

BADANIA WŁASNOŚCI MECHANICZNYCH WARSTW SiO_2 PRZEZNACZONYCH NA IMPLANTY STOSOWANE W UKŁADZIE KRWIONOŚNYM

WITOLD WALKE*, MARCIN BASIAGA, ZBIGNIEW PASZENDA

KATEDRA BIOMATERIAŁÓW I INŻYNIERII WYROBÓW MEDYCZNYCH,
WYDZIAŁ INŻYNIERII BIOMEDYCZNEJ, POLITECHNIKA ŚLĄSKA,
UL. GENERAŁA CHARLESA DE GAULLE'A 72,
41-800 ZABRZE

* E-MAIL: WITOLD.WALKE@POLSL.PL

Streszczenie

Jednym ze sposobów zwiększania hemokompatybilności powierzchni biomateriałów tytanowych jest wykorzystanie metody zol-żel dla wytworzenia cienkich powłok tlenkowych na bazie takich pierwiastków jak: Ti i Si. Takie warstwy są bardziej hemokompatybilne, co znacznie ogranicza ryzyko komplikacji związanej chociażby z procesem wykrzepiania. Oprócz poprawy hemokompatybilności istotnym zagadnieniem związanym z wytwarzaniem warstw jest również odpowiedni zespół własności mechanicznych. Zaletą tej metody jest niska temperatura otrzymywania powłoki, co gwarantuje niezmiennosć własności mechanicznych podłoża metalowego. Dlatego też w pracy przeprowadzono badania własności mechanicznych warstw krzemionkowych naniesionych na powierzchnię próbek z tytanu Grade4 oraz stopu Ti-6Al-7Nb. Próbkę poddano obróbce powierzchniowej obejmującej następujące procesy: polerowanie mechaniczne oraz naniesienie warstwy SiO_2 metodą zol-żel. Ocenę własności mechanicznych przeprowadzono w oparciu o badania nanotwardości oraz przyczepności warstwy do podłoża. Pomiar nanotwardości przeprowadzono metodą Olivera & Pharra z wykorzystaniem węgelnika Berkovicha. Z kolei badania przyczepności przeprowadzono metodą zarysowania – scratch test. Do badań wykorzystano platformę otwartą Micro-Combi-Tester firmy CSM Instruments. Przeprowadzone badania wykazały, że warstwa krzemionkowa wytworzona zarówno na powierzchni tytanu Grade4, jak i na stopie Ti-6Al-7Nb posiada identyczne własności mechaniczne. Dodatkowo stwierdzono, że uzyskane wyniki badań adhezji wskazują na małą przyczepność warstwy SiO_2 do podłoża zarówno z tytanu Grade 4 oraz stopu tytanu Ti-6Al-7Nb. W obu przypadkach nie wystąpił sygnał emisji akustycznej, co świadczy o niskiej energii wiązania warstwy z podłożem.

Słowa kluczowe: Ti, Ti-6Al-7Nb, metoda zol-żel, scratch test, nanotwardość

[Inżynieria Biomateriałów 124 (2014) 36-41]

TESTS OF MECHANICAL PROPERTIES OF SiO_2 LAYERS FOR IMPLANTS USED IN VASCULAR SYSTEM

WITOLD WALKE*, MARCIN BASIAGA, ZBIGNIEW PASZENDA

DEPARTMENT OF BIOMATERIALS AND MEDICAL ENGINEERING DEVICES,
FACULTY OF BIOMEDICAL ENGINEERING,
SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
UL. GENERAŁA CHARLESA DE GAULLE'A 72,
41-800 ZABRZE, POLAND

* E-MAIL: WITOLD.WALKE@POLSL.PL

Abstract

One of the ways how to increase haemocompatibility of the surface of titanium biomaterials is an application of sol-gel method in order to create thin oxide layers on the base of such elements as Ti and Si. Such layers are more haemocompatible, which reduces substantially the risk of complications connected with, for example, coagulation process. Apart from improvement of haemocompatibility, an important issue connected with creation of those layers is also proper selection of their mechanical properties. An advantage of that method is low temperature at which the layer is obtained, what guarantees stability of mechanical properties of metallic substrate. Therefore, this study presents tests of mechanical properties of silicone layers applied on titanium Grade4 and Ti-6Al-7Nb alloy surface. Samples were subjected to surface treatment: mechanical polishing and then SiO_2 layer was applied by means of sol-gel method. Evaluation of mechanical properties was realized by the tests of nano-hardness and adhesion of the layer to the substrate. Nano-hardness tests were made with application of Oliver & Pharr method and Berkovich intending tool while adhesion tests were performed with application of scratch test. For the tests Micro-Combi-Tester Open platform was used. The results showed that silicone layer created both on titanium Grade4 and Ti-6Al-7Nb alloy surface features similar mechanical properties. Obtained results show low adhesion of SiO_2 layer to the substrate made of titanium Grade 4 and titanium alloy Ti-6Al-7Nb. In both cases there was no acoustic emission signal, which proves low bonding energy between the layer and the substrate.

Keywords: Ti, Ti-6Al-7Nb, sol-gel method, scratch test, nano-hardness

[Engineering of Biomaterials 124 (2014) 36-41]

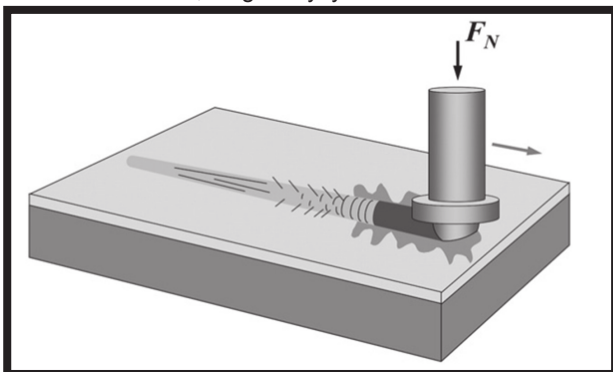
Tytan i jego stopy znalazły zastosowanie jako materiał implantacyjny do kontaktu z krwią. Z tego typu biomateriałów wytwarzane są przede wszystkim pierścienie protez zastawek serca. Implanty stosowane w układzie krwionośnym nie powinny ulegać degradacji, adsorbować składników krwi oraz powinny minimalizować zjawiska odkładania się zakrzepów. Początkowe własności powierzchni są następstwem wyboru biomateriału, z którego wykonany został implant w połączeniu z warunkami jego wytwarzania. Cały problem bezpośredniego kontaktu implantu ze środowiskiem krwi dotyczy jego stanu powierzchni. Coraz więcej uwagi poświęca się więc zmianie powierzchni z „tradycyjnej” metalowej na taką, która będzie bardziej hemokompatybilna i przyjazna dla organizmu, nie powodując przy tym pogorszenia jego cech biomechanicznych. Duża chropowatość powierzchni jest szczególnie atrakcyjna dla makrofagów. Oprócz znanych metod zmniejszenia chropowatości powierzchni (polerowanie chemiczne lub elektrochemiczne), czy zmiany składu chemicznego warstwy wierzchniej poprzez pasywację chemiczną lub anodyzację coraz częściej stosuje się próby nanoszenia rozmaitych powłok. Osłona powierzchni powłokami znacznie ogranicza ryzyko komplikacji związanej chociażby z procesem wykrzepiania, jednakże prowadzi do innych, m.in. niekontrolowanego rozrostu tkanki, która ogranicza z kolei przepływ krwi [1]. Jednym ze sposobów zwiększania hemokompatybilności powierzchni tytanu i jego stopów jest wykorzystanie metody zol-żel dla wytworzenia cienkich powłok tlenkowych na bazie Si. Zaletą tej metody jest niska temperatura otrzymywania powłoki, co gwarantuje niezmienną własności mechanicznych podłoża metalowego. Ponadto metoda ta zapewnia homogeniczność zolu, możliwość regulacji cząstek polikondensatów, dużą liczbę związków metaloorganicznych i nieorganicznych soli metali służących jako prekursorzy oraz możliwość otrzymywania powłok wieloskładnikowych o wysokiej czystości na różnych podłożach. Dane literaturowe wskazują jednak na szereg niezdefiniowanych zjawisk towarzyszących wytwarzaniu powłok na bazie krzemu na implantach metalowych stosowanych w chirurgii naczyń krwionośnych. Szczątkowe badania prowadzone w tym zakresie w większości nie obejmują analizy odkształceń jakie towarzyszą tego typu implantom podczas wszczepiania czy też użytkowania. Autorzy prac, równie często pomijają zagadnienia związane z wpływem parametrów technologicznych metody zol-żel na własności fizykochemiczne i mechaniczne powłok krzemionkowych, ich adhezję czy odkształcalność [5-10]. Dlatego też w pracy podjęto próbę analizy własności mechanicznych warstw SiO₂ naniesionych metodą zol-żel na powierzchni tytanu Grade4, jak i stopu Ti-6Al-7Nb w określonych warunkach technologicznych.

Titanium and its alloys turned out to be useful as a material for implants in contact with blood. This type of biomaterials is most of all used for production of heart valve prosthesis. Implants used in blood and vascular system should not undergo degradation, adsorb blood components and they should minimise the phenomenon of clotting. Initial properties of the surface result from the choice of biomaterial the implant was made of, in connection with conditions of its production. The whole problem of direct contact of the implant with blood environment refers to the condition of the surface. More and more attention is devoted then to the change of the surface from „traditional” metallic one into such that will be more haemocompatible and organism-friendly, without causing at the same time deterioration of its biomechanical properties. High surface roughness is especially attractive for macrophages. Apart from well-known methods of decreasing surface roughness (chemical or electrochemical polishing), or the change of chemical composition of the upper layer through chemical passivation or anodisation, attempts to apply various coatings which are used more and more frequently. Protecting the surface with coatings limits to a great extent the risk of complications connected with, for example, coagulation process, however, it leads to other processes, among other things uncontrolled hyperplasia of tissue that in turn limits blood flow [1]. One of the ways how to increase haemocompatibility of the surface of titanium and its alloys is application of sol-gel method in order to create thin oxide layers based on silicon. An advantage of that method is low temperature at which the layer is obtained, which guarantees stability of mechanical properties of metallic substrate. Moreover, that method ensures homogeneity of sol, possibility of regulation of polycondensate particles, large number of metalorganic compounds and non-organic metallic salts used as precursors and possibility to obtain multi-component, high-purity layers on various substrates. Literature data show a number of unidentified phenomena, though, that accompany creation of oxide layers with participation of silicone on the surface of metallic biomaterials [2-4]. A still unsolved problem is the selection of proper parameters of layers production process as well as of complex tests presenting full characteristics of their behaviour under conditions of implantation and long-term contact with tissue environment during the time implant is used. Few researchers also take into consideration sterilisation process, which is an indispensable stage of finishing, influencing significantly final quality of the implant surface. Currently, there is also no information about application of layers on the base of silicone on metallic implants used in blood and vascular system surgery. Residual tests performed in this area mostly do not cover the analysis of strain that accompanies that type of implants during implantation or usage. The authors of that research as frequently omit the issue connected with the influence of sol-gel method parameters on physico-chemical and mechanical characteristic of silica layers, their adhesion or formability [5-10]. Therefore, this study is an attempt to analyse mechanical properties of SiO₂ layers applied with sol-gel method on the surface of titanium Grade4, and Ti-6Al-7Nb alloy under specific technological conditions.

Materiał do badań stanowił tytan Grade 4 oraz stop tytanu Ti-6Al-7Nb o składzie chemicznym przedstawionym w TABELI 1 oraz własnościach mechanicznych przedstawionych w TABELI 2. Skład chemiczny oraz własności mechaniczne były zgodne z wymaganiami norm [11,12].

Próbki poddano obróbce powierzchniowej (polerowanie mechaniczne, $R_a = 0,12 \mu\text{m}$), a następnie naniesiono warstwę SiO_2 metodą zol-żel ($v = 3,0 \text{ cm/min}$, $T = 430^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$). Stosowanym w badaniach prekursorem krzemionki był tetraetoksylan $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ tzw. TEOS, i tetrametoksylan $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ tzw. TMOS. Pozostałe składniki wyjściowe zawierały alkohol etylowy (EtOH) i wodę. Jako katalizator zastosowano kwas solny (HCl). W ramach oceny własności mechanicznych warstwy przeprowadzono badanie przyczepności do podłoża oraz pomiar twardości.

Badania przyczepności i oznaczanie innych symptomów uszkodzenia mechanicznego przeprowadzono metodą zarysowania (scratch test) przy użyciu platformy otwartej wyposażonej w Micro-Combi-Tester firmy CSM zgodnie z normą [13-16]. Test polegał na wykonaniu rysy z wykorzystaniem penetratora – stożka diamentowego Rockwella – przy stopniowym wzroście siły normalnej obciążającej ten penetrator – RYS. 1. Siła krytyczna, będąca miarą adhezji, to najmniejsza siła normalna powodująca utratę adhezji powłoki z podłożem. Do oceny wartości siły krytycznej L_c posłużył zapis zmian sygnałów emisji akustycznej, siły tarcia i współczynnika tarcia oraz obserwacje mikroskopowe wykonane na mikroskopie świetlnym stanowiącym integralną część platformy. Emisja akustyczna AE, zwana emisją fali naprężeniowej, jest zdefiniowana jako sprężysta fala generowana przez uwalnianie wewnątrznie zmagazynowanej energii w strukturze materiału. Detekcja AE może być rejestrowana w czasie scratch – testu pod warunkiem, że energia wiązania między powłoką a podłożem jest wystarczająco wysoka. W wyniku formowania się uszkodzeń i ich propagacji podczas trwania scratch testu powstaje uderzenie fali naprężeniowej wywołujące emisję widma sygnału, którego amplituda koresponduje z uszkodzeniami powstającymi w obszarze międzyfazowym powłoka – podłoże. Tak więc, sygnał akustyczny zawiera informacje o rozmiarach i liczbie uszkodzeń. Badania wykonano przy narastającej sile obciążającej od $0,03 \pm 30 \text{ N}$ i przy następujących parametrach pracy: szybkość obciążania 100 N/min , prędkość przesuwu stołka 10 mm/min , długość rysy $\sim 3 \text{ mm}$.



RYS. 1. Efekt oddziaływania na podłoże wgłębnika w metodzie scratch test.

FIG. 1. Scratch test principles.

Material used for tests was titanium Grade 4 and titanium alloy Ti-6Al-7Nb with chemical composition presented in TABLE 1 and mechanical properties presented in TABLE 2. Chemical composition and mechanical properties were in accordance with the requirements of standards [11,12].

TABELA 1. Skład chemiczny tytanu Grade 4 oraz stopu Ti-6Al-7Nb.
TABLE 1. Chemical composition of titanium Grade 4 and Ti-6Al-7Nb alloy.

Rodzaj materiału Type of material	C	N	O	Fe	H	Al	Nb	Ta	Ti
Tytan / Titanium Grade 4	0.05	0.03	0.4	0.4	0.005	-	-	-	reszta rest
Stop / Alloy Ti-6Al-7Nb	0.008	0.03	0.08	0.22	0.003	6.24	6.84	0.37	reszta rest

TABELA 2. Własności mechaniczne tytanu Grade 4 oraz stopu Ti-6Al-7Nb.

TABLE 2. Mechanical properties of titanium Grade 4 and Ti-6Al-7Nb alloy.

Rodzaj materiału Type of material	Własności mechaniczne Mechanical properties				
	E [GPa]	$R_{p0.2}$ [MPa]	R_m [MPa]	HV	A [%]
Tytan / Titanium Grade 4	108	568	640	220	30
Stop / Alloy Ti-6Al-7Nb	105	1013	1098	338	18

Samples were subjected to surface treatment (mechanical polishing, $R_a = 0.12 \mu\text{m}$), and then SiO_2 layer was applied by means of sol-gel method ($v = 3.0 \text{ cm/min}$, $T = 430^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$). Silicon precursors used in the tests was tetraethyl orthosilicate $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS), and tetramethoxysilane $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ (TMOS). The rest of initial components included ethyl alcohol (EtOH) and water. Hydrochloric acid (HCl) was used as a catalyst. As a part of evaluation of mechanical properties of the layer, the adhesion to the substrate test and hardness tests were performed.

Adhesion test and determination of other symptoms of mechanical damage were performed with scratch test with application of Open Platform equipped with Micro-Combi-Tester according to the standard [13-16]. The test consisted in making a scratch with penetrator – Rockwell diamond taper – with gradual increase of axial force acting on that penetrator – FIG. 1. Critical force which is the measure of adhesion is the smallest axial force that causes loss of layer adhesion to the substrate. Records of changes of acoustic emission signal, friction force and friction factor and microscopic observations performed on optical microscope which is an integral part of the Platform, were used for evaluation of critical force L_c . Acoustic emission AE, called the emission of stress wave, is defined as elastic wave generated by release of internally stored energy in the structure of the material. Detection of AE can be registered during scratch test, providing that bond energy between the layer and the substrate is high enough. Created defects and their propagation during scratch test result in stress wave impact which induces emission of signal spectrum, the amplitude of which corresponds to defects that form in the interfacial area: layer – substrate. Therefore, acoustic signal contains information about sizes and number of defects. The tests were performed with constantly increasing load from $0.03 \pm 30 \text{ N}$ and the following working parameters: loading rate 100 N/min , stage travelling speed 10 mm/min , scratch length $\sim 3 \text{ mm}$.

Pomiary nanotwardości oraz modułu Younga naniesionej warstwy SiO_2 przeprowadzono metodą Olivera & Pharra z wykorzystaniem wglębnika Berkovicha (ostrostup o podstawie trójkąta). W celu zapewnienia wykonania prawidłowego pomiaru i usunięcia wpływu podłoża na twardość naniesionych warstw zagłębienie penetratora podczas badań nie powinno przekraczać 10% grubości powłoki. W przypadku analizy badanych próbek wartość zagłębienia penetratora wynosiła 20 nm. Szybkość narastania siły obciążającej i odciążającej wynosiła 5 mN/min. Pomiar nanotwardości warstwy zmierzono na platformie otwartej Micro-Combi-Tester firmy CSM Instruments. Wartość siły obciążającej wglębnik w tym przypadku była wynikowa i wynosiła 0,2 mN.

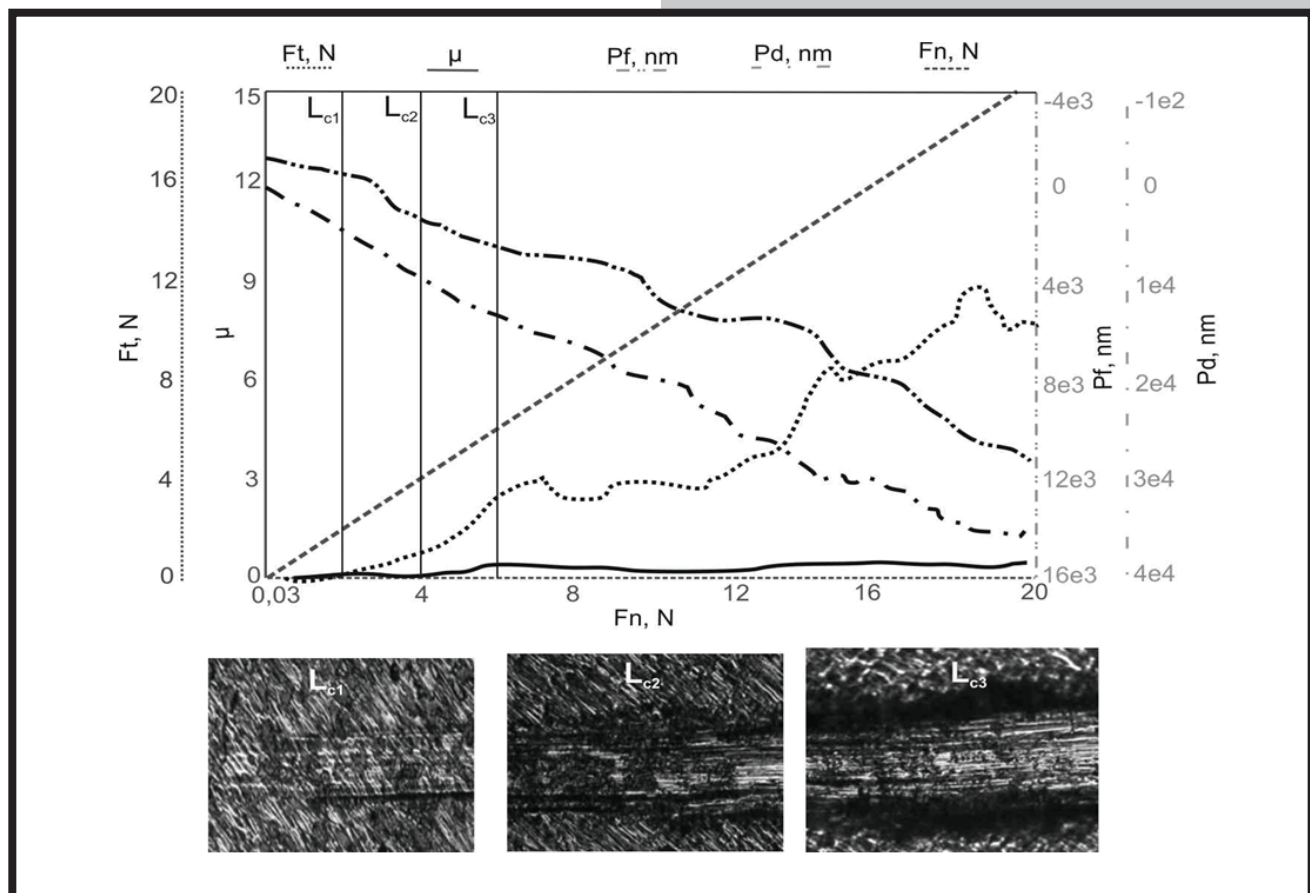
Wyniki i dyskusja

Uzyskane wyniki badań wskazują na małą przyczepność warstwy SiO_2 do podłoża z tytanu Grade 4 oraz stopu tytanu Ti-6Al-7Nb. Świadczą o tym małe wartości poszczególnych parametrów określonych na podstawie przeprowadzonych pomiarów. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że w przypadku analizowanej warstwy naniesionej na tytan Grade 4, krytyczna wartość siły, która spowodowała delaminację warstwy, rozwarstwienia na zewnątrz i wewnątrz wynosiła $L_c = 6,9 \text{ N}$ (RYS. 2). Z kolei w przypadku podłoża ze stopu Ti-6Al-7Nb wartość ta wynosiła $L_c = 5,8 \text{ N}$ (RYS. 3). Niezależnie od materiału podłoża podczas badania nie wystąpił sygnał emisji akustycznej, co świadczy o tym, że energia wiązania między powłoką a podłożem była zbyt niska.

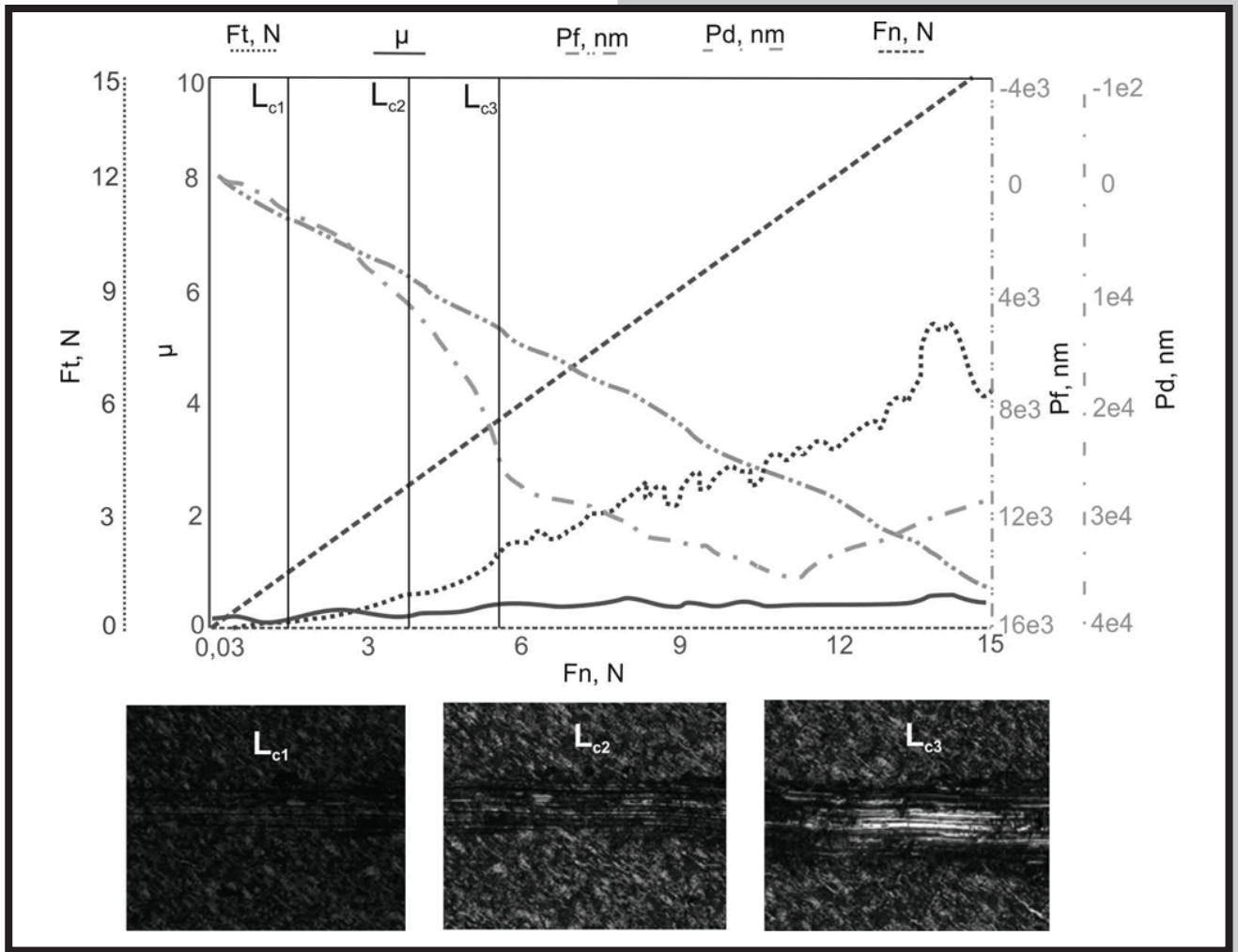
Measurements of nano-hardness and Young's modulus of the applied SiO_2 layer were made by means of Oliver & Pharr method with application of Berkovich intending tool (Triangular base pyramid). In order to ensure proper measurement and get rid of the substrate influence on the hardness of applied layers, the pit of the penetrator during the tests should not exceed 10% of layer thickness. When tested samples were analysed the depth into which penetrator was inserted was 20 nm. Rate of loading and unloading force increase was 5 mN/min. Measurement of the layer nano-hardness was made on the open platform Micro-Combi-Tester by CSM Instruments. The value of the loading force of the penetrator was in that case resultant and equalled 0.2 mN.

Results and Discussion

Obtained results show low adhesion of SiO_2 layer to the substrate made of titanium Grade 4 and titanium alloy Ti-6Al-7Nb. It is proved by low values of the respective parameters determined on the ground of performed measurements. Based on the results it was concluded that for the analysed layer applied on titanium Grade 4, critical value of the force which caused delamination of the layer, external and internal delamination was $L_c = 6.9 \text{ N}$ (FIG. 2). Next, as far as substrate made of Ti-6Al-7Nb alloy is concerned, that value was $L_c = 5.8 \text{ N}$ (FIG. 3). Irrespective of the material of the substrate, there was no acoustic emission signal during the test, which proves that bond energy between the layer and the substrate was not high enough.



RYS. 2. Wyniki badań adhezji dla warstwy SiO_2 naniesionej metodą zol-żel wytworzonej na tytanie Grade 4 (F_t – siła tarcia, F_n – siła obciążająca, P_f – profil powierzchni, P_d – głębokość penetracji, μ – współczynnik penetracji).
FIG. 2. Results of adhesion test for the SiO_2 layer applied with sol-gel created on titanium Grade 4 (F_t – friction force, F_n – loading force, P_f – surface profile, P_d – penetration depth, μ – penetration coefficient).



RYS. 3. Wyniki badań adhezji dla warstwy SiO_2 naniesionej metodą zol-żel wytworzonej na stopie Ti-6Al-7Nb (F_t – siła tarcia, F_n – siła obciążająca, P_f – profil powierzchni, P_d – głębokość penetracji, μ – współczynnik penetracji).
 FIG. 3. Results of adhesion tests for the layer SiO_2 applied with sol-gel method created on Ti-6Al-7Nb alloy (F_t – friction force, F_n – loading force, P_f – surface profile, P_d – penetration depth, μ – penetration coefficient).

W ramach badań własności mechanicznych analizowanych warstw SiO_2 przeprowadzono również pomiary nanotwardości oraz modułu Younga. Wyniki przeprowadzonych pomiarów przedstawiono w TABELI 3. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że niezależnie od materiału podłoża (tytan Grade 4, stop Ti-6Al-7Nb) twardość naniesionej warstwy SiO_2 była identyczna i wynosiła 25 HV. Dodatkowo przeprowadzono również pomiary twardości podłoża, które wynosiły 220 HV dla tytanu Grade 4 oraz 338 HV dla stopu Ti-6Al-7Nb. Stwierdzono również, iż warstwa SiO_2 naniesiona na tytan Grade 4 charakteryzowała się porównywalnym modułem Younga.

As a part of mechanical properties tests of the analysed SiO_2 layers, measurements of nano-hardness and Young's modulus were also made. Results are presented in TABLE 3 and they enable to conclude that irrespective of substrate material (titanium Grade 4, alloy Ti-6Al-7Nb), hardness of the applied SiO_2 layer was identical and equalled 25 HV. In addition, tests of substrate hardness were performed, and their results were 220 HV for titanium Grade 4 and 338 HV for Ti-6Al-7Nb alloy. It was also proved that SiO_2 layer applied on titanium Grade 4 featured a comparable Young's modulus.

TABELA 3. Zestawienie wyników pomiarów twardości i modułu Younga dla warstw SiO_2 wytworzonych na tytanie Grade 4 oraz stopie Ti-6Al-7Nb.

TABLE 3. Table of results of measurement of Young's modulus for SiO_2 layers created on titanium Grade 4 and Ti-6Al-7Nb alloy.

Rodzaj podłoża Type of substrate	h_{\max} [nm]	Wartość mierzona Measured value	Pomiar Measurement					Wartość średnia Mean value	Odchylenie standardowe Standard deviation
			1	2	3	4	5		
Tytan / Titanium Grade 4	20	HV	24	28	26	25	24	25	1.67
		E [GPa]	5.2	4.9	4.3	4.2	4.7	4.7	0.41
Stop / Alloy Ti-6Al-7Nb	20	HV	28	27	25	20	25	25	3.08
		E [GPa]	4.8	4.2	4.5	4.6	5.1	4.6	0.33

Wnioski

Jednym ze sposobów poprawienia hemokompatybilności powierzchni biomateriałów tytanowych jest wykorzystanie metody zol-żel dla wytworzenia cienkich powłok tlenkowych na bazie takich pierwiastków jak: Ti i Si. Zaletą tej metody jest niska temperatura otrzymywania powłok, co gwarantuje niezmienną własności mechanicznych podłoża metalowego. Modyfikacja powierzchni stopów tytanowych nie może powodować zmian składu elektrolitu, nieodwracalnych uszkodzeń struktury białek, uwalniania składników upostaciowionych krwi, jak też nie powinna inicjować procesu wykrzepiania, reakcji toksycznych i immunologicznych [17]. W celu ograniczenia tych niekorzystnych zjawisk ustalono warunki wytwarzania warstwy krzemionkowej na powierzchni zaproponowanych biomateriałów tytanowych. Naniesienie warstwy SiO₂ poprzedziło polerowanie elektrolityczne. Przeprowadzone badania wykazały dobre własności mechaniczne warstwy SiO₂ naniesionej na powierzchnię zarówno tytanu Grade 4 jak i stopu Ti-6Al-7Nb. Twardość w obydwu przypadkach była identyczna. Ponadto pomiary wykonane na różnych głębokościach od powierzchni wykazały, że warstwa ta ma charakter jednorodny. Taki rodzaj warstwy sprzyja odkształcaniu implantu chociażby podczas montażu płatków mechanicznej zastawki serca. Jedynie są różnice w krytycznych wartościach siły, która spowodowała delaminację warstwy. W obu przypadkach nie wystąpił sygnał emisji akustycznej, co świadczy o niskiej energii wiązania warstwy z podłożem.

Podziękowanie

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji nr 2011/03/B/ST8/06499.

Conclusions

One of the ways how to improve titanium biomaterials surface haemocompatibility is application of sol-gel method for creation of thin oxide layers on the base of Ti and Si. An advantage of that method is low temperature at which the layer is obtained, what guarantees stability of mechanical properties of metallic substrate. Modification of the surface of titanium alloys cannot bring about changes in electrolyte composition, irreversible damage to protein structure, release of blood morphotic elements, and it should not trigger coagulation process, toxic nor immunological reactions, though [17]. In order to limit those unfavourable phenomena, conditions of production of silicone layer on the surface of suggested titanium biomaterials were determined. Application of SiO₂ layer was preceded with electrolytic polishing. Results showed good mechanical properties of SiO₂ layer applied on the surface of both titanium Grade 4 and Ti-6Al-7Nb alloy. Hardness was identical in both cases. Moreover, measurement made on different depths from the surface showed that layer is homogeneous. Such type of layer fosters deformation of the implant, for example during assembly of cusps of mechanical heart valve. The only slight differences were observed for critical values of force that caused layer delamination. In both cases there was no acoustic emission signal, which proves low bond energy between the layer and the substrate.

Acknowledgements

The project was funded by the National Science Centre allocated on the basis of the decision No. 2011/03/B/ST8/06499.

Piśmiennictwo

- [1] M. Rachwalik, D. Biały, M. Wawrzyńska: Mechaniczne protezy zastawek serca – historia i rozwój technologii. *Acta Bio-Optica et Informatica Medica* 16 (2010) 265-267.
- [2] S. Areva, V. Aaritalo, S. Tuusa, M. Jokinen, M. Linden, T. Peltola: Sol-Gel-derived TiO₂-SiO₂ implant coatings for direct tissue attachment. Part I & II: design, preparation and characterization. *Journal of Materials Science: Materials Medicine* 18 (2007) 1863-1873, 1633-1642.
- [3] W. Zhao, J. Chang, J. Wang, W. Zhai, Z. Wang: In vitro bioactivity of novel tricalcium silicate ceramics. *Journal of Materials Science: Materials Medicine* 18 (2007) 917-923.
- [4] B. Surowska, J. Bienias, M. Walczak, K. Sangwal, A. Stoch: Microstructure and mechanical properties of ceramic coatings on Ti and Ti-based alloy. *Applied Surface Science* 238 (2004) 288-294.
- [5] C. Brinker, G. Scherer: *Sol-gel science*. Academic Press, Inc. San Diego 1990.
- [6] S. Ni, J. Chang, L. Chou: In vitro studies of novel CaO-SiO₂-MgO system composite bioceramics. *Journal of Materials Science: Materials Medicine* 19 (2008) 359-367.
- [7] S. Shibli, S. Mathai: Development and bio-electrochemical characterization of a novel TiO₂-SiO₂ mixed oxide coating for titanium implants. *Journal of Material Science* 19 (2008) 2971-2981.
- [8] R. Gvishi: Fast sol-gel technology: from fabrication to applications. *Journal Sol-Gel Science Technology* 50 (2009) 241-253.
- [9] P. Karasiński: Influence of technological parameters on the properties of sol-gel silica films. *Optica Applicata* 26 (2005) 253-263.

References

- [10] D. Bogdanski, M. Eppe, S. Esenwein, G. Muhr, V. Petzoldt, O. Prymak, et al.: Biocompatibility of calcium phosphate-coated and of geometrically structured nickel-titanium (Ni-Ti) by in vitro testing methods. *Materials Science Engineering A378* (2004) 527-531.
- [11] ISO 5832-2:1999 Implants for surgery - Metallic materials - Part 2: Unalloyed titanium.
- [12] ISO 5832-11:2007 Implants for surgery - Metallic materials - Part 11: Wrought titanium 6-aluminium 7-niobium alloy.
- [13] PN-EN 1071-3:2007, Techniczna ceramika zaawansowana - Metody badania powłok ceramicznych Część 3: Oznaczenie adhezji i innych mechanicznych rodzajów uszkodzeń w próbie zarysowania.
- [14] J. Bull, D.S. Rickery: Multi-Pass Scratch Testing as a model for abrasive wear. *Thin Solid Films* 181 (1989) 545.
- [15] Von Stebut, J., Multi-mode scratch testing – a European standards, measurements and testing study. *Surface. Coating Technology* 200 (2005) 346-350.
- [16] I. Efeoglu, R.D. Arnell: Multi-pass sub-critical load testing of titanium nitride coatings. *Thin Solid Films* 346 (2000) 377-378.
- [17] Z. Paszenda: Kształtowanie własności fizykochemicznych stentów wieńcowych ze stali CrNiMo do zastosowań w kardiologii zabiegowej. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Mechanika* z. 150, nr 1667, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2005.