

ZACHOWANIE ELEKTROCHEMICZNE STOPU Ti-6Al-4V I Ti-6Al-7Nb PO RÓŻNYM OKRESIE EKSPOZYCJI W SBF

MAGDALENA POCHRZAŚT¹, WITOLD WALKE¹, JAN MARCINIAK¹, DOROTA KACZMARSKA²

¹INSTYTUT MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH, POLITECHNIKA ŚLĄSKA, UL. KONARSKIEGO 18A 44-100 GLIWICE
²STUDENCKIE KOŁO NAUKOWE „HYBRYDA”, POLITECHNIKA ŚLĄSKA, UL. KONARSKIEGO 18A, 44-100 GLIWICE, POLSKA

[Inżynieria Biomateriałów, 89-91, (2009), 152-154]

Wprowadzenie

Wieloletnie doświadczenia kliniczne umożliwiły już określenie cech geometrycznych gwoździ śródszpikowych, a także wykorzystywanych do ich produkcji własności biomateriałów. Głównymi materiałami metalowymi stosowanymi w osteosyntezie śródszpikowej są stale austenityczne Cr-Ni-Mo oraz stopy na osnowie tytanu. Materiały te charakteryzują się dobrą biotolerancją i odpornością na korozję w środowisku płynów ustrojowych człowieka, a także dobrymi własnościami wytrzymałościowymi i zmęczeniowymi [2]. Podstawowym kryterium przydatności biomateriału metalowego na implanty jest jego biokompatybilność. Jest ona w głównej mierze związana z własnościami fizykochemicznymi powierzchni implantu, która powinna być dostosowana do cech środowiska tkanek układu człowieka. Dlatego też, uwzględniając wymienione uwarunkowania związane ze zastosowaniem biomateriałów metalowych na implanty krótkotrwałe w niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań zachowania się elektrochemicznego stopów Ti-6Al-4V ELI i Ti-6Al-7Nb po różnym okresie ekspozycji w SBF [1÷3].

Materiał i metodyka badań

Do badań wytypowano stopy Ti-6Al-4V ELI oraz Ti-6Al-7Nb, dostarczone w postaci pręta o średnicy $\phi=6\text{mm}$ o chropowatości powierzchni $R_a=0,12\pm 0,2\mu\text{m}$. W celu oceny stopnia bioaktywności wytypowane stopy zanurzone w środowisku SBF na okres 30 dni. Temperatura roztworu była stała i wynosiła $T=37\pm 0,5^\circ\text{C}$. Odpowiednio po 10, 20, 30 dniach próbki wyjmowano z roztworu i poddawano badaniom potencjodynamicznym w celu wyznaczenia krzywych polaryzacji anodowej. Wyznaczone krzywe polaryzacji anodowej dostarczyły informacji o zachowaniu elektrochemicznym stopów. Badania potencjodynamiczne były prowadzone w roztworze Tyrode'a w stałej temperaturze $T=37\pm 0,5^\circ\text{C}$ i $\text{pH}=6,8\pm 0,2$. Obserwacje powierzchni przeprowadzono w elektronowym mikroskopie skaningowym SUPRA 35 firmy ZEISS.

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF Ti-6Al-4V AND Ti-6Al-7Nb ALLOY AFTER DIFFERENT TIME OF EXPOSURE TO SBF

MAGDALENA POCHRZAŚT¹, WITOLD WALKE¹, JAN MARCINIAK¹, DOROTA KACZMARSKA²

¹INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS, SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, 18A KONARSKIEGO STR., 44-100 GLIWICE, POLAND
²STUDENTS' SCIENTIFIC SOCIETY „HYBRYDA”, SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, 18A KONARSKIEGO STR., 44-100 GLIWICE, POLAND

[Engineering of Biomaterials, 89-91, (2009), 152-154]

Introduction

Long-term clinical experience allowed to specify both geometry of intramedullary nails and applied biomaterials. The main metallic materials applied in intramedullary osteosynthesis are stainless steels and titanium alloys. These materials are characterized by good biocompatibility and corrosion resistance in body fluids as well as good strength and fatigue properties [2]. The most important criterion determining usefulness of metallic biomaterial on implants is biocompatibility. It is mostly connected with physiochemical properties of surface which should be adjusted to tissue environment. Hence, taking into consideration conditions of application metallic biomaterials on short-term implants, results of electrochemical tests of Ti-6Al-4V ELI and Ti-6Al-7Nb alloys after different time of exposure to SBF were presented in the work [1÷3].

Material and methods

Two types of Ti alloys were applied (Ti-6Al-4V ELI and Ti-6Al-7Nb). The alloys were in the form of rod of diameter equal to $\phi=6\text{mm}$ and roughness $R_a=0,12\pm 0,2\mu\text{m}$. In order to evaluate the degree of bioactivity the selected alloys were immersed in SBF for 30 days. The temperature was constant and was equal to $T=37\pm 0,5^\circ\text{C}$. The samples were taken out after 10, 20 and 30 days and were electrochemically tested in order to determine anodic polarization curves. The potentiodynamic tests were carried out in the Tyrode's solution at the temperature equal to $T=37\pm 0,5^\circ\text{C}$ and $\text{pH}=6,8\pm 0,2$. Surface observations were carried out by means of scanning electron microscope SU-

Czas [dni] Time [days]	Potencjał otwarcia Open circuit potential E_{ocpr} [mV]	Potencjał korozyjny Corrosion potential E_{corr} [mV]	Opor polaryzacyjny Polarisation resistance R_p [k cm^2]	Gęstość prądu korozyjnego Corrosion current density i_{corr} [$\mu\text{A/cm}^2$]	Prąd pasywacji Current passivation i_p [mA/cm^2 ($E=+400\text{mV}$)]
Ti-6Al-4V ELI					
0	-275	-277	237,24	0,109	0,21
10	-24	-61	748,09	0,035	0,07
20	+69	+15	1 670,00	0,015	0,90
30	+98	+64	915,20	0,028	0,34
Ti-6Al-7Nb					
0	-452	-107	8,34	3,118	0,92
10	-138	-183	864,50	0,030	0,36
20	-168	-240	1 910,00	0,014	0,01
30	-92	-143	1 620,00	0,016	0,13

TABELA 1. Wyniki badań odporności korozyjnej stopów Ti-6Al-4V ELI oraz Ti-6Al-7Nb.
TABLE 1. Pitting corrosion resistance test results (Ti-6Al-4V ELI and Ti-6Al-7Nb).

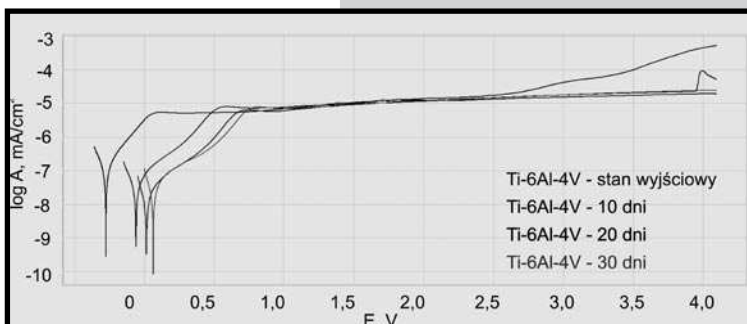
Wyniki badań

Charakterystyczne wielkości opisujące odporność na korozję wżerową uzyskane na podstawie krzywych polaryzacji anodowej przedstawiono w TAB.1 i na RYS.1+2. Wartości potencjału otwarcia E_{ocp} wyznaczone dla stopu Ti-6Al-4V ELI i Ti-6Al-7Nb, wykazały tendencję wzrostową proporcjonalnie do czasu ekspozycji – im dłuższy czas przebywania w roztworze, tym wyższa wartość potencjału. Identyczną zależność stwierdzono dla oporu polaryzacyjnego, którego wartość również wzrastała wraz z czasem przebywania próbek w środowisku SBF. Stwierdzono także obniżenie wartości gęstości prądu korozyjnego, co jest zjawiskiem korzystnym – TAB.1. Dla wszystkich badanych próbek nie stwierdzono występowania pętli histerezy w całym zakresie pomiarowym ($E=+4000\text{mV}$) bez względu na czas ekspozycji w środowisku SBF.

Obserwacje w elektronowym mikroskopie skaningowym przed i po 10, 20, i 30. czasie ekspozycji w SBF nie wykazały zmian w topografii powierzchni próbek. Po ekspozycji 30 dni w SBF stwierdzono jedynie obecność drobnych kryształów NaCl o regularnych kształtach i różnej wielkości, na powierzchni stopu Ti-6Al-4V ELI i Ti-6Al-7Nb, które w łatwy sposób ulegały usunięciu z powierzchni stopów w płuczce ultradźwiękowej – RYS.4.

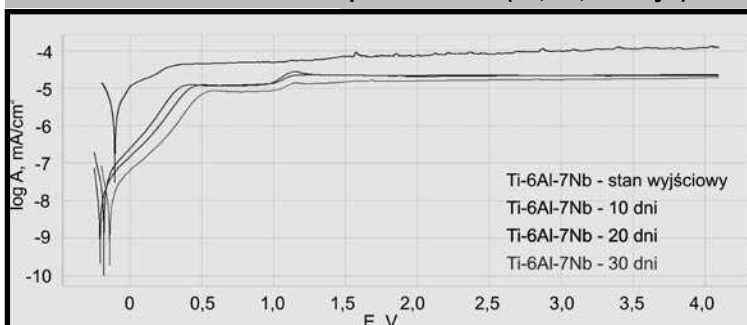
Podsumowanie

Przeprowadzone badania elektrochemiczne wykazały odporność na korozję wżerową stopów Ti-6Al-4V ELI oraz Ti-6Al-7Nb poddanych oddziaływaniu środowiska SBF przez okres 10, 20, i 30. dni. Uzyskane wartości oporu polaryzacyjnego wskazują na korzystny wpływ oddziaływania środowiska SBF na kształtowanie warstwy tlenkowej na powierzchni stopów. W celu pełniejszej oceny własności i struktury oraz charakteru powierzchni stopów tytanowych poddanych oddziaływaniu środowiska SBF wydaje się być koniecznym przeprowadzenie badań impedancyjnych.



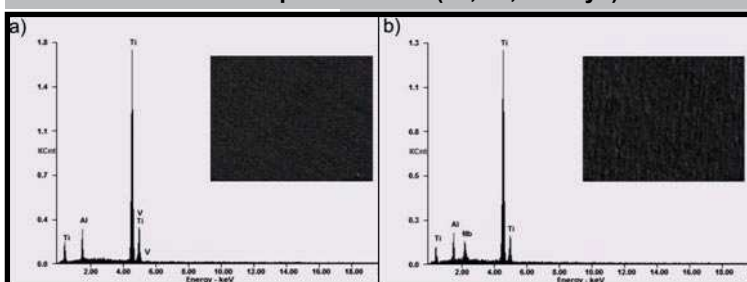
RYS.1. Krzywe polaryzacji anodowej wyznaczone dla stopu Ti-6Al-4V ELI w stanie wyjściowym i po czasie ekspozycji w SBF-10, 20, 30 dni.

FIG.1. Anodic polarization curves of Ti-6Al-4V ELI samples of initial state and after SBF exposition time (10, 20, 30 days).



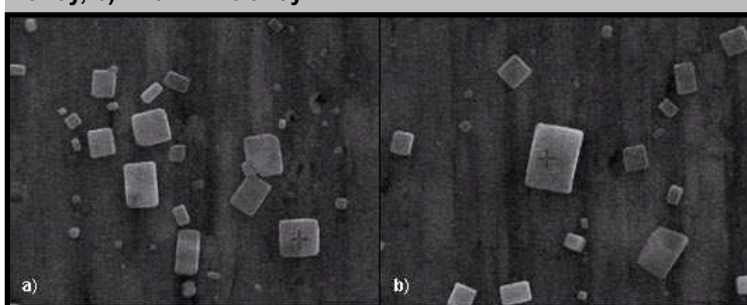
RYS.2. Krzywe polaryzacji anodowej wyznaczone dla stopu Ti-6Al-7Nb w stanie wyjściowym i po czasie ekspozycji w SBF-10, 20, 30 dni.

FIG.2. Anodic polarization curves of Ti-6Al-7Nb samples of initial state and after SBF exposition time (10, 20, 30 days).



RYS.3. Powierzchnia stopów tytanu w stanie wyjściowym: a) stop Ti-6Al-4V ELI, b) stop Ti-6Al-7Nb.

FIG.3. Surface of titanium alloys (initial state): a) Ti-6Al-4V ELI alloy, b) Ti-6Al-7Nb alloy.



RYS.4. Powierzchnia stopów tytanu po 30. czasie ekspozycji w SBF: a) stop Ti-6Al-4V ELI, b) stop Ti-6Al-7Nb.

FIG.4. Surface of titanium alloys (exposed to SBF for 30 days): a) Ti-6Al-4V ELI alloy, b) Ti-6Al-7Nb alloy.

PRA 35 (ZEISS).

Results

Characteristic values describing corrosion resistance, obtained from the anodic polarization curves were presented in TABLE 1 and in FIGS.1+2. The opening potential E_{ocp} for the selected Ti-6Al-4V ELI and Ti-6Al-7Nb alloys was proportional to the exposition time – the longer exposition time, the higher value of the potential. The same relation was observed for polarization resistance. Furthermore, favorable decrease of anodic current was also observed – TABLE 1. For all the samples no hysteresis loop was observed, regardless of SBF exposition time.

Observations in scanning electron microscope after 10, 20 and 30 days of SBF exposition revealed no changes in surface topography. Only after 30 days of the exposition the presence of fine shaped and different size NaCl crystals on Ti-6Al-4V ELI and Ti-6Al-7Nb alloys surfaces was observed. These crystals were easily removed in the ultrasonic washer – FIG.4.

Summary

The electrochemical research showed corrosion resistance of Ti-6Al-4V ELI and Ti-6Al-7Nb alloys exposed to SBF for 10, 20 and 30 days. The obtained values of the polarization resist-

ance showed favorable influence of SBF environment on formation of oxide layer on the alloys surface. In order to fully characterize structure and properties of titanium alloys exposed to SBF, further impedance research seem to be necessary.

[1]. M. C. Advincula, D. Petersen, F. Rahemtulla, R. Advincula, J. E. Lemons: Surface analysis and biocorrosion properties of nanostructured surface Sol-Gel coatings on Ti6Al4V titanium alloy implants. *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.* 80B: pp 107–120, 2007.

[2]. J. Marciniak, W. Chrzanowski, A. Kajzer: Gwoździowanie śródszpikowe w osteosyntezie. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2008.

[3]. Hsin-Yi Lin: Short term observations of in-vitro biocorrosion of two commonly used implant alloys. Mississippi State, Mississippi, 2002.

BADANIA FT-IR I EPR ZMIAN STRUKTURY CHEMICZNEJ AMPICYLINY PODCZAS STERYLIZACJI TERMICZNEJ

ANDRZEJ KRZTOŃ^{1*}, BARBARA LISZKA¹, PAWEŁ RAMOS²,
BARBARA PILAWA²

¹CENTRUM MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH I WĘGLOWYCH, POLSKA AKADEMIA NAUK,
UL. MARII CURIE SKŁODOWSKIEJ 34, 41-819 ZABRZE, POLSKA

²ŚLĄSKI UNIWERSYTET MEDYCZNY W KATOWICACH,
WYDZIAŁ FARMACEUTYCZNY Z ODDZIAŁEM MEDYCZYNY LABORATORYJNEJ, KATEDRA BIOFIZYKI,

UL. JEDNOŚCI 8, 41-200 SOSNOWIEC, POLSKA

*MAILTO: ANDRZEJ.KRZTON@CMPIW-PAN.EDU.PL

Streszczenie

Zbadano zmiany struktury chemicznej oraz generowanie wolnych rodników w ampicylinie podczas sterylizacji w temperaturach 160°C, 170°C i 180°C. Jako metody badawcze zastosowano spektroskopię FT-IR i EPR. Wykazano, że sterylizacja w temperaturach od 160°C do 180°C prowadzi do zmian struktury chemicznej ampicyliny oraz powoduje powstawanie dużej ilości wolnych rodników w próbce. Widma FT-IR uwiadcniają częściową degradację grupy karboksylowej w trakcie ogrzewania leku. Zależność kształtu widm EPR od mocy mikrofalowej wskazuje na złożony charakter układu centrów paramagnetycznych sterylizowanej ampicyliny.

Słowa kluczowe: ampicylina, sterylizacja termiczna, FT-IR, wolne rodniki, EPR

[*Inżynieria Biomateriałów, 89-91, (2009), 154-157*]

Wstęp

Zmiany struktury chemicznej substancji leczniczej oraz generowanie wolnych rodników podczas sterylizacji mogą stanowić przyczynę nieskuteczności leku oraz wystąpienia efektów ubocznych w organizmie podczas farmakoterapii [1]. Wolne rodniki mogą dodatkowo niszczyć implanty w organizmie. Celem niniejszej pracy jest znalezienie optymalnych warunków sterylizacji termicznej ampicyliny. Zmiany struktury chemicznej analizowano metodą FT-IR. Wolne rodniki badano metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR).

FT-IR AND EPR STUDIES OF CHANGES OF CHEMICAL STRUCTURE OF AMPICILINE DURING THERMAL STERILIZATION

ANDRZEJ KRZTOŃ^{1*}, BARBARA LISZKA¹, PAWEŁ RAMOS²,
BARBARA PILAWA²

¹CENTRE OF POLYMER AND CARBON MATERIALS, POLISH ACADEMY OF SCIENCES,

34 MARII CURIE SKŁODOWSKIEJ STR., 41-819 ZABRZE, POLAND

²MEDICAL UNIVERSITY OF SILESIA IN KATOWICE, SCHOOL OF PHARMACY AND LABORATORY MEDICINE, DEPARTMENT OF BIOPHYSICS,
8 JEDNOŚCI STR., 41-200 SOSNOWIEC, POLAND

*MAILTO: ANDRZEJ.KRZTON@CMPIW-PAN.EDU.PL

Abstract

Changes of chemical structure and formation of free radicals in ampicyline during sterilization at temperatures 160°C, 170°C, and 180°C were studied. FT-IR and EPR were applied as experimental methods. It was proved that sterilization at temperatures from 160°C to 180°C lead to changes of chemical structure of the ampicyline and causes formation of high amount of free radicals. FT-IR spectra show that carboxyl groups are partly evolved during heating of this drug. Dependence of lineshape of EPR spectra on microwave power indicates complex character of paramagnetic centers system of ampicyline.

Keywords: ampicyline, thermal sterilization, FT-IR, free radicals, EPR

[*Engineering of Biomaterials, 89-91, (2009), 154-157*]

Introduction

Changes of chemical structure of drugs and formation of free radicals during sterilization may be responsible for inefficacy of the drugs and appearance of side effects in organism during pharmacotherapy [1]. Additionally free radicals may destroy implant in organism. The aim of this work is to find optimal conditions of thermal sterilization of ampicyline. Changes of chemical structures of ampicyline were analysed by FT-IR method. Free radicals were studied by electron paramagnetic resonance (EPR) method.