

KOMPOZYT NA BAZIE TYTANU – POTENCJALNY BIOMATERIAŁ IMPLANTACYJNY

PIOTR DEPTUŁA¹, JAN R. DĄBROWSKI¹, ANDRZEJ SOBOLEWSKI²

¹ POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA,
WIEJSKA 45C, 15-351 BIAŁYSTOK,

E MAIL: JRD@PB.EDU.PL

² CHM, LEWICKIE 3B, 16-061 JUCHNOWIEC KOŚCIELNY,

E MAIL: CHM@CHM.EU

[Inżynieria Biomateriałów, 106-108, (2011), 129-132]

Wprowadzenie

Do najczęściej stosowanych w medycynie stopów na implanty należą stale austenityczne, stopy kobaltu oraz tytan i jego stopy [1,2]. Z tych materiałów najbardziej obiecujące wydają się być stopy na bazie tytanu. Najczęściej stosowanym, handlowym stopem tytanu stosowanym w alloplastyce, jest dwufazowy stop tytanu z aluminium i wanadem (Ti-6Al-4V) [1-5]. Zastosowanie stopów tytanu, jako powierzchnie tarcia w endoprotezoplastyce jest ograniczone przez słabe właściwości tribologiczne i słabą odporność na zużycie. Jest to poważny mankament tego typu stopów implantacyjnych, co znacznie ogranicza ich zastosowanie w węzłach tarcia układów biologicznych (stawy, układy stomatologiczne) [11,12].

Liczne badania tych materiałów skupione są na modyfikacji właściwości mechanicznych i tribologicznych [10-12]. Stopy tytanu ze względu na swoje właściwości są bardzo trudne do obróbki plastycznej i wiotrowej, dlatego poszukuje się nowych technologii, które dadzą nowe możliwości w otrzymywaniu bardziej konkurencyjnych stopów i kompozytów na bazie tytanu do zastosowań biomedycznych [6-10]. Coraz szersze zastosowanie w produkcji biomateriałów znajdują technologie, takie jak metalurgia proszków. Nowoczesna technologia pozwala tworzyć materiały kompozytowe z szeroką gamą wypełniaczy, które poprawiają właściwości tribologiczne czy mechaniczne materiałów [6-10].

W artykule przedstawione zostały wyniki badań nad materiałem kompozytowym na bazie tytanu do zastosowań w konstrukcjach biomedycznych, wytworzonym w Zakładzie Inżynierii Materiałowej i Biomedycznej.

Materiały i metodyka badań

Próbki kompozytów wykonane były metodą metalurgii proszków. Badano materiały kompozytowe na bazie tytanu z dodatkiem 10%_{obj} grafitu (Ti+C). Proszki tytanu firmy Atlantic Equipment Engineers o czystości 99,7% i wielkości ziaren poniżej 150 μm i proszki grafitu o wielkości ziaren poniżej 40 μm mieszane były w młynku kulowo-odśrodkowym Pulverisette 6 przez 15 minut a następnie prasowane na zimno w matrycy pod ciśnieniem 600 MPa. Wypraski spiekane były w piecu rurowym, w atmosferze ochronnej przez 3 godziny w temperaturze 1230°C. Podczas spiekania zastosowano próżnię 10⁻⁵ mbar. Spieki dognieciono obwidniowo na prasie Marciniaka a następnie poddano obróbce cieplnej w temperaturze 1000°C przez jedną godzinę. Wykonano obserwację mikrostruktury zglądów próbek porowatych materiałów implantacyjnych a także analizę składu chemicznego przy pomocy mikroskopu optycznego, a także skaningowego mikroskopu elektronowego HITACHI S-3000N. Badania twardości wykonano metodą Brinella. Badania mikrotwardości wykonano metodą Vickersa za pomocą głowicy Hanemanna na mikroskopie NEOPHOT 21.

TITANIUM COMPOSITE – POTENTIAL IMPLANT BIOMATERIAL

PIOTR DEPTUŁA¹, JAN R. DĄBROWSKI¹, ANDRZEJ SOBOLEWSKI²

¹ BIAŁYSTOK UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
WIEJSKA 45C, 15-351 BIAŁYSTOK, POLAND

E MAIL: JRD@PB.EDU.PL

² CHM, LEWICKIE 3B, 16-061 JUCHNOWIEC KOŚCIELNY, POLAND

E MAIL: CHM@CHM.EU

[Engineering of Biomaterials, 106-108, (2011), 129-132]

Introduction

The most commonly used alloys in medicine are austenitic steels, cobalt alloys and titanium, and its alloys [1,2]. Among these materials, materials based on titanium are the most promising. The most often applied commercial titanium alloy used in alloplastics is the two-phase titanium alloy with aluminium and vanadium (Ti-6Al-4V) [1-5]. The use of titanium alloys as bearing surfaces in total human replacements is limited by very poor tribological properties and wear resistance. This is a serious fault on this type of implant alloys, which significantly limit their application in biotribological systems (joints, dental system) [11-12].

Numerous research studies on these materials are concentrated on modifying their mechanical and tribological properties [10-12]. Because of their properties, plastic forming and machining of titanium alloys are very difficult and that is why new technologies have been sought which would offer new possibilities to obtain more competitive titanium-based alloys and composites for biomedical application [6-10]. Modern technologies in production of biomaterials such as powder metallurgy are more and more widely applied. Furthermore, new technologies allow for creating composite materials with a wide range of fillers which improve tribological or mechanical properties of materials [6-10].

In this paper the results of research on composite material based on titanium for biomedical applications produced in the Department of Materials Science and Biomedical are presented.

Materials and method

Specimens of composites were fabricated by means of the powder metallurgy method. The composite materials based on titanium powder with 10% volume fraction of graphite (Ti+C) were investigated. Commercially pure titanium powder Atlantic Equipment Engineers with the purity of 99.7% and particle size below 150 μm with graphite powders with the particle size below 40 μm were dry-mixed in a Pulverisette 6 ball mill for 15 minutes and cold pressed under the pressure of 600 MPa and then sintered in a pipe furnace in a protective atmosphere for 3 hours at the temperature of 1230°C. During sintering vacuum about 10⁻⁵ mbar was applied. Specimens were pressed in envelope Marciniak press and then subjected to heat treatment at 1000°C for one hour. Observations of metallurgic samples of porous implant materials and analysis of chemical composition were made with an optical microscope and HITACHI S-3000N scanning microscope. Hardness was measured by Brinell method. Microtoughness of the obtained alloys was analyzed with the Vickers method with the use of a Hanemann head on NEOPHOT 21.

Parametry tribologiczne spieków badane były przy pomocy tribometru pin-on-disc. Współczynnik tarcia mierzony był przy maksymalnej wartości siły tarcia. Przeciwpórką były krążki ze stopu Ti-6Al-4V. Testy przeprowadzone były w środowisku wody destylowanej, w temperaturze pokojowej. Z uwagi na charakter próbek gotowe porowate materiały implantacyjne ściskane były na maszynie wytrzymałościowej INSTRON 8502, a następnie analizowane były krzywe ściskania.

Badania korozyjne metodą potencjodynamiczną wykonano z zastosowaniem zestawu do badań elektrochemicznych Atlas-Solich 9933 ELEKTROCHEMICAL INTERFACE. Badania odporności korozyjnej metodą impedancyjną przeprowadzono na urządzeniu AutoLab PGSTAT100. Próbkę badano w 0,5 M roztworze NaCl. Elektroda odniesienia była nasycona elektroda kalomelowa (NEK).

Porównano również interakcje biomateriał/komórka w hodowli pierwotnej ludzkich osteoblastów. Zastosowano szerokie spektrum metod badawczych, m.in. oceniano przyleganie komórek hodowli do próbek biomateriałów spiekanych, cytotoksyczność, żywotność komórek, ich aktywność wydzielniczą, prozapalną, a także oceniano morfologię komórek po 3 i 7 dniach testów.

Wyniki i dyskusja

Uzyskane kompozyty na bazie tytanu z udziałem grafitu charakteryzowały się wysoką gęstością względną. Przy optymalnej temperaturze spiekania i czasie spiekania, które ustalono na podstawie wstępnych badań, uzyskano zagęszczalność powyżej 90%. Spowodowane jest to dobrymi właściwościami smarnymi grafitu podczas prasowania. Po dogniataniu obwiedniowym zagęszczalność uzyskanych materiałów sięgała 99%. Badania strukturalne materiałów ujawniły wieloskładnikową strukturę kompozytów. Widoczne były trzy fazy. Miękka tytanowa osnowa, pozostałości grafitu o udziale procentowym 2,6% oraz nowa faza będąca wynikiem interakcji osnowy i wypełniacza – węglików wtórnych (RYS. 1). Charakter materiału z fazą twardych węglików na miękkiej osnowie i pozostałości grafitu o dobrych właściwościach smarnych dawał przypuszczenie o dobrych właściwościach tribologicznych otrzymanych spieków.

Optymalna temperatura 1230°C pozwala na uzyskanie materiałów o twardości ok. 220 HB, gdzie twardość czystego tytanu wynosi ok. 84 HB. Mikrotwardość osnowy wynosiła średnio 350 HV_{0,1}. Wyniki badań wytrzymałościowych przedstawione zostały w tabeli (RYS. 1). Widać, że materiały posiadają odpowiednią wytrzymałość na ściskanie i jednocześnie relatywnie niskie współczynniki sprężystości, co jest bardzo ważne w przypadku materiałów do zastosowań biomedycznych.

Tribological studies of the obtained sinters were carried out by means of a pin-on-disc tribometer. Friction coefficient was calculated from the maximum values of friction force to describe extreme resistances to motion. The counterspecimen in the form of a ring was made of Ti-6Al-4V alloy.

Tribological tests were carried out in distillation water environment in room temperature. Due to the nature of the samples, porous implantation materials were compressed with an INSTRON 8502 strength testing machine and further the compression curves were analysed.

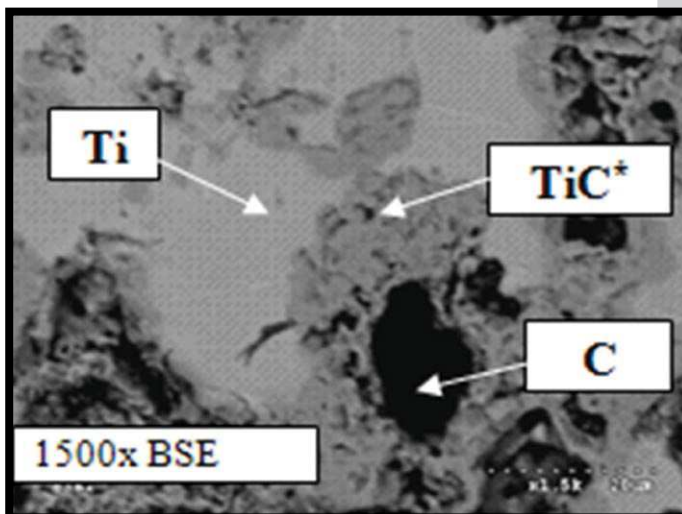
Potentiodynamic corrosion tests were performed by using a kit for electrochemical research Atlas-Solich 9933 ELEKTROCHEMICAL INTERFACE. Impedance corrosion tests were performed by using AutoLab PGSTAT100. Samples were tested in 0.5 M NaCl. Reference electrode was saturated calomel electrode (NEK).

We also compared the interaction biomaterial/cell in primary cultures of human osteoblasts. They were used a broad spectrum of research methods. Adhesion of culture cells were evaluated for samples sintered biomaterials, cytotoxicity, cell viability, their secretory activity, proinflammatory, and cell morphology was assessed after 3 and 7 days of testing.

Results and discussion

The composites based on titanium with graphite were characterized by high relative density. At the optimum sintering temperature and sintering time, which are based on preliminary studies, were obtained compactibility than 90%. This is due to good lubrication properties of graphite during compaction. After envelope compaction obtained materials reached 99%. Structural studies have revealed a multi-material composite structure. Three phases were obtained. Soft titanium matrix, residual graphite a percentage of 2.6% and a new phase of the resulting interaction matrix and filler - secondary carbides (FIG. 1). The nature of the material with hard carbide phase in a soft matrix and the residual graphite with good lubricating give presumption of good tribological properties of obtained sinters.

The hardness of the composites largely depended on the sintering temperature. The optimum temperature of 1230°C allows to obtain materials with a hardness of about 220 HB, where the hardness of pure titanium is about 84 HB. Microhardness of matrix composites averaged 350 HV_{0,1}. Results of strength tests are presented in the table (FIG. 1). One can see that the materials have sufficient compressive strength, while relatively low coefficients of elasticity, which is very important in the case of materials for biomedical applications.



Właściwości / Properties	Ti+10%C	Ti-6Al-4V www.veridiam.com
Twardość / Hardness	220 HB	334 HB
Mikrotwardość / Microhardness	350 HV _{0,1}	-
RC [MPa]	1120	1000
R0,2 [MPa]	610	820
AC [%]	30	18
Moduł Younga / M. of elasticity [GPa]	80	114

RYS. 1. Mikrostruktura otrzymanego kompozytu oraz właściwości mechaniczne w porównaniu ze stopem handlowym.

FIG. 1. Microstructure of the obtained composite and the mechanical properties in comparison with the commercial alloy.

TABELA 1. Charakterystyka korozyjna badanego materiału i stopu Ti-6Al-4V.**TABLE 1. Corrosion characteristics investigated material and the Ti-6Al-4V alloy.**

Materiał / Material	E_{kor} [mV]	I [μ A]
Ti-6Al-4V	-267	0.0497
Ti+10%C	-157	1.28

W TABELI 1 zestawiono wartości potencjałów korozyjnych i prądów korozji obliczone metodą ekstrapolacji odcinków krzywych anodowej i katodowej z wykorzystaniem programu POL-99. W przypadku spieków porowatych trudno jest oszacować rzeczywistą powierzchnię spieku, co uniemożliwia porównanie gęstości prądu dla materiałów spiekanych i litego stopu. Dlatego też w tabelce zostały umieszczone wartości natężenia prądu. Uzyskane wyniki wskazują na odpowiednie właściwości korozyjne nowych materiałów otrzymanych metodą MP. Wartości natężenia prądu dla kompozytu jest na akceptowalnym poziomie.

Wyniki badań tribologicznych wskazują na dobre właściwości otrzymanych kompozytów do zastosowań biomedycznych. Kompozyty charakteryzowały się niższymi współczynnikami tarcia i wyższą odpornością na zużycie niż materiały handlowe. Współczynnik tarcia był prawie dwa razy mniejszy niż próbek z czystego tytanu i niższy niż dla stopu handlowego (TABELA 2). Jest to istotna zaleta tych materiałów, daje to możliwość zastosowania ich, jako pary tarciove w konstrukcjach biomedycznych.

Wyniki badań biologicznych (in vitro) otrzymanych materiałów wskazują na bardzo dobre cechy. Badania przylegania komórek wykazały niższe przyleganie na badanym kompozycie niż na materiale handlowym – stopie Ti-6Al-4V. Test cytotoxycznosci nie wskazał różnic między materiałami handlowymi a otrzymanymi kompozytami. Żywotność komórek NH0st oznaczona testem Vialight w 3 i 7 dniu hodowli na powierzchni kontrolnej TCPS oraz na powierzchniach kompozytu była prawie dwukrotnie niższa niż na stopie tytanu handlowym (TABELA 3).

TABELA 3. Wyniki badań in vitro (NH0st 7 dni).**TABLE 3. Results of biological tests (NH0st 7 days).**

Materiał / Material	Przyleganie komórek / Cell adhesion CV [OD]	Cytotoxycznosc / Cytotoxicity Luminescence [CPS]	Żywotność / Vitality Lum. [CPS]	Tlenek azotu / Nitric Oxide NO [OD]	Białko / Protein [OD]
Ti+C	0.1	4200	16000	0.07	0.8
Ti-6Al-4V	0.15	4200	35000	0.055	0.65

Ze względu na obiecujące właściwości opracowany w Zakładzie Inżynierii Materiałowej i Biomedycznej nowy materiał biomedyczny zastosowany został, przy współpracy z firmą ChM Lewickie, jako element dynamicznego stabilizatora biodrowego (RYS. 2).

Badana jest trwałość zmęczeniowa i odporność na zużycie tego elementu. Wyniki tych badań będą przedmiotem dalszych publikacji.

In TABLE 1 summarized the corrosion potentials and corrosion currents calculated by extrapolation of anodic sections and cathodic curves using the POL-99. In the case of porous sinters it is difficult to estimate the actual surface of the sinter, which makes it impossible to compare the current density for sintered materials and solid alloy. Therefore, in the table were placed the current value. The results indicate suitable corrosion properties of new materials received by PM. Current value for the composite is at an acceptable level.

The results show good tribological properties of the obtained composites for biomedical applications. The composites were characterized by lower coefficients of friction and higher wear resistance than the commercial materials. The coefficient of friction was almost two times smaller than the pure titanium and lower than the commercial alloy (TABLE 2). This is an important advantage for this materials, this gives the possibility to use them as a pair of friction in the construction of biomedical research.

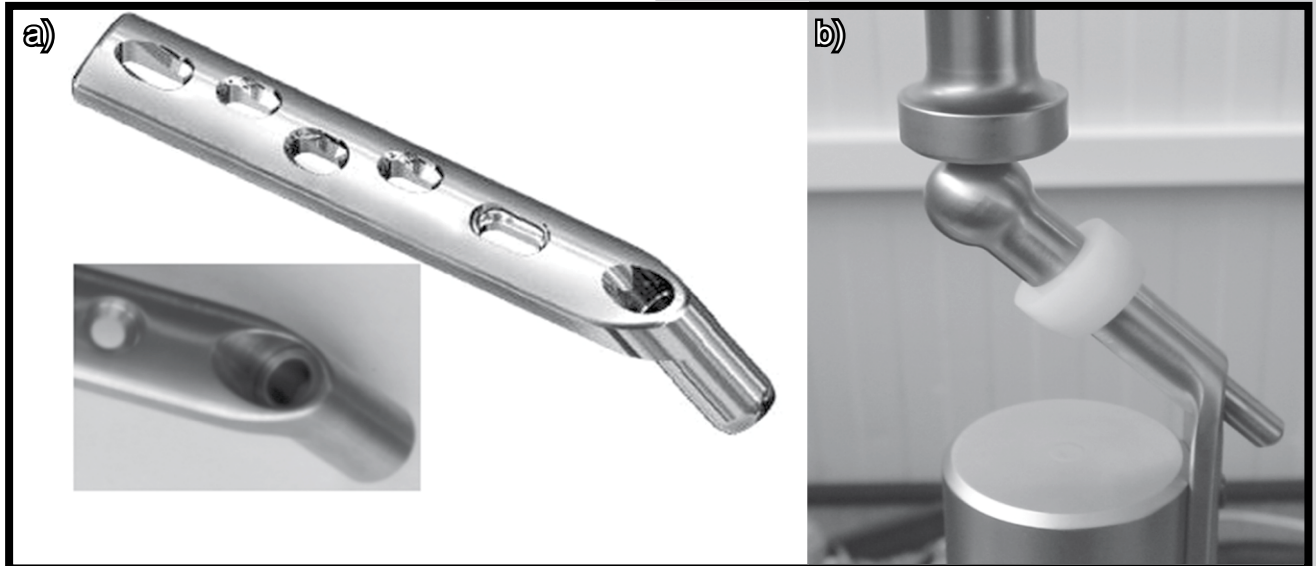
TABELA 2. Współczynniki tarcia i zużycie badanych kompozytów.**TABLE 2. The friction coefficients and wear of composites.**

Materiał / Material	Współczynniki tarcia / Friction coefficient	Zużycie / Linear wear [μ m]
Ti+C	0.35	16.6
Ti-6Al-4V	0.44	20.1
Pure Ti	0.65	30.4

Results of biological tests (in vitro) of obtained materials shows very good qualities. The study showed lower adhesion of cells to the composite than the commercial material - alloy Ti-6Al-4V. Cytotoxicity test showed no differences between the materials and the obtained composite trading. Cell viability test indicated NH0st Vialight at 3 and 7 day culture on TCPS control surfaces and surfaces of the composite was almost twice lower than the rate of commercial titanium (TABLE 3).

Due to the promising properties developed in the Department of Materials Science and Biomedical new biomedical material was used, in cooperation with ChM Lewickie, as part of a dynamic hip stabilizer (FIG. 2).

The fatigue strength and wear resistance of the element are examined. The results of these studies will be the subject of further publications.



RYS. 2. Kompozyt w DSB: a) widok ogólny, b) stanowisko badawcze.
 FIG. 2. Composite material in DSB: a) general view, b) test stand.

Wnioski

Otrzymane wyniki świadczą, że opracowany w Zakładzie Inżynierii Materiałowej i Biomedycznej nowy materiał do zastosowań biomedycznych charakteryzuje się korzystnymi cechami biofunkcyjnymi. W wielu przypadkach kompozyt na bazie tytanu z dodatkiem grafitu jest lepszy od materiałów handlowych szeroko stosowanych w medycynie. Kompozyty charakteryzują się dobrymi właściwościami tribologicznymi. Potwierdzeniem wszystkich badań laboratoryjnych okazały się wyniki badań w aplikacji, gdzie opracowany materiał z powodzeniem wykorzystany został przy współpracy z zakładem ChM Lewickie w konstrukcjach biomedycznych. Wyniki tych badań potwierdziły bardzo dobre właściwości otrzymanych kompozytów i będą wkrótce opublikowane.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana w ramach projektu NR15-0117-10 NCBR.

Conclusion

Obtained results shows that developed in the Department of Materials Science and Biomedical new material for biomedical applications is characterized by the beneficial biofunctional features. In many cases, a composite based on titanium with the addition of graphite is better than the commercial materials widely used in medicine. Composites are characterized by good tribological properties. Confirmation of all laboratory tests were the results of research in applications where the material developed was used successfully in cooperation with the plant ChM Lewickie in biomedical structures. The results of these studies confirmed the excellent properties of the composites and will be published soon.

Acknowledgements

This work was supported by grant number NR15-0117-10 NCBR.

Piśmiennictwo

- [1] Long M., Rack H.J.: Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective, *Biomaterials*, 19 (1998): 1621-1639.
- [2] Niinomi Mitsuo: Mechanical properties of biomedical titanium alloys, *Materials Science and Engineering*, A243 (1998), 231-236.
- [3] Eliopoulos D., Zinelis S., Papadopoulos T.: Porosity of cpTi casting with four different casting machines, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 4 (2004) Vol. 92, 377-381.
- [4] Semiatin S.L., Seetharaman V., Weiss I.: Hot workability of titanium and titanium aluminide alloys - an overview, *Materials Science and Engineering*, A243 (1998), 1-24.
- [5] Seagle S.R., Yu K.O., Giangordano S.: Consideration in processing titanium, *Materials Science and Engineering A243* (1999), 237-242.
- [6] Fujita T., Ogawa A., Ouchi Ch., Tajima H.: Microstructure and properties of titanium alloy produced in the newly developed blended elemental powder metallurgy process, *Materials Science and Engineering*, A213 (1996), 148-153.

References

- [7] Henriques V.A.R., Bellinati C.E., da Silva C.R.M.: Production of Ti-6%Al-7%Nb alloy by powder metallurgy (P/M), *Journal of Materials Processing Technology*, 118 (2001), 212-215.
- [8] Azevedo C.R. F., Rodrigues D., Beneduce Neto F.: Ti-Al-V powder metallurgy (PM) via the hydrogeneration – dehydrogeneration (HDH) process, *Journal of Alloys and Compounds*, 353 (2003), 217-227.
- [9] Broomfield R.W., Turner N.G., Leat B. I.: Application of advanced powder process technology to titanium aeroengine components, *Powder Metallurgy*, 1 (1985) Vol.28.
- [10] Hagiwara M., Kim S. J., Emura S.: Blended elemental P/M synthesis of Ti-6Al-1.7Fe-0.1Si alloy with improved high cycle fatigue strength, *Scripta Materialia*, 39 (1998), 1185-1190.
- [11] Anokhin V.M., Ivasishin O.M., Petrunko A.N.: Structure and properties of sintered titanium alloyed with aluminium, molybdenum and oxygen, *Materials Science and Engineering*, A243 (1998), 269-272.
- [12] Kim Y. J., Kang S. J. L.: In situ formation of titanium carbide in titanium powder compacts by gas–solid reaction, *Composites*, A32 (2001): 731-738.