

ANETA SZEWCZYK-NYKIEL, MAREK NYKIEL, JAN KAZIOR\*

## SPIEKANE BIOMATERIAŁY KOMPOZYTOWE AISI 316L-HYDROKSYAPATYT

### AISI 316L-HYDROXYAPATITE SINTERED COMPOSITE BIOMATERIALS

#### Streszczenie

Połączenie dobrej biotolerancji hydroksyapatytu z dobrymi własnościami mechanicznymi stali 316L powinno doprowadzić do uzyskania lepszego biomateriału. Kompozyty 316L-hydroksyapatyt zostały wytworzone technologią metalurgii proszków. Mikrostruktura i własności badanych materiałów zależą od składu chemicznego mieszanki proszków oraz zastosowanej temperatury spiekania. Mianowicie temperatura spiekania 1240°C i dodatek hydroksyapatytu w ilości 3% wag. pozwalają uzyskać najlepszą gęstość i twardość spiekom 316L-hydroksyapatyt.

*Słowa kluczowe: hydroksyapatyt, 316L, kompozyty, mikrostruktura*

#### Abstract

The combinations of good biocompatibility of hydroxyapatite and good mechanical properties of 316L steel should lead to obtain better biomaterial. 316L-hydroxyapatite composites were produced by the PM technology. Microstructure and properties of these materials were affected by chemical composition of powders mixture and sintering temperature. Sintering temperature of 1240°C and hydroxyapatite addition of 3 wt. % provide to obtain the best density and hardness sintered 316L-hydroxyapatite compositions.

*Keywords: hydroxyapatite, 316L, composites, microstructure*

\* Dr inż. Aneta Szewczyk-Nykiel, dr inż. Marek Nykiel, prof. dr hab. inż. Jan Kazior, Instytut Inżynierii Materiałowej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Krakowska.

## 1. Wstęp

W następstwie przyspieszonego rozwoju cywilizacyjnego, wiążącego się z rozwojem automatyzacji, motoryzacji, rolnictwa i innych dziedzin współczesnej gospodarki, organizm ludzki narażony jest na wiele niebezpieczeństw, które z czasem prowadzą do jego wyniszczenia, uszkodzenia i wymagają ingerencji medycyny. Stąd też ciągły wzrost zapotrzebowania na materiały, z których można wytwarzać elementy na stałe lub czasowo zastępujące chore tkanki, narządy lub ich części w organizmach żywych. Wzrostowi popytu na wszystkie rodzaje implantów sprzyjają także ciągle przedłużenie życia pacjentów i duży wzrost liczby wypadków. W szczególności liczba stosowanych implantów zastępujących twarde tkanki, takich jak sztuczne stawy biodrowe, implanty stomatologiczne itp., wzrasta wśród osób w podeszłym wieku [1].

W ostatnich latach dokonał się ogromny postęp w dziedzinie materiałów stosowanych w medycynie. Obecnie inżynieria materiałowa pozwala na otrzymanie biomateriałów dobrze spełniających niezbędne wymagania i sprawdzających się w praktyce.

W medycynie zastosowanie znalazły materiały metalowe, ceramiczne, węglowe, polimerowe oraz kompozytowe [2].

Większość implantów chirurgicznych i stomatologicznych wykonuje się z biomateriałów metalicznych, a mianowicie: austenitycznych stali nierdzewnych, stopów kobalt-chrom oraz tytanu i jego stopów. Austenityczne stale nierdzewne są grupą tworzyw metalicznych, które jako pierwsze zostały przystosowane do implantowania w organizmie ludzkim. Charakteryzują się one dobrą odpornością korozyjną oraz wysokimi własnościami mechanicznymi, a jednocześnie niskim kosztem wytwarzania i łatwością produkcji. Jednak ze względu na najniższą odporność na korozję elektrochemiczną w środowisku płynów ustrojowych (w porównaniu z innymi biomateriałami metalicznymi stosowanymi w medycynie) oraz niezbyt wysoką skłonność do samopasywacji są one szczególnie narażone na zniszczenie [1–9].

Od dłuższego czasu szczególne zainteresowanie wśród badaczy wzbudzają natomiast biomateriały ceramiczne. Wysoka biotolerancja w środowisku tkankowym, wysoka odporność na zużycie ścierne, a także porowatość, która umożliwia wrastanie tkanek i zapewnia trwalsze połączenia pomiędzy tkankami a implantem – to tylko niektóre z zalet biomateriałów ceramicznych, predysponujących je do zastosowania w medycynie [2, 8–10]. Największy postęp spośród wszystkich biomateriałów ceramicznych został osiągnięty dla ceramiki resorbowalnej w tkankach, a zwłaszcza dla hydroksyapatytu.

Hydroksyapatyt  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , ze względu na podobieństwo składu chemicznego i fazowego do faz nieorganicznych występujących w kościach, zębach, ma najlepszą biogodność i aktywność biologiczną spośród wszystkich ortofosforanów wapnia [10–15]. Biorąc pod uwagę fakt, że kości, a także zęby człowieka składają się w około 70–97% z hydroksyapatytu, tworzywa te mogą się okazać efektywniejsze niż metale stosowane na implanty do tej pory [2, 9].

Hydroksyapatyt dzięki swoim wyjątkowym właściwościom użytkowemu znalazł szerokie zastosowanie jako materiał implantacyjny w medycynie i stomatologii. Biomateriały hydroksyapatytowe w chirurgii kostnej stosowane są w postaci materiałów porowatych, powłokowych czy też jako jeden ze składników materiału kompozytowego (drugim mogą być metale, ceramika, materiały węglowe czy też biodegradowalne, jak i biostabilne polimery) [6–8,

10–12, 15]. Natomiast lity materiał hydroksyapatytowy znajduje ograniczone zastosowanie z powodu niskich właściwości wytrzymałościowych, głównie ze względu na kruche pękanie (odporność na kruche pękanie hydroksyapatytu  $K_{IC} = 1,1 - 1,2 \text{ MNm}^{-1.5}$  w porównaniu z wartością odporności na pękanie kości  $K_{IC} = 2 - 12 \text{ MNm}^{-1.5}$ ), dlatego można go stosować jedynie na implanty, które nie przenoszą zbyt wysokich naprężeń [5, 9].

Nie tylko materiały hydroksyapatytowe mają niekorzystne cechy, które w pewien sposób ograniczają zakres ich zastosowań. Metale, mimo odpowiednich własności mechanicznych, nie są wystarczająco biogodne i bioaktywne z organizmem żywym, a ponadto są zbyt sztywne w stosunku do kości (moduł sprężystości metali jest około dziesięciokrotnie większy niż dla kości), jak również ulegają korozji w agresywnym środowisku biologicznym [9–10].

Wprowadzenie fazy hydroksyapatytowej bezpośrednio do fazy metalicznej, a co z tym związane – połączenie bardzo dobrej biogodności i odporności na korozję hydroksyapatytu z bardzo dobrą wytrzymałością i podatnością na odkształcenia metali – wydaje się bardzo dobrym rozwiązaniem, umożliwiającym wytworzenie nowych biomateriałów do zastosowania na obciążone implanty długotrwałe (np. endoprotezy stawu, stabilizatory, implanty stomatologiczne).

Biomateriały kompozytowe tego typu można wytwarzać, stosując:

- napylenie plazmowe (warstwa hydroksyapatytu na powierzchni implantów długotrwałych z biomateriałów metalicznych), metody CVD i PVD [1,8–11],
- technologię metalurgii proszków [3, 8–11].

Obserwowane w ciągu ostatnich lat tendencje w rozwoju biomateriałów wskazują właśnie na coraz większe znaczenie w implantologii materiałów kompozytowych. Kompozyty typu metal-ceramika, których przykładem są materiały: stal nierdzewna-hydroksyapatyt oraz tytan-hydroksyapatyt, wydają się obiecującymi biomateriałami do stosowania w medycynie na obciążone implanty długotrwałe (np. endoprotezy stawowe, wszczepy stomatologiczne) [8, 9, 11].

Szczególną uwagę zwrócono na kompozyty hydroksyapatytowe wzmacniane włóknami, wytwarzane różnymi technikami [3–5, 17–18]. Włókna odgrywają ważną rolę w poprawie właściwości mechanicznych ceramiki. Przykładowo poprzez dodanie włókien ze stali nierdzewnej do osnowy hydroksyapatytu i zastosowanie techniki prasowania izostatycznego na gorąco, odporność na pękanie została zwiększona do  $K_{IC} = 11 \text{ MNm}^{-1.5}$  [18]. Jednak w kompozytach hydroksyapatyt-włókna pojawił się problem mikropęknięć, który niestety ograniczał poprawę własności mechanicznych [4, 17].

Za obiecujące i spełniające oczekiwania stawiane materiałom w implantologii można uznać wytwarzane technologią metalurgii proszków kompozyty stal nierdzewna-hydroksyapatyt (dobór odpowiedniego składu chemicznego mieszanki proszków) [8–9, 16]. Kompozyty 316LHD-HA modyfikowane hydroksyapatetem w ilości 20 i 30% wag. wytworzone metodą HP-HT (4,0 GPa, 1250°C) posiadają mikrostrukturę składającą się z austenitu i fazy hydroksyapatytowej. Rentgenowska analiza jakościowa potwierdziła obecność fazy o wzorze  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  krystalizującej w układzie heksagonalnym. Gęstość tych kompozytów maleje od 6,81 g/cm<sup>3</sup> do 6,25 g/cm<sup>3</sup> wraz ze wzrastającą zawartością fazy HA [9]. Kompozyty 316L-hydroksyapatyt można wytwarzać również konwencjonalnie poprzez mieszanie proszków stali 316L i hydroksyapatytu, prasowanie, a następnie spiekanie (1240°C).

Jeżeli ilość wprowadzonego do mieszanki proszków HAp wzrasta od 5 do 15% wag., gęstość spieków i gęstość względna, a także twardość kompozytów 316-HAp maleje, a porowatość otwarta i całkowita wzrasta [8, 16].

## 2. Materiał do badań

Do badań wykorzystano następujące materiały:

- rozpylany wodą proszek austenitycznej stali nierdzewnej gatunku AISI 316L firmy Höganäs o składzie chemicznym: 17–18% Cr, 12–13,5% Ni, 2–2,5% Mo, 0,8% Si, 0,1%Mn, 0,03%C oraz Fe – do 100%,
- proszek hydroksyapatytu pochodzenia naturalnego.

Zastosowany w badaniach proszek hydroksyapatytu otrzymano z części korowej wieprzowej kości długiej. Procedura przygotowania obejmuje następujące etapy: gotowanie kości w destylowanej wodzie, mechaniczne usuwanie tkanki i pozostałości części gąbczastej, wylugowywanie substancji organicznej 4-molowym roztworem wodorotlenku sodu, płukanie w wodzie destylowanej aż do momentu uzyskania stałej wartości pH, suszenie w temperaturze 120°C do uzyskania stałej masy, mielenie [13–15].

Proszki stali AISI 316L i HAp wykorzystano do przygotowania następujących mieszanek:

- 316L – 1% wag. HAp,
- 316L – 3% wag. HAp,
- 316L – 5% wag. HAp.

Ponadto do celów porównawczych w artykule zastosowano również proszek stali 316L.

Proces mieszania przeprowadzono w obrotowym mieszalniku przez 30 minut. Z przygotowanych mieszanek oraz czystego proszku 316L wykonano do badań próbki walcowe o wymiarach 20 × 5 mm przeznaczone do badań gęstości i porowatości, twardości, a także badań strukturalnych. Proces prasowania przeprowadzono metodą jednostronnego prasowania w sztywnej matrycy przy ciśnieniu 600 MPa. Proces spiekania odbył się w laboratoryjnym piecu rurowym sylitowym. Spiekanie zostało przeprowadzone w dwóch temperaturach: 1180°C i 1240°C w atmosferze osuszonego i oczyszczonego wodoru. Czas spiekania próbek wynosił 60 minut. W trakcie spiekania zastosowano wolne nagrzewanie do temperatury izotermicznego spiekania z szybkością 10°C/min, a po izotermicznym spiekaniu próbki chłodzono razem z piecem.

## 3. Metodyka badań

Badanie gęstości oraz porowatości spieczonych próbek walcowych przeprowadzono metodą ważenia w powietrzu i w wodzie, zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO 2738:2001.

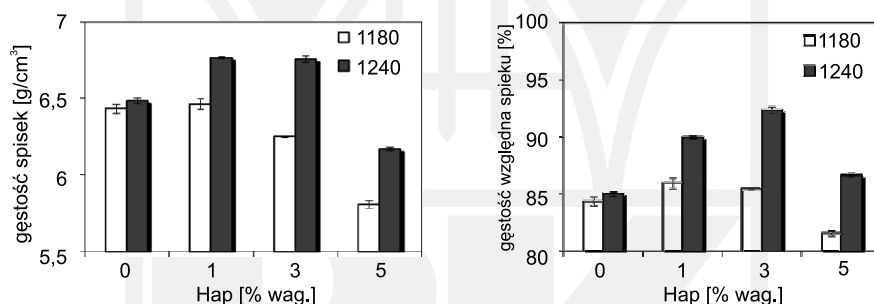
Badania mikrostruktury spieków wykonano na mikroskopie optycznym firmy Nikon Eclipse ME 600P z cyfrowym zapisem obrazu. Do badań tych zostały przygotowane zgłady poprzeczne, wykonane w płaszczyźnie przechodzącej przez środek próbki i równoległej

do kierunku działania siły w czasie prasowania. Badania strukturalne przeprowadzono na zglądach w stanie nietrawionym, a następnie po wytrawieniu odczynnikami Villela. Badania mikrostruktury spieków zostały przeprowadzone również na skaningowym mikroskopie elektronowym JSM550LV.

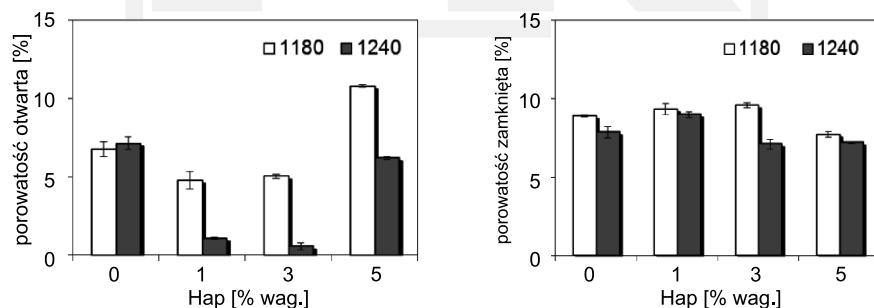
Badania twardości spieków wykonane zostały metodą Rockwella (skala B) wg normy EN 24498-1:1993. Pomiaru mikrotwardości HV<sub>0,01</sub>(10s) przeprowadzono na twardościomierzu FM 700 E.

#### 4. Wyniki badań

Wyniki przeprowadzonych pomiarów gęstości spiekanych próbek 316L-Hap i stali 316L, a także ich gęstości względnej przedstawiono na rys. 1, w zależności od zastosowanej temperatury spiekania oraz ilości wprowadzonego do mieszanki proszków hydroksyapatytu. Natomiast na rys. 2 zamieszczono wyniki pomiarów porowatości otwartej i zamkniętej dla tych samych spiekanych materiałów. Zamieszczone na rys. 1 i 2 wyniki pomiarów odpowiednich właściwości spiekanych materiałów występują w postaci średniej arytmetycznej, dodatkowo w celu statystycznego oszacowania uzyskanych wyników podano odchylenie standardowe.



Rys. 1. Wpływ temperatury spiekania i dodatku hydroksyapatytu na gęstość badanych spieków  
Fig. 1. The influence of sintering temperature and hydroxyapatite addition on sintered density

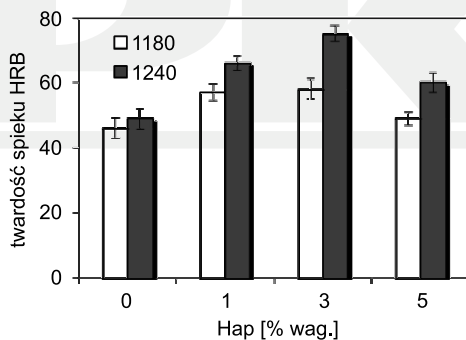


Rys. 2. Wpływ temperatury spiekania i dodatku hydroksyapatytu na porowatość badanych spieków  
Fig. 2. The influence of sintering temperature and hydroxyapatite addition on sintered porosity

Na podstawie analizy wyników przeprowadzonych badań można stwierdzić, że zarówno temperatura spiekania, jak i skład chemiczny mieszanki proszków wywarły wpływ na własności fizyczne spiekanych materiałów. Dla wszystkich badanych spieków wzrost temperatury spiekania z 1180°C do 1240°C przyczynił się do wzrostu zarówno gęstości spiekanych materiałów, jak i gęstości względnej, przy czym najmniejszy wzrost gęstości został odnotowany dla spiekanej stali austenitycznej. Wraz ze wzrostem gęstości względnej następuje spadek porowatości całkowitej spieków, w której udział ma porowatość otwarta i porowatość zamknięta. Zastosowanie w procesie spiekania wyższej temperatury prowadzi do uzyskania mniejszych wartości porowatości, szczególnie jest to widoczne w przypadku porowatości otwartej. Wprowadzenie dodatku hydroksyapatytu do mieszanki proszków w ilości 1% wag. przyczyniło się do uzyskania nieznacznie wyższych wartości gęstości spieków w porównaniu ze spiekaną stałą 316L. Ale już wzrost ilości hydroksyapatytu od 3 do 5% wag. przyczynia się do spadku gęstości spiekanych materiałów, osiągając najniższe wartości dla spieku 316L – 5% wag. Hap. Spiek ten wykazuje największą wartość porowatości otwartej i najmniejszą porowatości zamkniętej spośród wszystkich spiekanych materiałów 316L-Hap.

Na rysunku 3 przedstawiono wyniki pomiarów twardości (HRB) spiekanej stali 316L oraz spieków 316L-Hap (w postaci średniej arytmetycznej z 10 pomiarów i odchylenia standardowego) w zależności od zastosowanej temperatury spiekania.

Twardość spiekanej stali 316L ulega nieznacznemu wzrostowi z 46 HRB do 49 HRB przy wzroście temperatury spiekania z 1180°C do 1240°C. W spiekach 316L-Hap po spiekaniu w obydwu temperaturach nastąpił wzrost twardości w stosunku do spiekanej niemodyfikowanej stali 316L. Po spiekaniu w temp. 1240°C spieki 316L-Hap uzyskały wyższe wartości twardości niż po spiekaniu w temperaturze 1180°C. Ponadto można zaobserwować wyraźny wzrost twardości spieków wraz ze wzrostem zawartości hydroksyapatytu od 0 do 3% wag., natomiast przy większym dodatku (5% wag.) hydroksyapatytu następuje spadek twardości. Podobną zależność można zauważyć również dla tych materiałów po spiekaniu w niższej temperaturze.

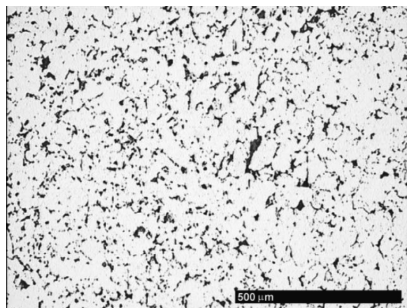


Rys. 3. Wpływ temperatury spiekania i dodatku hydroksyapatytu na twardość spieków  
Fig. 3. The influence of sintering temperature and hydroxyapatite addition on sintered hardness

Wyniki przeprowadzonych pomiarów twardości spieków dobrze korelują z wynikami gęstości względnej.

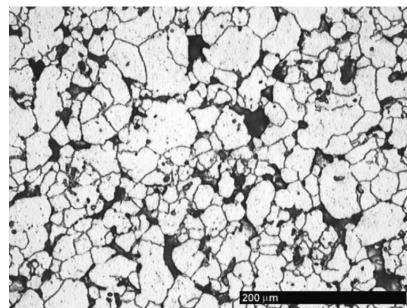


Przykładowe mikrostruktury badanych spieków przedstawiono na rys. 4–9.



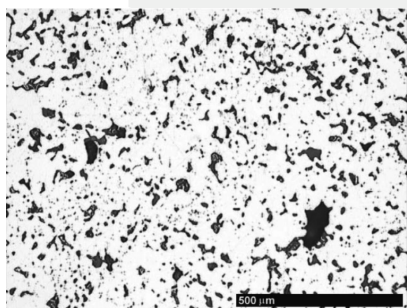
Rys. 4. Mikrostruktura spiekanej stali 316L (temperatura spiekania 1180°C)

Fig. 4. Microstructure of sintered 316L steel (sintering temperature of 1180°C)



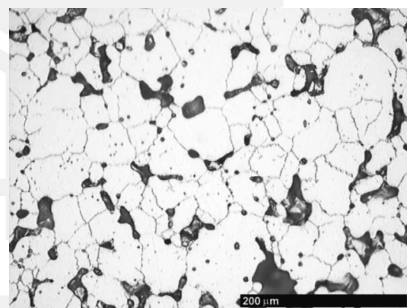
Rys. 5. Mikrostruktura spiekanej stali 316L (temperatura spiekania 1240°C)

Fig. 5. Microstructure of sintered 316L steel (sintering temperature of 1240°C)



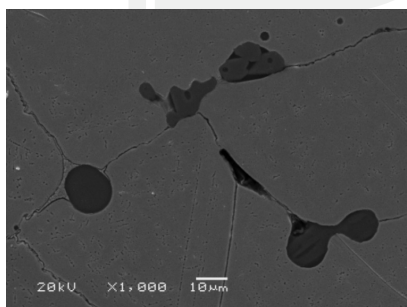
Rys. 6. Mikrostruktura spieku 316L – 1% Hap (temperatura spiekania 1180°C)

Fig. 6. Microstructure of sintered 316L – 1% Hap (sintering temperature 1180°C)



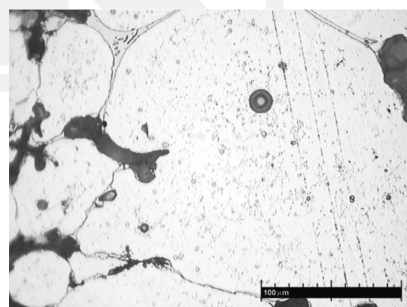
Rys. 7. Mikrostruktura spieku 316L – 1% Hap (temperatura spiekania 1240°C)

Fig. 7. Microstructure of sintered 316L – 1% Hap (sintering temperature 1240°C)



Rys. 8. Mikrostruktura SEM spieku 316L – 3% Hap (temperatura spiekania 1240°C)

Fig. 8. SEM microstructure of sintered 316L – 3% Hap (sintering temperature 1240°C)



Rys. 9. Mikrostruktura spieku 316L – 5% Hap (temperatura spiekania 1240°C)

Fig. 9. Microstructure of sintered 316L – 1% Hap (sintering temperature 1240°C)

Mikrostruktura spiekanej stali 316L w stanie nietrawionym oraz po wytrawieniu odczynnikiem Vilella została zamieszczona odpowiednio na rys. 4 i 5. Spiekana stal 316L posiada mikrostrukturę austenityczną. Mikrotwardość austenitu wynosi około 220 HV0,01 i 280 HV0,01 dla materiałów uzyskanych po spiekaniu w temperaturze odpowiednio 1180°C i 1240°C. Na fotografii widoczne są ponadto pory.

Wprowadzenie dodatku hydroksyapatytu do stali 316L spowodowało wyraźną zmianę mikrostruktury badanych spieków. Na rysunkach 6–9 zamieszczono wybrane mikrostruktury spiekanych materiałów 316L-Hap otrzymane w stanie nietrawionym, a następnie po wytrawieniu. Mikrostruktura spieku 316L – 1% Hap jest wyraźnie dwufazowa: obok austenitu pojawiła się faza hydroksyapatytowa, widoczne są także pory rozmieszczone po granicach ziaren.

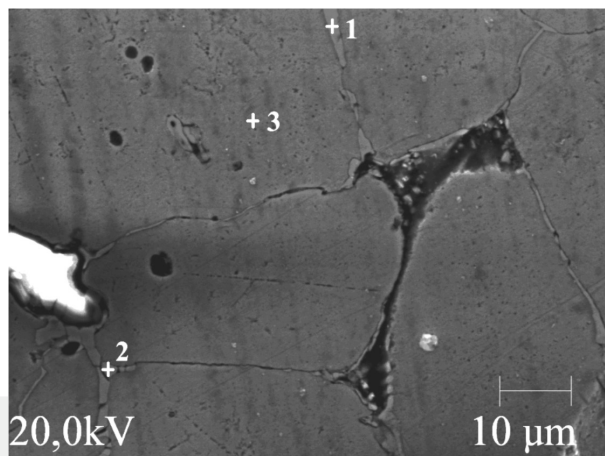
Na kształtowanie mikrostruktury badanych spieków wpływ miała również zastosowana temperatura spiekania. Mianowicie w mikrostrukturze spieków 316L-Hap zawierających 3 i 5% wag. hydroksyapatytu, otrzymanych po spiekaniu w temperaturze 1240°C na granicach ziaren osnowy austenitycznej pojawiła się niejednorodna eutektyka, oczywiście obecna jest również faza hydroksyapatytowa. Natomiast te same spieki, ale uzyskane po spiekaniu w niższej temperaturze, mają mikrostrukturę dwufazową, taką samą jak spieki 316L – 1% Hap. Mikrotwardość austenitu w spiekach 316L-Hap jest wyższa niż w spiekanej stali 316L, a ponadto ulega tendencji wzrostowej wraz ze wzrostem dodatku hydroksyapatytu (np. w przypadku temperatury spiekania wynoszącej 1240°C z 280 HV0,01 do 370HV0,01). Ponadto wraz ze wzrostem zawartości hydroksyapatytu w badanych spiekach zwiększa się udział niejednorodnej eutektyki, jak również fazy hydroksyapatytowej.

Mikrostruktura SEM spieku 316 – 5% Hap otrzymanego po spiekaniu w temperaturze 1240°C oraz wyniki analizy EDAX wykonanej w punktach 1 i 3 zostały zamieszczone na rys. 10. Punkt 3 wyznaczony został w środku ziarna austenitu, natomiast punkt 1 na granicy ziaren, gdzie już wcześniej zaobserwowano obecność eutektyki.

Przeprowadzona mikroanaliza składu chemicznego wykazała, że głównymi pierwiastkami w punkcie 3 są Fe, Cr, Ni, śladowo pojawia się również P. Oznacza to, że fosfor dyfunduje do austenitycznej osnowy. Głównymi pierwiastkami w punkcie 1 także są Fe, Cr, Ni i P. Eutektyka na granicach ziaren austenitu jest prawdopodobnie związana z układem Fe (austenit) – P. Natomiast wyniki mikroanalizy składu chemicznego, prezentowane w pracy [16], pozwalają stwierdzić, że w fazie hydroksyapatytowej występują takie pierwiastki, jak O, Ca i Cr, nie ma natomiast fosforu. Spowodowane to jest rozkładem hydroksyapatytu podczas procesu spiekania. Rezultaty te znajdują potwierdzenie w pracy Kneppera [5], według której osnowa hydroksyapatytowa nie jest stabilna termicznie podczas spiekania. W materiałach kompozytowych zawierających hydroksyapatyt ma miejsce dehydroksylacja hydroksyapatytu i nieodwracalne przemiany fazowe.

Wyniki analizy EDAX wskazują na fakt, że podczas procesu spiekania w kompozytach 316 – hydroksyapatyt następuje rozkład hydroksyapatytu, który prowadzi do powstania fazy CaO.





Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc.	Units
<b>Punkt 1</b>					
P	Ka	247,14	5,740	23,308	wt. %
Cr	Ka	305,65	6,383	33,561	wt. %
Fe	Ka	240,18	5,659	38,399	wt. %
Ni	Ka	21,57	1,696	4,733	wt. %
<b>Punkt 3</b>					
P	Ka	14,08	1,370	1,909	wt. %
Cr	Ka	168,71	4,743	16,359	wt. %
Fe	Ka	453,80	7,778	69,707	wt. %
Ni	Ka	49,81	2,577	11,640	wt. %

Rys. 10. Mikrostruktura SEM i mikroanaliza składu chemicznego spieku 316L – 5% Hap (temperatura spiekania 1240°C)

Fig. 10. SEM microstructure and microanalysis of chemical composition of sintered 316L – 5% Hap (sintering temperature 1240°C)

## 5. Wnioski

Materiały kompozytowe 316L-hydroksyapatyt można otrzymać technologią metalurgii proszków, poprzez mieszanie proszków stali 316L i hydroksyapatytu pochodzenia naturalnego, prasowanie i następujące po nim spiekanie. Na podstawie wyników przeprowadzonych badań można stwierdzić, że właściwości i mikrostrukturę spiekanych materiałów kompozytowych można zmieniać poprzez dobór odpowiedniego składu mieszanki proszków, a także parametrów procesu spiekania.

Prowadzenie procesu spiekania w temperaturze 1240°C prowadzi do uzyskania materiałów charakteryzujących się dobrą gęstością i twardością. Wprowadzenie dodatku hydroksyapatytu w ilości do 3% wag. prowadzi do wzrostu gęstości spieków, gęstości względnej i twardości, maleje natomiast porowatość otwarta 316L-hydroksyapatyt.

W związku z wprowadzeniem hydroksyapatytu do stali 316L nastąpiły zmiany w mikrostrukturze spieków. Mianowicie, w mikrostrukturze spiekanych kompozytów otrzymanych po spiekaniu w temperaturze 1240°C można zaobserwować osnowę austenit, a na granicach ziaren eutektykę i wydzielenia pochodzenia hydroksyapatytowego. Wyniki analizy EDAX wskazują na fakt, że podczas procesu spiekania w kompozytach 316-hydroksyapatyt następuje rozkład hydroksyapatytu, który prowadzi do powstania fazy CaO. Natomiast fosfor dyfunduje do osnowy austenitycznej, a następnie bierze udział w przemianie eutektycznej.

Aby materiał został uznany za obiecujący i sprostał oczekiwaniom stawianym biomateriałom do implantowania, musi posiadać określony zespół właściwości użytkowych (biologiczne, fizyczne, mechaniczne). Aby zdecydować o przydatności otrzymanego kompozytu, należy poddać go jeszcze badaniom, np. biokompatybilność – badania hodowli komórkowych *in vitro*, odporności na korozję.

## Literatura

- [1] Niinomi M., *Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods*, Science and Technology of Advanced Materials, 4, 2003, 445-454.
- [2] Marciniak J., *Biomateriały*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.
- [3] Ruan J.M., Zou J.P., Zhou Z.C., *Hydroxyapatite-316L stainless steel fibre composite biomaterials fabricated by hot pressing*, Powder Metallurgy, vol. 49, no 1, 2006, 62-65.
- [4] Miao X., *Observation of microcracks formed in HA-316L composites*, Materials Letters, 57 2003, 1848-1853.
- [5] Knepper M., Milthorpe B.K., Moricca S., *Interdiffusion in short-fibre reinforced hydroxyapatite ceramics*, Journals of Materials Science: Materials in Medicine, 9, 1998, 589-596.
- [6] Sridhar T.M., Kamachi Mudali U., Subbaiyan M., *Sintering atmosphere and temperature effects on hydroxyapatite coated type 316L stainless steel*, Corrosion science, 45, 2003, 2337-2359.
- [7] Lin J.H., Lou Ch.W., Chang Ch.H., Chen Y.S., Lin G.T., Lee Ch.H., *In vitro study of bone-like apatite coatings on metallic fiber braids*, Journal of Materials Processing Technology, 192-193, 2007, 97-100.
- [8] Szewczyk-Nykiel A., Kazior J., Nykiel M., *Charakterystyka biomateriałów kompozytowych typu AISI 316L-hydroksyapatyt*, Czasopismo Techniczne, Mechanika, z. 9, 2009, 39-44.
- [9] Dudek A., Przerada I., *Kompozyty metalowo-ceramiczne do zastosowań w medycynie*, Materiały Ceramiczne, 62, 1, 2010, 20-23.
- [10] Sobczak A., Kowalski Z., *Materiały hydroksyapatytowe stosowane w implantologii*, Czasopismo Techniczne, Chemia, z. 8, 2007, 149-158.
- [11] Niespodziana K., Jurczyk K., Jurczyk M., *Synteza bio nanomateriałów kompozytowych typu tytan-hydroksyapatyt*, Inżynieria Materiałowa, nr 3, 2006, 636-639.
- [12] Sobczak-Kupiec A., Wzorek Z., *Właściwości fizykochemiczne ortofosforanów wapnia istotnych dla medycyny – TCP i Hap*, Czasopismo Techniczne, Chemia, z. 10, 2010, 309-321.

- [13] Janus A.M., Wojnar L., Brzezińska-Miecznik J., *Environmental Scanning Electron Microscopy and image analysis techniques in biocompatibility investigations of hydroxyapatite of pig origin*, Inżynieria Materiałowa, nr 4, 2008, 451-453.
- [14] Janus A.M., Faryna M., Haberko K., Rakowska A., Panz T., *Chemical and microstructural characterization of natural hydroxyapatite derived from pig bones*, Microchim Acta, vol. 161, no 3-4, June 2008, 349-353.
- [15] Haberko K., *Natural hydroxyapatite – its behaviour during heat treatment*, Journal of the European Ceramic Society, vol. 26, 2006, 537-542.
- [16] Szewczyk - Nykiel A., Nykiel M., *Study of hydroxyapatite behaviour during sintering of 316L*, Archives of Foundry Engineering, vol. 10, 3, 2010, 235-240.
- [17] Guo H.B., Miao X., Chen Y., Chean P., Khor K.A., *Characterization of hydroxyapatite-and bioglass-3216L fibre composites prepared by spark plasma sintering*, Materials Letters, 58, 2004, 304-307.
- [18] Knepper M., Milthorpe B.K., Moricca S., *Stability of hydroxyapatite while processing short-fibre reinforced in short-fibre reinforced hydroxyapatite ceramics*, Biomaterials, vol. 18, no 23, 1997, 1523-1529.

