

INŻYNIERIA

BIMATERIAŁÓW

ENGINEERING OF BIOMATERIALS

CZASOPISMO POLSKIEGO STOWARZYSZENIA BIOMATERIAŁÓW

Numer 46

Rok VIII

ISSN 1429-7248

WRZESIEŃ 2005

WYDAWCZA:

Polskie
Stowarzyszenie
Biomateriałów
w Krakowie

**KOMITET
REDAKCYJNY:**

Redaktor naczelny
Stanisław Błażewicz

Sekretarz redakcji,
Skład komputerowy
Augustyn Powroźnik

**RADA
NAUKOWA:**

Jan Ryszard
Dąbrowski

Jan Chłopek

Tadeusz Cieślik

Monika Gierzyńska-
Dolna

Andrzej Górecki

Wojciech Maria Kuś

Jan Marciński

Stanisław Mazurkiewicz

Stanisław Mitura

Roman Pampuch

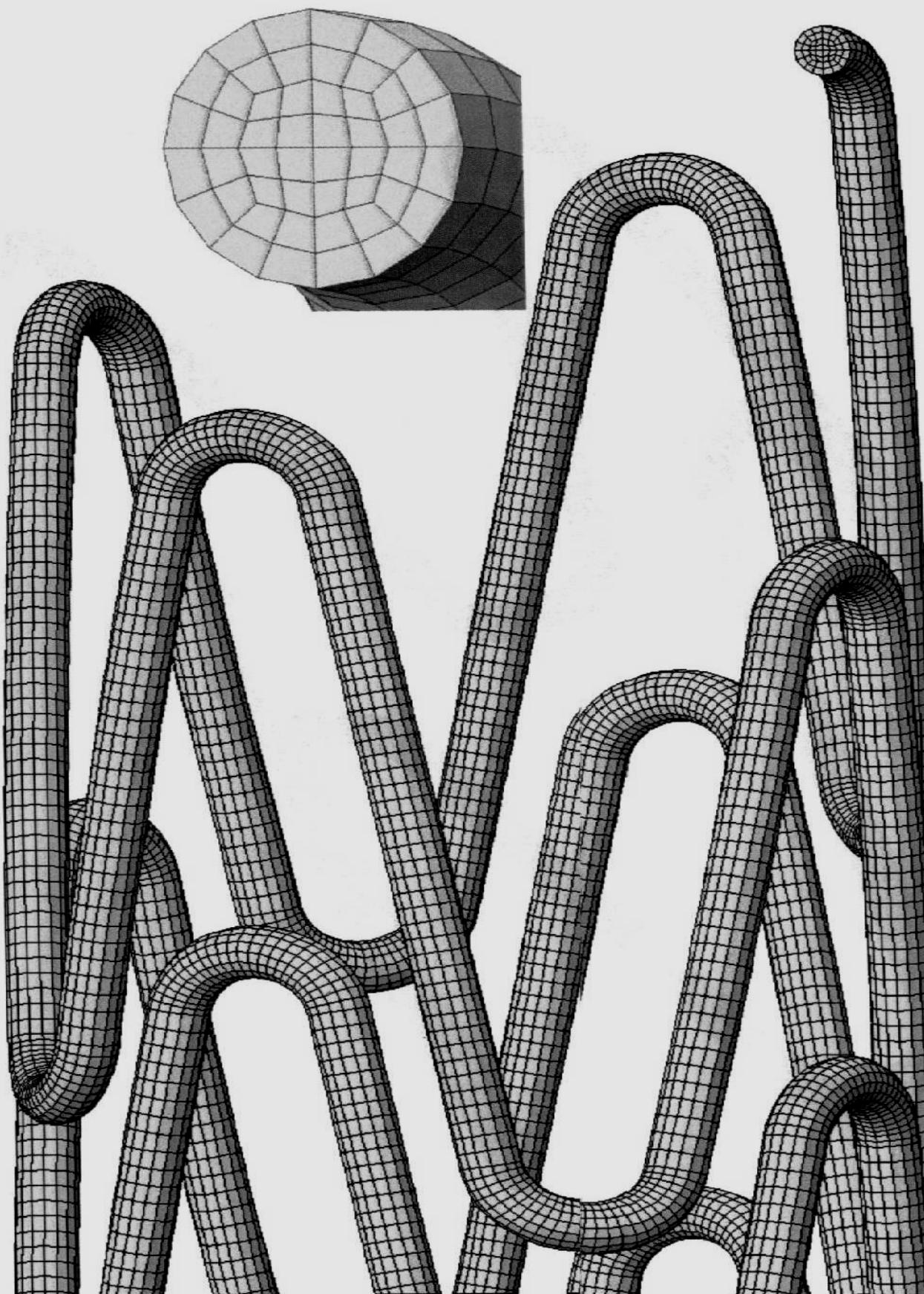
Bogna Pogorzelska-
Stronczak

ADRES REDAKCJI:

Akademia
Górniczo-Hutnicza
al. Mickiewicza 30/A-3
30-059 Kraków

Nakład: 200 egz.

Wydawnictwo Naukowe
AKAPIT
e-mail: wn@akapit.krakow.pl



SPIS TREŚCI

WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTOWEJ WARSTWY Ti_3P WYTWORZONEJ NA STOPIE TYTANU W ASPEKcie ZASTOSOWANIA NA IMPLANTY KOSTNE	1
E. CZARNOWSKA, A. ZAJĄCZKOWSKA, A. SOWIŃSKA, M.B. CUKROWSKA, M.M. GODELEWSKI, T. WIERZCHOŃ	
ACETYLACETONIAN CYRKONU (IV) JAKO NOWY INICJATOR KOPOLIMERYZACJI TMC I DMC Z LAKTYDAMI I e-KAPROLAKTONEM	3
P. DOBRZYŃSKI, J. KASPERCZYK, M. BERO	
BADANIA STRUKTURY WARSTWY PASYWNO- WĘGLOWEJ NA STENTACH WIEŃCOWYCH ZE STALI Cr-Ni-Mo	6
Z. PASZENDA, J. TYRLIK-HELD, W. CHRZANOWSKI, J. LEŁĄTKO	
UMOCNIENIE WYDZIELENIOWE STOPU NiTi DLA ZAINDUKOWANIA NADSPRĘŻYSTYCH WŁASNOŚCI PIERŚCIENI UŻYTYCH W KOREKCJI CZASZKI	9
H. MORAWIEC, Z. LEKSTON, K. KOBUS, M. WĘGRZYN, J. DRUGACZ	
WARSTWY WĘGLOWE WYTWORZONE NA IMPLANTACH ZE STOPU Ti6Al7Nb	12
J. MARCINIAK, W. CHRZANOWSKI, Z. PASZENDA, J. SZADE, A. WINIARSKI	
WPŁYW PARAMETRÓW WYŻARZANIA NA PODATNOŚĆ MAGNETYCZNĄ STOPU KOBALTU	15
B. SUROWSKA, M. BŁASZCZAK	
OCENA PRZYDATNOŚCI OBRÓBEK ELEKTROCHEMICZNYCH DO MODYFIKACJI POWIERZCHNI IMPLANTÓW KRĘGOSŁUPOWYCH	18
W. CHRZANOWSKI, J. MARCINIAK, L.F. CIUPIK, G. NAWRAT	
EFFECT OF DIFFERENT POLYMER LAYERS ON PROPERTIES OF STAINLESS STEEL FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS	22
A. PRUNA, J. CHŁOPEK, P. ROSÓŁ	
DESIGNING POLYMER/CERAMIC NANOCOMPOSITES OF TAILED STRUCTURE AND PROPERTIES FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS	25
M. EL FRAY, A.R. BOCCACCINI	
PRODUCTION OF TITANIUM AND HYDROXY- APATITE COMPOSITE BIOMATERIAL FOR USE AS BIOMEDICAL IMPLANT BY MECHANICAL ALLOYING PROCESS	27
S.A. PAPARGYRI, D. TSIPAS, G. STERGIODIS, J. CHŁOPEK	

*Streszczone w Applied Mechanics Reviews
Abstracted in Applied Mechanics Reviews*

CONTENTS

PROPERTIES OF Ti_3P COMPONENT OF COMPOSITE LAYER OBTAINED ON TITANIUM ALLOYS FOR BONE IMPLANT APPLICATIONS	1
E. CZARNOWSKA, A. ZAJĄCZKOWSKA, A. SOWIŃSKA, M.B. CUKROWSKA, M.M. GODELEWSKI, T. WIERZCHOŃ	
ZIRCONIUM (IV) ACETYL-ACETONATE AS NEW INITIATOR OF TMC AND DMC COPOLYMERIZATION WITH LACTIDES AND e-CAPROLACTONE	3
P. DOBRZYŃSKI, J. KASPERCZYK, M. BERO	
STRUCTURE INVESTIGATIONS OF PASSIVE-CAR- BON LAYER ON CORONARY STENTS OF Cr-Ni-Mo STEEL	6
Z. PASZENDA, J. TYRLIK-HELD, W. CHRZANOWSKI, J. LEŁĄTKO	
PRECIPITATION HARDENING OF NiTi ALLOY FOR INDUCING SUPERELASTIC BEHAVIOUR OF RINGS USED IN CRANIAL CORRECTION	9
H. MORAWIEC, Z. LEKSTON, K. KOBUS, M. WĘGRZYN, J. DRUGACZ	
CARBON LAYER ON TITANIUM ALLOY IMPLANT'S SURFACE	12
J. MARCINIAK, W. CHRZANOWSKI, Z. PASZENDA, J. SZADE, A. WINIARSKI	
THE INFLUENCE OF ANNEALING PARAMETERS ON MAGNETIC SUSCEPTIBILITY OF COBALT ALLOY	15
B. SUROWSKA, M. BŁASZCZAK	
EVALUATION OF USEFULNESS OF ELECTROCHEMICAL TREATMENT FOR SPINE IMPLANTS SURFACE MODIFICATION	18
W. CHRZANOWSKI, J. MARCINIAK, L. F. CIUPIK, G. NAWRAT	
EFFECT OF DIFFERENT POLYMER LAYERS ON PROPERTIES OF STAINLESS STEEL FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS	22
A. PRUNA, J. CHŁOPEK, P. ROSÓŁ	
DESIGNING POLYMER/CERAMIC NANOCOMPOSITES OF TAILED STRUCTURE AND PROPERTIES FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS	25
M. EL FRAY, A.R. BOCCACCINI	
PRODUCTION OF TITANIUM AND HYDROXY- APATITE COMPOSITE BIOMATERIAL FOR USE AS BIOMEDICAL IMPLANT BY MECHANICAL ALLOYING PROCESS	27
S.A. PAPARGYRI, D. TSIPAS, G. STERGIODIS, J. CHŁOPEK	

*Wydanie dofinansowane przez Komitet Badań Naukowych
Edition financed by State Committee for Scientific Research*

WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTOWEJ WARSTWY Ti_3P WYTWORZONEJ NA STOPIE TYTANU W ASPEKCIE ZASTOSOWANIA NA IMPLANTY KOSTNE

E. CZARNOWSKA*, A. ZAJĄCZKOWSKA*, A. SOWIŃSKA*,
M.B. CUKROWSKA*, M.M. GODELEWSKI**, T. WIERZCHÓN***

*ZAKŁAD PATOLOGII, INSTYTUT - POMNIK CENTRUM ZDROWIA
DZIECKA, 04- 730 WARSZAWA, AL. DZIECI POLSKICH 20,
CZAR@CZD.WAW.PL

**WYDZIAŁ MEDYCYNY WETERYNARZYZNEJ SGGW,
02-787 WARSZAWA, UL. NOWOURSZONOWSKA 166

***WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ, 02-507 WARSZAWA, WOŁOSKA 141, TWIERZ@IN-MAT.PW.EDU.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 46,(2005),1-3]

Wstęp

Tytan i jego stopy są powszechnie stosowane w medycynie, wymagają jednak - z powodu niskiej odporności na zużycie przez tarcie i uwalniania składników stopu do otaczających tkanek - zastosowania metod inżynierii powierzchni takich jak procesy azotowania, węgloazotowania [1, 2] lub obróbek hybrydowych kształtujących właściwości biomateriału [3]. Metodą hybrydową poprzez połączenie procesów autokatalitycznego bezprądowego osadzania powłok niklowo-fosforowych i obróbki jarzeniowej można wytworzyć kompozytową warstwę typu $Ti_3P+(Ti-Ni)$ [4].

Celem badań było określenie właściwości biologicznych wytworzonej na stopie tytanu Ti6Al4V kompozytowej warstwy typu $Ti_3P+(Ti-Ni)$ w aspekcie jej zastosowania na implanty kostne.

Materiały i metody

Warstwy kompozytowe typu $Ti_3P+(Ti-Ni)$ były wytwarzane na stopie Ti6Al4V metodą hybrydową łączącą bezprądowe osadzanie powłok niklowo-fosforowych z obróbką jarzeniową w atmosferze argonu.

Badano mikrostrukturę (mikroskop Neophot 2), topografię (mikroskop skaningowy Hitachi S-3500N z EDS), skład fazowy (dyfraktometr rentgenowski Philips PW 1830), chropowatość (profilometr skanujący Form Talysurf Series 2 firmy Taylor Hobson), odporność korozyjną (w medium hodowlanym Dulbecco i w roztworze Ringer'a) oraz odporność na zużycie przez tarcie (metoda "trzy wałeczki + stożek") wytworzonej warstwy, zgodnie z procedurą opisaną wcześniej [3].

Biozdolność wytworzonej warstwy z komórkami linii osteoblastów Saos-2 (ATCC, USA) badano w 48 godz. hodowli zgodnie z wcześniej opisaną procedurą postępowania [4,5]. Technikami mikroskopii konfokalnej analizowano aktywność biologiczną, adhezję i rozmieszczenie komórek oraz produkcję fibronektyny i ekspresję receptora fibronektyny ($\alpha 5\beta 1$).

Wyniki

Wytwarzane warstwy typu $Ti_3P+(Ti-Ni)$ miały charakter dyfuzyjny. Mikrostrukturę i skład chemiczny warstwy przed-

PROPERTIES OF Ti_3P COMPOSITE LAYER OBTAINED ON TITANIUM ALLOYS FOR BONE IMPLANT APPLICATIONS

E. CZARNOWSKA*, A. ZAJĄCZKOWSKA*, A. SOWIŃSKA*,
M.B. CUKROWSKA*, M.M. GODELEWSKI**, T. WIERZCHÓN***

*DEPARTMENT OF PATHOLOGY, THE CHILDREN'S MEMORIAL
HEALTH INSTITUTE, WARSZAWA, POLAND

**FACULTY OF VETERINARY MEDICINE, WARSZAWA AGRICULTURAL
UNIVERSITY, WARSZAWA, POLAND.

***FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, WARSZAWA
UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, WARSZAWA, POLAND

[Engineering of Biomaterials, 46,(2005),1-3]

Introduction

Titanium and its alloys, biomaterials widely used in medicine, exhibit low frictional wear resistance and release of titanium alloy elements into surrounding tissues. This drawback can, however, be eliminated by treatments such as nitriding and carbonitriding [1, 2], but also using a duplex treatment combining chemical electroless deposition of nickel-phosphorous coating with a glow discharge assisted process [3]. Scantly detailed characterisation or effects on cell behaviour have been reported for this composite layer so far [4]. Although the presence of phosphate could probably induce bone regeneration around titanium implants.

This study aimed at assess the structure and properties of the $Ti_3P+(Ti-Ni)$ composite layer obtained on titanium alloy by duplex treatment in terms of application for bone implants.

Materials and methods

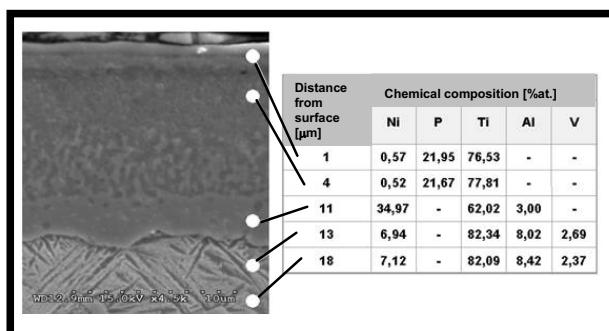
The composite surface layers were produced on Ti6Al4V titanium alloy by chemical electroless nickel-phosphorous deposition combined with glow discharge enhanced heat treatment in an argon atmosphere. Their microstructure was examined using a Neophot 2 optical microscope and Hitachi S-3500 N type scanning microscope with an EDS attachment, surface topography in a Taylor Hobson scanning profilometer Form Talysurf Series 2, corrosion resistance in Dulbecco's culture medium and Ringer solution, whereas wear resistance was investigated by the "three rollers + taper" method described in detail in our previous paper [3]. The biocompatibility of this surface layer was examined using the Saos-2 osteoblast-like human osteosarcoma cell line in a 48-hour culture on samples according to the method described in previous studies [4, 5]. Cells were analysed in terms of cell viability and adhesion, fibronectin production and its receptor expression assessed using a confocal microscopy.

Results

A composite surface layer of the $Ti_3P+(Ti-Ni)$ type with an outer layer of titanium phosphide (Ti_3P) was produced. Its microstructure and chemical composition are shown in FIG.1. The outer layer of Ti_3P was about $4 \mu m$ thick with a hardness of about $1250 HV0.05$. The produced composite layers had a diffusion character good corrosion resistance in Dulbecco's and Ringer solutions, comparable with the

BIOMATERIAŁOWY
Z NIELAZĄCZKOW

stawiono na RYS.1. Strefa zewnętrzna warstwy - fosforek tytanu, Ti_3P - o grubości około 4 μm wykazywała mikrotwardość około 1250 HV0,05 (podczas gdy twardość stopu Ti6Al4V jest 500 HV0,05), dobrą odporność korozyjną w medium hodowlanym Dulbecco i w roztworze Ringera oraz wysoką odporność na zużycie przez tarcie. Parametry stereometryczne charakteryzujące wytworzoną warstwę wynosiły: $R_a = 0,175 \mu m$, $R_v = 0,899 \mu m$, $R_t = 2,23 \mu m$ (R_a - średnia arytmetyczna odchylenia chropowatości, R_v - maksymalna głębokość wgłębienia, R_t - maksymalna wysokość chropowatości).



RYS. 1. Mikrostruktura i skład chemiczny warstwy $Ti_3P+(Ti-Ni)$ wytworzonej na stopie tytanu Ti6Al4V.
Fig. 1. Microstructure and chemical composition of the composite layer produced by duplex treatment combining chemical electroless deposition of a nickel-phosphorus coating with a glow discharge assisted process.

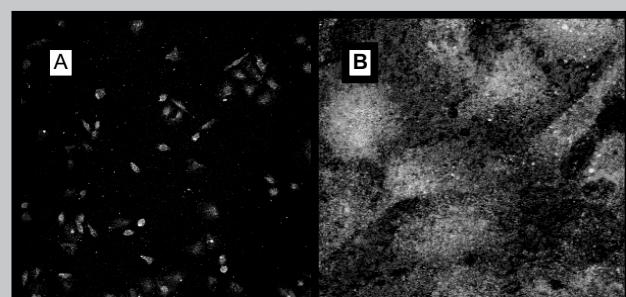
Komórki linii Saos-2 hodowane na kompozytowej warstwie $Ti_3P+(Ti-Ni)$ charakteryzowały się wysoką żywotnością. Komórki zaadherowane na badanych próbkach były rozmiieszczane nieregularnie i tworzyły skupiska (RYS.2A). Komórki syntetyzowały i wydzielaly białko wchodzące w skład macierzy pozakomórkowej - fibronektynę, która na powierzchni biomateriału tworzyła biofilm o strukturze ziarnej. Fibronektyna w miejscach zakotwiczenia komórek z udziałem receptora integrynowego typu $\alpha 5\beta 1$ tworzyła skupiska (FIG. 2B). Receptory $\alpha 5\beta 1$ dla fibronektyny były głównie rozmieszczane na obwodzie komórek.

Podsumowanie

Kompozytowe warstwy typu $Ti_3P+(Ti-Ni)$ wytworzone w procesie wyładowania jarzeniowego na próbkach uprzednio pokrytych warstwą Ni-P mają charakter dyfuzyjny, a więc dobrą przyczepność. Można wytwarzać je na detaliach o skomplikowanych kształtach. Zwiększą one odporność na zużycie przez tarcie i eliminują zjawisko metalozy. Wytworzone warstwy wykazują biozgodność w testach *in vitro* z ludzkimi komórkami linii osteoblastów Saos-2, które charakteryzowała wysoka żywotność i aktywność biologiczna. Nie została zbadana przyczyna tworzenia agregatów komórkowych tylko w niektórych obszarach powierzchni. Prawdopodobnie jest to spowodowane szczególnymi cechami warstwy wierzchniej jak chropowatość i/lub skład chemiczny powierzchni. Wiadomo bowiem, że występuje silna korelacja pomiędzy topografią powierzchni a aktywnością biologiczną komórek, w tym ich zdolnością do syntezy i wydzielania fibronektyny oraz ekspresją i rozmiieszczaniem receptorów integrynowych dla tego białka w błonie komórkowej [6]. Uzyskane wyniki wskazują, że warstwa kompozytowa typu $Ti_3P+(Ti-Ni)$ może być przedmiotem dalszych badań, w tym badań *in vivo*, w aspekcie jej zastosowania na implanty kostne.

high corrosion resistance of titanium alloy. The surface treatment employed also significantly increased the frictional wear resistance of titanium alloy. The Ti_3P layer presented mean values of roughness $R_a=0,175\mu m$, $R_v=0,899\mu m$, $R_t=2,23\mu m$.

The human osteoblast-like cells cultured on the Ti_3P surface showed high cell viability and only single dead cells were observed in the cell population adhered to the material surface. Cells adhering to the sample surface were irregularly distributed on the surface forming cell aggregates in some areas (FIG.2A). Cells synthesised and released fibronectin, which formed a granular biofilm on the material surface. Fibronectin formed aggregates in focal area where cells anchorage in biofilm via integrin receptor $\alpha 5\beta 1$ (FIG.2B). Fibronectin receptors ($\alpha 5\beta 1$) were mainly localised at the furthermost points of the cell periphery.



RYS. 2. Skupiska komórek linii Saos-2 (A) i rozmiieszczanie fibronektyny (B) na powierzchni próbki z warstwą kompozytową z zewnętrzną strefą Ti_3P .

FIG. 2. Aggregates of Saos-2 line cell on samples with the Ti_3P layer (A) and fibronectin distribution on sample (B).

Summary

The $Ti_3P+(Ti-Ni)$ layers produced by glow discharge treatment of titanium alloy previously coated with a Ni-P layer had a diffusion character and can be produced on parts with sophisticated shapes. The composite layers improved mechanical and corrosion resistance properties of titanium alloy, and eliminated metalosis. Additionally, $Ti_3P+(Ti-Ni)$ layers were biocompatible under *in vitro* tests with human osteoblast-like cells (Saos-2), which exhibited high viability and biological activity. These cells synthesised fibronectin, one of the main biofilm proteins. The reasons of the cell aggregation in some surface areas were not analysed, but could be the effect of specific topography and/or chemical surface composition. Since, it is known from literature that surface topography influences cell activity, i.e. synthesis and release of proteins that form biofilm, and expression and distribution of the integrin receptors for fibronectin in the cell membrane [6]. The obtained results are preliminary, but indicate that this new composite layer $Ti_3P+(Ti-Ni)$ type should be further explored, also *in vivo* experiments, for medical application for bone implants.

Acknowledgements

This study was supported by the Minister of Science and Information Society Technologies within project 08/PBZ-KBN 082/T08/2002.

Podziękowania

Praca finansowana jest przez Ministra Nauki i Informacyjacji - projekt badawczy nr: 08/PBZ-KBN 082/T08/2002

Piśmiennictwo

References

3

- [1] E. Czarnowska, T. Wierzchon, A. Maranda-Niedbała, E. Karczmarewicz E. J. Mat. Sci. Mat. Med., 11, (2000), 3.
- [2] G. Sovak, A. Weiss, J.J. Gotmans. Bone Joint. Surg. 82B, (2000), 290.
- [3] A. Zajaczkowska, A. Sowinska, E. Sikorska, B. Cukrowska, T. Wierzchon, E. Czarnowska. Eng. 38-42, (2004), 139
- [4] T. Wierzchon. Mat. Sci. Forum 428, (2003), 2563
- [5] E. Czarnowska, A. Sowinska, B. Cukrowska et al. Ann. Transplant. 9, (2004), 72.
- [6] K. Derhami, J.F. Wolfaardt, A. Wennerberg, P.G.J. Scott. Biomater. Res. 52, (2000), 315.

ACETYLACETONIAN CYRKONU (IV) JAKO NOWY INICJATOR KOPOLIMERYZACJI TMC I DMC Z LAKTYDAMI I ϵ -KAPROLAKTO- NEM

PIOTR DOBRZYŃSKI, JANUSZ KASPERCZYK, MACIEJ BERO

CENTRUM CHEMII POLIMERÓW PAN w ZABRZU

PIOTRDB@CCHP-PAN.ZABRZE.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 46,(2005),3-5]

Wstęp

Syntetyczne bioresorbwalne polimery są znane od kilkudziesięciu lat i stosowane z powodzeniem w formowaniu różnorodnych tymczasowych implantów chirurgicznych, jako nośniki leków w systemach ich kontrolowanego uwalniania, jak również jako materiał z którego wykonuje się podłożą hodowlane komórek dla inżynierii tkankowej. Bardzo interesujące dla wielu zastosowań, ze względu na swoje właściwości tj. zwiększoną elastyczność i niską kwasowość produktów degradacji stanowią polimery zawierające ugrupowania węglanowe [1]. W większości dotychczas opisanych w literaturze metod otrzymywania kopolimerów TMC czy DMC z laktidami lub e-kaprolaktonem stosowanym inicjatorem, który był efektywny i pozwalał otrzymywać produkt o wysokich masach cząsteczkowych, były związki cyny (chlorki, lub oktenian cyny(II)). Niestety ze względu na znana powszechnie dużą toksyczność tych związków, przy jednoczesnym praktycznie braku możliwości całkowitego usunięcia ich z otrzymywanego tą drogą materiału [2], syntetowane poliestrowe glany nie mogą być w pełni biokompatylne. Należy więc szukać innych efektywnych inicjatorów o znacznie niższej toksyczności. Takimi inicjatorami są kompleksy cyrkonu (IV), charakteryzujące się relatywnie niską toksycznością [3], co objawia się stwierdzoną wyższą przeżywalnością hodowli komórkowych prowadzonych na kopolimerze otrzymanym z udziałem $Zr(acac)_4$ w porównaniu do hodowli rosnących na identycznym materiale otrzymanym w kopolimeryzacji inicjowanej $Sn(oct.)_2$ [4].

Standardową, skutecną metodą stosowaną do wyznaczania struktury łańcuchów polimerowych jest analiza wykorzystująca wysokorozdzielczą spektroskopię NMR. Jak dotąd, brak jest szczegółowych danych spektroskopowych kopolimerów laktidów z TMC, czy DMC pozwalających na szczegółową charakterystykę ich mikrostruktury. Określenie przez nas dokładnego pochodzenia odpowiednich sygnałów i ich analiza pozwoliła na formułowanie wzorów bardzo pomocnych w określaniu struktury łańcucha kopoly-

ZIRCONIUM (IV) ACETYL- ACETONATE AS NEW INITIATOR OF TMC AND DMC COPOLY- MERIZATION WITH LACTIDES AND ϵ -CAPROLACTONE

PIOTR DOBRZYŃSKI, JANUSZ KASPERCZYK, MACIEJ BERO

CENTER OF POLYMER CHEMISTRY POLISH ACADEMY OF SCIENCES,
ZABRZE, POLAND, PIOTRDB@CCHP-PAN.ZABRZE.PL

[Engineering of Biomaterials, 46,(2005),3-5]

Introduction

Synthetic bioresorbable copolymers are well known and are typically used to manufacture temporary medical devices, as carriers in drug controlled release processes as well as scaffolds in tissue engineering. The polymers and copolymers containing carbonate groups are very interesting for many applications, because the properties - high elasticity and low acidity of degradation products [1]. In most of the copolymerization reactions of TMC or DMC with lactides or ϵ -caprolactone that have been described so far, the initiators that have been used to obtain high molar mass were stannous compounds. However, stannous compounds are known to be highly toxic, and while it is virtually impossible to totally remove them from the final material [2], the copolyestercarbonates cannot be fully biocompatible. Thus, it is vital that new initiators, as much effective but less toxic, were searched. A good example are zirconium (IV) complexes, which are relatively low-toxic, and virtually inert for human metabolism. Their low toxicity is proved by higher viability of cells cultured on copolymers obtained with the use of $Zr(acac)_4$, in comparison to those cultured on identical materials, obtained with copolymerization initiated by $Sn(oct.)_2$ [3].

A standard method for successful determination of polymer chain microstructure is high resolution NMR spectroscopy. However, no data enabling us to characterize the microstructure of carbonates copolymers in detail have been provided yet. On the basis of our investigation on the origin and analysis of certain signals in the NMR spectrum, we have managed to invent equations, which emerged very useful in determining the TMC or DMC copolymers' chain structure, or the meaning of intermolecular transesterification processes, which occur simultaneously with chain propagation processes. Once, we are able to understand those mechanisms, it will be possible to plan out the physico-chemical properties of the copolymers in advance, not only by changing their content, but also the

BIO-MATERIAŁOW
Z Y N I F R A Ł O W

merów TMC czy DMC oraz wpływu i przebiegu, towarzyszącym procesowi wzrostu łańcucha, reakcji transestryfikacji międzymiasteczkowej. Zrozumienie przebiegu tych reakcji pozwala na projektowanie fizykochemicznych właściwości otrzymywanych kopolimerów poprzez nie tylko zmiany składu kopolimerów, ale również poprzez zmiany warunków i sposobu prowadzonej reakcji.

Kopolimeryzacja TMC i DMC z glikolidem

Charakterystykę otrzymanych kopolimerów TMC z glikolidem przedstawiono w TABELI 1, a DMC z glikolidem w TABELI 2. W czasie kopolimeryzacji glikolidu z TCM czy DCM zaobserwowano zjawisko bardzo silnej transestryfikacji międzymiasteczkowej ugrupowań glikolidylowych. W wyniku ataku aktywnych końców łańcucha rosnącej cząsteczki kopolimeru na wiązania estrowe segmentów glikolidylowych innej cząsteczki powstają segmenty łańcucha zawierające nieparzyste ilości ugrupowań glikolilowych. Pomimo dużych różnic w reaktywnościach komonomerów; glikolidu i TMC czy DMC, otrzymane kopolimery zawierające porównywalne ilości glikolidylu i sekwencji węglanowych charakteryzowały się dużą bezładnością mikrostruktury łańcucha (TABELA 1, No.3, 4, TABELA 2, No. 3, 4). W wypadku dużej zawartości glikolidu w startowej mieszaninie reakcyjnej (powyżej 60% mol.) w pierwszym etapie kopolimeryzacji tworzy się długi blok glikolidylowy, który bardzo słabo ulega dalszej transestryfikacji. W wyniku czego otrzymana końcowa struktura łańcucha ma charakter blokowy.

Kopolimeryzacja TMC z L-laktydem

Podczas kopolimeryzacji TMC z L-laktydem otrzymano kopolimery o zakładanym składzie (TABELA 3). Postęp reakcji ilustrują zamieszczone wykresy (RYS. 1, 2). Podwyższenie temperatury prowadzenia reakcji powoduje wyraźny wzrost intensywności równolegle przebiegających procesów transestryfikacji, co prowadzi do zwiększenia stopnia bezładności łańcucha otrzymanych kopolimerów. Skrócenie średniej długości mikroblocków, jakie obserwujemy podczas prowadzenia reakcji w wyższej temperaturze, powoduje iż otrzymywane kopolimery są amorficzne. Wysoka temperatura reakcji oraz wzrost zawartości ugrupowań węglanowych w kopolimerze przyspiesza degradację termiczną syntezowanego kopolimeru, jaka przebiega równo-

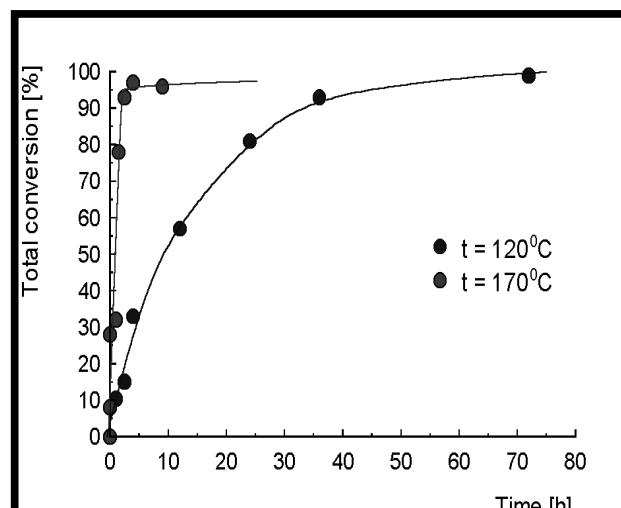


FIG. 1. Conversion as a function of TMC/L-lactide copolymerization time; molar ratio of TMC to lactide; 4:6.

No	Time /h	TMC ^a /mol.%	TMC ^b /mol.%	Conversion /%	Viscosity /dL/g	L _{GG}	L _{TMC}	T _H	R
1	24	85	89	98	Non soluble	~12	~2	~0,2	0,5
2	24	70	69	99	1,2	~3,9	~1,7	~0,4	0,7
3	48	50	50	98	0,71	1,6	1,6	1,1	0,94
4	72	30	30	99	0,53	1,1	2,5	1,1	0,87

TABLE 1. Characteristic of obtained TMC/glycolide copolymers in bulk at 120°C, ratio initiator/comonomers I/M as 1:600, Zr(acac)₄ as initiator

reaction conditions and method.

TMC and DMC copolymerization with glycolide

Detailed characteristics of the copolymers obtained with TMC/glycolide and DMC/glycolide copolymerization were presented in TABLES 1 and 2, respectively. While carrying out the copolymerization, we observed very strong influence of intermolecular transesterification processes in the glycolydl groups. As a result of attacking the ester bounds glycolydl segments by the active ends of the propagating chain, new segments, consisting of odd numbers of glycolyl groups arise. Despite high differences in reactivity between the carbonate comonomers - TMC, DMC and glycolide - the copolymers that we have obtained contained similar amounts of glycolydl and carbonate groups. A common feature of all the copolymers was also that the chain microstructure was highly randomized (TABLE 1, entry 3,4, TABLE 2, entry 3,4). If the initial reaction mixture contained high concentration of glycolide, at the first stage of the copolymerization a long glycolydl block arises, which is not affected with transesterification at a significant level in further course of the reaction. In this case, the chain microstructure of the final product is block.

TMC/L-lactide copolymerization

The products of TMC/L-lactide copolymerization were the same as estimated (TABLE 3). The figures (FIGs. 1,2) illustrate the progress of the reaction. Turning up the reaction temperature causes significant increase in the intensity of simultaneous transesterification processes, which results in higher randomization level of the obtained copolymers' chain. Since average length of microblocks is shorter while conducting the reaction at higher temperature, the obtained copolymers will be amorphic. High temperature and more carbonate groups in the copolymer increase the rate of thermal degradation of the synthesized copolymer, which is revealed by molar mass decrease.

TMC/ε-caprolactone copolymerization

Because of high thermal degradation which takes place during this synthesis, we have obtained the copolymers at relatively low temperatures - 80 i 110°C. The products of the reaction were high-molecular copolymers of very high efficiency, reaching up to 100%, while the reaction mixture composition has no effect on this property (TABLE 4, FIG. 3). The differences in reactivity of the comonomers were much smaller than the other copolymerization processes described here (FIG. 4), that is why with simultaneous transesterification processes, the obtained copolymers'

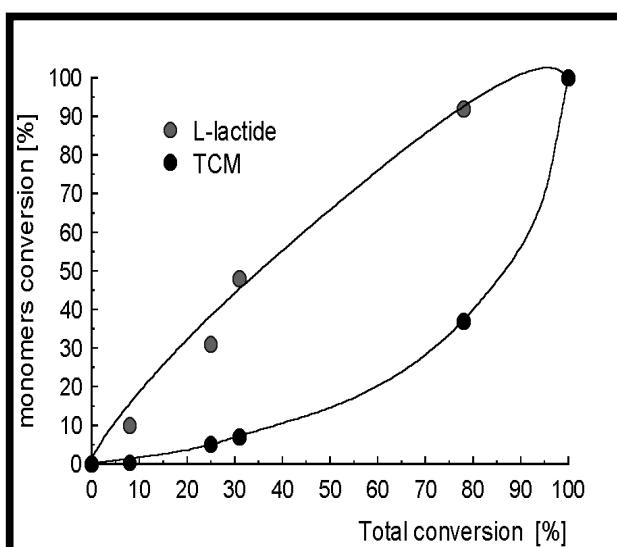


FIG. 2. Dependence of the conversion TCM and L-lactide on the total conversion of the copolymerization's reaction; monomer molar ratio of TMC, L-lactide; 4 : 6.

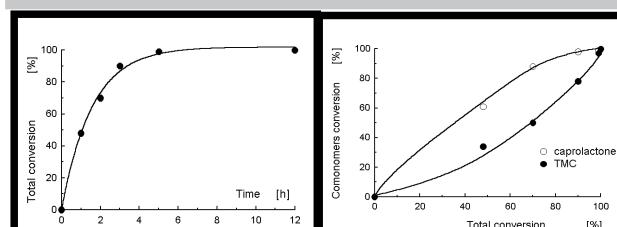


FIG. 3. Conversion as a function of TMC/e-caprolactone copolymerization time; molar ratio of TMC to caprolactone 1:1.

FIG. 4. Dependence of the conversion TCM and L-lactide on the total conversion of the copolymerization's reaction; monomer molar ratio of TMC, L-lactide; 1:1.

legie ze wzrostem łańcucha, co objawia się spadkiem jego mas cząsteczkowych.

Kopolimeryzacja TMC z ϵ -kaprolaktonem

Kopolimery, ze względu na silną degradację termiczną jaką zachodzi podczas tej syntezy, otrzymywano w względnie niskich temperaturach - 80 i 110°C. Syntezowano wysokocząsteczkowe kopolimery z wysoką wydajnością, sięgającą 100% nie zależnie od składu mieszaniny reakcyjnej (TABELA 4, RYS. 3). Różnice w reaktywnościach komonimerów były znacznie niższe niż w poprzednio omawianych reakcjach (RYS. 4), dlatego też przy równoczesnej silnej transestryfikacji międzycząsteczkowej otrzymane kopolimery charakteryzowały się bardzo dużą bezładnością łańcucha i krótkimi mikroblockami.

In tables:

TMC^0 , DMC^0	- started molar concentration of TMC, DMC;
TMC^N , DMC^N	- final molar concentration of TMC, DMC comonomer in copolymers;
L_{TMC} , L_{DMC} , L_{GG} , L_{LL} , L_{cap}	- average lenght of TMC, DMC, glycolidyl, lactydyll, caproil blocks in copolymers chain;
Viscosity	- inherent viscosity (measurement in HFIP, concentration 2g/dL);
M_n	- number-average molecular weight;
D	- molecular weight distribution coefficient;
R	- degree of chain randomness

No	Time [h]	DMC^0 [mol.%]	DMC^N [mol.%]	Conversion [%]	Viscosity [dL/g]	L_{GG}	L_{DMC}	T_H	R
1	48	85	94	90	Non soluble	—	—	0	0
2	48	70	85	82	0,81	~18	~3,1	~0,2	0,3
3	48	50	54	95	0,62	1,9	1,6	1,2	0,91
4	72	15	16	95	0,41	0,6	3,2	1,6	1,1

TABLE 2. Characteristic of obtained DMC/glycolide copolymers in bulk at 120°C, ratio initiator/comonomers I/M as 1:600, Zr(acac)₄ as initiator

No	Temperature/ Time	TMC^0 [% mol]	Conversion [%]	TMC^N [% mol]	L_{LL}	L_{TMC}	M_n [Da]	D
1	120°C / 72h	15	99	15	9,2	1,6	93300	2,3
2	120°C / 72h	30	100	30	4,2	1,8	98600	2,4
3	110°C / 48h	50	97	49	3,6	3,5	59100	2,6
4	110°C / 48h	70	99	69	1,5	3,3	40800	2,7
5	170°C / 6h	15	99	14	5,5	1	45300	1,6
6	170°C / 6h	30	99	29	3,2	1,3	42500	1,8
7	170°C / 6h	50	99	49	2,1	2	40700	1,8
8	170°C / 6h	70	98	70	1,3	3	37100	1,9

TABLE 3. Characteristic of obtained TMC/L-lactide copolymers in bulk, ratio initiator/

No	TMC^0 [% mol]	Conversion [%]	TMC^N [% mol]	L_{TMC}	L_{cap}	M_n [Da]	D
1	15	99	15	~1	4,7	100000	1,9
2	30	~100	31	1,1	2,3	129000	1,9
3	50	~100	50	1,7	1,7	66300	2
4	70	~100	71	2,7	1,1	70200	2,2
5	85	99	84	5,3	~1	35000	2,1

TABLE 4. Characteristic of obtained TMC/caprolactone copolymers in bulk, ratio initiator/comonomers I/M as 1:800, Zr(acac)₄ as initiator, at 110°C, 48h

chain was very much randomized and consisted of short microblocks.

Piśmiennictwo

References

- [1] Rokicki, G. Prog. Polym. Sci., 25, (2000), 259-342.
- [2] Schwach G., Coudane J., Engel R., Vert M.J., Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 35, (1997), 3431-3440.
- [3] Czajkowska, B.; Dobrzynski, P.; Bero, M., J. Biom. Mat. Res. 2005, (in press).

BADANIA STRUKTURY WARSTWY PASYWNO-WĘGLOWEJ NA STENTACH WIEŃCOWYCH ZE STALI Cr-Ni-Mo

ZBIGNIEW PASZENDA*, JADWIGA TYRLIK-HELD*, WOJCIECH CHRZANOWSKI*, JÓZEF LELĄTKO**

*CENTRUM INŻYNIERII BIOMEDYCZNEJ,
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, UL. AKADEMICKA 2A, 44-100 GLIWICE

**INSTYTUT NAUKI O MATERIAŁACH, UNIWERSYTET ŚLĄSKI,
UL. BANKOWA 12, 40-007 KATOWICE

[*Inżynieria Biomateriałów*, 46,(2005),6-8]

Wprowadzenie

Innowacyjny postęp w metodach leczenia choroby niodokrwiennej serca z zastosowaniem technik małoinwazyjnych doprowadził do opracowania nowych postaci implantów, tzw. stentów wieńcowych. Implanty te, wszczepiane w miejsce zwężonego odcinka naczynia wieńcowego, zwiększały jego przekrój czynny [1].

Podstawowym kryterium przydatności biomateriału metalowego na stenty wieńcowe jest biotolerancja. W głównej mierze jest ona związana z właściwościami fizykochemicznymi powierzchni stentu, które powinny być kompatybilne z cechami środowiska tkanek układu krwionośnego. Biomateriał wprowadzony do układu krwionośnego nie może powodować zmian składu elektrolitu, nieodwracalnych uszkodzeń struktury białek, jak też nie powinien inicjować procesu wykrzepiania, reakcji toksycznych i immunologicznych [1,2]. Z tego też względu badania prowadzone w wielu ośrodkach inżynierii biomedycznej koncentrują się głównie na zagadnieniach technologicznych, związanych z wytwarzaniem warstw powierzchniowych ograniczających rozwój tych niekorzystnych zjawisk.

W niniejszej pracy zaproponowano wytworzenie warstwy pasywno-węglowej na powierzchni stentu wieńcowego typu "coil" ze stali Cr-Ni-Mo [1]. Warunki nanoszenia tego typu warstw kształtują ich strukturę, a zatem mają także wpływ na właściwości fizykochemiczne powierzchni implantu. Prezentowana praca stanowi fragment badań mających na celu określenie struktury chemicznej i fazowej oraz topografii powierzchni warstwy pasywno-węglowej stosowanej do uszlachetniania powierzchni implantów dla kardiologii ząbiowej.

Materiał i metodyka badań

Do przeprowadzenia badań struktury warstwy pasywno-węglowej wytworzonej na powierzchni stali Cr-Ni-Mo przygotowano próbki, które poddano procesowi polerowania elektrolitycznego, pasywacji chemicznej i nanoszenia warstwy węglowej w procesie RF PACVD [1, 2]. Badania struktury warstwy przeprowadzono z wykorzystaniem transmisyjnego, wysokorozdzielczeego mikroskopu elektronowego JEM 3010 firmy JEOL przy napięciu przyspieszającym 300 kV. Badania prowadzono na cienkich foliach przygotowanych metodą przekrojów poprzecznych, stosując proces polerowania jonowego. Dodatkowo wykonano również cienką folię w płaszczyźnie warstwy poprzez jej polerowanie jednostronne od strony podłożu. Taki sposób przygotowania próbki umożliwił obserwację struktury warstwy na jej grubości pomiędzy kolejnymi etapami ściniania.

STRUCTURE INVESTIGATIONS OF PASSIVE-CARBON LAYER ON THE CORONARY STENTS OF Cr-Ni-Mo STEEL

ZBIGNIEW PASZENDA*, JADWIGA TYRLIK-HELD*, WOJCIECH CHRZANOWSKI*, JÓZEF LELĄTKO**

*CENTRE OF BIOMEDICAL ENGINEERING,
SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
UL. AKADEMICKA 2A, 44-100 Gliwice, POLAND

**INSTITUTE OF MATERIAL SCIENCE, UNIVERSITY OF SILESIA,
UL. BANKOWA 12, 40-007 KATOWICE, POLAND

[*Engineering of Biomaterials*, 46,(2005),6-8]

Introduction

Innovative progress in treatment methods of ischemic heart disease with the use of small-invasive techniques (interventional cardiology) leads to working out new shape of implants - coronary stents. These implants, inputted in the narrowed segment of coronary vessel, enlarge its active cross-section [1].

The fundamental criterion of usefulness of metallic biomaterial for coronary stents is its biotolerance. It is mainly connected with physicochemical properties of stent's surface, which should be compatible with the features of cardiovascular system tissues. Biomaterial implanted to cardiovascular system should not cause changes of electrolyte's composition, irreversible damages of proteins' structure, as well as should not initiate blood clotting, toxic and immunological reactions [1,2]. For this reason the research works in biomedical engineering centers are mainly concentrated on the technological problems connected with forming of the surface layers which could restrict these disadvantageous phenomena.

In the work the deposition of passive-carbon layer on the surface of the coil type coronary stent made of Cr-Ni-Mo steel has been proposed [1]. The deposition conditions of this kind of layers form their structure and influence the physicochemical properties of the implants surface. The present work is the part of research on chemical and phase structure as well as surface topography of passive-carbon layer used for surface enhancement of the implants for interventional cardiology.

Material and methods

In order to investigate the structure of the passive-carbon layer deposited on the Cr-Ni-Mo steel surface there were prepared the samples which were electropolished, chemically passivated and next coated with carbon in RF PACVD process [1, 2].

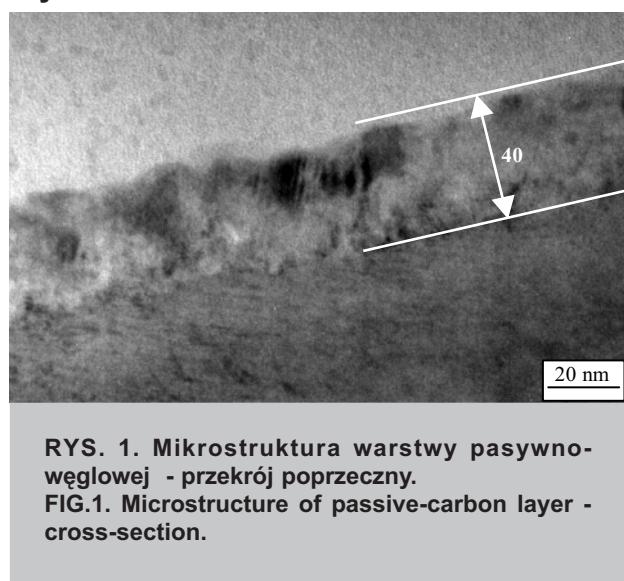
To determine the structure of the layer the high resolution transmission electron microscope JEM 3010 (JEOL) at accelerating voltage of 300 kV was used. The examinations were carried out using the thin foils prepared by the cross-section method in the ionic polishing process. Additionally, the thin foil in the plane of layer has been prepared in the way of its one-sided polishing from the substrate. The way of the sample preparation enabled to observe the layer structure on its thickness in the subsequent stages of the thinning process.

The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) method was

Badania składu chemicznego warstwy pasywno-węglowej przeprowadzono przy użyciu wielofunkcyjnego spektrometru elektronów firmy Physical Electronics PHI 5700/660. Zastosowano spektroskopię fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS), przy użyciu monochromatycznego promieniowania AlK_α o energii 1486,6 eV.

Obserwacje topografii powierzchni warstwy pasywno-węglowej prowadzono za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM) typu Nanoscope E, firmy Digital Instruments (USA). Badania umożliwiły również określenie chropowatości powierzchni warstwy.

Wyniki badań



RYS. 1. Mikrostruktura warstwy pasywno-węglowej - przekrój poprzeczny.
FIG.1. Microstructure of passive-carbon layer - cross-section.

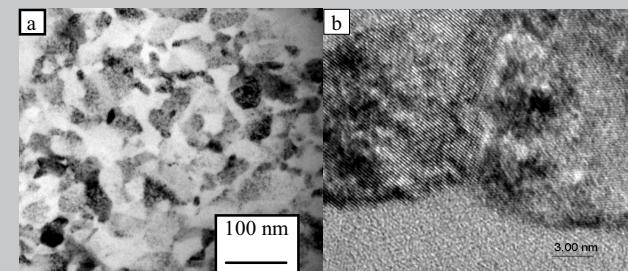
Strukturę warstwy pasywno-węglowej na przekroju poprzecznym przedstawiono na RYS. 1. Grubość tej warstwy wynosiła od 40 do 60 nm. Warstwa ta charakteryzuje się zróżnicowanym stopniem krystaliczności. W jej strukturze obserwowano występowanie kryształków o rozmiarach 20 ± 40 nm.

Strukturę warstwy pasywno-węglowej badano również w jej płaszczyźnie poprzez jednostronne polerowanie. Wierzchnia część tej warstwy zbudowana była z jednorodnych, pod względem rozmiarów, obszarów koherentnego rozpraszania - RYS. 2a. Obserwacje struktury z wykorzy-

used to examine the chemical composition of the layer. The examination was carried out with the use of the multifunction spectrometer Physical Electronics PHI 5700/660. The X-ray photoelectron spectroscopy with monochromatic radiation AlK_α of 1486,6 eV was applied.

The surface topography observations were carried out using the atomic force microscope (AFM) Nanoscope E type, of Digital Instruments firm. The investigations enable to determine the roughness of surface layer.

Results



RYS. 2. Struktura warstwy pasywno-węglowej w obszarze przypowierzchniowym: a - obraz w płaszczyźnie warstwy, b - obraz nanokryształicznej struktury warstwy.

FIG. 2. Structure of the passive-carbon layer in the area close to the surface: a - image in the plane of the layer, b - image of nanocrystalline structure of the layer.

The structure of the passive-carbon layer on its cross-section has been presented in FIG. 1. Thickness of this layer was from 40 to 60 nm. In the layer different degree of the crystallinity was observed. The size of crystallites was in the range of 20 ± 40 nm.

The structure of the passive-carbon layer has been also investigated in its plane using one-sided polishing method. Outer part of the layer consisted of the areas of coherent scattering which were uniform in the size - FIG. 2a. The structure observations with the use of high resolution electron microscopy showed that these areas were the conglomerates of nanocrystalline phase in amorphous matrix - FIG. 2b. The structure observations on the cross-section of the passive-carbon layer (after different time of polishing)

Warunki procesu trawienia jonowego Ion etching conditions		Stężenie pierwiastków, % at. Element concentration, % at.									
napięcie przyspieszające accelerating voltage	Czas Time [min]	C	N ₂	O ₂	Mg	Ca	Cr	Fe	Ni	Mo	
-	-	72,54	2,67	19,15	-	0,47	0,71	1,73	-	-	
0,4 kV	3	60,35	5,54	18,97	0,48	0,95	2,50	5,89	0,30	0,20	
	3	53,37	3,61	15,51	0,89	1,30	8,02	13,48	-	0,77	
	3	52,40	-	12,62	1,31	0,95	11,82	17,28	1,15	1,14	
	3	49,05	-	11,13	0,56	0,74	14,72	19,37	1,22	1,54	
1 kV	3	37,82	-	6,05	0,49	0,68	21,36	28,20	2,21	4,53	
	3	29,79	-	4,87	-	0,24	21,38	37,31	3,08	3,33	
2 kV	3	17,44	-	1,06	-	-	14,51	56,83	7,61	2,55	
4 kV	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

TABELA 1. Skład chemiczny warstwy pasywno-węglowej.

TABLE 1. Chemical composition of the passive-carbon layer.

revealed increase of its crystallinity degree. The layer was almost fully crystalline in the area near of the metallic substrate. The crystallites of carbon phase formed the clusters which were separated by areas of amorphous structure.

staniem wysokorozdzielczego mikroskopu elektronowego wykazały, że obszary te stanowiły konglomeraty fazy nanokrystalicznej w amorficznej osnowie - RYS. 2b. Obserwacje struktury na przekroju warstwy pasywno-węglowej (po różnym czasie polerowania) wykazały wzrost jej stopnia krystalicznosci. W obszarze przypowierzchniowym podłożu metalicznego warstwa była prawie w pełni krystaliczna. Krystality fazy węglowej tworzyły skupiska, rozdzielone obszarami o strukturze amorficznej.

Na powierzchni próbki z warstwą pasywno-węglową w wyniku zarejestrowanego widma przeglądu stwierdzono obecność: C, N, O, Na, Al, Si, P, S, Cl, Ca, Cr, Fe - TABELA 1. Następnie powierzchnię próbki poddano procesowi bombardowania jonami Ar, stosując napięcie 0,4 kV przez okres 3 min. W dalszej kolejności zarejestrowano widmo przeglądowe powierzchni próbki i wykonano dokładny pomiar linii poszczególnych pierwiastków oraz wyznaczono ich stężenia atomowe. Zmiany składu chemicznego na grubości warstwy określano po kilkukrotnym trawieniu jonowym próbki przez okres 3 min. Po każdym cyklu trawienia rejestrowano widmo przeglądowe oraz widma szczegółowe dla głównych pierwiastków warstwy powierzchniowej - TABELA 1.

Obserwacje topografii warstwy pasywno-węglowej wykazały obecność na powierzchni próbek ciągłej warstwy składającej się z ściśle przylegających do siebie kryształów. Analiza rozwinięcia powierzchni warstwy wykazała, że maksymalne wartości nierówności wzdułż analizowanych linii mieściły się w zakresie 75±93 nm. Chropowatość powierzchni warstwy przyjmowała wartości z zakresu $R_a=16,5\text{ nm}\pm20,3\text{ nm}$.

Podsumowanie

Przedstawiona praca stanowi fragment badań dotyczących przydatności warstwy pasywno-węglowej do uszlachetniania powierzchni stentów wieńcowych typu "coil" ze stali Cr-Ni-Mo. W dotychczasowych badaniach wykazano między innymi dobrą odporność korozyjną tych implantów w warunkach odzwierciedlających technikę implantacji oraz użytkowania [1-5].

Przydatność warstwy pasywno-węglowej potwierdzona została w przeprowadzonych badaniach jej składu chemicznego oraz struktury. Ukształtowana odpowiednio dobranymi parametrami procesu obróbki powierzchniowej struktura nanokrystaliczna warstwy gwarantuje jej wymaganą powiatność do odkształceń plastycznych w trakcie rozprężania stentów na baloniku. Z tego też względu nie inicjuje ona procesów dekohezji stentów, co korzystnie wpływa na ich trwałość użytkową. Wytworzona warstwa pasywno-węglowa zapewnia ponadto dużą gładkość powierzchni stentów wieńcowych ($R_a=16,5\text{ nm}\pm20,3\text{ nm}$), co w znaczący sposób wpływa na ograniczenie rozwoju procesu wykrzepiania krwi.

Podziękowania

Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego PBZ - KBN-082/T08/2002 finansowanego przez Ministra Nauki i Informatyzacji.

In the surface of the passive-carbon layer the presence of: C, N, O, Na, Al, Si, P, S, Cl, Ca, Cr, Fe has been stated - TABLE 1. Next the surface of sample has been sputtered for 3 min by Ar ions, using voltage of 0,4 kV. Next the survey spectrum was recorded and precise measurements of chemical elements lines were carried out as well as atomic concentrations were determined. Changes of the chemical composition along the layer thickness were determined after several ionic etching in time of 3 min. After each cycle of etching the survey spectrum and detailed spectrums for main elements of the surface layer were recorded - TABLE1.

The topography observations of the passive-carbon layer showed the presence of continuous layer consisted of close-packed crystallites. The analysis of the layer surface development showed that maximum irregularities of surface were in the range of 75±93 nm. Roughness of the layer was in the range of $R_a=16,5\pm20,3\text{ nm}$.

Summary

The presented work is a fragment of research concerning the usefulness of the passive-carbon layer used for surface enhancement of the coil coronary stents of Cr-Ni-Mo steel. The previous research showed good corrosion resistance of these implants taking into account the implantation technique and usage conditions [1-5].

The usefulness of the passive-carbon layer has been confirmed in the carried out investigations of its chemical composition and structure. Nanocrystalline structure of the layer formed in specific conditions and surface treatment process guarantees its good deformability required during expanding the stents on balloon. For that reason, it doesn't initiate the process of decohesion of stents and influences advantageously their durability. Additionally the passive-carbon layer ensures high surface smoothness of coronary stents ($R_a = 16,5\pm20,3\text{ nm}$) which significantly inhibits the process of blood clotting.

Acknowledgements

The work was supported by the research grant PBZ-KBN-082/T08/2002 from the State Committee for Scientific Research.

Piśmiennictwo

- [1] Paszenda Z.: Kształtowanie właściwości fizykochemicznych stentów wieńcowych ze stali Cr-Ni-Mo do zastosowań w kardiologii zabiegowej. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Gliwice 2005, z. 1667.
- [2] Paszenda Z., Tyrlík-Held J., Lelątko J.: Badania struktury warstwy pasywnej na implantach ze stali Cr-Ni-Mo. Proc. of the 3rd Scientific Conference Materials, Mechanical and Manufactirung Engineering M3E 2005, Gliwice, s. 335-340.
- [3] Paszenda Z.: Odporność korozyjna stentów wieńcowych w warunkach angioplastyki wieńcowej. Ochrona przed Korozją, 2004, 11s/A, s. 195-198.
- [4] Paszenda Z., Tyrlík-Held J., Nawrat Z., Źak J., Wilczek J.: Usefulness of passive-carbon layer for implants applied in interventional cardiology. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 157-158C, pp. 399-404.
- [5] Paszenda Z., Tyrlík-Held J., Nawrat Z., Źak J., Wilczek J.: Badania odporności korozyjnej stentów wieńcowych z uwzględnieniem specyfiki układu naczyń wieńcowych. Inżynieria Biomateriałów, 2004, 34, s. 26-33.

References

UMOCNIENIE WYDZIELENIOWE STOPU NiTi DLA ZAINDUKOWA- NIA NADSPRĘŻYSTYCH WŁAS- NOŚCI PIERŚCIENI UŻYTYCH W KOREKCJI CZASZKI

H. MORAWIEC*, Z. LEKSTON*, K. KOBUS**, M. WĘGRZYN**,
J. DRUGACZ***

* INSTYTUT NAUKI O MATERIAŁACH, UNIWERSYTET ŚLĄSKI,
40-007 KATOWICE, BANKOWA 12

** SZPITAL CHIRURGII PLASTYCZNEJ,
57-320 POLANICA ZDRÓJ, KOŚCIELNA 1

*** KLINIKA CHIRURGII SZCZĘKOWO-TWARZOWEJ, ŚAM,
40-027 KATOWICE, FRANCUSKA 20/24

Streszczenie

Podstawowym założeniem było osiągnięcie ciągłej, stałej siły w szerokim zakresie deformacji nadsprężystych pierścieni użytych w korekcji czaszkowej. Nadsprężyste własności pierścieni uzyskano w procesie starzenia uprzednio ukształtowanych pierścieni, które powoduje znaczące umocnienie, jako rezultat wydzielania koherentnych cząstek Ni_4Ti_3 .

[Inżynieria Biomateriałów, 46,(2005),9-12]

Wstęp

Dystrakcyjna osteosynteza jest biologicznym procesem tworzenia nowej kości pomiędzy dwoma przeciętymi lub zdekortykowanymi fragmentami poddanymi rozciąganiu.

Aktualnie, powszechnie używane, kliniczne techniki wydłużania kości bazują na mechanicznych dystraktorach aktywowanych mechanizmem śrubowym rozsuwającym dwa końce przeciętej lub zdekortykowanej kości.

W chirurgii czaszkowo-twarzowej mechaniczne dystraktory mają ograniczoną użyteczność. Z tego powodu w czaszkowo - twarzowych korekcjach została zastosowana dugo-czasowa dystrukcja jako nowa technika chirurgiczna. Dwa pomyślne przypadki czaszkowo-twarzowej rekonstrukcji z użyciem dugo terminowej dystrukcji opisali Lauritzen i in. [1]. Dystrukcję osiągnięto używając stalowych sprężyn implantowanych do czaszkowo-twarzowego sklepienia. Użyte sprężyny były wykonane z drutów stalowych w kształcie agrafek. Po trzech miesiącach chłopcy mieli normalny wygląd i cefalogramy były w granicach normy. Wysoka skuteczność wspomaganej sprężynami kranioplastyki została potwierdzona przez Guimaraes-Ferreirę i in. [2]. Ta metoda była porównana z metodą "pi-plastyki" w leczeniu kości-o-zrostu strzałkowego. Eksplandery były wykonane z stalowych drutów o średnicy 1.2 mm z wyjściową siłą 15 N. Średnia, całkowita zmiana wysokości czaszki w grupie kranioplastyki wspomaganej sprężynami była znacznie większa niż w grupie "pi plastyki".

Jak dobrze wiadomo siła stalowej sprężyny podczas jej rozciągania maleje. Z tego powodu sprawdzono skuteczne zastosowanie nadsprężystych sprężyn NiTi z ich plateau siły w dugo czasowej dystrukcji żuchwy [3].

W tych badaniach przedstawiono kształtowanie nadsprężystych pierścieni z drutów NiTi, które były użyte do eksperymentalnego wydłużania kości, w klinicznych badaniach modelowania sklepienia czaszki u dzieci z kraniofrenozą.

Ideą tej pracy było użycie w kranioplastyce pierścieni zamiast sprężyn. Pierścienie spłaszczone do elips są przy-

PRECIPITATION HARDENING OF NiTi ALLOY FOR INDUCING SUPERELASTIC BEHAVIOUR OF RINGS USED IN CRANIAL CORRECTION

H. MORAWIEC*, Z. LEKSTON*, K. KOBUS**, M. WĘGRZYN**,
J. DRUGACZ***

* INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE, UNIVERSITY OF SILESIA,
40-007 KATOWICE, BANKOWA 12

** HOSPITAL OF PLASTIC SURGERY,
57-320 POLANICA ZDRÓJ, KOŚCIELNA 1

*** CLINIC OF MAXILLOFACIAL SURGERY, SILESIAN ACADEMY OF
MEDICINE, 40-027 KATOWICE, FRANCUSKA 20/24

Abstract

The basic assumption was to achieve a continuous and constant force in a wide range of deformations superelastic rings used for cranial correction. Superelastic properties of the rings were induced in the process of ageing of the already formed rings which causes significant hardening as a result of the precipitation of coherent Ni_4Ti_3 particles.

[Engineering of Biomaterials, 46,(2005),9-12]

Introduction

Distraction osteogenesis is a biological process of new bone formation between two cutted or decorticated bone segments subjected to tension.

Presently, commonly used clinical techniques of bone lengthening are based on mechanical distractors activated by a screw mechanism to move apart the two ends of the sliced or decorticated bone.

In craniofacial surgery the use of mechanical distraction devices is limited. For this reason the long-term distraction was applied in craniofacial surgery as a new technique. Two successful cases of craniofacial reshaping based on the long-term distraction were described by Lauritzen et al. [1]. The distraction was achieved by using steel springs implanted into the craniofacial skeleton. The used springs were made of stainless steel wire in a form of a safety pin. After three months the boys' appearance was correct and the cephalograms were within normal range. The high efficacy of the spring-mediated cranioplasty was confirmed by Guimaraes-Ferreira et al. [2]. This method was compared with the "pi-plasty" method in the management of sagittal synostosis. The expanders were made of stainless steel wire of 1.2 mm diameter with an initial force of 15 N. The average absolute change of the skull's height for spring-mediated cranioplasty group was significantly greater than in the pi-plasty group.

As it is well known, steel springs lose their force while expanded. For this reason successful application of superelastic NiTi springs with their force plateau for the long term distraction in mandibular distraction has been proved [3].

This study presents the formation of superelastic rings from NiTi wire, which were used for experimental elongation in clinical research of modelling the cranial vault in children with craniostenosis.

The idea of this work was to use rings instead of springs for cranioplasty. The rings flattened to ellipses are connected

BIO-MATERIAŁOWY
NARODOWY FERIAŁOWY

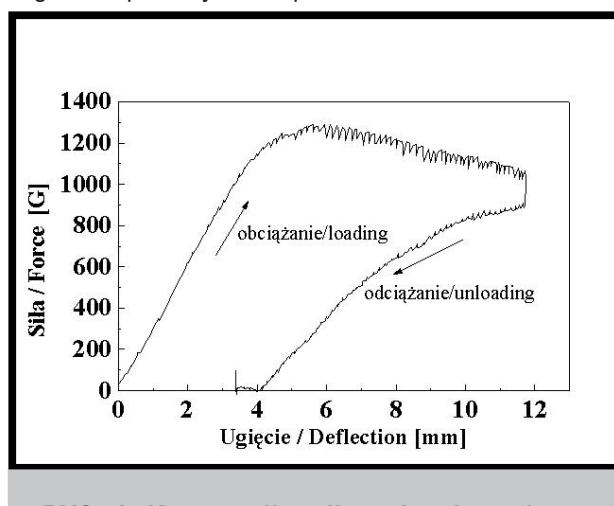
mocowane do czaszki i podczas długoczasowej dystrakcji powodują ekspansję kości czaszki prostopadle do kierunku strzałkowego i ich ściśnięcie w płaszczyźnie czołowej powodując pożądane ukształtowanie twarzo-czaszki. Celem było osiągnięcie nadsprężystych własności pierścieni z szerokim plateau siły na krzywych siła-odkształcenie podczas wyzwalania siły. Pierścienie spawane z prostych, nadsprężystych drutów nie wykazywały obecności plateau siły.

Materiał i metody badań

W badaniach użyto drutu NiTi o średnicy 1,0 mm dostarczony przez AMT (Belgia) w stanie wyżarzonym. Skład chemiczny tych drutów był następujący: 51,02%at. Ni; 48,71%at. Ti; 0,12%at. Al i 0,14%at. Si. Przed implantacją pierścienie poddano 30-minutowej pasywacji w autoklawie, w parze wodnej, w temperaturze 130°C. Pomiary sił i odkształceń pierścieni były rejestrowane w testach trójpunktowego zginania na skomputeryzowanym stanowisku pomiarowym i przedstawione jako wykresy zależności siły od przemieszczenia.

Wyniki badań i dyskusja

W celu uzyskania typowych własności nadsprężystych ugięcia pierścieni Ú elipsa opracowano nową metodę indukowania nadsprężystości pierścieni. Na podstawie założenia, że nadsprężystość w większości sprężyn o złożonym kształcie może być indukowana przez proces wydzieleniowy użyto stop z wyższą zawartością niklu (Ti -51.02% at. Ni). Wynik testu trójpunktowego zginania drutu przesyconego z temperatury 800°C przedstawiono na RYS. 1.



RYS. 1. Krzywa siła-odkształcenie podczas obciążania i odciążania w teście zginania.
FIG. 1. The force-deflection curve during loading and unloading for bending test.

Temperatury odwracalnej przemiany martenzytycznej wyżarzanego drutu, określone metodą DSC, przedstawione na RYS. 2 potwierdzają, że w temperaturze pokojowej występuje tylko faza macierzysta.

Zgodnie z wynikami otrzymanymi przez Chumliakow i in. [4] efekt nadsprężystości jest indukowany tylko przy zachowaniu następujących warunków: wydzielenia Ni_4Ti_3 o wielkości 50-100 nm są koherentne z osnową i nie podlegają przemianie martenzytycznej. Koherentne wydzielenia Ni_4Ti_3 są źródłem wewnętrznych naprężeń, miejsc uprzewlejowanego zarodkowania martenzytu i dlatego pomagają w obniżeniu plateau naprężenia. Wydzielenia nie podlegające przemianie martenzytycznej, wprowadzone w osnowę

to the skull and during long-term distraction causes the expansion of the cranial bones, perpendicularly to sagittal direction, and their contraction in frontal plane resulting in desired craniofacial reshaping. The aim was to achieve superelastic behaviour of the rings, with the broad force plateau on the force-deformation curve during force releasing. The rings welded from straight superelastic wire did not show the presence of a force plateau.

Material and experimental methods

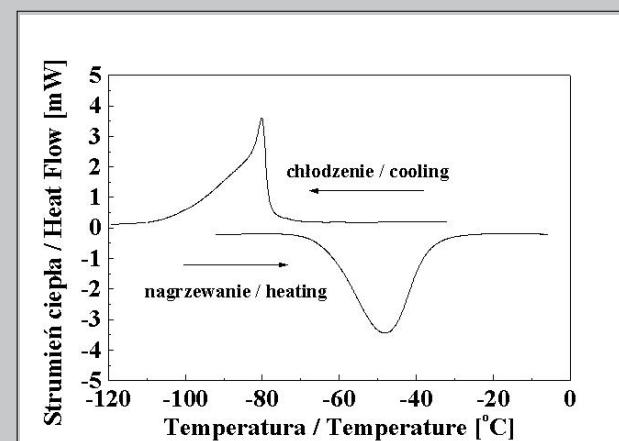
The studies were carried out on NiTi wire of 1.0 mm diameter delivered by AMT (Belgium). The chemical composition of this wire was as follows: 51.02%at. Ni, 48.71%at. Ti, 0.12%at. Al and 0.14%at. Si. Before implantation the rings had undergone a 30-minute passivation in an autoclave in water vapour at 130°C. The measurements of forces and deformations of rings were recorded in 3-point bending tests at a computerised measuring point and presented in the form of graphs showing the relation between force and displacement.

Results and discussion

In order to obtain typical superelastic properties of the ring Ú ellipse deflection a new method of superelastic induction for the rings was worked out. Based on the idea that the superelasticity in more complex shaped springs may be induced by a precipitation process, an alloy with higher nickel contents (51.02 at. % Ni - AMT) was used. The results of the 3-point bending test of the wire quenched of 800°C is shown i□ on FIG. 1.

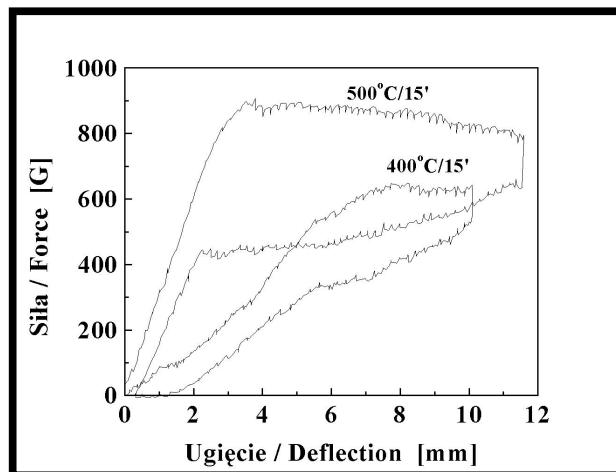
The temperatures of reversible martensite transformation of the annealed wire using the DSC method are shown in FIG.2 and confirm that at room temperature exist only the parent phase.

In accordance with the results obtained by Chumlyakov et al. [4] the superelastic effect is induced only under the following conditions: Ni_4Ti_3 particles are coherent to the matrix and they do not undergo martensitic transformation and have the size of 50-100 nm. Coherent particles of Ni_4Ti_3 are the sources of internal stresses, sites of preferable nucleation of martensite and henceforth assist lowering of the stress plateau. On the other hand, particles do not undergo martensitic transformation and induced into the martensite plates become the sources of reverse stress fields and



Rys. 2. Krzywe DSC podczas chłodzenia i nagrzewania dla drutu w stanie wyżarzonym.
Fig. 2. DSC cooling and heating curves for the annealed state of the wire.

martenzytu stają się źródłami pól naprężen pomagając magazynować energię sprężystą [5]. Jak pokazali Pelton i in. [6] parametry starzenia powinny być zoptymalizowane do osiągnięcia maksymalnej szybkości wydzielania. W optymalnym zakresie temperatur starzenia 300-500°C obserwuje się wzrost wytrzymałości na rozciąganie i jednocześnie obniżenie plateau naprężeń na krzywej obciążania. Na rysunku 3 przedstawiono wyniki testów zginania zarejestrowane dla drutów starzonych w 400°C i w 500°C w czasie 15 minut.

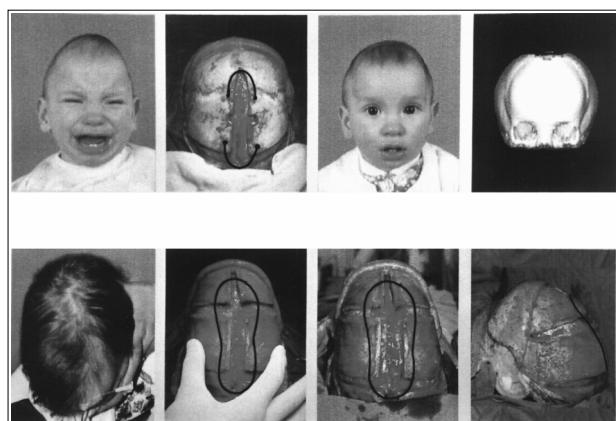


RYS. 3. Porównanie testów zginania drutów starzonych w 400°C i 500°C.

FIG. 3. Comparison of the bending tests for wires aged at 400°C and 500°C.

Jak można zauważyć, starzenie w 500°C/15' pozwala wyindukować znaczące własności nadsprężyste. Duże różnice mogą być wyjaśnione tym, że starzenie w temperaturze 400°C indukuje przemianę R. W wyniku drut zawiera fazę macierzystą i fazę R. Moduł sprężystości fazy R jest trzy razy mniejszy niż faza macierzystej B2, co powoduje pogorszenie sprężystej charakterystyki drutu.

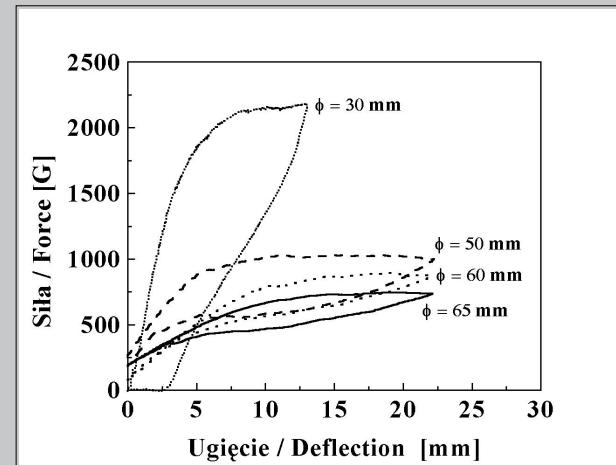
Ukształtowane pierścienie były zgrzewane i starzone w optymalnej temperaturze i czasie (500°C/15'). Starzenie pierścieni spowodowało umocnienie fazy macierzystej poprzez wydzielenia koherentej fazy Ni_4Ti_3 . W konsekwencji materiał podczas odkształcania wykazuje nadsprężyste zachowanie z wyrównanym plateau siły przedstawionym na RYS. 4 dla pierścieni o różnych średnicach. Jak można za-



RYS. 5. Zastosowanie nadsprężystych pierścieni w kranioplastyce.

FIG. 5. Application of superelastic rings in cranioplasty.

assist to store the elastic energy [5]. As shown by Pelton et al. [6] the ageing parameters should be optimized to achieve maximum precipitation rates. In the optimal ageing temperature of 300-500°C the increase in tensile strength and simultaneously a decrease in the stress loading plateau can be observed. FIG. 3 are presents the results of a bending tests carried out for wires aged at 400°C and 500°C for 15 minutes.



RYS. 4. Nadsprężyste zachowanie pierścieni o różnych średnicach podczas ściskania do elipsy i ich powrotu do pierwotnego kształtu. FIG. 4. Superelastic behaviour of the rings of different diameters during compression to elliptic shape and their reversion to previous shape.

As one can see, ageing at 500°C/15' allows to induce strong expressed superelastic behaviour. Large differences may be explained by the fact that ageing at 400°C induces the R-phase transformation. As a result the wire contains both the parent phase and the R-phase. The elastic modulus of the R-phase is 3 times lower than for B2 parent phase which causes the worsening of the elastic characteristic of this wire.

The formed rings were welded and aged at the optimal temperature and time (500°C/15'). The ageing of rings results in hardening the parent phase by the precipitation of the coherent Ni_4Ti_3 phase. As a consequence, during deformation the superelastic behaviour with a clear force plateau for rings of different diameters was observed (FIG. 4). It can also be noticed that the level of force plateau lowers with the increase of the ring diameter.

The rings with the smallest diameter ($D = 30 \text{ mm}$) show the highest force of the plateau but simultaneously a large residual strain. This residual strain is caused by the dislocations which appear at the interface between the parent phase and the martensite due to the stress inducing martensite.

Clinical modelling and cranial correction obtained by cranial bone distraction with the use of superelastic rings were carried out in the Hospital of Plastic Surgery in Polanica. Positive results of the operations carried out with the use of the superelastic rings can be seen in FIG. 5.

Conclusions

- A new method of forming superelasticity of the rings, previously formed from the wire made of NiTi alloy containing 51at.% Ni using the precipitation hardening has been worked out.

- Superelastic rings deformed by bending act with con-

uważyć plateau siły obniża się ze wzrostem średnicy pierścieni.

Pierścienie z najmniejszą średnicą wykazują najwyższe plateau siły, lecz równocześnie duże resztowe odkształcenie. To resztowe odkształcenie jest spowodowane przez dyslokacje, które pojawiają się przy powierzchni międzyfazowej pomiędzy fazą macierzystą a martenzytom z powodu naprężeń indukujących martenzyt.

Kliniczne modelowanie i czaszkowe korekcje poprzez dystrakcje kości czaszki z użyciem nadspążystych pierścieni wykonano w Szpitalu Chirurgii Plastycznej w Polanicy. Pozytywne wyniki operacji przeprowadzonych z użyciem nadspążystych pierścieni przedstawiono na RYS. 5.

Wnioski

- Opracowano nową metodę kształtowania nadspążystości poprzez umocnienie wydzieleniowe pierścieni uprzednio uformowanych z drutów ze stopu Ti - 51% at. Ni.
- Nadspążyste pierścienie deformowane przez zginanie działają ze stałą siłą w pożądanym zakresie odkształceń.
- Badania kliniczne potwierdziły możliwość zastosowania nadspążystych pierścieni w kranioplastyce.

WARSTwy WĘGLOWE WYTWORZONE NA IMPLANTACH ZE STOPU Ti6Al7Nb

J. MARCINIAK*, W. CHRZANOWSKI*, Z. PASZENDA*, J. SZADE**,
A. WINIARSKI**

*CENTRUM INŻYNIERII BIOMEDYCZNEJ, POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ,
UL. AKADEMICKA 2A, 44-100 GLIWICE

**INSTYTUT FIZYKI IM. A. CHEŁKOWSKIEGO, UNIWERSYTET ŚLĄSKI,
UNIWERSYTECKA 4, 40-007 KATOWICE

[Inżynieria Biomateriałów, 46,(2005),12-15]

Wprowadzenie

Obecnie prowadzone prace z zakresu inżynierii biomateriałów koncentrują się na zagadnieniach poprawy biokompatybilności stosowanych tworzyw metalicznych poprzez zastosowanie metod inżynierii powierzchni [1+4]. Właściwości mechaniczne tworzyw metalicznych w większości przypadków są zadowalające i pozwalają na wytwarzanie implantów o dobrych cechach biomechanicznych, dostosowanych do pełnionej funkcji. Możliwość rozwoju procesów korozjacyjnych oraz niezadowalające właściwości trybologiczne przyczyniają się do poszukiwania rozwiązań mających na celu ich poprawę.

W grupie biomateriałów stosowanych na implanty chirurgiczne obecnie dominują stopy tytanu [5], które pomimo bardzo dobrzej odporności korozjowej nie posiadają wystarczającej odporności na zużycie trybologiczne. Poprawę tych właściwości można uzyskać poprzez zastosowanie m. in. azotowania [4]. Wykazano także korzystny wpływ warstw węglowych wytwarzonych na podłożu ze stali austenitycznej [6] oraz stopach tytanu [5, 7, 8] na poprawę zarówno biokompatybilności, jak i właściwości trybologicznych. Brak jest jednak danych literaturowych wskazujących na stosowanie implantów ze stopów tytanu z warstwami węglowymi w praktyce klinicznej. Brak jest także pełnej analizy przydatności tych warstw w warunkach zmiennych obciążień, tarcia oraz działania środowiska korozjowego, które to kwestie występują w usprawnianiu rekonstruowanych tkanek.

stant force in the desired displacement range.

• Clinical research confirmed the possibility of applying superelastic rings in cranioplasty.

Pismiennictwo

References

- [1] C. Lauritzen, Y. Sugawara, O. Kocabalkan, R. Olsson., Scand. J. Plast. Reconstr. Hand Surg. 32 (1998) 331.
- [2] J. Guimaraes_Ferreira, F. Gewalli, L. David, R. Olsson, H. Friede, C.K.C. Lauritzen., Scand. J. Plast. Reconstr. Hand Surg. 37 (2003) 208.
- [3] Z. Lekston, H. Morawiec, J. Drugacz, Mater. Sci. Eng. A 378 (2004) 537
- [4] Yu.I. Chumlyakov, I.V. Kireeva, E.I. Litvinova, A.G. Lisyuk., Proceed. of Second Intern. Conf. on Shape Memory and Superelastic Technologies, California, (1997) 29.
- [5] Yu. I. Chumlyakov, I. V. Kireeva, A. G. Lisyuk, Yu. L. Zuev., Proceed. of Second Intern. Conf. on Shape Memory and Superelastic Technologies, California, (1997) 7.
- [6] A.R. Pelton, J.D. Cello, S. Miyazaki., Proceed. of Second Intern. Conf. on Shape Memory and Superelastic Technologies, California, (2000) 361.

CARBON LAYER ON THE TITANIUM ALLOY IMPLANT'S SURFACE

J. MARCINIAK*, W. CHRZANOWSKI*, Z. PASZENDA*, J. SZADE**,
A. WINIARSKI**

*CENTER OF BIOMEDICAL ENGINEERING, THE SILESIAN UNIVERSITY
OF TECHNOLOGY, UL. AKADEMICKA 2A, 44-100 GLIWICE

**AUGUST CHEŁKOWSKI INSTITUTE OF PHYSICS, UNIVERSITY OF
SILESIA, UL. UNIWERSytecka 4, 40-007 KATOWICE

[Engineering of Biomaterials, 46,(2005),12-15]

Introduction

Current research in the area of biomaterial engineering are concentrated on the improvement of biocompatibility in metallic materials using surface treatment methods [1+4]. Mechanical properties of the metallic materials are sufficient, and produced implants have good biomechanical properties which are adjusted to the implant's function in the body. The possibility of corrosion processes and poor tribological properties are the main reason to search for new solutions to improve these properties.

Titanium and its alloys are the main materials in the group of biomaterials which are used for orthopedic implants [5]. In spite of very good corrosion resistance of these materials their wear resistance is poor. Improvement of these properties can be obtained by using, for example, nitridation [4]. It was also shown that carbon layers improve biocompatibility and wear resistance of stainless steel [6] and titanium alloy implants [5, 7, 8]. Nevertheless, there is no evidence concerning application of the titanium implants with carbon layers in the clinical practice. There is also a lack of analysis of the carbon layer usefulness in body conditions - load bearing, friction, corrosive conditions. Due to good biotolerance [6] of stainless steel implants with the carbon layer, proved in clinical experiments, the usefulness of the carbon layer on the titanium alloy Ti6Al7Nb surface was investigated in the Centre for Biomedical Engineering [9].

Ze względu na wykazaną [6] wysoką biotolerancję implantów ze stali CrNiMo z nanesioną warstwą węglową, potwierdzoną w badaniach klinicznych, w Zakładzie Inżynierii Materiałów Biomedycznych Politechniki Śląskiej przeprowadzono również badania przydatności tych warstw na implantach ze stopu Ti6Al7Nb [9].

Material i metodyka

Do badań użyto stop Ti6Al7Nb [10] w postaci krążków o średnicy 22 mm. Powierzchnie próbek poddano wstępnej obróbce mechanicznej oraz polerowaniu elektrochemicznemu w kąpieli o składzie $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_5$ [9]. Następnie próbki poddano utlenianiu anodowemu w wodnym roztworze CrO_3 [5, 9, 11]. W dalszej kolejności na powierzchni próbek polerowanych oraz polerowanych i utlenianych anodowo wytworzona została warstwa węglowa w procesie RF PACVD.

Odporność korozijną stopu o powierzchniach szlifowanych, polerowanych, pasywowych oraz z warstwą węglową oceniono na podstawie badań potencjodynamicznych w roztworze fizjologicznym Tyrode'a. Badania przeprowadzono z użyciem zestawu do badań elektrochemicznych VoltaLab 21. Skład chemiczny powierzchni próbek wyznaczono metodą spektroskopii fotoelektronów wzbudzonych promieniami rentgenowskimi (XPS). W badaniach zastosowano Wielofunkcyjny Spektrometr Elektronów PHI 5700/660 firmy Physical Electronics. Widma XPS otrzymano przy użyciu monochromatycznego promieniowania AlK α energii 1486,6 eV. Zmiany składu chemicznego wraz z grubością warstwy określono po trawieniu jonowym jonami argonu o energii 2 keV. Pomiary składu chemicznego wykonano po jednominiutowym trawieniu, a następnie po dwóch trawieniach pięciominutowych.

Wyniki badań

Badania potencjodynamiczne wykazały zróżnicowaną odporność korozijną stopu Ti6Al7Nb w zależności od sposobu przygotowania powierzchni. Dla próbek o powierzchni szlifowanej potencjał korozjny wynosił $E_{kor} = -379$ mV, natomiast opór polaryzacyjny wynosił $R_p = 0,17 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$. Polerowanie elektrochemiczne spowodowało zwiększenie potencjału korozjnego do wartości $E_{kor} = -309$ mV oraz oporu polaryzacyjnego do $R_p = 0,26 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$. Przeprowadzone w dalszej kolejności utlenianie anodowe spowodowała dalszy wzrost wyznaczonych parametrów do wartości $E_{kor} = -8$ mV oraz $R_p = 1,3 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$. Dla próbek polerowanych z wytworzoną warstwą węglową oraz polerowanych i utlenianych anodowo z warstwą węglową potencjał korozjny wynosił odpowiednio $E_{kor} = -126$ mV i $E_{kor} = -96$ mV natomiast opór polaryzacyjny $R_p = 0,39 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$ i $R_p = 0,46 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$. W badanym zakresie potencjałów $E \in (E_{kor} - 50 \text{ mV} \div 4000 \text{ mV})$ - nie obserwowano istotnego wzrostu gęstości prądu anodowego, którego wartość nie przekraczała $45 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ - RYS. 1. Zmiana kierunku polaryzacji powodowała gwałtowne zmniejszenie gęstości prądu anodowego.

Analizę składu chemicznego warstwy powierzchniowej przeprowadzono dla próbek utlenionych anodowo z wytworzoną warstwą węglową w procesie RF PACVD. Na podstawie wykonanych pomiarów metodą XPS, stwierdzono następujące pierwiastki w warstwie powierzchniowej: C, N, O, Al, Ti, Nb, Cr oraz Fe. Na powierzchni węgiel występował w dwóch stanach chemicznych (RYS. 2) o wartościach energii wiązania 285,8 eV i 289,0 eV. Pierwsza wartość energii odpowiada atomom węgla z wiązaniem pojedynczym, natomiast druga wartość odpowiada wiązaniu węgla z tlenem. Po usunięciu, przy użyciu krótkiego trawienia jonowego, warstwy

Materials and methods

22 mm diameter discs made of Ti6Al7Nb [10] alloy were used in the research. The specimens surfaces were prepared by grinding, electropolishing in the bath which was composed of $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_5$ [9] and anodically oxidized in the CrO_3 solution [5, 9, 11]. In the next step, carbon layer was formed on the surfaces of electropolished and electropolished+anodically oxidized specimens using the RF PACVD method.

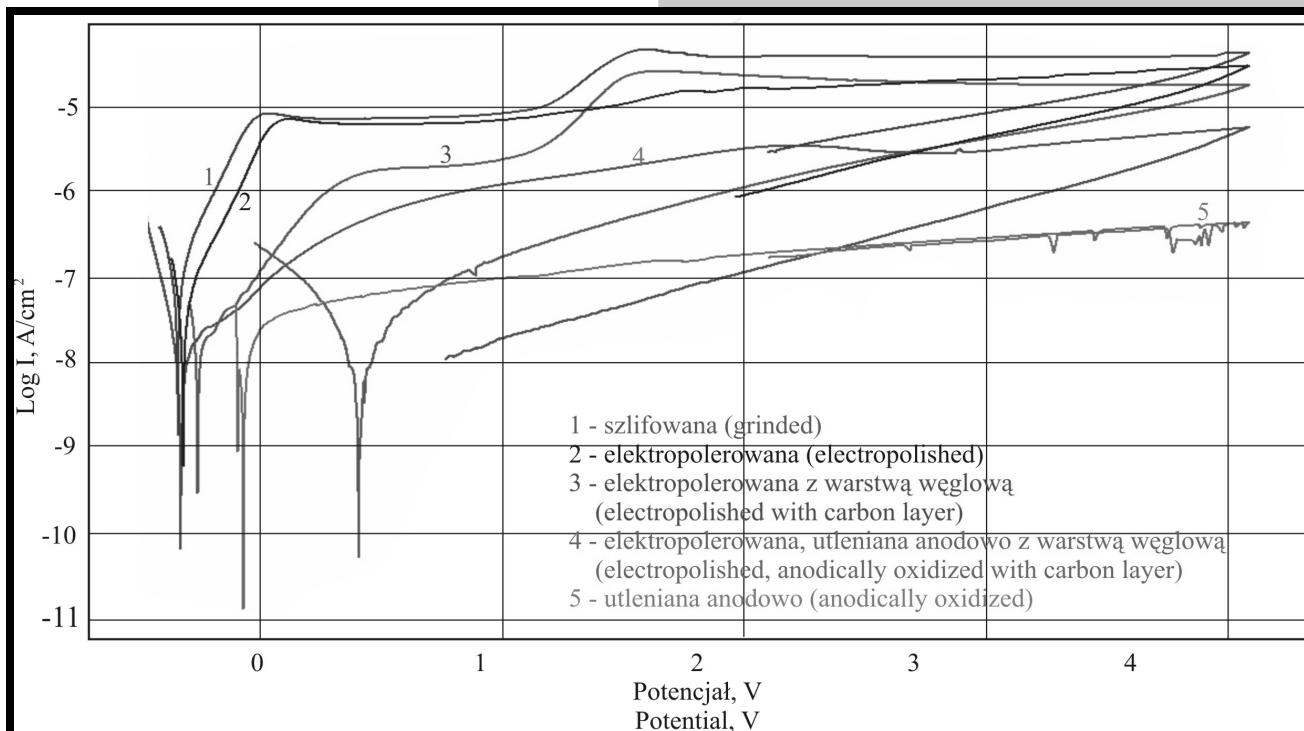
Corrosion resistance of the grinded, electropolished, electropolished+anodically oxidized specimens and the specimens with carbon layer was assessed in the potentiodynamic test. The tests were carried out in the Tyrode's solution using the electrochemical research system VoltaLab 21.

The chemistry of the specimen surfaces was examined by x-ray photoelectron spectroscopy. MultiTechnique ESCA platform PHI 5700/660 by Physical Electronics was used in the research. The changes of the chemical composition along the surface depth were assessed after sputtering with a 2 keV argon ion beam for 2 and 5 minutes.

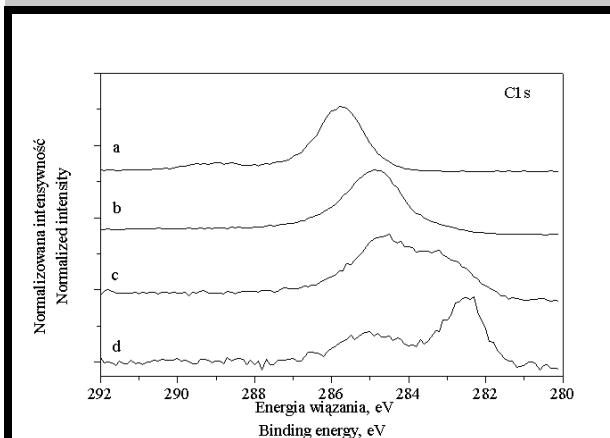
Results

The potentiodynamic tests showed that the corrosion resistance of the Ti6Al7Nb specimens depended on the surface preparation. Corrosion potential and polarization resistance for the grinded specimens were $E_{cor} = -379$ mV and $R_p = 0,17 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$. Electropolishing caused an increase of both corrosion potential and polarization resistance to $E_{cor} = -309$ mV and $R_p = 0,17 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$. Anodic oxidation caused further (another, following) increase of determined parameters to values $E_{cor} = -8$ mV and $R_p = 1,3 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$. For the electropolished and electropolished+anodically oxidized specimens coated with carbon corrosion potentials were $E_{cor} = -126$ mV and $E_{cor} = -96$ mV respectively whilst the polarization resistance were $R_p = 0,39 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$ and $R_p = 0,46 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$. A significant growth of the anodic current density was not observed in the range of the test - $E \in (E_{kor} - 50 \text{ mV} \div 4000 \text{ mV})$ and the maximum current density did not exceed $45 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ - FIG.1. A change in the polarization direction caused a decrease of current density.

Chemical composition analysis was carried out for the electropolished+anodically oxidized specimens coated with carbon in the PF PACVD process. On the basis of XPS results following elements were found in the layer: C, N, O, Al, Ti, Nb, Cr and Fe. On the outer part of the surface carbon was present in two chemical states (FIG. 2), its binding energy was 285,8 eV and 289,0 eV. The first energy value corresponded to the carbon atom with a single bond. The second energy value corresponded to the carbon bond with oxygen. After a short sputtering a 1nm film of the layer was removed and carbon changed its chemical state. At the same time nitrogen changed its chemical state. These results showed that in this part of the layer the compound of nitrogen with carbon predominated. After 1 minute, sputtering the binding energy of C1s peak was 284,4 eV which can be assigned to aromatic compounds. This energy peak was present also in the deeper parts of the layer. Additionally, the binding energy peaked at 284 eV that originated from carbides. Nevertheless, these energies are higher than that of stoichiometric titanium and niobium carbides which could be caused by Ar ions sputtering. In the layer the following oxides were identified: Al_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 (in the lower parts of the layer the energy peaks changes, indicating reduction to TiO and NbO due to preferential sputtering of oxygen), Cr_2O_3 and FeO - TABLE 1.



RYS.1. Krzywe polaryzacji anodowej stopu Ti6Al7Nb w roztworze fizjologicznym Tyrode'a.
FIG. 1. Anodic polarization curves recorded for Ti6Al7Nb alloy in the Tyrode solution.



RYS.2. Widmo fotoemisyjne C 1s dla stopu Ti6Al7Nb poddanemu trawieniu jonowemu: a) próbka nie trawiona, b) po trawieniu jonami Ar+ o energii 2 keV przez 1 min, c) po trawieniu jonami Ar+ o energii 2 keV przez 5 min, d) po trawieniu jonami Ar+ o energii 2 keV przez kolejne 5 min.
FIG.2. C1s photoelectron spectra of ion sputtered Ti6Al7Nb alloy: a) non-sputtered sample, b) sputtered 1 min. with 2 keV Ar+, c) sputtered 5 min. with 2 keV Ar+, d) sputtered next 5 min. with 2 keV Ar+

powierzchniowej o grubości ok. 1 nm zmienił się stan chemiczny węgla obecnego w próbce. W tym samym czasie uległ też zmianie stan chemiczny azotu. Można wnioskować, że warstwie powierzchniowej dominuje związek, w którym węgiel jest połączony z azotem. Po tym pierwszym trawieniu obserwujemy maksimum dla linii C 1s przy wartości energii wiążania 284,8 eV, która odpowiada np. atomom węgla w związkach aromatycznych. Linia ta występuje również w głębszych warstwach osiągniętych po kolejnych etapach trawienia. Dodatkowo pojawiają się linie o wartościach energii wiążania poniżej 284 eV, odpowiadających węglikom. Wartości tych energii są jednakże większe niż poda-

Pierwiastek chemiczny Element [%at]	C	N	O	Al	Ti	Nb	Cr	Fe
Trawienie ionowe Ion sputtering	-	53.20	3.32	32.20	1.16	8.49	1.11	0.52
	1 min. 2 keV	19.08	2.43	51.58	2.09	23.74	1.08	-
	5 min 2 keV	17.67	1.90	47.26	2.53	28.64	1.32	-
	5 min 2 keV	5.28	1.15	54.95	3.44	32.98	1.79	0.41
Związek chemiczny Chemical compound			Tlenki	Al ₂ O ₃	TiO ₂ (TiO)	Nb ₂ O ₅ (NbO)	Cr ₂ O ₃	FeO

TABELA 1. Skład chemiczny warstwy węglowej wytworzonej na stopie Ti6Al7Nb.
Table 1. Chemical composition of the carbon layer created on the Ti6Al7Nb surface.

Discussion

On the basis of experimental results it was found that surface pretreatment before layering with carbon using RF PACVD had an influence on corrosion resistance. The specimens which were anodically oxidized and then layered with carbon had higher corrosion resistance than those electropolished and carbon coated only. However, the highest corrosion resistance was observed for the specimens which were electropolished and anodically oxidized. For this surface treatment, the current density did not exceed 0,4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ and it was the lowest recorded value in comparison to all tested specimens.

Chemical analysis was carried out for the electropolished + anodically oxidized + layered with carbon specimens. The analysis showed that in the layer, carbon compounds and oxides of titanium, niobium, aluminum and chromium were found. The binding energy peaks were very close to carbides what indicates that these elements correspond to TiC, Fe₃C, NbC, Cr₃C₂. Carbon concentration in the layer was decreasing in direction to the bulk material whereas the carbides fraction was growing. For the elements in the oxide form a gradual decrease of oxidation was observed but it could have been due to the effects of sputtering. The re-

wane w literaturze dla czystych węglików tytanu i niobu. Może to być wpływ bombardowania jonami Ar. W strukturze warstwy zidentyfikowano ponadto następujące tlenki: Al_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 , (które w głębszych warstwach, prawdopodobnie pod wpływem bombardowania jonami Ar ulegają redukcji do TiO i NbO), Cr_2O_3 oraz FeO-TABELA 1.

Omówienie wyników badań

Na podstawie przeprowadzonych badań w pracy stwierdzono, iż sposób przygotowania powierzchni przed procesem RF PACVD miał wpływ na uzyskiwane wyniki badań odporności korozjnej. Próbki o powierzchni utlenionej anodowo z następnie wytworzoną warstwą węglową wykazywały większą odporność korozijną w odniesieniu do próbek o powierzchni polerowanej z warstwą węglową. Jednakże najkorzystniejszą charakterystykę korozijną wykazywały próbki o powierzchni polerowanej i utlenianej anodowo. Dla tego sposobu przygotowania powierzchni obserwowano w badanym zakresie najmniejszą gęstość prądu anodowego, który nie przekraczał $0,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Analizę składu chemicznego przeprowadzono dla próbek o powierzchni utlenianej anodowo z warstwą węglową. Analiza wykazała, że w warstwie powierzchniowej występowali związki węgla, których energie wiązania były bliskie między innymi węglkom (TiC , Fe_3C , NbC , Cr_3C_2) oraz tlenki tytanu, niobu, aluminium i chromu. Stężenie węgla w warstwie zmniejszało się na grubości warstwy, przy czym obserwano wzrost udziału węgla w postaci węglików. Dla związków występujących w formie utlenionej obserwowało się zmniejszenie stopnia utlenienia, co mogło być wynikiem oddziaływania wiązki jonów argonu stosowanej do usuwania kolejnych warstw. Wyniki te wskazują, że proces nano-szenia warstwy węglowej nie zapewnia jednorodnej warstwy węglowej. Dodatkowo na powierzchni próbki obserwowano makroskopowo, zmiany w jej zabarwieniu, co może wskazywać na niejednorodność składu chemicznego.

Na podstawie wykonanych badań nie można jednoznacznie wykazać pozytywnego wpływu wytwarzanych warstw węglowych do zastosowań w medycynie. Dla tak przygotowanych materiałów istnieje niebezpieczeństwo lokalnego uszkodzenia warstwy węglowej na wskutek tarcia lub odkształceń plastycznych ze względu na niejednorodność struktury. W taka sytuacji może dojść do odsłonięcia podłożka, a tym samym utworzenia ogniw aktywno-pasywnych i rozwoju procesów korozjnych.

sults show that carbon layering process using RF PACVD does not ensure to obtain an uniform layer. Additionally, the colour uniformity on the whole surface was observed. It indicated that the layer had varied chemical composition in different parts.

On the basis of obtained results it cannot be stated that the layering of the titanium alloy (Ti6Al7Nb) with carbon using the RF PACVD is useful for medical application. It is highly possible that, for the material prepared according to described methodology, the layer will be defaced due to the variety in wear resistance and plastic deformability in certain parts of the layer. In such a case, a part of implant may be denuded resulting in creating active-passive cells which can accelerate corrosion processes.

Piśmiennictwo

- [1] Liua X., Chu P. K., Ding Ch.: Surface modification of titanium, titanium alloys and related materials for biomedical applications. Materials Science and Engineering R 47 (2004) 49-12.
- [2] Sul Y.T.: The significance of the surface properties of oxidized titanium to the bone response: special emphasis on potential biochemical bonding of oxidized titanium implant. Biomaterials 24 (2003) 3893-3907.
- [3] Liang H., Shi. B., Fairchild A., Cale T.: Applications of plasma coatings in artificial joints: an overview. Vacuum 73 (2004) 31-326
- [4] Wierzchom T., Czarnowska E., Krupa D.: Inżynieria powierzchni w wytwarzaniu biomateriałów tytanowych. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2004.
- [5] Brunette D. M., Tengvall P., Textor M., Thomsen P.: Titanium in Medicine. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2001.
- [6] Marciniak J. i inni: Projekt badawczy KBN nr 4P05C 059 10, 1996/99.
- [7] Met C., Vandenbulcke L., Saint Catherine M. C., Quiniou L.: Tribological behaviour of prosthetic ceramic materials sliding against smooth diamond-coated titanium alloy. Key Eng. Materials Vols. 254-256 (2004) 367-370.
- [8] Uzumaki E. T., Lambert C. S., Zavaglia A. C.: Diamond-like carbon coatings on Ti-13Nb-13Zr alloy produced by plasma immersion for orthopaedic applications. Key Eng. Materials Vols. 254-256 (2004) 435-438.
- [9] Marciniak J. i inni: Projekt badawczy KBN nr PBZ-KBN-082/ T08/03, 2003/2005.
- [10] PN-EN ISO 5832 - part 11.
- [11] Chrzanowski W., Marciniak J., Nawrat G.: Charakterystyka warstw pasywnych wytworzonych na implantacyjnym stopie tytan. Inżynieria Biomateriałów nr 38-43, 2004, 221-23.

WPŁYW PARAMETRÓW WYŻARZANIA NA PODATNOŚĆ MAGNETYCZNĄ STOPU KOBALTU

B. SUROWSKA*, M. BŁASZCZAK**

*POLITECHNIKA LUBELSKA, WYDZIAŁ MECHANICZNY,
KATEDRA MATERIAŁOZNASTWA,

**POLITECHNIKA LUBELSKA, WYDZIAŁ MECHANICZNY,
INSTYTUT TECHNOLOGICZNYCH SYSTEMÓW INFORMACYJNYCH

[Inżynieria Biomateriałów, 46,(2005),15-17]

Wprowadzenie

Uważa się [1, 2, 3], że stopy metali stosowane w medycynie powinny posiadać właściwości paramagnetyczne. Zmiana właściwości magnetycznych z paramagnetycznych

THE INFLUENCE OF ANNEALING PARAMETERS ON MAGNETIC SUSCEPTIBILITY OF COBALT ALLOY

B. SUROWSKA*, M. BŁASZCZAK**

*LUBLIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING, DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE,

**LUBLIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING,
INSTITUTE OF TECHNOLOGICAL INFORMATIVE SYSTEMS

[Engineering of Biomaterials, 46,(2005),15-17]

Introduction

It is believed [1, 2, 3] that metal alloys applied in medicine should possess paramagnetic properties. The change

na ferromagnetyczne mogą być przyczyną wykluczenia materiału z zastosowań medycznych. Celowym staje się więc określenie właściwości magnetycznych oraz wpływu czynników technologicznych, głównie parametrów obróbki cieplnej, na zmiany tych właściwości w stopach zawierających kobalt, nikiel i chrom w ilościach umożliwiających powstawanie fazy ferromagnetycznej.

Materiał i metodyka badań

Materiałem badawczym jest doświadczalny odlewniczy stop kobaltu wytworzony metodą metalurgii próżniowej. Udział procentowy głównych składników stopowych wynosi Co ~68%, Cr - 19,78, Ni - 9,97 [2].

Próbki pobrane z wlewka poddano wyżarzaniu w zakresie temperatury od 1173 do 1473 K przy wzroście temperatury co 50 K w atmosferze powietrza, w czasie 0,75h i 12h z chłodzeniem na powietrzu.

Badania podatności magnetycznej prowadzono przy użyciu wagi magnetycznej.

Wyniki badań

Badanie właściwości magnetycznych stopu kobaltu o strukturze odlewniczej oraz po obróbce cieplnej zostały po przedzone analizą fazową wykonaną metodą dyfrakcji rtg. w celu określenia wpływu obróbki cieplnej na ilość fazy α -Co. Dobierając próbki do badań magnetycznych zwrócono uwagę na efekt tekstury, który stanowił podstawę do wykluczenia danego materiału z tej części badań, by ograniczyć liczbę czynników mogących mieć wpływ na właściwości magnetyczne. W efekcie zakwalifikowano 4 zestawy próbek (1 - 1223K/0,75h, 2 - 1373 K/0,75h, 3 - 1423 K/0,75h, 4 - 1173 K/12h).

Przedstawione na RYS. 1 i RYS. 2 wielkości koercji świadczą o bardzo słabych właściwościach ferromagnetycznych badanych próbek. Wielkość koercji na poziomie 7±11 według skali Gaussa może wskazywać, że jest to stop magnetycznie twardy. Jednak na podstawie normy dotyczącej materiałów magnetycznych [4] materiały tego typu należą do materiałów magnetycznie miękkich, jeżeli natężenie koercji jest mniejsze niż 1×10^3 A/m (RYS. 2).

Podatność dla stopu po obróbce cieplnej przyjęto jako wielkość otrzymaną po osiągnięciu stanu nasycenia dla poszczególnych temperatur wyżarzania (RYS. 3). W obliczeniach wykorzystano specjalistyczne oprogramowanie wykonane na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Śląskiego oraz

from magnetic to paramagnetic properties could be the reason for the exclusion of material from medical applications. Therefore, purposeful is to determine the magnetic properties and influence of technological factors, mainly parameters of heat treatment on the modification of these properties in alloys containing cobalt, nickel and chromium in quantities that make the formation of ferromagnetic phase possible.

Material and methods

The subject of the examinations was an experimental cobalt cast alloy produced by vacuum metallurgy with chemical composition (in wt.%): Co~68, Cr-19.78, Ni-9.97 [2]. The samples were annealed in the temperature ranging from 1173K to 1473 K with the rise in temperature of 50 K in atmospheric air during 0.75 h and 12 h. The samples were cooled in air.

The studies of magnetic susceptibility were conducted with the use of magnetic balance.

Results

The studies of magnetic properties of cobalt alloy with casting structure, after heat treatment XRD phase analysis, were conducted in order to determine the influence of heat treatment on quantity a-Co phase. Selection was based on the texture in order to limit the factors that could have the influence on the magnetic properties. Finally, 4 sets of samples were selected (1 - 1223K/0.75h, 2 - 1373 K/0.75h, 3 - 1423 K/0.75h, 4 - 1173 K/12h).

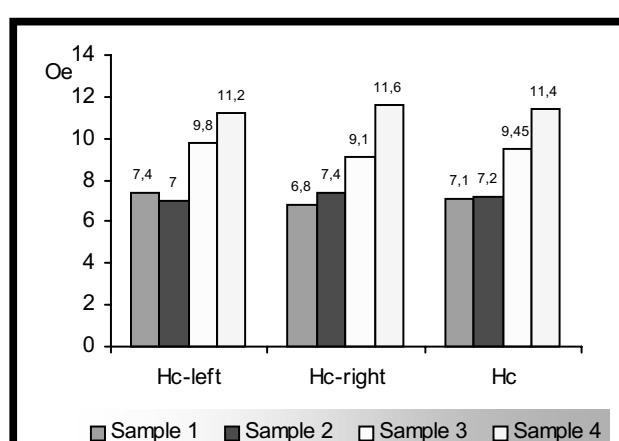
The dimension of coercive force presented in FIG. 1 and 2 proved the very weak magnetic properties of studied samples. The dimension of coercive force on level 7±11 according to Gauss scale may show that the alloy is magnetically hard. According to standard [4] these materials are considered to be magnetically soft, if the intensity of coercive force is lower than 1×10^3 A/m (FIG. 2).

The magnetic susceptibility of the alloy after heat treatment was considered to be equal to the saturated conditions for following temperature of annealing.

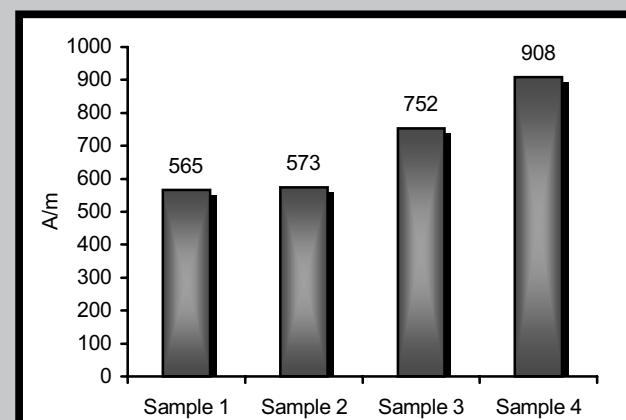
The calculations were examined with the use of the program made by Department of Physics (University of Silesia) and ORIGIN® program for curves analysis.

The following values of magnetic susceptibility were obtained: $\chi_{1173} = 1.45 \cdot 10^{-6}$; $\chi_{1223} = 1.38 \cdot 10^{-6}$; $\chi_{1373} = 1.37 \cdot 10^{-6}$; $\chi_{1423} = 1.39 \cdot 10^{-6}$ and $T_c = 290$ K Curie temperature.

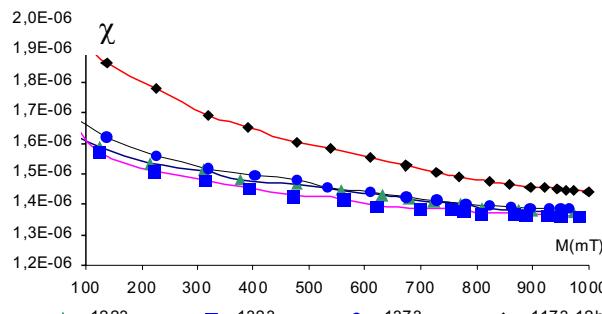
In order to verify the results of magnetization and Curie



RYS. 1. Wykres koercji w jednostkach Gaussa.
FIG. 1. Diagram of coercive force in Gauss unit.



RYS. 2. Wykres koercji w jednostkach SI.
FIG. 2. Diagram of coercive force in SI unit.



RYS. 3. Zmiana podatności magnetycznej stopu wyżarzanego w różnych temperaturach.

FIG. 3. The changes of magnetic susceptibility of alloy annealed at different temperature.

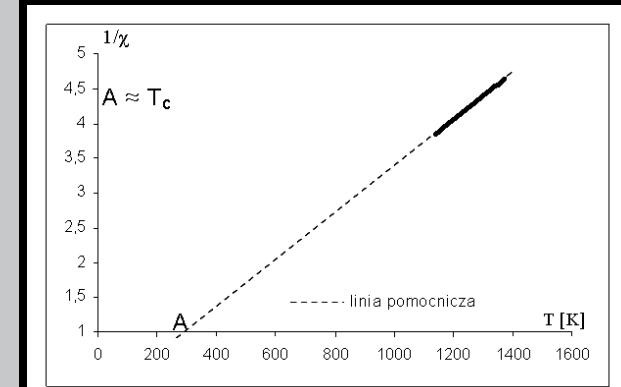
program do analizy krzywych ORIGIN®.

Otrzymano następujące wartości podatności magnetycznej: $\chi_{1173} = 1,45 \cdot 10^{-6}$; $\chi_{1223} = 1,38 \cdot 10^{-6}$; $\chi_{1323} = 1,37 \cdot 10^{-6}$; $\chi_{1373} = 1,39 \cdot 10^{-6}$ oraz temperaturę Curie $T_c = 290$ K.

Celem weryfikacji otrzymanych wyników namagnesowania i temperatury Curie przeprowadzono obliczenia podatności magnetycznej w zależności od temperatury stopu. Do analizy zastosowano metodę zaczerpniętą z literatury wykorzystując prawo Curie-Weissa. Otrzymane wyniki przedstawia RYS. 4. Zaznaczony na wykresie punkt A przedstawia w przybliżeniu temperaturę Curie.

Podsumowanie

W wyniku prowadzonych badań otrzymano temperaturę Curie dla stopu Co-Ni-Cr wynoszącą $T_c = 290$ K oraz wielkość koercji $H_c < 1000$ A/m, która kwalifikuje ten materiał do grupy bardzo słabych ferromagnetyków. Otrzymane wielkości podatności magnetycznej są na pograniczu materiałów paramagnetycznych i ferromagnetycznych ponieważ $\chi = 1,45 \div 1,37 \cdot 10^{-6}$. Jeżeli podatność jest rzędu $1 \cdot 10^{-6}$ to materiał może wykazywać bardzo słabe właściwości ferromagnetyczne tj. pod działaniem zewnętrznych pól może występować uporządkowanie magnetyczne. Niewielka zmiana podatności magnetycznej wyznaczonej przy zmianie temperatury obróbki cieplnej wiąże się z przemianą fazową oraz zmianą morfologii materiału, co opisano we wcześniejszych publikacjach [5, 6]. Wartość temperatury Curie umożliwia stosowanie stopu jako paramagnetycznego w środowisku organizmu ludzkiego.



RYS. 4. Wykres podatności magnetycznej w zależności od temperatury.

FIG. 4. Diagram of magnetic susceptibility as a function of temperature.

temperature, the calculation of magnetic susceptibility depending on temperature was conducted. For analysis the method was applied from literature with the use of Curie-Weiss law. The results are presented in FIG. 4. The point A approximately marked in the graph shows the Curie temperature.

Summary

Conducted studies show that the Curie temperature of Co-Ni-Cr is equal to $T_c = 290$ K and dimension of coercive force $H_c < 1000$ A/m, which qualify this material to very weak ferromagnetic group. The dimension of magnetic susceptibility lies between the paramagnetic and ferromagnetic materials, because $\chi = 1,45 \div 1,37 \cdot 10^{-6}$. Material may have very weak ferromagnetic properties if susceptibility is of the order of magnitude of $1 \cdot 10^{-6}$ (under the influence of external field magnetic arrangement may occur). The small changes of magnetic susceptibility, determined at temperature change of heat treatment, are connected with phase change and morphology change of the material [5, 6]. Value of Curie temperature enables the alloy to be applied as paramagnetic material in human body environment.

Piśmiennictwo

References

- [1] Marciniak J.: Biomateriały, Wyd. PŚ, Gliwice 2002.
- [2] Surowska B.: Kształtowanie składu chemicznego i struktury stopów Co-Cr-Ni-Mo jako biomateriałów, Wyd. Uczelniane PL, Lublin 1997.
- [3] Wadas R.: Biomagnetism, PWN, Warszawa 1991.
- [4] Norma IEC Publication 404 - 1. Magnetic materials Part 1: Classification, Genewa 1979.
- [5] Surowska B., Błaszcak M.: Magnetic Properties of Cobalt Cast Alloy. Inżynieria Biomateriałów, 2004, nr 38-42, s. 27-30.
- [6] Błaszcak M., Surowska B.: Zmiany w morfologii stopu Co - Cr - Ni pod wpływem obróbki cieplnej. Systemy Informacyjne w Kształceniu Technicznym, Wyd. Uczeln. PL, Lublin 2005, rozdz. 18, s. 117-121.

OCENA PRZYDATNOŚCI OBRÓBEK ELEKTROCHEMICZ- NYCH DO MODYFIKACJI POWIERZCHNI IMPLANTÓW KRĘGOSŁUPOWYCH

W. CHRZANOWSKI*, J. MARCINIAK*, L. F. CIUPIK**, G. NAWRAT*

*CENTRUM INŻYNIERII BIOMEDYCZNEJ POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ,
UL. AKADEMICKA 2A, 44-100 GLIWICE

**LFC ZIELONA GÓRA, UL. SKŁADOWA 5B, 66-016 CZERWIEŃSK

[Inżynieria Biomateriałów, 46,(2005),18-21]

Wprowadzenie

Implanty kręgosłupowe ze względu na okres przebywania w organizmie zaliczane są do implantów długotrwałych. Specyfika środowiska tkankowego oraz cykliczne zmiany obciążień powodują, że implanty te mogą ulec zniszczeniu w wyniku przeciążenia implantu, zmęczenia materiału, poświęcającej korozji lub w wyniku złożenia nakładających się poszczególnych czynników. Zadaniem biomateriałów stosowanych do wytwarzania tego typu konstrukcji jest zapewnienie stabilności mechanicznej oraz chemicznej w całym okresie użytkowania [1-3]. Konstrukcja implantów kręgosłupowych wynikająca z przesłanek anatomicznych kręgosłupa i techniki operacyjnej powoduje, że powierzchnie współpracujących z sobą elementów mogą ulec uszkodzeniu w wyniku tarcia. Powierzchnia implantów może być także uszkodzona w wyniku przedoperacyjnego modelowania. Z uwagi na biokompatybilność implantu w układach tkankowych jakość powierzchni materiału ma duże znaczenie. Uszkodzenia powierzchni są potencjalnymi miejscami rozwoju procesów korozyjnych, z tego też powodu dąży się do zapewnienia możliwie wysokiej odporności korozyjnej implantów, dobrych własności trybologicznych powierzchni oraz podatności ewentualnych warstw powierzchniowych do odkształceń.

W pracy oceniono przydatność polerowania elektrochemicznego oraz utleniania anodowego zastosowanego do modyfikacji powierzchni implantów kręgosłupowych.

Materiały i metodyka badań

Do badań użyto implanty do stabilizacji pogranicza czaszko-kręgosłupowego produkowane przez LfC Zielona Góra - RYS. 1. Implanty wykonane były ze stopu Ti6Al4V ELI [11]. Powierzchnię implantów poddano procesom polerowania elektrochemicznego oraz pasywacji elektrochemicznej w Centrum Inżynierii Biomedycznej Politechniki Śląskiej. Polerowania przeprowadzono w kapieli, opracowanej przez autorów o składzie: $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. Utlenianie anodowe przeprowadzono w wodnym roztworze CrO_3 [4-10].

Dla elementów stabilizatorów przeprowadzono badania chropowatości, określając parametr Ra (średnie arytmetyczne odchylenie profilu od linii średniej). Do badań wykorzystano chropowatościomierz Surtronic 3+ firmy Hobson-Tylor. Ocenę odporności korozyjnej dla elementów stabilizatorów przeprowadzono na podstawie badań potencjodynamicznych wykonanych przy użyciu zestawu do badań elektrochemicznych VoltaLab21. Badania przeprowadzono w roztworze Tyrode'a o temp. $37 \pm 1^\circ\text{C}$ i pH(7,5±8,4). Krzywe polaryzacji anodowej zarejestrowano dla elementów stabi-

EVALUATION OF THE USEFULNESS OF ELECTRO-CHEMICAL TREATMENTS FOR SPINE IMPLANTS SURFACE MODIFICATION

W. CHRZANOWSKI*, J. MARCINIAK*, L. F. CIUPIK**, G. NAWRAT*

*CENTER OF BIOMEDICAL ENGINEERING, THE SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, UL. AKADEMICKA 2A, 44-100 GLIWICE

**LFC ZIELONA GÓRA, UL. SKŁADOWA 5B, 66-016 CZERWIEŃSK

[Engineering of Biomaterials, 46,(2005),18-21]

Introduction

Spine implants due to their relatively long time existence in the body are classified as long term implants. Body fluid conditions, periodic loads and momentum changes cause the implants to be damaged as a result of overloading, material fatigue, progressive corrosion processes or as a consequence of a combination of these factors. Biomaterials used for manufacturing spine implants ought to ensure mechanical and chemical stability during its life in the body [1-3]. The construction of spine implants is effected by the spine's anatomical features and the surgical operation procedures. These aspects can cause damage to the surfaces because of wear, friction and jointing of the implants' elements. The implants surfaces can be impaired by operation pre-bending. Concerning implants biocompatibility in body conditions, the quality of the material surface is crucial. Damage to the surface damages are potential areas of corrosion development. Because of this, scientific works tend to ensure high corrosion and wear resistance, good tribological properties and the flexibility of the prospective surface layer.

In the paper the usefulness of the electropolishing and anodic oxidation, used for spine implant surface modification, was evaluated.

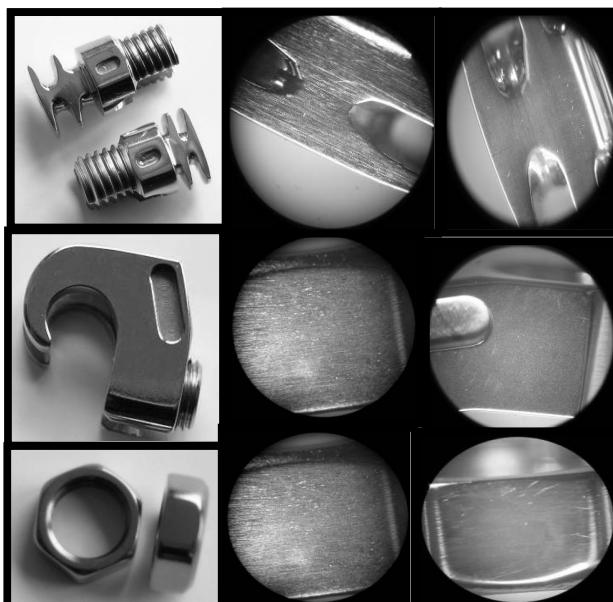


RYS. 1. Postać konstrukcyjna implantów kręgosłupowych poddanych obróbkom elektrochemicznym.

FIG. 1. The elements of the spine stabilizers which were electrochemically treated.

Materials and methods

In the research occipito-cervical stabilizers produced by LfC Zielona Góra was used - fig. 1. The implants were made of titanium alloy - Ti6Al4V ELI [11]. Surfaces of the implants were electropolished and anodically oxidized in The Centre



RYS. 2. Obraz powierzchni implantów przed oraz po obróbkach elektrochemicznych.
FIG. 2. Images of the implants surface before and after electropolishing.

lizatorów przed oraz po obróbkach elektrochemicznych oraz dodatkowo po symulowanej implantacji przeprowadzonej na fantomie zgodnie z procedurą operacyjną oraz z zastosowaniem specjalistycznego instrumentarium chirurgicznego. Badania korozyjne wykonano dla elementów wykazujących największe uszkodzenia powierzchni ocenione w badaniach makroskopowych. W obserwacjach makroskopowych oceniono nieciągłości, uszkodzenia warstwy powstałe w wyniku śródoperacyjnego modelowania znacznie twardszymi (hartowanymi) narzędziami chirurgicznymi oraz współpracy elementów stabilizatorów.

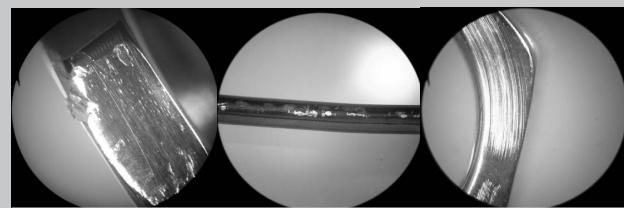
Wyniki badań

Średnie wartości parametru chropowatości dla poszczególnych elementów stabilizatora przed procesem polerowania elektrochemicznego były różne i zależne od miejsca badania. Wartości te zawierały się w następujących przedziałach

- wspornik potyliczno sztywny - $R_a \in 0,36 \div 0,56$ mm,
- elementy łącznika poprzecznego prętowego - $R_a \in 0,20 \div 0,38$ mm,
- kotwica potyliczna - $R_a = 0,26$ mm.

Pomiary chropowatości po obróbkach elektrochemicznych wykazały, że chropowatość powierzchni elementów stabilizatorów, za wyjątkiem zagłębień i miejsc, w których pomiar chropowatości z użyciem profilografometru nie był możliwy, nie przekraczała wartości $R_a=0,16$ mm. Na RYS.2 przedstawiono mikroskopowe obraz powierzchni implantów przed i po obróbkach elektrochemicznych.

W obserwacjach makroskopowych ujawniono na powierzchniach elementów stabilizatorów liczne uszkodzenia powierzchni powstałe w trakcie modelowania śródoperacyjnego lub symulacji instalowania/wszczepiania implantu. Uszkodzenia powstały na wskutek tarcia, docisku i kontak-



RYS. 3. Uszkodzenia powierzchni powstałe w trakcie przedoperacyjnego modelowania próby instalowania chirurgicznego oraz współpracy elementów stabilizatorów.

FIG. 3. Surface damages formed during simulated implantation and interactions between the stabilizers elements .

of Biomedical Engineering at the Silesian University of Technology. The electropolishing was done in a bath which was devised by the authors. The bath was composed of $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. The anodic oxidation was carried out in the CrO_3 solution [4+10].

The mean roughness of the stabilizers' surfaces was measured using the roughness checker Surtronic 3+ by Taylor-Hobson.

Corrosion resistance was assessed on the basis of potentiodynamic tests which were done using electrochemical research system VoltaLab 21. The tests were carried out in a Tyrode solution at a temp. $37 \pm 1^\circ\text{C}$ and $\text{pH}(7,5 \div 8,4)$. Anodic polarization curves were recorded for the elements before and after electrochemical treatment and also after simulated implantation of the stabilizers on the replica spine. The implantation was carried out using specialized surgical instrumentation. Regarding the stabilizers, after the implantation the corrosion tests were carried out only for the elements which had the biggest damages to their surfaces. Non uniformity, discontinuity and damage to the implants' surfaces were analyzed by macroscopic observations. These impairments could be as a result of prebending using much harder surgical instruments and the wearing of the joint elements.

Results

Mean roughness for the stabilizers' elements, before electropolishing, was varied and depended on place probed. Values of the R_a parameter were in the following ranges, for:

- occipital bracket - $R_a \in 0,36 \div 0,56$ mm,
- rods crosslink elements - $R_a \in 0,20 \div 0,38$ mm,
- occipito anchor - $R_a = 0,26$ mm.

Roughness measurements after electrochemical treatment showed that mean roughness of stabilizer elements did not exceed $R_a = 0,16$ mm. The measurements were not carried out in the areas where it was not possible to use the roughness checker.

The microscopic image of the implants surfaces before and after electrochemical treatment is shown on the FIG.2. The macroscopic survey revealed numerous damage to the implants' surfaces which originated during the implants modeling at the time of simulated implantation. This damage appeared as a result of friction, clamp and instrument contact with the implant surfaces. They were also as a consequence of interactions between the elements during and after the implantation - FIG.3. The damage occurred only on some stabilizers' elements. The fact that the micro and macro observations did not reveal any discontinuities of the passive layer, in the plastically deformed areas, is notewor-

Sposób przygotowania powierzchni / Surface preparation	E_{kor} , mV	R_p , k Ω cm 2	Wyznaczany parametr			Szybkość korozji, Corrosion rate, $\mu\text{m/year}$	
			Gęstość prądu anodowego dla potencjału, Anodic current density, $\mu\text{A/cm}^2$				
			100 mV	200 mV	2000 mV		
Przed obróbkami elektrochemicznymi / Before electrochemical treatment*	-377	133	5,4	5,5	17,55	0,81	
Przed implantacją fantomie / Electrochemically treated*, before trial implantation	+85	420	0,03	0,04	0,33	0,23	
Po implantacji na fantomie / Electrochemically treated*, after trial implantation	+95	720	0,05	0,05	4,07	0,20	

TABELA 1. Wyniki badań odporności korozyjnej.
TABLE 1. The corrosion resistance results.

tu instrumentarium z implantem, jak i współpracy poszczególnych elementów stabilizatorów w trakcie, jak i po implantowaniu - RYS.3. Uszkodzenia powierzchni dotyczyły wyłącznie niektórych elementów stabilizatorów. Na uwagę zasługuje fakt, iż nie obserwano w obserwacjach makro- i mikroskopowych przerwania ciągłości warstw w obszarach odkształcających plastycznie. Nie zaobserwowało także uszkodzeń warstwy na elementach mających bezpośredni kontakt ze strukturami kostnymi, co mogło wynikać z nie pełnego obciążenia implantu.

Wyniki badań odporności korozyjnej zestawiono w TABELI 1. Wartość potencjału korozyjnego dla próbek przed obróbkami elektrochemicznymi wynosiła $E_{kor}=-377$ mV, opór polaryzacyjny wynosił $R_p=133$ k Ω cm 2 natomiast szybkość korozji wynosiła średnio 0,81 $\mu\text{m}/\text{rok}$. Dla elementów stabilizatora polerowanych elektrochemicznie oraz utlenianych anodowo obserwowało wzrost wyznaczanych parametrów, które wynosiły odpowiednio $E_{kor}=+85$ mV, $R_p=420$ k Ω cm 2 oraz szybkość korozji 0,23 $\mu\text{m}/\text{rok}$. Wartość potencjału korozyjnego po wykonanej próbie implantacji wzrosła do wartości $E_{kor}=+95$ mV. Obserwowało także wzrost oporu polaryzacyjnego do wartości $R_p=720$ k Ω cm 2 oraz zmniejszenie szybkości korozji do 0,20 $\mu\text{m}/\text{rok}$. Gęstości prądu anodowego w badanym zakresie były nieznacznie niższe dla elementów stabilizatora przed próbą implantacji - TABELA 1. Dla elementów stabilizatora po implantacji obserwowało lokalny wzrost gęstości prądu anodowego przy wartości potencjału około 1200 mV i następnym spadek po osiągnięciu potencjału 1720 mV - rys. 4. Takie zachowanie można być wywołane zjawiskiem wydzielania tlenu przy tych wartościach potencjałów i zrepasywaniem się obszarów uszkodzonych, gdzie występowały nieciągłości warstwy pasywnej.

Na podstawie wykonanych badań potencjodynamicznych stwierdzono, że wartość potencjału korozyjnego dla próbek przed obróbkami elektrochemicznymi wynosiła $E_{kor}=-377$ mV, opór polaryzacyjny wynosił $R_p=133$ k Ω cm 2 natomiast szybkość korozji wynosiła średnio 0,81 $\mu\text{m}/\text{rok}$. Dla elementów stabilizatora polerowanych elektrochemicznie oraz utlenianych anodowo obserwowało wzrost wyznaczanych parametrów, które wynosiły odpowiednio $E_{kor}=+85$ mV, $R_p=420$ k Ω cm 2 oraz szybkość korozji 0,23 $\mu\text{m}/\text{rok}$. Wartość potencjału korozyjnego po wykonanej próbie implantacji wzrosła do wartości $E_{kor}=+95$ mV. Obserwowało także wzrost oporu polaryzacyjnego do wartości $R_p=720$ k Ω cm 2 oraz zmniejszenie szybkości korozji do 0,20 $\mu\text{m}/\text{rok}$. Gęstości prądu anodowego w badanym zakresie były nieznacznie niższe dla elementów stabilizatora przed próbą implantacji - TABELA 1. Dla elementów stabilizatora po implantacji obserwowało lokalny wzrost gęstości prądu anodowego przy wartości potencjału około 1200 mV i następnym spadek po osiągnięciu potencjału 1720 mV - RYS.4. Takie zachowanie można być wywołane zjawiskiem wydzielania tlenu przy tych wartościach potencjałów i zrepasywaniem się obszarów uszkodzonych, gdzie występowały nieciągłości warstwy pasywnej.

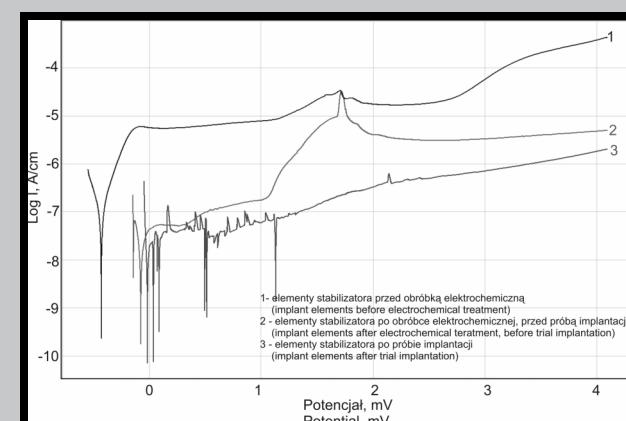
No scratches and or impairments of the surface layer were observed on the elements which had direct contact with bonelike structures of the replica spine. This positive result could be different if the implants were bearing full weight.

The corrosion resistance results are compiled in TABLE 1. The corrosion potential for the stabilizers elements before electrochemical treatment (after machining) was $E_{cor}=-377$ mV, polarization resistance $R_p=133$ k Ω cm 2 and corrosion rate 0,81 $\mu\text{m}/\text{year}$. Electropolishing and anodic oxidation lead to a respective growth of the determined parameters to $E_{cor}=+85$ mV, $R_p=420$ k Ω cm 2 and corrosion rate to 0,23 $\mu\text{m}/\text{year}$. The simulated stabilizer implantation on the replica spine resulted in changes of the parameters which improved respectively to $E_{cor}=+95$ mV, $R_p=720$ k Ω cm 2 and corrosion rate to 0,20 $\mu\text{m}/\text{year}$. Current density for the implants before the trial implantation was moderately lower than recorded for implants after implantation. Locally, there was a growth of the current density at the potential 1200 mV and then a decline after reaching a peak by the potential equals to 1720 mV were observed for the implants elements after the trial implantation. That kind of behavior could be a consequence of oxygen educating (release) by these potentials and it could result in repassivation of the damaged areas where discontinuity of the passive layer were occurred.

Discussion

The roughness measurements of the implant surfaces certified that mean roughness R_a did not overreach 0,16 μm . Macroscopic observations confirmed that the passive layer was uniform on all the elements.

The simulated implantation of the stabilizers on the replica spine according to procedure which is established during surgery led to the surfaces damage. On the surface of the rod elements, which were bent to fit the spine curvature,



RYS. 4. Krzywe polaryzacji anodowej dla elementów stabilizatora kręgosłupowego przed i po symulowanej implantacji.

FIG. 4. Anodic polarization curves for the spine stabilizers elements.

Omówienie wyników badań

Na podstawie wykonanych pomiarów chropowatości elementach stabilizatorów kręgosłupowych stwierdzono, iż średnia wartość parametru Ra po przeprowadzonych obróbkach elektrochemicznych nie przekraczała wartości 0,16 µm. Obserwacje makroskopowe wykazały, że warstwy pasywne są jednorodne na wszystkich elementach.

Zabieg symulowania implantowania stabilizatorów na fantomie zgodnie z procedurami obowiązującymi podczas zabiegów chirurgicznych spowodował uszkodzenie powierzchni. Na powierzchni elementów prętowych, domodelowywanych do krzywizn kręgosłupa obserwowano liczne wgniecenia, zadrapania, co doprowadziło do nieciągłości warstwy pasywnej. Nie obserwano nieciągłości spowodowanej odkształceniami plastycznymi elementów. Dodatkowo na elementach współpracujących (śruba - nakrętka) obserwano uszkodzenia wynikające ze współpracy tarcioowej obu elementów. Obserwacje nie wykazały uszkodzenia powierzchni elementów bezpośrednio kontaktujących się ze strukturami kostnymi, symulowanym przez materiał modelu kręgosłupa.

Przeprowadzone badania potencjodynamiczne wykazały znaczący wzrost odporności korozyjnej elementów stabilizatora po przeprowadzeniu obróbek elektrochemicznych. Badania te wskazały także, iż uszkodzenia mechaniczne w nieznaczny sposób wpłynęły na charakter krzywych polaryzacji anodowej. Zarejestrowany wzrost potencjału korozyjnego, oporu polaryzacyjnego oraz zmniejszenie szybkości korozji można tłumaczyć dłuższym czasem przebywania implantów w kontakcie z tlenem przed rozpoczęciem badań korozyjnych w stosunku do elementów nieimplantowanych. Z danych literaturowych [1,3,4] wynika, iż wraz z czasem zwiększa się do pewnej granicy grubość warstwy pasywnej, co mogło wywołać taki rezultat badań. Na uwagę zasługuje fakt, iż pomimo uszkodzenia powierzchni implantów nie obserwano rozwoju wżerów korozyjnych. Nieciągłości warstwy uległy repasywacji w roztworze fizjologicznym. Dodatkowo należy podkreślić, iż w obszarze potencjałów mogących wystąpić w ludzkim organizmie krzywe polaryzacji anodowej dla obu stanów, przed i po symulowanej implantacji były zbliżone i wynosiły odpowiednio 0,04 i 0,05 mA/cm².

Warstwa pasywna nie jest odporna na ścieranie, nie wpływa na poprawę własności trybologicznych przyczynia się jednak do znacznej poprawy odporności korozyjnej i może mieć zastosowanie do obróbki powierzchni pewnych elementów stabilizatorów kręgosłupowych. Obróbki elektrochemiczne pozwalają na wytwarzanie stabilnych, dobrze zdefiniowanych warstw tlenkowych, które cechują się także podatnością do odkształceń plastycznych. Należy przy tym zauważać, iż w sytuacji gdy powierzchnie poszczególnych elementów stabilizatora będą modyfikowane wg różnych technologii w wyniku, których uzyskane zostaną powłoki różne pod względem składu chemicznego oraz własności chemiczne mogą pojawiać się lokalne ogniska galwaniczne przyczyniające się do akceleracji procesów korozyjnych. Z tego też powodu należy dążyć do jednorodności chemicznej na powierzchni elementów stabilizatorów.

numerous dents and scratches were observed. It resulted in a discontinuity in the passive layer. Some parts of the rods were plastically deformed and this deformation did not cause the layer breakage. Additionally, damages which was as a result of friction between the elements was observed on the surfaces of the interacting components (screw - nut). Observations did not reveal any impairments to the elements surfaces which interacted with bone like structures (simulated by the spine model material).

Potentiodynamic tests showed a surge of corrosion resistance for the implants elements after electrochemical treatment. The tests revealed also that mechanical damage changed slightly the character of the anodic polarization curves. The noted improvement of polarization resistance and decline of corrosion rate could be a result of implant staying longer in air conditions which were implanted on the replica spine compared with the non implanted implants. In previous research [1, 3, 4] it was proven that the thickness of the passive layer on titanium alloy depends on the time of exposure in the air. Nevertheless, on the implant surfaces, after corrosion tests there were no pits which seems to be noteworthy. Additionally, it should be emphasized that, in the range of potentials which can be present in the body, current density recorded for both states (before and after trial implantation) were very close and they were respectively 0,04 and 0,05 mA/cm².

The passive layer is not wear resistant, it does not improve tribological properties but it considerably improves corrosion resistance. Electrochemical treatment enables us to create stable, well defined oxide layers which are flexible. These kind of layers can be useful to modify surfaces of some parts of the spine implants. Moreover, it must be said that, when some parts of the stabilizer are modified using different technologies, they lead to a variety of layers which have different chemical composition and electrochemical properties. In these kinds of situations a local galvanic cell can appear that leads to corrosion process acceleration. From this point of view it is necessary to strive to have chemical uniformity on the surfaces of stabilizers elements.

References

- [1] Brunette D. M., Tengvall P., Textor M., Thomsen P.: Titanium in Medicine. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2001.
- [2] Mariniak J.: Biomateriały. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.
- [3] Sittig C., Textor M., Spencer N. D., Wieland M. Vallotton P. H.: Surface characterization of implant materials CP Ti, Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-4V with different pretreatments. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 1999, 10(1), ss. 35-46.
- [4] Poilleau J., Devilliers D., Garrido F., Durrand-Vidal S., Mahe E.: Structure and composition of passive titanium oxide film. *Mater. Sci. Eng* 1997, 47(3), ss. 235-243.
- [5] J.Marciniak, W.Chrzanowski, G.Nawrat, J.Żak, B.Rajchel: Structure modification of surface layers of Ti6Al4V ELI implants. *Key Engineering Materials Vols. 254-256 (2004)* s.387,390.
- [6] Liu X., Chu P. K., Ding Ch.: Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering R47*, 2004, 49-121.
- [7] Zhu X., Kim K-H., Leong Y.: Anodic oxide films containing Ca and P of titanium biomaterial. *Biomaterials 22*, 2001, 2199-2206.
- [8] Groessner-Schreiber B., Tuan R. S.: Enhanced extracellular matrix production and mineralization by osteoblasts cultured on titanium surface in vitro. *J. Cell. Sci.* 1992, 101, 209-17.
- [9] Patent: FR 2795433, WO0100906, AU 6449700, US6610194, Cn 1358240T, EP 1194617, GB 2060700.
- [10] Lausmaa J.: Surface spectroscopic characterization of titanium implant materials. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 81*, 1996, 343-361.
- [11] PN EN-ISO 5832

THE EFFECT OF DIFFERENT POLYMER LAYERS ON PROPERTIES OF STAINLESS STEEL FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

ALINA PRUNA*, JAN CHŁOPEK**, PATRYCJA ROSÓŁ**

*UNIVERSITY POLITEHNICA OF BUCHAREST,
FACULTY OF INDUSTRIAL CHEMISTRY,
DPT. OF APPLIED PHYSICAL CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY,
BUCHAREST, 1 POLIZU, ROMANIA
**UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY,
FACULTY OF MATERIALS ENGINEERING AND CERAMICS,
DPT. OF BIOMATERIALS,
30 MICKIEWICZA AVE., 30 - 059 KRAKÓW, POLAND

Abstract

The effect of different polymer layers (polysulfone and polytetrafluoroethylene) on mechanical properties of stainless steel plates was studied. The "in vitro" behaviour of examined samples was determined on the basis of pH variations of the Ringer fluid during the incubation, also by conductivity measurements and by sample weight variations during 10 weeks immersion in solution. Scanning electron microscopy helped to correlate the properties of stainless steel with different polymer layers applied on its surface. Layers adhesion to stainless steel surface was observed in more detail.

Results showed that pH values of the Ringer fluid for polysulfone coated samples of stainless steel were lower than those for bare steel. Fluid conductivity presented continuous increase during incubation. The SEM micrographs showed that layers adhesion to stainless steel surface was better in the case of polytetrafluoroethylene.

Introduction

Surface properties and corrosion resistance are the most important characteristics of biomaterials among all factors that determine the biocompatibility of an implant. Several studies had demonstrated the dependence of alloy biocompatibility on surface treatments [1-5]. To solve the problem of corrosion after stenting, several coatings have been tested either *in vitro* or *in vivo*, including gold coating and polymers [6]. The degradation of bonding and inflammation are typical problems related to polymer coatings [7,8]. The studies related to polysulfone (PSU) applications in medicine started over 20 years ago. This amorphous polymer is composed of sulfone, ether and isopropylidene groups connected by aromatic rings. Due to its specific structure, polysulfone has good mechanical properties, and also good chemical and thermal resistance [9, 10]. There is enough data available on its inertness in biological environment, as well as on its biocompatibility with blood and physiological fluids [11].

Polytetrafluoroethylene (PTFE) is perhaps the most common medical polymeric fluorocarbon [12]. Commercial Teflon is a packed vinyl polymer, lacking a rigid 2D graphic or 3D diamondoid crystalline structure. Many different kinds of Teflon are or have been in widespread use, including surface films [13, 14], wire coatings [15] and other applications. Teflon is a chemically inert, bioinactive [16], nonabsorbable [17] implant material. It is relatively stable in

the tissues and is not readily dissolved or digested by the host [18].

The aim of this study was to investigate the difference between the effects of polysulfone and polytetrafluoroethylene on the properties of stainless steel plates. The second objective was to characterize the adhesion of different polymer layers to stainless steel surface before incubation and after 10 weeks incubation in Ringer fluid, using the scanning electron microscopy to study the surface morphology.

Materials and methods

Stainless steel plates produced by Huta Baildon, Katowice (chemical composition: C 0.047%, Si 0.27%, Mn 0.38%, P 0.021%, S 0.009%, Cr 16.52%, Ni 0.14%, N 0.039%, Fe exc.) were used in this investigation. Two different polymer layers were subjected to evaluation:

- 1). Polysulphone (PSU) manufactured by Aldrich Chemical Company, USA; $C_{27}H_{26}O_6S$ M=26.000, $T_g=190^\circ C$, $d=1.24[g/cm^3]$
- 2). Polytetrafluoroethylene (PTFE) spray, manufactured by Kent Industries, UK.

For simulation of biological environment the Ringer Fluid was used, made by Fresenius Kabi Polska Sp. z.o.o., with the following composition: NaCl 8.6 g/l, KCl 0.3 g/l, CaCl₂ 0.243 g/l.

The PSU solution was obtained by chemical dissolution of PSU beads in CH₂Cl₂ in a ratio 1:4 (w/v) followed by a 24-hour stirring at room temperature. The steel samples were immersed in PSU solution in order to obtain different number of layers on the surface (1, 3 and 5 layers). The PTFE spray was applied on the surface of steel samples in order to obtain 1, 3 and 5 layers. In order to determine the influence of PSU and PTFE layers on properties of stainless steel, samples of bare steel and samples coated with polymer layers were incubated in the Ringer fluid and distilled water for 10 weeks at 37°C. The pH and conductivity of solutions as well as mass measurements were performed every 2-4 days using the CC-315 ELMETRON pH-meter and CC-315 ELMETRON conductivity-meter. Relative mass change was calculated using the equation:

$$\Delta m[\%] = \frac{m_s - m_o}{m_o} \cdot 100$$

where m_s [g] is a measured mass of the sample during incubation and m_o [g] is the initial mass of the sample.

The JEOL JSM 5400 scanning electron microscope was used to study the sample morphology before incubation and after 4 and 10 weeks incubation. Plates were examined at 10 kV using magnifications from 50 to 2000 in order to characterize the surface and to determine the adhesion of polymer layers to steel.

Results

The changes of fluid pH are presented in FIGs. 1a and 1b. As it can be observed, there is a decrease of pH value after week 5 for all samples. This decrease can be attributed to degradation of polymer layers. The pH values of Ringer fluid for the samples of stainless steel coated with PSU are lower than those for bare steel and PTFE-coated steel. The pH range of fluid for PSU samples was 6.2±7.2. In the case of PTFE-coated steel, the number of layers didn't show any influence, and the pH range was 6.5±7.5. The electrical conductivity of distilled water as a function of incubation time is presented in FIG. 2. In the case of all samples there is a continuous increase of conductivity which can be attributed to degradation of polymer layers.

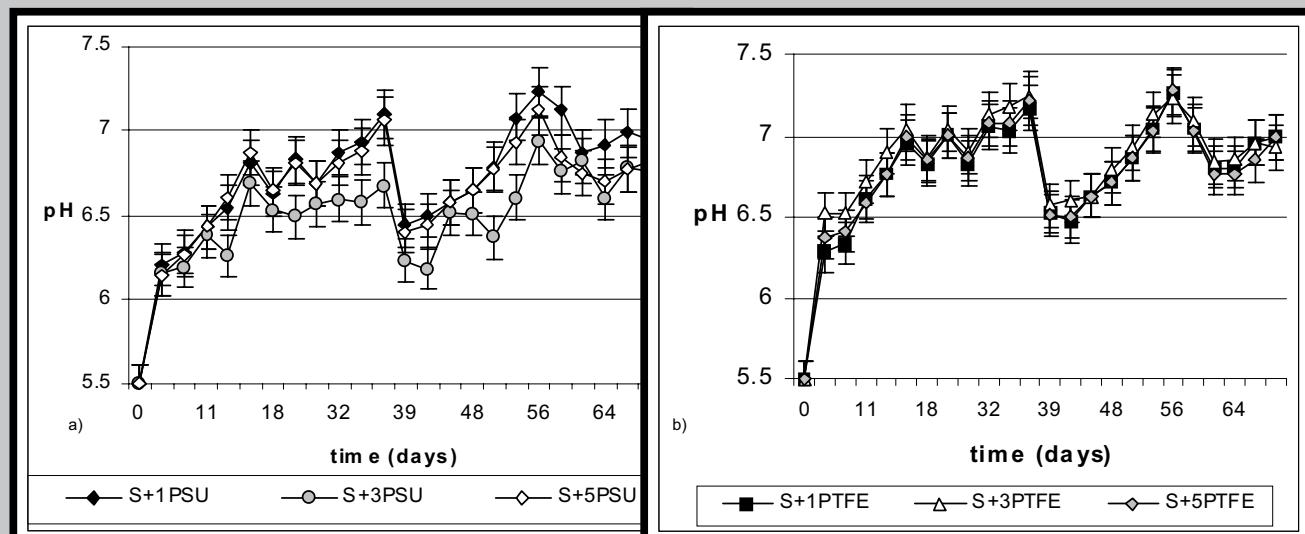


FIG. 1. Fluid pH variation as a function of time for
a) bare stainless steel and PSU-coated steel and
b) bare stainless steel and PTFE-coated steel (10
weeks, 37°C).

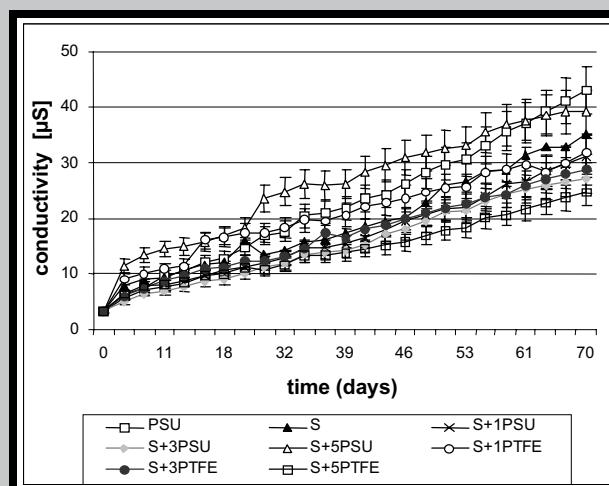


FIG. 2. Changes of electrical conductivity of
distilled water (37°C) as a function of time.

The variation of mass of samples is shown in FIGs.3a and 3b. A slight negative variation of mass of samples coated with PTFE can be observed, and this fact can be attributed

to dissolution of PTFE layer in the Ringer fluid. From all samples examined, the largest mass variation (0.4%) is presented by the samples of steel coated with PSU. Mass increase can be attributed to layers penetration by the liquid. After 5 week incubation the decrease of mass of PSU-coated samples can be observed, which can be attributed to initiation of polymer degradation. Although the process of degradation takes place, it is not very significant because of small changes of sample mass values.

The number of PSU layers influences both the fluid pH and the mass variation. It can be suggested that the stress distribution is better in the case of PTFE than in the case of PSU, and this fact is also confirmed by the SEM micrographs. This leads to better adhesion of PTFE.

The microstructure of samples before and after 10 weeks incubation and the adhesion of layers to steel surface are shown in FIG.4. It was observed that the protection assured by the PSU layers is better than the one by PTFE although the samples coated with PSU show worse adhesion than the PTFE-coated ones. The incubation time doesn't affect the adhesion of polymer layers to steel surface.

Conclusions

The pH values of Ringer fluid for the samples of stainless steel coated with PSU are lower than for bare steel and PTFE-coated steel. The conductivity of distilled water presents an increase for all samples. It has been found that better adhesion and protection occurs in the case of PTFE than in the case of PSU.

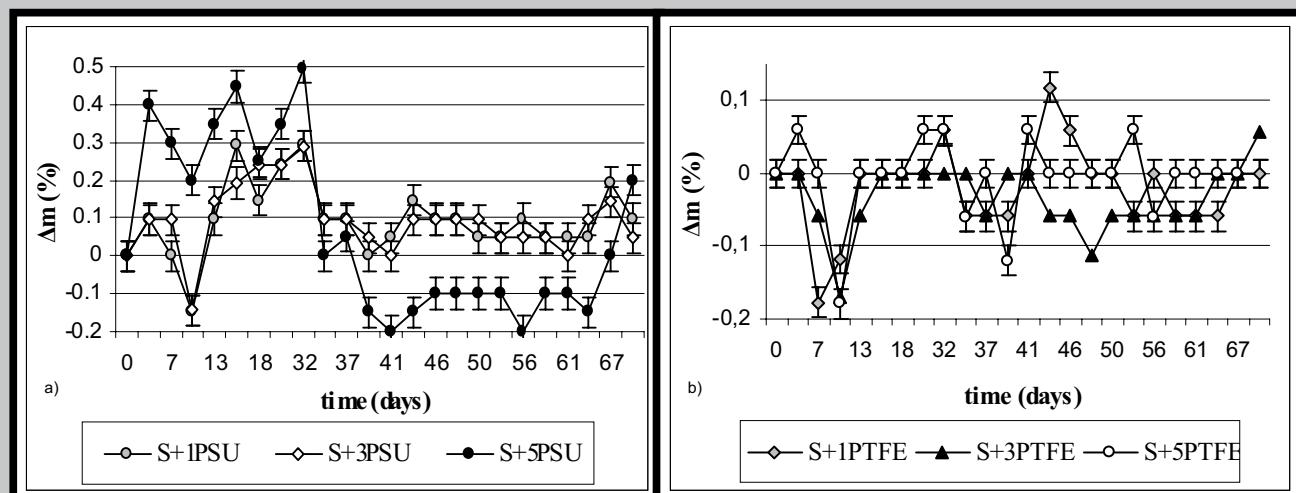


FIG. 3. The variation of samples mass as a
function of time (10 weeks, 37°C, Ringer fluid).

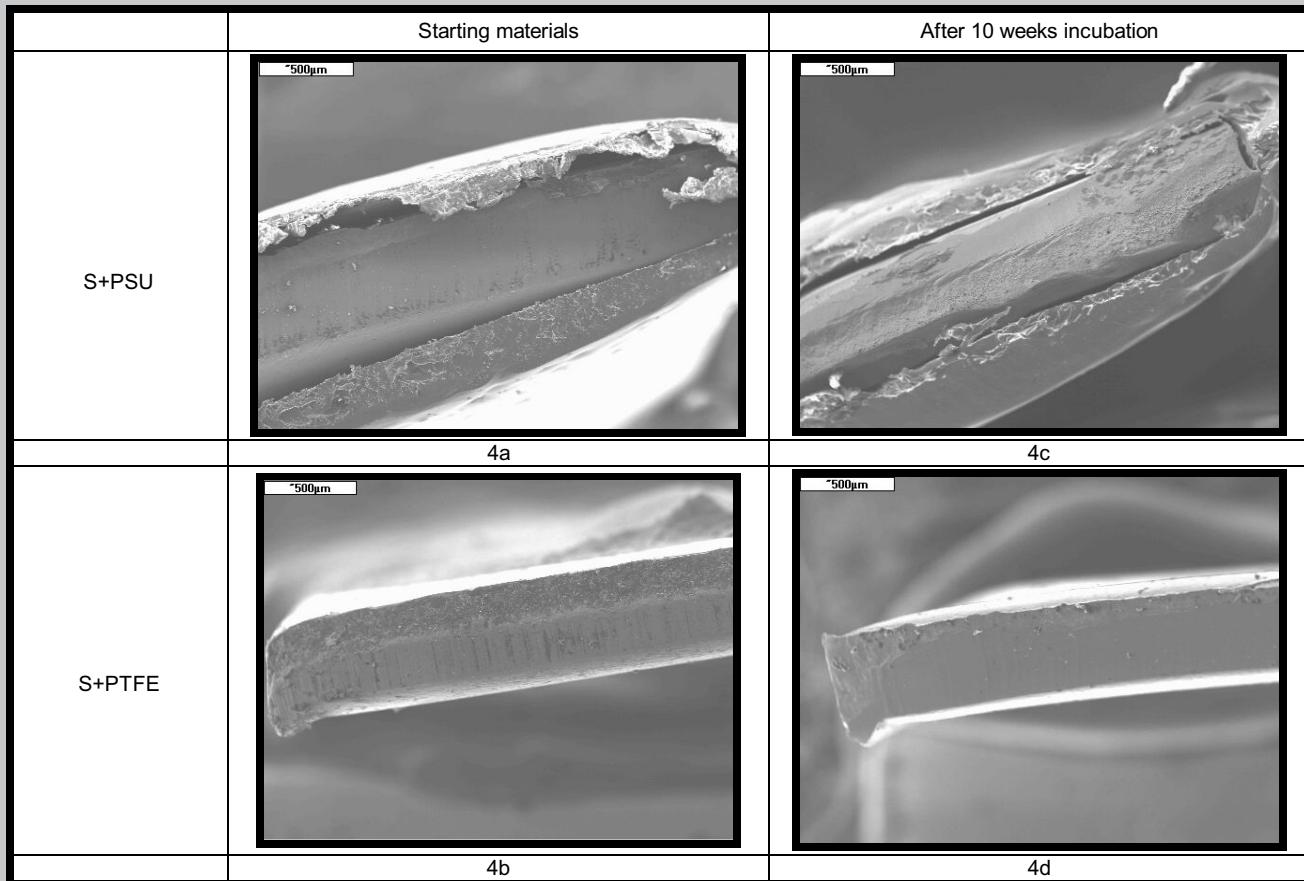


FIG. 4. The SEM micrographs of stainless steel plates surface coated with different polymer layers before (4a and 4b) and after 10-week incubation (4c and 4d).

Acknowledgements

This work is supported by the Minister of Science and Information Society Technologies under grant no. PBZ/KBN - 100/T08/2003.

The authors would like to thank Ms. B. Trybalska, M.Sc., for SEM studies.

References

- [1] C. Trepanier, T.K. Leung, M. Tabrizian, L.H. Yahia, J.G. Bievenu, J.F. Tanguay, D.L. Piron, L. Bilodeau, J. Biomed. Mater. Res. 48 (1999) 165.
- [2] C. Trepanier, M. Tabrizian, L.H. Yahia, L. Bilodeau, D.L. Piron, J. Biomed. Mater. Res. 43 (1998) 433.
- [3] E.J. Sutow, J. Biomed. Mater. Res. 14 (1980) 587.
- [4] B. Thierry, M. Tabrizian, C. Trepanier, O. Savadogo, L. Yahia, J. Biomed. Mater. Res. 51 (2000) 685.
- [5] S.A. Shabalovskaya, Biomed. Mater. Eng. 12 (2002) 69.
- [6] B. Heublein, K. Pethig, A.M. Elsayed, J. Invasive Cardiol. 10 (1998) 255.
- [7] W.J. van der Giessen, A.M. Lincoff, R.S. Schwartz, H.M.M. van Beusekom, P.W. Serruys, D.R. Holmes, S.G. Ellis, E.J. Topol, Circulation 94 (1996) 1690.
- [8] T.A. Fischell, Circulation 94 (1996) 1494.
- [9] Pamuła E., Konieczna B. Inżynieria Biomateriałów. nr 17,18,19 (2001) 77-79.
- [10] Mano J.F., Sousa R.A., Boesel L.F., Neves N.M., Reis R.L., Comp Sci and Tech 64 (2004) 789-817.
- [11] Wenz L.M., Merritt K., Brown S.A., Moet A., J. Mat. Res., vol., (1990) 24, 207.
- [12] S. Laustriat, S. Geiss, F. Becmeur, J. Bientz, L. Marcellin, P. Sauvage, "Medical history of Teflon," Eur. Urol. 17(1990):301-303.
- [13] J.M. Legeais, L.P. Werner, G. Legeay, B. Briat, G. Renard, "In vivo study of a fluorocarbon polymer-coated intraocular lens in a rabbit model," J. Cataract Refract. Surg. 24(March 1998):371-379.
- [14] G. Clarotti, F. Schue, J. Sledz, A. Ait Ben Aoumar, K.E. Geceler, A. Orsetti, G. Paleirac, "Modification of the biocompatible and haemocompatible properties of polymer substrates by plasma-deposited fluorocarbon coatings," Biomaterials 13(1992):832-840.
- [15] R.S. Pinto, E. Robbins, D. Seidenwurm, "Thrombogenicity of Teflon versus copolymer-coated guidewires: evaluation with scanning electron microscopy," AJNR Am. J. Neuroradiol. 10(March-April 1989):407-410.
- [16] G. Zaborski, W. Szot, "Evaluation of the usefulness of polytetrafluoroethylene (PTFE) prosthesis in cranioplasty. Experimental studies," Polim. Med. 17(1987):117-122.
- [17] J.W. Karesh, M.A. Fabrega, M.M. Rodrigues, "Interpositional polytetrafluoroethylene grafts. Conjunctival biocompatibility," Ophthalm. Plast. Reconstr. Surg. 7(1991):278-283.
- [18] H. Kawahara, "Cellular responses to implant materials: biological, physical and chemical factors," Int. Dent. J. 33(December 1983):350-375.

• • • • • • •

DESIGNING POLYMER/CERAMIC NANOCOMPOSITES OF TAILORED STRUCTURE AND PROPERTIES FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

MIROSŁAWA EL FRAY*, ALDO R. BOCCACCINI**

*SZCZECIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,

POLYMER INSTITUTE, SZCZECIN, POLAND

**IMPERIAL COLLEGE LONDON,

DEPARTMENT OF MATERIALS, LONDON, UK

[*Engineering of Biomaterials*, 46,(2005),25-27]

Introduction

Nanostructured organic/inorganic composite materials represent modern and advanced systems of specific physico-chemical, mechanical and processing properties. Combining unique properties of the organic component (oligomer or polymer) and the inorganic one (inorganic particles or aggregates, including ceramics), they fulfill the highest requirements of modern materials for electronics, optoelectronics and medicine. One of the modern groups of polymers of unique properties are thermoplastic elastomers (TPE), which have already found numerous applications, including several in the medical field (polymers for tissue reconstruction or drug delivery systems) [1-3]. Their biological properties, in particular related to their bioactivity, are not always as marked as for bioactive ceramics, such as calcium phosphates, Bioglass® or titanium dioxide [4-5]. Therefore, combining the unique properties of organic, polymeric matrix (elasticity and easy of processing) with inorganic highly biocompatible and bioactive inorganic components (micro- and nanoparticles), various composite materials can be prepared especially for biomedical applications. In particular, nanocomposites comprising biocompatible polymer matrices and inorganic nanoparticle fillers represent a new group of composite biomaterials for tissue engineering scaffolds and biomedical implants and devices. Among the polymer matrices, biodegradable polymers such as poly(L-lactic acid) or poly(caprolactone) are commonly used. They are rather stiff materials of limited elongation and rather unsuitable for various applications. Therefore, thermoplastic elastomers, as materials of high flexibility to tailor their structure and properties, represent interesting alternative materials, especially for soft tissue applications. Combining these flexible and degradable materials with bioactive nanoparticles, a new family of biomedical materials can be created. In addition, the superposition of unique features of the two constitute components in these polymers (e.g. variable hard to soft segments ratio) offers a high versatility of design, attainment of specific morphology and excellent mechanical properties. Recently, novel poly(aliphatic/aromatic-ester)s (PED) of segmented (multiblock) structure behaving as thermoplastic elastomers (of hard/soft segments structure) have been synthesized and extensively investigated for biomedical applications [6-8]. PED are composed of semicrystalline poly(butylene terephthalate) (PBT) (hard segments) and unsaturated dilinoleic acid (DLA) (soft segments). PED are synthesized without, often irritant, thermal stabilizers due to excellent oxygen and thermal stability of a component of soft segments (DLA). This feature is especially important if the material is intended for biomedical applications. PED copolymers are biocompatible in vitro and in vivo, and specially modified with active molecules, they show antibacterial

properties [9]. It has been demonstrated that addition of ceramic nanoparticles, such as alumina or titania, to polymer matrices greatly influences their mechanical, physical and biological properties [10-13]. The key to good performance is to achieve good homogeneity of the nanoparticle dispersion and uniform microstructure. Thus, these systems require optimized formulation and processing methods. We proposed a solvent-free method, as an excellent tool for nanocomposites preparation. The method involves in-situ polycondensation process of a TPE in a presence of TiO_2 nanoparticles. TiO_2 was selected because its nanoparticles have a higher cytocompatibility than composites made using conventional (micrometer) TiO_2 , i.e. the adhesion of osteoblasts and chondrocytes is much higher when nanoparticles are used [11]. These findings imply that TiO_2 nanoparticles may be a potential improved substitution to the micro-sized particulate coatings presently used on bioresorbable polymer scaffolds [14]. Moreover several studies have proved that TiO_2 can act as a bioactive ceramic [15-17] in the sense that some forms of TiO_2 exhibit a strong interfacial bonding to living tissue by means of the formation of a biologically active hydroxyapatite (HA) layer on the material surface. In this work we present results of the influence of different concentrations of TiO_2 on composite properties. In such systems, a PED multiblock thermoplastic elastomer was used as the matrix.

Experimental

Preparation method

The organic-inorganic nanocomposites were prepared by in situ polycondensation of polyester and TiO_2 nanoparticles. Commercially available TiO_2 nanopowder (Aeroxide® P25, Degussa, Frankfurt a. M., Germany) with a mean primary size of 21 nm and a specific surface area of 50 m²/g was used. The nanoparticles consist of approximately 80% anatase and 20% rutile [18]. In situ polycondensation included two steps carried out in separate cascade reactors. First, transesterification process between dimethyl terephthalate (DMT, ZWCh Elana, Torun, Poland) and ethylene glycol (EG, Aldrich, 99%) has been carried out at elevated temperature in presence of $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ and Sb_2O_3 (Aldrich, 99.99%) catalyst. During the second stage of the reaction, a hydrogenated dilinoleic acid (DLA) (Uniqema - ICI, The Netherlands; acid value 196mg KOH/g), and the variable concentration of TiO_2 nanoparticles (0.2; 0.4 and 0.6 wt%) were added. The polycondensation was carried out at 245-250°C and 0.5-0.6 mm Hg of vacuum. The process was considered complete on the basis of the observed power consumption of the stirrer motor when the product of highest melt viscosity was obtained, up to a constant value of power consumption by the reactor stirrer was

Sample	soft segments		hard segments		
	T_{g1} (°C)	ΔC_p J/g/°C	T_{g2} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} J/g
PET-D	-28.4	0.271	70.4	185.0	15.1
PET-D – 0.2% TiO_2	-27.2	0.229	72.3	180.1	10.3
PET-D – 0.4% TiO_2	-26.8	0.245	76.4	173.1	37.9
PET-D – 0.6% TiO_2	-36.6 -83.6*	0.198 0.423	-	193.1	13.2
					119.6

T_{g1} – glass transition temperature of soft segments, ΔC_p – heat capacity; T_{g2} , T_{m2} , T_{c2} – glass transition, melting and crystallization temperature of hard segments, respectively; ΔH_{m2} – melting enthalpy of hard segments, * - second glass transition temperature

TABLE 1. Thermal properties of nanocomposites.

BIO-MATERIALIAŁOWY
NANOFERIAŁ

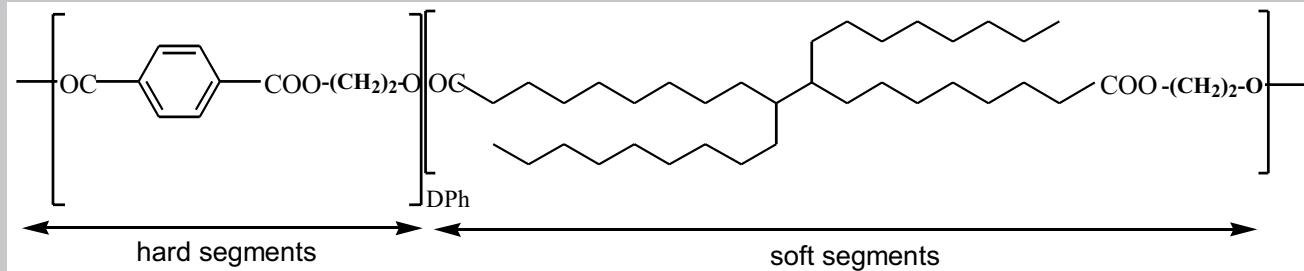


FIG. 1. Chemical formula of poly(aliphatic/aromatic-ester) containing a 70:30 (wt%) soft to hard segments (ratio DPh - degree of polycondensation of hard segments equal 1.2).

achieved. The neat (PET/DLA) copolymer (hard to soft segments ratio - 30:70 wt%) was prepared in a similar way, without TiO_2 nanopowder.

Characterization of composite microstructure, thermal and mechanical properties

Surface morphology and sample homogeneity of neat polymer and polymer/ TiO_2 composites (uniformity of TiO_2 nanoparticles in the matrix) were characterised using scanning electron microscopy (SEM) (JEOL JSM). Small pieces of samples were mounted onto stubs using adhesive tapes and sputtered with a gold layer. Accelerating voltages in the range of 6–18 kV were used for the observation of surface topography. Differential scanning calorimetry (DSC) scans were performed with a DuPont apparatus. The samples were dried in vacuum at 70°C, and then kept in a desiccator. The process was carried out in a triple cycle: first heating, subsequent cooling and second heating, in the temperature range from -120°C to 300°C, which is higher than the melting point of the investigated material. The rate of heating and cooling was 10°C min⁻¹. The glass transition temperature (T_g) was determined from the temperature diagrams as the mid point of the curve. Samples in the shape of micro-dumbbells (0.5 mm thick) were prepared by press compaction according to ASTM D 1897-77 and then stamped for mechanical testing. Stress-strain curves were collected at room temperature with an Instron TM-M tensile testing machine equipped with a 500 N load cell at a cross-head speed of 200 mm/min. The stress data were calculated as the ratio of force to initial cross-section area. The strain was measured by the clamp displacement, where the starting clamp distance was 25 mm. The stress at failure point, the yield stress and elongation values were averaged over 4 to 6 measurements for each sample.

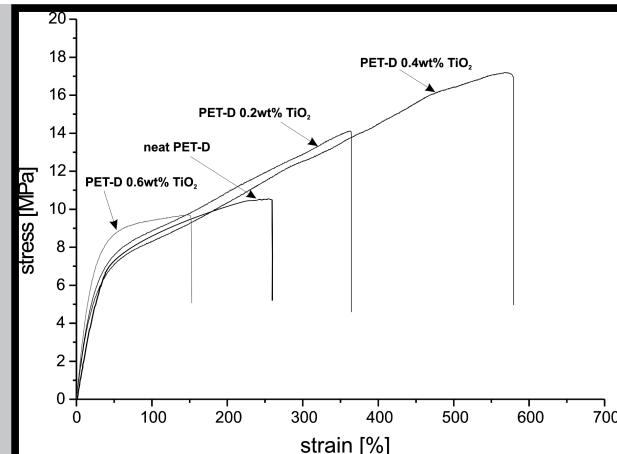


FIG. 3. Static tensile properties of PET-D neat copolymer and composites with variable TiO_2 concentration.

Results and discussion

PET/DLA copolymers containing different concentration of TiO_2 nanoparticles (0.2, 0.4 and 0.6 wt%) were synthesised using a PET/DLA weight ratio of 30/70. Homogenous, opaque materials were produced after 2 h reaction at 290°C. Their properties were compared to neat polymer (without TiO_2) as depicted in FIG.1.

The thermal properties of the nanocomposites were studied by differential scanning calorimetry (DSC) at a standard heating rate of 10 °C/min. Characteristic temperature transitions are presented in TABLE 1. PET/DFA copolymers show two characteristic temperature transitions ascribed to: melting of copolymers (rigid phthalic segments) and low temperature glass transition from dilinoleic acid. It was observed that the melting point (T_m) and the crystallization temperature (T_c) of polymers containing TiO_2 particles increases with increasing nanoparticles concentration. The glass transition temperature increases up to 0.4 wt% TiO_2 , while for

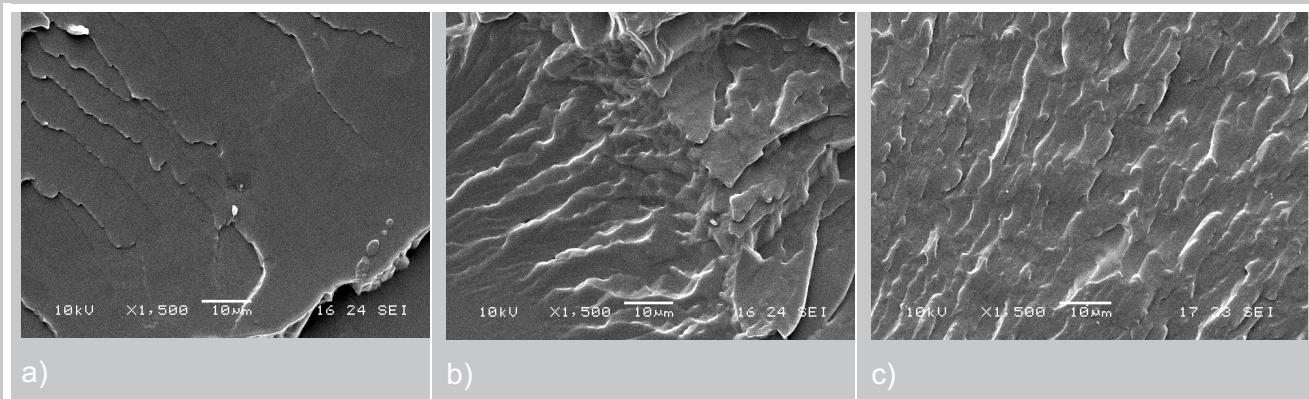


FIG. 2. Fracture surfaces of PET-D copolymer fractured in LN2 (a), sample containing 0.4 wt% TiO_2 (b) and (c) sample containing 0.6 wt% TiO_2 .

system containing 0.6 wt% TiO_2 , the glass transition temperature dramatically decreases, and moreover, the second transition at about 83°C appears. This rather unusual behaviour of the soft matrix at high concentration of TiO_2 nanoparticles will be studied in detail in the future using

additional methods such as DMTA.

The analysis of SEM micrographs of the neat PET-D copolymer (FIG.2a) and of systems containing 0.4 and 0.6 wt% TiO₂ (Fig.2 b,c) indicates differences in the topography of fracture surfaces: the neat copolymer sample shows features typical for elastomeric material (smooth fracture surface which indicates ductile deformation behaviour) while addition of TiO₂ leads to a surface topography typical for plastic deformation (b,c).

The analysis of static tensile properties indicates that the polymer-nanofiller system achieves the highest values of stress-strain characteristics at 0.4 wt% TiO₂ (FIG.3). The stress at break increased by 160% and the at break by 220%, comparing with the neat polymer, respectively. At higher concentrations of TiO₂ (0.6 wt%) tensile properties dramatically decreased, probably as the result of agglomerates formation (FIG.2c).

Conclusions

It has been demonstrated that the in situ polycondensation method in the presence of TiO₂ nanoparticles is a very interesting method for production of PET-D/TiO₂ nanocomposites. The in situ polycondensation method is a versatile and solvent-free technique to produce materials of interesting properties. Combination of a soft, elastomeric polymer matrix with crystalline ceramic nanoparticles gives an interesting material of enhanced mechanical properties as compared to the neat polymer. It is also expected that incorporation of TiO₂ nanoparticles will influence the degradation rate and bioactivity of these novel nanocomposites.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Royal Society Grant (M. El Fray) and research project 3T08E03628. Dr. U. Janssen (Imperial College London) is greatly appreciated for his help with tensile testing.

References

- [1] M.J. Folkes, Processing, Structure and Properties of Block Copolymers, Elsevier Applied Science, London, 1985.
- [2] N.R. Legge, G. Holden, H.E. Schroeder, Thermoplastic Elastomers, Hanser Publishers, New York, 1987.
- [3] G. Holden, N.R. Legge, R. Quirk, H.E. Schroeder, Thermoplastic Elastomers, 2nd Ed., Hanser Publishers, Munich Vienna New York, 1996.
- [4] T.J. Webster, R.W. Siegel, R. Bizios, Biomaterials 20 (1999) 1221.
- [5] J.K. Savaiano, T.J. Webster, Biomaterials 25 (2004) 1205.
- [6] M. El Fray, J. Slonecki, Angew. Macromol. Chem., 243 (1996), 103.
- [7] M. El Fray, A. Bartkowiak, P. Prowans, J. Slonecki J. Mater. Sci.- Mater. Med. 11 (2000), 757.
- [8] M. El Fray, P. Prowans, J. Slonecki, Biomaterials, 23 (2002), 2973.
- [9] P. Prowans, Eng. Biomater., 34 (2004), 38.
- [10] T.J. Webster, R.W. Siegel, R. Bizios, Biomaterials 20 (1999) 1221.
- [11] S. Kay, et al., Tissue Eng. 8 (2002) 753.
- [12] J.K. Savaiano, T.J. Webster, Biomaterials 25 (2004) 1205.
- [13] T.J. Webster, Am. Ceram. Soc. Bull. 82 (2003) 23.
- [14] J.A. Roether, et al., Biomaterials 23 (2002) 3871.
- [15] N. Moritz, et al., J. Biomed. Mater. Res. 65A (2003) 9.
- [16] M. Jokinen, et al., J. Biomed. Mater. Res. 42 (1998) 295.
- [17] S. Areva, et al., J. Biomed. Mater. Res. 70A (2004) 169.
- [18] M. Ettlinger, Fine Particles, Technical Bulletin Pigments, No. 80, Degussa AG, Inorganic Chemical Products Division: Duesseldorf. p. 5.

PRODUCTION OF TITANIUM AND HYDROXYAPATITE COMPOSITE BIOMATERIAL FOR USE AS BIOMEDICAL IMPLANT BY MECHANICAL ALLOYING PROCESS

27

S.A. PAPARGYRI *, D. TSIPAS*, G. STERGIODIS**, J. CHLOPEK***

*LABORATORY OF PHYSICAL METALLURGY, DEPT. OF MECHANIC. ENGINEERING, ARISTOTELIO UNIVERSITY, THESSALONIKI, GREECE

**LABORATORY OF APPLIED PHYSICS, DEPT. OF PHYSICS, ARISTOTELIO UNIVERSITY, THESSALONIKI, GREECE

*** FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS, DEPARTMENT OF BIOMATERIALS, AGH-UST, KRAKOW, POLAND

Abstract

Mechanical alloying is a ball milling process where a powder mixture placed in the ball mill is subjected to high energy collision form the balls. As the power particles in the vial are continuously impacted by the balls, cold welding between the particles and fracturing of the particles take place repeatedly during the ball milling process. In this article you will be presented with the case of mechanically alloying a metal such as titanium with hydroxyapatite, a ceramic consisting of calcium, phosphate and hydroxyls. The composite material will be used as a biomaterial used for implants. The starting powders were weighted, mechanically alloyed in an inert atmosphere, pressed and then thermally treated up to 1150°C in a thermal cycle. The samples were then analyzed by TGA-TG, optical microscope, XRD, and SEM.

After the thermal treatment, the samples had an outer shell that was composed of hydroxyapatite, and an inner core that consisted of titanium. Mechanical alloying of titanium and hydroxyapatite did not give a uniform distribution of the powders, but titanium particles were covered by hydroxyapatite fragments only on the surface of the specimens.

Keywords: Titanium, hydroxyapatite, mechanical alloying, biocompatibility
[Engineering of Biomaterials, 46,(2005),27-30]

Introduction

Mechanical alloying was invented in the 1970's as a method to develop dispersion-strengthened high temperature alloys with unique properties [1]. With the discovery of formation of amorphous alloys using this technique, it has received new research interest in developing different material systems.

Mechanical alloying is a ball milling process where a powder mixture placed in the ball mill is subjected to high energy collision form the balls. The process is usually carried out in an inert atmosphere [2]. The two most important events involved in mechanical alloying are the repeated welding and fracturing of the powder mixture. The alloying process is successful only when the rate of welding balances that of fracturing and the average particle size of the powders remains relatively coarse [3]. Alloys with different combination of elements have been synthesized, including at least one ductile metal to act as a host or binder to hold together the other ingredients [4]. The mechanical alloying process is a solid state process where the powder particles are subjected to high energetic impact by the balls in a vial.

NIZKI FRAJL
BIMATERIAŁOW

As the power particles in the vial are continuously impacted by the balls, cold welding between the particles and fracturing of the particles take place repeatedly during the ball milling process [5]. Change in structures of mechanically alloyed powder mixture can be divided into three stages according to measurement of the lattice spacing. They are grain refinement, solution diffusion, and formation of new phase. At the first stage, no solid solution takes place between the particles. Solid solution occurs as evidenced by the broadening of the x-ray diffraction peak patterns indicating the dissolution of different elemental atoms. New phases may be formed at the later stage, an occurrence manifested by the formation of new peaks in x-ray measurement [6].

In this paper you will be presented with the case of mechanically alloying a metal such as titanium with hydroxyapatite, a ceramic consisting of calcium, phosphate and hydroxyls. The composite material will be used as a biomaterial used for implants, and was chosen for the good mechanical properties of the bio-inert titanium, and the excellent biocompatibility of the bio-active hydroxyapatite.

Generally, a wide range of metals and ceramics are used as biomaterials today. Metals such as titanium, chromium, aluminium, fluoride, vanadium, nickel, copper and its alloys are used as well as ceramics such as hydroxyapatite, alumina, bioglass, A-W glass ceramic, boron, and glass fibres. Pure titanium implants are widely used today too [7]. Due to the fact that they consist of metal, the implants are bio-inert and have very good strength but they weaken the natural bone. This is called stress protection and is due to the fact that titanium, as more electronegative, attracts ions from the bone on its surface with a resultant weakening of the bone above and below the position of the implant. Not only titanium but titanium alloys as well have been used increasingly over the last 10-15 years, in the area of bone replacement and orthopaedic surgery, and dental implantation [13]. Solid hydroxyapatite implants are being used today also [8]. It is thought that due to the porous nature of these implants they lack strength but they are bioactive that means that bone tissue grows into the pores of the implant once inserted. Over time they are partially resorbed and replaced by natural bone [9].

In order to overcome the stress protection problems of pure titanium implants and the brittleness of hydroxyapatite implants titanium matrix composites with bioactive reinforcement such as hydroxyapatite, bioglass and apoceram were manufactured [12].

Similar composites to the one featured in this paper were manufactured by Watari et al. by means of powder metallurgy [14]. T.Zhu, T.C Lowe, V.V Stolyarov, R.Z Valiev manufactured titanium and hydroxyapatite composite biomaterial by ECAP technique and cold extrusion [15]. W.Shi et al. manufactured a titanium- hydroxyapatite coating to pure titanium matrix [16]. Bishop et al. manufactured titanium- hydroxyapatite FGM biomaterials by powder metallurgy [17]. ?doba et al. manufactured titanium- hydroxyapatite FGM biomaterials by cold compression and sintering in controlled atmosphere [18]. Best et al. used an organic binder for better adhesion of the titanium and hydroxyapatite powders in the final composite biomaterial [19]. Mechanical alloying, with the aim of producing homogeneous mixtures of titanium /hydroxyapatite powders was studied by S. Tsipas et al. [20].

Experimental procedure

Mixtures of 160 grams pre-mixed titanium from Texas Ltd, USA and hydroxyapatite powders from Biocomposites Ltd, UK, with 50 µm particle diameter, were loaded on batches of 10 grams into a vial with 20 hardened steel balls 7.98 mm in diameter, giving a ball to powder ratio of about 4:1. Each batch was milled in a spex 8000 mill for 10 hours.

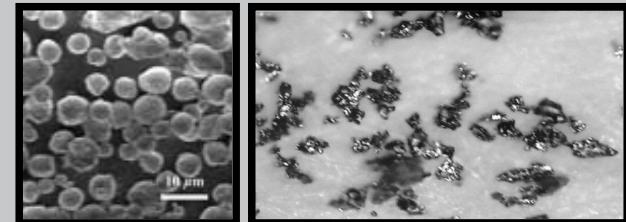


FIG. 1. Micrographs oh the hydroxyapatite and titanium powders x50 respectively.

The powders were sprayed with an organic binder PEG from Polysciences Inc, USA, layered into a steel die and pressed up to 0.67 GPa in a Rex Roth Hydronorm electric press. The intermediate products were 2 cm high and had a diameter of 1.5 cm.

The samples were heated in an argon atmosphere in a Thermavatt electric furnace to 350-400°C with a rate of 2°C /min for the removal of the binder, then to 800°C in 5.3hours and remaining in that temperature for 1 hour, and in the end to 1150°C in 2.5hours and remaining in that temperature for 1.5 hours. The billets were allowed to cool to approximately 200°C. The samples were then removed from the furnace and allowed to cool in air to room temperature.

The samples were then analyzed by TGA-TG, optical microscope, XRD, and SEM.

Results and discussion

Optical and SEM

Samples that were mechanically alloyed, microscopically showed the titanium particles covered with hydroxyapatite, but hydroxyapatite particles were not homogeneously distributed throughout the titanium and were only located on the surface. Mechanical alloying has caused in some way the re-distribution of the titanium and hydroxyapatite particles. Mixing times did not play an important role in the structure of the final composite biomaterial, but lead to amorphisation of the hydroxyapatite.

After the thermal treatment, the samples had an outer shell that was composed of hydroxyapatite, and an inner core that consisted of titanium. The outer shell was very brittle and deflating, and generally all the specimens were fairly sensitive to handling and had less fracture toughness than the starting materials. Titanium particles had an angular morphology and were considerably larger than the granules of hydroxyapatite, which appear melted. Study of the photographs from SEM showed that the HA particles were in agglomerates of small particles, these agglomerates were then broken during milling, and then the fragments were attached to the surface of the more ductile titanium.

In one specimen, visible crystal structures appear in the outer shell during a SEM analysis. These crystals were found to be titanium oxides. The schematic appearance of the final samples shown in FIG. 2:

The monolithic material as well as the final material had increased porosity. In the final samples, increased porosity was observed in the hydroxyapatite outer shell and less in the titanium core. This indicates that sintering was achieved

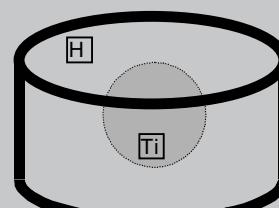


FIG. 2. Schematic presentation of the final sample where the different areas are shown consisting of Ti and HA.

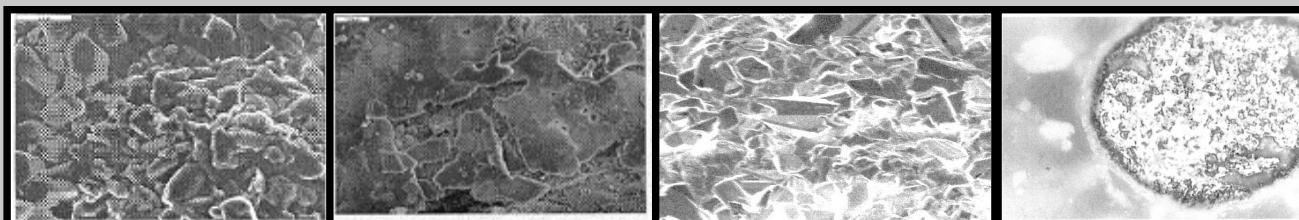


FIG. 3. SEM micrograph of the titanium core after the thermal treatment (x700).

FIG. 4. SEM micrograph of the hydroxyapatite shell after the thermal treatment (x1500).

FIG. 5. SEM micrograph of the crystal structure, possibly titanium oxide, after the thermal treatment (x400).

FIG. 6. Typical micrograph from optical microscope of the final sample x100. In the centre, the titanium core can be seen, covered with hydroxyapatite shell.

in the titanium core in high degree of volume fraction, but not on the hydroxyapatite shell. There are no indications of formation of secondary phases from the SEM photographs. That might indicate that there were no intermediate reactions between titanium and hydroxyapatite, even though titanium has high reactivity in elevated temperatures. In the micrographs below (FIGS. 3-6), a clear bilayer between titanium and hydroxyapatite can be seen, that shows that the composition constant changes steeply. This makes the connection between the different layers weak and explains the defilamentation of the hydroxyapatite layer from the titanium matrix in almost all the samples.

XRD analysis

The typical XRD pattern of the mechanically alloyed Ti and hydroxyapatite before and after thermal treatment are shown in FIGS. 7 and 8. The three main peaks for hydroxyapatite are 2.8330, 2.7369, 2.7976 for the angular hydroxyapatite and 2.8133, 2.7189, 2.7782 for the spherical hydroxyapatite. The main peaks for the titanium are 2.2468, 2.3456, 2.5594.

In the XRD pattern from the intermediate green products before the thermal treatment, it is observed that the main titanium and most of the hydroxyapatite peaks remain. Overall XRD graph with patterns of the mechanically alloyed samples in comparison to the patterns for pure titanium and hydroxyapatite is given in FIG. 9.

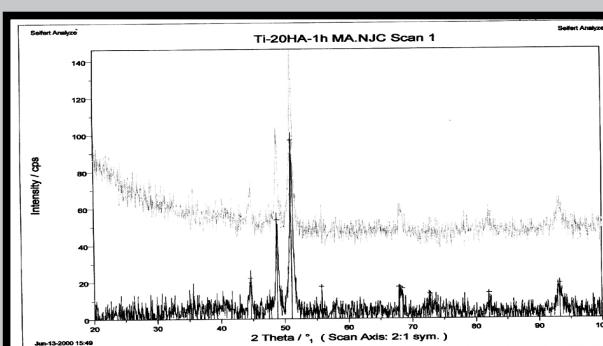


FIG. 7. Typical XRD pattern of mechanically alloyed specimen before the thermal treatment.

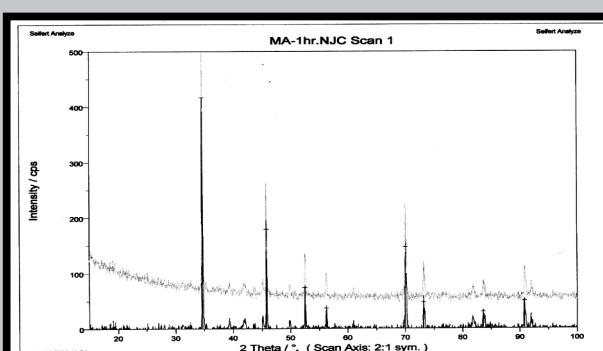


FIG. 8. Typical XRD pattern of mechanically alloyed specimen after the thermal treatment.

In the XRD pattern from the final products after the thermal treatment, there is very little overlap with the initial titanium peaks and relatively better with the initial hydroxyapatite peaks. However, MA reduced the intensity of the HA diffraction peaks. In these diagrams, there is a shift of the titanium peaks towards larger angles. In addition, new peaks appeared that didn't belong to hydroxyapatite or titanium. There are little differences between the XRD patterns of the mechanically alloyed samples.

After comparison with an electronic data library the possible compounds that can be in the final composite material where found. These are, according to 3 greatest peaks (d spacing): TiO_2 (Rutile), TiO , TiH , CaP_2O_6 , Ti_3O_5 , TiH_2 , TiO_1O_4 , TiO_2 (Rutile, syn), CaO , P , $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$, $\text{CaTi}_{21}\text{O}_{38}$, H_2O .

The new peaks that appeared match with CaTiO_3 and to $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_1$, but the peaks are broad so the distinction between them is difficult.

DTA-TG analysis

The DTA curves of titanium and hydroxyapatite before and after thermal treatment are shown in Fig. 10. The DTA curves of the starting powders present peaks for the angular hydroxyapatite at 412.48°C, at 576.33°C, at 669.64°C and at 1130°C, after 1330°C hydroxyapatite decomposes. For the spherical hydroxyapatite at 343.88°C, at 422.13°C, at 630.73°C and at 1200°C. Above 800°C decarbonisation and dehydroxylation is observed for the primary powders. Above 1200°C hydroxyapatite is decomposed to β -TCP, then to α -TCP, and finally melts. Due to the presence of titanium in the starting mixture hydroxyapatite decomposes in an even lesser temperature near 800°C.

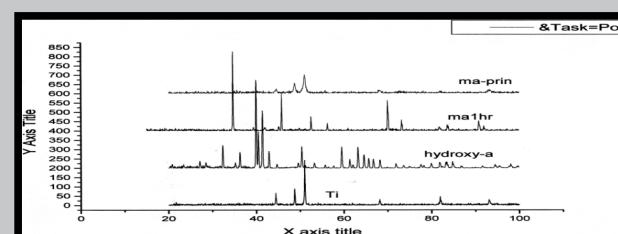


FIG. 9. Overall XRD patterns of the mechanically alloyed samples in comparison to the patterns for pure titanium and hydroxyapatite.

The TG curves for the initial powders, present a weight loss for the angular hydroxyapatite at 600°C dm:-1.730% and 1130°C dm:-1.730%, and for spherical hydroxyapatite at 630°C dm:-0.234%, and at 1000°C dm:-0.228%.

The main features of all the DTA-TG plots for the mixed powders were the same: there was a large exothermic peak, starting at low temperatures, accompanied by a weight gain. The DTA curves of the intermediate green products before the thermal treatment presented peaks in 600°C and 830°C to 1100°C.

The TG curves of the intermediate green products before the thermal treatment showed a 5% increase in weight from 650°C to 1250°C.

The DTA curves of the final products after the thermal treatment generally present a broad exothermic behavior for all the specimens from 400°C to 700°C. As an example, the mechanically alloyed sample for 1 hour, presented a negative peak at 375°C, a peak at 850°C, at 950°C, a negative peak at 1125°C and finally a peak at 1188°C.

The TG curves of the final products after the thermal treatment present a 3.2% approximately from 375°C to 1450°C for all the samples.

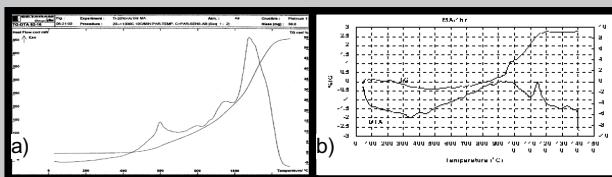


FIG. 10. Typical DTA-TG curves for the 1 hour mechanically alloyed sample: a) before thermal treatment, b) after thermal treatment.

Discussion

The morphology of the starting powders lead to a composite material with medium to poor mechanical properties. Mechanical alloying of titanium and hydroxyapatite lead to a decrease in the size of the particles, especially of titanium particles, in relation to the starting powders and to a more fine and uniform distribution of the powders before sintering [10]. Mechanical alloying of titanium and hydroxyapatite did not give a relatively uniform distribution of the powders as was stated in bibliography[11] after the sintering. Macroscopically, titanium particles were covered by hydroxyapatite fragments only on the surface of the material and not throughout the whole volume of the material.

Thermal treatment of the mechanically alloyed material above 1000°C lead to the formation of new compound. The new peaks that were observed in XRD diagrams couldn't be related to new phases clearly. If those peaks were associated with the crystallization or decomposition products of the amorphised HA, then there is some matching of the peaks with those associated with CaTiO_3 and to $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_1$.

The microstructure after sintering shows that titanium was fully sintered, but hydroxyapatite remained intact as it was before the thermal treatment, containing a significant amount of pores. In the composite material of titanium and hydroxyapatite the interface between the layer of titanium and of hydroxyapatite is weak, with micro-cracks horizontally, which maybe due to the presence of titanium oxides produced by the increased reactivity of the titanium as a result of the destruction of the HA coating. Mechanical alloying did not enhance the sinterability of the composite material. Reduction of HA particles was observed, but mixing proved to be ineffective due to the HA coating of the titanium particles that reduced the titanium -titanium contact.

A steady and not very uniform change in the composition of the composite biomaterial form the centre to the outer of the sample has been noticed.

It is believed that mechanical alloying for 10 hours reduced the spheroidicity of the particles in the composite biomaterial in relation to the starting powders.

Mechanical alloying of the HA for 10 hours led to its amorphisation.

XRD analysis showed that the crystal phase that was found in one specimen during the thermal treatment consisted of the titanium oxide rutile.

Conclusions

To sum up with, these advantages of the mechanical alloying process can be observed in this paper:

- i. Distribution of the secondary phase particles before sintering.
- ii. Expansion of the solid solution limits.
- iii. Decrease of the size of the particles in the order of nanometers.
- iv. Formation of new almost crystalline phases.
- v. Formation of amorphous phase.
- vi. Re-distribution of graded intermetallic compounds.
- vii. Possibility of diminishing the difficulty when mixing pure elements.
- viii. Prompting of the translocation chemical reactions to start at lower temperatures.

Acknowledgments

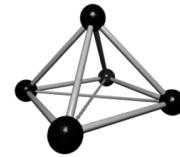
Part of this research was supported by Marie-Curie scholarship under co-ordination of Prof. R. Ciach, in AGH University, Krakow, Poland.

References

- [1] J.S Benjamin, Metal Powder Rep, 1990, 45: 122-7.
- [2] T. Ahmed, M. Larg, J. Silvestru, C. Ruiz and H.J Rack, " A new Low Modulus biocompatible Titanium alloy", private communication.
- [3] P.S Gilman and J.S Benjamin, Ann. Rev. Mater. Sci., Vol 13 (1983), 279.
- [4] J.S Benjamin, Novel Powder Processing Adv. In Powder Metall., Vol 7 (1992), Proc. Of the 1992 Powder Metallurgy, World Congr., San Francisco, CA, USA, 21-26 June (1992), Publ. Metal powder Industries 155.
- [5] C. Suryanarayana, "A study of mechanical alloying", Metals& Mater., vol. 2, 1996, p.p 195-209.
- [6] Li Lu, Man on Lai, "Mechanical alloying", 1998, Kluwer Academic Publishers.
- [7] C. Suryanarayana, "Milling of Ti in N₂ atmosphere", Intermetallics, vol. 3, 1995, p.p 153-160.
- [8] C. Suryanarayana, "Production of nanocrystalline materials", Int. Mater.Rev., vol.40, 1995, p.p 41-46.
- [9] D.F Williams, "Review", Tissue-Biomaterials Interactions, 1987.
- [10] C.C Kohn & J.D Whittenberger, "Mechanical milling/ alloying of intermetallics", Intermetallics, 4, 1996, p.p 339-335.
- [11] C.C Koch, " Mechanical milling & alloying, processing of metals & alloys", vol. 15, Mat. Sci.& Techn.- A comprehensive treatment, R.W Cahn, Ed., VCH, 1991, p.p 193.
- [12] A. Adoba, " Development of functionally graded titanium matrix composites reinforced with bioactive particles", PhD Thesis, Imperial University, UK, 2000.
- [13] J. Robbins, "Medical Materials: The bare bone of it", Materials Edge, March/April 1989, pp 25-26.
- [14] F. Watari, A. Yokoyama, F. Saso, T. Kawasaki, " FG dental implant composed of Ti & HA", Third International Symposium on Structural & FGM, Oct 1994, Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne, Switzerland.
- [15] T.Hanson, "U.S and Russian scientists develop process for making pure Ti medical implants", Los Alamos National Laboretory news Release, Public Affairs Office, 25/1/2001, Tahanson@lanl.gov.
- [16] W.Shi et al., "Properties of titanium biomaterial fabricated by sinter-bonding of titanium-hydroxyapatite composite surface- coated layer to pure bulk titanium", Materials Science and Engineering A 00 (2002) 1-6, Elsevier, 2002.
- [17] A. Bishop, " A functionally graded material produced by a powder metallurgical process", J.of Mater.Sci. Letters 12 (1993) 1516-1518.
- [18] A. Adoba, "The structure and properties of titanium matrix composites reinforced with bioactive particles", Seventh European Conference on Composite Materials, vol 2, 1996.
- [19] S.Best and W.Bonfield, "Aspects of powder technology in Biomaterials", Powder Metallurgy: an Overview, 27, p 369, 1999.
- [20] S. Tsipas et al., " Effect of high energy ball milling on titanium-hydroxyapatite powders", Powder Metallurgy 2003, Vol.46, No.1, p.p 73-77.



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE
30-059 KRAKÓW, AL. MICKIEWICZA 30



WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI

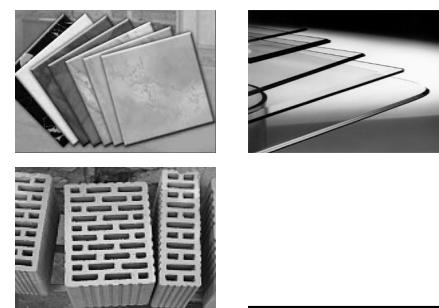
www.ceramika.agh.edu.pl

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki to jednostka akademicka o profilu chemiczno-technologiczno-materiałowym, kształcąca w sposób uniwersalny głównie specjalistów z zakresu technologii materiałów ceramicznych, szkła i materiałów budowlanych oraz nowych tworzyw dla celów specjalnych takich jak: sensory, biomateriały, materiały w ochronie środowiska, materiały dla elektroniki i ogniwa paliwowe. Jako jedyny tego typu Wydział w kraju zajmuje własne, indywidualne miejsce w środowisku akademickim i naukowym oparte na ponad 50-letniej tradycji.

KIERUNKI KSZTAŁCENIA:

• Technologia Chemiczna

Specjalności: Ceramika i szkło
Materiały budowlane
Materiały dla ochrony i kształtowania środowiska
Analistyka i kontrola jakości



• Inżynieria Materiałowa

Specjalności: Biomateriały i kompozyty
Materiały ceramiczne
Materiały dla elektroniki
Ochrona przed korozją



KSZTAŁCENIE: KRAKÓW:

- studia dzienne I stopnia - inżynierskie
- studia dzienne II stopnia - magisterskie
- studia zaoczne
- studia doktoranckie
- studia podyplomowe



BOLESŁAWIEC, OPOCZNO Zamiejscowe Ośrodki Dydaktyczne:

- studia zaoczne



AKADEMIA GÓRNICZO - HUTNICZA

im. Stanisława Staszica w Krakowie

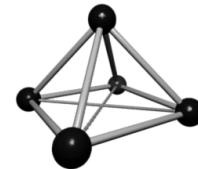
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI

KATEDRA BIOMATERIAŁÓW

STUDIUM PODYPLOMOWE

Biomateriały-materiały dla medycyny

Kierownik Studium: dr hab. inż. Marta Błażewicz



Studia obejmują podstawowe zagadnienia z dziedziny inżynierii biomateriałów

Czas trwania: 1 semestr obejmujący 140 godzin dydaktycznych (dwa weekendowe zjazdy w ciągu miesiąca)

Główne tematy:

1. Charakterystyka tworzyw implantacyjnych (metale, polimery, ceramika, tworzywa kompozytowe)
2. Zasady projektowania biomateriałów
3. Implanty do sterowanej regeneracji tkanek
4. Metody badań biozgodności, przegląd metod in vitro, metody in vivo
5. Degradação sztucznych tworzyw w żywym organizmie - metody badań
6. Inżynieria tkankowa
7. Regulacje prawne, standardy europejskie, ocena ryzyka

Charakterystyka studium:

Zajęcia obejmujące; wykłady i seminaria, dotyczyć będą kluczowych zagadnień z dziedziny inżynierii biomateriałów. Program studiów obejmować będzie charakterystykę tworzyw wykorzystywanych w medycynie; metali ich stopów, polimerów, ceramiki i oraz węgla syntetycznego i kompozytów. Omówione zostaną przykłady zastosowań tworzyw syntetycznych w różnych dziedzinach medycyny a mianowicie ortopedii, chirurgii kostnej, laryngologii, kardiologii, okulistycznej i stomatologii i innych. Przedstawione zostaną metody projektowania i wytwarzania materiałów spełniających wymagania stawiane przez medycynę. Słuchaczom studium zaprezentowane zostaną metody fizykochemiczne stosowane, zarówno do charakterystyki materiału jak i przebiegu jego degradacji (w sztucznym i naturalnym środowisku biologicznym) oraz metody biologiczne do analizy zjawisk zachodzących na powierzchni tworzyw implantacyjnych w kontakcie z żywą komórką i tkanką. Na zajęciach prezentowane będą (w oparciu o konkretne przykłady) metody; FTIR, SEM, mikroskopii optycznej i mikroskopii AFM oraz badania mechaniczne z uwzględnieniem badań parametrów mechanicznych naturalnych tkanek oraz metody analizy fizycznych parametrów powierzchni (energia powierzchniowa, twardość, chropowatość).

Wykłady dotyczyć będą badania biozgodności w warunkach in vitro i in vivo, omówienia normy ISO 10993 (Biologiczna ocena wyrobów medycznych) oraz regulacji prawnych i aspektów etycznych związanych z badaniami na zwierzętach. Dodatkowo omówione zostaną sposoby organizacji, nadzoru i monitorowania badań klinicznych.

Słuchacze studium zapoznani zostaną z najnowszymi osiągnięciami inżynierii tkankowej, metodami wytwarzania podłoży tkankowych i konstrukcją bioreaktorów.

Kandydaci powinni mieć wykształcenie wyższe: medyczne, przyrodnicze lub techniczne

Ostateczny termin zgłoszeń 05 luty 2006.

Koszt studium 1 650 PLN

Szczegółowe informacje i zgłoszenia: pn. - pt. godz. 10.00 - 14.00,

Katedra Biomateriałów, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH.

Al. Mickiewicza 30, 30 059 Kraków, paw. A3 II piętro pok. 228a.

Nr telefonu: (12) 617 47 38

e-mail: mblazew@agh.edu.pl

Wskazówki dla autorów

Prace do opublikowania w czasopiśmie "Inżynieria Biomateriałów" będą przyjmowane wyłącznie z tłumaczeniem na język angielski.

Prosimy je nadsyłać na dyskietkach wyłącznie w formacie Word 6.x (lub wyższy) wraz z jednym egzemplarzem kontrolnego wydruku i kompletom rysunków i zdjęć.

Mögliche ist również dołączanie ilustracji w różnych formatach grafiki typu .eps, .jpg, .tif, .cdr, .cpt, .gif.

Rozmiar artykułu:

- przeglądownego i pracy oryginalnej - do 10 stron standardowego maszynopisu,
- komunikatu - do 5 stron,
- noty technicznej - do 3 stron

Obowiązuje układ jednostek SI.

Rysunki, tabele i równania powinny być kolejno ponumerowane.

Struktura artykułu:

- streszczenie (do 200 słów),
- słowa kluczowe (3-10 słów),
- wprowadzenie,
- materiał i metodyka,
- wyniki,
- dyskusja,
- wnioski,
- piśmennictwo (wg systemu Harvard).

Odnosniki literaturowne w tekście należy podawać jako kolejne liczby arabskie w nawiasach kwadratowych.

Pismiennictwo (zawierające nazwiska autorów i skróty ich imion, tytuł artykułu, tytuł czasopisma, tom, rok w na wiasach okrągkich i strony) powinno być zamieszczone na końcu artykułu. Skrótów tytułów czasopism należy unikać bądź podawać zgodnie z Chemical Abstract. Cytując książki należy podawać numery odpowiednich rozdziałów.

Nie przewiduje się wypłacania honorariów autorskich.

Prace należy nadsyłać na adres:

Redakcja "Inżynieria Biomateriałów"
Akademia Górnictwa - Hutnicza
Katedra Biomateriałów
30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30/A-3
fax. (48-12) 617-33-71
tel. (48-12) 617-22-39
e-mail: apowroz@uci.agh.edu.pl

Warunki prenumeraty

Wydawnictwo Polskie Stowarzyszenie Biomateriałów w Krakowie przyjmuje zamówienia na prenumeratę, która może obejmować dowolny okres, w którym wydawane są kolejne zeszyty. Zamawiający otrzyma zaprenumerowane zeszyty począwszy od daty dokonania wpłaty. Zamówienia wstecz będą realizowane w miarę posiadanych zapasów.

Realizacja zamówienia

Warunkiem realizacji zamówienia jest otrzymanie z banku potwierdzenia dokonania wpłaty przez prenumeratora.

Konto

Polskie Stowarzyszenie Biomateriałów
30-059 Kraków, al.Mickiewicza 30/A-3
Bank Śląski S.A. O/Kraków,
nr rachunku 63 1050 1445 1000 0012 0085 6001

Należy podać swój adres, tytuł czasopisma, okres prenumeraty i liczbę zamawianych egzemplarzy.

Opłata

Cena jednego numeru - 20 PLN

Instructions to authors

Contributions in English language version should be submitted to:

Editorial Office

"Engineering of Biomaterials"
AGH University of Science and Technology
Department of Biomaterials,
Al. Mickiewicza 30/A-3, 30-059 Kraków, Poland
fax. (48-12) 617-33-71, tel. (48-12) 617-22-39
e-mail: apowroz@uci.agh.edu.pl

Texts should be delivered on a 3.5-inch diskette, accompanied by a printout (with a double spacing) including drawings, photographs, tables etc. Recommended is IBM-compatible MS format, e.g. Word 6.x (or higher). Illustrations can be enclosed on diskettes in the formats: .eps, .jpg, .tif, .cdr, .cpt, .gif.

Advised paper length is:

- review papers and accounts of original unpublished research - up to 10 pages (standard manuscript pages);
- short communications - up to 5 pages;
- technical notes - up to 3 pages.

SI units should be used in the text.

Figures, Tables and Equations should be numbered in corresponding consecutive series of the Arabic numbers.

Layout of the paper should be the following:

- Abstract (up to 200 words)
- Key words (3-10 words)
- Introduction
- Materials and Methods
- Results
- Discussion
- Conclusions
- References

References should be made in the text by using consecutive Arabic numbers in brackets. Full references (including author's surname and abbreviated names, title of the paper, title of the journal, volume, year in parenthesis and pages) should be given in a list at the end of the paper. Abbreviations of journal titles should be avoided or used in accordance with those listed in Chemical Abstracts. Whenever a book is cited, the number of the relevant chapter should be given.

The journal makes no page charges.

Subscription terms

Subscription orders should be addressed to the Polish Society for Biomaterials in Kraków.

The ordered issues will be delivered consecutively starting from the date of payment, acknowledged by the bank.

Earlier issues will be supplied if available.

Subscription rates:

Cost of one number - 20.00 PLN

Payment should be made to:

Polish Society for Biomaterials,
Al. Mickiewicza 30/A-3,
30-059 Kraków, Poland
Bank Śląski S.A. O/Kraków,
account no. 63 1050 1445 1000 0012 0085 6001

It is requested to quote the subscriber's name, title of the journal, desired subscription period and number of the ordered copies.