# ENGINEERING OF BIOMATERIA BIOMATERIALÓW VYDZIALU POLSKIEGO STOWARZYSZENIA BIOMATERIAŁÓW MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI AGH

Number 93 Numer 93 Volume XIII Rok XIII

JUNE 2010 CZERWIEC 2010

ISSN 1429-7248

**PUBLISHER:** WYDAWCA:

Polish Society for Biomaterials in Cracow Polskie Stowarzyszenie Biomateriałów w Krakowie

EDITORIAL COMMITTEE: KOMITET REDAKCYJNY:

Editor-in-Chief Redaktor naczelny Jan Chłopek

Editor Redaktor Elżbieta Pamuła

Secretary of editorial Sekretarz redakcji Design Projekt Katarzyna Trała Augustyn Powroźnik

ADDRESS OF EDITORIAL OFFICE: ADRES REDAKCJI:

AGH-UST 30/A3, Mickiewicz Av. 30-059 Cracow, Poland Akademia Górniczo-Hutnicza al. Mickiewicza 30/A-3 30-059 Kraków

Issue: 200 copies Nakład: 200 egz.

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



# ENGINEERING OF

# INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD MIĘDZYNARODOWY KOMITET REDAKCYJNY

engineering of BI MATERIALS

#### Wskazówki dla autorów

.....

1. Prace do opublikowania w kwartalniku "Engineering of Biomaterials / Inżynieria Biomateriałów" przyjmowane będą wyłącznie z tłumaczeniem na język angielski. Obcokrajowców obowiazuje tylko język angielski.

2. Wszystkie nadsyłane artykuły są recenzowane.

 Materiały do druku prosimy przysyłać na adres e-mail: kabe@agh.edu.pl lub Augustyn.Powroznik@agh.edu.pl
 Struktura artykułu:

• TYTUŁ • Autorzy • Streszczenie (100-200 słów) • Słowa kluczowe • Wprowadzenie • Materiały i metody • Wyniki i dyskusja • Wnioski • Podziękowania • Piśmiennictwo

5. Materiały ilustracyjne powinny znajdować się poza tekstem w oddzielnych plikach. Rozdzielczość rysunków min. 300 dpi. Wszystkie rysunki i wykresy powinny być czarnobiałe lub w odcieniach szarości i ponumerowane cyframi arabskimi. W tekście należy umieścić odnośniki do rysunków i tabel. W tabelach i na wykresach należy umieścić opisy polskie i angielskie. W dodatkowym dokumencie należy zamieścić spis tabel i rysunków (po polsku i angielsku).

6. Na końcu artykułu należy podać wykaz piśmiennictwa w kolejności cytowania w tekście i kolejno ponumerowany.

 Redakcja zastrzega sobie prawo wprowadzenia do opracowań autorskich zmian terminologicznych, poprawek redakcyjnych, stylistycznych, w celu dostosowania artykułu do norm przyjętych w naszym czasopiśmie. Zmiany i uzupełnienia merytoryczne będą dokonywane w uzgodnieniu z autorem.
 Opinia lub uwagi recenzenta będą przekazywane Autorowi do ustosunkowania się. Nie dostarczenie poprawionego artykułu w terminie oznacza rezygnację Autora z publikacji pracy w naszym czasopiśmie.

9. Za publikację artykułów redakcja nie płaci honorarium autorskiego.

10. Adres redakcji:

#### Czasopismo

"Engineering of Biomaterials / Inżynieria Biomateriałów" Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki al. Mickiewicza 30/A-3, 30-059 Kraków

tel. (48 12) 617 25 03, 617 22 38 tel./fax: (48 12) 617 45 41 e-mail: chlopek@agh.edu.pl, kabe@agh.edu.pl, Augustyn.Powroznik@agh.edu.pl, www.biomat.krakow.pl

#### Warunki prenumeraty

Zamówienie na prenumeratę prosimy przesyłać na adres: apowroz@agh.edu.pl, tel/fax: (48 12) 617 45 41 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

Opłaty: Cena 1 numeru wynosi 20 PLN

# Instructions for authors

1. Papers for publication in quarterly magazine "Engineering of Biomaterials / Inżynieria Biomateriałów" should be written in English.

2. All articles are reviewed.

3. Manuscripts should be submitted to Editor's Office by e-mail to kabe@agh.edu.pl, or Augustyn.Powroznik@agh.edu.pl

4. A manuscript should be organized in the following order:

TITLE • Authors and affiliations • Abstract (100-200 words)

Keywords (4-6) • Introduction • Materials and methods • Results and Discussions • Conclusions • Acknowledgements • References

5. Authors' full names and affiliations with postal addresses should be given. If authors have different affiliations use superscripts 1,2...

6. All illustrations, figures, tables, graphs etc. preferably in black and white or grey scale should be presented in separate electronic files (format .jpg, .gif., .tiff, .bmp) and not incorporated into the Word document. High-resolution figures are required for publication, at least 300 dpi. All figures must be numbered in the order in which they appear in the paper and captioned below. They should be referenced in the text. The captions of all figures should be submitted on a separate sheet.

7. References should be listed at the end of the article. Number the references consecutively in the order in which they are first mentioned in the text.

8. Opinion or notes of reviewers will be transferred to the author. If the corrected article will not be supplied on time, it means that the author has resigned from publication of work in our magazine.

9. Editorial does not pay author honorarium for publication of article.

10. Papers will not be considered for publication until all the requirements will be fulfilled.

11. Manuscripts should be submitted for publication to:

#### Journal

"Engineering of Biomaterials / Inżynieria Biomateriałów" AGH University of Science and Technology Faculty of Materials Science and Ceramics 30/A-3, Mickiewicz Av., 30-059 Cracow, Poland

tel. (48 12) 617 25 03, 617 22 38 tel./fax: (48 12) 617 45 41 e-mail: chlopek@agh.edu.pl, kabe@agh.edu.pl Augustyn.Powroznik@agh.edu.pl www.biomat.krakow.pl

#### Subscription terms

Subscription rates: Cost of one number: 20 PLN Payment should be made to: Polish Society for Biomaterials 30/A3, Mickiewicz Av. 30-059 Cracow, Poland Bank Slaski S.A. O/Krakow account no. 63 1050 1445 1000 0012 0085 6001

# XX Conference on BIOMATERIALS IN MEDICINE AND VETERINARY

14-17 October 2010 Hotel "Perla Poludnia", Rytro

MEDICINT

http://galaxy.uci.agh.edu.pl/~apowroz/biomat/









# **SPIS TREŚCI**

# **CONTENTS**

2

6

10

14

19

BIOMIMETIC FIBROUS COMPOSITE MEMBRANES	BIOMIMETIC FIBROUS COMPOSITE MEMBRANES
FOR BONE TISSUE ENGINEERING	FOR BONE TISSUE ENGINEERING
Izabella Rajzer, Wojciech Chrzanowski,	Izabella Rajzer, Wojciech Chrzanowski,
WŁOdzimierz Biniaś, Ewa Sarna, Jarosław Janicki 2	Włodzimierz Biniaś, Ewa Sarna, Jarosław Janicki
MECHANICAL PROPERTIES OF CARBON/	MECHANICAL PROPERTIES OF CARBON/
HYDROXYAPATITE NONWOVENS FOR	HYDROXYAPATITE NONWOVENS FOR
BONE TISSUE ENGINEERING	BONE TISSUE ENGINEERING
Izabella Rajzer, Wojciech Piekarczyk,	Izabella Rajzer, Wojciech Piekarczyk,
Joanna Grzybowska-Pietras, Jarosław Janicki 6	Joanna Grzybowska-Pietras, Jarosław Janicki
OCENA PRZYDATNOŚCI MATERIAŁÓW	EVALUATION OF THE USEFULNESS OF POLYMERIC
POLIMEROWYCH NA IMPLANTY KRĘGOSŁUPOWE	MATERIALS FOR SPINAL IMPLANTS ON THE BASIS
NA PODSTAWIE BADAŃ POST MORTEM NA KOZACH	OF POST MORTEM STUDIES ON GOATS
Lechosław F. Ciupik, Agnieszka Kierzkowska,	LECHOSŁAW F. CIUPIK, AGNIESZKA KIERZKOWSKA,
Jacek Sterna 10	JACEK STERNA
TECHNOLOGICZNO-BIOMECHANICZNA OCENA BIOMATERIAŁÓW METALOWYCH OTRZYMYWANYCH TECHNOLOGIĄ WARSTWOWĄ Lechosław F. Ciupik, Agnieszka Kierzkowska14	TECHNOLOGY-BIOMECHANICAL EVALUATION OF METAL BIOMATERIALS DERIVED BY LAYER TECHNOLOGYLechosław F. Ciupik, Agnieszka Kierzkowska14
NAPRĘŻENIA WŁASNE W WARSTWACH WĘGLO-	THE RESIDUAL STRESS IN CARBON FILMS
WYCH OSADZANYCH NA TYTANOWYM PODŁOŻU	DEPOSITED ON TITANIUM SUBSTRATES
Rafał Raczkowski, Mariusz Dudek 19	RAFAŁ RACZKOWSKI, MARIUSZ DUDEK 19

RAFAŁ RACZKOWSKI, MARIUSZ DUDEK 19



STRESZCZANE W APPLIED MECHANICS REVIEWS Abstracted in Applied Mechanics Reviews

Wydanie dofinansowane przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego Edition financed by the Minister of Science AND HIGHER EDUCATION

### BIOMIMETIC FIBROUS COMPOSITE MEMBRANES FOR BONE TISSUE ENGINEERING

Izabella Rajzer<sup>1\*</sup>, Wojciech Chrzanowski<sup>2</sup>, Włodzimierz Biniaś<sup>1</sup>, Ewa Sarna<sup>1</sup>, Jarosław Janicki<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ATH, University of Bielsko-Biala, Faculty of Materials and Environmental Sciences, Institute of Textile Engineering and Polymer Materials, Department of Polymer Materials, Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała, Poland <sup>2</sup> University of Sydney, The Faculty of Pharmacy, Bank Building A15, Sydney, NSW 2006, AUS \* E-mail: irajzer@ath.bielsko.pl

#### Abstract

One of the major challenges in biomaterials and tissue engineering is to guide the cell differentiation to the specific phenotype, therefore allow the formation of the tissue of certain type. This can be achieved by manipulating the structural, geometrical and chemical characteristics of the tissue engineering constructs. In our studies we concentrated on the chemical modifications of the polymer based materials for tissue engineering. The primary aim of our study was to incorporate nano size hydroxyapatite (n-HAp) crystals into the polymer fibres and form membranes, which are a core to the construction of novel scaffolds for tissue regeneration. We hypothesised that n-HAp will significantly improve the bioactivity of the polymer based membranes due to the presence of chemical cues. We developed a simple method to fabricate PLDL/n-HAp composite membranes using electrospinning process. The investigation showed that the incorporation of the n-HAp particles in the polymer spinning solution induced changes in the material surface morphology. FTIR analysis confirmed the presence of apatite on the surface of the membrane' fibers. The bioactivity analysis, which was based on SEM observation of the membranes surface, showed that after only 7 days immersion in SBF, the PLDL/n-HAp -membranes were completely covered by the apatite layer. This was not observed for pure PLDL membranes.

[Engineering of Biomaterials, 93, (2010), 2-5]

#### Introduction

A biomimetic material for bone tissue engineering can be any scaffolding material that mimics one or multiple characteristics of the natural bone. Many extracellular proteins have a fibrous structure with diameters on the nanometer or micrometer scales. For example, collagen, which is the most abundant extracellular matrix (ECM) protein in the human body, possesses a fibrous structure with fibre bundle diameter varying from 50 to 500 nm [1]. It is well established that natural bone consists the nano-size crystals of hydroxyapatite (HAp, Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>) grown in intimate contact with the ECM rich in collagen fibres. When we consider materials that support tissue regeneration, scaffolds are the most popular and under continues development in the major research laboratories worldwide. Ideally scaffolds should: mimic natural ECM, provide structural support to the repair region, allow for the cell attachment, proliferation and migration, induce the tissue specific differentiation of stem and progenitor cells, stimulate tissue formation and be designed to biodegrade over time ultimately leaving tissues with native structure and function [2]. The incorporation of nanofillers such as HAp into the polymer matrix can improve mechanical properties, and can provide favourable environment for osteoconduction, the localized adsorption of specific proteins, and cell proliferation [3-5]. Various studies have assessed the effect of incorporation of an inorganic phase into biocompatible polymers on their properties. Deng X et al. have reported the production of 3D scaffold of PLA/d-HAP nanocomposites by solvent-cast technique [6]. In this study the dispersion of nanocrystals in the polymer matrix was homogeneous at a microscopic level. The tensile modulus for the nanocomposites increased with d-HAP loading. More recently a new method based on electrospinning was presented [7]. Uniform PLA-g-HAP/PLA composite nanofiber mats were successfully prepared and they exhibited improved mechanical properties. The authors studied the degradation of scaffold containing PLA-g-HAp and concluded that degradation of fibrous mat could be accelerated depending on the PLA-g-HAp content. When PLA-g-HAp content was high, degradation rate increased because of the enhanced wettability of the composite fibers and the escape of the nanoparticles from fiber surfaces during incubation [7].

The electrospinning technology (ESP) is an economical fabrication method that is easily set-up for the production of membranes [8]. Many different polymers (e.g. collagen, silk, fibroin, fibrinogen, PGA, PLLA, PLGA, and PCL) have been successfully electrospun for a number of medical applications [9]. However, until now it was not reported that nano-size HAp was successfully incorporated into the polymer fibres. This raise the tantalising possibility to develop technology to fabricate such materials, which are intended to support tissue regeneration. To initiate the electrospinning process, a selected polymer material is dissolved in the appropriate solvent and this solution is loaded into a syringe. The jet coming from needle is drawn towards a collector due to an electric field ranging from 10 to 30 kV [10]. With increased voltage, the polymer droplet elongates to form a conical shape known as the Taylor cone and the surface charge on the polymer droplet increases with time. Once the surface charge overcomes the surface tension of the polymer droplet, a polymer jet is initiated [8]. Evaporation of the solvent from the jet after leaving the needle results in fibre deposition on the collector. By rotating the collector, a non-woven membrane with a preferential orientation of the fibre is created [11-12]. This process results in the production of a nonwoven fibrous mat. These membranes can have fibre diameter in the order of nanometers to microns. A number of processing parameters such as: applied voltage, polymer flow rate, and capillary-collector distance can greatly influence the properties of the generated fibres [10]. By combining both polymer and mineral phase during the fabrication process, it is possible to tailor the microstructure and chemistry of the membrane, therefore the biological performance of the material.

The aim of this study was to produce a bioactive biopolymer – ceramic membranes, which will be used in the future as scaffold for bone tissue engineering.

#### Materials

Nano-hydroxyapatite (n-HAp) was synthesised at the Department of Technology of Ceramics and Refractories, AGH-UST (Cracow, Poland). An average size of the n-HAp particles was 23 nm. The specific surface area of the n-HAp was 79.9 sq. m/g. L-lactide/DL-lactide (PLDL) copolymer was obtained from PURAC, The Netherlands. Acetone (POCH, Poland) was used as a solvent.

#### Fabrication of PLDL membranes

Fibrous membranes were prepared by electrospinning from PLDL and composite PLDL/n-HAp solutions. 1g of PLDL copolymer was dissolved at room temperature under magnetic stirring in 50 ml of acetone. For the composite membranes the PLDL/acetone solution was mixed with 20wt.% of n-HAp and the suspension was ultrasonicated. Both solutions were stirred overnight until the solution became homogeneous. Electrospinning was carried out using custom-made apparatus consisting of a power supply, syringe and electrodes. The solutions were fed through a capillary tip (diameter 0.7 mm) using a manual syringe (25 ml) and spun at a working distance of 20 cm with a driving force of 30 kV. The solution flow rate was 15 ml/h. The fibres were dried in flight and collected on the aluminium foil wrapped on a rotating metal drum. Composites PLDL/ n-HAp membranes and PLDL membranes (as control), were obtained using this method.

#### **Methods**

#### **Membranes morphology**

The microstructure of polymer fibrous membranes was investigated using scanning electron microscopy (SEM, Jeol, JSM 5500). Before SEM observation, all of the samples were cut from the electrospun membrane (5 x 5 mm) and gold coated (Jeol JFC 1200 sputter). The average fibre diameter of the fibres was measured from the SEM images.

#### Membranes surface chemistry

The infrared spectra (IR) of the membranes were study using Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) using spectrophotometer Nicolet 6700. The IR spectra were recorded using fotoacustic reflectance device (MTEC Photoacoustics 300 THERMO NICOLET) at the range of 400-4000 cm<sup>-1</sup> using at least 64 scans and 4 cm<sup>-1</sup> resolution.

#### Pore size distribution

Pore size distribution was determined using the PMI capillary flow porometer. In this study pores were considered as capillaries. In this technique the membrane samples were soaked in a "wetting liquid" (Isopropyl alcohol), which fully and spontaneously fills all the pores in the sample. The gas pressure

on one side of the wet sample was then gradually increased. When the pressure was sufficient to empty the largest pore in the sample, the gas begun to flow through the membrane. The measurement of the pore size of the membrane was based on the physical phenomenon of surface tension of the liquids [13]. With increasing pressure, the gas removed liquid from smaller pores and the gas flow rate increased. The minimum force required to empty the fluid from the pore of the membrane was calculated using the fundamental equation of porometry [14]:

where:

- D pore diameter,
- $\gamma$  surface tension of wetting liquid,
- $\boldsymbol{\theta} \text{contact}$  angle of the wetting liquid with the sample,
- p differential pressure.

#### **Bioactivity of the membranes**

Bioactivity was investigated by analysing the formation of crystalline apatite on the surface of membranes upon immersion in Simulated Body Fluid (SBF). SBF was prepared according to Kokubo et al. [15]. PLDL and PLDL/n-HAp membranes were incubated up to 14 days in 1.5xSBF fluid of pH 7.4, at the temperature of 37°C, in closed polyethylene containers. SBF solution was replaced every 2.5 days. After 1, 3, 7 and 14 days of immersion, the samples were washed with distilled water and dried at room temperature. After each time point, the surface morphology of the samples was examined using SEM.

#### **Results and Discussion**

The macroscopic images of membranes are shown in FIG. 1. The morphology of electrospun membranes was influenced primarily by the properties of the polymer solution: polymer concentration, surface tension and hydroxyapatite agglomeration. Furthermore, the following parameters influenced the fibre formation: voltage, distance between capillary and collector, and solution flow rate. SEM images and the diameter distribution are shown in FIGS. 2, 3 and 4.



FIG. 1. Images of electrospun membranes: (a) PLDL, (b) PLDL/ n-HAp.







(1)



FIG. 4. Fiber's diameter distribution for modified and unmodified membranes.

The analysis of the SEM images revealed that the electrospun membranes were globally homologous, and were formed from randomly oriented fibers. It was found that the average diameter of the fibres was greater for the n-HAp/PLDL composite membranes. It can be speculated that this was associated with the viscosity of the solution, which alter fibres formation. It was evidenced that n-HAp particles were build into the fibres structure (FIG. 3). However, the particles size was greater than the diameter of the fibres. It is likely that the large number of nanosize paticles were also incorporated into the polymer structure, which was not evi-

FIG. 5. Pore size distribution for modified and unmodified membranes.

In the case of PLDL/n-

HAp FTIR spectrum the

small peaks at 566 cm<sup>-1</sup>,

605 cm<sup>-1</sup> and 1033 cm<sup>-1</sup>

assigned to phosphate

groups are present,

confirming the presence

of HAp in the composite

showed that the forma-

tion of apatite from SBF solution significantly

increased for the com-

posite membranes. Dur-

ing the incubation of the

composite membranes

in SBF the deposition

of the apatite layer was

observed. Bone-like

crystalline apatite layers

covered the surface of

the composite mem-

Bioactivity study

membrane.



FIG. 6. FTIR spectrum for a control sample (PLDL), pure HAp and composite membrane (PLDL/n-HAp).

denced by SEM studies due to the resolution limitations. The average fiber diameter was respectively 1.7  $\pm$  0.5 and 2.8  $\pm$  1.4  $\mu m$  for unmodified and composite membrane (FIG. 4). Interconnected voids were present within the fibers, resulting in a porous network. The addition of hydroxyapatite into the spinning solution influences the porosity of obtained membrane; the sizes of the main pore fraction decreased of 30% (FIG. 5). PLDL/n-HAp membrane showed a very narrow distribution of pore size centered about 4.8  $\mu m$ , whereas for unmodified PLDL the main pore fraction is in the range of 6.5-7.5  $\mu m$ .

The FTIR spectra of HAp, PLDL and PLDL/n-HAp composite membranes were presented in FIG. 6. This study confirmed that n-HAp was successfully incorporated into PLDL membrane produced by electrospinning, which was evidenced by the presence of the phosphate groups' peaks, which are associated with n-HAp. Analyzing the FTIR spectrum of hydroxyapatite powder one can observe clearly visible bands dedicated to PO4<sup>3-</sup> in the 900-1200 cm<sup>-1</sup> region, the most intensive are attributed to stretching vibrations. Band at 963 cm<sup>-1</sup> correspond with non-degenerated symmetric vibrations v1 P-O. Absorption maxima at 1033 cm<sup>-1</sup> and 1107 cm<sup>-1</sup> are attributed to triple-degenerated asymmetric stretching vibrations v3 P-O, while bands at 566 cm<sup>-1</sup> and 605 cm<sup>-1</sup> are attributed to triple-degenerated bending vibrations v4 O-P-O. In addition to bands assigned to phosphate groups, there are also visible bands near 1350-1550 cm<sup>-1</sup> and 1400-1580 cm<sup>-1</sup> attributed to carbonate groups v3 CO<sub>3</sub> and near 850-890 cm<sup>-1</sup> to v2 CO<sub>3</sub> groups.

branes, as shown in FIG. 8. Spherical calcium phosphate precipitated on the membrane surface, indicating rise to the bioactivity. This uniform and dense apatite film was formed on the samples after 7 days of incubation in 1.5×SBF, while no apatite formation was observed for control PLDL membranes (FIG. 7). The fibers of the later membranes had relatively smooth surface and more compact structure.

#### Conclusions

The electrospinning was successfully used to fabricate the fibre composite membranes composed of L-lactide/ DL-lactide copolymer and nano-size hydroxyapatite. The n-HAp particles were incorporated into the PLDL fibres structure and present on the fibres surface. Immersion test performed in SBF indicated increase in the bioactivity of composite membrane. However, the sizes of pores are too small for bone ingrowth. It is well known that pore size distribution, porosity and pore interconnectivity are critical factors for materials used to regenerate tissues; they provide the optimal spatial and nutritional conditions for the cells and determine the successful tissue ingrowth. The optimal scaffolds for bone tissue regeneration should be porous and contain two types of pores: (i) larger than 200 µm (pores in which cells could grow) and (ii) smaller pores dedicated to the diffusion of the nutrients and metabolites of bone forming cells. For these reason our future study will concentrate on the optimisation of the fabrication process to allow the formation of scaffolds with bimodal pore size distribution.





FIG. 7. SEM micrographs of PLDL membranes after 7 days immersion in SBF.



FIG. 8. SEM micrographs of composite PLDL/n-HAp membranes after 7 days immersion in SBF.

#### Acknowledgements

This work was supported by the Polish Ministry of Science and Higher Education (project number: N N507550938). The authors would like to gratefully acknowledge prof. A. Ślósarczyk and dr A. Zima of the University of Science and Technology (AGH) for providing n-HAp powder.

#### References

[1] Ma PX. Biomimetic materials for tissue engineering. Advanced Drug Delivery Reviews 2008;60:184-198.

[2] Liao J, Guo X, Nelson D, Kasper FK, Mikos AG. Modulation of osteogenic properties of biodegradable polymer/extracellular matrix scaffolds generated with a flow persusion bioreactor. Acta Biomaterialia 2010 (article in press).

[3] Lee HJ, Kim SE, Choi HW, Kim CW, Kim HJ, Lee SC. The effect of surface-modified nano-hydroxyapatite

on biocompatibility of poly(e-caprolactone) / hydroxyapatite nanocomposites. European Polymer Journal 2007;43:1602-1608.

[4] Li J, Lu XL, Zheng YF. Effect of surface modified hydroxyapatite on the tensile property improvement of HA/PLA composite. Applied Surface Science 2008:255:494-497.

[5] Madhumathia K, Binulala NS, Nagahamab H, Tamurab H, Shalumona KT, Selvamurugana N,Nair SV, Jayakumara R. Preparation and characterization of novel-chitin–hydroxyapatite composite membranes for tissue engineering applications. International Journal of Biological Macromolecules, 2009;44:1-5.

[6] Deng X, Hao J, Wang C. Preparation and mechanical properties of nanocomposites of poly(D,L-lactide) with Ca-deficient hydroxy-apatite nanocrystals. Biomaterials 2001; 22:2867-2873.

[7] Xu X, Chen X, Liu A, Hong Z, Jing X. Electrospun poly(L-lactide)-grafted hydroxyapatite/poly(L-lactide) nanocomposite fibers. European Polymer Journal 43 (2007) 3187-3196.

[8] Li WJ, Mauck RL, Tuan RS. Electrospun Nanofibrous Scaffolds: Production, Characterization and Applications for Tissue Engineering and Drug Delivery. Journal of Biomedical Nanotechnology 2005;1:259-275. [9] Hellmann Ch, Belardi J, Dersch R, Greiner A, Wendorff JH, Bahnmueller S. High Precision Deposition Electrospinning of nanofibers and nanofibers nonwovens. Polymer 2009;50:1197-1205.

[10] Stamatialis DF, Papenburg BJ, Giron'es M, Saiful S, Bettahalli SNM, Schmitmeier S, Wessling M. Medical applications of membranes: Drug delivery, artificial organs and tissue engineering. Journal of Membrane Science 2008;308:1-34.

[11] Bhattaraia SR, Bhattaraib N, Yic HK, Hwangc PH, Chad D, Kim HY. Novel biodegradable electrospun membrane: scaffold for tissue engineering. Biomaterials 2004;25:2595-2602.

[12] Sill TJ, von Recum HA. Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering. Biomaterials 2008;29:1989-2006.

[13] Hiep NT, Lee BT. Electro-spinning of PLGA/PCL blends for tissue engineering and their biocompatibility. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2010 (in press).

[14] Javiya S, Gupta YS, Singh K, Bhattacharya A. Porometry Studies of the Polysulfone Membranes on Addition of Poly(ethylene Glycol) in Gelation Bath During Preparation. Journal of the Mexican Chemical Society, 2008;52(2): 140-144.

[15] Grzybowska-Pietras J, Malkiewicz J. Influence of Technologic Parameters on Filtration Characteristics of Nonwoven Fabrics Obtained by Padding. FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe, 2007;5-6 (15):64-65.

[16] Kokubo T et al. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? Biomaterials 2006; 27 (15): 2907-2915.

......

6

# MECHANICAL PROPERTIES OF CARBON/HYDROXYAPATITE NONWOVENS FOR BONE TISSUE ENGINEERING

Izabella Rajzer<sup>1</sup>, Wojciech Piekarczyk<sup>2</sup>, Joanna Grzybowska-Pietras<sup>1</sup>, Jarosław Janicki<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ATH, University of Bielsko-Biala, Faculty of Materials and Environmental Sciences, Institute of Textile Engineering and Polymer Materials, Department of Polymer Materials Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała, Poland <sup>2</sup> AGH University of Science and Technology, Faculty of Materials Science and Ceramics, Department of Advanced Ceramics, AL. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland \* e-mail: irajzer@ath.bielsko.pl

[Engineering of Biomaterials, 93, (2010), 6-9]

#### Introduction

The success of tissue engineering relies greatly on the development of suitable scaffold system for both in vitro tissue culture and subsequent in vivo neo-tissue formation. To accomplish this, scaffold should be porous, biocompatible, exhibit sufficient mechanical strength and able to promote the formation of tissue [1]. The initial requirement of the scaffold is to hold cells and tissues together in spite of partial degradation. This reflects the importance of mechanical strength in the initial stages [2]. Compared to the strengths of metals and ceramics for medical applications, the strengths of fibrous scaffolds are already very low. Mechanical and structural integrity of scaffold are crucial to withstand in vitro culture conditions and surgical manipulations [3]. Therefore it seems to be necessary to evaluate the mechanical properties of designed scaffold.

In this paper we have proposed a method to obtain a bioactive carbon nonwoven scaffold for medical applications. Scaffolds are used in tissue engineering as a physical and biological support for cells. Carbon fibres (CF) offer an unusual potential in designing new biomaterials for various medical applications; their major drawback is that they do not induce bioactivity [4]. On the other hand some ceramics (hydroxyapatite, BTC, TCP, bioglass), have shown to have a positive effects on bone formation [5]. In the field of bone tissue engineering, composite materials have been drawn to attention as promising materials for tissue scaffolding, for they may combine both the advantages of carbon fibers and hydroxyapatite [6].

The aim of our research was focused on application of HAp-containing PAN fibers to produce three-dimensional, porous, bioactive, carbon nonwovens which could serve as scaffolds for treatment of bone tissue defects. In scaffold based bone tissue engineering, both the pore size and the mechanical properties of the scaffold are of great importance [7]. Needle-punched nonwoven fabrics provide a large surface area and isotropic structure that have good mechanical stability. In order to achieve both suitable mechanical properties and porosity we have obtained three different types of carbon nonwovens scaffolds made of polyacrylonitrilehydroxyapatite composite fibers. This paper focuses on an experimental procedure to evaluate the mechanical properties of the obtained precursor and carbon nonwovens. Data from the experiment will help to design nonwovens which would meet the requirements for bone scaffolds materials.

#### **Materials**

Hydroxyapatite used in the study was delivered by Department of Advanced Ceramics, University of Science and Technology (AGH) [8]. Polyacrylonitrile fibers (PAN) and HAp modified fibers (PAN/HAp) were prepared at the Technical University of Łódź [9].

#### Fabrication of nonwoven fabrics

Fibrous web (of basis weight approx. 120 g/m<sup>2</sup>) was prepared from PAN and PAN/HAp cut fibres by mechanical processing using laboratory carding machine 3KA of Befama Company. Needle-punching was accomplished by passing the web through a conventional needlepunching loom wherein multiple barbed needles penetrate the web at closely spaced intervals to entangle and lock the fibers together to form a coherent fabric [10]. Fibres were bonded with needle punching, using the same number of needling (90 lp/cm<sup>2</sup>) and needling depth, as the result two types of "one layer" nonwovens were obtained: (1) PAN/HAp nonwoven and (2) PAN unmodified nonwoven. Then the obtained nonwovens were cut, and two pieces of nonwoven were imposed together and subjected again to mechanical needling with different needle punching density (lp/cm<sup>2</sup>). As a result three types of nonwovens were obtained: (3) PAN/HAp modified nonwoven (90 lp/cm<sup>2</sup>), (4) PAN/HAp modified nonwoven (180 lp/cm<sup>2</sup>) and (5) unmodified PAN nonwoven (180 lp/cm<sup>2</sup>).

Process of thermal stabilization was carried on in the following conditions:  $150^{\circ}$ C - 1 h;  $200^{\circ}$ C - 2 h;  $220^{\circ}$ C - 2 h;  $240^{\circ}$ C - 2 h;  $260^{\circ}$ C - 2 h;  $280^{\circ}$ C - 2 h. Process was carried out in the forced convection laboratory oven up to  $240^{\circ}$ C, and then at temperature of 260 and  $280^{\circ}$ C in the muffle furnace in the air atmosphere. Carbonization process was done at  $1000^{\circ}$ C (heating rate  $5^{\circ}$ C/min) during 15 min in inert atmosphere. Five types of carbon nonwovens were obtained: CF/HAp "one layer", CF/HAp (90 lp/cm<sup>2</sup>), CF/HAp (180 lp/cm<sup>2</sup>), and as control materials: unmodified CF "one layer" and CF "two layers".

#### Methods

The measurement of fabric thickness followed a standard method (PN-EN 29073-2:1994) and was carried out on a Thickness Tester (TILMET 73). A pressure of 2 kPa was applied for all of the thickness measurements.

Air permeability tests were carried out using a FX 3300 Labotester III from Textest AG, at the following conditions: sample surface – 1,76 cm<sup>2</sup>, pressure drop - 100 Pa.

The ultrasonic measurements were performed using a through-transmission technique. One of the most important parameters for assessing the material parameters is the ultrasonic wave velocity, which can be derived from the travel time of the wave following transmission through the material. For velocity v, the well-known equation v = s/t applies in general with travel time t and travel path s (dimensions of material) [11-12]. The time of transmission depends on many variables, such as type of material, compactness, microstructure (iso- or anisotropy), elasticity constant values, pore size and shape, total porosity, pore distribution, density and geometry of material (dimensions).

Measurements of the propagation velocity of longitudinal ultrasonic wave were done using MT-541 (UNIPAN) at the frequency f = 100 kHz. In these apparatus one head emits the ultrasonic wave while the other one is a receiver, collecting the wave after transmission through the materials. The samples in the form of strip (11.5 x 75 mm) were rolled. Emitter and receiver were placed on both sides of rolled samples. The mean velocities were obtained by averaging the three independent series.

#### TABLE 1. Characteristics of precursor nonwoven.

	(1) PAN/HAp (one layer)		(2) PAN (one layer)		(3) PAN/HAp (two layers)		(4) PAN/HAp (two layers)		(5) PAN (two layers)	
V [%] – coefficient of variation, $\Box$ - average value		V [%]		V [%]		V [%]		V [%]		V [%]
Surface weight [g/m <sup>2</sup> ]	143.4	0.9	87.4	5.9	115.6	0.9	183.0	6.7	215.2	2.9
Thickness [mm]	2.20	9.66	2.59	9.35	3.70	3.39	3.78	6.28	4.89	8.35
Apparent density [g/cm <sup>3</sup> ]	0.0	.065 0.034		0.031		0.048		0.044		
Air permeability [dm³/m²/s]	179.00		142.00		64.13		114.36		116.42	

The tensile strength of the strips of precursor, stabilized and carbonized nonwovens was determined on a Zwick-Roell Z 2.5 universal material testing machine under a constant speed of 2 mm/min.

PMI capillary flow porometer was applied to evaluate the pore volume/size distribution of nonwoven fabrics. Before the measurements, nonwoven samples were pre-saturated with isopropyl alcohol and were placed on the porous plate in the chamber, which was pressurized stepwise by controlling the compressed air input. The liquid inside the samples was extruded under the specified pressure differences across the samples and collected in a container. For displacement of the wetting liquid from a pore by the gas, the work done by the gas must be equal to the increase in the interfacial free energy [13]. Relation between differential pressure - p, and pore diameter – D is defined as follow:

$$D = 4 \gamma \cos \theta / p$$
 (1)  
where:

D - pore diameter,

- γ surface tension of wetting liquid,
- $\theta$  contact angle of the wetting liquid with the sample,

p - differential pressure.



FIG. 1. Tensile strength of nonwoven fabrics.



#### **Results and Discussion**

Three types of polyacrylonitrile/hydroxyapatite nonwoven fabrics were produced using nonwoven technology. The samples differed in macro - and microstructure, thickness and apparent density. The characteristics of obtained precursor nonwoven are presented in TABLE 1. Macroscopic observation of PAN/HAp nonwovens, shown the "fluffy" character of sample no. 3, whereas sample no. 4 was very rigid. The parameters of tensile strength, ultrasonic wave propagation, work of fracture are presented in FIGS 1-3. Sample no. 4 (modified with hydroxyapatite) was characterized with the highest tensile strength and work of fracture, almost four times higher than in the case of a control sample (number 5). The highest ultrasonic wave velocity was in the case of sample no. 3. Determination of the velocity (v) allows defining their modulus:  $E=v^2 \cdot \rho$ , where E is the Young's modulus, and p the mass density. Due to the difficulties with the determination of mass density the estimation of Young modulus from eq. was inconvenient. On the other hand the ultrasonic method enables precise determination of velocity (v), so that the same estimation of specific modulus of nonwoven (E/ $\rho$ ), thus the velocity of ultrasound wave was established as the main determinant of changes of fibers elastic properties. The elastic properties of composite nonwovens were affected by both porosity and the hydroxyapatite particles incorporated in the nonwovens' fibres. Besides the properties of obtained precursor nonwovens are strongly influenced by technological parameters. Better mechanical properties (tensile strength) are observed in the case of "two layers" samples (4,5). The different needle punching density (lp/cm<sup>2</sup>) resulted in increase of tensile strength in the case of precursor samples 4 and 5 (180 lp/cm<sup>2</sup>), however needle penetrating through the samples could destroy fibers, therefore better ultrasonic wave velocity was observed in the case of sample 3. The time of ultrasound wave propagation in the sample depends on the nature of chemical bonds present in the material's structure and on several defects of sample's microstructure [14].



FIG. 3. Work of fracture of nonwoven fabrics.

	(1 CF/H (one l	l) HAp layer)	(2) CF (one layer)		(3) CF/HAp (two layers)		(4) CF/HAp (two layers)		(5) CF (two layers)	
V [%] – coefficient of variation, $\Box$ - average value		V[%]		V[%]		V[%]		V[%]		V[%]
Surface weight [g/m <sup>2</sup> ]	153.3	2.5	80.3	5.4	210.0	7.2	272.5	6.9	268.5	1.6
Thickness [mm]	1.67	1.14	1.55	4.50	1.93	3.40	2.30	2.40	2.89	2.50
Apparent density [g/cm <sup>3</sup> ]	0.092		0.052		0.109		0.118		0.0	92
Air permeability dm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /s]	60.40		86.23		38.03		71.16		103.95	

The needling process resulted in increase of work to fracture and tensile strength (FIG. 2-3) and decrease in pore size distribution (FIG. 4a-b). All the samples exhibit bimodal distribution of pore size diameter. The main fraction of "one layer" nonwoven fabric modified with hydroxyapatite was centred about 200-280 um, whereas "two lavers" samples exhibit a significant fraction of porosity in the range of 150-180 µm. Thermal stabilization of polyacrylonitrile precursor was accompanied with changes of physical properties such as colour, mass and diameter of nonwovens' fibres. The initial oxidation of polyacrylonitrile leads to the depolarization of C≡N bonds, which is accompanied with loss of tensile strength and Young's modulus. The next stage of oxidation is associated with the formation of so-called ladder (ring) structure, usually accompanied with improvement of tensile strength as the polymer oxidation products may contribute to the cross-linking of polymer [15].

After stabilization process we can observe the decrease in tensile strength of samples 1 and 2 whereas the stabilized samples 3 and 5 show better tensile properties than before thermal treatment (FIG. 1). As a result of the stabilization and carbonization process, carbon nonwovens containing calcium phosphate were successfully obtained. The characteristic of carbon nonwovens are presented in TABLE 2. Density and surface weight of all carbon nonwovens were always higher than the corresponding precursor samples. After carbonization process the tensile strength of all samples decrease, however the highest tensile strength is still observed for sample no. 4. Work of fracture and ultrasonic wave velocity are comparable for all carbonized samples. The process of carbonization influenced the porosity of nonwovens (FIG. 4c-d). The main pore size fraction after carbonization process in the of modified nonwovens is centered at 60-80  $\mu m$  for samples 3, 4 and at 100-120  $\mu m$  for sample 1.

For the treatment of bone defects, three-dimensional biomaterials with appropriate mechanical properties are necessary. A fast healing can only occur if the material has pores, suitable for cell and blood capillary ingrowth. Such porous materials can either directly be used as implants or fillers – or, following the tissue engineering approach – as scaffolds [16]. Hofmann et al. (Biomaterials 2007) reported that for tissue engineering applications, the macro-pore diameter of scaffolds seems to be not of great importance, but the interconnected pore diameter should be about 100  $\mu$ m [17]. However Murphy at al. (Biomaterials 2010) proved that bone growth is observed in pores >200  $\mu$ m [18].



FIG. 4. Pore size distribution: (a) modified precursor fibers, (b) unmodified precursor fibers, (c) modified carbon fibers, (d) unmodified carbon fibers.

#### Conclusions

The main objective of this work was to obtain new carbon nonwovens which could be prospectively applied as three dimensional scaffolds for tissue engineering purposes. We have successfully obtained 3-D nonwovens, however carbonization process has affected both mechanical properties and average pore size diameter of obtained materials. The best mechanical properties as compared to other samples were observed in the case of sample number 4 with needling number of 180 lp/cm<sup>2</sup>, however the best scaffold should also have the adequate porosity. Therefore further studies are needed in order to find processing parameters which would allow to obtain the desired porosity after carbonization. One of possible way to achieve this goal may be the preparation of needle-punched precursor nonwoven with bigger average pore sizes. After carbonization of such material the shrinkage occurs and hopefully the optimal distances between fibers can be obtained.

#### Acknowledgements

This work was supported by Polish Ministry of Science and Higher Education (project number: N N507550938).

#### References

[1] Chu PK, Liu X. Biomaterials Fabrication and Processing Handbook, Part I: Tissue Engineering Scaffold Materials. CRL Press Taylor & Francis Group 2008: 4-66.

[2] Shor L, Guceri S, Chang R, Gordon J, Kang Q, Hartsock L, An Y, Sun W. Precision extruding deposition (PED) fabrication of polycaprolactione (PCL) scaffolds for bone tissue engineering. Biofabrication 2009; 1: 1-10.

[3] Hutmacher DW. Scaffolds in tissue engineering bone and cartilage. Biomaterials 2000; 21(24):2529-2543.

[4] Han H et al. In vitro cytotoxicity assessment of carbon fabric coated with calcium phosphate. New Carbon Materials 2008; 23(2):138-143.

[5] Sandeman SR et al. The in vitro corneal biocompatibility of hydroxyapatite coated carbon mesh. Biomaterials 2009;30:3143-3149.
[6] Wang X, Song G, Lou Tao. Fabrication and characterization of nano composite scaffold of poly (L-lactic acid)/hydroxyapatite. Journal of Materials Science: Materials in Medicine 2010;21: 183-188.

[7] Zhank K, Wang Y, Hillmyer MA, Francis LF. Processing and properties of porous poly (L-lactide)/ bioactive glass composites. Biomaterials 2004;25:2489-2500.

[8] Haberko K, Bućko M, Brzezińska-Miecznik J, Haberko M, Mozgawa W, Panz T, Pyda A, Zarębski J. Journal of European Ceramic Society 2006; 26: 537-542.

[9] Boguń M. Nowej generacji prekursorowe włókna PAN z nanododatkami ceramicznymi. Praca doktorska. PŁ 2007.

[10] Benedyk JC. Molding nonwoven, needle punched fabrics into three dimensional shapes. US Patent 4258093.

[11] Wróbel G, Pawlak S. The effect of fiber content on the ultrasonic wave velocity in glass/polyester composites. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2007;20:295-298.

[12] Rajzer I, Piekarczyk J, Castano O, Engel E, Planell JA. An ultrasonic method for estimation of elastic properties of R-bone cement after immersion in ringer's solution. Engineering of Biomaterials, 2008; 81-84:113-116.

[13] Javiya S, Gupta YS, Singh K, Bhattacharya A. Porometry Studies of the Polysulfone Membranes on Addition of Poly(ethylene Glycol) in Gelation Bath During Preparation. Journal of the Mexican Chemical Society, 2008;52(2): 140-144.

[14] Piekarczyk J, Oksiuta Z, Dąbrowski R. Badania ultradźwiękowe porowatych materiałów ze stopu {Co-Cr-Mo} Engineering of Biomaterials 2002;20(5):6-12.

[15] Rajzer I. Badania nad włóknistymi materiałami węglowymi przeznaczonymi na podłoża dla inżynierii tkankowej. Praca Doktorska, AGH, 2006.

[16] Gelinsky M, Welzel PB, Simonc P, Bernhardt A, Konig U. Porous three-dimensional scaffolds made of mineralised collagen: Preparation and properties of a biomimetic nanocomposite material for tissue engineering of bone. Chemical Engineering Journal, 2008;137:84-96.

[17] Hofmann S, Hagenmuller H, Koch AM, Muller R, Vunjak-Novakovic G, Kaplan DL, Merkle HP, Meinel L. Control of in vitro tissueengineered bone-like structures using human mesenchymal stem cells and porous silk scaffolds, Biomaterials 2007;28:1152-1162.

[18] Murphy CM, Haugh MG, O'Brien FJ. The effect of mean pore size on cell attachment, proliferation and migration in collagen–glycosaminoglycan scaffolds for bone tissue engineering. Biomaterials 2010;31:461-466.

#### . . . . . . . . . . . . . . . . . .

# OCENA PRZYDATNOŚCI MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH NA IMPLANTY KRĘGOSŁUPOWE NA PODSTAWIE BADAŃ *POST MORTEM* NA KOZACH

Lechosław F. Ciupik<sup>1</sup>, Agnieszka Kierzkowska<sup>1,2</sup>, Jacek Sterna<sup>3</sup>

 <sup>1</sup> Centrum Badawczo-Rozwojowe, Instytut Bioinźnierii Medycznej, LFC, ul. Kożuchowska 41, 65-364 Zielona Góra
 <sup>2</sup> Uniwersytet Zielonogórski, Wydział Mechaniczny, Instytut Budowy i Eksploatacji Maszyn, ul. Podgórna 50, 65-246 Zielona Góra
 <sup>3</sup> SGGW-AR, Wydział Medycyny Weterynaryjnej, Katedra Chorób Małych Zwierząt z Kliniką, ul. Nowoursynowska 159, 02-776 Warszawa

**Słowa kluczowe:** polimer, badania na zwierzętach, biozgodność, implant kręgosłupowy

[Inżynieria Biomateriałów, 93, (2010), 10-13]

#### Wprowadzenie

Pogłębiająca się wiedza medyczna i rozwój bioinżynierii materiałowej wywołują potrzebę rozszerzenia biofunkcjonalności biomateriałów, z tego względu prace badawcze skierowano na wykorzystanie tworzyw polimerowych. Polimery typu PEEK stosowane na implanty zestawiono w TABELI 1 [1]. Szczególnie pożądaną własnością polimerów jest niski moduł sprężystości (E), zbliżony do wartości modułu dla kości gąbczastej i kortykalnej [2-4]. Ma to korzystny wpływ na powstawanie bezodkształceniowej strefy w rejonie implantu [4-8] i poprawę biofunkcjonalności w stabilizacjach ortopedycznych. Wadą biomateriałów polimerowych są niskie własności mechaniczne w porównaniu do metali implantowych, co ogranicza ich wykorzystanie na elementy/stabilizacje silnie obciążane. Poprawę wytrzymałości uzyskuje się poprzez wzmocnienia włóknami węglowymi w zakresie 20-60%, co z kolei niekorzystnie podwyższa E [4]. Sygnalizowanym postępem w identyfikowalności diagnostycznej polimerów, które są materiałami przeziernymi/ nieidentyfikowalnymi w obrazach radiologicznych [9,10] jest

modyfikacja składu odpowiednimi wypełniaczami lub/i uzbrajanie w metalowe markery, umożliwiające identyfikację radiologiczną położenia implantu w tkankach.

W spondyloimplantologii kręgosłupa polimery znajdują głównie zastosowanie na implanty, które "pracują na ściskanie" - RYS. 1, w tym protezy międzytrzonowe stosowane we wszystkich odcinkach kręgosłupa [1,4,11-13]. Znane są też przykłady zastosowania wzmocnionych polimerów na pręty nośne [1]. Trwają prace nad zastosowaniem polimerów na inne implanty kręgosłupowe, ale na chwilę obecną wyniki nie osiągnęły jeszcze poziomu ryzyka akceptowalnego. TABELA 1. Zestawienie materiałów polimerowych typu PEEK używanych na implanty [10]. TABLE 1. Summary of polymer materials intended to implant use [10].

Polimer Polymer	Nazwa handlowa Trade name	Producent
PEEK	OPTIMA	Invibio, UK
PEEK	Victex	Victex, Thornton-Cleveleys, UK
PEEK	Gatone	Gharda, India
PEEK	Keto-Spire	Solvay Advanced Polymers, LLC
PEKK	PEKK	DuPont, Wilmington, DE
PEKK	OXPEEK	Oxford Performance Material, Enfield, CT
PEKEKK	Ultrapek	BASF, US

# EVALUATION OF THE USEFULNESS OF POLYMERIC MATERIALS FOR SPINAL IMPLANTS ON THE BASIS OF POST MORTEM STUDIES ON GOATS

# LECHOSŁAW F. CIUPIK<sup>1</sup>, AGNIESZKA KIERZKOWSKA<sup>1,2</sup>, JACEK STERNA<sup>3</sup>

<sup>1</sup> RESEARCH & DEVELOPMENT CENTER, INSTITUTE OF BIOENGINEERING, LFC,
<sup>4</sup> 1 KOŻUCHOWSKA STR. ZIELONA GORA
<sup>2</sup> UNIVERSITY OF ZIELONA GORA, FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING, INSTITUTE OF MECHANICAL ENGINEERING AND MACHINE OPERATION,
<sup>5</sup> 0 PODGORNA STR., 65-246 ZIELONA GORA
<sup>3</sup> WARSAW UNIVERSITY OF LIFE SCIENCES-SGGW,
FACULTY OF VETERINARY MEDICINE,
DEPARTMENT OF SMALL ANIMAL DISEASES WITH CLINIC,
<sup>1</sup> 159 NOWOURSYNOWSKA STR., 02-776 WARSAW

**Keywords:** polymer, animal studies, biocompatibility, spinal implant

#### [Engineering of Biomaterials, 93, (2010), 10-13]

#### Introduction

The deepening medical knowledge and the development of material bioengineering evoke the need to extend of biofunctionality of biomaterials, therefore, the research has been addressed to the use of polymeric materials. Polymers - PEEK type - used in implants are summarized in TABLE 1 [1]. A particularly desirable property of polymers is a low modulus of elasticity (E), similar to the value of the module for the cancellous and cortical bone [2-4]. It has got a positive influence on the formation of the non-strain zone in the implant's region [4-8] and improvement of biofunctionality in orthopaedic stabilizations. The disadvantage of polymeric biomaterials is their low mechanical properties compared to metal implants, which limit their use on heavily burdened components/stabilizations. Improvement of the strength is achieved by the strengthening using carbon fibers in a range 20-60%, which in turn adversely increases E [4]. The signalled progress in the diagnostic traceability of polymers,

which are transparent/non-identified in radiographic images materials [9,10], is modification of the composition with the proper fillers or/and arming with metal markers, enabling radiological identification of the implant's position in tissues.

In the spinal spondyloimplantology polymers are mainly used in the implants, which "work on compression" – FIG. 1, including interbody prostheses used in all spinal segments [1,4,11-13]. There are also known examples of the use of reinforced polymers for bearing rods [1]. There are ongoing works on the use of polymers for other spinal implants, but for the moment the results have not yet reached the level of the acceptable risk.



RYS. 1. Przykłady polimerowych implantów DERO do stabilizacji kręgosłupa szyjnego i lędźwiowego. FIG. 1. Examle of polymeric implants DERO for stabilization of the cervical and lumbar spine.

Celem pracy była ocena oddziaływania implantu z polimeru typu PEEK i jego modyfikacji na otaczające/współpracujące tkanki przy wspomaganiu biomechanicznym kręgosłupa zwierzęcego.

#### Materiały i metody

Próbki w postaci różnych rozwiązań implantów chirurgicznych nawyrostkowych oraz międzywyrostkowych, które wszczepiano w odcinek lędźwiowo-krzyżowy kóz, wykonano z polimeru typu PEEK Optima (polieteroeteroketon). Implanty były zaopatrzone w tytanowe markery dla uwidocznienia radiologicznego. Wybrane własności użytego biomateriału zestawiono w TABELI 2. Do badań wykorzystano również nowe materiały polimerowe z dodatkiem siarczanu baru: LT16BA i LT120BA, ujawniające się w obrazach radiologicznych. Testy prowadzono na kozach w klinice zwierząt z udziałem kilkuosobowego zespołu (neurochirurdzy, chirurdzy weterynarii i bioinżynierowie), przy opiece anestezjologicznej i za zgodą komisji bioetycznej. Czas obserwacji pooperacyjnej wynosił od 6 do 8 miesięcy.

Realizacja badań post mortem miała na celu ocenę makroskopową tkanek: miękkiej oraz kostnej z obszaru kontaktu z biomateriałem polimerowym, z analizą wpływu budowy implantu, techniki instalacji oraz warunków współpracy na układ stabilizacyjny i efekty biomechanicznego wspomagania. Radiologicznie oceniano widoczność polimerów LT16BA i LT120BA w zależności od grubości materiału (8 i 16 mm) oraz w zależności od ilości dodatku strukturalnego w postaci siarczanu baru.

#### Wyniki

Widoczność implantów w powięzi podskórnej była uzależniona od rozbudowania ich konstrukcji, miejsca osadzenia (pomiędzy wyrostkami, bocznie na wyrostkach) oraz ilości otaczającej tkanki miękkiej. W jednym przypadku, eksploatacyjne ruchy rozbudowanego stabilizatora polimerowego z wystającymi częściami gwintowanymi oraz z luźnym cięgnem spinającym, wywołały podrażnienia okalających tkanek, pomimo że zwierzę nie dawało żadnych oznak bolesności. Badane wszczepy, wykonane z tworzywa polimerowego były obrośnięte/otorbione tkanką łączną, dostosowującą się do kształtów i wypełniającą kanały, otwory, gniazda i inne wgłębienia w implantach (RYS. 2a). Zaobserwowano luźne przyleganie tkanek miękkich do polimeru, które można było łatwo oddzielić od powierzchni implantu (RYS. 2b). Najwieksze zbliznowacenia ujawniały się w okolicach elementów gwintowanych, połączeń z innymi biomateriałami oraz w obszarach trudno dostępnych (gniazda) i w obszarach kontaktu, gdzie nastąpiło ślizganie implantu względem tkanki.

The aim of this study was to assess the influence of the implant made of a PEEK polymer and its modifications on the surrounding/cooperating tissues with the biomechanical support of the animal spine.

#### Material and methods

Samples in the form of various surgical onspinous and interspinous implants' solutions, which were implanted in the lumbosacral segment of goats, were made from a polymer PEEK Optima (polyaryletherketone). These implants were equipped with titanium markers for radiological visibility. The chosen properties of used biomaterial are compared in TABLE 2. For the tests were also used new polymeric materials with barium sulphate: LT16BA and LT120BA, revealing in the radiological images. Tests were performed on goats at the animal clinic with participation of a few-people team (neurosurgeons, veterinary surgeons and bioengineers), with the anesthetic care and with the consent of the bioethical committee. Postoperative observation period ranged from 6 to 8 months.

#### TABELA 2. Wybrane właściwości polimeru PEEK Optima, Invibio, UK.

TABLE 2. Chosen properties of the polymer PEEK Optima, Invibio, UK.

Właściwości Properties	Jednostki Units	PEEK Optima
Gęstość Density	g/cm <sup>3</sup>	1.29
Wytrzymałość na rozciąganie Tensile Strength	MPa	100
Moduł elastyczności Flexible Modulus	GPa	4
Wytrzymałość na zginanie Flexural Strength	MPa	170
Wytrzymałość na ściskanie Compressive Strength	MPa	118
Liczba Poissona Poisson`s Ratio	N/A	0.4
Twardość Rockwella Rockwell Hardness	M skala M scale	99

The aim of realization of the post-mortem studies was macroscopic evaluation of tissues: soft and osseous from the contact area with polymeric biomaterial, with an analysis of the impact of the implant's construction, technique of the installation and conditions of cooperation on stabilizing system and the effects of biomechanical support. The visibility of polymers LT16BA and LT120BA was assessed radiographically, depending on the thickness of the material (8 and 16 mm) and depending on the amount of structural addition in the form of barium sulphate.



RYS. 2. Luźne przyleganie tkanek miękkich do polimeru PEEK z dostosowaniem tkanek do geometrii implantu. FIG. 2. Loose adhesion of soft tissues to the po-

lymer PEEK with adjusting tissues to implant's geometry.

Podczas analiz post mortem zaobserwowano wpływ chirurgii na przebudowę strefy stabilizacji [13,14]. Naruszenie chirurgiczne powierzchni stawowych spowodowane trudnościami instalacyjnymi spowodowało zwiększony przyrost kości stanowiącej odwzorowanie kształtu implantu z kanałami/otworami. W pozostałych obszarach, kontaktu implantów polimerowych (czołowo, bocznie) z nienaruszoną mechanicznie kością nie stwierdzono przerostów kostnych.

Dodatek siarczanu baru do materiałów polimerowych wpływa na poprawę widoczności implantu w diagnostyce radiologicznej, która poprawia się ze wzrostem ilości dodatku oraz grubości implantu (RYS. 3).

#### Podsumowanie i wnioski

Dobór materiału z uwzględnieniem funkcji implantu jest ciągłym kompromisem pomiędzy jego własnościami wytrzymałości a zapewnieniem jak najlepszych warunków do funkcjonowania w organizmie i pełnienia przypisanych funkcji leczniczych. Biorąc pod uwagę obniżone własności wytrzymałościowe polimerów, korzystnym rozwiązaniem jest budowanie konstrukcji wielomateriałowych. Poprzez łączenie biomateriałów o odmiennej strukturze i własnościach uzyskuje się lepsze biodopasowanie do własności tkanek (kość, mięśnie) i warunków biomechanicznych oraz planowaną różnorodność oddziaływań w strefie styku implant-tkanka (obszary bez zrostu kostnego i obszary ze zrostem kostnym).

#### Results

Visibility of implants in the subcutaneous fascia was dependent on the extension of their construction, seating location (between spinous processes, laterally on spinous processes) and of the amount of surrounding soft tissue. In one case, exploitational movements of extended polymeric stabilizer with protruding threaded parts and loose coupling band, evoked irritations of surrounding tissues, although the animal did not give any signs of painfulness. The tested implants, made of polymer were overgrown/encapsulated by a connective tissue, adapting itself to the shapes and filling channels, holes, slots or other recesses in implants (FIG. 2a). Loose adhesion of soft tissues to the polymer, which can be easily separated from the implant's surface, was observed (FIG. 2b). The greatest scar formation revealed nearby the threaded elements, connections with other biomaterials, and in areas difficult to access (sockets) and contact areas, where occurred sliding of the implant against the tissue.

During post mortem analyses the influence of surgery on rebuilding of the stabilization area was observed [13,14]. Surgical violation of articular surfaces due to installation difficulties caused the increased growth of the bone constituting the association of the shape of the implant with channels/holes. In other areas of the contact of polymeric implants (frontally, laterally) with the mechanically intact bone, there were no bone overgrowths.

Barium sulphate addition to polymeric materials improves the visibility of the implant in radiological imaging, which improves with an increase in the amount of addition and the thickness of the implant (FIG. 3).



RYS. 3. Stopień przezierności polimerów w zależności od ilości dodatku siarczanu baru oraz grubości biomateriału, przykład implantu kostnego ujawniającego się w obrazach Rtg. FIG. 3. The grade of visibility of polymers in depen-

FIG. 3. The grade of visibility of polymers in dependence of the amount of addition of barium sulphate and thickness of the biomaterial, the example of bony implant visible on Rtg images.

#### Summary and conclusions

The choice of the material, taking into account the function of the implant is a continuous compromise between its strength properties and providing the best possible conditions for the functioning in the body and performing their healing functions. Taking into account the reduced strength properties of polymers, the preferred solution is to build multimaterial constructions. By combining biomaterials with different structure and properties, are obtained better bio-adjusting to properties of tissues (bone, muscles), and biomechanical conditions and planned diversity of interactions in the contact area implant-tissue (areas with no bone fusion and areas with bone fusion).

Realizacja badań post mortem na zwierzętach pozwoliła na wyciagnięcie następujących wniosków:

 polieteroeteroketon jest materiałem bioakceptowalnym przez tkanki zwierzęce i dobrze pełni funkcję jako materiał na stabilizatory typu "non-fusion";

 planując stabilizację "non-fusion" należy w konstrukcji minimalizować ilość wgłębień, otworów, rowków itp.;

 zaburzenia w tkankach miękkich (mięśnie, więzadła) wynikają głównie z rozległości konstrukcji, braku anatomicznego dopasowania, nieprawidłowej techniki instalacji implantu polimerowego;

 zmiany w tkankach kostnych są wywołane przez inwazyjną chirurgię, stymulującą do wzrostu przez mechaniczne uszkodzenia/naruszenia tkanek podczas wszczepiania.

#### Podziękowania

W pracy wykorzystano wyniki badań współfinansowanych przez MNiSW, projekt celowy 2006-2008 (nr 6ZR9 2006C/06748). The realization of post mortem animal studies allowed for drawing following conclusions:

 polyetheretherketone is material bioaccepted by animal tissues and acts well as material for "non-fusion" type stabilizers;

 planning the "non-fusion" stabilization, in the construction should be minimized the number of recesses, holes, grooves, etc.;

 abnormalities in soft tissues (muscles, ligaments) mainly come off the extent of the construction, lack of anatomical adjustment, inproper installation technique of the polymeric implant;

 changes in osseous tissues are evoked by invasive surgery, which stimulates the growth by mechanical damages/injuries of tissues during implantation.

#### Acknowledgements

In the paper were used results of studies subsided by Ministry of Science and Higher Education within the expedient project 2006-2008 (nr 6ZR9 2006C/06748).

#### Piśmiennictwo

[1] SM Kurtz, JN Devine. PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants. Biomaterials, 28 (32), 4845-4869, 2007.

[2] H Munstedt, H Zeiner. Polyaryletherketone - neue Moglichkeiten fur Thermoplaste; Kunststoffe 79, 993-996, 1998.

[3] DF Williams, A Me Namara, RM Turner. Potential of polyetheretherketone (PEEK) and carbon-fiber reinforced PEEK in medical applications. J Mater Sci Lett 6, 188-190, 1987.

[4] LF Ciupik, A Kierzkowska, Ł Jędrych. Biomateriały stosowane na implanty DERO: historia, współczesność, przyszłość. W zbiorze: Spondyloimplantologia zaawansowanego leczenia kręgosłupa systemem DERO. Zielona Góra, 37-46, 2005.

[5] K Albert. Characterization of wear in composite material orthopaedic implants. 2. The implant/ bone interface. Bio-Med-Mater-Eng, 199-211, 1994.

[6] CH Turner. Three Rules for Bone Adaptation to Mechanical Stimuli. Bone 5 (23), 399–407.10, 1998.

[7] LM Wenz, K Merritt, SA Brown. In vitro biocompatibility of polyetheretherketone and polysulfone composites. J Biomed Mat Res 24, 207-215, 1990.

[8] C Morrison, R Macnair, C MacDonald, A Wykman, I Goldie, MH Grant. In vitro biocompatibility testing of polymers for orthopaedic implants using cultured fibroblasts and osteoblasts. Biomaterials 16, 987-992, 1995.

#### References

[9] CA Behling, M Spector. Quantitative characterization of cells at the interface of long-term implants of selected polymers. J Biomed Mat Res. 20, 653-666, 1986.

[10] A Von Recum. Handbook of Biomaterials Evaluation: Scientific, Technical and Clinical Testing of Implant Materials, 7, Macmillan, New York 1986.

[11] DY Cho, WR Liau, WY Lee, JT Liu, CL Chiu, PC Sheu. Preliminary experience using a polyetheretherketone (PEEK) cage in the treatment of cervical disc disease. Neurosurgery 51, 1343-1350, 2002.

[12] L Mastronardi, A Ducati, L Ferrante. Anterior cervical fusion with polyetheretherketone (PEEK) cages in the treatment of degenerative disc disease. Preliminary observations in 36 consecutive cases with a minimum 12-manth follow-up. Acta Neurochir 148, 307-312, 2006.

[13] A Kierzkowska, J Sterna, LF Ciupik, W Bielecki. The influence of musculoskeletal environment on bearing-tensioning system in alloplasty of the animal spine, Engineering of Biomaterials, 77-80, 113-116, 2008.

[14] A Kierzkowska, LF Ciupik, J Sterna. An application of polyester bands in spinal stabilization. The Journal of Orthopedics Trauma Surgery and Related Research 4 (16), 154-160, 2009.

. . . . . . . . . . . . . . .

# TECHNOLOGICZNO BIOMECHANICZNA OCENA BIOMATERIAŁÓW METALOWYCH OTRZYMYWANYCH TECHNOLOGIĄ WARSTWOWĄ

LECHOSŁAW F. CIUPIK<sup>1</sup>, AGNIESZKA KIERZKOWSKA<sup>1,2</sup>

 <sup>1</sup> Centrum Badawczo-Rozwojowe, Instytut Bioinynierii Medycznej, LFC, ul. Kożuchowska 41, 65-364 Zielona Góra
 <sup>2</sup> Uniwersytet Zielonogórski, Wydział Mechaniczny, Instytut Budowy i Eksploatacji Maszyn, ul. Podgórna 50, 65-246 Zielon Góra

**Słowa kluczowe:** implant, stapianie elektronowe proszków stopów tytanu, biomechanika

[Inżynieria Biomateriałów, 93, (2010), 14-18]

#### Wprowadzenie

Od materiałów implantacyjnych oczekuje się między innymi odpowiednich własności wytrzymałościowych i nośności, niskiego ciężaru oraz możliwości kształtowania powierzchni typu "fusion", sprzyjającej przerostom kostnym oraz typu "non-fusion", gdzie zespolenie z tkankami jest niepożądane. Nowe technologie wprowadzane na rynek, polegające między innymi na stapianiu, spiekaniu laserowym lub stapianiu wiązką elektronów (EBT – Electron Beam Technology) dają możliwość wytwarzania biomateriałów o zaplanowanej porowatości uzyskiwanej w całej objętości materiału, kształtów niemożliwych do zrealizowania za pomocą technologii konwencjonalnych, jak odlewanie i obróbka skrawaniem [1-3]. Taka struktura korzystnie wpływa na obniżenie ciężaru stabilizacji. Istotną kwestią jest dobór parametrów procesu do oczekiwanych własności mechanicznych na dany typ implantu. Funkcje lecznicze, korekcyjne lub protetyczne oraz warunki pracy w układzie biologicznym wyrobów medycznych takich jak: endoprotezy stawów kolanowego i biodrowego, stabilizatory kręgosłupowe wymagają bardzo dobrych własności biomechanicznych, przy uwzględnieniu aspektu technologicznego dającego pożądane własności eksploatacyjne.

Celem pracy była ocena technologiczno-biomechaniczna próbek materiałowych wykonywanych technologią EBT z oceną możliwości/przydatności na implantowe wyroby medyczne.

#### Materiały i metody

Do badań użyto próbki otrzymane technologią warstwowego, sekwencyjnego stapiania wiązką elektronową (EBT), które wykonano z implantowego proszku stopu tytanu Ti6Al4V stosowanego na implanty w ortopedii, neurochirurgii i stomatologii. Materiały próbek miały budowę siatkową o wielkości oczka 2000 µm i pełnym czteroramiennym/czteromostkowym węźle (RYS. 1). Z próbki bazowej (B) przy użyciu elektroiskrowego drążenia ukształtowano elementy prostopadłościenne (P) o wymiarach 20,4x15,2x6,5, walcowe (W) o średnicy 14,2 mm i wysokości 6,5 mm oraz sześcienne (S) o wymiarach 6,5x6,5x6,5 mm - RYS. 2. Testy wytrzymałościowe realizowano na maszynie MTS Mini Bionix II 858. Próbę statycznego ściskania realizowano

Mini Bionix II 858. Próbę statycznego ściskania realizowano z prędkością 1 mm/min. Rejestrowano zmiany siły F wyrażonej w [N] w zależności od przemieszenia/ubytku wysokości

# TECHNOLOGY-BIOMECHANICAL EVALUATION OF METAL BIOMATERIALS DERIVED BY LAYER TECHNOLOGY

#### LECHOSŁAW F. CIUPIK<sup>1</sup>, AGNIESZKA KIERZKOWSKA<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Research & Development Center, Institute of Bioingeering, LFC,
41 Kożuchowska str. Zielona Gora
<sup>2</sup> University of Zielona Gora,
Faculty of Mechanical Engineering,
Institute of Mechanical Engineering and Machine Operation,
50 Podgorna Str., 65-246 Zielona Gora

*Keywords: implant, electron beam melting of titanium alloy powder, biomechanics* 

[Engineering of Biomaterials, 93, (2010), 14-18]

#### Introduction

From implantable materials are expected i.a. appropriate strength properties and load-carrying capacity, low weight and the ability of shaping the "fusion"-type surface, favoring bony overgrowths, and the "non-fusion" type, where the fusion with tissues is undesirable. New technologies introduced to the market, relying i.a. on melting, laser sintering or electron beam melting (EBT - Electron Beam Technology), give the possibility of a production of biomaterials with projected porosity obtained in the entire volume of a material, shapes impossible to achieve using conventional technologies, such as die-casting and machining [1-3]. Such a structure advantageously influences on reduction of the weight of stabilization. An important issue is the selection of process parameters to expected mechanical properties for the given type of implant. Healing, corrective or prosthetic functions of medical devices such as: knee prostheses and hip joints, spinal stabilizers and conditions of their work in a biological system require very good biomechanical properties, taking into account the technological aspect that provides the desired performance properties.

The aim of this study was a technology-biomechanical evaluation of material samples performed using EBT technology with assessment of capabilities/suitability for implanted medical devices.

#### Material and methods

In the study were used samples obtained from layered, sequential electron beam melting (EBT), which was made of implant powder of Ti6Al4V titanium alloy used for implants in orthopedics, neurosurgery and dentistry. Sample materials had mesh-design with a dimension of a loop equal to 2000  $\mu$ m and full four-arm/four-bridge node (FIG. 1). From the base sample (B) using an electric spark drill, cuboid elements (P) with dimensions of 20.4x15.2x6.5 mm, cylindrical (W) with a diameter of 14.2 mm and a height of 6.5 mm and cubic (S) with dimensions of 6.5x6.5x6.5 mm were shaped - FIG. 2.

Tensile tests were made on a machine MTS II Mini BIONIX 858. The test of the static compression was performed with the velocity of 1mm/min. Changes in strength F expressed in [N] depending on dislocation/loss of sample's height  $\Delta h$  (where:  $\Delta h=h_o-h_i$ ,  $h_o$  – initial sample's height,  $h_i$  – height under the loading) were recorded. The investigations



RYS. 1. Struktura modelowa materiału: budowa siatkowa (a) złożona z oczek (b) zbudowanych z węzłów siatki i mostków w postaci ramion łączących węzły (c).

FIG. 1. Model structure of the material: mesh design (a) made of eyelets (b) made of mesh nodes and bridges in a form of arms connecting the nodes (c).

próbki∆h (gdzie:∆h=h₀-h₀, h₀-początkowa wysokość próbki, h₁- wysokość przy obciążaniu). Badania realizowano w kontakcie: płytka oporowa-próbka-płytka oporowa oraz płytka oporowa-próbka materiałowa-kość-płytka oporowa.

Ściskanie próbek typu (W) realizowano w jednej płaszczyźnie prostopadłej (Pz), natomiast próbek typu (S) w płaszczyźnie prostopadłej (Pz) i równoległej (Py) do kierunku wytwarzania.

Podczas badania oceniano wpływ powierzchni ograniczonych konturem próbki oraz liczby węzłów i ich jakości/pełności na wartość maksymalnej siły niszczącej (F<sub>max</sub>). Węzły podzielono na 4 rodzaje – płaskie I i II ramienne oraz przestrzenne III i IV ramienne.

Dla próbki typu (P), osiowe ściskanie realizowano w trzech kierunkach Px, Py i Pz (RYS. 3) poszukując zależności pomiędzy kierunkiem obciażania a ukierunkowaniem zwiazanym z wytwarzaniem. Do oceny zachowania się próbki siatkowej w kontakcie z kością wciskano próbkę (P) w leżącą pod nią kość świńską-płaską zbudowana z dwóch korówek o grubości ok. 3 mm każda oraz kości gąbczastej o grubości ok. 6-7 mm, występującą pomiędzy nimi.



RYS. 2. Przygotowanie cięciem elektroiskrowym próbek do badań; rodzaje próbek: (B) - bazowa, (W) - walcowa, (S) - sześcienna i (P) - prostopadłościenna.

FIG. 2. Preparation of samples using with electric spark cut; types of samples: (B) - base, (W) - cylindrical, (S) - cubical and (P) - cubicoid.



RYS. 3. Kierunki obciążania próbek; węzeł IV-ramienny. FIG. 3. Directions of loading of the samples; IV-arm node. were realized in a contact: bearing plate-samplebearing plate and bearing plate-material samplebone-bearing plate. 15

Compression samples of type (W) were made in one perpendicular (Pz) plane, while samples of type (S) in a plane perpendicular (Pz) and parallel (Py) to the direction of generation.

During the test, was assessed the impact of the surfaces limited by the contour of the sample, and the number of nodes and their quality/completeness on the value of the maximum destructive force ( $F_{max}$ ). Nodes were divided into four types flat I and II arm and spatial III and IV arm.

For the sample type (P), axial compression was realized in three directions Px, Py and Pz (FIG. 3), looking for the relation between the direction of loading and orientation associated with the generation. To assess the behavior of the mesh sample in contact with a bone, the sample (P) was pressed into the lying under it porcine bone - flat, built of two cortical bones with a thickness of about 3 mm each and spongy bone with a thickness of about 6-7 mm, occurring between them.

BI MATERING OF

		V	Vezłv	/ Nod	es		Powierz.					
	Kierunek					Węzły średnia	wyznaczona konturem	Wysokość próbki	Siła	Wartość śred. siły		
Próbka	obciążania				11/	liczba	próbki Surface	Sample's	Force	Mean	F <sub>max</sub> /A	F <sub>max</sub> /I.w.
Sample	Direction of	I			IV	Nodes	appointed by a	height		Force	[N/mm <sup>2</sup> ]	
	loading					mean number	contour of the sample A [mm <sup>2</sup> ]	[mm]	F <sub>max</sub> [N]	F <sub>max</sub> [N]		
W 1		2	45	23	60	130			2828		17.86	21.75
W 2	Pz	4	47	17	64	132	158.37	6.5	2824	2905	17.83	21.39
W 3		7	51	14	70	142			3062		19.38	21.56
S 1.1		4	12	4	10	30			513		12.14	17.10
S 1.2	Pz	3	13	4	10	30			499	515	11.81	16.63
S 1.3		0	20	4	11	35	42.25	65	533		12.62	15.23
S 2.1		2	16	4	8	30	42.25	0.5	548		12.97	18.27
S 2.2	Ру	2	16	4	8	30			502	554	11.88	16.73
S 2.3		2	19	4	11	36			613		14.51	17.03
P 1	Pz	-	-	-	-	-	310.08	6.5	-	6296	20.30	-
P 2	Py	-	-	-	-	-	132.60	15.2	-	1865	14.06	-
P 3	Px	-	-	-	-	-	98.80	20.4	-	1259	12.74	-



#### RYS. 4. Ściskanie siatkowych próbek walcowych (W). FIG. 4. Compression of mesh cylindrical samples (W).

#### Wyniki

Parametry próbek, kierunki obciążania oraz uzyskane wyniki siły  $F_{max}$  i nacisków powierzchniowych przy osiowym ściskaniu zostały zestawione w TABELI 1. Rezultaty otrzymane dla próbek w kształcie walców (W) podczas statycznej próby ściskania realizowanego w kierunku prostopadłym (Pz) do kierunku warstwowego wytwarzania przedstawiono na RYS. 4. Siła F<sub>max</sub> wynosiła od 2824 N do 3062 N, średnio 2905 N. Dla próbek (S) obciążanych w kierunku (Pz),  $F_{max}$  mieściła się w zakresie od 499 N do 533 N, średnio 515 N. Podczas ściskania w kierunku (Py) zanotowano nieznaczny wzrost wartości sił, które mieściły się w zakresie od 502 N do 613 N, średnio 554 N - RYS. 5. Dla największych próbek (P) najwyższą wartość  $\mathsf{F}_{\max}$  otrzymano w przypadku ściskania realizowanego w kierunku prostopadłym (Pz) – średnio 6296 N. Średnie wartości F<sub>max</sub> dla ściskania w kierunku równoległym wyniosły: 1865 N przy ściskaniu w kierunku (Py) oraz 1259 przy ściskaniu w kierunku (Px) - RYS. 6.

#### Results

The parameters of the samples, directions of loading and the obtained results of the force  $F_{max}$  and surface pressures in the axial compression are shown in TABLE 1. The results obtained for samples in the form of cylinders (W) during static compression tests conducted in a perpendicular direction (Pz) to the direction of lavered manufacturing is presented on FIG. 4. Strength Fmax ranged from 2824 N to 3062 N, an average of 2905 N. For samples (S) loaded in the direction (Pz), F<sub>max</sub> ranged from 499 N to 533 N, an average of 515 N. During the compression in the direction (Py) was noted a slight increase of the forces that ranged from 502 N to 613 N, an average of 554 N - FIG. 5. For the largest samples (P) the highest value of  $F_{max}$  was obtained for a compression performed in the perpendicular direction (Pz) - an average of 6296 N. The average values of  $F_{max}$ for compression in a parallel direction were: 1865 N in a compression in the direction of (Py) and in 1259 in a compression in the direction of (Px) - FIG. 6.



RYS. 5. Ściskanie siatkowych próbek sześciennych (S) w dwóch kierunkach Py i Pz. FIG. 5. Compression of mesh cubical samples (S) in two directions Py i Pz.





FIG. 6. Compression of mesh cubicoid samples (P) in three various directions Px, Py i Pz.

Uzyskane krzywe (RYS. 4-6) posiadają podobny przebieg i można w nim wyróżnić trzy etapy. W pierwszym etapie, obciążenie rośnie i osiąga stan maksymalnej wartości siły przy przemieszczeniu względnym wynoszącym około 7-16%. W kolejnym etapie następuje progowy spadek siły do około 12-30% przemieszczenia względnego, będący wynikiem osłabiania i niszczenia węzłów siatki próbki. Przy przemieszczeniu względnym powyżej 12-30% obserwowany jest wzrost siły wynikający ze zniszczenia struktury siatkowej próbek oraz oddziaływania będących w jednoczesnym kontakcie węzłów-ramion, co stanowi trzeci etap próby ściskania.

W badaniach wykazano wpływ powierzchni (A) próbek oraz związanej z tym parametrem liczby węzłów na naciski przypadające na jednostkę powierzchni (RYS. 7). Analizując wyniki wyrażone stosunkiem F<sub>max</sub>/A dla różnych próbek o tej samej wysokości 6,5 mm, najwyższe wartości nacisków jednostkowych zanotowano dla próbek (P) o największej

powierzchni, a najmniejsze dla próbek (S), których powierzchnia była najmniejsza (TABE-LA 1). Przy czym dwukrotne zmniejszenie pola powierzchni – próbka (P) i (W) – spowodowało spadek o około 9,5%, natomiast zmniejszenie pola o 3,7 razy – próbka (W) i (S) - obniżyło naciski o około 30%, co wiąże się również z jakością węzłów i liczbą połączeń pomiędzy węzłami wyrażonych parametrem F<sub>max</sub>/I.w. (liczbę wezłów).

Podczas oceny wytrzymałości kontaktu materiał-kość zaobserwowano podatność tkanki kostnej pod obciążeniem oraz wbijanie się biomateriału w końcowej fazie badania (RYS. 8).

4-6) have similar characteristics of the course. Stages can be distinguished: in the first phase, with the movement the load increases and reaches the state of the maximum value of force for the displacement of approximately 0.5-0.8 mm. In the next phase occurs a trigger decrease of the force for the displacement of up to about 1.8-2 mm, as a result of weakening and destroying of nodes of the sample mesh. For the displacement over 2 mm is observed increase in the load resulting from the destruction of the mesh structure of samples and the influence of being in the simultaneous contact nodes-material arms, which constitutes the third phase of the compression test.

The obtained curves (FIG.

In the studies was demonstrated the impact of the surfaces (A) of the samples and related with it parameter of the number of nodes per

area unit (FIG. 7). Analyzing the results expressed in  $F_{max}/A$  ratio for different samples of the same height 6.5 mm, the maximum values of unitary pressures were recorded for samples (P) with the largest surface, and the smallest for the samples (S), which surface was the lowest (TABLE 1). Whereas, double reducing of the surface area - sample (P) and (W) - caused a decrease in pressures per area unit by about 9.5%, while reducing the area 3.7 times - sample (W) and (S) – decreased pressures by about 30%, which is also associated with the quality of the nodes and the number of connections between nodes, expressed by the parameter  $F_{max}/n.nodes$  ( $F_{max}/l.w$ ).

During the assessment of the strength of the materialbone contact, susceptibility of the bone under load and the hammering of the biomaterial in the final phase of the study were observed (FIG. 8).





18

Z realizacji badań i uzyskanych wyników wyciągnięto następujące wnioski:

 najsłabszymi poziomami w próbkach są warstwy przypowierzchniowe z dużą liczbą niepełnych węzłów I i II ramiennych/mostkowych;

o wytrzymałości próbki siatkowej decydują: liczba ramion/ mostków w węźle, liczba węzłów oraz przestrzenny układ ramion/mostków w stosunku do kierunku działania obciążenia;
nacisk jednostkowy najsilniej zależy od pola powierzchni, a tym samym liczby węzłów w obciążanej płaszczyźnie, w mniejszym stopniu od wysokości próbki (liczby poziomów siatki);
wyrób siatkowy charakteryzuje się nieznacznymi własnościami anizotropowymi; wartość siły zależy od kierunku obciążania biomateriałów w odniesieniu do kierunku wytwarzania;

 biomateriały wykonane technologią EBT o siatce dużej, wynoszącej 2000 µm cechują się dostatecznie dużą wytrzymałością, przekraczającą wytrzymałość kości korowej, niemniej tak duży parametr siatki może być nieodpowiedni do uzyskiwania wzrostu tkanki kostnej.

Tworzywa metalowe wytwarzane technologią sekwencyjnego stapiania wiązką elektronów (EBT) sproszkowanego metalu w ustalony kształt są dobrze rokującymi biomateriałami na wyroby medyczne [3-5]. Wysoka temperatura procesu pozwala na uzyskiwanie wyrobów pierwszej klasy czystości, przy skomplikowanej geometrii i jednorodnej strukturze, dostosowanej do planowanej funkcji wyrobu – "fusion" lub "non-fusion" oraz planowanym procesie integracji z tkanką kostną [6,7]. Ich korzystną cechą jest również niski ciężar przy zadawalających własnościach wytrzymałościowych, możliwych do sterowania wielkością siatki i powierzchnią oporową.

#### Podziękowania

W pracy wykorzystano wyniki badań współfinansowanych ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, lata 2007-2013 (nr POIG.01.04.00-08-001/08-00).

#### Piśmiennictwo

#### References

 JP Kruth, P Mercelis, J Van Vaerenbergh, L Froyen, M. Rombouts. Binding Mechanisms in Selective Laser Sintering and Selective Laser Melting. Rapid Prototyping Journal 1 (26-36), 1355-2546, 2005.
 P Heinl, C Körner, RF Singer. Selective Electron Beam Melting of Cellular Titanium: Mechanical Properties. Advanced Engineering Materials, 10 (9), 2008.

[3] A Christensen, A Lippincott, R Kircher. Qualification of electron beam melted Ti6Al4V-ELI for orthopedic implant applications. Medical Modeling, 2007.

[4] P Thomsen, J Malmstrom, L Emanuelsson, M.Rene´, A Snis. Electron Beam-Melted, Free-Form-Fabricated Titanium Alloy Implants: Material Surface Characterization and Early Bone Response in Rabbits. Published online, www.interscience.wiley.com, DOI: 10.1002/jbm.b.31250, 2008.

[5] Ola LA Harrysson, DR Cormier. Direct Fabrication of Custom Orthopedic Implants Using Electron Beam Melting Technology. In Advanced Manufacturing Technology for Medical Applications: Reverse Engineering, Software Conversion, and Rapid Prototyping, 193–208, 2006.
[6] LF Ciupik, A Kierzkowska, Ł Jędrych. Biomaterials used for DERO implants: history, today, future. In: Spondyloimplantology of advanced treatment of the spine using DERO system. Zielona Gora, 37-46, 2005.
[7] J Sterna, LF Ciupik, J Chłopek, A Dobkiewicz, A Kierzkowska, J Pieniążek. Evaluation of multifunctional interspinous stabilizer "nonfusion" type; tests on animals- goats. Engineering of Biomaterials 58-60, 28-31, 2006.



RYS. 8. Wybrane etapy badania wytrzymałości kontaktu materiał-tkanka kostna: a) przed obciążeniem, b) i c) w trakcie obciążania, d) po odciążeniu. FIG. 8. Selected phases of testing the strength of the contact material-bone tissue: a) before loading, b) and c) during loading, d) after loading.

#### Summary and conclusions

From the implementation of the studies and the results obtained, the following conclusions were winded up:

the weakest levels in samples are the subsurface layers with a large number of incomplete nodes I and II arm/bridge;
the strength of the mesh sample determine: the number of arms/bridges in the node, the number of nodes and the spatial arrangement of arms/bridges in relation to the direction of the load;

 unitary pressure the strongest depends on the surface area and thus the number of nodes in the loaded plane, and in a lesser extent on the height of the sample (number of mesh levels);

 the mesh device is characterized by a slight anisotropic properties; the value of the force depends on the direction of loading of biomaterials in relation to the direction of manufacturing;

• biomaterials performed using EBT technology of a large mesh of 2000  $\mu$ m are characterized by a sufficiently high strength, which excess strength of the cortical bone, however such a large parameter of the mesh may be inadequate to obtain the growth of the bone tissue.

Metal materials manufactured with a sequential electron beam melting technology (EBT) of powdered metal in the established shape are well fair biomaterials for medical devices [3-5]. High temperature of the process allows to obtain the products of first quality class with complex geometry and homogeneous structure, adapted to the intended function of the device - "fusion" or "non-fusion" and a planned process of integration with bone tissue [6,7]. Their beneficial feature is also a low weight at a satisfactory strength properties, possible to control the size of the mesh and the bearing surface.

#### Acknowledgements

In the paper were used results of studies subsided by European Regional Development Fund within the Programme Innovative Technology, 2007-2013 (nr POIG.01.04.00-08-001/08-00).

# NAPRĘŻENIA WŁASNE W WARSTWACH WĘGLOWYCH OSADZANYCH NA PODŁOŻU TYTANOWYM

#### RAFAŁ RACZKOWSKI, MARIUSZ DUDEK\*

Politechnika Łódzka, Instytut Inżynierii Materiałowej, ul. Stefanowskiego 1/15, 90-924 Łódź \* e-mail: mardudek@p.lodz.pl

#### Streszczenie

Wysokie naprężenia ściskające występujące w warstwach węglowych znacząco ograniczają ich grubość, gdyż prowadzą do jej delaminacji. W prezentowanej pracy zbadano wpływ ujemnego potencjału autopolaryzacji na wartość naprężeń występujących w warstwach węglowych wytworzonych na tytanowym podłożu podczas procesu RF PECVD. Otrzymane wyniki pokazują, że metoda pomiaru naprężeń oparta na zależności Stoney'a pozwala na dokładne pomiary naprężeń w przypadku warstw osadzanych na wybranym podłożu. Maksimum naprężeń ściskających jest obserwowane dla małych wartości potencjału autopolaryzacji (-300 V) i stale maleje wraz ze wzrostem napięcia. W przedziale od -500 V do -600 V mierzone naprężenia zmieniają się z naprężeń ściskających na rozciągające. Po zmianie znaku naprężenia w warstwie wzrastają wraz z wartością potencjału autopolaryzacji. Wpływ mikrostruktury na naprężenia wewnętrzne w warstwach był analizowany przy użyciu spektroskopii Ramana.

**Słowa kluczowe:** RF PECVD, warstwy węglowe, naprężenia

[Inżynieria Biomateriałów, 93, (2010), 19-24]

#### Wprowadzenie

Niski moduł Younga, dobra biokompatybilność, wysoka odporność na korozje tytanu oraz jego stopów, w porównaniu do bardziej konwencjonalnych materiałów takich jak stale austenityczne oraz stopy na bazie kobaltu, w ostatnich dekadach wpłynęło na wzrost ich wykorzystania jako biomateriałów [1]. W wielu sytuacjach powierzchnię tytanu i jego stopów należy poddać dodatkowemu procesowi poprawiającemu ich właściwości użytkowe. Proces ten może być realizowany poprzez mechaniczne [2] lub dyfuzyjne utwardzenie [3]. Niemniej jednak, pokrycie ich powierzchni cienka diamentopodobną warstwą węglową (DLC - diamond-like carbon) o dobrej adhezji do podłoża poprawia najlepiej ich właściwości i żywotność w zastosowaniach medycznych [4-7]. Istnieje wiele różnych technik wytwarzania warstw DLC. Zaliczamy do nich chemiczne osadzania z fazy gazowej (CVD - chemical vapor deposition), rozpylanie magnetronowe, osadzanie przy użyciu wiązki jonów [8-12].

W zależności od metod i parametrów wytwarzania warstw DLC - quasi-amorficznych, metastabilnych, czasami uwodorodnionych materiałów zawierających mieszaninę atomów węgla o hybrydyzacji sp<sup>3</sup>, sp<sup>2</sup> i czasami sp<sup>1</sup>, ich właściwości użytkowe mogą się zmieniać w bardzo szerokim zakresie. W wielu przypadkach bombardowanie energetycznymi jonami w trakcie wzrostu warstwy jest niezbędne, aby otrzymać diamentopodobną strukturę. Tym samym w warstwie powstają wysokie naprężenia własne, na które składają się

# THE RESIDUAL STRESS IN CARBON FILMS DEPOSITED ON TITANIUM SUBSTRATES

RAFAŁ RACZKOWSKI, MARIUSZ DUDEK \*

Technical University of Lodz, Institute of Materials Science and Engineering, Stefanowskiego 1/15, 90-924 Lodz, Poland \* E-mail: mardudek@p.lodz.pl

#### Abstract

High compressive stress present in carbon films significantly limits their thickness because of delamination. In this work, the effect of substrate bias on the amount of stress in carbon films deposited on titanium substrate by the RF PECVD technique was investigated. The results obtained show that the Stoney formula provides a very convenient and accurate way to measure the stress in the case of films deposited on selected substrates. The maximum of compressive stress is observed at low bias voltage (-300 V) and it steadily decreases with the increasing value of this voltage. In the range from -500 V to -600 V the measured stress changes from compressive to tensile and it continuously increases with further bias increase. The effects of the film microstructure on the film's internal stress were also studied using Raman spectroscopy.

Keywords: RF PECVD, carbon film, stress

[Engineering of Biomaterials, 93, (2010), 19-24]

#### Introduction

Due to their lower modulus, superior biocompatibility and enhanced corrosion resistance, an increasing use of titanium and titanium alloys as biomaterials, when compared to more conventional materials like stainless steel or cobaltbased alloys, has been taking place for the last decades [1]. In more cases surface of titanium and its alloys have to be treated. This process can by realized by mechanical [2] and diffusion hardening [3]. However, coating titanium components with well adhering thin diamond-like carbon (DLC) films could significant improve their performance and lifetime as biomaterials [4-7]. Various deposition techniques have been employed to produce of DLC films; this includes chemical vapor deposition (CVD), magnetron spattering and ion beam spattering [8-12].

Depending on method and parameters of deposition of DLC films – quasiamorphous, in most cases hydronegenated and metastable materials, containing a mixture of sp<sup>3</sup>, sp<sup>2</sup> and sometimes even sp<sup>1</sup> coordinated carbon atoms, its utilize properties can change in wide range. In most cases a bombardment by energetic species during the growth of a film is necessary in order to obtain the DLC structure, thereby high residual stress is formed in that film. Residual stress is composed of intrinsic stress, induced during the film growth, and extrinsic stress caused by the differences in thermal expansion coefficients between the film and the substrate.

The residual stress has significant influence on mechanical properties of coat detail, among other things on its temporary and fatigue strength, in particular for relatively naprężenia wewnętrzne powstałe podczas wzrostu warstwy oraz zewnętrzne spowodowane różnicą w wartościach współczynnika rozszerzalności cieplnej warstwy i podłoża.

Naprężenia własne mają znaczący wpływ na właściwości mechaniczne pokrytych detali, między innymi na ich wytrzymałość doraźną i zmęczeniową, w szczególności dla relatywnie grubych warstw naprężenia skumulowane w warstwie prowadzą do jej odwarstwienia od podłoża [11,13,14]. Celowa staje się zatem dokładna znajomość naprężeń w wytwarzanych warstwach oraz ich właściwe kształtowanie, polegające między innymi na wytworzeniu w warstwie stanu naprężeń wzdłużnych ściskających [15,16].

Specyficzna budowa warstw DLC nastręcza wiele problemów przy wyznaczaniu naprężeń. Między innymi stosowanie metody "sin²Ψ" bazującej na dyfrakcji promieni rentgenowskich uniemożliwia quasi-amorficzna struktura tych warstw. Z tego powodu Knight i White [17] bazując na analizie widm Ramana, zaproponowali nową metodę pomiaru naprężeń w warstwach węglowych. Polega ona na określeniu przesunięcia położenia w widmie pasma pochodzącego od diamentu obecnego w warstwie (tzw. pasma diamentowego) względem pasma dla diamentu pozostającego w stanie wolnym od naprężeń (1332 cm<sup>-1</sup>). W przypadku przesunięcia pasma diamentowego w stronę wyższych wartości liczby falowej (dodatnie przesunięcie) w warstwie DLC występują naprężenia ściskające, natomiast ujemna wartość przesunięcia (położenie pasma przesuwa się w stronę wartości niższych) jest wynikiem obecności napreżeń rozciągających. Stosowalność tej metody jest ograniczona do warstw węglowych wytwarzanych w procesach CVD wspomaganych plazmą mikrofalową (MW PECVD - microwaves plasma enhanced CVD) oraz w procesach CVD z gorącym żarnikiem (HF CVD - hot filament CVD). W przypadku warstw wytwarzanych w procesie plazmochemicznym z elektrodą wysokiej częstotliwości (RF PECVD - radio frequency plasma enhanced CVD) w otrzymywanych widmach Ramana nie można w sposób jednoznaczny zidentyfikować pasma diamentowego [18-20], tym samym jedyną metodą umożliwiającą wyznaczenie naprężenia w tych warstwach jest metoda bazująca na równaniu Stoney'a [21]:

$$\sigma_{f} = \frac{1}{6} \frac{E_{s}}{1 - v_{s}} \frac{h_{s}^{2}}{h_{f}} \left( \frac{1}{R_{c}} - \frac{1}{R_{s}} \right)$$
(1)

gdzie E<sub>s</sub> oznacza moduł Younga podłoża, v<sub>s</sub> - współczynnik Poissona podłoża, h<sub>s</sub> – grubość podłoża, h<sub>f</sub> – grubość warstwy, R<sub>s</sub> – promień krzywizny próbki przed depozycją, R<sub>c</sub> – promień krzywizny próbki po depozycji. Dodatkową zaletą tej metody jest możliwość wyznaczenia naprężeń bez znajomości wartości moduł Younga warstwy, przy czym wartość ta nie powinna być zbliżona do wartości modułu Younga podłoża [22,23].

W prezentowanej pracy warstwy węglowe były osadzane na podłożu z tytanu przy użyciu metody RF PECVD, w której wartość potencjału autopolaryzacji jest dominującym czynnikiem wpływającym na strukturę i właściwości wytwarzanych warstw. Wartość potencjału autopolaryzacji podniesiona do kwadratu dla danego reaktora plazmochemicznego jest wprost proporcjonalna do mocy dostarczonej z generatora RF, a odwrotnie proporcjonalna do ciśnienia w reaktorze [13,24]. Różna wartość potencjału autopolaryzacji nie tylko wpływa na zjawiska zachodzące na powierzchni wzrastającej warstwy, ale także na zjawiska rozkładu molekuł prekursora w plazmie [25]. Dla warstw wytwarzanych w procesie RF PECVD wartość naprężeń własnych jest bezpośrednio związana z ilością atomów węgla w konfiguracji sp3, która zależy od zewnętrznie kontrolowanych parametrów procesu osadzania [13,26]. Wpływ mikrostruktury na napreżenia własne w warstwach badany był przy użyciu spektroskopii Ramana.

thick films the stress cumulated in films leading to detached from substrate [11,13,14]. Thus, it's necessary to know the stresses in deposited films, and their proper forming, among other things on consists in creation of longitudinal compressive stresses in films [15,16].

The specific structures of DLC films offer difficulties in calculate of stresses. Among other things lack in XRD spectra diffraction peeks make impossible apply the  $sin^2\Psi$ technique to stress determination. For this reason Knight and White [17] based on analyses of Raman spectra proposed new method of stress measurement in carbon films. This method consists in determination of diamond peak shift in given sample in comparison of diamond peak in free stress sample. In the case of shift of diamond peak into higher frequency (positive shift) in DLC film occur compressive stress, however negative value of shift (peak shift into lower frequency) is results existence of tensile stress. Applicability of this method is limited to carbon films deposited in CVD process assisted by microwaves plasma (MW PECVD) and CVD process with hot filament (HF CVD). In the case of films deposited in plasma chemical process with radio frequency electrode (RF PECVD) in received Raman spectra diamond peak is difficult to identification [18-20], thereby the only one method enable to stress measurement of this films is method based on Stoney formula [21]:

$$\sigma_{f} = \frac{1}{6} \frac{E_{s}}{1 - v_{s}} \frac{h_{s}^{2}}{h_{f}} \left( \frac{1}{R_{c}} - \frac{1}{R_{s}} \right)$$
(1)

where  $E_s$  denotes Young's modulus of substrate,  $v_s$  - Poisson's ratio of substrate,  $h_s$  - thickness of the substrate,  $h_f$  - thickness of carbon film,  $R_s$  - radius of curvature before deposition,  $R_c$  - composite radius of curvature of a film coated substrate. The additional advantage of this method is possibility of stress calculation without information about Young's modulus of film, however this value shouldn't be close to Young's modulus of substrate [22,23].

In this work, DLC films have been deposited on titanium substrates by the radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (RF PECVD) method, in which selfbias voltage of the substrate constitutes a dominant factor determining the structure and properties of fabricated films. The value of that voltage in a specific reactor is proportional to the RF power and inversely proportional to the pressure in the system [13,24]. Varying bias of the substrate does not only affect the phenomena taking place on the surface of the growing film but it also influences the fragmentation of the precursor molecules in the plasma [25]. For films fabricated using the RF PECVD technique, the value of intrinsic stresses is directly correlated with the fraction of sp3 carbon atoms, which in turns is affected by a combination of deposition parameters [13,26]. The effects of the film microstructure on the film internal stress were also studied using Raman spectroscopy.

#### **Experimental setup**

The carbon films were prepared on titanium substrate with the help of radio frequency (13.56 MHz) plasma discharge in the vacuum system described in detail elsewhere [8,10]. The substrates were in the form of rectangle cut from thin titanium sheets ( $35 \times 25 \times 0.43$  mm). Prior to the deposition process substrates were ultrasonically cleaned and washed in acetone. Further cleaning was obtained by ion sputtering in a high intensity RF plasma discharge for 20 min at 1000 V and 5 Pa of residual pressure. The deposition processes were performed at 80 Pa pressure using pure CH<sub>4</sub> atmosphere and various values of the negative self-bias voltage (from 300 to 700 V).

#### Materiały i metody

Warstwy węglowe zostały osadzone na podłożu z tytanu z użyciem plazmy wyładowania o częstotliwości radiowej (13,56 MHz) na stanowisku próżniowym opisanym w pracach [8,10]. Podłoże było w postaci prostokąta wyciętego z cienkiego arkusza tytanowej blachy (35×25×0,43 mm). Przed procesem osadzania podłoże zostało umyte w myjce ultradźwiękowej w kąpieli acetonowej. Następnie przeprowadzone zostało czyszczenie poprzez rozpylanie jonowe w intensywnym wyładowaniu RF trwającym 20 min przy -1000 V i 5 Pa resztkowego ciśnienia. Procesy osadzania przeprowadzone zostały w atmosferze czystego CH<sub>4</sub> przy ciśnieniu 80 Pa i różnych wartościach ujemnego potencjału autopolaryzacji (od 300 do 700 V).

Wartość naprężeń w warstwach wyznaczona została w oparciu o równania Stoneya (1). Promienie krzywizny tytanowego podłoża przed i po procesie osadzania mierzone były za pomocą profilometru Hammel Tester T1000. Profilometr ten został także użyty do pomiaru grubości warstw.

Skład fazowy warstw był badany przy użyciu spektroskopu Ramana firmy Jobin-Yvon typu T-64000 wyposażonego w laser Ar<sup>+</sup> ( $\lambda$  = 514 nm). Moc lasera dochodziła do 200 mW przy średnicy plamki 1 µm. Wyniki wstecznie rozproszonego światła były zbierane dla liczby falowej z zakresu od 899 cm<sup>-1</sup> do 1899 cm<sup>-1</sup>. Wszystkie pomiary zostały przeprowadzone w temperaturze pokojowej przy ciśnieniu atmosferycznym.

#### Wyniki i dyskusja

Właściwości warstw węglowych wytworzonych w procesie RF PECVD z prekursorem w postaci metanu mogą być kontrolowane przy użyciu dwóch zewnętrznych parametrów procesu: ciśnienia i mocy dostarczonej do elektrody RF. Tym samym, zakładając stałość ciśnienia w reaktorze, może być badany wpływ potencjału autopolaryzacji (wprost proporcjonalny do pierwiastka z mocy). Jak pokazał Tachibana i współautorzy [27], wyższy potencjał autopolaryzacji prowadzi do wyższego współczynnika osadzania warstwy w wyniku wzrostu dysocjacji metanu w plazmie. Jednakże, jak pokazuje RYS. 1 współczynnik osadzania wzrastał dla potencjału z przedziału od -300 V do -500 V a następnie gwałtownie spadał. Maksimum to, wcześniej obserwowane przez Itoh i współautorów [28], można wyjaśnić jako wynik rywalizacji pomiędzy procesem wzrostu a trawienia warstwy [29,30].

Na podstawie uzyskanych wyników z pomiarów promienia krzywizny oraz grubości warstwy w oparciu o równanie Stoney'a (1) dla E<sub>s</sub> = 110 GPa i v<sub>s</sub> = 0,32 zostały wyznaczone naprężenia występujące w wytworzonych warstwach węglowych (RYS. 2). Dla niskich wartości potencjału autopolaryzacji naprężenia w warstwie są wysokie (9,40 GPa) i mają charakter naprężeń ściskających. Następnie stale maleją wraz ze wzrastającym potencjałem i osiągają wartość bliską zero dla potencjału autopolaryzacji bliskiego -500 V. W tym obszarze znak naprężeń się zmienia i z dalszym wzrostem potencjału autopolaryzacji obserwujemy wzrost naprężeń rozciągających. Wynik ten jest sprzeczny z wcześniejszymi pracami prezentującymi wysokie naprężenia ściskające w warstwach węglowych. Pojawienie się naprężeń rozciągających może być wyjaśnione wzrostem energii jonów docierających do podłoża, a tym samym jego temperatury wraz z podwyższeniem potencjału autopolaryzacji. Według Keuddell'a i współautorów [29,30], w przypadku plazmy metanowej wyższa temperatura podłoża prowadzi do procesu trawienia warstwy, co wyjaśnia niski współczynnik osadzania dla tych wartości potencjału autopolaryzacji. Jednakże niski The values of film stresses were calculated from the curvature of titanium substrates, measured before and after deposition with the help of a Hammel Tester T1000 profilometer, using the Stoney formula (1). This profilometer was also used to measurement of films thickness.

The microstructures of the films were investigated using the Jobin-Yvon T64000 Raman spectrometer equipped with an Ar<sup>+</sup> ion laser ( $\lambda$  = 514 nm). The power of the laser was up to 200 mW with a 1 µm spot diameter. The data backscattered light was collected for wavenumber in the ranged from 899 cm<sup>-1</sup> to 1899 cm<sup>-1</sup>. All measurements were carried out at room temperature and in air atmosphere.

#### **Results and Discussions**

The properties of carbon films fabricated by RF PECVD method can be controlled using two deposition parameters, namely power supplied to the electrode and system pressure. At constant pressure, the effect of the RF power on the substrate bias voltage can be examined. As Tachibana et al. have noted, an increase of the substrate bias voltage induces a higher deposition rate caused by the higher rate of methane decomposition in plasma [27]. However, FIG. 1 shows that the deposition rate increases for self-bias voltage in the range from 300 V to 500 V and next suddenly decreases. This maximum, prior observed by Itoh et al. [28], can be explained as a result of the competition between deposition and etching processes, characterized by different rates in different ranges of self-bias voltage [29,30].



RYS. 1. Współczynnik osadzania warstwy węglowej w funkcji potencjału autopolaryzacji. FIG. 1. Deposition rate of carbon films deposited at different bias voltage.

Based on obtained results of measurements of curvature radius and films thickness using the Stoney formula (1) for  $E_s = 110$  GPa and  $v_s = 0.32$  was calculated the stress occur in deposited carbon films (FIG. 2). For low substrate bias, stress is high (9.40 GPa) and of a compressive character. Then it decreases steadily with an increasing bias only to reach nearly zero for approximately 500 V. In this area the sign of measured stress changes from compressive to tensile and then continuously increases with a bias. This result remains in an opposition to the prior ones, which showed high compressive stress in carbon films. The appearance of tensile stress can be explained on a basis of high substrate bias leading to an increase of ion energy and surface temperature. According to Keudell et al. [29,30], in the case of methane plasma higher substrate temperature promotes



RYS. 2. Naprężenia własne w funkcji potencjału autopolaryzacji.

FIG. 2. Internal stress as a function of self-bias voltage.

współczynnik osadzania może być wynikiem dyfuzji atomów węgla z warstw węglowych do tytanowego podłoża będącej wynikiem bombardowania powierzchni energetycznymi jonami. Potwierdzeniem tej interpretacji obecności naprężeń rozciągających w warstwach węglowych wytwarzanych przy wysokich wartościach potencjału autopolaryzacji jest zmiana promieni krzywizny tytanowych próbek przed i po bombardowaniu jonami ich powierzchni podczas procesu trawienia w plazmie, która jest identyczna do tej obserwowanej po procesie osadzania warstwy węglowej.

Wzrost energii jonów bombardujących powierzchnie dla potencjału autopolaryzacji z przedziału od -300 V do -500 V prowadzi do intensyfikacji lokalnego grzania. W konsekwencji naprężenia ściskające ulegają zmniejszeniu w wyniku zachodzącej relaksacji termicznej struktury warstwy węglowej. Wynik ten jest podobny do przedstawionego przez Peng'a i współautorów [31].

Widma Ramana warstw węglowych osadzonych na podłożu z tytanu przy różnych wartościach potencjału autopolaryzacji zostały przedstawione na RYS. 3. Porównując te widma można zaobserwować duże podobieństwo kształtów poszczególnych widm. Na wszystkich są widoczne dwie główne cechy - szerokie pasmo G oraz pasmo D. Pasmo G z maksimum w przedziale 1580-1600 cm<sup>-1</sup> jest przypisane rozpraszaniu na wiązaniach sp<sup>2</sup> atomów węgla związanym z grafitem. Pasmo D w pobliżu 1350 cm<sup>-1</sup> związane jest z istniejącym nieuporządkowaniem wynikającym z tworzenia się wiązań sp<sup>3</sup> atomów węgla pomiędzy przylegającymi płaszczyznami grafitu [32,33]. Aby przeprowadzić szczegółową analizę otrzymanych widm zostały one opisane przy użyciu dwóch krzywych Gaussa. RYS. 4 pokazuje przykład tej analizy.

Stosunek intensywności pasma D do G ( $I_p/I_G$ ) warstwy DLC jest używany do wyznaczenia liniowych rozmiarów krystalitów ( $L_a$ ) klastrów grafitu [34]. Stosunek  $I_p/I_G$  (RYS. 5) zmienia się od 0,58 do 0,77, a odpowiadające im rozmiary klastrów zmieniają się od 7,6 do 5,7 nm. W przeciwieństwie do naprężeń w warstwie (RYS. 2), korelacja pomiędzy potencjałem autopolaryzacji a rozmiarami klastrów nie była obserwowana. Jednakże minimum naprężeń zostało osiągnięte dla maksymalnej wartości  $L_a$  = 7,6 nm ( $I_p/I_G$  = 0,58). Oznacza to, iż bardziej energetyczny proces osadzania prowadzi do wzrostu ilości wiązań sp², a tym samym do redukcji naprężeń ściskających w warstwie.





etching process, what explains low deposition rate observed at this value of bias. However, low deposition rate can also be a consequence of the diffusion of carbon atoms from the film to titanium substrate as a result of ion bombardment. A confirmation of this interpretation comes from an observed tendency of Ti sheet curvature change before and after ion bombardment during the pretreatment process. This change is similar to this measured for the carbon films deposited at higher bias.

An increase of the ion bombardment energies at the self-bias voltage between -300 V and -500 V leads to an intensive local heating (thermal spike). In consequence, the compressive stress is reduced as the structure undergoes thermal relaxation. These results are similar to those reported by Peng et al. [31].

FIG. 3 shows a series of Raman spectra of carbon films deposited on titanium substrate at various self-bias voltages. Comprise of these spectra we can observe large similarity of shape of individual spectrum. All the spectra of carbon films obtained in this work display two main features, the broad G peak as well as D peak. The G peak with maximum at around 1580-1600 cm<sup>-1</sup> has been assigned to the scattering by sp<sup>2</sup> bonded carbon associated with graphite. The D peak at around 1350 cm<sup>-1</sup> is associated with the disorder due to the formation of sp<sup>3</sup> bonded between graphite adjacent planes [32,33]. In order to carry out detail analysis of obtained spectra all of them were deconvoluted into two peaks using double Gaussian distribution peak fit. FIG. 4 shows example of this analysis.

The intensity ratio of the D peaks and G peaks ( $I_D/I_G$ ) is used to characterize the in-plane crystal size  $L_a$  of graphite cluster [34]. FIG. 5 shows this ratio as a function of selfbias voltage. The  $I_D/I_G$  ratio ranges from 0.58 to 0.77 corresponding to the graphite clusters' sizes from 7.6 nm to 5.7 nm respectively. In contrast to the films' stress (FIG. 2), no correlation between the graphite clusters and the selfbias voltage has been observed. However the minimum of stress is attained for the maximal graphite cluster  $L_a = 7.6$ nm ( $I_D/I_G = 0.58$ ). This means that a high energetic deposition leads to increasing of the sp<sup>2</sup> content and thus reduces the compressive stress.



RYS. 4. Przykład widma Ramana dla warstwy węglowej opisanego przy pomocy dwóch linii Gaussa. Wartość potencjału autopolaryzacji podczas procesu osadzania była równa -500 V. FIG. 4. Raman spectra of the film deposited at -500 V self-bias deconvoluted into two peaks using multiple Gaussian distribution peak fit.

Dokładna znajomość położenia pasma G ( $\omega_G$ ) warstw węglowych o podobnej strukturze dostarcza informacji na temat związku pomiędzy widmem Ramana a naprężeniami w warstwie. Wyższe wartości liczby falowej opisującej położenie pasma G jakie uzyskano w powyższych badaniach (RYS. 5) nie wynikają z obecności makroskopowych naprężeń ściskających jak sugerują to inne prace [35,36]. Najmniejsza wartość liczby falowej dla pasma G została otrzymana dla potencjału autopolaryzacji -500 V i następnie rośnie niezależnie od znaku wyznaczonych wartości naprężeń (RYS. 2).

#### Podsumowanie

W przedstawionej pracy badano naprężenia obecne w warstwach węglowych wytworzonych na podłożu tytanowym w urządzeniu RF PECVD. Dla przyjętych wartości potencjału autopolaryzacji, maksimum naprężeń ściskających jest obserwowane dla niskich wartości i stale maleje wraz ze wzrostem potencjału autopolaryzacji. Przy wartościach z przedziału od -500 V do -600 V znak mierzonych naprężeń zmienia się i następuje przejście od naprężeń ściskających do rozciągających, których wartość ciągle wzrasta wraz z potencjałem autpolaryzacji.

Minimalna wartość naprężeń (wartość bezwzględna) została otrzymana dla najniższej wartości położenia pasma G w widmie Ramana, kiedy rozmiary liniowe klastrów grafitowych są największe. Jednakże, wyniki z analizy widm Ramana nie pozwalają w pełni na jednoznaczną ocenę wpływu struktury warstwy na wartość naprężeń pozostałych próbek, wytworzonych przy innych wartościach potencjału autopolaryzacji.

#### Podziękowania

Autorzy pracy dziękują prof. Stanisławowi Miturze i dr Piotrowi Niedzielskiemu (Politechnika Łódzka, Instytut Inżynierii Materiałowej) za stymulującą dyskusję oraz dr Marcinowi Kozaneckiemu (Politechnika Łódzka, Katedra Fizyki Molekularnej) za dostęp do spektrometru Ramana. Praca była finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (Grant Nr 3T08C06129).



RYS. 5. Stosunek intensywności  $I_D/I_G$  oraz położenie pasma G w funkcji potencjału autopolaryzacji. FIG. 5.  $I_D/I_G$  intensity ratio and G band peak position as function of self-bias voltage.

The exact position of the G ( $\omega_G$ ) peaks provides the link between Raman data and the residual stress in similarly structured carbon films. In this study, the high frequency of the G peak in carbon films (FIG. 5) is not due to its high compressive macroscopic stress as it has been suggested [35,36]. The lowest frequency of G peak is observed at -500 V of the substrate bias and it increases in both directions even though the measured stress is compressive for lower and tensile for higher values of bias (FIG. 2).

#### Summary

In this paper, the stresses presented in carbon films prepared on titanium substrate using the RF PECVD deposition system, were investigated. For considered range of self-bias voltage, the maximum of compressive stress is observed at low value and it steadily decreases with an increasing bias. In the range from -500 V to -600 V the sign of measured stress changes and it pass from compressive to tensile, which value then continuously increases with bias.

The minimum of stress (absolute value) was obtained for the samples with the lowest frequency of G peak in their Raman spectra, when graphite cluster have the maximal value. However, no general correlation between the film microstructure, studied by Raman spectroscopy, and the film stress has been observed for the remaining samples, deposited at another values of self-bias voltage.

#### Acknowledgments

We thank to Prof. Stanislaw Mitura and dr Piotr Niedzielski (Technical University of Lodz, Institute of Materials Science and Engineering) for stimulating discussions and dr Marcin Kozanecki (Technical University of Lodz, Department of Molecular Physics) for an access to the Raman spectrometer. This work was financed by Polish Ministry of Science and Higher Education (Grant No 3T08C06129).

#### Piśmiennictwo

24

[1] D. Dowson, Friction and Wear of Medical Implants and Prosthetic Devices, ASM Handbook, Vol. 18, ASM International, 1992, p. 656-664.

[2] V. Fridrici, S. Fouvry, Ph. Kapsa, Effect of shot peening on the fretting wear of Ti–6AI–4V, Wear 250 (2001), 642

[3] M. Dudek, S. Fouvry, B. Wendler, Ph. Kapsa, T. Liskiewicz, The effect of diffusion treatments in a glow-discharge plasma in  $Ar+O_2$  atmosphere on friction and wear of Ti–6Al–4V alloy, Vacuum 70 (2003), 187.

[4] E. Mitura, S. Mitura, P. Niedzielski, Z. Has, R. Wolowiec, A. Jakubowski, J. Szmidt, A. Sokolowska, P. Louda, J. Marciniak, B. Koczy, Diamond-like carbon coatings for biomedical applications, Diamond and Related Materials 3 (1994), 896.

[5] S. Mitura, A. Mitura, P. Niedzielski, P. Couvrat, Nanocrystalline diamond coatings, Chaos, Solitons and Fractals 10 (1999), 2165.
[6] D. Bociąga, J. Grabarczyk, P. Niedzielski, M. Krakus, K. Mitura, Zastosowanie biomateriałów z warstwami węglowymi do przekłuwania ciała, Inżynieria Biomateriałów 43-44 (2005), 66.

[7] B. Burnat, W. Kaczorowski, G. Bogusławski, T. Blaszczyk, H. Scholl, Corrosive features of Ti with nanocrystalline diamond layers obtained by means radio freguency and microwave/radio freguency plasma chemical vapor deposition methods, Inżynieria Biomateriałów 56-57 (2006), 34.

[8] S. Aisenberg, R. Chabot, Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon, Journal of Applied Physics 42 (1971), 2953.
[9] Z. Has, S. Mitura, M. Cłapa, J. Szmidt, Electrical properties of thin carbon films obtained by r. F. Methane decomposition on an R. F. -powered negatively self-biased electrode, Thin Solid Films 136 (1986), 161.

[10] S. Mitura, Z. Has, V.I. Gorokhovsky, System for depositing hard diamond-like films onto complex-shaped machine elements in an r.f. arc plasma, Surface and Coatings Technology 47 (1991), 106.

[11] P.C.T. Ha, D.R. McKenzie, M.M.M. Bilek, E.D. Doyle, D.G. McCulloch, P.K. Chu, Control of stress and delamination in single and multi-layer carbon thin films prepared by cathodic arc and RF plasma deposition and implantation, Surface and Coatings Technology 200 (2006), 6405.

[12] Y. Lifshitz, Hydrogen-free amorphous carbon films: correlation between growth conditions and properties, Diamond and Related Materials 5 (1996), 388.

[13] A. Grill, Plasma-deposited diamondlike carbon and related Materials, IBM Journal of Research and Development 43 (1999), 147. [14] J. Sawicki, M. Dudek, Modelowanie metodą elementów skończonych naprężeń własnych w warstwach węglowych osadzanych na stali medycznej, Inżynieria Materiałowa 6 (2008), 854.

[15] S.G. Malhotra, Z.U. Rek, S.M. Yalisowe, J.C. Bilello, Analysis of thin films stress, Thin Solid Films 301 (1997), 45.

[16] A. Perry, J.A. Sue, P.J. Martin, Practical measurements of the residual stress in coatings Surface and Coatings Technology 81 (1996), 17.

[17] D.S. Knight, W.B. While, Characterization of diamond films by Raman spectroscopy, Journal of Materials Research 4 (1989), 385.
[18] M. Clapa, S. Mitura, P. Niedzielski, A. Karczemska, J. Hassard, Colour carbon coatings, Diamond and Related Materials 10 (2001) 112. [19] W. Okrój, M. Kamińska, L. Klimek, W. Szymański B. Walkowiak, Blood platelets in contact with nanocrystalline diamond surfaces, Diamond and Related Materials 15 (2006), 1535.

[20] A. Kluba, D. Bociaga, M. Dudek, Hydrogenated amorphous carbon films deposited on 316L stainless steel, Diamond and Related Materials 19 (2010), 533.

[21] M. Ohring, The Materials Science of Thin Films, Plenum Press, New York, 1992, p. 418, 552.

[22] H. Windischmann, K.J. Gray, Stress measurement of CVD diamond films, Diamond and Related Materials 4 (1995), 837.

[23] J.G. Kim, J. Yu, Comparative study of residual stress measurement methods on CVD diamond films, Scripta Materialia 39 (1998), 807.

[24] Y. Catherine, in Diamond and Diamondlike Films and Coatings, NATO-ASI Series B: Physics, R. E. Clausing, L.L. Horton, J.C. Angus, and P. Koidl, Eds., Plenum Publishing Co., New York, 1991, p. 193

[25] S. Mitura, Nucleation of Diamond Powder Particles in an RF Methane Plasma, Journal of Crystal Growth 80 (1987), 417.

[26] M.A. Tamor, W.C. Vassell, K.R. Carduner, Atomic constraint in hydrogenated "diamond-like" carbon, Applied Physics Letters 58 (1991), 592.

[27] K. Tachibana, M. Nishida, H. Harima, Y. Urano, Diagnostics and modelling of a methane plasma used in the chemical vapour deposition of amorphous carbon films, Journal of Physics D: Applied Physics 17 (1984), 1727.

[28] T. Itoh, N. Mutsukura, Mechanical properties of a-C:H thin films deposited by r.f. PECVD method, Vacuum 77 (2004), 11.

[29] A. von Keudell, W. Jacob, Growth and erosion of hydrocarbon films investigated by in situ ellipsometry, Journal of Applied Physics 79 (1996), 1092.

[30] A. von Keudell, Surface processes during thin-film growth, Plasma Sources Science and Technology 9 (2000), 455.

[31] X.L. Peng, T.W. Clyne, Residual stress and debonding of DLC films on metallic substrates, Diamond and Related Materials 7 (1998), 944.

[32] R.O. Dillon, J.A. Woollam, V. Katkanant, Use of Raman-Scattering to Investigate Disorder And Crystallite Formation in As-Deposited and Annealed Carbon-Films, Physical Review B 29 (1984), 3482.

[33] H.C. Tsai, D.B. Bogy, Critical Review: Characterization of diamondlike carbon films and their application as overcoats on thin-film media for magnetic recording, Journal of Vacuum Science and Technology A 5 (1987), 3287.

[34] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman spectrum of graphite, Journal of Chemical Physics 53 (1970), 1126.

[35] J. Schwan, S. Ulrich, V. Bathori, H. Ehrhardt, S.R.P. Silva, Raman spectroscopy on amorphous carbon films, Journal of Applied Physics 80 (1996), 440.

[36] S. Ager, S. Anders, A. Anders, I.G. Brown, Effect of intrinsic growth stress on the Raman spectra of vacuum-arc-deposited amorphous carbon films, Applied Physics Letters 66 (1995), 3444.

......