

# UMOCNIENIE WYDZIELENIOWE STOPU NiTi DLA ZAINDUKOWANIA NADSPRĘŻYSTYCH WŁASNOŚCI PIERŚCIENI UŻYTYCH W KOREKCJI CZASZKI

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

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

\*\* SZPITAL CHIRURGII PLASTYCZNEJ,

57-320 POLANICA ZDRÓJ, KOŚCIELNA 1

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

## Streszczenie

*Podstawowym założeniem było osiągnięcie ciągłej, stałej siły w szerokim zakresie deformacji nadspężystych pierścieni użytych w korekcji czaszkowej. Nadspężyste własności pierścieni uzyskano w procesie starzenia uprzednio ukształtowanych pierścieni, które powoduje znaczące umocnienie, jako rezultat wydzielenia koherentnych cząstek Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>.*

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

## Wstęp

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

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

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

Jak dobrze wiadomo siła stalowej sprężyny podczas jej rozciągania maleje. Z tego powodu sprawdzono skuteczne zastosowanie nadspężystych sprężyn NiTi z ich plateau siły w długo czasowej dystrakcji zuchwy [3].

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

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

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

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

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

\*\* HOSPITAL OF PLASTIC SURGERY,

57-320 POLANICA ZDRÓJ, KOŚCIELNA 1

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

## Abstract

*The basic assumption was to achieve a continuous and constant force in a wide range of deformations superelastic rings used for cranial correction. Superelastic properties of the rings were induced in the process of ageing of the already formed rings which causes significant hardening as a result of the precipitation of coherent Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> particles.*

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

## Introduction

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

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

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

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

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

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

9

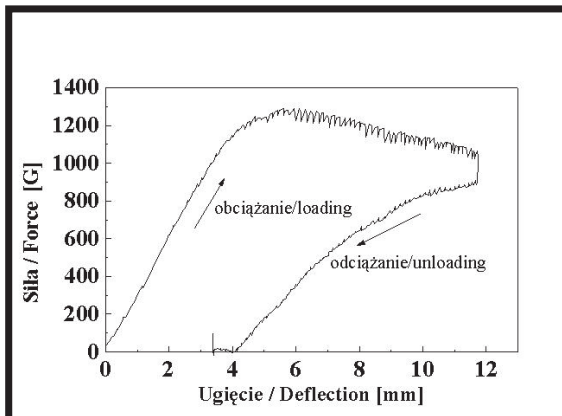
powodują ekspansję kości czaszki prostopadle do kierunku strzałkowego i ich ściśnięcie w płaszczyźnie czołowej powodując pożądane ukształtowanie twarzo-czaszki. Celem było osiągnięcie nadsprężystych własności pierścieni z szerokim plateau siły na krzywych siła-odkształcenie podczas wyzwania siły. Pierścienie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

## Materiał i metody badań

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

## Wyniki badań i dyskusja

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



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

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

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

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

## Material and experimental methods

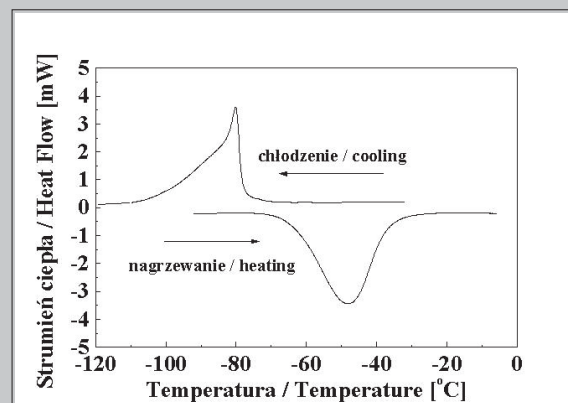
The studies were carried out on NiTi wire of 1.0 mm diameter delivered by AMT (Belgium). The chemical composition of this wire was as follows: 51.02%at. Ni, 48.71%at. Ti, 0.12%at. Al and 0.14%at. Si. Before implantation the rings had undergone a 30-minute passivation in an autoclave in water vapour at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

## Results and discussion

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

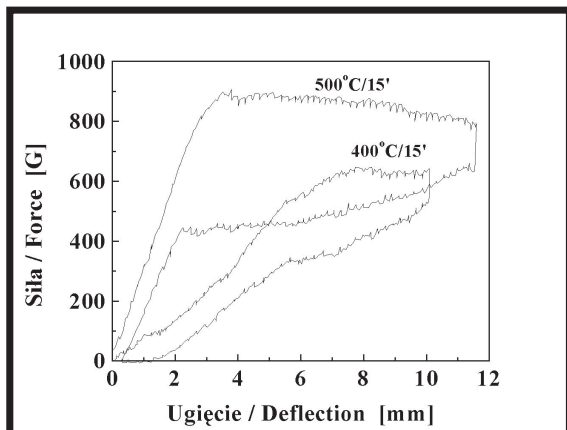
The temperatures of reversible martensite transformation of the annealed wire using the DSC method are shown in FIG.2 and confirm that at room temperature exist only the parent phase.

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



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

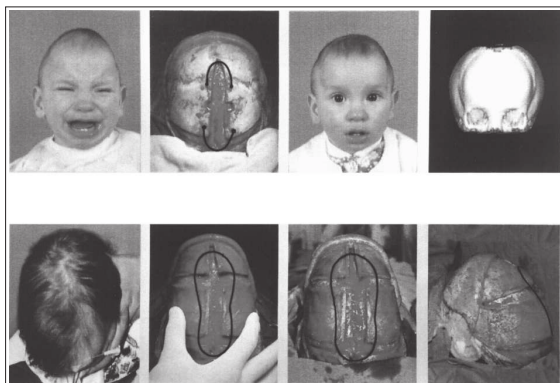
martensytu stają się źródłami pól naprężeń pomagając magazynować energię sprężystą [5]. Jak pokazali Pelton i in. [6] parametry starzenia powinny być zoptymalizowane do osiągnięcia maksymalnej szybkości wydzielenia. W optymalnym zakresie temperatur starzenia 300-500°C obserwuje się wzrost wytrzymałości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



**RYS. 3. Porównanie testów zginania drutów starzonych w 400°C i 500°C.**  
**FIG. 3. Comparison of the bending tests for wires aged at 400°C and 500°C.**

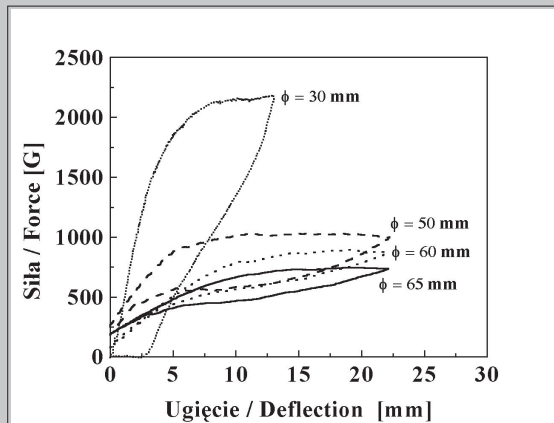
Jak można zauważyć, starzenie w 500°C/15' pozwala wyindukować znaczące własności nadprężyste. Duże różnice mogą być wytłumaczone tym, że starzenie w temperaturze 400°C indukuje przemianę R. W wyniku drut zawiera fazę macierzystą i fazę R. Moduł sprężystości fazy R jest trzy razy mniejszy niż fazy macierzystej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

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



**RYS. 5. Zastosowanie nadprężystych pierścieni w kranioplastyce.**  
**FIG. 5. Application of superelastic rings in cranioplasty.**

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



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

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

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

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

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

## Conclusions

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



uważyć plateau siły obniża się ze wzrostem średnicy pierścieni.

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

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

## Wnioski

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

## WARSTWY WĘGLOWE WYTWORZONE NA IMPLANTACH ZE STOPU Ti6Al7Nb

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

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

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

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

## Wprowadzenie

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

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

stant force in the desired displacement range.

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

## Pismienictwo

## References

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

## CARBON LAYER ON THE TITANIUM ALLOY IMPLANT'S SURFACE

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

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

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

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

## Introduction

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

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