

Słowa kluczowe: leczenie chirurgiczne, złamania wysokie wyrostka kłykciowego żuchwy, metoda Ellisa, sposoby stabilizacji.

W Klinice Chirurgii Szczękowo-Twarzowej PAM w Szczecinie w pierwszej połowie 2002 roku operowano 6 pacjentów z wysokim złamaniem wyrostków kłykciowych żuchwy metodą Ellisa. Leczenie operacyjne wysokich złamań wyrostków kłykciowych żuchwy, w odróżnieniu od metody zachowawczo-ortopedycznej ma przywrócić szybko prawidłową funkcję stawu skroniowo-żuchwowego i możliwość prawidłowego odżywiania się. Z dostępu zewnętrznego jak do parotidectomii po wypreparowaniu pnia i gałęzi nerwu twarzewego oraz po osteotomii części gałęzi żuchwy, wytuszczano głowę wyrostka kłykciowego. Zespalało odłamy kostne poza polem operacyjnym i w całości jako jeden odłam reimplantowano, po czym zespalano ze stabilnym dalszym fragmentem gałęzi żuchwy za pomocą miniplatek tytanowych. Do stabilizacji głowy wyrostka kłykciowego wykorzystywano: nierdzewny drut stalowy, mikro, miniplateki - tytanowe. Dodatkowo zakładano wiązanie elastyczne międzyszczękowe do 7 dni po zabiegu. W jednym przypadku zmiażdżony wyrostek kłykciowy żuchwy zastąpiono miniplateką i membraną tytanową. Celem pracy była wstępna kliniczna i radiologiczna ocena wykorzystanych materiałów do stabilizacji złamanych wyrostków kłykciowych żuchwy. Bardzo duże siły nacisku w czasie nagryzania mogą przemieścić mało stabilną i delikatną głowę żuchwy. Materiał stabilizujący powinien być zatem twardy i wytrzymały na zginanie. Na podstawie obrazu radiologicznego stwierdzono, że drut i mikroplateki nie stanowią dobrego stabilizatora dla głowy wyrostka kłykciowego żuchwy w metodzie Ellisa. W czasie aktu żucia dochodzi do przemieszczenia głowy wyrostka kłykciowego w kierunku do przednim. Wykorzystanie miniplateki zapewnia dobrą stabilizację, ale powoduje większą utratę masy kostnej w porównaniu z drutem i mikroplatekami. Fakt ten może doprowadzić do atrofii głowy wyrostka kłykciowego w leczeniu chirurgicznym złamań wyrostka kłykciowego żuchwy metodą Ellisa. Ocena ostateczna przydatności materiałów do stabilizacji głowy wyrostka kłykciowego wymaga dalszych obserwacji klinicznych i radiologicznych.

MIKROSTRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI MIKROMECHANICZNE BIOMATERIAŁÓW TYTANOWYCH

T. MOSKALEWICZ*, W. RAKOWSKI**,
A. CZYRSKA-FILEMONOWICZ*

*WYDZIAŁ METALURGII I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA W KRAKOWIE

**WYDZIAŁ INŻYNIERII MECHANICZNEJ I ROBOTYKI,
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA W KRAKOWIE

Streszczenie

W pracy przeprowadzono szczegółową charaktery-

facial nerve and osteotomy of mandibular branch, the head of condylar process was exarticulated. The 2 fragments of condylar process were osteosintesised out of operation field and than rebuilt condylar process was reimplanted. Restored condylar process was fixed with mandibular branch with titanium miniplate(s)

For the stabilization of the head of condylar process we use metallic wire, microplates, miniplates. Additionally in the old fractures of condylar process we use bimaxillary fixation for 7 days. In one case we replaced the crushed condylar process by titanium miniplate bent to make similar to form of condylar process and titanium mesh sutured to disc.

The aim of work was to estimate the stabilization of condylar process by metallic wire, microplate(s) and miniplate(s). The forces during mastication are immense and may cause migration of very fragile head of condylar process if it is not fixed in stable way. The material for stabilization should be very hard, resistant to bending.

On the base of radiological view we state that metallic wire and microplate(s) are not good for fixation the fractures of condylar process in Ellis method because mastication act make them bend forward.

Miniplate(s) assure right stabilization, but make greater loss of the bone in comparing with metallic wire or microplate(s). This fact may cause atrophy of condylar head.

Usefulness of 3 mentioned above materials for osteosynthesis of condylar process require farther radiological and clinical observations.

MICROSTRUCTURE AND MICROMECHANICAL PROPERTIES OF TITANIUM BIOMATERIALS

T. MOSKALEWICZ*, W. RAKOWSKI**,
A. CZYRSKA-FILEMONOWICZ*

*FACULTY OF METALLURGY AND MATERIALS ENGINEERING,
UNIVERSITY OF MINING AND METALLURGY, KRAKOW, POLAND

**FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING AND ROBOTICS,
UNIVERSITY OF MINING AND METALLURGY, KRAKOW, POLAND

Abstract

The aim of the present work detailed characterisation of the microstructure of nitrated layers produced under glow discharge conditions on two titanium-alloys: Ti-1Al-1Mn and Ti-6Al-7Nb. Transmission electron microscopy investigations of cross-sectional thin foils, showed that the external nitrated sublayer exhibits nanocrystalline structure. Phase identification within the layers, was carried out by electron diffraction.

stykę mikrostruktury warstw azotowanych wytworzonych w warunkach wyładowania jarzeniowego na stopach tytanu: Ti-1Al-1Mn i Ti-6Al-7Nb. Badania cienkich folii wykonanych z przekrojów poprzecznych próbek przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego ujawniły nanokrystaliczną strukturę zewnętrznej warstwy azotowanej. Wykorzystując metodę dyfrakcji elektronów wykonano analizę faz występujących w warstwach azotowanych.

Pomiary właściwości mikromechanicznych (mikrotwardość, moduł Younga) warstw azotowanych wykazały występowanie wyraźnej korelacji pomiędzy mikrostrukturą warstw, a ich właściwościami mikromechanicznymi. Na podstawie przeprowadzonych prób "scratch-test" stwierdzono, że warstwy azotowane mają dobrą przyczepność do badanych stopów tytanu.

Słowa kluczowe: biomateriały tytanowe, warstwy azotowane, mikrostruktura, scratch test

Wprowadzenie

Ciągle rosnące wymagania stawiane biomateriałom wymuszają na inżynierii materiałowej poszukiwania nowych metod i technologii poprawiających ich właściwości użytkowe. Dużą nadzieję na poprawę tych właściwości użytkowych stwarza intensywnie rozwijająca się inżynieria powierzchni [1-3]. Jedną z perspektywicznych metod wytwarzania cienkich warstw na biomateriałach tytanowych jest azotowanie w warunkach wyładowania jarzeniowego. Metoda ta pozwala na wytworzenie warstw powierzchniowych o kontrolowanym składzie chemicznym i fazowym, grubości, mikrostrukturze i topografii powierzchni [4,5].

Warstwy powierzchniowe wytwarzane na biomateriałach tytanowych poprawiają nie tylko ich odporność na korozję i odporność na ścieranie, ale zapobiegają przechodzeniu szkodliwych pierwiastków wchodzących w skład implantu do organizmu i wpływają na poprawę jakości połączenia implant-otaczająca tkanka kostna [6].

Podstawową charakterystyką cienkich warstw dla różnego rodzaju zastosowań w medycynie jest ich przyczepność do podłoża [3]. Ma ona bezpośredni wpływ na przedłużenie żywotności pokrywanych biomateriałów i decyduje o użyteczności badanej warstwy do określonego zastosowania lub może ją całkowicie wyeliminować.

Celem prezentowanych badań była korelacja mikrostruktury warstw azotowanych wytworzonych metodą wyładowania jarzeniowego na stopach Ti-1Al-1Mn (stop pseudo- α) i Ti-6Al-7Nb (stop $\alpha+\beta$) z ich właściwościami mikromechanicznymi, co powinno przyczynić się do poprawy właściwości użytkowych tych biomateriałów.

Materiał i metodyka badań

Materiałem do badań były warstwy azotowane wytworzone na stopach tytanu: Ti-1Al-1Mn i Ti-6Al-7Nb. Warstwy powierzchniowe wytwarzano przez azotowanie w warunkach wyładowania jarzeniowego. Proces prowadzono w czasie 4 godzin w atmosferze czystego azotu przy ciśnieniu 4 hPa w temperaturze 1000°C (dla stopu Ti-1Al-1Mn) i 900°C (dla stopu Ti-6Al-7Nb).

Badania mikrostruktur warstw azotowanych przeprowadzono przy użyciu transmisyjnych mikroskopów elektronowych (TEM): firmy JEOL JEM-2010 ARP i firmy PHILIPS CM20. Grubości warstw azotowanych wyznaczano na zglądach metalograficznych wykonanych z przekrojów poprzecznych próbek przy pomocy mikroskopu świetlnego (LM). Identyfikację fazową warstw przeprowadzono metodą selektywnej dyfrakcji elektronów (SAED) oraz dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego.

The measurements of micromechanical properties (microhardness, Young modulus) of nitrided layers showed the correlation between the microstructure of surface layers and their micromechanical properties. The results of „scratch-tests” experiment showed that nitrided layers exhibits a good adhesion to the surface of titanium alloys investigated.

Key words: titanium biomaterials, nitrided layers, microstructure, scratch test

Introduction

Continuously growing requirements concerning the usage properties of biomaterial stimulate the development of materials engineering in the field of searching of new methods and technologies. Surface engineering plays an important role in improvement of the usage properties of titanium biomaterials [1-3]. One of the perspective methods of production of thin layers on titanium biomaterials is nitriding under glow discharge conditions [4,5]. This method enables the producing of surface layers with controlled chemical and phase composition, thickness, microstructure and topography of surface.

Surface layers produced on titanium biomaterials improve not only their corrosion and wear resistance, but also prevent crossing of harmful chemical elements from the warehouse of implant to organism and influence on the quality improvement of an implant - surrounding tissue connection [6].

The adhesion of the layers to the bulk material is their basic characteristic, which should be taken into account for different kinds of medicine applications [3]. It has direct influence onto the prolongation of viability of covered biomaterials and decides about the usefulness of a particular layer for definite applications.

The goal of presented investigations was the correlation between microstructure and micromechanical properties of nitrided layers produced on the Ti-1Al-1Mn (near α alloy) and Ti-6Al-7Nb ($\alpha+\beta$ alloy) alloys under glow discharge conditions. This correlation should lead to an improvement of titanium biomaterials usage properties.

Materials and methods

The investigations were performed on nitrided layers on two titanium-based alloys: Ti-1Al-1Mn and Ti-6Al-7Nb. The surface layers were produced by nitriding process under glow discharge conditions. The nitriding process was performed in an N_2 atmosphere at a pressure of 4 hPa per 4 hours at 1000°C (for Ti-1Al-1Mn alloy) and 900°C (for Ti-6Al-7Nb alloy).

Microstructural analysis of nitrided layers was performed by means of transmission electron microscopy (TEM) using: JEOL JEM-2010 ARP and PHILIPS CM20 microscopes. The thickness of the nitrided layers was determined on the cross-sectional specimens using light microscopy (LM). Phase identification was performed using selected area electron diffraction (SAED) and X-ray diffraction methods. Size distribution of the crystallites was determined using image analysis quantitative TEM metallography methods using "AnalySIS" program.

The microhardness and Young's modulus of titanium alloys and nitrided layers were measured using Micro Combi Tester (MCT) of CSEM Instruments with a Vickers' indenter. The measurements were performed for three different depths of 1.5 μm , 5 μm and 15 μm . The adhesion of nitrided layers to the underlying bulk (substrate) was investigated by means of scratch test method. The scratch tests were performed using the MCT with the Rockwell indenter with the diamond tip radius of 200 μm , speed (dx/dt) of 1.51 mm/min, loading

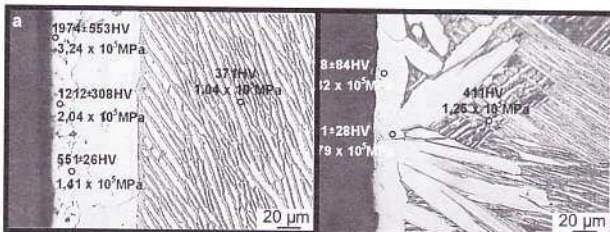
W celu wyznaczenia rozkładu wielkości kryształitów, elektronicznie przetworzone obrazy uzyskane z mikrostruktur przekroju poprzecznego warstw azotowanych poddano analitycznej obróbce komputerowej przy użyciu programu "AnalySIS".

Pomiary mikrotwardości i modułów Younga stopów tytanu oraz warstw powierzchniowych przeprowadzono za pomocą urządzenia Micro Combi Tester (MCT) firmy CSEM Instruments stosując wglębnik Vickers'a. Pomiary mikrotwardości i modułu Younga wykonano dla trzech różnych zagłębień penetratora: 1,5 μm , 5 μm i 15 μm . Metodą "scratch-test" określono przyczepność warstw do podłoża. W próbie "scratch-test" użyto diamentowego wglębnika Rockwella o promieniu wierzchołka 200 μm . Stosowano obciążenie zmieniające się w zakresie od 0,03 do 25 N, przy prędkości przesuwu wglębnika 1,51 mm/min. Odcinek pomiarowy wynosił 3 mm.

Wyniki

Obserwacje przeprowadzone przy użyciu LM wykazały, że warstwa azotowana wytworzona na stopie Ti-1Al-1Mn ma prawie jednakową grubość na całej powierzchni próbki (RYS.1a). Warstwa azotowana wytworzona na stopie Ti-6Al-7Nb charakteryzuje się nierównomierną powierzchnią rozdziału warstwa/stop (RYS.1b). Warstwa azotowana wytworzona na stopie Ti-1Al-1Mn ma grubość ok. 76 μm , zaś na stopie Ti-6Al-7Nb ok. 25 μm .

Mikrotwardość Vickersa i moduł Younga warstw azotowanych wyznaczano przy zagłębieniach penetratora: 1,5 μm , 5 μm oraz 15 μm (w przypadku warstwy na stopie Ti-1Al-1Mn) oraz przy zagłębieniach 5 μm oraz 15 μm (w przypadku warstwy na stopie Ti-6Al-7Nb). Wyniki pomiarów dla warstw i dla materiału rodzimego (podłoża) pokazano na RYS.1. Stwierdzono, że warstwy azotowane mają znacznie większą mikrotwardość od podłoża. Warstwa na stopie Ti-1Al-1Mn charakteryzuje się również znacznie większym modułem Younga w porównaniu z modułem Younga materiału rodzimego, natomiast moduł Younga warstwy na stopie Ti-6Al-7Nb jest zbliżony do modułu Younga podłoża.



RYS.1. Struktura warstw azotowanych wytworzonych na stopach:

- a) Ti-1Al-1Mn w temperaturze 1000°C
b) Ti-6Al-7Nb w temperaturze 900°C, (przekroje poprzeczne, LM)

Na rysunku naniesiono wyniki pomiarów mikrotwardości i modułu Younga

FIG.1. Structure of the nitrided layers produced on:
a) Ti-1Al-1Mn alloy at 1000°C,
b) Ti-6Al-7Nb alloy at 900°C, (cross-section, LM)

The results measurements of the microhardness and Young modulus are shown on the figures.

Stwierdzono, że warstwa na stopie Ti-1Al-1Mn (zwłaszcza jej zewnętrzna część) charakteryzuje się większą mikrotwardością niż warstwa wytworzona na stopie Ti-6Al-7Nb. Badania mikrostruktur warstw azotowanych przeprowadzone przy użyciu TEM wykazały, że mikrostruktura warstw na przekroju poprzecznym nie jest jednorodna i składa się z morfologicznie różnych podwarstw. Na RYS.2 pokazano mikrostrukturę warstwy na stopie Ti-1Al-1Mn azotowanym

rate (dl/dt) of 12.5 N/min, load range 0.03-25 N and scratch length of 3 mm.

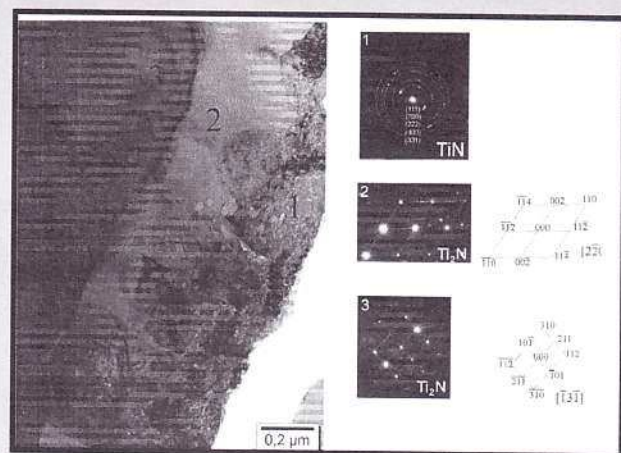
Results

LM investigations revealed that the thickness of nitrided layer produced on the Ti-1Al-1Mn alloy was almost equal on the whole examined surface of the sample (FIG.1a). The nitrided layer produced on Ti-6Al-7Nb alloy exhibited non-uniform layer/bulk interface (FIG.1b). The thickness of nitrided layer on Ti-1Al-1Mn was about 76 μm , while the layer produced on Ti-6Al-7Nb alloy was about 25 μm .

The microhardness and Young's modulus were measured for 1.5 μm , 5 μm and 15 μm depth of indenter (for the layer on Ti-1Al-1Mn alloy) and 5 μm and 15 μm (for the layer on Ti-6Al-7Nb alloy). FIG.1 shows results measurements for bulk materials and for the surface layers. It was found that nitrided layers exhibit higher microhardness than bulk materials. The layers produced on Ti-1Al-1Mn alloy exhibit also higher Young's modulus in comparison with a bulk material. The Young's modulus of nitrided layer produced on Ti-6Al-7Nb alloy was similar to Young's modulus of bulk material. It was established that the microhardness of the layer formed on Ti-1Al-1Mn alloy (especially its outer sublayer) was much higher than that formed on Ti-6Al-7Nb alloy.

TEM investigations of the cross-sectional thin foils revealed that microstructure of nitrided layers consists of different sublayers. FIG.2 shows a microstructure of the layer formed on Ti-1Al-1Mn alloy nitrided at 1000°C. It was found, that outer very thin (thickness about 1 μm) TiN (cubic face centered) sublayer is composed of crystallites of about 40 nm size and therefore has nanocrystalline structure. Outer sublayer is followed by the second sublayer consisted of tetragonal body centered Ti_2N phase and exhibit granular structure. The third sublayer consists of tetragonal primitive Ti_2N phase. The grain size of Ti_2N phase layer is much larger than that of nanocrystalline TiN outer sublayer. The fourth inner sublayer is formed by $\alpha\text{Ti(N)}$.

The adherence of a nitriding layer to substrate was evaluated by scratch test, which consist in scratching of surface with a diamond indenter. The test has been conducted in accordance to standard procedure [7], with constant speed of a sample and uniformly increased an indenter load. The applied load, tangential force, penetration depth and acous-



RYS. 2. Mikrostruktura warstwy na stopie Ti-1Al-1Mn azotowanym w temperaturze 1000 °C, (TEM, cienka folia z przekroju poprzecznego) oraz dyfraktogramy elektronowe podwarstw zaznaczonych na rysunku jako 1,2,3

FIG. 2. Microstructure of the surface multilayer on Ti-1Al-1Mn alloy nitrided at 1000°C, (TEM, cross-sectional thin foil) accomplished by SEAD patterns taken from particular sublayers marked as 1,2,3

w temperaturze 1000°C.

Stwierdzono, że zewnętrzna (oznaczona nr 1) bardzo cienka (grubość ok. 1 μm) podwarstwa azotku tytanu TiN o strukturze regularnej ściennie centrowanej jest zbudowana z kryształów o wielkości ok. 40 nm, ma więc strukturę nanokryształiczną. Nanokryształiczną strukturę tej podwarstwy potwierdza uzyskany dyfraktogram pierścieniowy (nr 1) pokazany na RYS.2. Zewnętrzna podwarstwa przechodzi w warstwę Ti₂N o strukturze tetragonalnej przestrzennie centrowanej (oznaczona nr 2). W warstwie tej występują ziarna o znacznie większym rozmiarze niż w zewnętrznej warstwie nanokryształicznej.

Kolejną podwarstwę (oznaczoną nr 3) oddzieloną wyraźną granicą rozdziału, tworzy faza Ti₂N o strukturze tetragonalnej prymitywnej. Ostatnią podwarstwę stanowi roztwór αTi(N).

Przyczepność warstw azotowanych do podłoża oceniano w próbie "scratch-test", która polega na zarysowaniu badanej powierzchni diamentowym wgłębnikiem. Badania przeprowadzono wg znormalizowanej procedury [7], przy stałej prędkości przesuwu próbki i jednostajnie narastającym obciążeniu wgłębnika. Rejestrowano siłę nacisku, siłę styczną, głębokość penetracji i emisję akustyczną. Emisja akustyczna (AE, ang. acoustic emission) z powierzchni próbki pozwala na uzyskanie informacji o pękaniu warstw przypowierzchniowych pod naciskiem penetratora. Wartość nacisku odpowiadająca pierwszemu pęknięciu warstwy lub oderwaniu jej fragmentu od podłoża, sygnalizowanego przez wyraźny pik na wykresie AE jest ważnym parametrem mikromechanicznym warstwy nazywanym naciskiem krytycznym (L_c , ang. critical load).

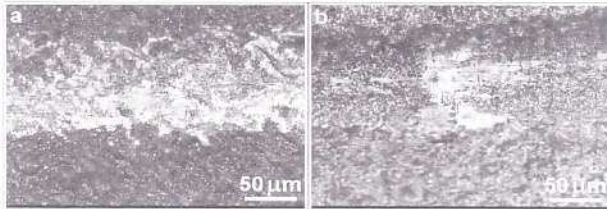
Na RYS.3. pokazane są bruzdy w warstwach azotowanych po przejściu wgłębnika w próbie "scratch-test".

W próbach "scratch-test" wgłębnik bruzdował powierzchnię równomiernie, bez widocznych (na wykresach sił i AE) efektów pęknięcia i delaminacji międzywarstwowej lub odspajania warstwy azotowanej od podłoża. Obserwowane w fazie początkowej testu skoki wartości siły stycznej spowodowane były dużą chropowatością powierzchni warstw. W tej fazie próby wgłębnik usuwał kryształy z wierzchołków mikronierówności i je rozdrabniał.

W całym zakresie głębokości penetracji (przy maksymalnym obciążeniu penetratora 25 N) nie stwierdzono pęknięcia lub delaminacji warstwy azotowanej.

Dyskusja

Jedną z najważniejszych właściwości użytkowych charakteryzujących cienkie warstwy jest ich przyczepność do podłoża. Wyniki prób "scratch-test" pokazały, że warstwy azo-



RYS.3. Powierzchnie warstw azotowanych po próbie "scratch-test":

a) warstwa na stopie Ti-1Al-1Mn, próba przy obciążeniu 23,3 N;

b) warstwa na stopie Ti-6Al-7Nb, próba przy obciążeniu 22,7 N; (LM)

FIG.3. The surface of nitrided layers after scratch-test:

a) layer on Ti-1Al-1Mn alloy after testing with the load of 23,3 N;

b) layer on Ti-6Al-7Nb alloy after testing with the

tic emission was simultaneously recording. Acoustic emission from the surface of a sample can be used to obtain information about fracture of surface layer under the indenter loading. A smallest value of a load corresponds to first fracture of the coating or delamination, registered as an abrupt increase at AE diagram, it is a significant micro-mechanical parameter of the surface layer, called Critical Load.

FIGURE 3 shows the scratches in a nitriding layers after examination.

During each scratch-test indenter ridging the surface uniformly, without significant effects at the diagrams of acoustic emission and tangential force and without any fracture, flaking or coating-substrate system delamination. Some small increases of the friction force observed at the beginning of the test was caused by relatively high surface roughness. In this stage indenter removed some crystals from the tips of asperities and comminuted it.

Under the range of loading up to 25N no any fracture or delamination of the nitriding layer has been observed.

Discussion

One of the most important properties of the surface layers produced on the implant is their adhesion to the bulk material. The results of scratch-test showed, that nitrided layers produced on titanium alloys under glow discharge conditions exhibit a good adhesion to the bulk materials, concluding from uniform wear of the layers and no occurrence of cracks on a layer/bulk interface during tests. This results are in a good agreement with results of scratch-tests performed on the nitrided layers produced on Ti-6Al-3Mo-2Cr alloy, for which neither cracks nor spalling of the layers was observed within the applied load range examined, up to 50 N [8].

The distinct interdependence between microstructure and microhardness of the surface layers was found in a present work. It was found, that nitrided layers exhibit much higher microhardness than the bulk materials. Despite pronounced scatter of results, it was possible to measure that the outer nitrided layer formed on Ti-1Al-1Mn alloy posses the higher microhardness, what is related to a nanocrystalline structure of this sublayer. The scatter of microhardness measurements results for smallest depth of indenter penetration (1.5 μm) pronounced which influence surface development and large roughness of surface layers. The investigations of the surface topography performed for the same layers performed by Czyrska-Filemonowicz and et al. [9] showed, that a surface roughness of the nitrided layers produced on Ti-1Al-1Mn alloy at temperature 1000°C was equal to $R_q = 625$ nm, while for the nitrided layers produced on Ti-6Al-7Nb alloy was $R_q = 308$ nm (R_q - the root mean square of the values of all the points of the profile, also called the RMS - root mean square) [10]. The subsequent sublayers formed on Ti-1Al-1Mn alloy exhibited considerably smaller microhardness than outer sublayer, what is connected with its different crystalline structure.

Essential mechanical property of biomaterials, which influences their biofunctionality is Young's modulus [1]. Titanium alloys, in comparison with different metallic materials, exhibit small values of Young's modulus (about 50% smaller than e.g. iron alloys and cobalt alloys) which are approximately equal to Young modulus of a bone [11], what was also confirmed in the present work. Ti-1Al-1Mn alloy exhibited negligible smaller Young's modulus. Additionally, it was affirmed that Young's modulus determined for nitrided layer produced on the Ti-6Al-7Nb alloy for depth of indenter penetration equal 5 μm was approximately equal to Young's modulus of Ti-6Al-7Nb alloy, and for depth of indenter penetration equal 15 μm was even considerably smaller. The layer produced on the Ti-1Al-1Mn alloy exhibited consider-

owane wytworzone na stopach tytanu metodą wylądowania jarzeniowego mają dobrą przyczepność do podłoża, o czym może świadczyć równomierne ścieranie się warstw i zachowanie ich ciągłości podczas prób. Wyniki te są zgodne z wynikami prób "scratch-test" wykonanymi na warstwach azotowanych wytworzonych na stopie Ti-6Al-3Mo-2Cr, w których również nie obserwowano pęknięć, ani przerwania ciągłości warstw do obciążenia 50 N [8].

W obecnej pracy stwierdzono ścisłą zależność pomiędzy mikrostrukturą i mikrotwardością warstw. Stwierdzono, że warstwy azotowane mają kilkakrotnie większą mikrotwardość od podłoża. Mimo dużych rozrzutów wyników można zauważyć, że największą mikrotwardość ma zewnętrzna część warstwy azotowanej na stopie Ti-1Al-1Mn, co wynika z nanokrystalicznej struktury tej podwarstwy. Duży rozrzut wyników pomiarów mikrotwardości dla najmniejszej głębokości penetracji wglębniaka (1,5 μm) jest spowodowany silnie rozwiniętą powierzchnią i dużą chropowatością powierzchni warstw. Badania topografii powierzchni tych samych warstw przeprowadzone przez Czyrską-Filemonowicz i wsp. [9] wykazały, że chropowatość powierzchni warstwy azotowanej wytworzonej na stopie Ti-1Al-1Mn w temperaturze 1000°C wynosi $R_q = 625 \text{ nm}$, natomiast warstwy azotowanej wytworzonej na stopie Ti-6Al-7Nb wynosi $R_q = 308 \text{ nm}$ (R_q - średnia kwadratowa wartość odchylenia profilu powierzchni od płaszczyzny średniej profilu chropowatości; nazywana także RMS, ang. root mean square) [10]. Mikrotwardość kolejnych podwarstw jest znacznie mniejsza niż zewnętrznej podwarstwy, co jest związane z ich inną strukturą krystaliczną.

Istotną właściwością biomateriałów, która wpływa na ich biofunkcjonalność jest moduł Younga [1]. Stopy tytanu, w porównaniu z innymi materiałami metalicznymi, mają mały (ok. 50% mniejszy niż np. stopów żelaza i stopów kobaltu), najbardziej zbliżony do kości korowej, moduł Younga [11]. Potwierdziły to również badania przeprowadzone w obecnej pracy. Nieznacznie mniejszym modułem Younga charakteryzował się stop Ti-1Al-1Mn. Stwierdzono również, że moduł Younga wyznaczony dla warstwy azotowanej na stopie Ti-6Al-7Nb dla głębokości penetracji wglębniaka 5 μm był zbliżony do modułu Younga podłoża, a dla penetracji wglębniaka 15 μm był nawet znacznie mniejszy. Inaczej było w przypadku warstwy na stopie Ti-1Al-1Mn, której moduł Younga był znacznie większy niż moduł Younga podłoża. Może to wynikać z różnej grubości warstw oraz z ich różnej mikrostruktury. Warstwa wytworzona na stopie Ti-1Al-1Mn w temperaturze 1000°C ma trzykrotnie większą grubość niż warstwa wytworzona na stopie Ti-6Al-7Nb (w temperaturze 900°C). Szczegółowe badania TEM mikrostruktury warstwy na stopie Ti-6Al-7Nb są w toku.

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że azotowanie w warunkach wylądowania jarzeniowego powoduje wytworzenie warstwy powierzchniowej o zróżnicowanej mikro/nanostrukturze, co w konsekwencji może przyczynić się do znacznej poprawy właściwości użytkowych biomateriałów tytanowych.

Wnioski

1. Warstwy azotowane wytworzone techniką wylądowania jarzeniowego na stopach Ti-1Al-1Mn i Ti-6Al-7Nb charakteryzują się dobrą przyczepnością do podłoża.
2. Azotowane warstwy powierzchniowe na stopie Ti-1Al-1Mn zbudowane są z czterech podwarstw o różnej mikrostrukturze. Zewnętrzna podwarstwa TiN ma nanokrystaliczną strukturę, co istotnie wpływa na poprawę jej właściwości mikromechanicznych.
3. Mikrotwardość i moduł Younga warstw azotowanych istotnie zależy od ich mikrostruktury. Największą mikrotwardość i moduł Younga ma zewnętrzna nanokrystaliczna podwarstwa TiN.

ably higher values of Young's modulus than bulk material. It might be connected with a different thickness of both layers. The layer produced on the Ti-1Al-1Mn alloy (at 1000°C) exhibited three times higher thickness in comparison with the layer produced (at 900°C) on Ti-6Al-7Nb alloy. Detailed investigations of the Ti-6Al-7Nb alloy microstructure are in progress.

The results of the investigations performed show, that nitriding under glow discharge conditions causes a formation of surface layers with different micro/nanostructure, what may contribute to considerable improvement of usage properties of titanium biomaterials.

Conclusions

1. The nitrided layers produced under glow discharge conditions on the investigated titanium-base alloys exhibit a good adhesion to the underlying bulk materials.
2. The nitrided layers formed on the Ti-1Al-1Mn alloy consist of four sublayers with different microstructure. Outer sublayer exhibits nanocrystalline TiN structure, what significantly improves its mechanical properties.
3. The microhardness of the nitrided layers is strongly depended on its microstructure. The higher microhardness was achieved for outer nanocrystalline sublayer.

Acknowledgements

We would like to thank Professor T. Wierzchoń for providing the specimens for the investigation as well as for the valuable discussions.

The financial support from the University of Mining and Metallurgy (project nr 10.10.110.427) is greatly acknowledged.

Piśmiennictwo

References

- [1] Brunette D. M., Tengvall P., Textor M., Thomsen P.: Titanium in medicine, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2001, ISBN 3-540-66936-1
- [2] Marciniak J.: Biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002, ISBN 83-7335-031-4
- [3] Łaskawiec J., Michalik R.: Zagadnienia teoretyczne i aplikacyjne w implantach, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002, ISBN 83-7335-066-7
- [4] Czarnowska E., Wierzchoń T., Maranda-Niedbala A., Kaczmarek E.: Improvement of titanium alloy for biomedical application by nitriding and carbonitriding processes under glow discharge conditions, Journal of Materials Science, 11 (2000) 73+81
- [5] Bordji K., Jouzeau J. Y., Mainard D., Payan E., Netter P., Rie K. T., Stucky T., Hage-Ali M.: Cytocompatibility of Ti-6Al-4V and Ti-5Al-2.5Fe alloys according to three surface treatments using human fibroblasts and osteoblasts, Biomaterials 17 (9) (1996) 929-940
- [6] Wierzchoń T., Czarnowska E., Maranda-Niedbala A., Zegadło-Mylik M.: Obróbki jarzeniowe tytanu i jego stopów w aspekcie zastosowań w medycynie, Inżynieria Materiałowa, 2 (1999) 57+61
- [7] "Advances in surface mechanical properties characterisation", CSEM Instruments, Applications Bulletin (autumn 1996) (red. N. Randall): <http://www.csem.ch/instrum>
- [8] Fleszar A., Wierzchoń T., Sun Kyu Kim, Sobiecki J. R.: Properties of surface layers produced on the Ti-6Al-3Mo-2Cr titanium alloy under glow discharge conditions, Surface and Coatings Technology, 131 (2000) 62+65
- [9] Czyrská-Filemonowicz A., Moskałewicz T., Łucki M., Biel M., Spiradek-Hahn K., Wierzchoń T.: Charakterystyka azotowanych warstw powierzchniowych na stopie Ti-1Al-1Mn, Inżynieria Materiałowa, 4 (2002) 173-181
- [10] Czyrská-Filemonowicz A., Moskałewicz T.: Materials and surface engineering of Ti-implants, Zeszyty Austrian Research Centres Seibersdorf, IT'S T.I.M.E. (Technology, Innovation, Management, Engineering), 2002 (in press)
- [11] Davis J. R. (ed): Metals Handbook. Desk edition, ASM International, 1998

Autorzy poczuwają się do miłego obowiązku podziękowania Panu Prof. Tadeuszowi Wierchoniowi za udostępnienie próbek do badań (stop Ti-1Al-1Mn) i cenną dyskusję. Badania zostały dofinansowane przez Akademię Górniczo-Hutniczą (projekt nr 10.10.110.427)

STOP METALICZNY RODENT W WYKONAWSTWIE STAŁYCH KONSTRUKCJI PROTETYCZNYCH Z NAPALONĄ PORCELANĄ

ORLICKI R.I.* (**), KŁAPTOCZ B.*, RICHERT M.* (***)

* WYŻSZA SZKOŁA INŻYNIERII DENTYSTYCZNEJ W USTRONIU
** KATEDRA PROTETYKI STOMATOLOGICZNEJ, UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI W KRAKOWIE
*** AKADEMIA GÓRNICZO - HUTNICZA W KRAKOWIE

W wykonawstwie koron złożonych, istotne znaczenie posiadają dwie struktury: metaliczna - stanowiąca podbudowę korony oraz zewnętrzna tzw. olicowanie, stanowiące części niemetaliczne np. tworzywo akrylowe, kompozytowe lub ceramiczne. Zarówno tworzywo ceramiczne jak i stop metaliczny są obecnie materiałami sprowadzanymi z zagranicy, dlatego celowe byłoby sporządzenie własnego stopu na bazie substratów metalicznych dostępnych na rynku krajowym.

W Wyższej Szkole Inżynierii Dentystycznej podjęto prace badawcze mające na celu opracowanie własnego stopu Ni-Cr-Mo o nazwie RODENT do napania porcelany. W pracach uczestniczyły zespoły specjalistów Politechniki Śląskiej, Akademii Górniczo-Hutniczej i Politechniki Wrocławskiej. Ocenę laboratoryjną i kliniczną nowego stopu zamierza przeprowadzić się w Katedrze Protetyki Stomatologicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Przeprowadzona analiza chemiczna stopu wykazała, że pod względem zawartości składników podstawowych i domieszek stop RODENT nieznacznie różni się od składu chemicznego stopów pochodzenia zagranicznego, a zatem spełnia wymogi specyfikacji ADA.

Badania metalograficzne stopu RODENT oraz stopów porównawczych (Wiron 99, Remanium Cs) przeprowadzono w AGH na próbkach dostarczonych przez WSID. Wykazały one istnienie dendrytycznej struktury we wszystkich badanych stopach. Własności stopów oceniono na podstawie badań mikrotwardości. Stwierdzono, że wartość mikrotwardości stopu RODENT jest porównywalna z mikrotwardością dwóch badanych stopów porównawczych.

Autorzy opracowali ramowe instrukcje wykonawstwa koron złożonych na stopie RODENT, olicowanych tworzywem ceramicznym.

THE METALLIC ALLOY RODENT IN MANUFACTURING OF PROSTHETIC CONSTRUCTIONS WITH CERAMIC VENEER

ORLICKI R.I.* ** KŁAPTOCZ B.*, RICHERT M.* ***

* Higher School of Dental Engineering
** Dental Prosthetics Department of Jagiellonian University in Krakow
***University of Mining & Metallurgy in Krakow

In fabrication of complex crowns two kinds of structure are vitally important: the metallic microstructure of crown and the outer non-metallic facing, made of acrylate, composite materials or ceramic materials. At present, both the ceramic materials and metallic alloys are imported, therefore it would be suitable to develop of production of these materials in our country.

The Higher School of Dental Engineering has undertaken research work going to work out the production of the new dental alloy Ni-Cr-Mo, called in short RODENT, for porcelain bonding. The groups of specialists from Silesian Technical University, University of Mining and Metallurgy and Technical University of Wrocław have been participated in this research work. The laboratory evaluation and the clinical tests will be carried out in the Dental Prosthetics Department of the Jagiellonian University. Chemical analysis of the alloy show that with reference to the content of the basic chemical components the alloy RODENT is very close to the content of chemical components in the comparative alloys (Wiron 99 and Remanium Cs). The tested samples have been supplied by the Higher School of Dental Engineering. The metallographic observations show the dendrite structure in all investigated samples. The micro-hardness measurement indicates that the level of mechanical properties in the alloy RODENT is comparable to the micro-hardness of other investigated alloys.

The authors have worked out instructions presenting in general outline the production of ceramometal crowns which utilize the RODENT alloy, bonded with ceramic veneer.