

Anna KRÓL, SKN Inżynierii Biomateriałów „Synergia”, Katedra Biomateriałów i Inżynierii Wyrobów Medycznych, Politechnika Śląska, Zabrze

Witold WALKE, Katedra Biomateriałów i Inżynierii Wyrobów Medycznych, Politechnika Śląska, Zabrze

Marcin BASIAGA, Katedra Biomateriałów i Inżynierii Wyrobów Medycznych, Politechnika Śląska, Zabrze

OCENA WYBRANYCH WŁASNOŚCI UŻYTKOWYCH WARSTWY SiO_2 NANIESIONEJ NA POWIERZCHNIĘ STOPU Ni-Ti

Streszczenie: W pracy przeprowadzono ocenę własności elektrochemicznych w oparciu o badania impedancyjne stopu Ni-Ti z naniesioną warstwą SiO_2 . Pomiary przeprowadzono z wykorzystaniem systemu pomiarowego Auto Lab PGSTAT 302N wyposażonego w moduł FRA2. Jako elektrodę odniesienia zastosowano nasyconą elektrodę kalomelową. Elektrodę pomocniczą stanowił drut platynowy. W celu zasymulowania warunków występujących w środowisku rzeczywistym pomiary przeprowadzono w roztworze Tyrode'a w temperaturze $T = 37 \pm 1^\circ\text{C}$ i $\text{pH} = 6,8 \pm 0,2$. W celu określenia przyczepności warstwy SiO_2 do podłoża metalowego przeprowadzono badania scratch-test. Do tego celu zastosowano platformę otwartą wyposażoną w MicroCombi-Tester firmy CSM. Podsumowując, przeprowadzone badania jednoznacznie wykazały, że warstwa SiO_2 jest przydatna dla poprawy biokompatybilności stopu Ni-Ti.

Słowa kluczowe: Ni-Ti, zol-żel, SiO_2 , adhezja, EIS

1. WSTĘP

Stopy Ni-Ti stosowane na implanty kostne ze względu na swoje własności fizyczne pozwalają na skrócenie czasu leczenia. Stop ten charakteryzuje się dużą podatnością do samopasywacji w powietrzu, jak i w kontakcie z płynami fizjologicznymi człowieka. Otrzymane w ten sposób cienkie warstwy tlenkowe z dominującym tlenkiem TiO_2 wydają się być jednak niewystarczające. Podstawową wadą tak wytworzonej warstwy tlenkowej jest zawartość tlenków Ni która może powodować wywoływanie odczynów okołowszczepowych [1-2]. Stąd też coraz częściej przeprowadza się różnorakie modyfikacje powierzchni, które mają na celu polepszenie jego biokompatybilności oraz odporności korozyjnej w środowisku tkanek i płynów ustrojowych poprzez nanoszenie na powierzchnię dodatkowej słabo rozpuszczalnej warstwy powstrzymującej reagowanie materiału w organizmie ludzkim.

Jednym z pierwiastków dobrze tolerowanych przez organizm jest krzem który charakteryzuje się również stosunkowo wysoką odpornością na korozję [2, 3]. Warstwy SiO_2 można nanosić różnymi metodami m.in. metodą zol-żel umożliwiającą nakładanie jednorodnych i czystych struktur na powierzchnię materiału. Celem pracy była ocena przydatności warstwy jako bariery zabezpieczającej stop Ni-Ti przed oddziaływaniem środowiska płynów fizjologicznych człowieka zweryfikowano w badaniach EIS oraz scratch-test.

2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Do badań zastosowano stop Ni-Ti w postaci taśmy. Próbki do badań o powierzchni 1 cm^2 podzielono na trzy grupy po 3 sztuki. Pierwszą grupę poddano obróbce powierzchniowej poprzez polerowanie elektrochemiczne, drugą dodatkowo spasywowano chemicznie w wodzie demineralizowanej ($T = 100^\circ\text{C}$, czas $t = 15 \text{ min.}$). Następnie na powierzchnię trzeciej grupy próbek nałożono warstwę SiO_2 metodą zol-żel ($v = 3.0 \text{ cm/min}$, $T = 430^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$) z zastosowaniem prekursora: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, EtOH, HCl (katalizator). Metodyka ta została ustalona na podstawie wcześniejszych doświadczeń współautorów [4]. Wszystkie próbki przed badaniami zostały oczyszczone w płuczce ultradźwiękowej, w alkoholu etylowym 96% przez $t = 5 \text{ min.}$, a następnie poddane procesowi sterylizacji parą wodną pod ciśnieniem w autoklawie ($T = 135^\circ\text{C}$, $t = 12 \text{ min}$, $p = 0,1 \text{ bar}$).

2.1. Badanie adhezji warstwy do podłoża

Pomiar przyczepności warstwy SiO_2 do podłoża został przeprowadzony metodą zarysowania (scratch-test), używając w tym celu platformy otwartej wyposażonej w Micro – Combi - Tester firmy CSM zgodnie z normą. W celu ustalenia wartości sił krytycznych L_{C1} oraz L_{C2} wyznaczono następujące parametry tj.: siłę tarcia F_T , współczynnika tarcia μ , głębokość penetracji P_d , profil powierzchni P_f oraz na podstawie obserwacji makroskopowych na mikroskopie stanowiącym integralną część platformy. Badania przeprowadzono przy narastającej sile $FN = 0,03 \pm 20\text{N}$ oraz parametrach pracy: szybkość obciążania 10N/min , prędkość przesuwu stolika 10mm/min , długość rysy $\sim 3\text{mm}$.

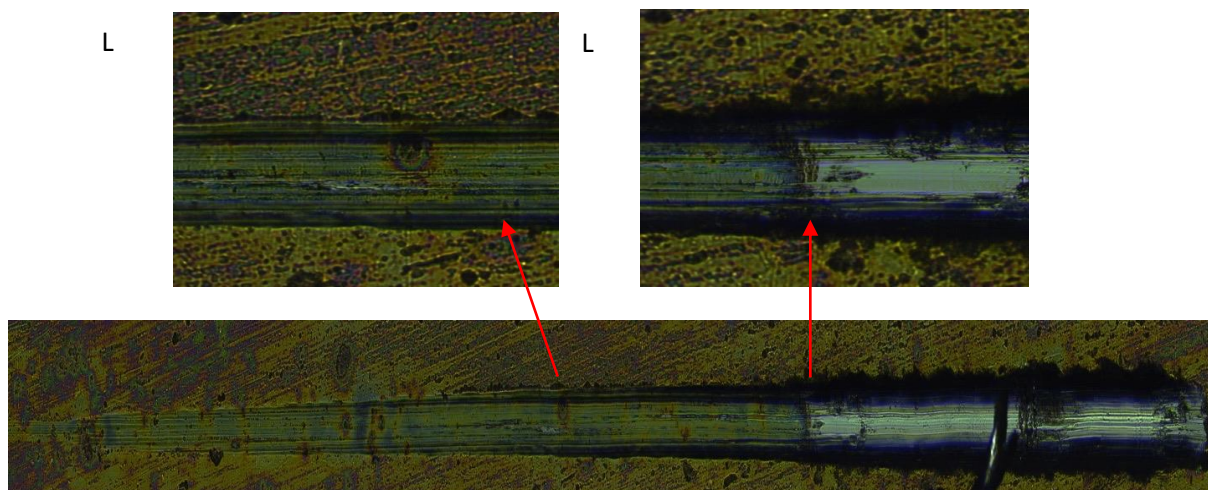
2.2. Badania impedancyjne

Właściwości elektrochemiczne powierzchni określono podczas badania elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) z wykorzystaniem systemu pomiarowego Auto Lab PGSTAT 302N wyposażonego w moduł FRA2 w roztworze Tyrode'a ($T = 37 \pm 1^\circ\text{C}$ i $\text{pH} = 6,8 \pm 0,2$). Jako elektrodę odniesienia zastosowano elektrodę chloro-srebrową. Elektrodę pomocniczą stanowił drut platynowy. Badania zostały przeprowadzone w zakresie częstotliwości $10^4 - 10^{-3} \text{ Hz}$. Amplituda napięcia sinusoidalnego sygnału wzbudzającego wynosiła 10 mV . Podczas badań wyznaczono impedancyjne widma układu na których podstawie dopasowano układy zastępcze oraz wyznaczono liczbowe wartości oporności R i pojemności C . Widma impedancyjne badanych układów zostały przedstawione w postaci diagramów Bode i Nyquista. Spektra EIS otrzymane podczas badania zostały dopasowane do elektrycznych układów zastępczych metodą najmniejszych kwadratów, co pozwoliło na scharakteryzowanie impedancji granicy faz biomateriał-warstwa-roztwór poprzez aproksymację danych impedancyjnych za pomocą modelu elektrycznego obwodu zastępczego [5].

3. WYNIKI BADAŃ

3.1. Wyniki badań adhezji warstwy do podłoża

Wartości sił przy jakich następuje odprysk L_{C1} oraz delaminacja warstwy L_{C2} przedstawiono w tabeli 1. Graficzna postać zarysowania powstałego podczas badań scratch-test przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Graficzne przedstawienie zarysowania powstałego podczas badania scratch-test

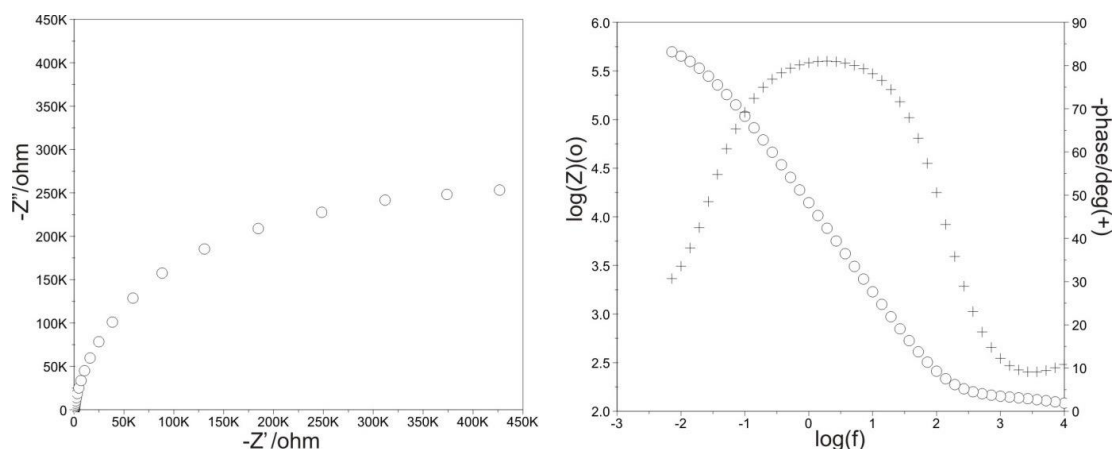
Tabela. 1. Wartości obciążeń krytycznych uzyskanych podczas badania adhezji warstwy SiO₂ do podłoża

L_{C1}, N	L_{C2}, N
13,68	20,55
10,22	21,07
10,82	17,79
$\bar{X} = 11,57$	$\bar{X} = 19,80$

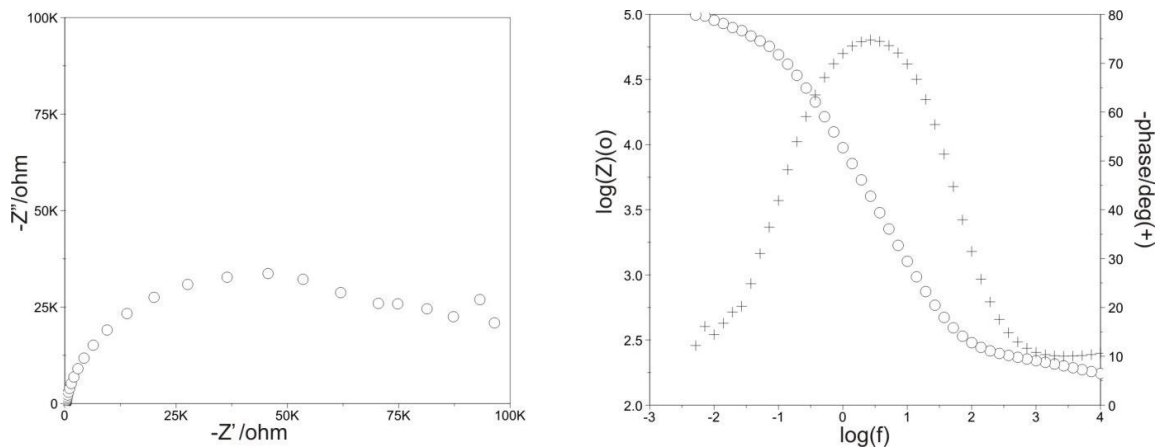
Średnie wartości obciążeń krytycznych uzyskanych podczas badań adhezji warstwy SiO₂ do podłoża wynoszą kolejno $L_{C1} = 11,57 N$, $L_{C2} = 19,8 N$. Na rys. 1 przedstawiono miejsca na zarysowaniu którym wartości te odpowiadają.

3.3. Wyniki badań impedancyjnych

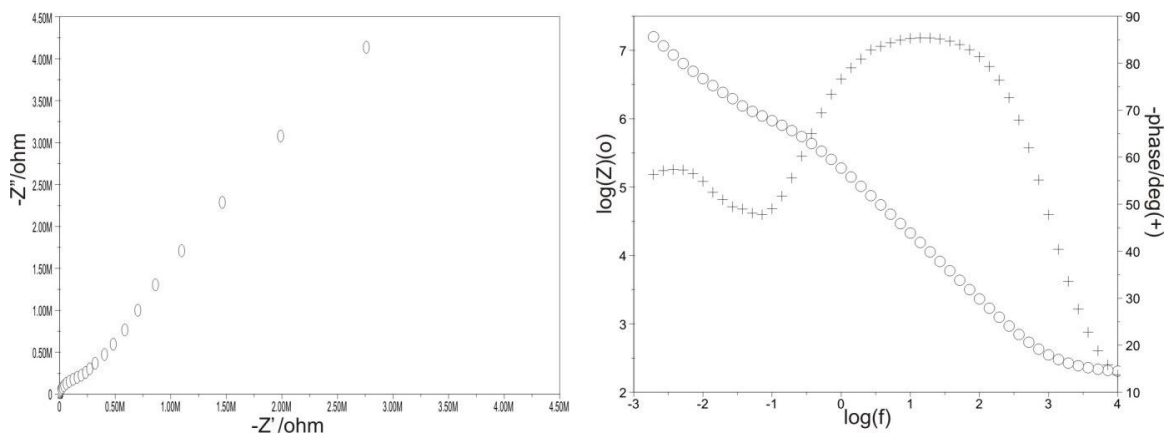
Zarejestrowane widma impedancyjne dla próbki o powierzchni polerowanej, pasywowanej oraz z naniesioną warstwą SiO₂ przedstawiono na rys. 2, 3 i 4. Z kolei uzyskane na podstawie schematów zawierających wartości parametrów opisujących charakter warstw zestawiono w tabeli 2.



Rys. 2. Widma impedancyjne zarejestrowane dla próbki o powierzchni polerowanej: a) wykres Nyquista, b) diagram Bode

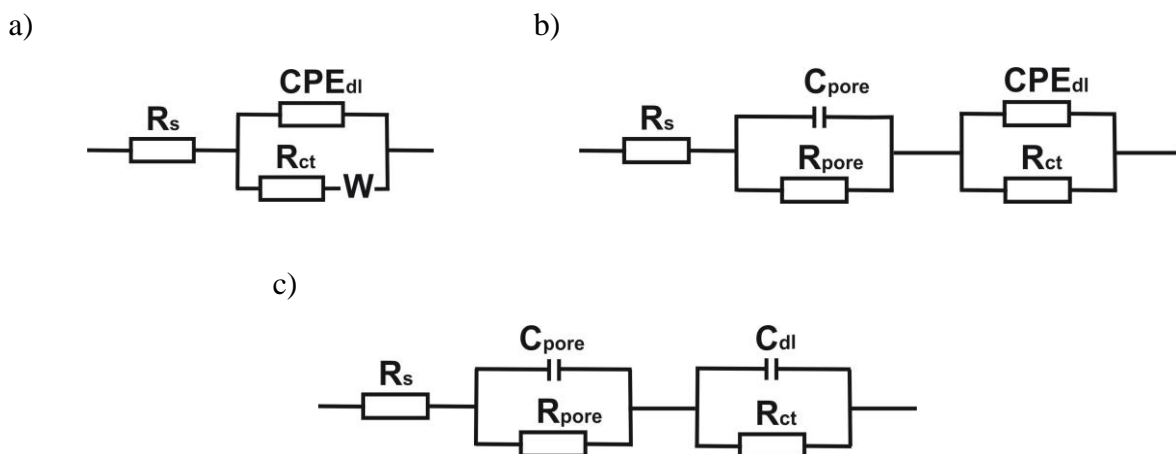


Rys. 3. Widma impedancyjne zarejestrowane dla próbki o powierzchni pasywowanej: a) wykres Nyquista, b) diagram Bode



Rys. 4. Widma impedancyjne zarejestrowane dla próbki z naniesioną warstwą SiO_2 : a) wykres Nyquista, b) diagram Bode

Na podstawie uzyskanych wykresów dopasowano modele zastępcze, które są modelami fizycznymi opisującymi zjawiska występujące w danym układzie. Najlepsze dopasowanie eksperymentalnych widm impedancyjnych uzyskano przy zastosowaniu elektrycznych obwodów zastępczych przedstawionych na rysunku 5.



Rys. 5. Elektryczne obwody zastępcze dla układu korozyjnego Ni-Ti – roztwór Tyrode'a: a) powierzchnia polerowana, b) powierzchnia pasywowana, c) warstwa SiO_2

Tabela 2. Wyniki badań elektrochemicznych

Rodzaj próbki	R _s , Ω	C _{pore} , μF	R _{pres} , kΩ	R _{ct} , kΩ	Y ₀	n	E _{OCP} , mV	W, μΩ	C _{dl} , μF
Polerowana	68	-	-	481	0,1333E-4	0,92	+60	40	-
Pasywowana	67	24	75	500	0,6909E-4	0,72	+125	-	-
Z warstwą SiO ₃	68	2	270	6040	-	-	+144	-	14

4. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

Wieloletnie doświadczenia w stosowaniu wszczepów wytwarzanych ze stopu Ni-Ti wykazały, że tego rodzaju implanty zawsze w jakimś stopniu ulegają niekorzystnym interakcjom z otaczającym je środowiskiem tkankowym. Dlatego też w celu poprawy biokompatybilności niezbędna jest odpowiednia modyfikacja, której celem będzie zmiana własności fizykochemicznych warstwy powierzchniowej wyrobu z zachowaniem niezmiennych własności mechanicznych materiału bazowego. Modyfikacji takich dokonuje się np. poprzez nanoszenie warstw tlenkowych w procesach pasywacji chemicznej i utleniania anodowego. Coraz częściej do tych celów stosuje się metodę zol-żel, która pozwala na nakładanie jednorodnych i czystych struktur na powierzchnię materiału. Istotnym elementem w zagadnieniach dotyczących warstw powierzchniowych jest jej szczelność oraz odpowiednia adhezja po modyfikowanym podłożu. Stąd też autorzy pracy, w celu określenia tych własności przeprowadzili badania EIS i scratch-test.

Uzyskane wartości obciążeń krytycznych podczas badań adhezji wykazały bardzo dobre przyleganie warstwy do powierzchni stopu w porównaniu do innych biomateriałów metalowych [6]. Wyniki przeprowadzonych badań EIS potwierdziły, że warstwa SiO₂ posiada bardzo dobre własności zabezpieczające stop Ni-Ti przed oddziaływaniem środowiska korozyjnego. Dodatkowo, w badaniach wykazano, że zastosowanie procesu polerowania elektrochemicznego, który jest prowadzony w celu uzyskania odpowiedniej chropowatości powierzchni było niewystarczające. Po tej obróbce w układzie zastępczym pojawiła się impedancja Warburga, świadcząca o zjawiskach dyfuzyjnych zachodzących na granicy faz: biomateriał – roztwór. Korzystne, wydaje się być również zastosowanie procesu pasywacji chemicznej przed nakładaniem powłoki SiO₂.

Podsumowując, przeprowadzone badania dla stopu Ni-Ti po różnych zabiegach powierzchniowych jednoznacznie wykazały, że warstwa SiO₂ jest przydatna i w sposób zdecydowany poprawia jego biokompatybilność w środowisku tkanek i płynów fizjologicznych.

LITERATURA

- [1] Shabalovskaya S.: Surface, corrosion and biocompatibility aspects of Ni-Tinol as an implant material, *Bio Med Mater Eng*, vol. 12, 2002, p.
- [2] Cui Z., Man H., Yang X.: The corrosion and nickel release behavior of laser surface-melted Ni-Ti shape memory alloys in Hanks solution, *Surface and Coatings Technology*, vol. 192, Issue: 2-3, 2005, 347-353
- [3] Schmehl J.M., Harder C., Wendel H. P., Claussen C. D., Tepe G.: Silicon carbide coating of nitinol stents to increase antithrombogenic properties and reduce nickel release, *Cardiovasc Revasc Med*. vol. 9, Issue 4, 2008, p.255-262

- [4] Walke W., Paszenda Z., Karasiński P., Marciniak J.: TiO₂ and SiO₂ layer deposited by sol-gel method on the Ti6Al7Nb alloy for contact with blood, AMSE, 2012, vol. 55, no.2, p. 78-84
- [5] Trzaska M., Trzaska Z: Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna w inżynierii materiałowej. Wyd OWPW, Warszawa, 2010
- [6] W. Walke, Z. Paszenda, M. Basiaga, P. Karasiński, M. Kaczmarek, EIS study of SiO₂ oxide film on 316L stainless steel for cardiac implants, Information technologies in biomedicine, vol. 4, 2014, p. 403-410

EVALUATION OF THE USEFUL PROPERTIES OF SiO₂ LAYER COATED ON Ni-Ti ALLOY

Abstract: The project included studies about electrochemical properties based on impedance Ni-Ti alloy with an SiO₂ layer. The measurements were performed by using Auto Lab PGSTAT 302N system, equipped in FRA module. As a reference electrode, were used saturated chloro – silver electrode. An auxiliary electrode was a platinum wire. To provide and simulate conditions in real environment, measurements were performed in Ringer solution at the temperature of 37 ± 1 ° C and $\text{pH} = 6.8 \pm 0.2$. To define the SiO₂ layers adhesion to metal substrate, it was made the scratch – test . We used the CSM's open platform equipped with MicroCombi – Tester. In conclusion, the studies which were made showed clearly, that the SiO₂ layer is useful to improve biocompatibility of Ni-Ti alloy.