

inkubacji, poza 24 godzinną inkubacją tworzywa kalcytowego, wszystkie inne badane materiały charakteryzowały się zbliżoną wartością średniej oporności osmotycznej, nie odbiegając jednocześnie od wartości obliczonych dla prób kontrolnych. Tworzywo kalcytowe po dobowej inkubacji z KKCz wywołało obniżenie wartości średniej oporności osmotycznej krwinek czerwonych.

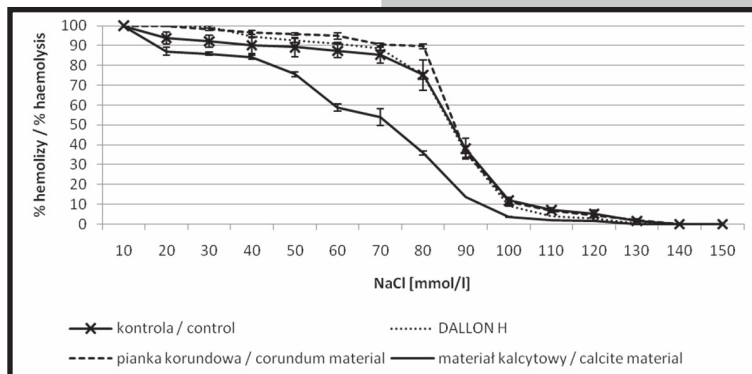
## Wnioski

Przeprowadzone badania miały ocenić przydatność oznaczania oporności osmotycznej krwinek czerwonych przy ocenie biogodności materiałów z krwią. Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazały, że proteza naczyniowa DALLON H, pianka korundowa oraz tworzywo kalcytowe, w odniesieniu do prób kontrolnych, nie wywołują istotnych zmian oporności osmotycznej zarówno po 3 jak i 12 godzinnej inkubacji. Proteza naczyniowa i materiał korundowy nie wykazały również zmian w oporności erytrocytów po 24 godzinnej inkubacji. Wyjątkiem okazało się tworzywo kalcytowe, które po 24 godzinnej inkubacji z krwią spowodowało wyraźne zwiększenie oporności osmotycznej krwinek czerwonych.

Zastosowana metoda badawcza, łącznie z etapem przygotowania prób badanych, jest prosta i stosunkowo tania w przeprowadzeniu, jednak dość pracochłonna. Uzyskane wyniki są czytelne i umożliwiają w prosty sposób porównanie między sobą zarówno różnych materiałów badanych jak i rezultatów otrzymanych dla jednego materiału po różnym czasie inkubacji z krwią. Wszystko te cechy pozwalają na postawienie wniosku, że metoda oceniająca oporność osmotyczną krwinek czerwonych po kontakcie z biomateriałami, może być w niektórych przypadkach cennym badaniem uzupełniającym. Szczególnie istotne znaczenie może mieć dla materiałów przeznaczonych do bezpośredniego, długotrwałego kontaktu z krwią, które w standardowych badaniach biogodności nie wykazały hemolizy w warunkach in-vitro, a wskazana jest ocena wpływu materiału na błonę komórkową erytrocytów.

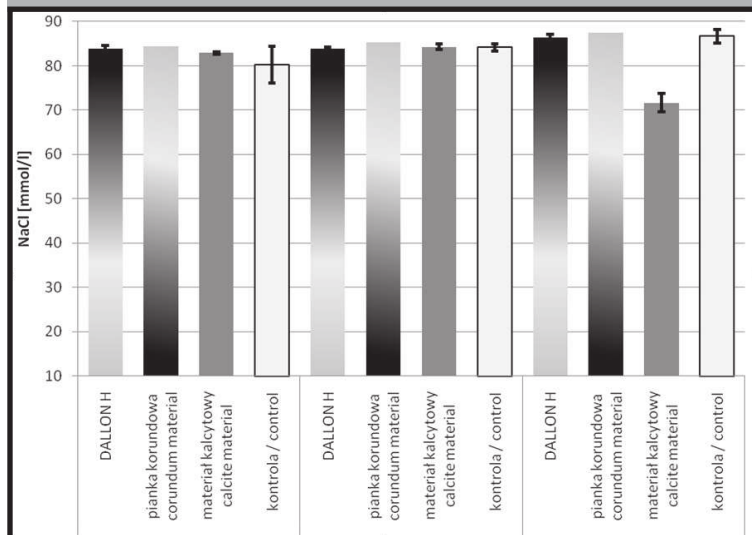
## Piśmiennictwo

- [1] M. Szymonowicz, St. Pielka i inni, Study of the haemolytic action of selected carbon materials, *Engineering of Biomaterials*, 77-80, 2008, 21-22;
- [2] St. Błażewicz, L. Stoch, *Biomateriały (w:) Biocybernetyka i Inżynieria Biomedyczna, t. IV pod red. M. Nałęczą, Akademicka Oficyna Wydawnicza Exit, Warszawa 2003, 425-452;*
- [3] B. Mariańska, J. Fabiańska-Mitek, *Badania laboratoryjne w hematologii*, PZWL, Warszawa 2006, 131-133;



**RYS.5. Krzywe oporności osmotycznych po 24 godzinnej inkubacji.**

**FIG.5. Osmotic resistance curves after 24 hours incubation.**



**RYS.6: Wartości średnich oporności osmotycznych.**

**FIG.6: Average value of osmotic resistance.**

the control sample). For each range of incubation, in addition to 24 hour incubation calcite material, all other test materials were characterized by a similar value of the average osmotic resistance, while not straying from the values calculated for control samples. Calcite material after 24 hours incubation with CRBC caused a reduction of the average osmotic resistance of red blood cells.

## Conclusions

The study was to evaluate the usefulness of the test red blood cell osmotic resistance in evaluating the blood biocompatibility of materials. The results clearly indicated that DALLON H vascular prosthesis, the corundum material and calcite material, compared with attempts to control, do not cause significant changes in osmotic resistance, both at 3 and 12 hours of incubation. Vascular prosthesis and corundum material showed no changes in erythrocyte resistance after 24 hours

incubation too. The exception proved to be calcite material - after 24 hours incubation with the blood caused an increase of resistance osmotic red blood cells.

The applied research method and stage of preparation of samples, is simple and relatively cheap to carry out, but quite laborious. The results are clear and allow you to easily comparison between both the different materials and the results obtained for one material at different times of incubation with blood. All these features allow us to make a conclusion that the method of evaluating osmotic resistance of red blood cells after contact with biomaterials, may be in some cases a valuable complementary study. Particularly important may be significant for materials intended for direct, prolonged contact with blood, which in standard biocompatibility studies showed no haemolysis on in vitro tests, and it is desirable to assess the impact of material on the cell membrane of erythrocytes.

## References

- [4] M. Kafka, T. Yermiahu, The effect of EDTA as an anticoagulant on the osmotic fragility of erythrocytes, *Clinical and Laboratory Haematology*, 20, 1998, 213-216;
- [5] *Biologiczna ocena wyrobów medycznych część 12: przygotowanie próbki i materiały odniesienia, PN-EN ISO 10993-12, 2009, 10-11;*
- [6] H. Bomski, *Podstawowe laboratoryjne badania hematologiczne*, PZWL 1989, 180-183;

# BIOCERAMIKA OPARTA NA $TiO_2$ – WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE TWORZYW KOMPOZYTOWYCH $TiO_2/HAp$

SŁAWOMIR MICHAŁOWSKI, ZBIGNIEW JAEGERMANN

ZAKŁAD BIOCERAMIKI INSTYTUTU CERAMIKI I MATERIAŁÓW BUDOW-  
LANYCH W WARSZAWIE

[*Inżynieria Biomateriałów, 99, (2010), 29-31*]

## Wstęp

Tytan i jego stopy są szeroko stosowane w praktyce chirurgicznej jako jeden z podstawowych materiałów do wytwarzania elementów protez stawowych, stabilizatorów kości, śrub, gwoździ i drutu. Kluczową rolę w biogodności implantów metalowych opartych na tytanie pełni powierzchniowa warstwa  $TiO_2$ . Fakt ten skłonił autorów do przeprowadzenia badań mających na celu ocenę przydatności ceramiki opartej na  $TiO_2$  do wypełniania ubytków kostnych. Ponieważ tlenek tytanu nie posiada zdolności do stymulowania odbudowy tkanki kostnej, skupiono się na pracach badawczych nad modyfikacją powierzchni ceramiki opartej na  $TiO_2$  w kierunku poprawy jej osteoinduktywności. Pierwszym etapem prac są badania tworzywa  $TiO_2$  domieszkowanego objętościowo hydroksyapatytem (HAp).

## Materiały i metody

TABELA 1. Składy surowcowe tworzyw.  
TABLE 1. Compositions of tested materials.

Surowiec Raw material	Skład %wag Compositions wt%		
	„TH0”	„TH10”	„TH20”
$TiO_2$ - Tlenek tytanu Titanium oxide	100	90	80
HAp – hydroksyapatyt hydroxyapatite	0	10	20

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono badania tworzyw na osnowie  $TiO_2$  (Sigma –Aldrich) bez dodatku oraz z dodatkiem 10 i 20%wag. hydroksyapatytu (Chema-Elektromet) (TABELA 1). Zbadano wpływ temperatury wypalania i ilości dodatku HAp na podstawowe właściwości fizyczne i mikrostrukturę tworzyw  $TiO_2/HAp$ . Próbkę do badań formowano z granulatów półsuchych metodą prasowania jednoosiowego dwustronnego. Wyprasowane kształtki w formie belek wypalano w różnych temperaturach końcowych od 1175 do 1325°C. Gęstość pozorną oznaczono metodą geometryczną, natomiast gęstość względną wyliczono w odniesieniu do gęstości rentgenowskich  $TiO_2$ -4,25 g/cm<sup>3</sup> [1] i HAp-3,156 g/cm<sup>3</sup> [2]. Ocenę wytrzymałości mechanicznej przeprowadzono na podstawie testu zginania trójpunktowego. Właściwości surowców wyjściowych zamieszczono w TABELI 2, a zależności gęstości względnej i wytrzymałości na zginanie od temperatury wypalania przedstawiono na RYSUNKACH 1 i 2.

# TITANIA-BASED BIOCERAMICS – PHYSICAL PROPERTIES OF $TiO_2/HAp$ COMPOSITE

SŁAWOMIR MICHAŁOWSKI, ZBIGNIEW JAEGERMANN

DEPARTMENT OF BIOCERAMICS, INSTITUTE OF CERAMICS AND BUILDING MATERIALS IN WARSAW

[*Engineering of Biomaterials, 99, (2010), 29-31*]

## Introduction

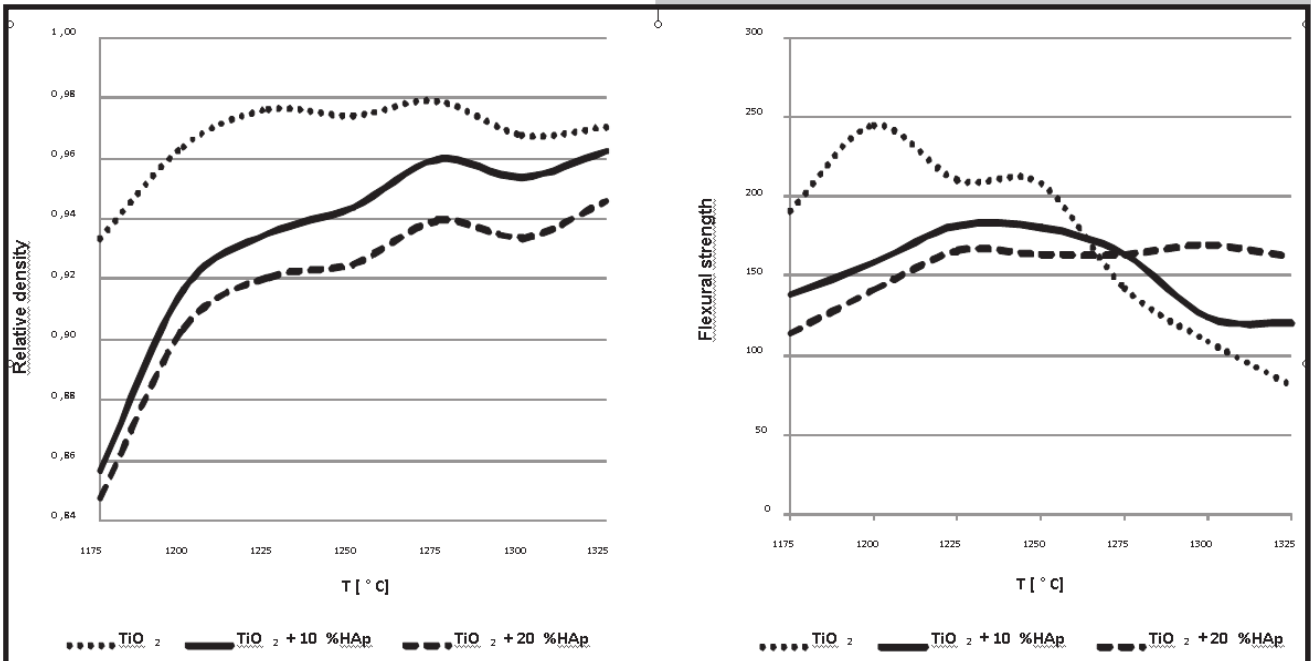
Titanium and its alloys are widely used in surgical practice as one of the basic materials for manufacturing bone stabilizers, wires, screws, nails and elements of joints endoprotheses. This is a ceramic surface layer of  $TiO_2$  which is considered to play an important role in a biocompatibility of Ti-based metallic implants. Thus it seems justified to take into account titanium dioxide (titania) as the material for filling bone defects. However,  $TiO_2$  has no ability to stimulate bone reconstruction. So the authors are working on the modification of  $TiO_2$  bioceramic toward its osteoinductivity. The current study was focused on the titania with volumetric addition of hydroxyapatite powder.

## Materials and methods

TABELA 2. Właściwości proszków surowców  
TABLE 2. Properties of raw materials.

Rodzaj surowca Type of the raw material		
	Proszek $TiO_2$ $TiO_2$ powder	Proszek HAp HAp powder
Analiza uziarnienia – metoda laserowa Grain size analysis – LALLS method		
d(0,1)	0,987 $\mu m$	1,165 $\mu m$
d(0,5)	2,512 $\mu m$	14,585 $\mu m$
d(0,9)	6,884 $\mu m$	41,958 $\mu m$
Analiza chemiczna WD-XRF Chemical analysis – WD-XRF method		
$TiO_2$	99,715 %	-
CaO	-	59,577 %
$P_2O_5$	-	40,199 %
others	0,285 %	0,224 %

Three kinds of materials: based on  $TiO_2$  (Sigma-Aldrich) and  $TiO_2$  with 10 and 20 wt% of hydroxyapatite HAp (Chema-Elektromet) were evaluated within the research (TABLE 1). The influence of composition and sintering temperature on materials basic properties were evaluated. Testing samples were formed by uniaxial pressing and sintered in temperatures of 1175÷1325°C. Apparent density was determined by geometrical method. Relative density and total porosity were calculated on the basis of theoretical densities of  $TiO_2$ -4,25 g/cm<sup>3</sup> [1] and HAp-3,156 g/cm<sup>3</sup> [2]. Mechanical properties were evaluated on the basis of flexural tests. Selected properties of raw materials were placed in TABLE 2. Results of average values of relative density, total porosity and flexural strength are shown on FIGURES 1÷2.



**RYS.1. Wykres zależności gęstości względnej od temperatury wypalania tworzyw.**  
**FIG.1. Relative density vs sintering temperature of the materials.**

**RYS.2. Wykres zależności wytrzymałości na zginanie od temperatury wypalania tworzyw.**  
**FIG.2. Flexural strength vs sintering temperature of the materials.**

W przypadku tworzyw na osnowie TiO<sub>2</sub> uzyskano maksymalnie spieczone próbki w temperaturze wypalania 1275°C a ich maksymalną wytrzymałość na zginanie osiągnięto dla próbek wypalonych w temperaturze 1200°C. Po wprowadzeniu dodatku HAp, wartości wytrzymałości na zginanie uległy zmniejszeniu wraz ze wzrostem ilości dodatku HAp (RYS.2). Dla tej grupy tworzyw wartości gęstości względnej rosły ze wzrostem temperatury, aby w zakresie 1275÷1325°C osiągnąć wartości maksymalne.

Na RYSUNKU 3 zamieszczono obrazy mikrostruktur powierzchni przełomów tworzyw. Dla tworzywa TH0 widoczne są wyraźne granice ziaren, co świadczy o przełamie po granicach ziaren. Wielkość porów o charakterze międzyziarnowym waha się w granicach kilku mikrometrów. Wprowadzenie dodatku HAp spowodowało wyraźną zmianę rodzaju przełamu próbek oraz zmianę charakteru porowatości - oprócz mikroporów międzyziarnowych pojawiają się nanopory sferyczne, charakterystyczne dla spiekania z udziałem fazy ciekłej.

## Podsumowanie

Analiza wyników badań pokazuje, że zarówno skład chemiczny jak i obróbka termiczna mają wpływ na właściwości fizyczne i mechaniczne, a także mikrostrukturę tworzyw na bazie TiO<sub>2</sub>.

W przypadku czystego tworzywa TiO<sub>2</sub> maksymalne zagęszczenie próbki (gęstość pozorna - 4,18g/cm<sup>3</sup>, gęstość względna - 0,98) uzyskano w temperaturze spiekania 1275°C. Wytrzymałość na zginanie osiągnęła maksymalną wartość (244 MPa) dla tworzywa wypalonego w temperaturze 1200°C. Po wprowadzeniu do tworzyw dodatku HAp, wytrzymałość na zginanie zmniejszyła się do ok. 180 MPa dla dodatku 10% HAp i ok. 170 MPa dla dodatku 20% HAp. Dla tworzyw z dodatkiem HAp gęstości pozorne zmniejszały się wraz ze wzrostem ilości dodatku. Dla 10% HAp maksymalna gęstość względna przekroczyła wartość 0,96, a dla 20% HAp - przekroczyła wartość 0,94.

For the samples of pure titania the highest density was obtained using sintering temperature of 1275°C, and the highest flexural strength - of 1200°C. In titania with HAp powder addition flexural strength clearly decreased with the increase of the content of HAp. For TiO<sub>2</sub>/HAp composites the density was increasing with sintering temperature up to 1275°C when it reached its maximum - but differences among densities of samples were not significant considering used testing method.

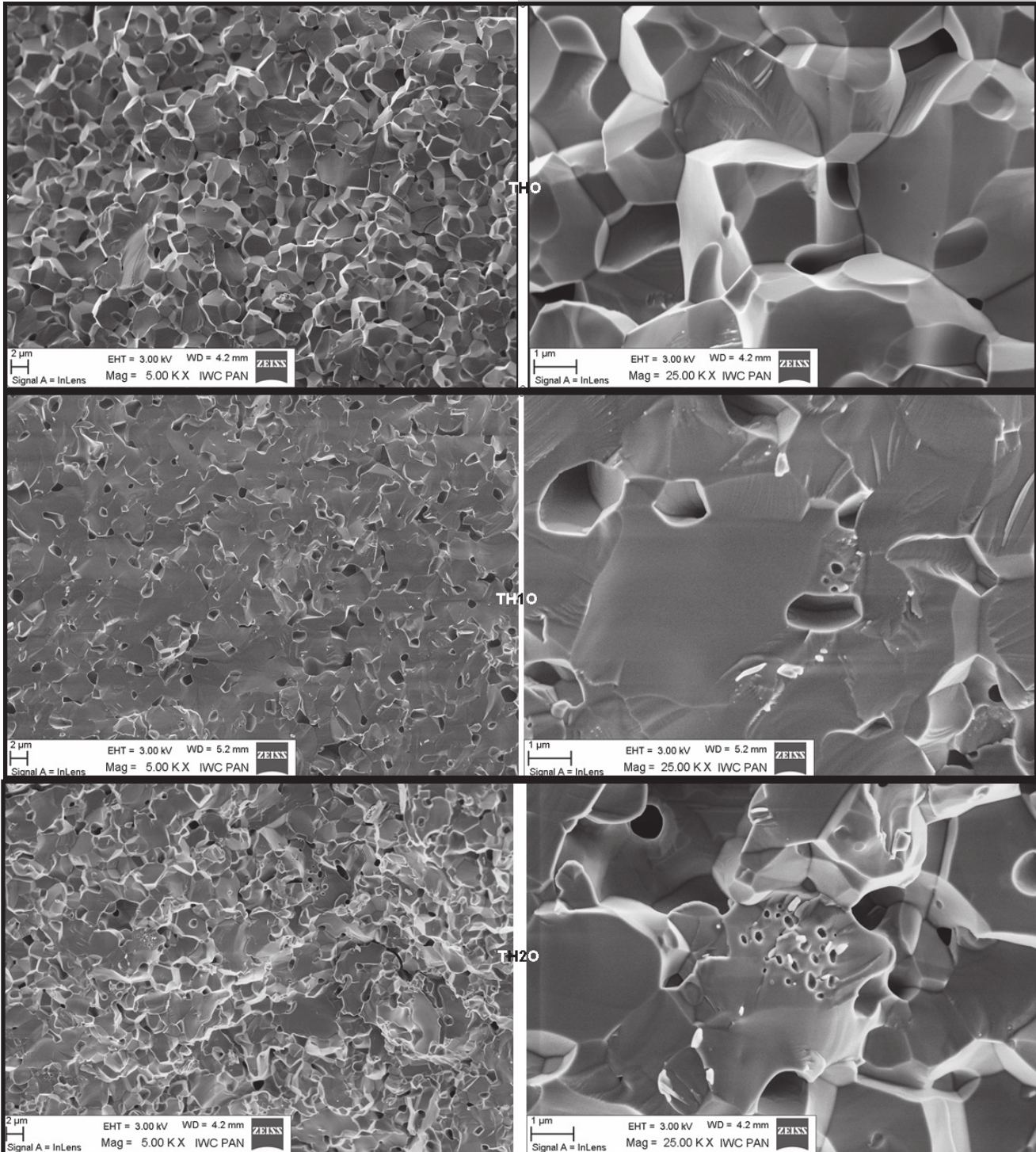
Very similar tendency was observed for the relation between the sintering temperature vs. total porosity.

On FIGURE 3 microscopic images of fracture surface of the materials were shown. In the pure titania samples grain boundaries are clear as the fracture follows the grain boundaries. Estimated size of intergranular pores is about 1 μm. In TiO<sub>2</sub>/HAp composite samples the different character of fracture (through the grains) and porosity can be observed. Apart from intergranular pores, spherical nanopores are visible as well. Their presence is characteristic for liquid phase sintering.

## Summary

Analysis of the results showed that both chemical composition and thermal treatment have direct impact on physical and mechanical properties as well as on microstructure of titanium dioxide based materials.

In pure titania samples the highest density values (apparent - 4,18 g/cm<sup>3</sup>, relative 98%) and the lowest total porosity (2,12%) were achieved when the sintering temperature of 1275°C were applied. The flexural strength reaches the highest value (244 MPa) in the sample sintered in 1200°C. In TiO<sub>2</sub>/HAp samples the flexural strength decreases to about 180 MPa for 10% of HAp and to about 170 MPa for 20% of HAp. In composite materials the density was decreasing with the increase of HAp content. In TH10 samples the relative density achieves the value of 0,96 and for TH20 it achieves the value of 0,94.



**RYS.3. Obrazy SEM powierzchni przełamów badanych tworzyw.**  
**FIG.3. SEM images of fractured surfaces of the materials**

Kontynuowane będą badania mikrostruktury materiałów, w tym pochodzenie ujawnionych w obrazach mikroskopowych nanoporów.

## Podziękowania

Praca finansowana przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach grantu nr R08 003 03.

## Piśmiennictwo

[1]. Baza ICDD (International Centre for Diffraction Data), 12 Campus Boulevard, Newtown Square, PA 19073-3273 USA

The microstructure of  $\text{TiO}_2/\text{HAp}$  materials will be the subject of our further studies especially in the aspect of the presents of spherical nanopores in composite material.

## Acknowledgements

This work is financed by Polish Ministry of Science and Higher Education (grant nr R08 003 03).

## References

[2]. Ślósarczyk A.: Bioceramika hydroksyapatytowa. Ceramika 51, PTCer, Kraków 1997, 22