

ELEKTROCHEMICZNA ODPORNOŚĆ KOROZYJNA STOPÓW NiTi

B. ŁOSIEWICZ¹, Z. LEKSTON¹, M. FREITAG¹, T. WIERZCHOŃ²,
J. LELAŃKO¹

¹UNIWERSYTET ŚLĄSKI, INSTYTUT NAUKI O MATERIAŁACH,
UL. BANKOWA 12, 40-007 KATOWICE, POLSKA

²POLITECHNIKA WARSZAWSKA, WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,
UL. WOŁOSKA 141, 02-507 WARSZAWA, POLSKA
E-MAIL: BOZENA.LOSIEWICZ@US.EDU.PL

[*Inżynieria Biomateriałów, 109-111, (2011), 15-17*]

Wstęp

Stopy NiTi stosowane na implanty medyczne muszą wykazywać wystarczającą elektrochemiczną odporność korozyjną na działanie środowiska organizmu ludzkiego w celu utrzymania strukturalnej integralności i funkcjonalności implantu oraz zminimalizowania wydzielania się toksycznych substancji, które w przeciwnym razie mogą wchodzić w niepożądane reakcje z otaczającymi tkankami. Jednym z wyzwań stawianych w produkcji implantów medycznych jest zastosowanie krótkoterminowych badań in vitro do oszacowania długoterminowego in vivo zachowania korozyjnego implantów. Obecnie preferowaną metodą określania korozyjnego zachowania in vitro zarówno gotowych implantów jak i ich podelementów jest norma międzynarodowa ASTM F2129-08 [1]. Jest to niszcząca metoda badań, która pozwala oszacować podatność na korozję małych, metalicznych implantów medycznych za pomocą cyklicznej polaryzacji potencjodynamicznej. Norma ta jest przeznaczona do badań małych implantów wykonanych z metali lub ich stopów, wykazujących stosunkowo wysoką odporność na korozję. W prezentowanej pracy podsumowano wyniki doświadczalne dotyczące określania elektrochemicznej odporności korozyjnej stopów NiTi uzyskane zgodnie z normą ASTM F2129-08 [1].

Elektrochemiczne badania korozyjne medycznych implantów niti

Zgodnie z normą ASTM F2129-08 [1] w badaniach elektrochemicznych próbka metalowa (elektroda pracująca) jest eksponowana w roztworze fizjologicznym w naczyniu badawczym, w którym umieszczona jest również elektroda odniesienia (nasycony kalomel) i przeciwelektroda. Potencjostat jest podłączony do tych trzech elektrod, a skanuje się potencjał elektrody pracującej w odniesieniu do elektrody referencyjnej. Doświadczalnie rejestrowany jest prąd pomiędzy elektrodą pracującą i przeciwelektrodą. Każda próbka przed rozpoczęciem cyklicznej polaryzacji jest eksponowana w odpowietrzonym i ogrzanym roztworze przez 1h przy potencjale obwodu otwartego (E_{oo}). Skanowanie rozpoczyna się przy potencjale o 100 mV bardziej ujemnym względem E_{oo} , a następnie kontynuowane jest z szybkością polaryzacji 1 mV/min w kierunku anodowych potencjałów, rejestrując przejście katodowo-anodowe, aż do potencjału przebicia (E_{pb}), przy którym pojawiają się wżery. Następnie kierunek skanowania jest odwracany i pomiar przebiega w kierunku potencjałów katodowych aż do potencjału ochronnego lub ustalonej wartości końcowej prądu (RYS. 1a). Taki skan jest później przedstawiany w układzie pół-logarytmicznym, który zezwala na analizę kluczowych wartości prądu

ELECTROCHEMICAL CORROSION RESISTANCE OF NiTi ALLOYS

B. ŁOSIEWICZ¹, Z. LEKSTON¹, M. FREITAG¹, T. WIERZCHOŃ²,
J. LELAŃKO¹

¹UNIVERSITY OF SILESIA, INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE,
12 BANKOWA STR., 40-007 KATOWICE, POLAND

²WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING,
141 WOŁOSKA STR. 141, 02-507 WARSZAWA, POLAND
E-MAIL: BOZENA.LOSIEWICZ@US.EDU.PL

[*Engineering of Biomaterials, 109-111, (2011), 15-17*]

Introduction

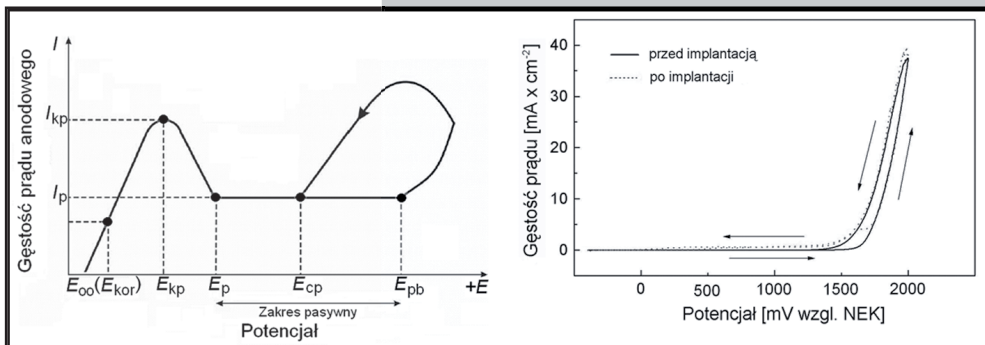
NiTi alloys used as medical implants must exhibit sufficient electrochemical corrosion resistance to the environment presented by the human body to maintain their structural integrity and functionality, as well as to minimize the release of toxic substance that otherwise might react adversely with surrounding tissues. One of the challenges faced by medical-implant manufactures is the use of short-time in vitro data to evaluate the long-term in vivo corrosion performance of implants. At present, the ASTM International Standard F2129-08 [1] is the preferred method for evaluating the in vitro corrosion performance of both finished implants and their subcomponents. This is a destructive test which assesses the corrosion susceptibility of small, metallic, implant medical devices, or components thereof, using cyclic potentiodynamic polarization. This standard is intended for use on implantable devices made from metals and their alloys with a relatively high resistance to corrosion. The presented work summarizes experimental results concerning determination of electrochemical corrosion resistance of NiTi alloys using the ASTM F2129-08 standard [1].

Electrochemical corrosion testing of medical niti implants

In accordance with the ASTM F2129-08 standard [1] in the electrochemical tests, a metal specimen (working electrode) is exposed to the physiological solution in a test cell fitted with a reference electrode (saturated calomel) and a counter electrode. The potentiostat is connected to these three electrodes, and the potential of the working electrode, with respect to the reference, is scanned. The resulting current between the working and counter electrodes is recorded. Each sample is exposed to the deaerated and heated solution for 1h at open-circuit potential (E_{ocp}) prior to commencing the cyclic polarization scan. Scans begin at 100 mV negative to the E_{ocp} , then proceed in a forward direction at 1 mV/min through the cathodic/anodic transition and continue on to a potential of breakdown (E_{pb}) at which pitting start occur. At a present current the scan direction is reversed and proceeds in the negative direction until a protection potential is found or the preset final current is achieved (FIG. 1a). This scan is then plotted on a semi-log graph, allowing the resulting polarization curve to be analyzed for key-point voltages or currents. The hysteresis loop formed by polarization curve is an indication of the susceptibility of the tested material to pitting corrosion. The best performing materials in terms of pitting corrosion have relatively little or no hysteresis effect. Theoretical anodic polarization curve and an example of the experimental anodic polarization scan for the NiTi alloy passivated in steam autoclave that

i potencjału na krzywej polaryzacji. Pętla hysterezy utworzona przez krzywą polaryzacji wskazuje jak duża jest podatność badanego materiału na korozję wżerową. Materiały o najwyższej odporności na korozję wżerową posiadają stosunkowo małą pętlę hysterezy lub wykazują brak efektu hysterezy. Teoretyczna krzywa polaryzacji anodowej oraz przykład doświadczalnego skanu anodowego dla stopu NiTi pasywowanego w parowym autoklawie, wykazującego bardzo małą pętlę hysterezy, przedstawiono odpowiednio na RYS.1 a i b.

Kluczowe wyniki elektrochemicznej odporności korozyjnej stopu NiTi pasywowanego w autoklawie [2] oraz po procesie niskotemperaturowego azotowania (poniżej 400°C) [3,4] i tlenoazotowania jarzeniowego [5-7] zestawiono w TAB.1.



RYS. 1. Teoretyczna (a) i doświadczalna (b) krzywa polaryzacji anodowej dla kłamry NiTi pasywowanej w autoklawie przed i po 6 miesiącach implantacji w organizmie pacjenta [2].
FIG. 1. Theoretical (a) and experimental (b) anodic polarization curve for NiTi staple passivated in autoclave before and after 6 months of implantation in the patient organism [2].

exhibits a very small hysteresis loop [2] is shown in FIGS. 1a and b, respectively.

Key-point data of electrochemical corrosion resistance for the NiTi alloy passivated in autoclave [2], after low-temperature glow discharge nitriding (below 400°C) [3,4] and nitriding/oxidizing [5-7], are summarized in TAB.1.

The best parameters of corrosion resistance were revealed for NiTi alloys covered with the layers of a relatively

TABELA 1. Kluczowe dane elektrochemiczne dla stopu NiTi po pomiarach potencjodynamicznych [2-7].

TABLE 1. Key-point electrochemical data for NiTi alloy from the potentiodynamic measurements [2-7].

*RSBF and TSBF is Ringer's and Tyrode's simulated body fluid, respectively.

Modyfikacja stopu NiTi NiTi alloy modification	Parametry procesu / Parameters of the process	E_{oo} (mV)	E_{pb} (V)	J_{pb} (mA/cm ²)	Roztwór Solution*
Sterylizacja w autoklawie Sterilization in autoclave	3,5 min – przed implantacją / before implantation	-245	1,98	33,4	Ringer'a
	3,5 min – po implantacji / after implantation	-298	1,98	33,1	Ringer'a
Niskotemperaturowe azotowanie jarzeniowe Low-temperature glow discharge nitriding	90 min	-479	1,93	27,3	Tyrode'a
	300°C/10min	-365	2,39	7,5	Tyrode'a
	300°C/1h	-455	2,41	12,3	Tyrode'a
	300°C/1h, chłodzenie w H ₂ / cooling in H ₂	-394	2,36	13,5	Tyrode'a
Niskotemperaturowe tlenoazotowanie jarzeniowe Low-temperature glow discharge nitriding/oxidizing	350°C/10min	-321	3,24	37,1	Tyrode'a
	400°C/5min	-80	2,10	-	Tyrode'a
	200°C/10min	-382	2,21	53,4	Tyrode'a
	250°C/10min	-471	2,36	12,2	Tyrode'a
Niskotemperaturowe tlenoazotowanie jarzeniowe Low-temperature glow discharge nitriding/oxidizing	250°C/10min (więcej O ₂) / (more O ₂)	-339	2,35	4,6	Tyrode'a
	380°C/15min/N ₂ +5%powietrza/ air	-83	1,94	-	Tyrode'a
	Grzanie / Heating Ar+H ₂ /300°C/1,5h/N ₂ +300°C/30min/O ₂	-145	2,42	24,8	Tyrode'a
	Grzanie / Heating 5%H ₂ /350°C/1,5h/N ₂ +400°C/15min/O ₂	-8	2,87	-	Tyrode'a

Najlepsze parametry odporności korozyjnej wykazują stopy NiTi pokryte warstwami o stosunkowo dużej grubości, wytworzonymi w procesie jarzeniowym w temp. powyżej 300°C. W tych warunkach uzyskiwano potencjały przebicia nawet powyżej 3V. Wartości E_{pb} wzrastają wraz z grubością warstw. Uwzględniając strukturę otrzymywanych warstw oraz fakt tworzenia się warstwy pośredniej złożonej z fazy międzymetalicznej Ni₃Ti lub Ni₂Ti [3,4] można stwierdzić, że warstwy te mogą poprawiać właściwości ciernie oraz biotolerancję stopów NiTi, jednak tylko tych stosowanych bez wykorzystywania zjawiska pamięci kształtu. W innych przypadkach należy stosować proces jarzeniowego otrzymywania warstw w temperaturach do 300°C. Zarówno azotowane jak i tlenoazotowane warstwy otrzymywane w takich warunkach wykazują stosunkowo wysoką odporność korozyjną, gdzie wartości E_{pb} wynoszą ok. 2,2-2,3V i są wyższe

large thickness, obtained in the glow discharge process at temperatures above 300°C. For these conditions, the breakdown potential even above 3V were obtained. The E_{pb} values increase with increasing the layer thickness. Taking into account both the structure of the obtained layers and the fact that a sublayer consisting of a Ni₃Ti or Ni₂Ti intermetallic phase is formed [3,4], it can be ascertained that these layers are able to improve frictional properties and biotolerance of NiTi alloys, however, only those applied without the use of the shape memory phenomenon. In other cases, the process of glow discharge at temperatures up to 300°C should be used for the obtainment of layers. The nitrided and oxynitrided layers alike obtained at such temperatures exhibit a relatively high corrosion resistance, where the E_{pb} values are around 2.2-2.3V and are higher as compared to the E_{pb} of ~2.0V that are observed for the layers formed by sterilization in autoclave.

niż w przypadku E_{pb} ok. 2,0V uzyskiwanych dla warstw otrzymanych przez sterylizację w autoklawie.

Podsumowanie

Poprawa elektrochemicznej odporności korozyjnej stopów NiTi przeznaczonych na implanty medyczne wykorzystujące efekt pamięci kształtu może zostać uzyskana poprzez wytworzenie warstw ochronnych zdolnych do odkształceń związanych z indukowaniem tego efektu. Dla potrzeb krótkoterminowych wszczepów wystarczająca jest szybka pasywacja w autoklawie parowym, która pozwala na otrzymanie cienkich, amorficznych i samorepasywujących się warstw ochronnych, zdolnych do zastosowań w warunkach dynamicznych. Dla wszczepów długoterminowych korzystniejsze parametry odporności korozyjnej wykazują warstwy otrzymywane w procesie jarzeniowym prowadzonym w temperaturach do 300°C.

Summary

The improvement of electrochemical corrosion resistance of NiTi alloys intended for medical implants utilizing the shape memory effect can be obtained by the formation of protective layers that are able to deformations connected with the induction of this effect. For the needs of short-term implants fast passivation in steam autoclave is sufficient that allows to obtain thin, amorphous and self-repassivating protective layers which are able to work under dynamical conditions. For the long-term implants, more advantageous parameters of corrosion resistance are revealed by the layers obtained in the glow discharge process carried out at temperatures up to 300°C.

Piśmiennictwo

- [1] ASTM F2129-08 - Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices.
 [2] Z. Lekston, B. Łosiewicz, A. Winiarski, M. Jędrusik-Pawłowska, M. Kromka-Szydek, K. Miernik, Inżynieria Biomateriałów (Engineering of Biomaterials) 96-98 (2010) 29-33.
 [3] J. Lełątko, T. Goryczka, T. Wierzchoń, M. Ossowski, B. Łosiewicz, E. Rówiński, H. Morawiec, Proceedings of ESOMAT 2009, 05020 (2009), DOI:10.1051/esomat/200905020.
 [4] J. Lełątko, T. Goryczka, T. Wierzchoń, M. Ossowski, B. Łosiewicz, E. Rówiński, H. Morawiec, Inżynieria Materiałowa 5(171) (2009) 429-432.

References

- [5] J. Lełątko, T. Goryczka, T. Wierzchoń, M. Ossowski, B. Łosiewicz, E. Rówiński, Inżynieria Biomateriałów (Engineering of Biomaterials) XII (89-91) (2009) 40-42.
 [6] J. Lełątko, T. Goryczka, T. Wierzchoń, M. Ossowski, B. Łosiewicz, E. Rówiński, H. Morawiec, Solid State Phenomena 163 (2010) 127-130.
 [7] J. Lełątko, T. Goryczka, T. Wierzchoń, M. Ossowski, B. Łosiewicz, Inżynieria Materiałowa 3(175) (2010) 348-351.

POLIMEROWE MATRYCE JAKO NOŚNIKI DO MIEJSCOWEGO UWALNIANIA DOKSYCYKLINY W LECZENIU CHOROÓB PRZYŻĘBIA

ANNA KOPYTYŃSKA-KASPERCZYK¹, PIOTR DOBRZYŃSKI²,
MARZENA JAWORSKA-KIK¹

¹ŚLĄSKI UNIWERSYTET MEDYCZNY, WYDZIAŁ FARMACEUTYCZNY,
KATEDRA I ZAKŁAD BIOFARMACJI,
UL. NARCYZÓW 1, 41-200 SOSNOWIEC, POLSKA

²CENTRUM MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH I WĘGLOWYCH PAN,
UL. M. SKŁODOWSKIEJ-CURIE 34, 41-819 ZABRZE, POLSKA
E-MAIL: AKOPYTYŃSKA_KASPERCZYK@GO2.PL

Streszczenie

Celem przedstawionych badań jest ocena przydatności wybranych materiałów polimerowych jako materiału do formowania matryc zastosowanych w procesach kontrolowanego uwalniania doksycykliny. Omówione wyniki stanowią część pracy służącej opracowaniu systemu miejscowego, kontrolowanego uwalniania leków do leczenia chorób przyzębia o etiologii bakteryjnej. Z materiałów biodegradowalnych o określonych własnościach mechanicznych wykonano ma-

POLYMERIC MATRICES AS CARRIERS FOR LOCAL DOXYCYCLINE DELIVERY DEDICATED FOR PERIODONTAL PURPOSES

ANNA KOPYTYŃSKA-KASPERCZYK¹, PIOTR DOBRZYŃSKI²,
MARZENA JAWORSKA-KIK¹

¹MEDICAL UNIVERSITY OF SILESIA, DIVISION OF PHARMACY,
DEPARTMENT OF BIOPHARMACY,
1 NARCYZÓW STR., 41-200 SOSNOWIEC, POLAND

²POLISH ACADEMY OF SCIENCES,
CENTRE OF POLYMER AND CARBON MATERIALS,
34 M. SKŁODOWSKIEJ-CURIE STR., 41-819 ZABRZE, POLAND

Abstract

Aim of this work is to evaluate chosen polymer materials as means to form matrices for local doxycycline delivery. Described results are part of project that should lead to elaboration of local drug delivery system for periodontal purposes. Periodontal diseases are mainly caused by bacteria and seem to become common health problem. Chosen copolymers have been used to obtain drug containing matrices. Potentially pathogenic bacteria's susceptibility to