

najwyższa temperatura wypalania (1700°C) umożliwia otrzymanie po spieczeniu tworzywa o wysokiej gęstości względnej (bliskiej 99%g.t).

Wszystkie tworzywa zbudowane są z dobrze spieczonych ziaren korundowych o różnej wielkości. Tworzywo "R" zbudowane jest głównie z dużych ziaren od 5 do 15µm (RYS.1). Może to być związane z wysoką reaktywnością surowca korundowego, a także wysoką temperaturą spiekania, co sprzyja rozrostowi ziaren. Natomiast tworzywa "6" i "7" charakteryzuje bimodalny rozkład wielkości ziaren (RYS.2,3). Wyraźnie wyróżnić można ziarna duże (5-10µm) oraz ziarna drobne o wielkości poniżej 3µm.

## Podsumowanie

Podsumowując tę część badań należy stwierdzić, że wszystkie rodzaje proszków korundowych umożliwiają wytworzenie tworzyw o dobrych właściwościach fizycznych. Różnice między tworzywami są niewielkie i zależą głównie od ciśnienia formowania i temperatury wypalania. Najlepsza temperatura wypalania spośród stosowanych wynosi: dla tworzywa "R" - 1600°C, dla tworzywa "7" - 1650°C a dla tworzywa "6" - 1700°C. Wszystkie otrzymane tworzywa nadają się do wytwarzania nośników do hodowli komórkowych w inżynierii tkankowej.

## Podziękowanie

*Praca finansowana przez Ministra Nauki i Informatyzacji w ramach projektu badawczego zamawianego Nr 05/PBZ-KBN-082/2002.06*

## WPŁYW MODYFIKACJI POWIERZCHNI NA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE SIATECZEK TYTANOWYCH

HALINA GARBACZ, MAŁGORZATA LEWANDOWSKA

POLITECHNIKA WARSZAWSKA WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,  
UL WOŁOSKA 141, 02-507 WARSZAWA

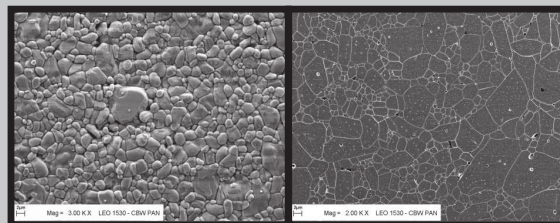
### Streszczenie

*Celem pracy była analiza wpływu modyfikacji powierzchni na właściwości mechaniczne siateczek tytanowych. Zakres pracy obejmował obserwacje mikrostruktury przy użyciu mikroskopu świetlnego, wraz z opisem stopnia jej jednorodności i wielkości ziarna oraz próby rozciągania prowadzone w temperaturze pokojowej. Stwierdzono, że siateczki tytanowe wykazują anizotropię właściwości mechanicznych, a zastosowana modyfikacja powierzchni roztworem "pirania" obniża granicę plastyczności siateczek.*

[Inżynieria Biomateriałów, 47-53,(2005),124-127]

### Wprowadzenie

Tytan jest metalem, który nie ulega degradacji w środowisku organizmu ludzkiego i wykazuje doskonałą biokom-



**RYS. 3. Obrazy mikrostruktury powierzchni (zdjęcie lewe, pow. 3000x) i zglądu trawionego termicznie (zdjęcie prawe, pow. 2000) tworzywa "6", wypalonego w temperaturze 1700°C.**

**FIG. 3. SEM images of the surface (left) and thermally etched sample (right) of alumina "6" sintered in 1700°C.**

## Summary

As a result of this research it can be stated that good physical properties of alumina materials can be obtained using all of the tested  $Al_2O_3$  powders. The differences between the materials are inconsiderable and mainly depend on sintering temperature. For alumina "R" the best sintering temperature is 1600°C, for the material "7" - 1650°C and for alumina "6" - 1700°C. Cell carriers for tissue engineering could be prepared from all of tested alumina materials, but the results of biological tests of cells culture will be the essential criterion for choosing the best material.

## Acknowledgement

*This work was supported by the Minister of Science and Information Society Technologies (grant No. 05/PBZ-KBN-082/2002/06).*

## INFLUENCE OF SURFACE MODIFICATIONS ON MECHANICAL PROPERTIES OF TITANIUM MESHES

HALINA GARBACZ, MAŁGORZATA LEWANDOWSKA

WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY FACULTY OF MATERIALS  
SCIENCE AND ENGINEERING, UL WOŁOSKA 141, 02-507 WARSAW

### Abstract

*The aim of this paper was an analysis of influence of surface modification on mechanical properties of titanium meshes. The scope of work included light microscope observations of microstructure together with description of the level of its homogeneity and grain size and tensile tests conducted at room temperature. It was determined that titanium meshes reveal anisotropy of mechanical properties, and the applied modification of the surface with piranha solution decreases yield stress of meshes.*

[Engineering of Biomaterials, 47-53,(2005),124-127]

### Introduction

Titanium is the metal that is not susceptible to degrada-

patybilność w szczególności w stosunku do tkanki kostnej. Jako biomateriał stosowany jest najczęściej w implantacji stawu biodrowego i kolanowego, a także w postaci siateczek w chirurgii twarzoczaszki. Stosunkowo najnowszym obszarem zastosowań dla siateczek tytanowych jest inżynieria tkankowa, gdzie wykorzystywane są one jako rusztowania dla żywych komórek, które umożliwiają rekonstrukcję tkanki kostnej. Dotychczasowe prace dotyczące tytanowych scaffoldów koncentrują się zwłaszcza na opisie wpływu stanu ich powierzchni, jej składu chemicznego i topografii na reakcję żywych komórek [1-3]. Stosowane modyfikacje powierzchni mają głównie na celu zwiększenie adhezji komórek do metalicznego podłoża, co ma istotne znaczenie w aspekcie wykorzystania w inżynierii tkankowej. Z punktu widzenia korzystnego rozwoju komórek kostnych istotnym parametrem jest chropowatość powierzchni siateczek. Jej wpływ na hydrofilowy charakter powierzchni, a w konsekwencji integrację wszczepu z kością był badany w wielu pracach [4-6]. Jednak stan powierzchni ma również wpływ na właściwości mechaniczne materiałów metalicznych. Odgrywa on istotną rolę w przypadku wyrobów o małych wymiarach (a do takich należy zaliczyć siateczki), ponieważ znacząca liczba atomów znajduje się w strefie powierzchni zewnętrznej. Gradient składu chemicznego w warstwie przypowierzchniowej jak również wzrost chropowatości powierzchni wywołany modyfikacją siateczek może być przyczyną niejednorodności odkształcenia plastycznego i w konsekwencji prowadzić do obniżenia wytrzymałości tytanu.

Celem niniejszej pracy było przeprowadzenie analizy wpływu modyfikacji powierzchni na właściwości mechaniczne siateczek tytanowych.

## Material i metodyka badań

Materiałem użytym do badań były siateczki z blachy tytanowej o grubości 0.2mm stosowane w chirurgii kostnej. Średnica otworów wynosiła 0.5mm. Mikrostrukturę siateczek obserwowano za pomocą mikroskopu świetlnego i na tej podstawie dokonano analizy jej jednorodności oraz wyznaczono średnią wielkość ziarna. Badania mechaniczne prowadzono na maszynie wytrzymałościowej MTS QTest/10. Próbkę poddawano próbom rozciągania w temperaturze pokojowej z początkową szybkością  $10^{-3}\text{s}^{-1}$ .

Następnie analizowano wpływ modyfikacji powierzchni na właściwości mechaniczne siateczek. Modyfikacja polegała na trawieniu w roztworze stężonego  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i 30%  $\text{H}_2\text{O}$  w stosunku objętościowym 1:1 (tzw. roztwór "pirania") przez 4 godziny. Celem tej obróbki było oczyszczenie siateczek tytanowych oraz funkcjonalizacja ich powierzchni poprzez utlenianie i wprowadzenie grup hydroksylowych [6] oraz polepszenia adhezji osteoblastów.

## Wyniki badań i dyskusja wyników

W celu oceny wpływu procesu technologicznego na mikrostrukturę, dokonano obserwacji zglądów metalograficznych pochodzących z różnych obszarów siateczek tytanowych. W obszarach wokół wyciętych otworów nie zaobserwowano różnic w mikrostrukturze. Świadczy to o braku wpływu procesu technologicznego - wycinania otworów, na mikrostrukturę gotowych siateczek. Badane próbki wykazywały jednak niejednorodny rozkład wielkości ziarna. Analiza stereologiczna mikrostruktury pokazała, że średnia średnica ekwiwalentna ziarna wynosiła ok.  $7\mu\text{m}$ . Parametrem, który służy do oceny stopnia jednorodności rozkładu wielkości ziarna jest współczynnik CV. Jego wartość wynosi 0.39 i świadczy o stosunkowo dużym zróżnicowaniu wiel-

tion in the environment of a human organism and it shows perfect biocompatibility, especially towards bone tissue. As a biomaterial it is most commonly used in implantation of hip and knee joints, as well as in form of meshes in the facial bones surgery. A relatively recent area of application of titanium meshes is tissue engineering, where they are used as scaffolding for living cells, which are enable reconstruction of bone tissue. Works conducted so far concerning titanium scaffoldings focus especially on description of the influence of their surface state, chemical composition and topography on reaction of living cells [1-3]. Used surface modifications aim mainly at improvement of cells adhesion to metallic foundation, which is highly significant in the aspect of application in tissue engineering. From the point of view of favourable development of bone cells, the important parameter is roughness of meshes' surface. Its influence on the hydrophilic character of the surface, and in consequence integration of the implant with the bone, was investigated in many papers [4-6]. However, the surface state influences also mechanical properties of metallic materials. It plays an important role in the case of small size products (like meshes), because a significant number of elements is located in the superficial surface area. The gradient of chemical composition in the near-surface layer as well as an increase of surface roughness resulting from modification of the meshes can be the cause of heterogeneity of plastic strain, and in consequence can lead to a decrease of resistance of titanium.

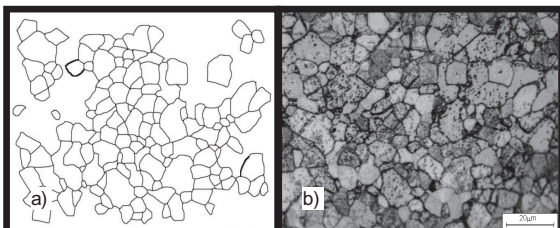
The aim of this paper was to conduct an analysis of the influence of surface modifications on mechanical properties of titanium meshes.

## Materials and methods

Materials used for the research were meshes of 0.2mm thick titanium plate used in bone surgery. Diameter of holes equaled 0.5mm. Meshes' microstructure was observed using light microscope, and on this basis analysis of its homogeneity was performed and the average grain size was determined. Mechanical tests were performed using a testing machine MTS QTest/10. Specimens were subjected to tensile tests at room temperature with initial speed of  $10^{-3}\text{s}^{-1}$ . Subsequently, the influence of surface modification on mechanical properties of meshes was analyzed. The modification consisted in etching in solution of concentrated  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and 30%  $\text{H}_2\text{O}$  in vol. ratio 1:1 (the so-called piranha solution) for 4 hours. The aim of this treatment was purifying of the titanium meshes and functionalization of their surface through oxygenation, and introduction of hydroxyl groups [6], and an improvement of osteoblasts adhesion.

## Research results and discussion

To evaluate the influence of the technological process on microstructure, observations of metallographic specimens coming from different areas of titanium meshes were conducted. In the areas around the cut out holes no differences in microstructure were observed. That indicates a lack of the influence of the technological process - cutting of holes, on the microstructure of the completed meshes. Examined specimens revealed, however, heterogeneous distribution of grain size. A stereological analysis of the microstructure showed that the equivalent diameter of the grain equaled about  $7\mu\text{m}$ . The parameter, that serves for evaluation of a degree of grain size distribution, is a CV coefficient. Its value equals 0.39 and indicates a relatively high variation of grain size in microstructure of the examined meshes. The characteristic titanium microstructure,



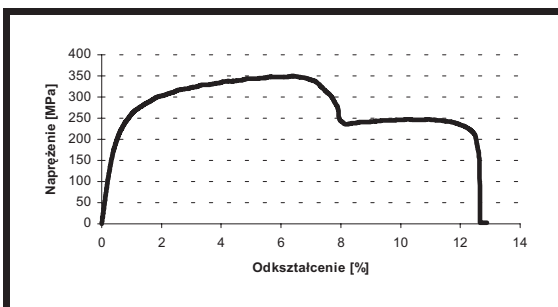
**RYS. 1. Przykładowa mikrostruktura siateczki tytanowej (a) wraz z profilem granic ziaren (b).  
FIG. 1. Exemplary microstructure of titanium mesh (a) together with grain boundaries profile (b).**

kości ziarna w mikrostrukturze badanych siateczek. Charakterystyczną mikrostrukturę tytanu wraz z rozkładem wielkości ziarna przedstawiono na RYS.1 i 2.

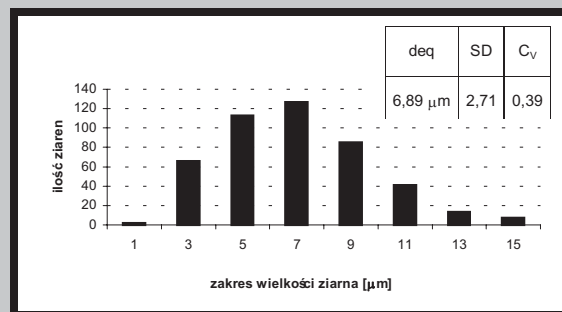
Próby rozciągania prowadzono na próbkach wyciętych z badanych siateczek w dwóch wzajemnie prostopadłych kierunkach. Badaniom mechanicznym poddano po 3 próbki wycięte równoległe do każdego z kierunków. Do analizy wykorzystano średnie wartości uzyskanych parametrów wytrzymałościowych. Przykładowy wykres rozciągania wraz z próbką przed i po próbie rozciągania przedstawiono na RYS.3 i 4.

Specyficzny kształt krzywych naprężenie w funkcji odkształcenia ( $\sigma-\varepsilon$ ) wynika z dwuetapowego charakteru procesu rozciągania. Był on wywołany obecnością otworów w analizowanych próbkach. W oparciu o uzyskane wyniki wyznaczono granicę plastyczności  $\sigma_{0,2}$  i całkowite odkształcenie względne (TABELA 1). Stwierdzono, że siateczki tytanowe cechują się anizotropią właściwości mechanicznych. Granice plastyczności w dwóch prostopadłych kierunkach różniły się o ok.20%. Anizotropia właściwości mechanicznych siateczek wynika z tekstury krystalicznej kształtującej się podczas procesu walcowania, który był prowadzony na etapie wytwarzania blach tytanowych. Świadomość różnic we właściwościach mechanicznych próbek w zależności od kierunku ich wycięcia jest istotna z punktu widzenia aplikacji tych materiałów w chirurgii. Anizotropii naprężeń uplastyczniających nie towarzyszyły zmiany wielkości odkształcenia rzeczywistego.

Kolejnym etapem badań była analiza wpływu modyfikacji powierzchni na właściwości mechaniczne siateczek. Jak wykazały próby rozciągania prowadzone na próbkach w stanie wyjściowym i po trawieniu w roztworze "pirania" (TABELA 1), próbki o powierzchniach modyfikowanych posiadały granicę plastyczności równą 228MPa, a zatem o ok.12% niższą od próbek nietrawionych. Przyczyn obniżenia właściwości wytrzymałościowych należy poszukiwać w zmianie topografii i mikrostruktury powierzchni, wywołanej trawieniem roztworem "pirania". Jak wykazały wyniki ba-

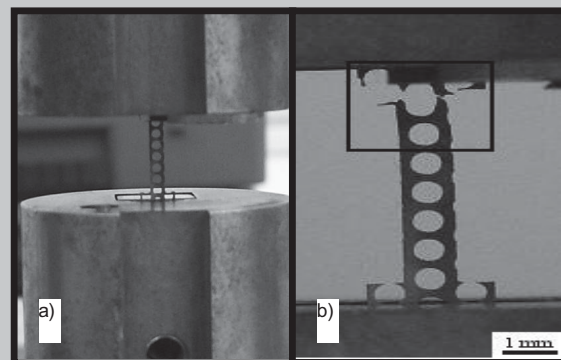


**RYS. 4. Przykładowa krzywa rozciągania siateczek tytanowych.  
FIG. 4. Exemplary curve of titanium meshes tension.**



**RYS. 2. Rozkład wielkości ziarna w siateczce tytanowej (deq - średnica równoważna (ekwiwalentna) przekroju ziarna (równa średnicy koła o tej samej powierzchni co dany przekrój), SD-odchylenie standardowe, CV-współczynnik zmienności rozkładu).**

**FIG. 2. Distribution of grain size in titanium mesh (deq - equivalent diameter (equal to a diameter of a circle of the same area as the given cross section), SD-ratio of standard deviation, CV-coefficient of variation).**



**RYS. 3. Próbkę wytrzymałościowe wykonane z siateczek tytanowych w stanie przed (a) i po (b) procesie rozciągania.**

**FIG. 3. Strength test specimens made of titanium meshes in the state before (a) and after (b) tension process.**

gether with grain size distribution, is presented in FIGs.1 and 2.

Tensile tests were performed on specimens cut out from the examined meshes in two perpendicular directions. Mechanical tests were carried out on 3 specimens at a time cut out in parallel to each of the directions. Mean values of the obtained strength parameters were used for the analysis. An exemplary tension diagram with a specimen before and after tensile test is presented in FIGs.3 and 4.

The specific shape of stress curves in function of strain ( $\sigma-\varepsilon$ ) results from two-stage character of the tension process. It was induced by the presence of holes in the analyzed specimens. On the basis of the obtained results yield stress  $\sigma_{0,2}$  and total relative strain were calculated (TABLE 1). It was determined that titanium meshes are characterized by anisotropy of mechanical properties. Yield stresses in two perpendicular directions differed by about 20%. Anisotropy of mechanical properties of the meshes results from crystalline texture forming during a rolling process, which was carried out at the stage of manufacturing of titanium plates. The awareness of differences in mechanical properties of the specimens in dependence on direction of their cutting is

Rodzaj modyfikacji Type of modification	Stan wyjściowy (kierunek I) Initial state (direction I)	Stan wyjściowy (kierunek II) Initial state (direction II)	Trawienie w roztworze pirania (kierunek I) Piranha etching (direction I)
$\sigma_{0.2}$ [MPa]	256	306	228
$\varepsilon$ [%]	11	12	10

**TABELA 1. Właściwości mechaniczne siateczek tytanowych ( $\sigma_{0.2}$  - granica plastyczności,  $\varepsilon$  - odkształcenie rzeczywiste).**

**TABLE 1. Mechanical properties of titanium meshes ( $\sigma_{0.2}$  - yield stress,  $\varepsilon$  - strain).**

dań [6] trawienie tym roztworem nie wpływa znacząco na chropowatość powierzchni. Powoduje ono jednak pojawienie się w warstwie wierzchniej mikroporowatości, która może być bezpośrednią przyczyną obniżenia wytrzymałości mechanicznej analizowanych siateczek.

## Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że stosowane w chirurgii siateczki tytanowe wykazują anizotropię właściwości mechanicznych. Trawienie roztworem "pirania" zmienia topografię powierzchni a także wzbogaca ją w grupy hydroksylowe co sprzyja adhezji komórek. Jednocześnie powoduje jednak obniżenie granicy plastyczności siateczek tytanowych. Celowe wydaje się zatem kompleksowe badanie wpływu modyfikacji powierzchni siateczek uwzględniające także analizę ich właściwości mechanicznych.

## Podziękowanie

Praca badawcza zrealizowana w ramach projektu badawczego zamawianego 5/PBZ-KBN-082/T08/2002.

## Piśmiennictwo

- [1] H.L.Holtorf, J.A.Jansen, A.G.Mikos, Ectopic bone formation in rat marrow stromal cell/titanium fiber mesh scaffold: Effect of initial cell phenotype, *Biomaterials* 26 (2005) 6208-6216.
- [2] W.M.J.Vehof, P.H.M.Spauwen, J.A.Jansen, Bone formation in calcium-phosphate-coated titanium mesh, *Biomaterials* 21 (2000) 2003-2009.
- [3] X.F.Walboomers, J.A.Jansen, Bone tissue induction, using a Colloss-filled titanium fibre mesh-scaffolding material, *Biomaterials* 26 (2005) 4779-4785.

## IMPEDANCYJNA CHARAKTERYSTYKA ANODOWANEGO TYTANU W BADANIACH IN VITRO

IZABELA GŁAZOWSKA, ELŻBIETA KRASICKA-CYDZIK

UNIWERSYTET ZIELONOGÓRSKI,  
UL. PODGÓRNA 50, 65-246 ZIELONA GÓRA, POLSKA

### Streszczenie

W pracy przedstawiono badania impedancyjne tytanu po anodowaniu w roztworze kwasu fosforowego.

significant from the point of view of the application of these materials in surgery. Anisotropy of plastic flow stresses was not accompanied by changes in strain.

Another stage of the research was an analysis of the influence of surface modification on mechanical properties of the meshes. As tensile tests performed on specimens in the initial state and after piranha etching showed (TABLE 1), yield stress for specimens with modified surfaces equaled 228 MPa, which was about 12% less than for unetched specimens. The causes of the decrease of strength properties should be sought in change in topography and microstructure of the surface's microstructure induced by piranha etching. As the research results showed [6], etching with this solution does not significantly influence the surface roughness. However, it brings about appearing of micro-porosity in the superficial area, which can be the direct cause of the decrease of mechanical resistance of the analyzed meshes.

## Conclusions

On the basis of the performed investigations it can be stated that titanium meshes applied in surgery reveal anisotropy of mechanical properties. Etching with piranha solution changes surface topography and also it enriches it with hydroxyl groups, which is favourable for cells adhesion. At the same time, however, it brings about a decrease of yield stress of the titanium meshes. Therefore complex research on the influence of mesh surface modification concerning also an analysis of their mechanical properties seems is purposive.

## Acknowledgments

Research work realised in the frames of an ordered research project 5/PBZ-KBN-082/T08/2002.

## References

- [4] D.D.Deligianni, N.Katsala, S. Ledas, D.Sotiropoluou, J.Amedee, Y.F.Missirlis, Effect of surface roughness of titanium alloy Ti-6Al-4V on human bone marrow cell response and on protein adsorption, *Biomaterials* 22(2001) 1241-1251.
- [5] P.Tambasco de Oliveira, A.Nanci, "Nanotexturing of titanium-based surfaces upregulates expression of bone sialoprotein and osteopontin by cultured osteogenic cells", *Biomaterials* 25 (2004) 403-413.
- [6] M.Lewandowska, H.Garbacz, B.Polak, W.Fabianowski, M.Lewandowska-Szumieł, "Modyfikacje powierzchni siateczek tytanowych przeznaczonych na implanty" *Inżynieria Biomateriałów*. 38-43 (2004) 60-62.

## IMPEDANCE CHARACTERISTICS OF ANODIZED TITANIUM IN VITRO

IZABELA GŁAZOWSKA, ELŻBIETA KRASICKA-CYDZIK

UNIVERSITY OF ZIELONA GÓRA,  
UL. PODGÓRNA 50, 65-246 ZIELONA GÓRA, POLAND

### Abstract

The impedance behaviour of anodized Ti was studied in the simulated physiological solution SBF at tem-