uważyć plateau siły obniża się ze wzrostem średnicy pier-ścieni.

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 dystrakcje 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

12

 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 Ti6AI7Nb

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 odporność na zużycie tribologiczne. 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 tribologicznych. 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.

#### Pismiennictwo

#### References

 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. Lysyuk, 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<sup>\*</sup>, W. Chrzanowski<sup>\*</sup>, Z. Paszenda<sup>\*</sup>, J. Szade<sup>\*\*</sup>, A. Winiarski<sup>\*\*</sup>

\*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 biocompatybility 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, nitrification [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 Ti6AI7Nb surface was investigated in the Centre for Biomedical Engineering [9].

Nr 46.p65

BICMATERIALOW

Ze względu na wykazaną [6] wysoką biotolerancję implantów ze stali CrNiMo z naniesioną warstwą węglową, potwierdzoną w badaniach klinicznych, w Zakładzie Inżynierii Materiałów Biomedycznych Politechniki Śląskiej przeprowadzono również badania przydatności tych warstw na implantach ze stopu Ti6AI7Nb [9].

## Material i metodyka

Do badań użyto stop Ti6Al7Nb [10] w postaci krążków o średnicy 22 mm. Powierzchnie próbek poddano wstępnej obróbce mechanicznej oraz polerowaniu elektrochemicznemu w kąpieli o składzie HF+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [9]. Następnie próbki poddano utlenianiu anodowemu w wodnym roztworze CrO<sub>3</sub> [5,9,11]. W dalszej kolejności na powierzchni próbek polerowanych oraz polerowanych i utlenianych anodowo wytworzona została warstwa węglowa w procesie RF PACVD.

Odporność korozyjną stopu o powierzchniach szlifowanych, polerowanych, pasywowanych oraz z warstwą węglową oceniono na podstawie badań potencjodynamicznych w roztworze fizjologicznym Tyrode'a. Badania przeprowadzono z użyciem zestawu do badań elektrochemicznych VoltaLab 21. Skład chemiczny powierzchni próbek wyznaczono metodą

spektroskopii fotoelektronów wzbudzonych promieniami rentgenowskimi (XPS). W badaniach zastosowano Wielofunkcyjny Spektrometr Elektronów PHI 5700/660 firmy Physical Electronics. Widma XPS otrzymano przy użyciu monochromatycznego promieniowania AIK? o energii 1486,6 eV. Zmiany składu chemicznego wraz z grubością warstwy określono po trawieniu jonowym jonami argonu o energii 2 keV. Pomiary składu chemicznego wykonano po jednominutowym trawieniu, a następnie po dwóch trawieniach pięciominutowych.

# Wyniki badań

Badania potencjodynamiczne wykazały zróżnicowaną odporność korozyjną stopu Ti6Al7Nb w zależności od sposobu przygotowania powierzchni. Dla próbek o powierzchni szlifowanej potencjał korozyjny wynosił Ekor=-379 mV, natomiast opór polaryzacyjny wynosił R<sub>p</sub>= 0,17 MΩcm<sup>2</sup>. Polerowanie elektrochemiczne spowodowało zwiekszenie potencjału korozyjnego do wartości Ekor=-309 mV oraz oporu polaryzacyjnego do R\_=0,26 M?cm2. Przeprowadzone w dalszej kolejności utlenianie anodowe spowodowała dalszy wzrost wyznaczonych parametrów do wartości Ekor=-8mV oraz R<sub>p</sub>=1,3 MΩcm<sup>2</sup>. Dla próbek polerowanych z wytworzoną warstwą węglową oraz polerowanych i utlenianych anodowo z warstwą węglową potencjał korozyjny wynosił odpowiednio  $E_{kor}$ =-126 mV i  $E_{kor}$ =-96 mV natomiast opór polaryzacyjny R<sub>o</sub>=0,39 MΩcm<sup>2</sup> i R<sub>o</sub>=0,46 MΩcm<sup>2</sup>. W badanym zakresie potencjałów E∈(E<sub>kor</sub>-50 mV÷4000 mV) - nie obserwowano istotnego wzrostu gęstości prądu anodowego, którego wartość nie przekraczała 45 µA/cm<sup>2</sup> - RYS. 1. Zmiana kierunku polaryzacji powodowała gwałtowne zmniejszenie gęstości prądu anodowego.

Analizę składu chemicznego warstwy powierzchniowej przeprowadzono dla próbek utlenionych anodowo z wytworzoną warstwą węglową w procesie RF PACVD. Na podstawie wykonanych pomiarów metodą XPS, stwierdzono następujące pierwiastki w warstwie powierzchniowej: C,N,O,AI,Ti, Nb, Cr oraz Fe. Na powierzchni węgiel występował w dwu stanach chemicznych (RYS. 2) o wartościach energii wiązania 285,8 eV i 289,0 eV. Pierwsza wartość energii odpowiada atomom węgla z wiązaniem pojedynczym, natomiast druga wartość odpowiada wiązaniu węgla z tlenem. Po usunięciu, przy użyciu krótkiego trawienia jonowego, warstwy

### Materials and methods

22 mm diameter discs made of Ti6Al7Nb [10] alloy were used in the research. The specimens surfaces were prepared by grinding, electropolishing in the bath which was composed of HF+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [9] and anodically oxidized in the CrO<sub>3</sub> solution [5, 9, 11]. In the next step, carbon layer was formed on the surfaces of electropolished and electropolished+anodically oxidized specimens using the RF PACVD method.

Corrosion resistance of the grinded, electropolished, electropolished+anodically oxidized specimens and the specimens with carbon layer was assessed in the potentiodynamic test. The tests were carried out in the Tyrode's solution using the electrochemical research system VoltaLab 21.

The chemistry of the specimen surfaces was examined by x-ray photoelectron spectroscopy. MultiTechnique ESCA platform PHI 5700/660 by Physical Electronics was used in the research. The changes of the chemical composition along the surface depth were assessed after sputtering with a 2 keV argon ion beam for 2 and 5 minutes.

## Results

The potentiodynaimc tests showed that the corrosion resistance of the Ti6AI7Nb specimens depended on the surface preparation. Corrosion potential and polarization resistance for the grinded specimens were E<sub>cor</sub>=-379 mV and  $R_{_{D}}\text{=}0,17~M\Omega\text{cm}^{2}.$  Electropolishing caused an increase of both corrosion potential and polarization resistance to  $E_{cor}$ =-309 mV and  $R_{p}$ =0,17 M $\Omega$ cm<sup>2</sup>. Anodic oxidation caused further (another, following) increase of determined parameters to values E<sub>cor</sub>=-8 mV and R<sub>p</sub>=1,3 MΩcm<sup>2</sup>. For the electropolished and electropolished+anodically oxidized specimens coated with carbon corrosion potentials were E<sub>cor</sub>=-126 mV and E<sub>cor</sub>=-96 mV respectively whilst the polarization resistance were  $R_p=0,39$  M $\Omega$ cm<sup>2</sup> and  $R_p=0,46$ MΩcm<sup>2</sup>. A significant growth of the anodic current density was not observed in the range of the test -  $E \in (E_{kor})$ 50mV÷4000mV) and the maximum current density did not exceed 45 µA/cm<sup>2</sup> - FIG.1. A change in the polarization direction caused a decrease of current density.

Chemical composition analysis was carried out for the electropolished+anodically oxidized specimens coated with carbon in the PF PACVD process. On the basis of XPS results following elements were found in the layer: C,N,O, Al, Ti, Nb, Cr and Fe. On the outer part of the surface carbon was present in two chemical states (FIG. 2), its binding energy was 285,8 eV and 289,0 eV. The first energy value corresponded to the carbon atom with a single bond. The second energy value corresponded to the carbon bond with oxygen. After a short sputtering a 1nm film of the layer was removed and carbon changed its chemical state. At the same time nitrogen changed its chemical state. These results showed that in this part of the layer the compound of nitrogen with carbon predominated. After 1 minute, sputtering the binding energy of C1s peak was 284,4 eV which can be assigned to aromatic compounds. This energy peak was present also in the deeper parts of the layer. Additionally, the binding energy peaked at 284 eV that originated from carbides. Nevertheless, these energies are higher then that of stoichiometric titanium and niobium carbides which could be caused by Ar ions sputtering. In the layer the following oxides were identified: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (in the lower parts of the layer the energy peaks changes, indicating reduction to TiO and NbO due to preferential sputtering of oxygen), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and FeO - TABLE 1.

13



MULC

6



RYS.2. Widmo fotoemisyjne C 1s dla stopu Ti6AI7Nb poddanemu trawieniu jonowemu: a) próbka nie trawiona, b) po trawieniu jonami Ar+ o energii 2 keV przez 1 min, c) po trawieniu jonami Ar+ o energii 2 keV przez 5 min, d) po trawieniu jonami Ar+ o energii 2 keV przez kolejne 5 min. FIG.2. C1s photoelectron spectra of ion sputtered Ti6AI7Nb alloy: a) non-sputtered sample, b) sputtered 1 min. with 2 keV Ar+, c) sputtered 5 min. with 2 keV Ar+, d) sputtered next 5 min. with 2 keV Ar+

BICATERIALOV

powierzchniowej o grubości ok. 1 nm zmienił się stan chemiczny węgla obecnego w próbce. W tym samym czasie uległ też zmianie stan chemiczny azotu. Można wnioskować, że warstwie powierzchniowej dominuje związek, w którym węgiel jest połączony z azotem. Po tym pierwszym trawieniu obserwujemy maksimum dla linii C 1s przy wartości energii wiązania 284,8 eV, która odpowiada np. atomom węgla w związkach aromatycznych. Linia ta występuje również w głębszych warstwach osiągniętych po kolejnych etapach trawienia. Dodatkowo pojawiają się linie o wartościach energii wiązania poniżej 284 eV, odpowiadających węglikom. Wartości tych energii są jednakże większe niż poda-

1 min 19.08 2.43 51.58 2 0 9 23.74 1.08 2 keV 5 min 1.32 17.67 1.90 47.26 2.53 28.64 1.32 \_ 2 ke\ 5 min 5.28 1.15 54.95 3.44 32.98 1.79 0.41 2 keV Zwiazek TiO Nb<sub>2</sub>O chemiczny FeO Tlenki  $Al_2O_3$ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Chemical (TiO) (NbO) coumpound TABELA 1. Skład chemiczny warstwy węglowej

wytworzonej na stopie Ti6Al7Nb. Table 1. Chemical composition of the carbon layer created on the Ti6AI7Nb surface.

# Discussion

On the basis of experimental results it was found that surface pretreatment before layering with carbon using RF PACVD had an influence on corrosion resistance. The specimens which were anodically oxidized and then layered with carbon had higher corrosion resistance than those electropolished and carbon coated only. However, the highest corrosion resistance was observed for the specimens which were electropolished and anodically oxidized. For this surface treatment, the current density did not exceed 0,4 µm/cm<sup>2</sup> and it was the lowest recorded valuein comparison to alltested specimens.

Chemical analysis was carried out for the electropolished + anodically oxidized + layered with carbon specimens. The analysis showed that in the layer, carbon compounds and oxides of titanium, niobium, aluminum and chromium were found. The binding energie peaks were very close to carbides what indicates that these elements corespond to TiC, Fe<sub>3</sub>C, NbC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Carbon concentration in the layer was decreasing in direction to the bulk material whereast the carbides fraction was growing. For the elements in the oxide form a gradual decrease of oxidation was observed but it could have been due to the effects of sputtering. The rewane w literaturze dla czystych węglików tytanu i niobu. Może to być wpływ bombardowania jonami Ar.

W strukturze warstwy zidentyfikowano ponadto następujące tlenki: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (które w głębszych warstwach, prawdopodobnie pod wpływem bombardowania jonami Ar ulegają redukcji do TiO i NbO), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz FeO-TABELA 1.

## Omówienie wyników badań

Na podstawie przeprowadzonych badań w pracy stwierdzono, iż sposób przygotowania powierzchni przed procesem RF PACVD miał wpływ na uzyskiwane wyniki badań odporności korozyjnej. Próbki o powierzchni utlenionej anodowo z następnie wytworzoną warstwą węglową wykazywały większą odporność korozyjną w odniesieniu do próbek o powierzchni polerowanej z warstwa węglową. Jednakże najkorzystniejszą charakterystykę korozyjną wykazywały próbki o powierzchni polerowanej i utlenianej anodowo. Dla tego sposobu przygotowania powierzchni obserwowano w badanym zakresie najmniejszą gęstość prądu anodowego, który nie przekraczał 0,4 µA/cm<sup>2</sup>.

Analizę składu chemicznego przeprowadzono dla próbek o powierzchni utlenianej anodowo z warstwą węglową. Analiza wykazała, że w warstwie powierzchniowej występowały związki węgla, których energie wiązania były bliskie między innymi węglikom (TiC, Fe<sub>3</sub>C, NbC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) oraz tlenki tytanu, niobu, aluminium i chromu. Stężenie węgla w warstwie zmniejszało się na grubości warstwy, przy czym obserwowano wzrost udziału węgla w postaci węglików. Dla związków występujących w formie utlenionej obserwowano zmniejszenie stopnia utlenienia, co mogło być wynikiem oddziaływania wiązki jonów argonu stosowanej do usuwania kolejnych warstw. Wyniki te wskazują, że proces nanoszenia warstwy węglowej nie zapewnia jednorodnej warstwy węglowej. Dodatkowo na powierzchni próbki obserwowano makroskopowo, zmiany w jej zabarwieniu, co może wskazywać na niejednorodności składu chemicznego.

Na podstawie wykonanych badań nie można jednoznacznie wykazać pozytywnego wpływu wytwarzanych warstw węglowych do zastosowań w medycynie. Dla tak przygotowanych materiałów istnieje niebezpieczeństwo lokalnego uszkodzenia warstwy węglowej na wskutek tarcia lub odkształceń plastycznych ze względu na niejednorodność struktury. W takiej sytuacji może dojść do odsłonięcia podłoża, a tym samym utworzenia ogniw aktywno-pasywnych i rozwoju procesów korozyjnych.

# WPŁYW PARAMETRÓW WYŻARZANIA NA PODATNOŚĆ MAGNETYCZNĄ STOPU KOBALTU

B. SUROWSKA\*, M. BŁASZCZAK\*\*

\*Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny, Katedra Materiałoznawstwa, \*\*Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny, Instytut Technologicznych Systemów Informacyjnych

#### [Inżynieria Biomateriałów, 46,(2005),15-17]

#### Wprowadzenie

Uważa się [1, 2, 3], że stopy metali stosowane w medycynie powinny posiadać właściwości paramagnetyczne. Zmiana właściwości magnetycznych z paramagnetycznych sults show that carbon layering process using RF PACVD does not ensure to obtain an uniform layer. Additionally, the colour uniformity on the whole surface was observed. It indicated that the layer had varied chemical composition in different parts.

On the basis of obtained results it cannot be stated that the layering of the titanium alloy (Ti6AI7Nb) with carbon using the RF PACVD is useful for medical application. It is highly possible that, for the material prepared according to described methodology, the layer will be defaced due to the variety in wear resistance and plastic deformability in certain parts of the layer. In such a case, a part of implant may be denuded resulting in creating actice-passive cells which can accelerate corrosion processes.

### Piśmiennictwo

[1] Liua X., Chu P. K., Ding Ch.: Surface modification of titanium, titanium alloys and related materials for biomedical applications. Materials Science and Engineering R 47 (2004) 49-12.

[2] Sul Y.T.: The significance of the surface properties of oxidized titanium to the bone response: special emphasis on potential biochemical bonding of oxidized titanium implant. Biomaterials 24 (2003) 3893-3907.

[3] Liang H., Shi. B, Fairchild A., Cale T.: Applications of plasma coatings in artificial joints: an overview. Vacuum 73 (2004) 31-326
[4] Wierzchom T., Czarnowska E., Krupa D.: Inżynieria powierzchni w wytwarzaniu biomateriałów tytanowych. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2004.

[5] Brunette D. M., Tengvall P., Textor M., Thomsen P.: Titanium in Medicine. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2001.

[6] Marciniak J. I inni: Projekt badawczy KBN nr 4P05C 059 10, 1996/99.

[7] Met C., Vandenbulcke L., Saint Catherine M. C., Quiniou L.: Tribological behaviour of prosthetic ceramic materials sliding against smooth diamond-coated titanium alloy. Key Eng. Materials Vols. 254-256 (2004) 367-370.

[8] Uzumaki E. T., Lambert C. S., Zavaglia A. C.: Diamond-like carbon coatings on Ti-13Nb-13Zr alloy produced by plasma immersion for orthopaedic applications. Key Eng. Materials Vols. 254-256 (2004) 435-438.

[9] Marciniak J. i inni: Projekt badawczy KBN nr PBZ-KBN-082/ T08/03, 2003/2005.

[10] PN-EN ISO 5832 - part 11.

[11] Chrzanowski W., Marciniak J., Nawrat G.: Charakterystyka warstw pasywnych wytworzonych na implantacyjnym stopie tytan. Inżynieria Biomateriałów nr 38-43, 2004, 221-23.

. . . . . . . . .

# THE INFLUENCE OF ANNEALING PARAMETERS ON MAGNETIC SUSCEPTIBILITY OF COBALT ALLOY

B. SUROWSKA\*, M. BŁASZCZAK\*\*

\*Lublin University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Materials Science, \*\*Lublin University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering, Institute of Technological Informative Systems

#### [Engineering of Biomaterials, 46,(2005),15-17]

### Introduction

It is believed [1, 2, 3] that metal alloys applied in medicine should possess paramagnetic properties. The change **I** MATERIALOW

Nr 46.p65

15