

IMPLANTY NiTi Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU ZASTOSOWANE W BADANIACH KLINICZNYCH

Z. LEKSTON, T. GORYCZKA, H. MORAWIEC

UNIwersytet Śląski, Instytut Nauki o Materiałach,
ul. Bankowa 12, 40-007 KATOWICE, KATOWICE

[*Inżynieria Biomateriałów, 109-111, (2011), 62-65*]

Wstęp

Stopy NiTi wykazujące zjawiska pamięci kształtu ze względu na bardzo dobre właściwości mechaniczne, wysoką odporność korozyjną oraz biokompatybilność stanowią atrakcyjny biomateriał metalowy do produkcji wyrobów medycznych [1,2]. Unikalne właściwości funkcjonalne tych stopów związane są z jedno- i dwukierunkowym efektem pamięci kształtu występującym podczas odwracalnej przemiany martenzytycznej aktywowanej cieplnie oraz efektem supersprężystości indukowanym naprężeniami [3,4]. Od stopów mających znaleźć zastosowanie na implanty medyczne oczekuje się wystąpienia zjawisk pamięci kształtu w temperaturach poniżej temperatury ciała pacjenta [5]. Dlatego prowadzone są badania nad optymalizacją struktury i własności stopów NiTi pod kątem specyfiki zastosowania medycznego [6,7].

Liczne zastosowania certyfikowanych wyrobów medycznych NiTi znane są z literatury światowej. Przykładem takim mogą być łuki ortodontyczne, stenty, filtry Simona, prowadniki dla chirurgii małoinwazyjnej czy implanty Amplatzer [8-11]. Inne, np. klamry do zespoenia złamań kości, stabilizatory kręgosłupa stosowane podczas leczenia skoliozy u dzieci lub spinki do anastomozy tkanek miękkich są w dalszym ciągu poddawane badaniom klinicznym w celu uzyskania akceptacji do powszechnego zastosowania [12-14].

Ostatnio zastosowano implanty NiTi wykazujące zjawisko supersprężystości w badaniach klinicznych w kranioplastyce. Do tej pory w leczeniu kraniostenoz u dzieci używano stalowych sprężynek mocowanych na sklepieniu czaszki wspomagając w ten sposób korekcję kształtu czaszki w pożądanym kierunku. Funkcję tą z powodzeniem mogą pełnić dystraktory ze stopów NiTi działające podczas rozprężania stałą siłą w wymaganym zakresie odkształceń [15-18]. Innym przykładem badań klinicznych może być zastosowanie kompresyjnych spinek NiTi do zespoenia jelit [19,20].

W pracy przedstawiono przykłady zastosowań w badaniach klinicznych prototypowych implantów medycznych ze stopów NiTi opracowanych i wykonanych w Instytucie Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego.

Materiał i metody badań

Do badań zastosowano druty NiTi i TiNiCo z własnych wytopów wykonanych w indukcyjnych piecach próżniowych oraz druty firm Smatec i Euroflex o różnych średnicach od 1 do 2 mm. W celu uzyskania pożądanego kształtu półwyroby po przeróbce plastycznej na gorąco i na zimno oraz implanty były poddane odpowiednio dobranej obróbce mechanicznej, cieplnej i powierzchniowej. Odzysk kształtu implantów mierzono na skomputeryzowanym stanowisku pomiarowym wyposażonym w czujniki temperatury i przemieszczenia. Własności supersprężyste implantów badano na maszynie wytrzymałościowej Instron 4469 oraz podczas odkształcania na stanowisku pomiarowym wypo-

NiTi SHAPE MEMORY IMPLANTS APPLIED IN CLINICAL STUDIES

Z. LEKSTON, T. GORYCZKA, H. MORAWIEC

UNIVERSITY OF SILESIA, INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE,
12 BANKOWA STR., 40-007 KATOWICE, POLAND

[*Engineering of Biomaterials, 109-111, (2011), 62-65*]

Introduction

Due to the very good mechanical properties, high corrosion resistance and biocompatibility shape memory NiTi alloys become an attractive material for the manufacturing medical devices with unique functional properties [1,2]. The unique properties are connected to one- and two-way shape memory effect, which occurs during the reversible martensitic transformation (thermally activated) as well as the pseudoelastic phenomena induced by external stress [3,4]. It is expected from the shape memory alloys, which have to be applied for medical implants, that appearance of the shape memory phenomena at temperatures below the temperature of the patient's body [5]. For that reason studies have been carried out to optimize the structure and properties of the NiTi alloy for individual medical application [6,7].

Numerous application of certified medical NiTi implants are known from the literature data. For example they are: orthodontic arches, stents, Simon filters, guide-wires for minimally invasive surgery or Amplatzer implants [8-11]. Other NiTi implants as staples for fixation of bone fractures, stabilization of the spine during treatment of scoliosis in children or clips to the soft tissue anastomosis are used in clinical trials conducted in accordance with applicable regulations [12-14].

Recently, the cranial reshaping springs for craniosynostosis have been applied in clinical studies. In the treatment of children, with craniostenosis, a steel spring was fixed on the vault of the skull forcing its proper shape correction. This function can be overtake by NiTi distractors, which expand with constant force in the required range of deformations [15-18]. Also, NiTi wires were used as the compression clips for anastomoses [19,20].

In presented papers application of clinical studies of prototype medical implants were described. The implants were designed and made in the Institute of Materials Science in University of Silesia.

Materials and experimental methods

For the studies TiNiCo and NiTi alloys were obtained by melting of elements in a vacuum induction furnace. From the ingots thin wires were drawn. Also, commercial wires (Euroflex and Smatec) were used. The diameter of applied wires varied from 1 to 2 mm. In order to received proper properties they were thermomechanically treated including surface modification.

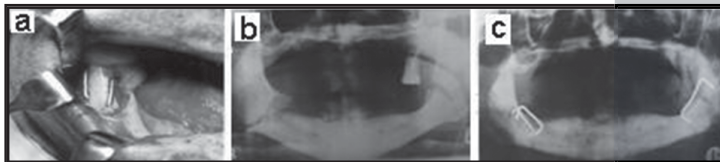
Recovery of the shape of the implants was measured on a computerized test bench equipped with temperature sensors and movement. Superelastic properties of the implants were tested with use of the Instron 4469 testing machine as well as during deformation using the dynamometer equipped with strain gauge force transducer and transformer linear displacement sensor.

sażonym w tensometryczny przetwornik siły i transformatorowy czujnik przemieszczeń liniowych.

Wyniki badań

Zastosowanie klamer NiTi z pamięcią kształtu do zespawania złamań żuchwy u ludzi

Uwzględniając anatomiczną budowę żuchwy człowieka oraz rodzaje i umiejscowienie złamań zaprojektowano i wykonano do zespołów złamań kości kłamy NiTi o różnych kształtach i rozmiarach. Efekt pamięci kształtu indukowany był w kłamrach termicznie pod wpływem ciepła ciała pacjenta. Kłamy i spinki do zespołów tkanek działające kompresyjnie formowano na gorąco w płomieniu palnika gazowego z własnych drutów TiNiCo odzyskujących kształt w temperaturach poniżej 37°C. W latach 1991-1995 zespolono złamania pojedyncze i wieloodłamowe żuchwy u 82 chorych leczonych w Klinice Chirurgii Szczękowo-Twarzowej SAM w Katowicach [12,13]. Przykład zespolenia złamania kłamrami NiTi i radiogramy zespołów pokazano na wybranych fotografiach (RYS. 1).



RYS. 1. Zespolenie złamania żuchwy kłamrami NiTi (a) oraz zdjęcia radiologiczne przed osteosyntezą (b) i po osteosyntezie (c).
FIG. 1. Joining of mandible fractures by the shape memory NiTi staples (a) and radiographs before osteosynthesis (b) and after osteosynthesis (c).

Przeprowadzone badania potwierdziły prawidłowe zespolenie i dobrą stabilizację odłamów kostnych oraz dobre połączenie implantów z kością. Zakładanie klamer podczas operacji jest łatwiejsze w porównaniu do stosowanego powszechnie zszywania odłamów drutem stalowym lub przykręcania wkrętami mikroplitek stalowych lub tytanowych. Stabilne połączenie odłamów umożliwia eliminację więzania międzyszczękowego zapewniając chorym większy komfort leczenia. Histopatologiczna ocena 68 wycinków okostnej otaczającej kłamy pobranych w okresie od 6 tygodni do 2,5 roku po ich założeniu nie wykazała nietypowych reakcji tkankowych.

Zastosowanie supersprężystych dystraktorów NiTi w leczeniu kraniostenoz

Podjęte w latach 1999-2001 badania ciągłego wydłużania kości żuchwy u młodych świń stanowiły podstawę podjęcia prób klinicznego zastosowania supersprężystych dystraktorów w kranioplastyce [21]. Implanty do korekcji kształtu czaszki wykonano z prostych drutów nadsprężystych zakończonych oczkowymi podgięciami umożliwiającymi umocowanie ich na czaszce.

Zadaniem takiego implantu uformowanego w kształcie napiętego łuku jest działanie z zaprogramowaną stałą siłą podczas dystrakcji. Prostsze w użyciu są implanty pierścieniowe wykonane z supersprężystych drutów NiTi wyginanych do kształtu okręgów o średnicach od 90-110 mm i spawanych na zakładkę w atmosferze ochronnej argonu przy użyciu lasera dentystycznego o mocy 30W. Od 2002 roku w Klinice Chirurgii Plastycznej w Polanicy Zdroju wykonano około 20 operacji modelowania czaszki u dzieci wspomaganego prototypowymi supersprężystymi dystraktorami NiTi w kształcie lu-

Results

Application of the NiTi shape memory staples for joining of human mandible bone fractures

Concerning the anatomical structure of human mandible, the type and location of the fracture

NiTi staples of different shapes and sizes were designed and manufactured.

The shape memory effect in the implants were thermally induced using temperature of the patient's body. Shape of the clips and staples compression-acting for tissue anastomosis was formed using the hot flame of a gas burner with its own wires TiNiCo recovering shape at temperatures below 37°C. In the years: 1991-1995, 82 patients with single or multi bone fracture were successfully treated in the Department of Maxillofacial Surgery in Katowice, SAM [12, 13]. Example of the bone joining with use of the NiTi staples were shown in selected photographs (FIG.1).

Clinical studies, which were carried out, have proved correct fixation of the bone fractures, their good stabilization as well as proper joining between bone and implants. Use of the staples during surgical operation is easier in comparison to fixation with use of steel wire or screwing screws made from steel or titanium microplates.

Stable connection eliminates binding fragments giving patients more comfortable during medical treatment. Histopathological evaluation of 68 segments of the periosteum, which surrounded the staples, did not show any abnormal tissue reactions. The samples were taken in the period from 6 weeks to 2.5 years after implantation.

Application of the superelastic NiTi distractors in the craniostenosis treatment

Results of the studies carried out in period of 1999-2001 on a continuous elongation of the jaw bone in young pigs were the basis to test the clinical use of superelastic distractors in the craniostenosis [21]. The NiTi distractors, developed at the Institute of Materials Science University of Silesia, were designed and made in the shape of arch or rings. Implants for the correction of skull shape were made from straight wire circle-ended. Function of such implant, formed in the shape of a stretched arch, was to distract a bone with programmed constant force. Simpler for medical use are NiTi implants made from superelastic NiTi wire bent into the shape of circles with diameters from 90-110 mm. The ends of wires were welded using a dental laser with power of 30W in a protective atmosphere of argon. Since 2002, in the Plastic Surgery Clinic in Polanica Zdrój more than 20 modelling operations of the skull in children, with use of superelastic distractor prototype, have been successfully done. No early or



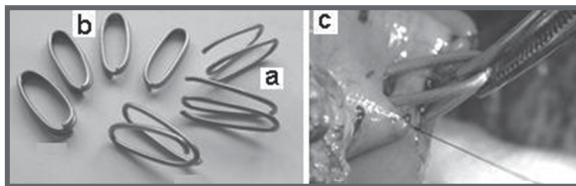
RYS. 2. Fotografie sklepienia czaszki z dystraktorami NiTi w kształcie łuków(a) i pierścienia (b) raz kształt czaszki przed leczeniem (c) i po dystrakcji (d).

FIG. 2. Photography of skull with NiTi distractors in the shapes of arches (a) and flattened ring(b) and the shape of child's head before treatment (c) and after distraction (d).

ków i pierścieni opracowanymi w Instytucie Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego. Nie stwierdzono wczesnych ani późniejszych komplikacji podczas implantacji sprężyn jak również podczas ich usuwania. Poniżej na fotografiach przedstawiono sposób mocowania łuków i ściśniętego pierścienia na zdeformowanej czaszce dziecka bezpośrednio po rozcięciu szwów czaszkowych (RYS. 2a i 2b) oraz kształt głowy dziecka przed (RYS. 2c) i po dystrakcji (RYS. 2d).

Zastosowanie kompresyjnych klipsów NiTi do anastomozy jelit

W 2007 roku w Instytucie Nauki o Materiałach podjęto próby opracowania własnych spinek NiTi do kompresyjnej anastomozy jelit. Badania kliniczne zespalania jelit spinkami są prowadzone w Klinice Chirurgii Przewodu Pokarmowego Śląskiego Uniwersytetu Medycznego w Katowicach [22]. Na RYS. 3 przedstawiono prototypy opracowanych klipsów z zaindukowaną dwukierunkową pamięcią kształtu w stanie rozwartym (RYS. 3a) i ściśniętym (RYS. 3b) oraz klips wprowadzany do tkanki w celu mechanicznego zszycia jelita (RYS. 3c).



RYS. 3. Kompresyjne, zespalające klipsy NiTi w stanie rozwartym (a) i ściśniętym (b) oraz klips wsuwany w nacięcia ścianek jelita (c).

FIG. 3. NiTi compression anastomosis clips in opened (a) and compressed (b) state and the clip inserted into the incision walls of the intestine (c).

Zastosowania implantów NiTi do zespolenia złamań wyrostka kłykciowego żuchwy oraz złamań kości twarzy

Stopy NiTi zastosowano również w zespoleniach fragmentów kostnych w obrębie twarzoczaszki. Do zespolenia wyrostka kłykciowego żuchwy oraz złamań kości twarzy wykorzystano prototypowe supersprężyste klamry NiTi. Odpowiednie kształty oraz wielkość klamer były programowane w zależności od indywidualnego przypadku klinicznego. Przykładowy typoszereg klamer zastosowanych w Klinice Chirurgii Czaszkowo-Szczękowo-Twarzowej Śląskiego Uniwersytetu Medycznego przedstawiono na RYS. 4a. Prototypy formowano a następnie testowano na modelu czaszki (RYS. 4b). Fiksacja odłamów kostnych klamrami supersprężystymi podczas operacji chirurgicznej jest łatwiejsza i szybsza w porównaniu do zespolenia klamrami aktywowanymi termicznie [22]. Na RYS. 4c przedstawiono radiogram wykonany po operacji zespolenia złamania kości jarzmowej klamrami NiTi.

Podsumowanie

Wieloletnie badania prowadzone w Instytucie Nauki o Materiałach umożliwiły zoptymalizowanie temperatur i czasów obróbki stopów NiTi w postaci drutów charakteryzujących się odpowiednimi własnościami umożliwiającymi ich zastosowanie na implanty medyczne. Wykazano możliwość regulowania temperatur odzysku kształtu oraz supersprężystości drutów NiTi przeznaczonych dla chirurgii poprzez zastosowanie odpowiedniej obróbki cieplno-mechanicznej. Z drutów odzyskujących kształt w temperaturach poniżej

late complications were observed during springs implantation as well as during the operation of their removal. Below, the photographs shows fixation of arches (FIG. 2a) and flattened ring (FIG. 2b) on the child's skull immediately after suture cutting (Fig. 2a) and the shape of the child's head before (FIG. 2c) and after distraction (FIG. 2d).

Application of the NiTi compression clips for intestinal anastomosis

Since 2007, in the Institute of Materials Science University of Silesia the elaboration of own NiTi compression clips for intestinal anastomosis was started. The clinical investigations of intestinal anastomosis, with use of compression clips, were carried out in the Clinic Gastrointestinal Surgery, Medical University of Silesia in Katowice [22]. FIG. 3 shows example of compression clips application: the clips with induced two-way shape memory in opened (FIG. 3a) and compressed (FIG. 3b) state as well as the clip inserted into the tissue for mechanical stapling of bowel (FIG. 3c).

Application of the NiTi staples for joining of the mandibular condyle and the facial bone fractures

The NiTi implants were applied also for joining of bone fragments in the craniofacial region. Prototypes of the superelastic NiTi staples were used for fixation of mandibular condyle and face bone fractures [23]. Appropriate shape and size of the staple was programmed adequately to individual clinical case. Exemplified specification of the NiTi staples, applied in the Clinic of Cranio-Maxillofacial Surgery Medical University of Silesia, are shown in FIG. 4. Prototypes were formed and tested with use of the skull model (Fig. 4b). The fixation of bone fragments, applying the superelastic staples during surgical operation, is easier and quicker in comparison to joining with use of a thermal-activated staples [22]. Figure 4c shows radiograph performed after joining operation of zygomatic-orbital bone fractures.



RYS. 4. Supersprężyste klamry NiTi do zespolenia złamań kości twarzy (a), zespolenie złamania kości jarzmowej na modelu czaszki (b) radiogram wykonany po operacji zespolenia złamania klamrami NiTi (c).

FIG. 4. Superelastic NiTi staples for fixation of face bone fractures (a), the zygomatic bone fracture fixation on the model of the skull (b) and radiograph performed after bone fracture fixation with use of the superelastic NiTi staples (c).

Summary

The long-term studies have been carried out in the Institute of Materials Science. The studies allowed to optimize temperature and time of the thermal treatment for NiTi alloys applied for medical implants. It has been shown that using appropriate thermal treatment enable to regulate temperatures and shape recovery of NiTi wires intended for use in surgery. From the wire, which recovers its shape below 37°C, clips and staples were designed and made for compression-acting tissue anastomosis. The wires, which revealed superelastic phenomena, distractors for skull modeling in craniostasis and clips for fixation of bone fractures of the face were designed, fabricated and practically applied. Forces of clamps and springs depending on the extent of

37°C opracowano i wykonano klamerki oraz spinki działające kompresyjnie do zespalania tkanek. Natomiast z drutów wykazujących zjawisko supersprężystości zaprojektowano i wytworzono dystryktory do plastyki czaszki w leczeniu kraniostenoz oraz klamerki do zespożeń złamań kości twarzy. Siły oddziaływań klamer i sprężyn w zależności od zakresu odkształceń, kształtu i rozmiarów oraz średnicy drutów z których zostały wykonane nie przekraczają wielkości około 15N.

Uzyskane wyniki w zakresie opracowania własnej technologii wytwarzania stopów NiTi, z pamięcią kształtu, badań struktury oraz kształtowania i optymalizacji własności opracowanych implantów NiTi a także pozytywne wyniki dotychczasowych badań klinicznych stanowią podstawę do podjęcia produkcji tych implantów w kraju i uzyskania wyrobów medycznych z certyfikatem CE, zarejestrowanych i dopuszczonych do stosowania w medycynie. Efektem prowadzonych prac są opracowane i wprowadzone do praktycznego zastosowania prototypy implantów. Implanty te z powodzeniem zastosowano w badaniach klinicznych przy współpracy z kilkoma ośrodkami krajowymi takimi jak: Klinika Chirurgii Szczękowo-Twarzowej ŚIAM w Katowicach, Klinika Chirurgii Plastycznej w Polanicy Zdroju oraz Kliniki Chirurgii Przewodu Pokarmowego i Chirurgii Czaszko-Szczękowo-Twarzowej Śląskiego Uniwersytetu Medycznego w Katowicach.

deformation, the shape and size and diameter of wires from which they were made do not exceed a size of about 15N.

The results obtained in developing its own manufacturing technology NiTi alloys, shape memory, the structure of research and development and optimization of properties of NiTi implants developed and the positive results of previous clinical trials are the basis for the manufacture of these implants in the country and obtain a medical device with CE certificate, registered and authorized for use in medicine.

The final results of studies was introduction to practical application prototype of medical implants. These implants were successfully applied in clinical studies in cooperation with national clinics: Maxillofacial Surgery Clinic of Medical Academy in Katowice, Plastic Surgery Clinic in Polanica and Gastrointestinal Surgery and Cranio-Maxillo-Facial Surgery Clinics in Medical University of Silesia in Katowice.

Piśmiennictwo

- [1] N. B. Morgan, *Materials Science and Engineering A* 378 (1-2) (2004) 16-23.
- [2] S. A. Shabalovskaya, *Bio-Medical Materials and Engineering* 12 (1) (2002) 69-109.
- [3] K. Otsuka, X. Ren, *Progress in Materials Science* 50 (5) (2005) 511-678.
- [4] T. W. Duerig, K. N. Pelton, D. Stockel, *Bio-Med. Mat. Eng.* 6 (1996) 255-66.
- [5] W. E. Giuntier, W. I. Itin, Ł. A. Monasevitch i in., *Effekty pamięci formy i ich primienienije w medycynie*. Tomsk 1992.
- [6] A. R. Pelton, J. DiCello, S. Miyazaki, *Min Invas Ther & Allied Technol.* 9 (1) (2000) 107-118.
- [7] K. W. K. Yeung, K. M. Cheung, W. W. Lu, C. Y. Chung, *Mat. Sci. Eng. A383* (2004) 213-218.
- [8] L'H. Yahia, *Shape Memory Implants*, Springer-Verlag, Berlin 2000.
- [9] L. Petrini, F. Migliavacca, *Journal of Metallurgy* 2011 (20011) 1-15.
- [10] T. Yoneyama, S. Miyazaki, *Shape memory alloys for biomedical applications*. Published by Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, Cambridge, England (2009).
- [11] D. Tarniță, D. N. Tarniță, N. Bîzdoacă, I. Mîndrilă, M. Vasilescu, *Romanian Journal of Morphology and Embryology* 50(1) (2009) 15-21.

References

- [12] J. Drugacz, praca habilitacyjna, Śląska Akademia Medyczna, Katowice, 1996.
- [13] J. Drugacz, Z. Lekston, H. Morawiec, K. Januszewski., *J. Oral Max. Surg.* 53 (1995) 665-701
- [14] L. G. Machado, M. A. Savi, *Brazilian J. Med. Biol. Research* 36 (6) (2003) 683-691.
- [15] H. Morawiec, Z. Lekston, *Implanty medyczne z pamięcią kształtu*. Wyd. Pol.Śl. Gliwice 2010.
- [16] L. R. David, P. Proffer, W. J. Hurst, S. Glazier, L. C. Argenta, *J. Craniofac. Surg.* 15 (5) (2004) 810-816.
- [17] K. Kobus, M. Węgrzyn, Z. Lekston, H. Morawiec, J. Drugacz., *J. Craniofac. Surg.* (2007).
- [18] H. Morawiec, Z. Lekston, K. Kobus, M. Węgrzyn, J. Drugacz., *J. Mat. Sci. Med. Mat.* (2007).
- [19] I. L. Nudelman, V. Fuko, N. Waserberg, Y. Niv, M. Rubin, M. A. Szold, S. Lelcuk, *American J. of Surgery* 190 (2005) 434-438.
- [20] A. Szold, *Surg Endosc* 20 (2006) 1493-1496.
- [21] Z. Lekston, J. Drugacz, H. Morawiec, *Mat. Sci. and Engineering A* 378 (2004) 537-541.
- [22] P. Lampe, K. Kuśnierz, D. Zhavoronkov, H. Morawiec, *Polish J. Surg* 80 (6) (2008) 306-309.
- [23] M. Jędrusik-Pawłowska, Z. Lekston, J. Drugacz, M. Kromka-Szydek, T. Cieślak, *Engineering of Biomaterials*. No. 89-91, vol. XII (2009) 79-82.

WYTWARZANIE NANORURKOWYCH WARSTW TLENKOWYCH NA STOPIE TYTANU Ti13Nb13Zr

A. OSSOWSKA*, A. ZIELIŃSKI, M. SUPERNAK

POLITECHNIKA GDAŃSKA,
UL. NARUTOWICZA 11/12., 80-952 GDAŃSK, POLSKA
*E-MAIL: AGNIESZKA.OSSOWSKA@PG.GDA.PL

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań utleniania i testów korozyjnych przeprowadzonych na stopie tytanu Ti13Nb13Zr w różnych warunkach. Warstwę tlenkową wytworzono metodą elektrochemiczną w środowisku 2M H₃PO₄+0.3%HF w czasie 30 min. i 1h, przy stałym napięciu 20V. Testy korozyjne przeprowadzono metodą potencjodynamiczną w środowisku roztworu Ringera. Stwierdzono obecność nanorurkowych warstw tlenkowych na stopie Ti13Nb13Zr zwiększających odporność korozyjną nawet w kwaśnym środowisku.

Słowa kluczowe: stop tytanu, utlenienia, struktura nanorurkowa

[Inżynieria Biomateriałów, 109-111, (2011), 66-68]

Wstęp

Wzrastające zapotrzebowanie w implantologii na tytan i jego stopy powoduje ciągłe poszukiwanie nowych procesów, które zwiększają odporność korozyjną, biogodność i czas użytkowania implantów [1]. Znaczącą poprawę właściwości implantów tytanowych można osiągnąć przez modyfikację składu chemicznego, tworzenie warstwy wierzchniej z metali nieszlachetnych lub powłok ceramicznych wykazujących korzystne właściwości fizyczne, chemiczne i mechaniczne [2,3]. Zastosowane modyfikacje warstwy wierzchniej mogą spowodować wzrost adhezji komórek na powierzchni metalu. Proces zachodzący na granicy implant-środowisko może być kontrolowany poprzez zmiany właściwości implantów.

Istotnym procesem wpływającym na odporność tytanu i jego stopów jest samorzutne tworzenie się na powierzchni cienkiej warstwy tlenku [4,5]. W wyniku utleniania elektrochemicznego przeprowadzonego w warunkach laboratoryjnych istnieje możliwość uzyskania

Materiał i metody

Badania przeprowadzono na dwufazowym stopie tytanu Ti13Nb13Zr, którego skład chemiczny przedstawia Tabela 1.

Z blachy wycięto próbki o wymiarach 15x10x2 mm. Próbki były szlifowane i polerowane. Polerowanie zakończona na papierze o gradacji 2500. Następnie próbki poddano czyszczeniu w myjce ultradźwiękowej w trzech różnych roztworach- acetonie, izopropanolu i wodzie destylowanej. Warstwa tlenkowa została utworzona metodą elektrochemiczną w 1M H₃PO₄+0.3%HF w środowisku kwaśnym. Proces przeprowadzono w temperaturze 20°C przy potencjale 20 V przez czas 30 min. lub 1 h.

TABELA 1. Skład chemiczny stopu tytanu Ti13Nb13Zr.
TABLE 1. Chemical composition of titanium alloy Ti13Nb13Zr.

| Nb | Zr | Fe | C | N | O |
|---------|-----------|-----------|------|-------------|------|
| 13,5-14 | 13,5-13,8 | 0,05-0,06 | 0,04 | 0,013-0,019 | 0,11 |

PREPARATION OF NANO-TUBULAR OXIDE LAYERS ON TITANIUM ALLOY Ti13Nb13Zr

A. OSSOWSKA*, A. ZIELIŃSKI, M. SUPERNAK

GDANSK UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
11/12 NARUTOWICZA STR., 80-952 GDANSK, POLAND
*E-MAIL: AGNIESZKA.OSSOWSKA@PG.GDA.PL

Abstract

The article presents results of oxidation tests and corrosion investigations of titanium alloy Ti13Nb13Zr performed at different conditions. The oxide layers have been formed using electrochemical method in 2M H₃PO₄+0.3% HF solution for 30 min. and 1h at 20V constant voltage. The corrosion tests have been made with potentiodynamic method in Ringer's solution at pH ranged between 3 and 7. It has been shown that the nano-oxide films, which improved corrosion resistance of titanium alloy Ti13Nb13Zr even in acidic environment, have been formed.

Keywords: titanium alloy, anodic oxidation, nano-tubular structure

[Engineering of Biomaterials, 109-111, (2011), 66-68]

Introduction

Increasing demand for titanium and its alloys used in implantology results in searching of new processes which increase corrosion resistance, biocompatibility and lifetime of implants [1]. Significant improvement of properties of titanium implants can be achieved through modification of chemical composition, creation of surface layers or ceramic coatings with advantageous physical, chemical and mechanical properties [2,3]. Applied modifications of surface layer can improve adhesion of cells to the metal surface. Process which occurs at the implant-environment interface can be controlled through the changes of properties of implants.

The substantial process which affects the corrosion resistance of titanium and its alloys is a spontaneous creation of thin oxide layer [4,5]. The artificial electrochemical oxidation made at laboratory conditions may result in the achievement of thicker passive layers on the surface of a metal and its alloys.

Materials and methods

Tests were performed on two-phase titanium alloys Ti13Nb13Zr, which chemical composition is shown in Table 1.

The specimens of dimensions 15x10x2 mm were cut from the metal sheet. Then the specimens were polished with abrasive papers, No. 2500 as the last. Afterwards the specimens were cleaned in ultrasonic chamber filled, subsequently in acetone, isopropanol and distilled water.

The oxide layers have been created by electrochemical method in 1M H₃PO₄+0.3%HF acidic environment. The proc-