

ność do produkcji kolagenu typu I wykazują zarówno używane przez nas fibroblasty jak i osteoblasty, chociaż inna jest dynamika i ilość produkowanego białka. Z naszych badań wynika że siatka PP-M I wzmacnia o około 20% produkcję kolagenu przez osteoblasty i fibroblasty, natomiast siatki PP-M II i PP-W nie wpływają na ten proces i wszystkie żywe komórki produkują kolagen w takiej ilości jak komórki kontrolne. Stężenie cytokin IL-6 i  $TNF\alpha$  oznaczone po 24 godzinach hodowli makrofagów na badanych siatkach było takie samo jak w hodowli kontrolnej.

Przeprowadzone badania wykazały że utkanie siatek wykonanych z tego samego polimeru wpływa na reakcje komórek na dany materiał, a co za tym idzie, że postać materiału, oprócz jego budowy chemicznej może determinować reakcje żywego organizmu na biomateriał.

and the amount of this protein is different. It follows from the experiments that the PP MI mesh enhances the production of collagen by the osteoblasts and fibroblasts. However, the PP-MI and PP-W do not affect this production and every living cells produce the same amount of collagen as the cells in control experiments without PP.

It was also found that the concentration of cytokines IL-6 and  $TNF\alpha$ , determined after 24 h incubation of macrophages in the presence of the investigated materials, was equal to that in control culture.

The results obtained in this study confirm the fact that the texture of the meshes made of the same polymer affects the reaction of cells. One can conclude that the shape of the material in addition to its chemical structure can determine the response of a living organism to a biomaterial.

## ZMIANY IMPEDANCJI WARSTW ANODOWYCH NA IMPLANTOWYCH STOPACH TYTANU PO ZANURZENIU W ROZTWORZE RINGERA

ELŻBIETA KRASICKA-CYDZIK, JOANNA HAŁADYN

INSTYTUT INŻYNIERII PRODUKCJI I MATERIALOZNAWSTWA,  
UNIwersytet ZIELONOGÓRSKI

### Streszczenie

*W pracy przedstawiono zmiany zachodzące na powierzchni anodowanych próbek tytanu i jego implantowych stopów Ti6Al4V ELI oraz Ti6Al7Nb, zanurzonych w roztworze Ringera. Próbki badanych materiałów polerowano na polysk lustrzany, anodowano galwanostaticznie w roztworach  $H_3PO_4$  o stężeniach od 0,5 do 3 M, stosując gęstość prądu 0,5 Am<sup>-2</sup> w czasie 600 s, a następnie zanurzano na 6 tygodni do roztworu Ringera o temperaturze 298 K. Na podstawie badań impedancyjnych prowadzonych w trakcie zanurzenia stwierdzono zróżnicowany przebieg zmian pojemności elektrycznej warstw powierzchniowych, uzależniony zarówno od rodzaju anodowanego materiału, jak również od stężenia kwasu fosforowego. Analiza mikroskopowa (SEM i EDS) powierzchni analizowanych próbek po 6 tygodniach zanurzenia w roztworze Ringera wykazała obecność fosforanów wapnia, sodu i magnezu w warstwie pokrywającej powierzchnię badanych materiałów. Po anodowaniu w 0,5 M  $H_3PO_4$  przeważały wydzielenia fosforanów wapnia, natomiast w warstwie pokrywającej materiały anodowane w 2 M  $H_3PO_4$  dominowały fosforany magnezu i sodu, a w przypadku stopu Ti6Al4V ELI, także fosforanu glinu.*

**Słowa kluczowe:** implantowe stopy tytanu, anodowanie, roztwór Ringera, impedancja

### Wprowadzenie

Właściwości i odporność korozyjna tytanu oraz jego implantowych stopów są przedmiotem intensywnych badań z uwagi na liczne przykłady nowoczesnych zastosowań me-

## CHANGES IN IMPEDANCE OF ANODIC OXIDE LAYERS ON TITANIUM IMPLANT ALLOYS DURING IMMERSION IN RINGER'S SOLUTION

ELŻBIETA KRASICKA-CYDZIK, JOANNA HAŁADYN

INSTYTUT INŻYNIERII PRODUKCJI I MATERIALOZNAWSTWA, UNIwersytet ZIELONOGÓRSKI

### Abstract

*The changes in impedance of titanium and its implant alloys Ti6Al4V ELI and Ti6Al7Nb mechanically polished to mirror finish and anodised, were registered during immersion up to 6 weeks at 298 K in Ringer's solution. Prior to immersion samples were anodised in phosphoric acid solutions at different concentrations (0,5-3 M). Changes in capacitance of surface layers, dependent on both the concentration of phosphoric acid and the type of material, were observed. SEM and EDS investigations revealed the presence of calcium phosphates, as well as magnesium and sodium phosphates on the surface of the immersed samples. However, calcium phosphate predominated in the layer formed in 0,5 M  $H_3PO_4$ , whereas magnesium and sodium phosphates, as well as aluminum phosphate were present mainly in surface layer formed in 2 M  $H_3PO_4$ .*

**Key words:** titanium implant alloys, anodisation, Ringer solution, impedance

### Introduction

Electrochemical properties and corrosion resistance of titanium and its alloys are a subject of the intensive research due to the modern medical applications of oxide covered materials [1-3]. High corrosion resistance of Ti and its implant alloys, provided by the chemical stability and mechanical strength of natural oxide and anodic film covering the metal, may undergo changes when these materials are exposed to body fluid. The passive films formed on titanium consist mainly of amorphous titanium dioxide [4], but when formed in phosphoric acid solutions, they exhibit

dycznych materiałów pokrytych warstwą tlenkową [1-3]. Wysoka odporność korozyjna tytanu i jego stopów, wynikająca z unikalnej kombinacji ich wytrzymałości i stabilności chemicznej tlenków może podlegać zmianom po ich ekspozycji w środowisku biologicznym. Gdy warstwa pasywna tytanu, składająca się głównie z amorficznego dwutlenku tytanu [4], formowana jest w środowisku kwasu fosforowego, zachodzi możliwość adsorbowania [5, 6] i wbudowania jonów fosforanowych do warstwy tlenkowej. Ich obecność w warstwie stymuluje narastanie hydroksyapatytu [7, 8]. Celem wykonanych badań była obserwacja zmian zachodzących na powierzchniach implantowych materiałów tytanowych, anodowanych w środowisku kwasu fosforowego, po ich zanurzeniu w roztworze Ringera symulującym płyn ustrojowy. Obecność fosforanów potwierdziłaby korzystne właściwości warstw powierzchniowych, bardzo pożądane w przypadku materiałów implantowych kontaktujących się z kością, które powinny wykazywać nie tylko wysoką odporność korozyjną, ale także odpowiednią reakcję względem tkanki [9].

## Przebieg badań

Anodowanie oraz badania impedancyjne prowadzono w naczyniu z trzema elektrodami, stosując nasyconą elektrodę kalomelową jako elektrodę odniesienia oraz platynową płytkę o powierzchni 10 cm<sup>2</sup> w charakterze elektrody pomocniczej. Badane próbki o długości 25 mm z Ti i stopów Ti6Al4V ELI oraz Ti6Al7Nb (Timet Ltd UK) o składzie chemicznym według [10-12] i w stanie po wyżarzeniu, wycięto z prętów o średnicy 6 mm. Próbki polerowano na połysk lustrzany a następnie anodowano galwanostatycznie przez 600 s w roztworach kwasu fosforowego o stężeniach 0,5-3 M przy gęstości prądu 0,5 Am<sup>-2</sup>. Bezpośrednio po anodowaniu próbki umieszczano w pokrywie naczynia (RYS.1) i zanurzano do roztworu Ringera o temperaturze pokojowej, a następnie przez 6 tygodni wykonywano analizę impedancyjną. Podczas testów impedancyjnych stosowano sygnał zakłócający prądu zmiennego 10 mV, w zakresie częstotliwości od 10<sup>5</sup> Hz do 0,1 Hz, nakładanego na próbkę o potencjale 0 V (NEK). Podczas wszystkich eksperymentów elektrochemicznych wykorzystywano zestaw ATLAS 98 z odpowiednim oprogramowaniem. Analizę mikroskopową wykonano przy użyciu mikroskopu skaningowego JSM 5600 (15 kV) z przystawką do mikroanalizy EDS.

## Wyniki

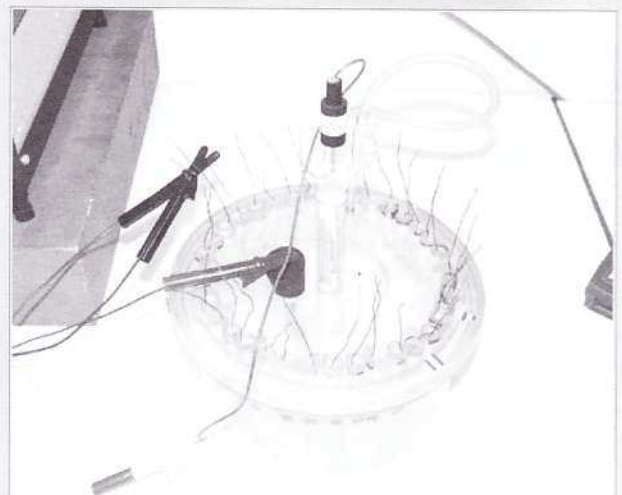
RYS.2 pokazuje zmiany pojemności elektrycznej anodowanych próbek Ti i jego stopów, rejestrowanych w trakcie 6 tygodni zanurzenia w roztworze Ringera. W przypadku wszystkich materiałów i stężeń H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, z wyjątkiem 2 M, wartości pojemności elektrycznej nieznacznie wzrastają lub pozostają niezmiennione. Nietypowe zachowanie obserwowane jest w przypadku próbek Ti oraz Ti6Al4V ELI anodowanych w 2 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, gdy pojemność obniżyła się w 2. i 3. tygodniu zanurzenia (RYS.2a) lub pozostała niezmienniona w trakcie całego okresu pomiarowego (RYS.2 b).

RYS.3 ukazuje przebieg diagramów Bode otrzymanych w 4, 5 i 6 tygodniu zanurzenia próbek tytanu w roztworze Ringera. Niższe od -90° wartości kątów fazowych  $\varphi$  sugerują nie w pełni dielektryczny charakter warstw powierzchniowych, zawierających prawdopodobnie wbudowane cząstki jonowe. Wykresy Bode ilustrują warstwy powierzchniowe o dwójakiej strukturze. Na RYS.3 a widoczna jest druga stała czasowa, którą zgodnie z [13] powiązać można z pojemnością i opornością adsorpcji cząstek elektrolitu na powierzchni anodowej. Wartości tych parametrów

strong adsorption of phosphate anions into the surface of materials during the anodising [5, 6]. Thus, the anodising in phosphoric acid solutions can lead not only to adsorption, but also to incorporation of biologically important species, e.g. phosphate ions, into the oxide layer [7, 8]. Such surface layers are highly desirable for medical implants which should not only be corrosion resistant in a biological environment, but also be compatible to tissue response [9].

## Experimental

The experimental work was conducted in a conventional three-electrode cell, with the saturated electrode calomel, as a reference and a platinum foil of area 10 cm<sup>2</sup> as a counter electrode. The working electrodes was a round rods, 25 mm long, 6 mm in diameter, of chemical composition according to [10-12], in the annealed condition. The specimens were mechanically polished to mirror finish, then anodised galvanostatically in 0,5-4 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> at the current density of 0,5 Am<sup>-2</sup> for 600 s. Impedance spectroscopy analysis was conducted on freshly anodised specimens, after immersing them into Ringer's solution (FIG.1) at room temperature for 6 weeks. During EIS tests an ac signal of 10 mV amplitude, of frequency ranging from 10<sup>5</sup> Hz to 0,1 Hz, was superimposed to 0 V vs (SCE) potential of samples. All electrochemical experiments were carried out with the potentiostat/galvanostat ATLAS 98 with the appropriate software. For SEM and EDS observations JSM 5600 instrument (15 kV) was applied.



RYS. 1. Naczynie elektrolityczne do badań impedancyjnych próbek zanurzonych w roztworze Ringera

FIG.1. The electrochemical cell for immersion experiments

## Results

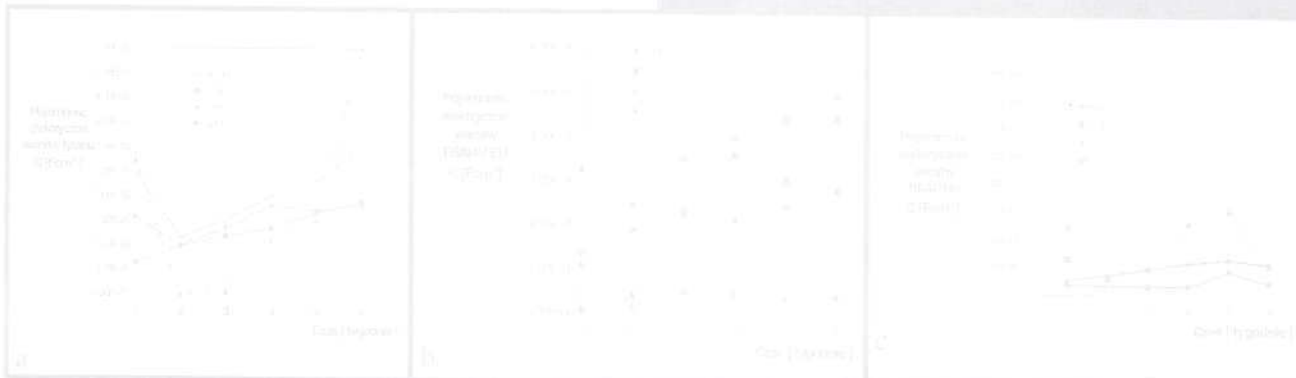
FIG.2 shows the changes in capacitance of samples during immersion in Ringer's solution for 6 weeks. For the Ti samples (Fig.1a) the capacitance values rose insignificantly for samples anodised all phosphoric solution. The unusual behaviour is observed for 2 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, when capacitance values dropped for two subsequent (2nd and 3rd) weeks of immersion (FIG.2 a) or became stable during the investigation (FIG.2 b).

FIG.3 shows typical Bode plots measured for Ti during immersion at room temperature. The phase angle  $\varphi$  have not approached -90° indicating that the surface layers were

ustalono przez dopasowanie danych impedancyjnych do układu zastępczego. Brak stałej czasowej na RYS.3 b, świadczący o braku adsorpcji składników elektrolitu na tytanie anodowanym w 2 M  $H_3PO_4$  może wynikać z obecności na powierzchni tego materiału innego rodzaju warstwy, wytworzonej wcześniej w drugim i 3 tygodniu zanurzenia (RYS.2a).

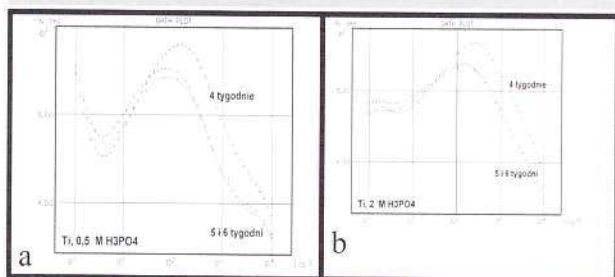
RYS.4 pokazuje znaczne różnice w zachowaniu anodowanych tytanu i jego implantowych stopów zanurzonych

not entirely dielectric, probably containing ionic species incorporated in the oxide. The Bode plots illustrate two different types of surface layer. In FIG.3 a the Bode plots show the second time constant in the lower frequency region, which according to [13] can be assigned to capacitance and resistance parameters concerned with adsorption of solution species. The values of these parameters were evaluated by a curve fitting method with the use of an equivalent circuit. The lack of the adsorption layer shown



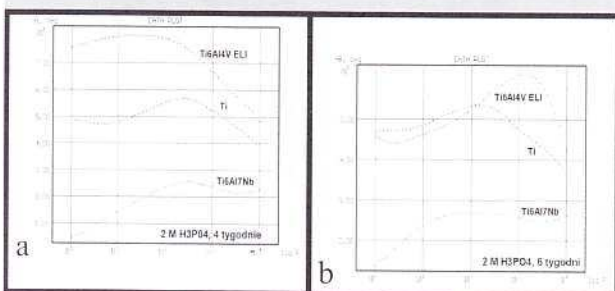
**RYS.2. Zmiany pojemności elektrycznej warstw powierzchniowych na a) Ti, b) Ti6Al4V ELI oraz c) Ti Ti6Al7Nb po anodowaniu w  $H_3PO_4$  w trakcie przechowywania w roztworze Ringera**

**FIG.2. Time-variation in capacitance of Ti and its implant alloys during immersion at 298 K in Ringer's solution**



**RYS.3. Wykresy Bode dla warstw powierzchniowych na próbkach tytanu anodowanego w 0,5 M (a) i 2 M  $H_3PO_4$  (b) po 4-6 tygodniach zanurzenia w roztworze Ringera**

**FIG.3. Bode plots for Ti samples anodised in a) 0,5 M and b) 2 M  $H_3PO_4$  during their 4-6 week immersion in Ringer's solution**



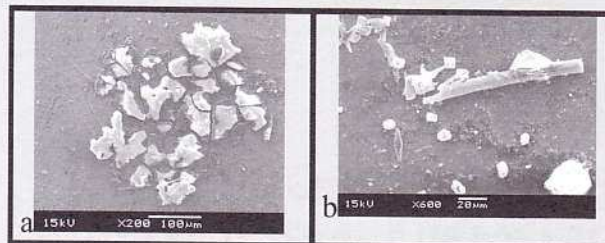
**RYS.4. Wykresy Bode dla warstw powierzchniowych na próbkach tytanu i jego stopów anodowanych w 2 M  $H_3PO_4$  po 4 (a) i 6 (b) tygodniach zanurzenia w roztworze Ringera**

**FIG.4. Bode plots for Ti and its implant alloys in the 4th and the 6th week of immersion in Ringer's solution**

w roztworze Ringera, zilustrowane na przykładzie wykresów Bode dla próbek anodowanych w 2 M  $H_3PO_4$ . Istotna różnica wartości kąta fazowego, zarejestrowana w ciągu dwóch tygodni zanurzenia próbki Ti6Al4V ELI, wobec stałej wartości pojemności elektrycznej warstwy powierzch-

in FIG.3 b for Ti anodised in 2 M  $H_3PO_4$ , may result from the presence on the surface the additional layer, formed earlier in the 2nd and 3rd weeks of immersion, which is seen in FIG.2a.

FIG.4 .shows the significant difference in behaviour of anodised titanium and its alloys immersed in Ringers solution, illustrated for instance for specimens anodised in 2 M  $H_3PO_4$ . The difference of phase angle value, registered during two weeks of immersion (between the 4th and 6th week) for the sample of Ti6Al4V ELI alloy indicates the change of layer resistance, which must be connected with the presence of ionic components in the layer.



**RYS.5. Obrazy mikroskopowe SEM wydzieleni a) fosforanów wapnia, b) fosforanów magnezu i sodu oraz chlorku sodu na powierzchni warstw anodowych tytanu anodowanego w a) 0,5 M i b) 2 M  $H_3PO_4$  po zanurzeniu przez 6 tygodni w roztworze Ringera**

**FIG.5. SEM micrographs of a) calcium phosphates and b) magnesium and sodium phosphates as well as sodium chloride on the anodic layers formed on Ti after 6 weeks of immersion in Ringer's**

SEM observations and EDS microanalysis indicated the presence of variable depositions on the surface of anodised titanium and its implant alloys. Titanium materials anodised in 0,5 M  $H_3PO_4$  included mainly depositions of calcium phosphate (FIG.5a), whereas on the surface of titanium materials anodised in 2 M  $H_3PO_4$  needle type depositions of magnesium and sodium as well sodium chloride crystals predominated (FIG.5b).

niowej tego materiału wyraźnie wskazuje na zmianę oporności elektrycznej związanej z obecnością jonowych składników warstwy.

Obserwacja mikroskopowa i mikroanaliza EDS wykazały obecność zróżnicowanych wydzielań na powierzchniach anodowych tytanu i jego implantowych stopów. Materiały anodowane w 0,5 M  $H_3PO_4$  zawierały przede wszystkim wydzielenia fosforanu wapnia (rys. 5a), podczas gdy na powierzchni próbek anodowanych w 2 M  $H_3PO_4$  przeważały iglaste wydzielenia fosforanów magnezu i sodu oraz kryształy chlorku sodowego (RYS.5b).

## Wnioski

Próbki tytanu i jego implantowych stopów Ti6Al4V ELI oraz Ti6Al7Nb, anodowanych w roztworach kwasu fosforowego o stężeniu od 0,5 do 3 M, wykazują zróżnicowany przebieg zmian wielkości pojemności elektrycznej w trakcie zanurzenia w roztworze Ringera. Przebieg zmian pojemności elektrycznej oraz analiza impedancyjna sugerują odmienną strukturę i morfologię składników wydzielonych na powierzchni warstw anodowych, uzależnioną od rodzaju materiału anodowanego i stężenia kwasu fosforowego. W warstwach anodowych otrzymanych w 0,5 M  $H_3PO_4$  przeważały wydzielenia fosforanów wapnia, natomiast w warstwach pokrywających materiały tytanowe anodowane w 2 M  $H_3PO_4$  dominowały fosforany magnezu i sodu, a w przypadku stopu Ti6Al4V ELI, także fosforanu glinu.

## Conclusions

Specimens of titanium and its implant alloys, anodised in phosphoric acid solutions of four concentrations (0,5 to 3 M), show different values of electrical capacitance and diverse changes during immersion in Ringer solution of room temperature. Changes in capacitance values as well as Bode plots obtained during immersion imply different structure and morphology of products deposited on the anodic surfaces, dependent on type of the material and the concentration of the anodising electrolyte. In anodic layer formed in 0,5 M  $H_3PO_4$  depositions of calcium phosphate predominated, while in anodic layers formed in 2 M  $H_3PO_4$  mainly magnesium and sodium phosphates, in case of Ti6Al4V ELI also aluminum phosphate were observed.

## Pismienictwo

## References

- [1] H. Luckey and F. Kubli, Titanium Alloys in Surgical Implants, ASTM 796, 1981.
- [2] M. L. Rubo de Rezende, C. B. Johansson, J. Mater. Sci.: Mat. in Medicine, 4 (1993) 132-142.
- [3] M. Fini, A. Cigada, G. Rondelli, R. Chiesa, R. Giardino, G. Giavari, N. Aldini, P. Torricelli and B. Vicentini, Biomaterials, 20, 17 (1999) 1587-1594.
- [4] J. L. Delplancke, M. Degrez, A. Fontana and R. Winand. Surf. Tech., 16, 2 (1982) 153-162.
- [5] J. Delplancke and R. Winand, Electrochimica Acta, 33, 11 (1988) 1551-1559.
- [6] C. Sittig, G. Hahner, A. Marti, M. Textor and N. D. Spencer. J. Mater. Sci. Mat. in Medicine, 10 (1999) 191-198.
- [7] C. V. D'Alkaine, L. M. de Souza and F.C. Nart, Corros. Sci., 34, 1 (1993) 109-49.
- [8] Li Panjian. J. Am. Ceram. Soc. 77 (5) 1307-12 (1994).
- [9] K. Hayashi, K. Uenoyama, N. Matsuguchi, Y. Sugioka, Journal of Biomedical Materials Research, Vol. 25 (1991) 515-523
- [10] ISO 5832-2. Implants for surgery-Metallic materials. Part 2. Unalloyed titanium.
- [11] ISO 5832-3. Implants for surgery: Wrought titanium-6 aluminium- 4 vanadium alloy
- [12] ISO 5832-11. Implants for surgery: Wrought titanium 6-aluminium 7-niobium alloy
- [13] K. Azumi, N. Yasui, M. Seo, Corrosion Sci., 42 (2000) 885-896.

## BADANIE PROCESU PEŁZANIA IMPLANTÓW Z POLISULFONU W WARUNKACH IN VITRO

PATRYCJA ROSÓŁ, JAN CHŁOPEK

WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIALOWEJ I CEWRAMIKI  
AKADEMII GÓRNICZO-HUTNICZEJ W KRAKOWIE

### Streszczenie

*W pracy prześledzono proces pełzania w warunkach zbliżonych do panujących w żywym organizmie. Zbadano próbki wykonane z biostabilnych materiałów - polisulfonu i kompozytu polisulfon - włókno węglowe krótkie. Obecność włókien węglowych korzystnie modyfikuje właściwości mechaniczne polisulfonu, zwiększa jego wytrzymałość na rozciąganie i ogranicza proces pełzania. Obserwuje się również mniejszą deformację próbek niż w przypadku czystego*

## IN VITRO STUDIES OF CREEP BEHAVIOUR OF POLYSULPHONE IMPLANTS

PATRYCJA ROSÓŁ, JAN CHŁOPEK

FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS  
UNIVERSITY OF MINING AND METALLURGY, CRACOW, POLAND

### Abstract

*The purpose of this paper was the examination of the creep behaviour of both polysulphone and short carbon fibre reinforced polysulphone in in vitro conditions. The addition of the reinforcing phase significantly influences the mechanical properties of polysulphone matrix. The increasing of the tensile strength and limited creep behaviour were reported. Consider this the polysulphone composites can be successfully used as load bearing implants.*