi elektrochemicky odlišnými časťami jednej vzorky, možno pozorovať u vzoriek lisovaných a spekaných, vo výrazne menšej miere u vzoriek lisovaných, spekaných a prespekaných metódou SPS.

Vyššiu rýchlosť korózie majú vzorky lisované a spekané, pomalšie korodujú vzorky lisované, spekané a prespekané metódou SPS. Rýchlosť korózie predstavuje

špeciálny prípad, keďže závisí od neusporiadanosti vzorky i od pórovitosti. Spekanie vzorky za prítomnosti plazmy vzorku morfológicky aj kompozične zmenilo na homogénnejšiu v porovnaní s neprespekanou vzorkou. Nehomogenita vzorky vo všeobecnosti zvyšuje koróznú rýchlosť. Závislosť od pórovitosti je zložitejšia. Koróznú rýchlosť neovplyvňuje až tak celková pórovitosť, skôr rozmery pórov a ich charakter, ktorý môže v istom intervale hodnôt výrazne urýchliť a podporovať štrbinovú koróziu, v inom intervale výrazne obmedziť či zastaviť výmenu látok medzi vonkajším elektrolytom a elektrolytom v póroch. Tento problém nebol v práci skúmaný a predstavuje námet pre ďalšie štúdium.

Pre posúdenie vhodnosti nami pripravených Fe-Mn spekaných materiálov pre implantačné aplikácie sú nevyhnutné ďalšie merania mechanických a elektrochemických charakteristík a stanovenie biologickej kompatibility.

PodĎakovanie

Táto práca vznikla za podpory projektu APVV-16-0029 Slovenskej výskumnej a vývojovej agentúry a projektu VEGA 1/0074/17 Slovenskej vedeckej grantovej agentúry.

LITERATÚRA

1. Chen F.; Liu X.: Progress in Polymer Science Advancing biomaterials of human origin for tissue engineering. *Progress in Polymer Science* **2016**, 53 (1), 86–168.
2. Oriňáková R.; Gorejová R.; Kráľová Orságová Z.; Oriňák A.; Maskaľová I.; Kupková M.; Baláž M.; Hrubovčáková M.; Sopčák T.; Zubrik A.; Oriňák M.: Evaluation of Mechanical Properties and Hemocompatibility of Open Cell Iron Foams with Polyethylene Glycol Coating. *Applied Surface Science* **2019**, 144 634.
3. Navarro M.; Michiardi A.; Castan O.; Planell J. A. Biomaterials in orthopaedics. *Journal of the Royal Society Interface* **2008**, 5, 1137–1158.
4. Datta L. P.; Manchineella S.; Govindaraju T.: Biomolecules-derived Biomaterials. *Biomaterials* **2019**, 119 633.
5. Oriňáková R.; Gorejová R.; Macko J.; Oriňák A.; Kupková M.; Hrubovčáková M.; Ševc J.; Smith R.M.: Evaluation of in vitro biocompatibility of open cell iron structures with PEG coating. *Applied Surface Science* **2019**, 475, 515–518.
6. Park, J.; Lakes, R. S. *Biomaterials*, 3rd ed.; Springer-Verlag New York: New York, 2007.
7. Binyamin, G.; Shafi, B.; Mery, C.: Biomaterials: A primer for surgeons. *Chitin-Chitosan: Myriad Functionalities in Science and Technology*; 2006; 276–283.
8. Nawrat, Z.: Review of Research in Cardiovascular Devices. *Review of Handbook of Polymer Applications in Medicine and Medical Devices*; 2009; 145–189.
9. Tabraiz S.; Ansari A.Q.; Urooj S.; Aldobali M.: A Review based on Coronary Biodegradable and Bioabsorbable Stents for Artery Disease Coronary. *Procedia Computer Science* **2019**, 152, 354–359.

10. Prajapati S.K.; Jain A.; Jain S.; Tirth B.; College P. Biodegradable polymers and constructs: A novel approach in drug delivery. *European Polymer Journal* **2019**, 109 191.
11. Jiang T.; Duan Q.; Zhu J.; Liu L.; Yu L.: Starch-based Biodegradable Materials: Challenges and Opportunities. *Advanced Industrial Engineering and Polymer Research* **2019**.
12. Linsley C.; Li X.; North S.M.E.; Guan Z.; Pan S.; Linsley C.; Li X.: Manufacturing and Characterization of as Potential Biodegradable Material. *Procedia Manufacturing* **2019**, 34, 247–251.
13. Zheng Y. F.; Gu X. N.; Witte F.: Biodegradable metals . *Material Science and Engineering R* **2014**, 77, 1–34.
14. Hermawan H.; Purnama A.; Dube D.; Couet J.; Mantovani D.: Fe–Mn alloys for metallic biodegradable stents: Degradation and cell viability studies. *Acta Biomaterialia* **2010**, 6, 1852–1860.
15. Shreyas P.; Panda B.; Kumar R.: Materials Today: Proceedings Mechanical properties and microstructure of 316L-galvanized steel weld. *Materials Today: Proceeding* **2019** 5–12.
16. Dehghan-Manshadi A.; St John D.H.; Dargusch M.S.: Tensile Properties and Fracture Behaviour of Biodegradable Iron-Manganese Scaffolds Produced by Powder Sintering. *Materials* **2019**, 12, 1572
17. Dargusch M.S.; Dehghan-Manshadi A.; Shahbazi M.; Venezuela J.; Tran X.; Song J.; Liu N.; Xu C.; Ye Q. S.; Wen C. E.: Exploring the Role of Manganese on the Microstructure, Mechanical Properties, Biodegradability, and Biocompatibility of Porous Iron-Based Scaffolds. *Acs Biomaterials Science & Engineering* **2019**, 5, 1686-1702
18. Pustov, Y.A.; Zhukova, Y.S.; Malikova, P.E.; Prokoshkin, S.D.; Dubinskii, S.M.: Structure and Corrosion-Electrochemical Behavior of Bioresorbable Alloys Based on the Fe-Mn System. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* **2018**, 54, 469-476.
19. Hong D.; Chou D. T.; Velikokhatnyi O. I.; Roy A.; Lee B.; Swink I.; Issaev I.; Kuhn H.A.; Kumta P.N.: Binder-Jetting 3D Printing and Alloy Development of New Biodegradable Fe–Mn–Ca/Mg Alloys. *Acta Biomaterialia* **2016**, 45, 375-386.
20. Hermawan H.; Dubé D.; Mantovani D.: Degradable Metallic Biomaterials: Design and Development of Fe–Mn Alloys for Stents. *J Biomed Mater Res A* **2010**, 93A, 1-11.
21. Donik Č.; Kocijan A.; Paulin I.; Hočevár M.; Gregorčič P.; Godec M.: Improved Biodegradability of Fe–Mn Alloy After Modification of Surface Chemistry and Topography by a Laser Ablation. *Applied Surface Science* **2018**, 453, 383-393.
22. Shuai C. Li S.; Peng S.; Feng P.; Lai Y.; Gao C.: Biodegradable Metallic Bone Implants. *Mater Chem Front* **2019**, 3, 544-562.
23. Drynda A.; Hassel T.; Bach F. W.; Peuster M.: In Vitro and In Vivo Corrosion Properties of New Iron–Manganese Alloys Designed for Cardiovascular Applications. *J Bio Mat Res B* **2014**, 103, 649-660.
24. Campos N.; Gierl-mayer C.; Oro R.; Torralba M.; Danninger H.: New Alloying Systems for Sintered Steels: Critical Aspects of Sintering Behavior. *Metallurgical and Materials Transaction* **2015**, 46, 1349–1359.
25. Berkowitz B.; Ewing R.P.: Percolation Theory and Network Modelling Application in Soil Physics. *Surveys in Geophysics* **1998**, 19, 23-72.
26. Balberg I.: Recent Developments in Continuum Percolation, *Philosophical Magazine B* **1987**, 56, 991-1003.
27. Kupková M.; Hrubovčáková M.; Zelenák A.; Sułowski M.; Ciaś A.; Oriňáková R.; Morovská Turoňová A.; Žáková K.; Kupka, M.: Dimensional Changes, Microstructure, Microhardness Distributions And Corrosion Properties Of Iron And Iron-Manganese Sintered Materials. *Archives of Metallurgy and Materials* **2015**, 60 (2), 639–642.