

## ZASTOSOWANIA STOPU Ti-6Al-4V W INŻYNIERII TKANKI KOSTNEJ

R. KUCHARSKI<sup>1</sup>, FR.-W. BACH<sup>1</sup>, S. BLAZEWICZ<sup>2</sup>, J. CHLOPEK<sup>2</sup>, D. BORMANN<sup>1</sup>

<sup>1</sup>UNIWERSYTET IM. LEIBNIZA W HANOWERZE,  
INSTYTUT NAUKI O MATERIAŁACH,  
AN DER UNIVERSITÄT 2, D-30823 GARBSEN, NIEMCY

<sup>2</sup>AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA,  
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI  
AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW, POLSKA  
E-MAIL: KUCHARSKI@IW.UNI-HANNOVER.DE

### Streszczenie

Główną wadą implantów na bazie stopów tytanu przeznaczonych dla chirurgii kostnej, wymagających długoczasowej stabilności, jest niedopasowanie struktury powierzchni implantu do otaczającej tkanki. Przy implantach stawu biodrowego może to prowadzić do aseptycznego obłuzowania się endoprotezy. Funkcjonalne dopasowanie implantu jako otwartoporowatej struktury, która obejmuje cały implant lub tylko powierzchnię, może sprzyjać procesowi wzrostu tkanki kostnej w pory implantu lub prowadzić do jego mechanicznego zakotwiczenia.

W pracy przedstawiono wyniki badań nad spiekaniem proszków Ti-6Al-4V o wielkości ziarn 35µm. Proces spiekania prowadzono w gradiencie temperatury w atmosferze gazu obojętnego. Metoda ta pozwalała otrzymywać mikrostruktury o otwartych porach, które mogą być wykorzystane do konstrukcji implantów ze stopów tytanu o podwyższonej trwałości i zdolności do fiksacji z tkanką kostną.

**Słowa kluczowe:** stopy tytanu, implanty kostne, inżynieria tkanek, otwarte struktury metaliczne, proces spiekania.

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 18-22]

### Wprowadzenie

W Instytucie Nauki o Materiałach Uniwersytetu w Hanowerze prowadzi się badania nad otrzymywaniem metalicznych gąbek z mikrostrukturą otwartych porów. Mają one m.in. na celu rozszerzenie zastosowań grupy metali lekkich takich jak stopy tytanu w szeroko rozumianej inżynierii biomedycznej. Tym samym zapoczątkowano badania nad materiałami nieresorbowalnymi dla osteosyntezy. Otrzymywanie otwartoporowatych struktur tytanu może bazować na znanej technologii, która była zastosowana do otrzymywania otwartoporowatych struktur, ale z materiałów resorbowalnych np. stopów magnezu lub też nowej technologii opartej o różnotemperaturowe spiekanie w kąpieli gazu ochronnego.

Podstawą technologii pierwszej jest metoda infiltracji z zastosowaniem wypełniacza ceramicznego [1-3] z tą różnicą, że temperatura topnienia wypełniacza leży w przypadku nieresorbowalnego stopu tytanu nieznacznie powyżej temperatury liquidus metalu. Jako wypełniacz dla otwartoporowatej struktury tytanowej stosuje się fosforek wapnia lub tlenek aluminium. Ten ostatni charakteryzuje się znacznie wyższą temperaturą topnienia niż metaliczna matryca, a w zakresie 6-9 pH jest nieaktywny, co może wywołać problemy w procesie jego chemicznego płukania. Metoda druga wykorzystuje aktywację energii termicznej podczas

## APPLICATION OF Ti-6Al-4V FOR TISSUE ENGINEERING

R. KUCHARSKI<sup>1</sup>, FR.-W. BACH<sup>1</sup>, S. BLAZEWICZ<sup>2</sup>, J. CHLOPEK<sup>2</sup>, D. BORMANN<sup>1</sup>

<sup>1</sup>LEIBNIZ UNIVERSITY OF HANOVER,  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE,  
AN DER UNIVERSITÄT 2, D-30823 GARBSEN, GERMANY

<sup>2</sup>AGH-UST, FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS,  
AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 CRACOW, POLAND  
E-MAIL: KUCHARSKI@IW.UNI-HANNOVER.DE

### Abstract

*The main reasons for the failure of titanium based alloy bone implants requiring long term stability is the incompatibility of the implant's surface structure and the growth rate of natural bone tissue. In the case of a hip joint endoprosthesis, this leads to an aseptic loosening of the endoprosthesis.*

*Functional adaptation of the implant as an open pored structure, which either extends over the whole implant or exists only on its surface, presents the possibility for the bone tissue to grow into the implant and provide mechanical anchorage for the implant in the bone. In the present work, the results of investigations and the sintering process using 35µm size powder grains of the alloy Ti-6Al-4V are presented. A sintering process was chosen as a manufacturing method using a selected temperature gradient and an inert scavenging gas. This method of manufacture produced open pored structures whose properties can be transferred to a larger group of applications of metallic long term implants for osteosynthesis.*

**Keywords:** titanium alloys, bone implants, tissue engineering, open pored metallic structures, sintering process

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 18-22]

### Introduction

At the Institute for Materials Science (IW) Leibniz University of Hanover, open pored metallic sponges have been developed and investigated. The investigations so far were based on the application of materials manufactured for biomedical technology and were expanded to include a new group of light metals; the titanium alloys. For this reason, the investigations on non-reabsorbing materials for osteosynthesis were started at the IW.

The manufacture of open pored titanium structures is based on known technology that was used in the production on resorbable open pored metallic structures. According to this infiltration method, a ceramic spacer was used [1-3], the difference being that the melting temperature of the ceramic spacer for the non-resorbable titanium alloys is slightly higher than the metal's liquidus temperature. Calcium phosphate and aluminium oxide are available as ceramic spacers for the open pored structure. Since aluminium oxide, which possesses a considerably higher melting point than the metallic matrix, is chemically inactive within the pH-interval from 6 to 9, it can however present problems during the spacer's chemical washing procedure.

In order to bind the spherical particles of the experimental alloy together, a sintering process with an inert scavenging gas was selected. Specific properties of the titanium alloy (TABLE 1), in particular the formation of a titanium oxide

Własności mechaniczne / Mechanical Property	Pure-Mg	AZ91	Steel 316L	Ti-6Al-4V
Moduł Younga w 20°C / Young's modulus at 20°C [GPa]	43.4	44.3	193	113.8
Twardość wg. Brinella / Brinell hardness HB	260	70	217	334
Wytrzymałość na rozciąganie / Tensile strength [MPa]	90	275	485	950
Gęstość / Density [kg/dm <sup>3</sup> ]	1.74	1.8	7.9	4.5
Temperatura topnienia / Melting temperature [°C]	650	595	1390 - 1440	1604 - 1660

**TABELA 1. Własności mechaniczne czystego magnezu, stopu AZ 91, stali chirurgicznej 316L i stopu Ti-6Al-4V.**  
**TABLE 1. Comparison of the properties of pure magnesium, AZ91, steel 316L and Ti-6Al-4V.**

procesu spiekania z wykorzystaniem gradientu temperatury w procesie spiekania w kąpeli gazu ochronnego. Trudnością okazały się jednakże właściwości stopów tytanu przedstawione w TABELI 1, a ściślej pasywująca warstwa tlenku tytanu uniemożliwiająca bezpośrednie metaliczne połączenie przed jej redukcją. Redukowania powierzchniowej warstwy tlenku na stopie Ti-6Al-4V można dokonać metodą chemiczną: w kwasie siarkowym albo w mocnej zasadzie, lub też metodą fizyczną wykorzystując zmiany objętości metalu w gradientie temperatury. W przedstawionej pracy wybrano drugą metodę z zachowaniem gradientu temperatury podczas procesu spiekania co miało spowodować naruszenie jednolitej, kulistej powierzchni tlenku metalu w procesie spiekania tytanu. Własności mechaniczne dla stopu Ti-6Al-4V o składzie: 90% tytanu, 6% aluminium oraz 4% wanadu w porównaniu do stali chirurgicznej 316L, czystego magnezu, oraz jego stopu AZ 91 z zawartością 9% Al i 1% Zn przedstawiono w TABELI 1.

## Materialy i metody

Jako materiał wyjściowy wybrano stop Ti-6Al-4V. Postać fizyczna stopu to proszek o kulistej postaci i wielkości uziarnienia 35µm (RYS.1a). Materiał został wykonany w Firmie Nuclear Metals, INC. U.S.A.

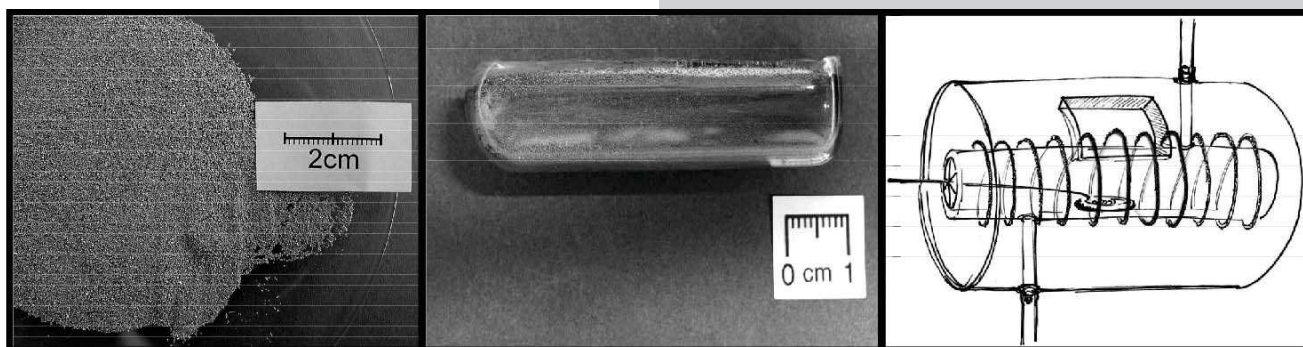
passive layer, prevent direct metallurgical bonding of the particles. The Ti-6Al-4V titanium alloy's surface oxide layer can be reduced either chemically, using sulphuric acid or a strong leaching solution, or physically by exploiting the volume change during heating and cooling. The second method depends on the characteristics of the temperature gradient and was utilised in this work.

The mechanical properties of Ti-6Al-4V are compared to those of medical stainless steel, pure magnesium and to the technical magnesium alloy AZ91 in TABLE 1.

## Material and procedures

Ti-6Al-4V was chosen as the source material. Manufactured by Nuclear Metals, Inc. USA, the material was supplied as a powder with roughly spherical particles of grain size 35µm (FIG.1a).

The Ti-6Al-4V powder contained in a silica glass boat (FIG.1b) was inserted into a heating apparatus with an inert gas atmosphere (FIG.1c). Following this, the specimen was then placed in a silica glass furnace with an inert scavenging gas. Argon, with a purity of 99.8%, was used as the inert gas. During the experiment, the position of the specimen was changed several times. In order to reduce the temperature of the sintering material, the specimen was occasionally translated towards the furnace door and then returned to



**RYS.1a. Postać wyjściowa materiału TiAl6V4 użytego w czasie eksperymentu.**

**FIG.1a. Initial form of the TiAl6V4 alloy used in the experiment.**

**RYS.1b. Forma, w której umieszczono badany materiał.**

**FIG.1b. Mould, in which the examined material has been placed.**

**RYS.1c. Schemat komory pieca użytego do przygotowania próbek.**

**FIG.1c. Scheme of the heating apparatus used for preparing the samples.**

Numer eksperymentu Test run	Temperatura wyjściowa Initial temperature [°C]	Temperatura spiekania Sintering temperature [°C]	Kąpiel gazowa Gas scavenging rate [l/min]	Czas spiekania Sintering time [min]
1	22	600	3	30
2	22	900	3	30
3	22	1200	3	30

**TABELA 2. Parametry eksperymentu.**  
**TABLE 2. Parameters of the test runs.**

Wykonano trzy próby według schematu przedstawionego w TABELI 2. Proszek z Ti-6Al-4V umieszczono w formie ze szkła kwarcowego (RYS.1b) i wprowadzono do pieca z atmosferą ochronną (RYS.1c). Próbę umieszczono w piecu kwarcowym ze stałą temperaturą i atmosferą gazu ochronnego. Jako gazu ochronnego użyto argonu. W trakcie eksperymentu kilkakrotnie zmieniano położenie formy przesuując ją w kierunku otworu wyjściowego pieca a tym samym obniżając temperaturę spieku próbki, by następnie skierować ją w miejsce zapoczątkowania eksperymentu. Na RYS.1c zaznaczono kręgi przedstawiające elementy grzewcze. Próbkę wyjęto przy temperaturze spieku około 200 °C.

## Wyniki i dyskusja

Na ogół spiekanie metali przeprowadza się w temperaturze o wartości około 3/4 temperatury topnienia stopu, aktywując termicznie ruch wiązań pomiędzy atomami [4,5]. W przypadku przeprowadzonego doświadczenia celem szczegółowego poznania mechanizmów aktywujących wiązanie metaliczne pomiędzy poszczególnymi strukturami kulistymi przeprowadzono porównawczo dwie próby z temperaturami znacznie niższymi. Wyniki w postaci zdjęć z mikroskopu skaningowego LEO 1455 VP wraz ze spektrem analizy chemicznej wykonanym mikrosondą JEOL JXA-8900R przedstawiono dla próby numer 2 na RYS.2a-f oraz dla próby numer 3 na RYS.3 a-c. Dla próby numer 1 nie wykazano wiązania metalicznego i nie przeprowadzono badań.

Istotą doświadczenia było wykazanie możliwości wytworzenia struktury otwartoporowatej na bazie stopu tytanu Ti-6Al-4V używanego w medycynie i transporcie lotniczym. Wykazano możliwość wytworzenia wiązania metalicznego pomiędzy poszczególnymi strukturami kulistymi. Jak wynika ze zdjęć mikroskopowych możliwe jest otrzymanie struktury porowatej już w temp. 900°C.

Obok ważnych czynników takich jak temperatura oraz atmosfera gazu ochronnego istotnym parametrem jest zmiana temperatury próbki w trakcie doświadczenia. Przesuwając próbkę wewnątrz pieca z centrum grzewczego w kierunku wyjścia, przy gradiencie temperatury  $\Delta T=(40\div 60)^\circ\text{C}$ , można w sposób fizyczny oddziaływać na powierzchnię spiekanej kuli, którą otacza ściśle przylegający tlenek tytanu. Powoduje to pęknięcie skorupy tlenku wskutek działania gradientu temperatury, co obrazuje RYS.2e.

its original position. In FIGURE 1, the heating elements are represented as spirals. The specimen was removed from the furnace at a temperature of approximately 200°C. TABLE 2 depicts the parameters of the three test runs.

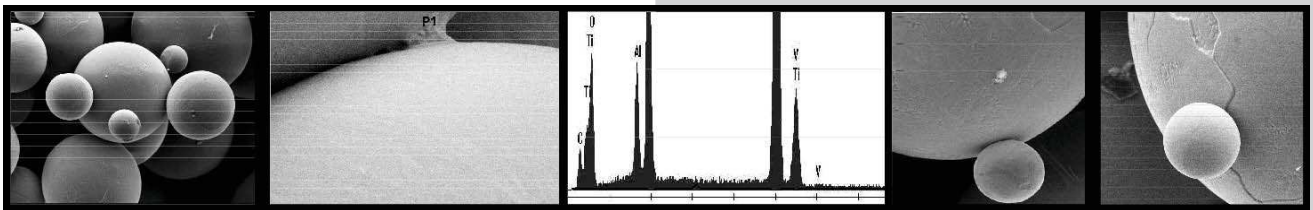
## Results and discussion

In general, metals are sintered at temperatures whose value is about three quarters of the alloy's melting point [4-5], since the atomic bonding is thermally activated at this temperature. In order to become acquainted with the process of the metallic bonding's activation between the individual spherical structures, two of the described tests were carried out at significantly lower temperatures. The test results are depicted in the following figures and were investigated using both a scanning electron microscope of the type LEO 1455 VP SEM and a chemical analysis by means of a micro probe of the type JEOL JXA-8900R. The FIGs.2a-e and 3a-c show the results of the tests 2 and 3 respectively. Since no metallic bonding between the grains in test 1 could be verified, this result is not given here.

The intention of this experiment consists of identifying ways of manufacturing open pored structures of Ti-6Al-4V which can be used in the medical and also in the aerospace industries. One possibility of establishing metallic bonding between spherical structures has been shown. It can be discerned from the figures that it is also possible to manufacture such open pored structures at temperatures of 900°C. Apart from the relevant parameters such as heating temperature and inert scavenging gas, it transpired that the temperature change effected by translating the specimen towards the furnace door during the test, is also an important factor. This gave rise to a change in temperature of  $\Delta T=(40\div 60)^\circ\text{C}$ , which was clearly sufficient to physically influence the thick layer of titanium oxide covering the surface of the sintered spheres. FIG.2e shows a crack in the oxide layer which was brought about by the temperature gradient.

## Closing remarks

The applied method enabled the metal surface to be reduced by physically breaking down the oxide layer such that metallic bonding can take place and thus improve the mechanical properties of the implant material. In addition to the conventional chemical procedure for removing the titanium oxide layer, this work has introduced a physical method that can lead to the discovery of new solutions in the area of long term implants made from materials containing titanium.



RYS.2a. Analiza obrazu SEM, powiększenie 200x100µm próby numer 2.

FIG.2a. SEM – analysis 200x100µm for the sample no.2 been placed.

RYS.2b. Analiza obrazu SEM, powiększenie 1.00x10µm próby numer 2.

FIG.2b. SEM – analysis 1.00x10µm for the sample no.2.

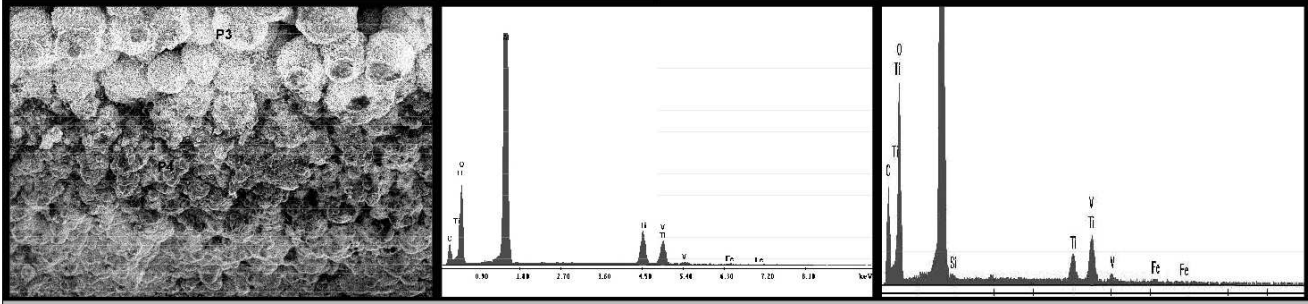
RYS.2c. Analiza spektrum EDX, próby numer 2, punktu P1. FIG.2c. Spectrum of chemical analysis for the sample no.3, point P1.

RYS.2d. Analiza obrazu SEM, powiększenie 50x100µm próby numer 2.

FIG.2d. SEM – analysis 50x100µm for the sample no.2.

RYS.2e. Obraz pęknięcia powłoki tlenkowej na powierzchni sferycznej cząstki spieku.

FIG.2e. Image of a crack of the oxide layer on the surface of the spherical sinter particle.



**RYS.3a.** Analiza obrazu SEM, powiększenie 50x100µm próby numer 3, punktów P3 i P4.  
**FIG.3a.** SEM – analysis 50x100µm for the sample no.3, point P3 and P4.

**RYS.3b.** Spektrum analizy chemicznej próby numer 3, punktu P3.  
**FIG.3b.** Spectrum of chemical analysis for the sample no.3, point P3.

**RYS.3c.** Spektrum analizy chemicznej próby numer 3, punktu P4.  
**FIG.3c.** Spectrum of chemical analysis for the sample no.3, point P4.

## Wnioski

Zastosowana metoda pozwala na fizyczną redukcję powierzchni tlenku poprzez doprowadzenie do pęknięcia skorupy tlenku. Obok znanych i używanych chemicznych metod redukcji tlenków tytanu, umożliwiających metaliczne połączenia, a tym samym wzrost właściwości mechanicznych pomiędzy łączonymi materiałami, przedstawiona w pracy metoda może się przyczynić do nowych rozwiązań z dziedziny łącznych materiałów zawierających tytan.

Różnego rodzaju formy takich otwartoporowatych struktur mogą być wykorzystane w różnych dziedzinach medycyny. Przykładowe formy i miejsca implantacji przedstawiono na RYS.4 a-d.

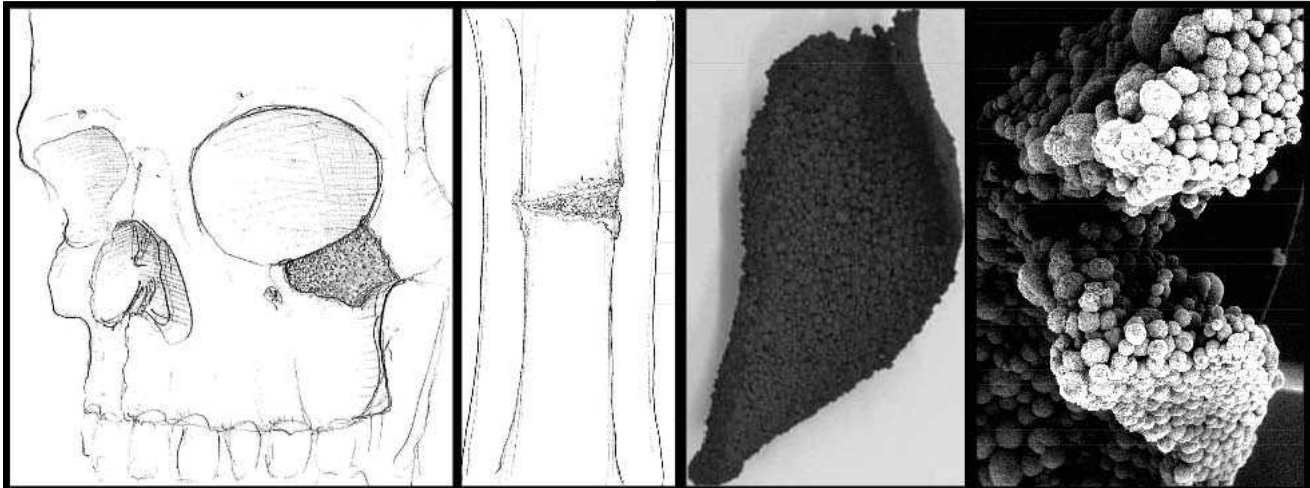
## Podziękowania

Serdeczne podziękowania dla Pana Rajcy Bronisława oraz Pana Martin Türk.

Examples of potential applications of open pored structures, which are manufactured by sintering spherical titanium particles, are depicted in FIGURES 4a and 4b. The overall geometry of the structure formed from the spheres is dependent on the silica glass boat, with which one can form the final geometry (FIGURE 4c and 4d).

## Acknowledgements

Many thanks for hers team work for Mr. Bronislaw Rajca and for Mr. Martin Türk.



**RYS.4a.** Przykład zastosowania struktury otwartoporowatej w leczeniu kości czaszki.  
**FIG.4a.** Example of application of the open pored structure for skull bone treatment

**RYS.4b.** Przykład zastosowania struktury otwartoporowatej w leczeniu kości długich.  
**FIG.4b.** Example of application of the open pored structure for long bone treatment.

**RYS.4c.** Przykład zastosowania struktury otwartoporowatej. Temperatura spiekania 1200°C.  
**FIG.4c.** Example of application of the open pored structure. Sintering temperature 1200°C.

**RYS.4d.** Przykład zastosowania struktury otwartoporowatej. Analiza obrazu SEM, powiększenie 20x1mm próby numer 3. Temperatura spiekania 1200°C.  
**FIG.4d.** Example of application of the open pored structure. SEM – analysis 20x1mm for the sample no.3. Sintering temperature 1200°C.

## Piśmiennictwo

- [1] Bach Fr.-W.; Bormann D.; Kucharski R.; Jendras M.; Windhagen H.; Hackenbroich Ch.; Krause A.; Meyer-Lindenberg A. „Resorbing, metallic bone implants” Orthopedic Quarterly Nummer 2-2006 ISSN 1230-1043
- [2] Bach Fr.-W.; Kucharski R.; Bormann D. “Magnesium compound structures for the treatment of bone defects” “Engineering of Biomaterials” Nummer 56-57 2006 ISSN 1429-7248
- [3] Kucharski R.; Cholewa-Kowalska K.; Chlopek J.; Bach. Fr.-W.; Bormann D. “Resorbable Composite Based on Magnesium and Bioglass for Treating the Osseous Tissue” Vienna 2006 ISBN-13: 987-3-200-00823-6

## References

- [4] Carrion, J.G.: A study of low temperature diffusion bonding processing of Ti6Al4V alloy for reducing costs in SPF/DB Structures. Mitteilung des INTA – Materials and structures division, Madrid (Spanien), (2003).
- [5] Enjo, T.; Ikeuchi, K.; Akikawa, N.: Einfluss des Oxidfilms auf die Anfangsphase beim Diffusionsschweißen– Untersuchung d. Anfangsphase beim Diffusionsschweißen durch Messung d. elektr. Widerstandes. Trans. Jpn. Weld. Res. Inst., Band 10, Heft2, Seite 45-53.

## CHARAKTERYSTYKA WYBRANYCH WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁÓW KOMPOZYTOWYCH NA STAŁE WYPEŁNIENIA STOMATOLOGICZNE

JOANNA MYSTKOWSKA

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA, WYDZIAŁ MECHANICZNY,  
UL. WIEJSKA 45C, 15-351 BIAŁYSTOK,  
E-MAIL: JOASIA@PB.BIALYSTOK.PL

### Streszczenie

*W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu napełniaczy proszkowych na procesy uwalniania fluoru z kompozytowych materiałów na stałe wypełnienia stomatologiczne. Oceniano wpływ fluorku strontu oraz nanokrzemionki na ilość uwalnianego fluoru. Emisję jonów fluorkowych analizowano przy pomocy metody potencjometrii bezpośredniej z zastosowaniem fluorkowej elektrody jonoselektywnej. Badano także chropowatość powierzchni oraz mikrotwardość analizowanych kompozytów.*

**Słowa kluczowe:** kompozyty, uwalnianie fluoru, nanokrzemionka

[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 22-25]

### Wprowadzenie

Uwalnianie fluoru zajmuje znaczące miejsce wśród wielu wymagań stawianym materiałom na stałe wypełnienia stomatologiczne. Jony fluorkowe ogrywają kluczową rolę w procesach remineralizacji szkliwa i zębiny [1]. Liczne badania wskazują, że fluor może być również inhibitorem kariogennego działania drobnoustrojów. Ogranicza on ryzyko powstawania próchnicy na tkankach bezpośrednio przylegających do materiału wypełniającego. Prowadzi się liczne badania zmierzające do otrzymania materiału spełniającego powyższe wymagania i cechującego się jednocześnie odpowiednimi właściwościami mechanicznymi, fizykochemicznymi i tribologicznymi [2]. Duże nadzieje wiąże się z kompozytowymi materiałami na stałe wypełnienia stomatologiczne z uwagi na ich liczne korzystne właściwości. W ich skład wchodzi różne organiczne składniki (system

## THE CHARACTERISTIC OF SELECTED PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS FOR DENTAL FILLINGS

JOANNA MYSTKOWSKA

BIAŁYSTOK TECHNICAL UNIVERSITY,  
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
45C, WIEJSKA STR., 15-351 BIAŁYSTOK,  
E-MAIL: JOASIA@PB.BIALYSTOK.PL

### Abstract

*This work presents results of research of the influence two filler powders on fluorine release from composite materials for dental fillings. The influence of fluoride strontium and nanosilica on fluorine release was investigated. Fluorine release was measured using direct potentiometry method with fluoride electrode. The surface roughness and microhardness were also analyzed.*

**Keywords:** composites, fluoride release, nanosilica

[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 22-25]

### Introduction

Among many desirable requirements of materials for dental fillings, fluorine release is of significant quality. Fluoride ions play key role in dental and enamel remineralisation [1]. Numerous researches show that fluoride can also be an inhibitor of cariogenic effect of microorganisms. It decreases the risk of caries that form in tissues directly adjacent to the filling material. Numerous investigations are made with the aim to obtain a material, which performs those tasks and has high mechanical, physicochemical and tribological characteristics at the same time [2]. The best possibility for developing such a material is combining it with composite materials for dental fillings. Dental composites are composed of different organic (system of monomers, polymerization initiators, stabilizers, pigments, accelerators etc.) and inorganic components (powder and fiber fillers) [3]. Inorganic powder and organic polymer are connected using silane coupling agent, which plays a key role in enhancing the adhesion of the interface between these two phases [4].