

Podsumowując można stwierdzić, że, otrzymane wyniki z identyfikacji fazowej potwierdzają następującą sekwencję wytworzonych warstw: bezpośrednio na powierzchni stopu NiTi wytworzyła się cienka warstwa TiN, a na niej osadzona została warstwa TiO₂ – rutylu. Warto podkreślić, że zastosowane parametry procesu jarzeniowego nie spowodowały rozkładu fazy macierzystej na niekorzystne fazy równowagowe Ti₂Ni lub Ni₃Ti. Na dyfraktogramach nie stwierdzono obecności linii dyfrakcyjnej, które byłyby dla nich charakterystyczne.

W potencjodynamicznych pomiarach polaryzacji cyklicznej przeprowadzonych dla tlenoazotowanej elektrody NiTi w RSBF w temperaturze 37°C potencjostat był podłączony do trzech elektrod, a potencjał elektrody pracującej względem elektrody odniesienia, był zadawany w zakresie potencjałów od ujemnych wartości do dodatnich, a następnie zwracany do potencjału wyjściowego zgodnie z normą ASTM F2129-08 [5]. Mierzony był prąd płynący pomiędzy elektrodą pracującą i przeciwelektrodą. Następnie, otrzymana charakterystyka prądowo-napięciowa była przedstawiana w postaci krzywej półlogarytmicznej, na podstawie, której analizowano kluczowe wartości napięcia i prądu. Potencjodynamiczna krzywa polaryzacji anodowej była podstawą do określenia parametrów opisujących odporność korozyjną badanego materiału. Wartość potencjału korozyjnego ($E_{kor}=10,0\pm 0,4$ mV) i gęstości prądu korozyjnego ($j_{kor}=3,45\pm 0,13$ $\mu\text{A cm}^{-2}$) została wyznaczona z minimum obserwowanego na krzywej $\log j=f(E)$. Na RYS.2 można także zaobserwować pętlę histerezy, która świadczy o podatności elektrody na korozję wżerową. Obserwowana wartość potencjału przebicia (ang. breakdown potential, E_b) i gęstości prądu przebicia (ang. breakdown current density, j_b) warstwy TiN/TiO₂ wynosi odpowiednio $2,439\pm 0,001$ V oraz $27,2\pm 4,9$ mA cm⁻². Wartość E_b/j_b jest mniejsza niż 0,01. Potencjał ochronny (ang. protection potential, E_p) wynosi $0,707\pm 0,007$ V i został wyznaczony z powrotnej krzywej anodowo-katodowej w punkcie, w którym gęstość prądowa była mniejsza niż gęstość prądowa zarejestrowana dla krzywej katodowo-anodowej.

Wnioski

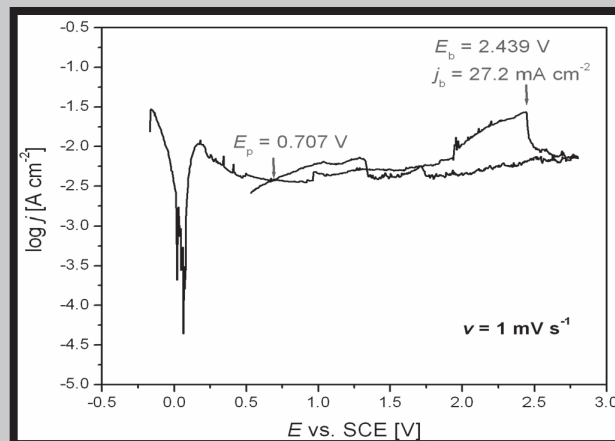
- Na powierzchni stopu NiTi wykazującego pamięć kształtu została utworzona homogeniczna podwójna warstwa składająca się z podwarstwy TiN oraz TiO₂.
- Zastosowane parametry procesu azotowania i utleniania jarzeniowego nie wpłynęły na rozkład fazy macierzystej na niekorzystne fazy równowagowe Ti₂Ni or Ni₃Ti.
- Charakterystyka odporności korozyjnej modyfikowanego stopu NiTi wykazującego efekt pamięci kształtu (potencjał korozyjny: 0,01 V i potencjał przebicia: 2,44 V) wykazała, że proponowana kombinacja warstw TiN/TiO₂ może być z powodzeniem stosowana na antykorozyjne pokrycia stopów NiTi.

Podziękowanie

Badania były finansowane z projektu N N507 230540 fundowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Piśmiennictwo

- [1] T.Yoneyama, S.Miyazaki, "Shape memory alloys for biomedical applications", Woodhead Publishing Ltd., Cambridge 2008.
- [2] Y.Y.Chu, L.C.Zhao, "Shape memory materials and its applications", Proc. of SMST-SMM conference, Kunming 2001, China.
- [3] G.C.McKay, R.MacMacnair, C.MacDonald, M.H. Grant, Biomaterials, 17 (1996) p. 1339.



RYS.2. Potencjodynamiczna krzywa polaryzacji cyklicznej dla tlenoazotowanej elektrody NiTi w RSBF w temperaturze 37°C.

FIG.2. Cyclic potentiodynamic polarization curve for the oxynitrided NiTi electrode in RSBF at 37°C.

The observed breakdown potential, E_b , and breakdown current density, j_b , for the TiN/TiO₂ layer, was found to be 2.439 ± 0.001 V and 27.2 ± 4.9 mA cm⁻², respectively. E_b/j_b was lower than 0.01. The protection potential, $E_p=0.707\pm 0.007$ V, was determined from the reverse anodic-cathodic scan when the current becomes less than the current in the forward cathodic-anodic scan.

Conclusions

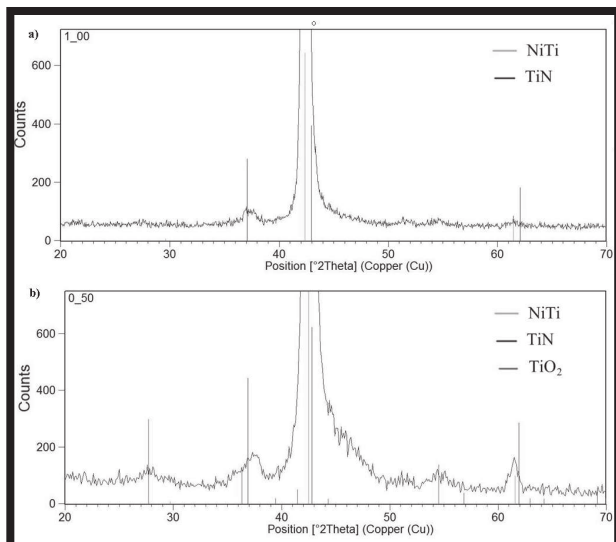
- The homogeneous bilayer coating consisted of the TiN and TiO₂ sublayers was formed on the surface of the NiTi shape memory alloy.
- The applied parameters of the nitriding and oxidation glow discharge process did not cause any decomposition of the parent phase into adverse equilibrium phases of Ti₂Ni or Ni₃Ti.
- Characterization of the corrosion resistance of the modified NiTi shape memory alloy in RSBF (corrosion potential: 0.01 V and breakdown potential: 2.44 V) revealed that the proposed combination of the TiN/TiO₂ layers can be successfully applied as anticorrosion coating for NiTi alloys.

Acknowledgements

The studies were financially supported from the project N N507 230540 funded by The National Science Centre (NCN).

References

- [4] J.Lelaćko, T.Goryczka, T.Wierzchoń, M.Ossowski, B.Łosiewicz, E.Rówiński, H.Morawiec, Solid State Phenomena, 163 (2010) p. 127.
- [5] ASTM F2129-08: Standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements to determine the corrosion susceptibility of small implant devices.



RYS.1. Dyfraktogramy rentgenowskie zarejestrowane przy stałym kącie padania wiązki pierwotnej dla $\alpha=1.0^\circ$ (a) oraz $\alpha=0.5^\circ$ (b).

FIG.1. GIXRD patterns measured at incidence angle of 1.0° (a) and 0.5° (b).

Strukturę stopu NiTi z naniesionymi warstwami badano przy zastosowaniu dyfrakcji promieni rentgenowskich przy stałym kącie padania wiązki pierwotnej (SKP). Badania prowadzono za pomocą dyfraktometru X'Pert-Pro.

Odporność korozyjną tlenoazotanego stopu NiTi badano w roztworze symulowanego płynu ustrojowego Ringera (Solutio Ringeri, Fresenius Kabi) przy pH w zakresie od 6.58 do 7.09 (CP-101 Elmetron pH-meter) w temperaturze $37\pm 1^\circ\text{C}$. Przed każdym pomiarem świeży płyn Ringera był odpowietrzany za pomocą argonu (czystość 99,999%) przez 30 min. Elektrode pracującą stanowił tlenoazotanowy stop NiTi. Przeciwelektrodą była folia Pt (2 cm^2). Wszystkie wartości potencjałów mierzono względem nasyconej elektrody kalomelowej (NEK). Potencjał obwodu otwartego, E_{oc} , stabilizowany był przez 3h. Potencjodynamiczne krzywe polaryzacji cyklicznej rejestrowano z szybkością polaryzacji 1 mV s^{-1} od wartości potencjału o 150 mV bardziej ujemnej względem E_{oc} do $E=2,5\text{ V}$ zgodnie z normą ASTM F2129-08 [5] stosując zestaw elektrochemiczny Autloab PGSTAT12 Potentiostat/Galvanostat firmy Metrohm/Eco Chemie. Po badaniach korozyjnych pH roztworów zmieniało się w zakresie 9,27-10,48.

Wyniki badań i ich dyskusja

Strukturę wytworzonych warstw oraz ich sekwencję określono na podstawie przeprowadzonej identyfikacji fazowej stosując dyfrakcję rentgenowską. Dyfraktogramy były rejestrowane techniką SKP przy wartościach kąta wiązki padającej: 0.3; 0.5; 0.8 oraz 1 stopnia. Na RYS. 1 przedstawiono dyfraktogramy zmierzone przy kątach padania wiązki pierwotnej 0.5 oraz 1 stopnia. Na dyfraktogramie zmierzonym pod kątem 1 stopnia występujące linie dyfrakcyjne były zidentyfikowane jako pochodzące od fazy macierzystej stopu NiTi – B2 (PDF-2 karta nr 65-0917) oraz TiN (PDF-2 karta nr 65-0414). Oznacza to, że bezpośrednio na powierzchni stopu NiTi została utworzona cienka warstwa TiN. Zmniejszenie kąta padania wiązki pierwotnej do wartości 0.5 stopnia spowodowało zmniejszenie jej głębokości penetracji. Na dyfraktogramie zarejestrowanym przy kącie 0.5 stopnia oprócz wcześniej zidentyfikowanych faz stwierdzono obecność dodatkowych linii dyfrakcyjnych przynależących do tlenku tytanu - TiO_2 (PDF-2 karta nr 77-0441).

Strukturę of the coated NiTi alloy was studied using the grazing incidence X-ray diffraction technique (GIXRD) using X-ray diffractometer X'Pert-Pro.

Corrosion resistance of the oxynitrided NiTi alloy was studied in Ringer's simulated body fluid (RSBF, Solutio Ringeri, Fresenius Kabi) of pH ranging from 6.58 to 7.09 (CP-101 Elmetron pH-meter) at $37\pm 1^\circ\text{C}$. Before each measurement the fresh RSBF was deaerated by bubbling Ar (99.999% purity) for 30 min. The working electrode was the oxynitrided NiTi alloy. The counter electrode was a Pt foil (2 cm^2). All measured potentials are referred to the saturated calomel electrode (SCE). Open circuit potential, E_{oc} , was stabilized for 3h. Cyclic potentiodynamic polarization curves were registered at a sweep rate of 1 mV s^{-1} from the potential value 150 mV more negative in relation to E_{oc} to $E = 2.5\text{ V}$ in accordance with the ASTM F2129-08 standard [5] using a Metrohm/Eco Chemie Autloab PGSTAT12 Potentiostat/Galvanostat Electrochemical System. The solution pH after corrosion tests changed in the range of 9.27-10.48.

Results and discussion

Structure of deposited layers and their sequence was determined from the phase analysis done with use of the X-ray diffraction patterns. The GIXRD patterns were collected at constant incidence angle of: 0.3, 0.5, 0.8 and 1 degrees. FIG. 1 shows the GIXRD pattern measured for oxynitrided NiTi sample at incidence angle of 0.5 and 1 degree. At the diffraction pattern measured at $\alpha=1$ degree the diffractions lines were identified, which belong to the parent phase – B2 (PDF-2 card no 65-0917) and to TiN (PDF-2 card no 65-0414). It means that directly on the surface of NiTi alloy the thin TiN layer was formed. Decreasing of the angle of incidence beam to 0.5 degree caused that its penetration depth was lower. The diffraction pattern registered at angle of 0.5 degree revealed, apart from the presence of previously identified phases, also the occurrence of additional diffraction lines, which were belonging to the TiO_2 phase (PDF-2 card no 77-0441). Summing-up, it could be ascertained that the obtained results of phase identification, confirmed the following sequence of the deposited layers: directly on the surface of the NiTi alloy the thin TiN layer was formed, and on that, the TiO_2 (rutile) layer was deposited. It is worthy to notice that the applied parameters of the glow discharge process did not cause any decomposition of the parent phase into adverse equilibrium phases of Ti_2Ni or Ni_3Ti . In the X-ray diffraction patterns no presence of diffraction lines, which would be characteristic for them, was ascertained.

In cyclic potentiodynamic polarization measurements carried out for the oxynitrided NiTi electrode in RSBF at 37°C , the potentiostat was connected to three electrodes, and the potential of the working electrode, with respect to the reference, was scanned through a voltage range from negative to positive, and then reversed to its starting potential according to the ASTM F2129-08 [5]. The resulting current between the working and counter electrodes was recorded. The obtained current-voltage characteristic was then plotted on a semi-log graph, allowing the resulting curve to be analyzed for key-point voltages and currents (FIG.2). The potentiodynamic anodic polarization curve was the basis for determination the parameters describing the corrosion resistance of the material under investigation. The values of corrosion potential ($E_{\text{corr}}=10.0\pm 0.4\text{ mV}$) and corrosion current density ($j_{\text{corr}}=3.45\pm 0.13\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$), were determined from the minimum observed in the curve of $\log j=f(E)$. One can also see that hysteresis is present in FIG.2 which indicates the susceptibility of the electrode to pitting corrosion.

ANTYKOROZYJNA WARSTWA TiN/TiO₂ DLA OCHRONY POWIERZCHNI STOPU NiTi WYKAZUJĄCEGO EFEKT PAMIĘCI KSZTAŁTU

T.GORYCZKA^{*1}, B.ŁOSIEWICZ¹, J.LEŁĄTKO¹, T.WIERZCHOŃ²

¹UNIWERSYTET ŚLĄSKI, ŚLĄSKIE MIĘDZYUCZELNIANE CENTRUM
EDUKACJI I BADAŃ INTERDYSCYPLINARNYCH,
INSTYTUT NAUKI O MATERIAŁACH,
UL. 75 PUŁKU PIECHOTY 1A, 41-500 CHORZÓW

²POLITECHNIKA WARSZAWSKA, WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,
UL. WOŁOSKA 141, 02-507 WARSZAWA

*E-MAIL: TOMASZ.GORYCZKA@US.EDU.PL

[*Inżynieria Biomateriałów, 122-123, (2013), 58-60*]

Wstęp

Stopy Ni-Ti wykazujące efekt pamięci kształtu są znane z praktycznych zastosowań w medycynie [1]. Powodem tak licznych zastosowań jest występujący w nich efekt pamięci kształtu, pojawiający się pod wpływem zmiany temperatury. Stopy NiTi z powodzeniem były zastosowane na klamry, pierścienie czy druty ortodontyczne itd. [2]. Jednakże nadal w literaturze istnieje dyskusja nad ich biokompatybilnością i odpornością korozyjną.

W celu ochrony ludzkiego organizmu przed migracją jonów niklu zostało zaproponowanych szereg technik. Dane literaturowe opisują zastosowanie pokryć stopów azotkami tytanu, tlenkami tytanu lub warstwami diamentopodobnymi, które mają stanowić barierę przeciwko uwalnianiu się niklu i dostatecznie redukować korozję stopów [3]. Ponadto zachowanie odpowiedniej gładkości powierzchni pozwala na redukcję przyczepności bakterii oraz tworzenie się biofilmów. Zastosowanie metod osadzania warstw tlenkowych, azotkowych i in. wymaga stosowania podwyższonej temperatury [4], co może prowadzić do rozkładu fazy β na fazy równowagowe takie, jak Ni₃Ti czy Ti₂Ni. Efekt pamięci kształtu jest ściśle powiązany z odwracalną przemianą martenzytyczną, która zachodzi pomiędzy fazą β a martenzytem. Zatem, zmniejszanie w stopie udziału fazy β wpływa na efekt pamięci kształtu poprzez zmniejszenie stopnia odzysku kształtu.

Celem prezentowanej pracy było naniesienie cienkiej, podwójnej warstwy składającej się z podwarstwy azotku tytanu oraz dwutlenku tytanu na powierzchnię stopu NiTi wykazującego efekt pamięci kształtu. Warstwa ta ma pełnić rolę antykorozyjną i ochronną dla stopu NiTi. Jako technikę nanoszenia podwarstwy TiN i TiO₂ zastosowano odpowiednio azotowanie i utlenianie jarzeniowe.

Część eksperymentalna

Do badań zastosowano komercyjny stop NiTi o nominalnym składzie chemicznym: 50,6%at. Ni oraz 49,4%at. Ti. Powierzchnia próbek wyciętych w kształcie prostokąta o wymiarach 12 mm x 8 mm x 0,8 mm została wypolerowana mechanicznie z końcową gradacją roztworu koloidalnego 1 μ m. Antykorozyjna warstwa utworzona z azotku oraz dwutlenku tytanu została naniesiona techniką jarzeniową. Najpierw powierzchnię stopu NiTi poddano azotowaniu w temperaturze 300°C przez 15 minut, a następnie otrzymaną powierzchnię utleniano w temperaturze 300°C przez 10 minut.

ANTICORROSION TiN/TiO₂ LAYER FOR SURFACE PROTECTION OF NiTi SHAPE MEMORY ALLOY

T.GORYCZKA^{*1}, B.ŁOSIEWICZ¹, J.LEŁĄTKO¹, T.WIERZCHOŃ²

¹UNIVERSITY OF SILESIA, SILESIAN INTERDISCIPLINARY
CENTRE FOR EDUCATION AND RESEARCH,
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE,
1A 75 PUŁKU PIECHOTY STR., 41-500 CHORZÓW, POLAND

²WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING,
141 WOŁOSKA STR., 02-507 WARSZAW, POLAND

*E-MAIL: TOMASZ.GORYCZKA@US.EDU.PL

[*Engineering of Biomaterials, 122-123, (2013), 58-60*]

Introduction

The NiTi shape memory alloys have been recognized as a material suitable for application in medicine [1]. It is due to the presence of a unique effect connected to shape change as a result of temperature increase or decrease. The NiTi alloy was successfully applied for clamps, rings, orthodontic wires ect. [2]. However, there still exists discussion over their biocompatibility and corrosion resistance.

In order to protect human body against migration of nickel ion several covering techniques was proposed. It was reported that, protective coating with titanium nitrides, titanium oxides or diamond-like phase seems to be an attractive way to create a barrier against ion of nickel and sufficiently reduces corrosion [3]. Additionally, surface smoothing reduces adhesion of bacteria as well as a biofilm formation. Applied deposition processes (oxidation, nitriding etc.) require elevation of temperature [4]. However, it may lead to decomposition of the β -phase to equilibrium phases such as: Ni₃Ti and Ti₂Ni. The shape memory effect is closely correlate to the reversible martensitic transformation which occurs between the β -phase and martensite. Decrease of the β -phase amount causes decrease of the shape memory effect.

The aim of the presented paper was deposition of thin bilayer, composed from titanium nitride and titanium dioxide sublayers, on surface of NiTi shape memory alloy. Such a layer is supposed to play anticorrosion and protective role for the NiTi alloy. As a technique of the TiN and TiO₂ sublayer deposition, the nitriding and oxidation glow discharge was applied, respectively.

Experimental data

The commercial NiTi alloy with nominal chemical composition: 49.4 at.% Ti and 50.6 at.% Ni was used as a substrate for titanium nitride and oxide deposition. Surface of rectangular samples of the alloy with dimension of 12 mm x 8 mm x 0.8 mm was prepared by means of mechanical polishing with diamond suspensions down to 1 μ m colloidal suspension. Anticorrosion layer, formed from titanium nitride and dioxide, were deposited using glow discharge technique. First, sample was nitrided at 300°C for 15 minutes, then oxidized at 300°C for 10 minutes.

Podziękowania

Praca finansowana z projektu Nr N N518 286040 pt. "Egzoluminarne zespalanie jelit materiałami biodegradowalnymi typu nici lub kształtki z zastosowaniem nowatorskiego zszywacza".

Acknowledgements

The investigations were supported by grant No. N N518 286040 of the National Science Centre.

Piśmiennictwo

- [1] W. Feil, H. Lippert, P. Lozac'h, G. Palazzini (eds). Atlas of Surgical Stapling 2000. Heidelberg: Johann Ambrosius Barth. 2000
British Journal of Surgery Society
- [2] A. Thiede, R. Engemann, S. Vogel, B. Lünstedt: Multiple Application of the Bioabsorbable Anastomosis Ring in Gastrointestinal Surgery. Intestinal Anastomoses with Bioabsorbable Anastomosis Rings Springer, Berlin 1993, 75-93

References

- [3] M. L. Corman, E. D. Prager, T. G. Hardy, M. P. Bubrick: Comparison of the Valtrac biofragmentable anastomosis ring with conventional suture and stapled anastomosis in colon surgery. *Bubrick Diseases of the Colon & Rectum* 1989, Vol. 32, Issue 3, 183-187
- [4] R. Drop, S. Mazurkiewicz, Z. Woźny, P. Majcher, A. Tabor: New egzoluminal circular surgical stapler., *Acta Bioeng Biomech.* 2010;12(3):113-7.

NOWE BIODEGRADOWALNE PIERŚCIENIE DO ZESPALANIA JELITA GRUBEGO

ROMUALD DROP¹, STANISŁAW MAZURKIEWICZ²,
BARBARA SZARANIEC^{3*}, ZENON WOŹNY², KAROL GRYŃ³,
RAFAL CYGAN¹

¹SZPITAL SPECJALISTYCZNY IM. STEFANA ŻEROMSKIEGO,
ODDZIAŁ CHIRURGII OGÓLNEJ I NACZYŃ.

UL. NA SKARPIE 66, 31-913, KRAKÓW

²POLITECHNIKA KRAKOWSKA IM. TADEUSZA KOŚCIUSZKI,
INSTYTUT MECHANIKI STOSOWANEJ,

AL. JANA PAWŁA II 37, 31-864 KRAKÓW

³AGH AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA,
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI,
AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW

*E-MAIL: SZARAN@AGH.EDU.PL

Streszczenie

Próby łączenia jelit za pomocą implantów sięgają początków XIX w, kiedy to opracowane zostały pierwsze pierścienie zespalające przez Denansa (1827) i Henroza (1826). Kolejna konstrukcja zaproponowana przez Murphyeego, tzw. guzik Murphyeego, stała się inspiracją dla komercyjnych implantów, ulegających fragmentacji pierścieni Valtrac® (Biofragmentable Anastomotic Ring) do zespołów jelitowych, których produkcję w latach osiemdziesiątych XX wieku rozpoczęła firma Davis & Geck. Równocześnie rozwijane były techniki zespalania jelit za pomocą staplerów (Hültl 1908, Petz 1924, Androsow 1950), które również w latach osiemdziesiątych XX wieku stały się jednym ze standardów postępowania w chirurgii jelita grubego. Prace nad opracowaniem skutecznego, łatwego w aplikacji i ulegającego w pełni biodegradacji implantu do zespołów jelit nadal trwają. Zakładają one dążenie do możliwie najmniejszego uszkodzenia tkanek, zapewnienia szczelności zespolenia i odpowiedniej wielkości jego światła, przy zachowaniu prawidłowego ukrwienia i niewywoływaniu nadmiernego napięcia w jelitach.

Jedną z propozycji nowoczesnego rozwiązania problemu związanego z zespalaniem jelita grubego może stanowić w pełni biodegradowalny układ pierścieni wykonany z poliestrów alifatycznych moczonych bezszwowo. Aplikacja pierścieni zakłada odwinięcie zespalanych części jelita na zewnątrz jego światła, a następnie ich połączenie przez docisk dzięki odpowiedniemu systemowi blokującemu. Prototypy implantów do zespalania jelit otrzymano metodą wtrysku przy użyciu wtryskarki ślimakowej Multiplas. Temperatura wtrysku wynosiła 160-170°C, a ciśnienie w układzie 60-90 kg/cm². Prototypy implantów wykonano z polimeru resorbowalnego - polilaktynu PLA firmy NatureWork, USA (PLA Ingeo 3251D). Pierwsze doświadczenia prowadzone *in vitro* i *in vivo* wskazują, że wykonane implanty mogą z powodzeniem spełniać wspomniane powyżej założenia i dodatkowo dzięki łatwej aplikacji znacznie skrócić czas trwania operacji. Zaproponowana konstrukcja układu pierścieni oraz właściwości fizyko-mechaniczne zastosowanego materiału polimerowego pozwoliły w prosty sposób zespolić jelito uzyskując jednakowy regulowany docisk na jego obwodzie.

[Inżynieria Biomateriałów, 122-123, (2013), 56-57]

NEW BIODEGRADABLE RINGS FOR LARGE INTESTINE INTEGRATION

ROMUALD DROP¹, STANISŁAW MAZURKIEWICZ²,
BARBARA SZARANIEC^{3*}, ZENON WOŹNY², KAROL GRYŃ³,
RAFAL CYGAN¹

¹THE STEFAN ŻEROMSKI SPECIALIST HOSPITAL,
DEPARTMENT OF GENERAL AND VASCULAR SURGERY,
66 NA SKARPIE STR., 31-913 KRAKÓW, POLAND.

²CRACOW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
37 JAN PAWEŁ II AVE., 31-864 KRAKÓW, POLAND

³AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY,
FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS,
30 MICKIEWICZ AVE., 30-059 KRAKÓW, POLAND

*E-MAIL: SZARAN@AGH.EDU.PL

Abstract

The attempts at integrating intestines by means of implants date back to the beginning of the 19th century, when integrating rings were developed by Denans (1827) and Henroz (1826). Another construction, proposed by Murphy, the so called, Murphy's button, became an inspiration for commercial implants – the Valtrac® fragmentable rings (Biofragmentable Anastomotic Rings) for intestine integration, whose production was initiated in 1980s by Davis & Geck. Simultaneously developed were techniques of intestine integration with the use of staplers (Hültl 1908, Petz 1924, Androsow 1950), which, also in the 1980s, became one of the standards for large intestine surgery procedures. Works on the development of an effective, easily applicable and fully biodegradable implant for intestine integration are still being conducted.

The main goal, providing a minimal tissue damages, is to obtain a leakproof anastomosis with a proper size of its inner diameter along with the preservation of the adequate blood supply and no excessive tensions in the intestines.

One of the proposals of a modern solution to the problem connected with large intestine integration can be a fully biodegradable system of rings made of seamless-mounted aliphatic polyesters. The applying procedure assumes turning parts of the intestine, which are meant to be integrated, inside-out and stretching their edges on the rings. Next, rings are joined together by pressing them "face to face" and locking with the appropriate seamless blocking system. Prototypes of large intestine integration implants were obtained by the injection moulding (screw injection moulding machine Multiplas). The injection temperature was 160-170°C and the pressure in the system was 60-90 kg/cm². The implant prototypes were prepared from a polymer – the PLA polylactide by NatureWork, USA (PLA Ingeo 3251D). The initial *in vitro* and *in vivo* experiments show that the elaborated implants can successfully meet the above mentioned assumptions and, additionally, because of their easy application, significantly shorten the time of the surgical procedure. The proposed construction of the ring system and the physico-mechanical properties of the applied polymer material made it possible to easily integrate the intestine and achieve a similar, regulated, pressure on its circumference. [Engineering of Biomaterials, 122-123, (2013), 56-57]

Z danych przedstawionych w TABELI 1 widać, że powłoka TiO_2 powoduje istotne podwyższenie wartości potencjału przebicia, przy jednoczesnym obniżeniu wartości potencjału repasywacji. Próbki stopu z powłoką TiO_2 wykazują różną odporność na korozję wżerową w roztworze NaCl w zależności od jego pH. W roztworze o odczynie kwaśnym (pH=4.5) potencjał przebicia wynosi ok. 1.2 V, podczas gdy w roztworze o pH=7.4 potencjał ten przyjmuje wyższą wartość ok. 1.5 V. Obecność albuminy wpływa istotnie na wartość potencjału E_b tylko w przypadku roztworu o pH=4.5. Wartości potencjału repasywacji próbek z powłoką TiO_2 są zależne jedynie od pH roztworu pomiarowego - wraz ze wzrostem pH potencjał ten ulega obniżeniu.

Analiza mikroskopowa zniszczeń korozyjnych pokazała, że w przypadku samego stopu M30NW powstawały wżery o kształcie głębokich szczelin w obszarach blisko uszczelki. Natomiast w przypadku tego stopu z powłoką TiO_2 zniszczenia korozyjne były wżerami o kształcie kolistym, rozłożonymi przypadkowo na całej powierzchni. Charakter powstających zniszczeń jest niezależny zarówno od pH roztworu jak i dodatku białka.

Wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że modyfikacja powierzchni stopu M30NW powłoką TiO_2 powoduje zwiększenie odporności korozyjnej badanego stopu. Najlepsze właściwości antykorozyjne powłoka ta wykazuje w roztworze NaCl o pH 4.5 bez dodatku białka - szybkość korozji stopu po modyfikacji jest 10-krotnie niższa niż tego stopu bez warstw. W przypadku roztworu NaCl o pH 7.4 powłoka TiO_2 powoduje zmniejszenie szybkości korozji stopu w mniejszym stopniu - ok. 5 razy. Antykorozyjne działanie powłoki TiO_2 widoczne jest również przy polaryzacji anodowej stopu - w obydwu roztworach potencjał przebicia stopu z powłoką TiO_2 był znacząco wyższy niż dla stopu niepokrytego. Dodatek albuminy ma niejednoznaczny wpływ na antykorozyjne właściwości powłoki TiO_2 w potencjale korozyjnym. W przypadku polaryzacji anodowej wpływ białka widać jedynie w roztworze o pH 4.5 - albumina powoduje istotne zwiększenie potencjału przebicia.

Podziękowania

Badania wykonane zostały w ramach grantu NCN Nr N 507 501339. Stop biomedyczny M30NW zakupiony został w firmie MEDGAL (Białystok, Polska).

Piśmiennictwo

- [1] Siva Rama Krishna D., Sun Y., Thermally oxidised rutile- TiO_2 coating on stainless steel for tribological properties and corrosion resistance enhancement, *Applied Surface Science*, 252 (2005) 1107–1116.
- [2] Shen G.X., Chen Y.C., Lin C.J., Corrosion protection of 316 L stainless steel by a TiO_2 nanoparticle coating prepared by sol-gel method, *Thin Solid Films*, 489 (2005) 130–136.
- [3] Shan C.X., Hou X., Choy K.-L., Corrosion resistance of TiO_2 films grown on stainless steel by atomic layer deposition, *Surface & Coatings Technology*, 202 (2008) 2399–2402.
- [4] Paduch D.A., Niedzielski J., Materiały biomedyczne. Część I: Pojęcie filmu biologicznego (biofilmu) i fizykochemiczne podstawy przyczepności substancji organicznych do biomateriałów, *Chirurgia Polska*, 7 (2005) 180–191.
- [5] ISO Standard 5832-9:2007 Implants for surgery - Metallic materials - Part 9: Wrought high nitrogen stainless steel

From the data presented in TABLE 1 it can be seen that TiO_2 coating results in a significant increase in the breakdown potential, while decreasing the repassivation potential. The alloy samples coated with TiO_2 have different resistance to pitting corrosion in a solution of NaCl depending on its pH. In acidic solution (pH=4.5) breakdown potential is approximately 1.2 V, while in the solution of pH=7.4 the potential has a higher value of about 1.5 V. The presence of albumin significantly affects the value of the potential E_b only in the case of a solution with pH of 4.5. Values of repassivation potential of the samples with TiO_2 coating are dependent only on the pH of the test solution - with increasing pH, this potential is lowered.

Microscopic analysis of corrosion damage has shown that in the case of the uncoated M30NW alloy pits in the shape of the deep crevices were formed close to the gasket. Whereas in the case of alloy with TiO_2 coating the corrosion damage was in the shape of a circular pits, distributed randomly on the whole surface. The nature of the resulting damage was independent of both the pH of the solution and the addition of protein.

Conclusions

On the basis of performed studies it was found that the modification of the M30NW alloy surface by TiO_2 coating increases the corrosion resistance of the investigated alloy. The best anticorrosive properties this coating exhibits in NaCl solution with pH of 4.5 and without the addition of protein - corrosion rate of the alloy after modification is 10-fold lower than corrosion rate of the uncoated alloy. In the case of NaCl solution with pH of 7.4 the TiO_2 coating reduces the corrosion rate of the alloy to a lesser extent - about 5 times. Anticorrosive effect of TiO_2 coating is visible also during the anodic polarization - in both solutions breakdown potential for the alloy with TiO_2 coating was significantly higher than for the uncoated alloy. The addition of albumin has an ambiguous effect on the anticorrosion properties of the TiO_2 coating at the corrosion potential. In the case of anodic polarization the protein effect is visible only in NaCl solution at pH of 4.5 - albumin causes significant increase in the breakdown potential.

Acknowledgments

The investigations were supported by grant No. N N507 501339 of the National Science Centre. The M30NW biomedical alloy was bought from MEDGAL (Białystok, Poland).

References

- [6] Burnat B., Błaszczuk T., Leniart A., Scholl H., The effect of TiO_2 sol-gel layers on corrosion properties of M30NW biomedical alloy in 0.9% NaCl solution, *Engineering of Biomaterials*, 106-108 (2011) 133-139.
- [7] Calle L.M., Kolody M.R., Vinje R.D., Corrosion behavior of stainless steels in neutral and acidified sodium chloride solutions by electrochemical impedance spectroscopy, [in:] Shifler D.A. (ed.) *Corrosion in Marine and Saltwater Environments II*, Electrochemical Society, 2005, 143–154.
- [8] ASTM G 102-89:2004 Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements