

ty dla hodowli komórkowych prowadzonych na podłożu otrzymanym na bazie hydroksyapatytu i fosforanu trójwapieniowego, co pozwala sądzić o słuszności obranej tezy zastosowania tej grupy materiałów jako nośników żywych komórek w inżynierii tkankowej. Badania przeprowadzone na foliach z polimeru laktydowo - węglanowego pokazują, że produkt finalny nie był materiałem czystym pod względem biologicznym, czego następstwem była bardzo niska przeżywalność komórek osteogennych wysianych na takie podłoże. Wyniki tych badań przedstawiono na RYS.4i5

## Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano kompozyty ceramika - polimer o osnowie na bazie fosforanów wapnia, w których pory są częściowo wypełnione polimerem laktydowo - węglanowym. Zastosowana metoda osadzania ceramicznej masy lejnej na podłożu z gąbek poliuretanowych pozwala na kontrolę wielkości porów. Stopień zapełnienia porów ceramicznej osnowy kompozytów ceramika - polimer jest wielkością zależną od wielkości porów stosowanego podłoża polimerowego oraz od stężenia makromonomeru laktydowo - węglanowego stosowanego do infiltracji porów ceramicznego tworzywa porowatego. Ponadto z wstępnych badań z zakresu inżynierii tkankowej wynika, że żywe komórki kości (osteoblasty) hodowane w kontakcie z ceramiką fosforanową wykazują zadowalającą poziom przeżywalności wysianych w hodowli komórek.

## Podziękowania

*Praca finansowana z grantu PBZ-KBN-082/T08/2002/06*

## Piśmiennictwo

- [1] D.Tadic, F.Beckmann, K.Schwarz, M.Epple, A novel method to produce hydroxyapatite objects with interconnecting porosity that avoids sintering, *Biomaterials* 25 (2004).  
 [2] M.Szafran, G.Rokicki, K.Konopka, W.Lipiec, K.Kurzydłowski, Kompozyty na bazie porowatej ceramiki infiltrowanej metalami i polimerami, *Kompozyty*, 2(5), (2002).

comprised six samples of each of the materials tested. The analyses carried out in vitro have given positive results for cell cultures grown on substrate obtained on the basis of hydroxyapatite and tricalcium phosphate. The results thus confirm the thesis that this group of materials may serve as a carrier of living cells in the tissue engineering. The experiments carried out on the lactide-carbonate polymer foils showed that the final material had not been biologically pure and, as a result, the survival of osteogenic cells inoculated on such substrate was low. The results of the studies are shown in FIGs.4 and 5.

## Summary

The studies performed enabled to obtain polymer-ceramic composites based on calcium phosphates with the pores partially filled with a lactide-carbonate polymer. The applied method of depositing ceramic casting slip on polyurethane foam substrates enabled to control the pore size. The degree of filling the pores of the ceramic base of the polymer-ceramic composites depends on the pore size of the polymer substrate applied and on concentration of the lactide-carbonate macromonomer used for infiltration of pores of the ceramic porous material. Preliminary studies by the methods of tissue engineering have shown that living bone cells (osteoblasts) have a satisfactory level of survival on the phosphate ceramics substrate applied.

## Acknowledgements

*This work was financially supported by research grant PBZ-KBN-082/T08/2002/06*

## References

- [3] M. Szafran, E. Bobryk, M. Bereza, P. Parzuchowski, Ceramic-Polymer Composites based on porous Hydroxyapatite and Lactide-Carbonate Macromonomers, *Engineering of Biomaterials*, Nr-38-42, (2004).

## BADANIA ODPORNOŚCI KOROZYJNEJ STOPU Co-Cr-W-Ni Z PRZEZNACZENIEM NA IMPLANTY STOSOWANE W KARDIOLOGII ZABIEGOWEJ

WITOLD WALKE, ZBIGNIEW PASZENDA, JAN MARCINIAK

CENTRUM INŻYNIERII BIOMEDYCZNEJ, POLITECHNIKA ŚLĄSKA, UL. AKADEMICKA 2A, 44-100 GLIWICE

*[Inżynieria Biomateriałów, 47-53,(2005),96-99]*

## Wprowadzenie

Stenty naczyniowe w ostatniej dekadzie ubiegłego stulecia w sposób zasadniczy zmieniły metody oraz skuteczność leczenia choroby niedokrwiennej serca. Stało się to możliwe dzięki wykorzystaniu dotychczasowych doświadczeń związanych z implantacją tworzyw metalowych do

## CORROSION RESISTANCE OF Co-Cr-W-Ni ALLOY DESIGNED FOR IMPLANTS USED IN OPERATIVE CARDIOLOGY

WITOLD WALKE, ZBIGNIEW PASZENDA, JAN MARCINIAK

SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, CENTER OF BIOMEDICAL ENGINEERING, ST.AKADEMICKA 2A, 44-100 GLIWICE

*[Engineering of Biomaterials, 47-53,(2005),96-99]*

## Introduction

Effectiveness of an ischaemic heart disease treatment was fundamentally changed in recent years by vascular stents. It was possible because of experiences connected with implantation of metallic materials into human body (not only into cardiovascular system). Furthermore, the PTCA

organizmu ludzkiego (nie tylko do układu krwionośnego). Ponadto zaadaptowanie, do rozprężania stentów w naczyniu stosowanej już techniki PTCA zapewniło małą inwazyjność, bezpieczeństwo zabiegu oraz zmniejszyło prawdopodobieństwo wystąpienia restenozy [1-3].

Najczęściej na stenty naczyniowe stosuje się gatunki stali austenitycznej Cr-Ni-Mo. Wytwarza się z nich około 90% stentów dostarczanych obecnie przez producentów światowych. Ta grupa biomateriałów od wielu lat jest znana i powszechnie stosowana, głównie na implanty krótkotrwale np. w chirurgii urazowo-ortopedycznej, szczękowo-twarzowej, torakochirurgii [1,2]. W ostatnim okresie obserwuje się próby zastosowania również stopów na osnowie Co do wytwarzania stentów naczyniowych. Z tego też powodu w pracy zaproponowano technologię obróbki powierzchniowej takiego stopu, bardzo istotnej z punktu widzenia odporności korozyjnej minimalizującej odczyn i powikłania pooperacyjne.

## Material i metodyka badań

W pracy zbadano odporność korozyjną stopu Co-Cr-W-Ni (L 605) z przeznaczeniem na implanty stosowane w kardiologii zabiegowej. Badania prowadzono na próbkach w postaci pręta o średnicy  $d=5$  mm i długości  $l=10$  cm. Zastosowany do badań materiał spełniał wymagania stawiane materiałom implantacyjnym pod względem składu chemicznego, struktury i własności mechanicznych.

Pomiary prowadzono na próbkach o powierzchni szlifowanej, polerowanej elektrolitycznie oraz polerowanej elektrolitycznie i pasywowanej chemicznie w warunkach opracowanych przez autorów. Badania odporności na korozję wżerową realizowano w oparciu o rejestrację krzywych polaryzacji anodowej metodą potencjodynamiczną z wykorzystaniem systemu do badań elektrochemicznych VoltaLab® PGP 201 [4]. Jako elektrodę odniesienia zastosowano nasyconą elektrodę kalomelową (NEK) typu KP-113. Pomiary realizowano w elektrolicie symulującym środowisko krwi człowieka (sztuczny osoczu) o temperaturze  $37\pm 1^\circ\text{C}$  i  $\text{pH}=7,2$  - TABELA 1. Z uwagi na stosowaną technikę implantacji stentów naczyniowych w pracy oceniono również podatność warstwy pasywnej do odkształceń plastycznych. Próbkę odkształcano w próbie zginania o kąt  $30^\circ$ ,  $60^\circ$  i  $90^\circ$ . Badanie odporności na korozję szczelinową prowadzono zgodnie z zaleceniami normy [5]. Próbkę polaryzowano przy potencjale  $0,8$  V przez okres 900 sekund.

## Wyniki badań

Przeprowadzone badania elektrochemiczne w sztucznym osoczu wykazały wpływ sposobu przygotowania powierzch-

Składniki roztworu Ingredients	Stężenie składników w roztworze, g/l wody destylowanej Ingredients concentration, g/l distilled water
NaCl	6,8
CaCl <sub>2</sub>	0,2
KCl	0,4
MgSO <sub>4</sub>	0,1
NaHCO <sub>3</sub>	2,2
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,126
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,026

TABELA 1. Skład chemiczny sztucznego osocza wg PN - EN ISO 10993-15.

TABLE 1. Chemical composition of the artificial plasma according to PN ENISO 10993-15 standard

ni próbek ze stopu Co-Cr-W-Ni na ich odporność korozyjną - TABELA 2. Wartość potencjału korozyjnego dla próbek

technique applied to expand stents in vessels ensured safety, small invasion and reduced the risk of restenosis [1-3].

Stainless steels are the most common metallic biomaterials used for vascular stents. Almost 90% of these stents is made of steel. Since many years this group of biomaterials is in common use mainly as short term implants, for example in an orthopaedic surgery, a dental surgery and a thoracosurgery [1, 2]. In recent years attempts to apply Co alloys for vascular stents are observed. For this reason a surface treatment of that alloy is presented in this work. The surface treatment is important because of corrosion resistance minimizing reactions and postoperative complications.

## Material and methods

In the work the corrosion resistance of Co-Cr-W-Ni (L 605) alloy was tested. The alloy is used for implants applied in operative cardiology. Tests were carried out on samples in the form of a rod of diameter  $d = 5$  mm and length  $l = 10$  mm. The applied material met requirements regarding chemical composition, structure and mechanical properties. The tests were carried out on grinded, electropolished and passivated samples in conditions worked out by the authors. The pitting corrosion tests were realized by recording of anodic polarization curves with the use of the potentiodynamic method. The VoltaLab® PGP 201 system for electrochemical tests was applied [4].

The saturated calomel electrode (SCE) of KP-113 type was applied as the reference electrode. The tests were carried out in electrolyte simulating human blood environment (artificial plasma) at the temperature of  $37\pm 1^\circ\text{C}$  and  $\text{pH}=7,2$ -TABLE 1. Owing to the implantation technique of vascular stents, a deformability of a passive layer was also evaluated with the use of the bend test. Bend angles were equal to  $30^\circ$ ,  $60^\circ$  and  $90^\circ$ .

Crevice corrosion resistance was carried out in accordance to the standard [5]. The samples were polarized in the potential of  $0,8$  V for 900 seconds.

## Results

Results of electrochemical tests have revealed the influence of surface preparation of the Co-Cr-W-Ni alloy on the corrosion resistance - TABLE 2. For grinded samples, the

Sposób przygotowania próbek Surface preparation method	Potencjał korozyjny Corrosion potential $E_{kor}$ , [mV]	Potencjał transpasywacji Transpassivation potential $E_{tr}$ , [mV]	Opór polaryzacyjny Polarization resistance $R_p$ , [M $\Omega\text{cm}^2$ ]
Szlifowane grinded	-211 ÷-173	+780 ÷+800	0,32 ÷0,45
Polerowane elektrolitycznie electropolished	-66 ÷-50	+815 ÷+825	0,78 ÷1,12
Polerowane elektrolitycznie i pasywowane chemicznie Electropolished and passivated	+51 ÷+57	+825 ÷+835	2,05 ÷2,17

TABELA 2. Wyniki badań odporności na korozję wżerową stopu Co-Cr-W-Ni.

TABLE 2. Pitting corrosion resistance of Co-Cr-W-Ni alloy.

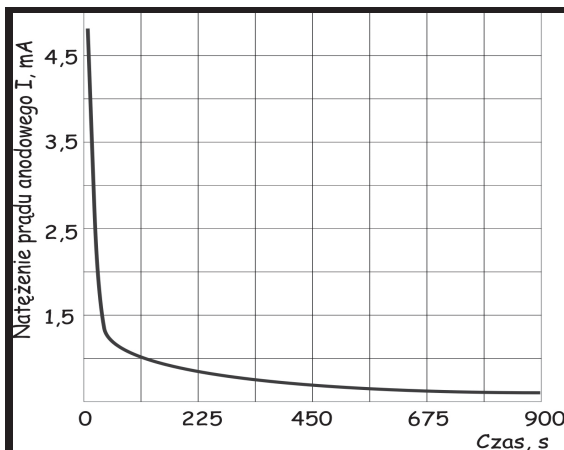
szlifowanych mieściła się w zakresie  $E_{ko} = -211 \pm 173$  mV - TABELA 2. Polaryzacja próbek powodowała wzrost natężenia prądu anodowego przy potencjałach z zakresu  $E_{ir} = +780 \pm 800$  mV - RYS.1. Wartość oporu polaryzacyjnego dla tak przygotowanych próbek wynosiła  $R_p = 0,4$   $M\Omega cm^2$ . Proces polerowania elektrolitycznego spowodował wzrost wartości potencjału korozyjnego do zakresu  $E_{kor} = -66 \pm 55$  mV i oporu polaryzacyjnego do średniej wartości  $R_p = 0,9$   $M\Omega cm^2$  - TABELA 2. Zarejestrowane krzywe polaryzacji anodowej w głównej mierze charakteryzowało zmniejszenie gęstości prądu anodowego w zakresie pasywnym w odniesieniu do próbek o powierzchni szlifowanej - RYS.1. Wzrost natężenia prądu anodowego obserwowano przy potencjałach z zakresu  $E_{ir} = +815 \pm 825$  mV. Przeprowadzone pomiary wykazały, że dla próbek o powierzchni polerowanej elektrolitycznie i pasywowanej wartość potencjału korozyjnego mieściła się w zakresie  $E_{kor} = +51 \pm 57$  mV, a wartość średnia oporu polaryzacyjnego wynosiła  $R_p = 2,1$   $M\Omega cm^2$  - TABELA 2. Zarejestrowane krzywe polaryzacji anodowej dla tak przygotowanych próbek charakteryzowały się dalszym zmniejszeniem gęstości prądu anodowego w zakresie pasywnym - RYS.2. Polaryzacja próbek w kierunku dodatnich wartości potencjału powodowała wzrost gęstości prądu przy potencjałach z zakresu  $E_{np} = +825 \pm 835$  mV.

Przeprowadzone badania próbek o powierzchni polerowanej elektrolitycznie i pasywowanej chemicznie odkształczalnych w próbie zginania nie wykazały zróżnicowania ich odporności korozyjnej dla przyjętych wartości kąta zagięcia  $\alpha$  - TABELA 3. Nie zaobserwowano tendencji do obniżania wartości potencjału korozyjnego i transpasywacji w odniesieniu do próbek nieodkształczonych.

Badania odporności na korozję szczelinową przeprowadzono dla próbek o powierzchni polerowanej i spasywowanej. Po spolaryzowaniu próbek do wartości potencjału +800 mV obserwowano gwałtowne zmniejszenie gęstości prądu anodowego w funkcji czasu - RYS.2. Świadczy to o odporności tak przygotowanych próbek na korozję szczelinową.

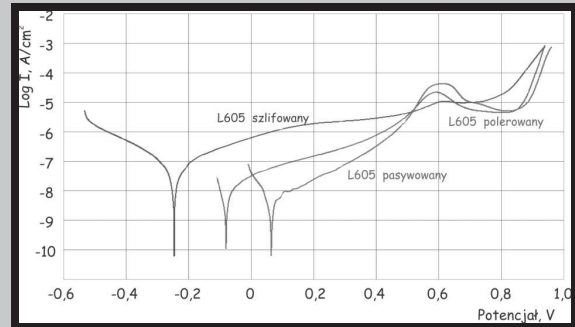
## Podsumowanie

Przeprowadzone w pracy badania wykazały korzystny



Rys. 2. Przebieg zmian prądu anodowego w funkcji czasu próbek ze stopu Co-Cr-W-Ni o powierzchni polerowanej elektrolitycznie i pasywowanej przy potencjale +800 mV.

FIG. 2. Change of anodic current in a function of time for Co-Cr-W-Ni samples of electropolished and chemically passivated surface (potential +800 mV).



RYS.1. Krzywe polaryzacji anodowej próbek ze stopu Co-Cr-W-Ni o zróżnicowanym sposobie przygotowania powierzchni.

FIG.1. Anodic polarization curves of Co-Cr-W-Ni samples after diverse surface preparation.

corrosion potential was in the range  $E_{kor} = -211 \pm 173$  mV - TABLE 2. Polarization of samples caused the increase of anodic current for potentials in the range  $E_{ir} = +780 \pm 800$  mV - FIG. 1. Polarization resistance of the samples was equal to  $R_p = 0,4$   $M\Omega cm^2$ .

The electropolishing process caused the increase of the corrosion potential up to  $E_{kor} = -66 \pm 55$  mV and polarization resistance up to  $R_p = 0,9$   $M\Omega cm^2$  - TABLE 2. The recorded curves of the anodic polarization were mainly characterized by the decrease of the anodic current density in the passive range with reference to the grinded samples - FIG.1. The increase of the anodic current intensity was observed for potentials in the range  $E_{ir} = +815 \pm 825$  mV.

The tests have revealed that for the electropolished and passivated samples the corrosion potential was in the range  $E_{kor} = +51 \pm 57$  mV and the average value of the polarization resistance was equal to  $R_p = 2,1$   $M\Omega cm^2$  - TABLE 2. The recorded curves of the anodic polarization were characterized by the further decrease of the anodic current density in the passive range - FIG.2. Polarization of the samples in direction of positive values of the potential caused the increase of the current density for potentials in the range  $E_{np} = +825 \pm 835$  mV.

Corrosion resistance of the electropolished and the chemically passivated samples, deformed in the bend test (for the given bend angles  $\alpha$ ) was comparable - TABLE 3. No tendency to decrease the value of corrosion and transpassivation potential with reference to the non-deformed samples was observed.

Crevice corrosion tests were carried out for the electropolished and the chemically passivated samples. After polarization of the samples up to the potential of +800mV, a sudden decrease of anodic current density in a function of time was observed - FIG.2. It shows that samples prepared in this way are resistant to crevice corrosion.

## Summary

The carried out tests have shown favorable influence of the applied surface treatment process on the corrosion resistance of samples made of the Co-Cr-W-Ni (L 650) alloy. The tests have revealed that the passive layer created in the electropolishing and the chemical passivation process improves the corrosion resistance of the investigated alloy.

To simulate stresses and strains occurring during implantation of a stent in a blood vessel, a plastic strain was applied. Results of the corrosion resistance tests have shown that the applied plastic strain didn't change significantly the corrosion characteristic of the investigated material.

wpływ zastosowanego procesu obróbki powierzchniowej na odporność korozyjną próbek ze stopu Co-Cr-W-Ni (L 650). Przeprowadzone badania wykazały, że warstwa pasywna wytworzona w procesie polerowania elektrolitycznego i pasywacji chemicznej poprawia własności ochronne badanego stopu.

Zastosowanie odkształcenia plastycznego badanych próbek miało na celu symulację naprężeń i odkształceń, które występują w trakcie implantacji stentu w naczyniu krwionośnym. Wyniki badań korozyjnych wskazują, że proces odkształcenia plastycznego nie zmienia w sposób zasadniczy charakterystyki korozyjnej badanego materiału.

Przedstawione w pracy badania mają charakter wstępny i wymagają dalszego kontynuowania. Uzyskane wyniki są obiecujące jednak o przydatności zaproponowanej techniki uszlachetniania powierzchni stentów zdecydowały dalsze badania w szczególności w środowisku krwi.

## Podziękowania

Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego PBZ - KBN-082/T08/2002 finansowanego przez Ministra Nauki i Informatyzacji.

## Piśmiennictwo

- [1] Paszenda Z., Tyrlik-Held J.: Forming the physicochemical properties of coronary stents surface. 13th Conference of the European Society of Biomechanics ESB2002, 1-4.09.2002, Wrocław, s.539-540.  
 [2] Paszenda Z., Tyrlik-Held J.: Coronary stents with passive and carbon layers. Proceedings of the 17th European Conference on Biomaterials ESB2002, 11-14.09.2002, Barcelona, P89.  
 [3] Bębenek B.: Przepływy w układzie krwionośnym. Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 1999.

## KINETYKA UWALNIANIA PENTOKSYFILINY (PTX) I DOKSYCYKLINY (DOX) Z MODYFIKOWANYCH WIELOFUNKCYJNYCH IMPLANTÓW HYDROKSYAPATYTOWYCH

ANETA ZIMA, ANNA ŚLÓSARCZYK, ZOFIA PASZKIEWICZ

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA,  
 WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI,  
 KATEDRA TECHNOLOGII CERAMIKI

### Streszczenie

Przedstawiono wyniki badań uwalniania się pentoksyfiliny (PTX) i doksycykliny (DOX) jako leków modelowych z wielofunkcyjnych modyfikowanych implantów hydroksyapatytowych. Implanty takie mogą być stosowane w medycynie jako wypełniacze ubytków kości, pełniąc rolę szkieletów na których zachodzi odbudowa naturalnej kości, a zarazem dostarczając miejscowo leki. Substancje lecznicze, stopniowo uwalniane z takich implantów, zapewniają niejedno-

Wartość kąta zagięcia Bend angle $\alpha$ , [°]	Potencjał korozyjny Corrosion potential $E_{kor}$ , [mV]	Potencjał transpasywacji Transpassivation potential $E_{tr}$ , [mV]
30	+46 ± +50	+810 ± +825
60	+58 ± +52	+815 ± +820
90	+44 ± +48	+810 ± +820

TABELA 3. Wyniki badań odporności korozyjnej odkształconych próbek ze stopu Co-Cr-W-Ni o powierzchni polerowanej elektrolitycznie i pasywowanej chemicznie.

TABLE 3. Corrosion resistance of deformed Co-Cr-W-Ni samples of electropolished and chemically passivated surface.

Presented investigations are preliminary and need to be continued. The obtained results are promising however further studies, in particular in blood environment, will determine a usefulness of the suggested technique of stents' surface improvement.

## Acknowledgements

The work was realized within the confines of the research project PBZ - KBN-082/T08/2002 funded by the Minister of Science and Information Society Technologies.

## References

- [4] Norma: ASTM F-746-81:1999. Standard test metod for pitting or crevice corrosion of metallic surgical implant materiale.  
 [5] Norma: ASTM G5-94:1999. Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements.ukowe Z 243, (1997).

## KINETICS OF PENTOXIFYLLINE (PTX) AND DOXYCYCLINE (DOX) RELEASE FROM MODIFIED MULTIFUNCTIONAL HYDROXYAPATITE IMPLANTS

ANETA ZIMA, ANNA ŚLÓSARCZYK, ZOFIA PASZKIEWICZ

AGH-UST UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY  
 FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS  
 DEPARTMENT OF CERAMIC TECHNOLOGY

### Abstract

Release of pentoxifylline (PTX) and doxycycline (DOX) as model drugs from multifunctional modified hydroxyapatite implants has been studied in the work. Such implants can be applied in medicine as bone fillers playing the role of scaffolds on which the regeneration of natural bone as well as local drug delivery take place. Active substances, gradually released from the implants, ensure in many cases more advantageous course of bone treatment process than tradi-