

Podziękowania

Praca została dofinansowana ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, Badania Statutowe No. 11.11.160.367

Piśmiennictwo

- [1] S.Iijima, Carbon nanotubes: past, present, and future, Phys. B 323 (4) (2002) 1–5.
- [2] J.-M. Bonard, M.Cr oci, C.Klinke, R.Kurt, O. Noury, N. Weiss, Carbon nanotube films as electron field emitters, Carbon 40 (10) (2002) 1715–1728.
- [3] W.Zhu, C.Bower, O.Zhou, G.Kochanski, S. Jin, Large current density from carbon nanotube field emitters, Appl. Phys.Lett. 75 (6) (August 9 1999) 873–875.
- [4] S.Xie, W.Li, Z.Pan, B.Chang, L. Sun, Mechanical and physical properties on carbon nanotube, J.Phys.Chem. Solids 61 (7) (July 2000) 1153–1158.
- [5] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. "Carbon nanotubes", Springer, New York, 2001

WARSTWY AZOTKOWE DLA OCHRONY STOPÓW NiTi WYKAZUJĄCYCH EFEKT PAMIĘCI KSZTAŁTU

T. GORYCZKA*, P. PAĆZKOWSKI*, J. LELAŃKO*, T. WIERZCHOŃ**, H. MORAWIEC*

*IUNIWERSYTET ŚLĄSKI, NSTITUT NAUKI O MATERIAŁACH, BANKOWA 12 40-007 KATOWICE, POLSKA

**POLITECHNIKA WARSZAWSKA, WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ, WOŁOWSKA 141, 02-507 WARSZAWA, POLAND
E-MAIL: GORYCZKA@US.EDU.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 58-60,(2006),127-129]

Wstęp

Stopy NiTi wykazujące efekt pamięci kształtu, o składzie zbliżonym do równoatomowego, są znane z licznych zastosowań na implanty zarówno w medycynie jak i ortodoncji. Pomimo względnie wysokiej zawartości niklu implanty wytwarzane ze stopów NiTi nie powodują reakcji alergicznych, toksycznych czy też nie są przyczyną wad genetycznych [1-3]. Jednakże ich czas pozostawiania w organizmie żywym może być ograniczony przez korozję [4]. W celu poprawy odporności na korozję, powierzchnia stopów NiTi pokrywana jest warstwami ochronnymi. Okazało się że azotek tytanu jest jednym z kandydatów na warstwy skutecznie chroniące powierzchnię NiTi [5]. Jednakże metoda nanoszenia warstwy wywiera decydujący wpływ na właściwości warstwy. W obecnej pracy przedstawiono wyniki badań stopu NiTi pokrytego warstwą azotku tytanu metodą azotowania jarzeniowego w różnych temperaturach.

Część eksperymentalna

Pręt o średnicy 8 mm komercyjnego stopu NiTi (50.6 at%Ni) walcowano na gorąco uzyskując taśmę o grubości 1 mm. Powierzchnię próbek, wyciętych w kształcie prostokąta o wymiarach 12x15 mm, polerowano w zawiesinach SiO₂ o granulacji od 15 do 0.1 μm. Cienkie warstwy nakładano sto-

Acknowledgement

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education, Statute Investigation No. 11.11.160.367

References

- [7] Ciu D., Ozkan C.S., Ravindran S., Kong Y., Gao H. "Encapsulation of Pt-labelled DNA molecules inside carbon nanotubes", Mech. Chem. Biosystems 1 (2004) 113-121.
- [8] Gao H., Kong Y., Cui D., Ozkan C.S. „Spontaneous insertion of DNA oligonucleotides into carbon nanotubes”, Nanotechnology Letters 3 (2003) 471-473.
- [9] Wood J. "Nanotube scaffolds for tissue engineering", Materials Today 7 (2004) 10.
- [10] Bogunia-Kubik K., Sugisaka M. „From molecular biology to nanotechnology and nanomedicine”, BioSystems 65 (2002) 123-138.
- [11] <http://www.ipis.pl/artukul.php?idartykul=1612&poddzial=Telekomunikacja>

NITRIDED LAYERS FOR NITI SHAPE MEMORY ALLOY PROTECTION

T. GORYCZKA*, P. PAĆZKOWSKI*, J. LELAŃKO*, T. WIERZCHOŃ**, H. MORAWIEC*

*UNIVERSITY OF SILESIA, INSTITUTE OF MATERIAL SCIENCE, BANKOWA 12 40-007 KATOWICE, POLAND

**WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, WOŁOWSKA 141, 02-507 WARSZAWA, POLAND
E-MAIL: GORYCZKA@US.EDU.PL

[Engineering of Biomaterials, 58-60,(2006),127-129]

Introduction

The NiTi shape memory alloy, with its chemical composition close to the equiatomic one, has been known from its numerous applications as implants in medicine and orthodontics. In spite of relatively high content of Ni, the implants formed from NiTi alloy do not cause allergic reaction, toxic or genetic effects [1-3]. However, its functional period inside a living creature can be limited by a corrosion [4]. In aim to improve the resistance, surface of NiTi alloy has been covered by protective layers. Titanium nitride has been found as a good candidate for layers, which sufficiently protect surface of NiTi alloy [5]. However, a method of the surface covering is a crucial and strongly influences its properties. In the presented work the nearly-equiatomic NiTi alloy was covered by nitriding under glow discharge at various temperatures.

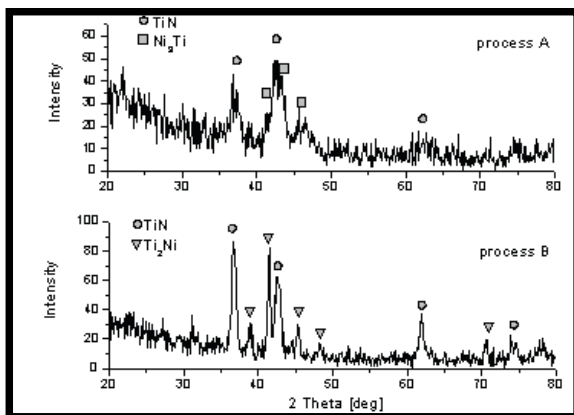
Experimental

Commercial NiTi (50.6 at%Ni) rod, 8 mm of diameter, was hot-rolled to strip 1 mm of thickness. Surface of rectangular samples, (12x15 mm) were polished using SiO₂ suspension from 15 to 0.1 μm. The thin layers were obtained by nitriding under glow discharge. In aim to get significant difference between thickness of the layer process was carried out at two

sując metodę azotowania jarzeniowego. W celu uzyskania znacznych różnic w grubościach warstw azotowanie przeprowadzono w dwóch temperaturach: 400°C (proces A) i 700°C (proces B). Identyfikację fazową otrzymanych warstw przeprowadzono przy zastosowaniu wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej oraz rentgenowskiej dyfrakcji przy stałym kącie padania wiązki pierwotnej (SKP). Grubość, chropowatość oraz gęstość warstw wyznaczono z pomiarów rentgenowskiej reflektometrii.

Wyniki i ich dyskusja

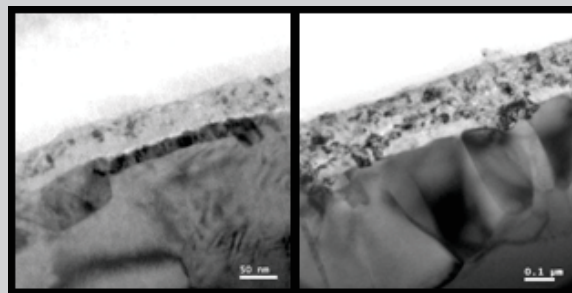
Wstępne oględziny otrzymanych warstw wykazały że azotowany stop NiTi posiada gładką powierzchnię o złotawym kolorze charakterystycznym dla azotków tytanu. Identyfikacja, w oparciu o dyfraktogramy rentgenowskie (RYS.1) rejestrowane metodą SKP dla kątów pomiędzy wiązką pierwotną a powierzchnią próbki 0.15, 0.20, 0.30, 0.5 i 0.8 stopnia wykazała, że w przypadku obu procesów na powierzchni stopu tworzy się głównie warstwa TiN. Jednakże w wyniku dyfuzji tytanu na powierzchnię stopu tworzone są warstwy przejściowe. W zależności od temperatury azotowania w procesie A utworzona podwarstwa zbudowana jest z Ni_3Ti , natomiast w procesie B podwarstwę tworzy Ti_2Ni . Na powierzchni próbki azotowanej w temperaturze 700°C zidentyfikowano cienką warstwę TiO_2 .



RYS.1. Dyfraktogramy zarejestrowane techniką SKP dla stałego kąta padania wiązki pierwotnej 0.3°.

FIG.1. X-Ray diffraction patterns registered with GIXD technique, where the incident beam was set at angle of 0.30 to the sample surface.

Wyznaczone z pomiarów rentgenowskiej reflektometrii wartości grubości, chropowatości oraz gęstości zamieszczono w TABELI 1. Porównanie otrzymanych wyników wskazuje że grubość, morfologia, skład chemiczny i fazowy warstw zmieniają się w zależności od temperatury azotowania. Jednakże w przypadku procesu B otrzymane wartości gęstości warstw złożonych z TiN oraz TiO_2 są znacznie mniejsze w porównaniu do ich wartości liczonych teoretycznie. Efekt taki może być spowodowany relatywnie wysoką chropowatością powierzchni rozdzielającej obie warstwy TiN i TiO_2 sięgającą 40% grubości warstwy TiO_2 . Obserwacje przeprowadzone przy pomocy mikroskopu elektronowego potwierdziły wyniki otrzymane metodami rentgenowskimi (RYS.2). W procesie A warstwa TiN składa się z nano-ziarn o średniej średnicy wynoszącej ok. 4 nm. Pod warstwą TiN zidentyfikowano warstwę Ni_3Ti . Grubość tej warstwy zmienia się od 38 do 52 nm. W wyniku podwyższenia temperatury azotowania do 700°C grubość warstwy



RYS.2. Przekrój warstw otrzymanych w procesie A (a) i B (b).

FIG.2. Cross-section of the layers obtained in process A (a) and B (b).

temperatures: 400°C (process A) and 700°C (process B). The phase identification of the layers was carried out using high resolution electron microscopy and the grazing incident beam diffraction technique (GIXD). The thickness, surface roughness, interface roughness and density of the layers were determined from X-ray reflectivity measurement.

Results and discussion

The surface of nitrided NiTi alloy, upon a visual inspection, was smooth and golden colored, which is characteristic for titanium nitride. The X-ray diffraction patterns registered using GIXD technique (FIG.1), in which the angle between incident beam and samples was 0.15, 0.20, 0.30, 0.5 and 0.8 deg, reveal that in both processes mainly TiN layer is formed on the top of the alloy. In consequence of the titanium diffusion from metal matrix to its top also additional sub-layers are formed. Dependently on the nitriding temperature Ni_3Ti or Ti_2Ni phases were formed in processes A and B, respectively. Additionally, the TiO_2 phase was identified in the sample nitrided at 700°C.

TABLE 1 shows thickness, surface roughness and density of the nitrided layers and metal matrix, which were determined from X-Ray reflectivity measurements (XRR). Results revealed that the thickness, morphology, chemical and phase composition of the layers change with increasing of the nitriding temperature. However, for the process B, calculated density of the TiN and TiO_2 significantly decreased when compare to its theoretical value. It can be due to the fact, that roughness of surface between TiN and TiO_2 reached almost 40% of TiO_2 thickness.

Observation, carried out using electron microscope, confirms results obtained from X-ray diffraction (FIG.2). In the process A, the TiN layer is formed from nano-grains 4 nm of average diameter. Under the TiN layer Ni_3Ti phase was found. The thickness of the Ni_3Ti layer varies from 38 to 52

Layer	Grubość Thickness [nm]		Chropowatość Surface roughness [nm]		Gęstość Density [g/cm ³]	
	process A	process B	process A	process B	process A	process B
Podłoże Matrix	-	-	1.3	2.6	4.49	6.15
TiN	46.1	244.4	1.7	1.7	5.05	3.09
TiO ₂	-	4.7	-	0.5	-	2.13

TABELA 1 Wyniki otrzymane z rentgenowskiej reflektometrii.

TABLE 1 The results obtained from the XRR measurements.

TiN wzrasta pięciokrotnie w stosunku do grubości warstwy otrzymanej w procesie A. Jednakże w przeciwieństwie do procesu A pod warstwą TiN tworzą się kolumnowe ziarna fazy Ti_2Ni , które rosną w kierunku od podłoża do powierzchni. Średnia grubość warstwy Ti_2Ni została oszacowana z obserwacji mikroskopowych i wynosi 410 nm. Istotnym jest fakt że w wytworzonych warstwach wierzchnich nie identyfikowano faz zawierających atomy niklu.

Wnioski

Otrzymane wyniki badań można podsumować następująco:

- o W wyniku azotowania stopu NiTi metodą jarzeniową otrzymano jednorodne, nanokrystaliczne warstwy, głównie TiN.
- o Brak w warstwie wierzchniej faz zawierających nikiel zwiększa biokompatybilność stopu NiTi
- o Wytworzenie, podczas azotowania w temperaturze 400°C, cienkich warstw TiN stwarza możliwość praktycznego zastosowania do ochrony implantów ze stopu NiTi wykazujących efekt pamięci oraz nadspężystości.

Podziękowanie

Badania zostały sfinansowane z grantu PBZ-KBN-100/T08/2003

Piśmiennictwo

- [1] Assad M, Lemieux N, Rivard CH and Yahia LH *Biomed Mat Eng* 9 (1999) 1-12.
 [2] Wever DJ, Veldhuizen AG, Sanders MM, Schakenraad JM and van Horn JR, *Biomaterials* 18 (1997) 1115-1120.

BIODEGRADOWALNE POLIMERY OTRZYMANE NA BAZIE GLI KOLIDU, LAKTYDU, ϵ -KAPROLAKTONU I TMC W DŁUGO-TERMINOWYM, KONTROLOWANYM TRANSPORTCIE CYKLOSPORYNY A I SIROLIMUSU

KATARZYNA JELONEK*, JANUSZ KASPERCZYK*, PIOTR DOBRZYŃSKI**

*KATEDRA I ZAKŁAD BIOFARMACJI, ŚLĄSKA AKADEMIA MEDYCZNA, NARCYZÓW 1, SOSNOWIEC 41-200, POLSKA

**POLSKA AKADEMIA NAUK, CENTRUM CHEMII POLIMERÓW, M. SKŁODOWSKIEJ-CURIE 34, ZABRZE 41-819, POLSKA

[Inżynieria Biomateriałów, 58-60,(2006),129-132]

Syntetyczne, bioresorbowalne kopolimery należą do coraz powszechniej stosowanych w kontrolowanym uwalnianiu leków, tworzeniu szkieletów w inżynierii tkankowej lub materiałów medycznych. W przypadku kontrolowanego uwalniania leków stanowią one niezwykle atrakcyjny materiał z uwagi na degradację do form nietoksycznych; zapewnienie precyzyjnie określonego czasu, stężenia i miejsca uwalnianego farmaceutyku oraz hydrolizę wewnątrz organizmu, eliminując tym samym problem chirurgicznego usuwania

nm. Increasing of the nitriding temperature to 700°C leads to increasing of the TiN thickness. However, its thickness is almost 5 times higher than that one obtained in process A. Contrary to process A, the Ti_2Ni columnar grains were growing under the TiN layer in direction from the NiTi matrix to the top of surface. Average thickness of the Ti_2Ni layer was estimated from electron microscope observation as 410 nm. It is worthy to notice that in both process the surface is free from the nickel atoms.

Conclusions

- o Obtained results can be summarized as follow:
- o Nitriding of the NiTi alloy using glow discharge technique leads to obtaining homogenous, nanocrystalline layers, which mainly consists of TiN.
- o Lack of the Ni atoms in surface increases biocompatibility of the NiTi alloy.
- o Thin layers produced at 400°C are promising for practical use for surface protection of NiTi implants, which reveal shape memory effect and superelasticity.

Acknowledgement

The studies were financially supported from the grant PBZ-KBN-100/T08/2003.

References

- [3] Fili P, Lausmaa J, Musialek J and Mazanec K *Biomaterials* 22 (2001) 2131-2138.
 [4] Ryhänen J, Kallioinen M, Serlo W, Perämäki P, Junila J, J *Biomed Mat Res* 47 (1999) 472-480.

BIODEGRADABLE POLYMERS BASED ON GLYCOLIDE, LACTIDE, ϵ -CAPROLACTONE AND TMC FOR LONG – TERM CONTROLLED DELIVERY OF CYCLOSPORINE A AND SIROLIMUS

KATARZYNA JELONEK*, JANUSZ KASPERCZYK, PIOTR DOBRZYŃSKI**

*DEPARTMENT OF BIOPHARMACY, MEDICAL UNIVERSITY OF SILESIA, NARCYZÓW 1, SOSNOWIEC 41-200, POLAND

**POLISH ACADEMY OF SCIENCES, CENTRE OF POLYMER CHEMISTRY, M. SKŁODOWSKIEJ-CURIE 34, ZABRZE 41-819, POLAND

[Engineering of Biomaterials, 58-60,(2006),129-132]

Synthetic bioresorbable copolymers are commonly used for controlled drug release, creating scaffolds in tissue engineering and to manufacture temporary medical devices. They are very attractive in the use for special drug delivery as they can be degraded to non-toxic forms inside the body; provide targeted and sustained release of the drug and are hydrolyzed in the body, so surgery is not required for their removal after complete drug release [1]. These features are especially important for discovering the alternative delivery systems for drugs which the available dosage forms cause many side effects like Cyclosporine A (CyA) and Sirolimus. They are extensively used immunosuppressive