

protez i co raz to większa liczba ośrodków wyspecjalizowanych w ich zakładaniu, stawia przed nami wymóg zabezpieczenia przede wszystkim wyboru typu endoprotezy i sposobu jej zamocowania.

Pomimo różnic anatomicznych, konstrukcyjnych, wyniki endoprotezoplastyki biodra i kolana są porównywalne, a liczba wykonywanych operacji będzie stale wzrastała. Do tych wyzwań, muszą być przygotowani lekarze ortopedzi i inżynierowie.

Despite anatomic and structural differences the results of endoprosthesoplasty of the knee and hip joints are comparable and the number of operations will continually increase. This challenge must be faced by both orthopaedists and engineers.

Piśmiennictwo

- [1] Badura R. i wsp.: Kompozyty ceramiczno-ceramiczne do zastosowania w chirurgii ortopedycznej. Chir. Narz. Ruchu Ortop. Pol., 59, (1994), 3, 178-180.
- [2] Bert J.M., Koeneman J.D.: A comparison of the mechanical stability of Various Unicompartmental Tibial. Orthopaedics, 17, (1994), 6, 559-564.
- [3] Bieniek J. i wsp.: Potencjalne możliwości zastosowania nowych biomateriałów ceramicznych i kompozytowych w ortopedii i traumatologii. Chir. Narz. Ruchu Ortop. Pol., 59, (1994), 1, 69-73.
- [4] Buczek A. i wsp.: Badania zgodności biologicznej włókien szklanych. Chir. Narz. Ruchu Ortop. Pol., 59, (1994), 3, 176-177.
- [5] Buechel F.F. and coll.: Low contact stress meniscal bearing Unicompartmental Knee replacement : Long-term evaluation of cemented and cementless results. J. Orthop. Rheumatology, 7, (1994), 31-41.
- [6] Coombs R., Gristina A., Hungerford D.: Joint Replacement. C.V.Mosby.St. Louis...1990.
- [7] Ganson G. : Resultats des protheses unicompartmental PCA du genou. A propos de 115 cas avec un recul minimal de deux ans. Orthop. Traumatol., 2, (1992), 61-70.
- [8] Goodfellow J.W. and coll.: The Oxford Knee for unicompartmental osteoarthritis. The first 103 cases. J. Bone Jt Surgery, 70-B, (1988), 692-701.
- [9] Grosman F. i wsp.: Mechaniczne i materiałowe uwarunkowania rozwoju endoprotezoplastyki. Inżynieria materiałowa, 3-4, (1994), 73-76.
- [10] Gschwend N.: Surgical Treatment of Rheumatoid Arthritis. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York. 1980.
- [11] Gschwend N., Loehr J.: Der Gschwend- Scheier-Bühler /GSB/-Ersatz de rheumatischen Kniegelenks. Reconst. Surg. Traumat., 18, (1981), 174-194.
- [12] Gunston F.H.: Policentric Knee Arthroplasty. Prosthetic simulation of normal movement. J. Bone Jt Surgery, 53-B, (1971), 272-7.
- [13] Kim K.J., Chiba J., Rubash H.E.: In Vivo in Vitro analysis of Membranes from Hip Prosthese inserted without cement. J. Bone Jt Surgery, 76-A, (1994), 172-180.

References

- [14] Kubacki J. i wsp.: Endoprotezoplastyka stawu kolanowego. Chir. Narz. Ruchu Ortop. Pol., 54, (1969), 2, 134-138.
- [15] Kubacki J. i wsp.: Endoprotezoplastyka zawiasowa w leczeniu zmian reumatoidalnych i zwyrodnieniowych stawu kolanowego. Chir. Narz. Ruchu Ortop. Pol., 55, (1990), 401-409.
- [16] Kubacki J.: Endoprotezoplastyka saneczkowa przykładem częściowej alloplastyki stawu kolanowego. Mat. I Symp. Inżynieria Ortopedyczna i Protetyczna-IOP'97. Białystok
- [17] Le Nobel J., Paterson F.P.: Guepar Total Knee Prosthesis. Experiences at the Vancouver General Hospital. J. Bone Jt Surgery, 63-B, (1981), 257-260.
- [18] Marmor L.: Marmor modular knee unicompartmental disease. Minimum four year follow-up. J. Bone Jt Surgery, 294, (1993), 247-253.
- [19] Mittelmeier H., Heisel J., Siebel Th. : 10 years of experiences with metal-granular coating of cementless Autophor-hip-prosthesis and Titanium-Polyethylene Screw Cup CST. Chir. Narz. Ruchu Ortop. Pol., 59, (1994), 3, 223-225.
- [20] Polesiński Z. i wsp.: Badania nad syntezą cementów apatytowych dla ortopedii. Mat. I Symp. Inżynieria Ortopedyczna i Protetyczna-IOP'97. Białystok.
- [21] Rosiek G. i wsp.: Właściwości i badania zgodności biologicznej bioszklą fosforanowego. Chir. Narz. Ruchu Ortop. Pol., 59, (1994), 3, 174-175.
- [22] Scott R.D. and coll.: Mc Keever methalic hemiarthroplasty of the Knee in unicompartmental degenerative Arthritis. J. Bone Jt Surgery, 67-A, (1985), 203-207.
- [23] Shiers G.P.: Total replacement of the Knee. Acta orthop.belg., 39, (1973), 252-257.
- [24] Święcki Z.: Bioceramika dla ortopedii. IPPT, Warszawa, 1992.
- [25] Townley C.O.: Articular- Plate replacement Arthroplasty for the Knee Joint. Clin. Orthop., 36, (1990), 77-83.

KOMPOZYTOWE TWORZYWA: HYDROKSYAPATYT- WŁÓKNA WĘGLOWE

ANNA ŚLÓSARCZYK, ALICJA RAPACZ-KMITA
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI AKADEMII
GÓRNICZO-HUTNICZEJ W KRAKOWIE

Wstęp

Niekorzystne zmiany w biosystemie, jak również zły styl życia współczesnego człowieka, powodują rozwój różnorodnych schorzeń cywilizacyjnych, do których zaliczyć można nasilenie chorób układu kostnego, urazów kości oraz

COMPOSITE MATERIALS: HYDROXYAPATITE- CARBON FIBRES

ANNA ŚLÓSARCZYK, ALICJA RAPACZ-KMITA

FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS, UNIVERSITY OF
MINING AND METALLURGY IN CRACOW

Introduction

Unfavourable changes taking place in the biosystem as a whole, together with the unhealthy life style imply increased incidence of various pathological states in people, such as diseases of the osseous system, bone injuries or ligament

chorób więzadeł kostnych. W takich warunkach medycyna i inżynieria biomateriałowa stają przed nowym poważnym problemem, jakim jest zwiększone zapotrzebowanie na syntetyczne "części zamiennie" organizmu ludzkiego, czyli na wytworzone z biomateriałów implanty.

Jednym z głównych problemów związanych z wytwarzaniem i stosowaniem w medycynie materiałów implantacyjnych jest uzyskanie takich tworzyw, które swym składem chemicznym, fazowym, mikrostrukturą i wynikającymi stąd właściwościami w możliwie jak największym stopniu przypominałyby tkanki niedoborowe, zużyte czy też usunięte skutkiem procesów patologicznych. Od biomateriałów wymaga się nie tylko wysokiej zgodności biologicznej względem żywego organizmu, ale również odpowiednio wysokiej wytrzymałości mechanicznej, gdyż tylko spełnienie tych wymogów warunkuje długi czas użytkowania, czyli tzw. "czas życia implantów".

Należy podkreślić, że żaden z obecnie znanych materiałów implantacyjnych nie spełnia w stopniu całkowicie zadowalającym wszystkich wymogów stawianych implantom, stąd trwają nadal prace nad poszukiwaniem nowych i udoskonalaniem już istniejących materiałów dla medycyny. Jednym z takich kierunków badań jest opracowanie materiałów kompozytowych, w których wysoce biozgodna ale słaba mechanicznie osnowa hydroksyapatytowa lub TCP wzmocniana jest włóknami metalowymi, organicznymi lub węglowymi [1-3].

W niniejszej pracy przeprowadzono próby uzyskania za pomocą techniki prasowania na gorąco kompozytów hydroksyapatyt - włókna węglowe.

Część eksperymentalna

Przygotowanie próbek.

Badaniami objęto cztery rodzaje materiałów kompozytowych: hydroksyapatyt - włókna węglowe oraz jako próbki odniesienia - czystą fazowo ceramikę hydroksyapatytową. Do wytworzenia powyższych próbek użyto proszku hydroksyapatytowego wytworzonego w Katedrze Ceramiki Ogniotrwałej Szlachetnej i Technicznej WIMIC - AGH metodą mokrą, z użyciem CaO i H_3PO_4 jako surowców wyjściowych. Fazę wzmocniającą stanowiły włókna węglowe z poliakrylonitrylu (PAN) wyprodukowane w Katedrze Ceramiki Specjalnej WIMiC-AGH.

Zastosowano dwa rodzaje włókien węglowych:

- pochodzące z tkaniny węglowej włókna o średnicy $8\pm 9 \mu m$, na których powierzchni obok grup zasadowych obecnych w ilości $1,1\cdot 10^{-4}$ mol/g występują również grupy kwasowe: karboksylowe ($1,12\cdot 10^{-5}$ mol/g), laktonowe ($3,24\cdot 10^{-5}$ mol/g) i fenolowe ($0,12\cdot 10^{-5}$ mol/g)
- włókna pochodzące z włókny węglowej o średnicy $12\pm 13 \mu m$, których powierzchnia wykazuje charakter zasadowy (zawartość zasadowych grup funkcyjnych $5,6\cdot 10^{-4}$ mol/g).

Część włókien węglowych zastosowano do wytwarzania materiałów kompozytowych w postaci nie obrobionej, część natomiast poddano obróbce powierzchniowej, pokrywając je fosforanami wapnia. Pokrycia nanoszono metodą zol-żel, oddziaływując na powierzchnię włókien roztworem metoksyetanolu, w którym stosunek molowy $CaO:P_2O_5$ wynosił 3,34, co odpowiada stosunkowi molowemu $Ca:P = 1,67$.

Z proszku hydroksyapatytowego (80% obj.) oraz włókien węglowych (20% obj.) sporządzono zestawy, które po dokładnym wymieszaniu zmielono dwuetapowo na sucho w młynie obrotowo-wibracyjnym w czasie 20 minut. Zestawy przesiano przez sito o boku oczka 0,2 mm. Formowanie próbek i ich spiekanie przeprowadzono łącznie stosując technikę prasowania na gorąco w atmosferze argonu pod ciśnieniem 25 MPa, z czasem przetrzymywania w

defects. In this situation, medicine and biomaterials engineering face a new challenge which is intensive search for synthetic "spare parts" for the human body, i.e. implants made of biomaterials.

One of the most important problems connected with the manufacturing and use of implants in medicine is development of such materials which to the highest possible degree could imitate the defected or missing natural tissues in terms of chemical and phase composition, microstructure and properties. It is a strong requirement that biomaterials should be not only biocompatible with the living body but also that they should have high mechanical strength because this property determines the implant lifetime.

It should be emphasised that neither of the known implant materials can fully satisfy all the requirements and therefore the search for new biomaterials and investigations aimed at the improvement of the existing ones are being continued. One of the research directions is development of composites in which the hydroxyapatite matrix or TCP, with high biocompatibility but poor strength, is reinforced with metallic, organic or carbon fibres [1-3].

In the present work attempts have been made to prepare hydroxyapatite-carbon fibre composites by hot pressing technique.

Experimental

Sample preparation

Four types of composite materials were prepared from hydroxyapatite and carbon fibres. Pure hydroxyapatite was used as a reference material. The hydroxyapatite powder was produced by wet method, CaO and H_3PO_4 being starting materials, at the Department of Refractory and Technical Ceramics and Ceramic Whiteware, Faculty of Materials Science and Ceramics, University of Mining and Metallurgy. The reinforcement was provided by carbon fibres received from polyacrylonitrile (PAN) at the Department of Special Ceramics, Faculty of Materials Science and Ceramics, University of Mining and Metallurgy.

Two types of carbon fibres were used:

- fibres from carbon cloth, dia. $8\pm 9 \mu m$, with basic groups ($1,1\cdot 10^{-4}$ mol/g) and acidic groups: carboxylic ($1,12\cdot 10^{-5}$ mol/g), lactone ($3,24\cdot 10^{-5}$ mol/g) and phenolic ($0,12\cdot 10^{-5}$ mol/g) on the surface,
- fibres from carbon fibrin, dia. $12\pm 13 \mu m$, with basic groups on the surface ($5,6\cdot 10^{-4}$ mol/g).

Some of the fibres were used in the manufacturing of composites in the as-received state whereas others were subjected to surface treatment, i.e. coating with calcium phosphates. The coating operation was performed by a sol-gel technique in a methoxyethanol solution in which the $CaO:P_2O_5$ ratio was 3.34 corresponding to the molar ratio of $Ca:P = 1.67$.

The hydroxyapatite powder (80 vol %) and carbon fibre (20 vol %) blend, was intimately mixed and subsequently subjected to a two-stage dry-milling (20 min). The obtained blends were sieved (mesh size 0.2 mm). Moulding and sintering of the samples was done in one operation, i.e. hot pressing in an argon atmosphere under the pressure of 25 MPa. The maximum temperature of $1100^\circ C$ was maintained for 30 min. The samples in the form of blocks were cut into cuboid beams, dimensions of $50\cdot 5\cdot 5$ mm. The reference samples were prepared in the same way, using the matrix material, i.e. the hydroxyapatite powder, alone.

The investigated materials are listed in TABLE 1.

Examination of physicochemical properties

Carbon fibres alone were subjected to preliminary exami-

Symbol tworzywa Composite symbol	Skład wyjściowy tworzywa Starting composition
A1	20%obj. włókien węglowych z włókniny pokrytych fosforanami wapnia, 80%obj. HAp 20 vol. % carbon fibres from carbon fibrin coated with calcium phosphates, 80 vol.% HAp
A2	20%obj. Włókien węglowych z włókniny (bez pokrycia), 80%obj. HAp 20 vol.% fibres from carbon fibrin (uncoated), 80 vol.% HAp
B1	20%obj.włókien węglowych z tkaniny pokrytych fosforanami wapnia, 80%obj. HAp 20 vol.% fibres from carbon cloth coated with calcium phosphates, 80 vol.% HAp
B2	20%obj. włókien węglowych z tkaniny (bez pokrycia), 80%obj. HAp 20 vol.% fibres from carbon cloth (uncoated), 80 vol.% HAp
H	próbki odniesienia – czysta fazowo ceramika hydroksyapatytowa reference samples - pure hydroxyapatite ceramics

TABELA 1. Badane tworzywa kompozytowe: hydroksyapatyt - włókna węglowe.
TABLE 1. Investigated composite materials: hydroxyapatite - carbon fibres.

temperaturze maksymalnej 1100°C równym 30 minut. Uzyskane w formie krążków próbki kompozytowe pocięto piłą diamentową na prostopadłościennie beleczki o wymiarach 50·5·5 mm. Jako próbki odniesienia przygotowano w identyczny sposób kształtki z materiału osnowy tzn. z samego proszku hydroksyapatytowego. Wykaz badanych tworzyw zamieszczono w TABELI 1.

Badania właściwości fizykochemicznych.

Wstępnym badaniom poddano same włókna węglowe, a mianowicie przeprowadzono obserwacje skaningowe powierzchni włókien przed i po ich pokryciu fosforanami wapnia (JEOL 5400) oraz wykonano analizę chemiczną na powierzchni włókien metodą EDS stosując mikroanalizator LINK AN 10000.

Metodą ważenia hydrostatycznego wyznaczono gęstość pozorną oraz porowatość otwartą uzyskanych tworzyw kompozytowych.

Zmierzono wytrzymałość na zginanie próbek przy rozstawie podpór 40 mm i szybkości przykładanego obciążenia 0,1 mm/min. (ZWICK 7005, model 1435).

Powierzchnie przełamów poddano badaniom w mikroskopie skaningowym.

Stosując technikę nieniszczących badań ultradźwiękowych wyznaczono prędkości rozchodzenia się podłużnej i poprzecznej fali ultradźwiękowej w próbkach kompozytów i na tej podstawie obliczono stałe materiałowe tworzyw: moduł Younga (E), moduł sztywności (G) oraz liczbę Poissona (μ) (UZP 1 INKO).

Wyniki badań - omówienie

Przeprowadzone obserwacje skaningowe oraz badania EDS wykazały, że włókna węglowe nie pokrywane oraz pokrywane fosforanami wapnia wykazują istotne różnice w obrazie oraz składzie chemicznym powierzchni.

Włókna nie pokrywane na całej swej długości są gładkie i wykazują obecność jedynie pierwiastka węgla. Natomiast na powierzchni włókien poddanych procesowi pokrywania za pomocą fosforanów wapnia obecne są liczne zgrubienia będące wytrąceniami obcej fazy (RYS. 1). Wydzieliny te ściśle przylegają do powierzchni włókien. W badaniach EDS na całej powierzchni włókien pokrywanych, a nie tylko w miejscach zgrubień, stwierdzono obecność Ca, P, O, co potwierdza, że powierzchnie te pokryte zostały fosforanami wapnia (RYS. 2). Zaobserwowano, że wyraźnie lepszemu pokryciu uległy włókna pochodzące z włókniny węglowej, aniżeli te, które uzyskano z tkaniny węglowej. Dowodzi to, że obecność grup zasadowych sprzyja formowaniu się na powierzchni włókien powłok fosforanów wapnia nanoszonych w środowisku ciekłym techniką zol-zel.

nation, involving microscopic observation (JEOL 5400) of fibre surfaces before and after coating with calcium phosphates and surface chemical analysis by means of energy dispersive X-ray analyser (EDS, LINK AN 10000). Hydrostatic weighing was used to estimate the apparent density and open porosity of the obtained composite materials.

Bending strength was determined at the support spacing of 40 mm and deformation rate of 0.1 mm/min (ZWICK 7005, model 1435).

Fractured samples were observed under a scanning electron microscope (SEM).

The non-destructive technique involving the measurement of ultrasonic wave (both transverse and longitudinal) propagation in the composite materials, allowed for the calculation of Young's modulus (E), modulus of rigidity (G) and Poisson's number (μ) (UZP 1 INKO).

Results and discussion

Microscopic observations and EDS analysis have shown that carbon fibres in the as-received state and after coating with calcium phosphates significantly differ in morphology and chemical composition of the surface. The surface of uncoated fibres is smooth and only carbon is found in the EDS spectrum. On the coated fibres, many thickened regions with a rough surface and different chemical composition are present (FIG. 1). These are deposits of another phase, closely adhering to the fibre surface. According to the EDS analysis, Ca, P and O are present not only in the thickened regions but on the whole surface of the fibres, thus confirming the formation of a calcium phosphate coating (FIG. 2). It has been stated that better coating is produced when the fibres are taken from carbon fibrin than from carbon cloth. This indicates that basic groups favour the formation of calcium phosphate on the surface of carbon fibres in the applied sol-gel process.

The obtained composite materials had apparent densities in the range from 2.85 to 3.94 g/cm³. Density of the reference samples made of pure hydroxyapatite was 3.14 g/cm³. Open porosity of the composite sinters ranged from 0.31 % (A1) to 2.30 % (B1) and was higher than that of hydroxyapatite samples HAp (0.06 %). The measured densities and open porosities are listed in TABLE 2. Remarkable differences were observed in bending strength of the investigated materials. (FIG. 3). It has been stated that good quality calcium phosphate coating deposited on the surface of carbon fibres has definitely a positive effect on the strength of the hydroxyapatite-carbon fibre compos-

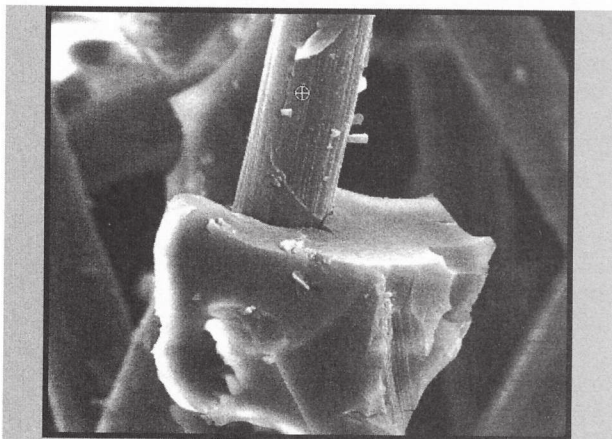
Uzyskane tworzywa kompozytowe wykazywały gęstość pozorną w przedziale od 2,85 g/cm³ do 3,04 g/cm³; gęstość próbek odniesienia będących monofazową ceramiką hydroksyapatytową wynosiła 3,14 g/cm³. Porowatość otwarta spieków kompozytowych wahała się od 0,31% (tworzywo A1) do 2,30% (tworzywo B1) i była wyższa w stosunku do próbek wykonanych z materiału osnowy HAp (0,06%). Wyniki oznaczeń gęstości pozornej i porowatości otwartej zamieszczono w TABELI 2.

Symbol tworzywa Composite symbol	Porowatość otwarta / Open porosity [%]	Gęstość pozorną / Apparent density [g/cm ³]
A1	0,31	3,04
A2	1,82	2,97
B1	2,30	2,85
B2	1,85	3,01
H	0,06	3,14

TABELA 2. Gęstość pozorną i porowatość otwarta tworzyw kompozytowych: hydroksyapatyt-włókna węglowe.
TABLE 2. Apparent density and open porosity of hydroxyapatite-carbon fibre composites.

ites. Sintering of composites, in which thermal expansion coefficients of the matrix and the reinforcing element are significantly different, as in the case of carbon fibres ($\alpha = 1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) and the hydroxyapatite matrix ($\alpha = 11,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), may generate thermal stresses and lead to ultimate destruction of the samples. Such behaviour was observed in the case of composite material prepared from HAp and uncoated fibres from carbon cloth (samples B2). Because of high stresses generated on hot pressing, the samples removed from the graphite mould were cracked.

Such behaviour was observed in the case of composite material prepared from HAp and uncoated fibres from carbon cloth (samples B2). Because of high stresses generated on hot pressing, the samples removed from the graphite mould were cracked.

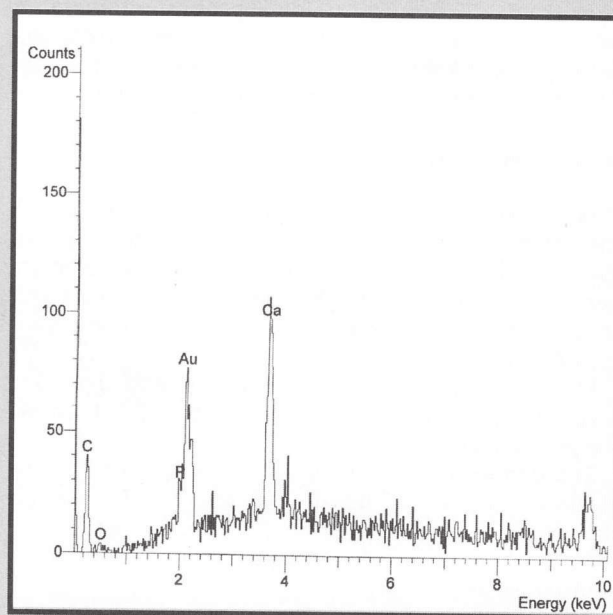


RYS. 1. Włókna węglowe pokryte fosforanami wapnia.
FIG. 1. Carbon fibres coated with calcium phosphates.

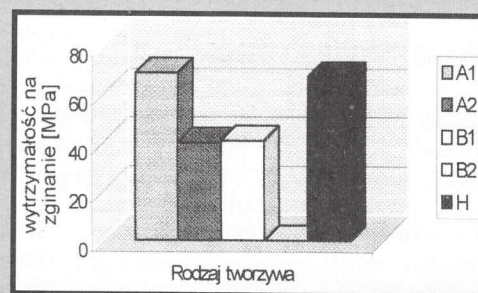
Wyraźne zróżnicowanie wykazały badane próbki w zakresie wytrzymałości na zginanie (RYS. 3). Stwierdzono bez wątpienia pozytywny wpływ jakości warstwy fosforanów wapnia naniesiona na powierzchnię włókien na wzrost wytrzymałości uzyskanych kompozytów włókna węglowe - osnowa hydroksyapatytowa. W przypadku tego typu tworzyw, z uwagi na dość znaczną różnicę współczynników rozszerzalności cieplnej włókien węglowych ($\alpha = 1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) i hydroksyapatytu ($\alpha = 11,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) istnieje podczas spiekania niebezpieczeństwo wystąpienia naprężeń cieplnych, prowadzących w skrajnych przypadkach nawet do zniszczenia próbek. Zjawisko takie zaobserwowano w przypadku tworzywa kompozytowego: HAp - nie pokrywane włókna z tkaniny węglowej (próbki B2). Podczas prasowania na gorąco tego materiału wystąpiły tak silne naprężenia, że po wyjęciu z formy grafitowej próbki uległy popękaniu.

Pozostałe objęte badaniami materiały kompozytowe stanowiły efektywniejsze, z punktu widzenia wytrzymałości mechanicznej, propozycje rozwiązań. Najwyższą wśród badanych wytrzymałością na zginanie odznaczały się próbki kompozytu HAp - włókna węglowe z włókniny, pokryte fosforanami wapnia. Ich wytrzymałość mechaniczna była nawet nieznacznie wyższa w stosunku do identycznie wyprodukowanych próbek czystej ceramiki HAp (odpowiednio 69,2 MPa, 67,5 MPa).

Pokrycie, jako warstwa pośrednia, spowodowało zmniejszenie różnicy pomiędzy współczynnikami rozszerzalności cieplnej pozostających ze sobą w bezpośrednim kontakcie faz. Obecność zasadowych grup funkcyjnych na powierzchni



RYS. 2. Wykres EDS powierzchni włókien węglowych pokrytych fosforanami wapnia.
FIG. 2. EDS spectrum from the surface of carbon fibres coated with calcium phosphates.



RYS. 3. Wytrzymałość na zginanie kompozytów.
FIG. 3. Bending strength of composites studied.

Other composite materials investigated in this work appeared more attractive from the viewpoint of mechanical strength. The highest bending strength was observed in the case of composite prepared from HAp and carbon fibres from carbon fibrin coated with calcium phosphates. Their mechanical strength slightly exceeded that of pure hydroxyapatite subjected to identical thermomechanical treatment (respective values being 69.2 MPa and 67.5 MPa).

włókien z włókniny węglowej sprzyja dodatkowo lepszemu związaniu osnowy z włóknami, nawet tymi nie pokrywanymi, a w przypadku pokrycia włókien - warunkuje dobrą jakość naniesionych warstw, a w konsekwencji możliwość uzyskania materiałów o wysokim stopniu spiecenia i dobrych parametrach wytrzymałościowych (tworzywo A1). Dzięki pozytywnej roli jaką pełnią pokrycia fosforanów wapnia na powierzchni włókien węglowych, otrzymane przez nas tworzywa odznaczały się około dwukrotnie wyższą wytrzymałością na zginanie w stosunku do podobnych materiałów kompozytowych, ale zawierających włókna węglowe nie pokrywane, jakie uzyskali w swych badaniach K. Park i T. Vasilos [3].

Jak wykazały nieniszczące badania ultradźwiękowe, tworzywa kompozytowe oparte o włókna pokrywane fosforanami wapnia są znacznie bardziej jednorodne w stosunku do tych, które zawierają w swym składzie włókna nie poddane obróbce. Świadczy o tym mniejsza różnica prędkości rozchodzenia się fali ultradźwiękowej pomiędzy brzegiem próbek, a ich środkiem, właściwa kompozytom opartym o włókna pokrywane.

Wyznaczone w oparciu o badania ultradźwiękowe stałe materiałowe: moduł Younga (E), moduł sztywności (G) i liczbę Poissona (μ) zamieszczono w TABELI 3. Uzyskane dla tworzywa kompozytowego o najwyższej wytrzymałości mechanicznej (tworzywo A1) wartości E i G wynoszą odpowiednio 101,4 GPa i 39,5 GPa i są bliskie wartościom odpowiadającym gęstej ceramice hydroksyapatytowej wytworzonej w procesie prasowania na gorąco.

Symbol tworzywa Composite symbol	Moduł Younga (E) Young's modulus (E) [GPa]	Moduł sztywności (G) Modulus of rigidity (G) [GPa]	Liczba Poissona (μ) Poisson's number (μ)
A1	101,4	39,5	0,282
A2	91,4	34,9	0,307
B1	87,2	34,3	0,272
B2	-	-	-
H	114,2	44,6	0,282

TABELA 3. Moduł Younga, moduł sztywności i liczba Poissona tworzyw kompozytowych: hydroksyapatyt - włókna węglowe.

TABLE 3. Young's modulus and Poisson's number for the hydroxyapatite-carbon fibre composites.

Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonych badań uzyskano techniką prasowania na gorąco nowy typ tworzyw kompozytowych złożonych z ceramicznej osnowy hydroksyapatytowej i włókien węglowych wyprodukowanych z poliakrylonitrylu.

Stwierdzono, że właściwości materiałów kompozytowych HAp - włókna węglowe w dużym stopniu zależą od charakterystyki wyjściowych włókien, a zwłaszcza od ich właściwości powierzchniowych. Preferowane są włókna zawierające na powierzchni zasadowe grupy funkcyjne.

Ścisłszemu połączeniu włókien węglowych z hydroksyapatytową osnową sprzyja naniesiona na ich powierzchnię warstwa fosforanów wapnia. Odpowiednią do tego techniką okazała się zastosowana w badaniach metoda zol-żel.

Najlepszym spieceniem i najwyższymi parametrami wytrzymałościowymi odznaczało się tworzywo kompozytowe, do wytworzenia którego użyto włókien węglowych o charakterze zasadowym powierzchni, pokrytych fosforanami wapnia. W materiale tym zaobserwowano ścisły kontakt włókien z osnową.

Opracowane tworzywa kompozytowe: HAp - włókna węglowe stanowią interesujący materiał, którego jednakże ostateczna pełna ocena, jako potencjalnego materiału implantacyjnego, będzie możliwa po wykonaniu testów biologicznych.

Carbon fibre coating, applied as an intermediate layer, reduced the difference between the thermal expansion coefficients of the two neighbouring phases.

Basic functional groups present on the surface of fibres from carbon fibrin additionally favour better adhesion between the matrix and the fibres, even the uncoated ones. In the case of coated fibres the basic groups guarantee good quality of coating layer, and possibility of obtaining dense sinters with good strength (samples A1). Owing to the positive effects of calcium phosphate coatings on the surface of carbon fibres, the obtained composites showed bending strength twice as high as that of similar HAp composites with the uncoated fibres, as reported by K. Park and T. Vasilos [3].

The non-destructive ultrasonic measurements have shown that the composites containing carbon fibres coated with calcium phosphates are more homogeneous than others prepared from the uncoated fibres. This conclusion is based on the fact that the difference of propagation rates measured at sample edge and centre was smaller in the case of composite with the coated fibres.

The values of Young's modulus (E), modulus of rigidity (G) and Poisson's number (μ), calculated from the ultrasonic measurements, are given in TABLE 3. For the composite material having the highest mechanical strength (samples A1) the values of E and G being 101.4 GPa and 39.5 GPa, respectively, are close to those of dense hydroxyapatite ceramics subjected to hot pressing.

Conclusions

The hot pressing technique was successfully used for the manufacturing of new composite materials with a hydroxyapatite matrix and carbon fibres received from polyacrylonitrile.

It has been stated that the properties of HAp-carbon fibre composite depend to a significant degree on the characteristics of starting materials, especially on their surface properties. Preferred are fibres with basic functional groups on the surface.

Better adhesion of fibres to the hydroxyapatite matrix is achieved when the carbon fibres are coated with calcium phosphates, e.g. by a sol-gel method.

The best consolidation and the highest strength was observed in the case of composite material prepared from carbon fibres with basic functional groups on the surface, coated with calcium phosphates. Such fibres showed excellent adhesion to the hydroxyapatite matrix.

The HAp-carbon fibre composites developed in this work offer interesting properties for medical applications. Further biological studies are necessary, however, to confirm their usefulness as implant materials.

Podziękowanie

Badania wykonano w ramach pracy dyplomowej mgr inż. Alicji Rapacz-Kmita.

Autorki pragną bardzo serdecznie podziękować dr inż. Marcie Błażewicz, dr inż. Marianowi Klischowi, dr Janowi Piekarczykowi i prof. dr hab. inż. Ludosławowi Stobierskiemu za pomoc w realizacji niniejszej pracy.

Acknowledgements

The results presented here were obtained during the diploma work of Mrs. Alicja Rapacz-Kmita. Both authors wish to thank dr. Marta Błażewicz, dr. Marian Klisz, dr. Jan Piekarczyk and prof. Ludosław Stobierski for their kind assistance in carrying out the experimental work.

Piśmiennictwo

[1] G.De With, A.J.Corbijn: Metal fibre reinforced hydroxyapatite ceramics. *Journal of Materials Science*, 24, (1989), 3411-3415.

[2] P.Ylinen: Filling of bone defects with porous hydroxyapatite reinforced with polylactide or polyglycolide fibres. *Journal of Materials Science. Materials in Medicine*, 5, (1994), 522-528.

References

[3] K.Park, T.Vasilos: Characteristics of carbon fibre - reinforced calcium phosphate composites by hot pressing. *Journal of Materials Science Letters*, 16, (1997), 985-987.

BADANIE ODPORNOŚCI NITINOLU NA KOROZJĘ W ŚRODOWISKU PŁYNU RINGERA

ELŻBIETA KRASICKA-CYDZIK*, MAGDALENA JAKLEWICZ**,
STANISŁAW MAZURKIEWICZ**

* INSTYTUT INŻYNIERII PRODUKCJI I MATERIAŁOZNAWSTWA
POLITECHNIKI ZIELONOGÓRSKIEJ

**KATEDRA MECHANIKI DOŚWIADCZALNEJ I BIOMECHANIKI
POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

STUDY OF CORROSION RESISTANCE OF NITI ALLOY IN RINGER SOLUTION

E.KRASICKA-CYDZIK*, M.JAKLEWICZ**, S.MAZURKIEWICZ**

*INSTITUTE OF PRODUCTION ENGINEERING AND MATERIALS
SCIENCE

TECHNICAL UNIVERSITY OF ZIELONA GÓRA,

** DEPARTMENT OF EXPERIMENTAL MECHANICS AND BIOMECHANICS
TECHNICAL UNIVERSITY OF CRACOV.,

Streszczenie

Przeprowadzono badania odporności korozyjnej niti-
nolu z dwukierunkowym efektem pamięci kształtu Ti
50,05 at. % Ni w środowisku płynu Ringera celem
sprawdzenia czy zastosowana procedura termome-
chaniczna nie obniża wysokiej biotolerancji tego me-
talu.

Słowa kluczowe: nitinol, dwukierunkowy efekt pamię-
ci kształtu, odporność korozyjna w roztworze Ringe-
ra

Abstract

Investigation of corrosion resistance of NiTi alloy with
the two way shape memory effect, which contains
50,05 percent Ni, in Ringer's solution at 37°C, h aim-
ing at the evaluation whether the applied
thermomechanical procedure does not change the
high biotolerance of this material, has been performed.

Key words: NiTi alloy, two way shape memory effect,
corrosion resistance in Ringer's solution

Introduction

The application of metals in clinical practice caused the
development of many investigation techniques for the evalu-
ation of their properties regarding the implantation purposes
and their performance in a living organism [1-5]. The basic
criterion of the usability of every biomaterial is its
biotolerance. Together with mechanical properties and cor-
rosion resistance they answer the question whether the
considered metal satisfies the requirements the surgical
implant material must meet. The basic group of biomaterials

Wstęp

Zastosowanie metali w praktyce klinicznej przyczyniło
się do rozwoju wielu technik badawczych oceniających
właściwości tych materiałów pod kątem ich funkcjonowania
w otoczeniu żywej komórki [1-5]. Zasadniczym kryterium
ich przydatności jest biotolerancja. Wraz z własnościami
mechanicznymi określającymi biofunkcjonalność decyduje
o tym czy dany metal może być tworzywem implantu.
Podstawowa grupa metali implantowych to stale nierdzewne