

# WPŁYW PROCESU STERYLIZACJI PARĄ WODNĄ NA ODPORNOŚĆ KOROZYJNĄ STALI Cr-Ni-Mo

J. MARCINIAK, J. TYRLIK-HELD, W. WALKE\*, Z. PASZENDA

POLITECHNIKA ŚLĄSKA,  
INSTYTUT MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH,  
44-100 GLIWICE, POLSKA

\*E-MAIL: WITOLD.WALKE@POLSL.PL

[*Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 90-93*]

## Wprowadzenie

Dobra odporność korozyjna biomateriałów ściśle związana z biokompatybilnością, a więc ograniczaniem niekorzystnych reakcji na granicy implant-tkanka żywego organizmu. Austenityczne stale Cr-Ni-Mo choć powszechnie stosowane w produkcji implantów dla chirurgii ortopedycznej, twarwo-szczękowej i kardiologii zabiegowej, są biomateriałami o najmniejszej odporności korozyjnej spośród stosowanych tworzyw metalowych. Duże znaczenie mają prace, gwarantujące odpowiednią jakość finalną implantów, a więc procesy obróbki powierzchniowej, modyfikujące własności fizykochemiczne ich powierzchni. Opracowane metody obróbki elektrochemicznej oraz pasywacji chemicznej [1-4], a także nanoszenia powłok węglowych metodą rf PACVD [3-5] gwarantują dużą odporność korozyjną, dobrą kompatybilność, a tym samym ograniczają rozwój niekorzystnych reakcji toksycznych i alergicznych. Jakość wyrobów medycznych i skuteczność procesu terapeutycznego z ich wykorzystaniem jest także funkcją efektywności procesu sterylizacji. Celem tego procesu jest usunięcie lub zniszczenie wszelkich form mikroorganizmów, zarówno w formach wegetatywnych jak i przetrwalnikowych, tak by stosowane wyroby były bezpieczne w zastosowaniu klinicznym.

Celem przedstawionych w artykule badań była ocena czy i w jaki sposób proces sterylizacji próbek wykonanych ze stali Cr-Ni-Mo o zróżnicowanym sposobie przygotowania powierzchni wpływa na ich odporność korozyjną.

## Materiał i metodyka badań

Badania przeprowadzono na próbkach ze stali Cr-Ni-Mo w postaci pręta o średnicy 6mm. Próbki poddano polerowaniu elektrolitycznemu dla zapewnienia odpowiedniej chropowatości powierzchni ( $R_a \leq 0,16 \mu\text{m}$ ), a następnie pasywacji chemicznej w 40%  $\text{HNO}_3$ . Tak przygotowane powierzchnie próbek poddano sterylizacji parą wodną pod ciśnieniem [6] o zróżnicowanych parametrach procesu: temperatura - T, ciśnienie - p i czas - t (P1-T=134°C, p=2,1bar, t=4min; P2-T=121°C, p=1,1bar, t=20min; P3-T=134°C, p=2,1bar, t=12min; P4-T=121°C, p=1,1bar, t=30min).

W celu oceny wpływu sterylizacji na własności fizykochemiczne powierzchni stali przeprowadzono badania korozyjne metodą potencjodynamiczną. Krzywe polaryzacji anodowej rejestrowano przy pomocy potencjostatu Voltalab PGP201, firmy Radiometr wchodzącego w skład zestawu pomiarowego [7]. Rejestrację krzywych polaryzacji anodowej prowadzono z polaryzacją w kierunku wartości dodatnich z szybkością zmiany potencjału wynoszącą 1mV/s. Na podstawie zarejestrowanych krzywych wyznaczono charakterystyczne wielkości tj.: potencjał przebicia  $E_p$ , opór polaryzacyjny  $R_p$ , prąd korozyjny  $i_{\text{corr}}$ , a także szybkość korozji. Badania prowadzono dla

# INFLUENCE OF STEAM STERILIZATION ON THE CORROSION RESISTANCE OF Cr-Ni-Mo STEEL

J. MARCINIAK, J. TYRLIK-HELD, W. WALKE\*, Z. PASZENDA

SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,  
INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS,  
44-100 GLIWICE, POLAND

\*E-MAIL: WITOLD.WALKE@POLSL.PL

[*Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 90-93*]

## Introduction

A good corrosion resistance of a biomaterials close connected with biocompatibility limits the adverse effects on implant-tissue interface. Cr-Ni-Mo austenitic steels, however commonly used in production of implants for orthopedic surgery and interventional cardiology are the biomaterials of a lowest corrosion resistance among the metallic biomaterials. Therefore the investigations referring to modification of physicochemical properties of implants surface, which guarantee it's proper final quality are of great importance. The worked out methods of electrochemical treatment and chemical passivation [1-4] as well as deposition of carbon coating in rf PACVD [3-5] process guarantee good corrosion resistance, good biocompatibility and limit the development of disadvantageous toxic and allergic reactions. Quality of medical devices and effectiveness of therapeutic process in which they are used depends also on the efficiency of sterilization process, which eliminates or destroys all forms of microorganisms in their vegetative as well as spore forms, so that the implants can be safely used in clinical application.

The purpose of investigations presented in the paper was evaluation whether and how the parameters of sterilization by steam under pressure influence the corrosion resistance of specimens made of Cr-Ni-Mo implantation steel which different way of surface preparing.

## Materials and methods

The samples of Cr-Ni-Mo steel in a bar form of diameter of 6 mm were used for tests. The samples were polished by electrochemical method to ensure the required roughness of the surface ( $R_a \leq 0,16 \mu\text{m}$ ) and finally chemical passivation in 40%  $\text{HNO}_3$  was performed [4]. Next the process of steam sterilization [6] with the use of different parameters of temperature - T, pressure - p and time - t was carried out (P1-T=134°C, p=2,1bar, t=4min; P2-T=121°C, p=1,1bar, t=20min; P3-T=134°C, p=2,1bar, t=12 min; P4-T=121°C, p=1,1bar, t=30 min).

In order to evaluate the influence of the sterilization process on the physicochemical properties of the steel surface, the pitting corrosion tests with the use of potentiodynamic method and the VoltaLab® PGP 201 system of Radiometer firm were performed [7]. The recording of anodic polarization curves was carried out with the potential changes rate equal to 1mV/s. On the basis of the obtained curves the breakdown potentials  $E_p$ , polarization resistance  $R_p$ , corrosion current density  $i_{\text{corr}}$  and corrosion rate have been determined. The investigations have been carried out for the samples of a polished and passivated surface – before

Sposób przygotowania powierzchni Method of surface preparing		Potencjał korozyjny $E_{corr}$ Corrosion potential $E_{corr}$ [mV]	Potencjał przebicia $E_b$ Breakdown potential $E_b$ [mV]	Gęstość prądu anodowego $i_{corr}$ Corrosion current density [nA/cm <sup>2</sup> ]	Opór polaryzacyjny $R_p$ Polarization resistance $R_p$ [kΩcm <sup>2</sup> ]	Szybkość korozji Corrosion rate, [nm/year]
Polerowanie elektrochemiczne / Electrolytic polishing	Bez sterylizacji Not sterilized	+19 ÷ +26	+1170 ÷ +1190	63,2 ÷ 72,8	96,5 ÷ 98,2	271
Polerowanie elektrochemiczne + pasywacja Electrolytic polishing + Passivation		+58 ÷ +62	+1190 ÷ +1210	3,1 ÷ 4,2	352,9 ÷ 384,2	36
Polerowanie elektrochemiczne + pasywacja Electrolytic polishing + Passivation	Sterilized P1	+173 ÷ +178	+1227 ÷ +1230	2,8 ÷ 3,1	450,2 ÷ 524,2	37
Polerowanie elektrochemiczne + pasywacja Electrolytic polishing + Passivation	Sterilized P2	+192 ÷ +202	+1238 ÷ +1245	1,7 ÷ 3,8	288,7 ÷ 296,3	27
Polerowanie elektrochemiczne + pasywacja Electrolytic polishing + Passivation	Sterilized P3	+176 ÷ +184	+1235 ÷ +1255	0,6 ÷ 0,8	610,2 ÷ 616,2	28
Polerowanie elektrochemiczne + pasywacja Electrolytic polishing + Passivation	Sterilized P4	+99 ÷ +102	+1255 ÷ +1265	0,4 ÷ 0,5	681,4 ÷ 696,3	31

**TABELA 1. Wyniki badań odporności na korozję wżerową.**  
**TABLE 1. Results of pitting corrosion resistance investigations.**

próbek o powierzchni polerowanej oraz pasywowanej przed i po procesie sterylizacji w środowisku sztucznego osocza [8] w temperaturze  $37 \pm 1^\circ\text{C}$  i  $\text{pH}=7,2$ .

## Wyniki

W pierwszym etapie pracy wykonano badania odporności na korozję wżerową próbek o powierzchni polerowanej elektrolitycznie oraz polerowanej elektrolitycznie i spasywowanej chemicznie, lecz nie poddawanych sterylizacji. Wszystkie uzyskane wartości charakterystycznych parametrów opisujących odporność na korozję wżerową przedstawiono w TABELI 1. Pasywacja chemiczna spowodowała wzrost potencjału korozyjnego o wartość ok. 40mV i potencjału przebicia o wartość ok. 30mV. Stwierdzono także znaczące obniżenie gęstości prądu anodowego  $i_{corr}$  z zakresu  $63,2 \div 72,8$  do  $3,1 \div 4,2 \text{ nA/cm}^2$ , szybkości korozji z  $271 \text{ nm/rok}$  do  $36 \text{ nm/rok}$  oraz ponad trzykrotny wzrost wartości oporu polaryzacyjnego  $R_p$ .

Na podstawie uzyskanych wyników do dalszych badań wytypowano próbki o powierzchni spasywowanej, które poddano sterylizacji przy zróżnicowanych parametrach procesu (temperatura, ciśnienie, czas–programy P1÷P4).

W pierwszej kolejności porównano wyniki badań odporności korozyjnej próbek poddanych sterylizacji parą wodną w temperaturze  $134^\circ\text{C}$ –P1 i  $121^\circ\text{C}$ –P2. Dla tak dobranych parametrów procesu zaobserwowano zdecydowany wzrost wartości potencjału korozyjnego  $E_{kor}$  średnio o wartość ok. 150 mV, niezależnie od wartości temperatury – TABELA 1. Sterylizacja spowodowała również wzrost wartości potencjałów przebicia o około 40mV – RYS. 1a, TABELA 1. Wartość prądu korozyjnego w stosunku do próbek nie poddanych sterylizacji utrzymała się na tym samym poziomie dla P1 i P2 i uzyskała nieznacznie mniejsze wartości w stosunku do próbek nie poddanych sterylizacji.

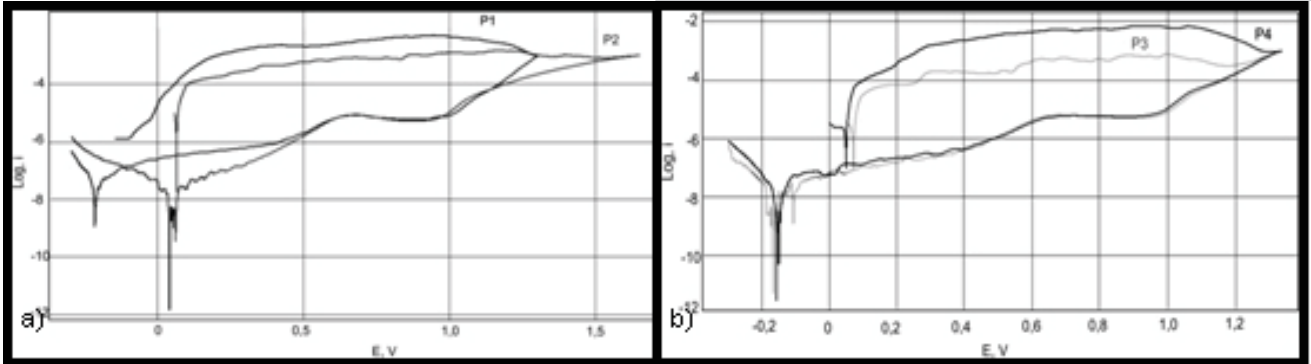
and after sterilization process, in the electrolyte simulating human blood environment (artificial plasma) [8] at the temperature  $37 \pm 1^\circ\text{C}$  and  $\text{pH}=7,2$ .

## Results

The first stage of research was the investigation of corrosion resistance of the samples of electrolytically polished surface and electrolytically polished + passivated surface but not subjected to sterilization process. The values referring to the parameters which describe corrosion resistance have been presented in TABLE 1. The chemical passivation process caused the increase of corrosion potential of about 40mV as well as the breakdown potentials of about 30mV in compare to electrolytically polished surface. The significant decrease of both the corrosion current density  $i_{corr}$  from the range of  $63,2 \div 72,8$  to  $3,1 \div 4,2 \text{ nA/cm}^2$  and the corrosion rate from  $271 \text{ nm/year}$  to  $36 \text{ nm/year}$  have also been stated. The three times increase of polarization resistance  $R_p$  has been observed.

Basing on the results of the first stage investigations the further ones were conducted only for the passivated samples and sterilized in different parameters of temperature, pressure and time of steam acting (programs P1÷P4).

At first the results of corrosion resistance investigations of samples sterilized in temperature  $134^\circ\text{C}$  – program P1 and  $121^\circ\text{C}$  – program P2 were compared. Meaningful increase of corrosion potential values  $E_{corr}$ , average of about 150 mV independently to temperature of process has been observed – TABLE 1. Sterilization process has also caused the increase of breakdown potentials of about 40 mV – FIG.1a, TABLE 1. The values of corrosion current density were established on the similar level for P1 and P2 programs and were slightly lower comparing to unsterilized samples.



**RYS.1.** Krzywe polaryzacji anodowej zarejestrowane dla próbek ze stali Cr-Ni-Mo po procesie sterylizacji: a) programem P1 i P2, b) programem P3 i P4.

**FIG.1.** Anodic polarization curves recorded for samples of Cr-Ni-Mo steel of electrolytically polished + passivated surface after steam sterilization: a) according to P1 and P2, b) according to P3 and P4.

W dalszej kolejności wydłużono czas sterylizacji (program P3 i P4) bez zmiany temperatury i ciśnienia. Wydłużenie czasu z 4 do 12 minut w przypadku zastosowania temperatury 134°C i ciśnienia 2,1bar wpłynęło korzystnie na własności fizykochemiczne powierzchni stopu powodując obniżenie prądu korozyjnego. Również zaobserwowano korzystny wzrost wartości potencjału przebicia o ok. 20mV – RYS. 1b, TABELA 1. Podobną tendencję zmian charakterystycznych wielkości opisujących odporność na korozję wżerową zaobserwowano dla próbek poddanych sterylizacji w temperaturze 121°C, ciśnieniu 1,1 bar oraz czasie procesu wydłużonym z 20 do 30 minut (P4) – RYS. 1b. Również i w tym przypadku wydłużenie czasu procesu sterylizacji spowodowało obniżenie prądu korozyjnego i zaobserwowano również korzystny wzrost oporu polaryzacyjnego – TABELA 1.

## Wnioski

Przeprowadzone badania stali Cr-Ni-Mo wskazują, że proces sterylizacji realizowany z wykorzystaniem pary wodnej zwiększa na odporność korozyjną badanych próbek. Stwierdzono, że niezależnie od stosowanych parametrów sterylizacji (temperatura, ciśnienie i czas działania pary wodnej) dla wszystkich badanych próbek nastąpiło przesunięcie potencjałów korozyjnych  $E_{kor}$  w kierunku wartości dodatnich – TABELA 1. Podobną tendencję zmian zaobserwowano w odniesieniu do wartości potencjałów przebicia  $E_b$ . Korzystne oddziaływanie pary wodnej w nadciśnieniu wyrażało się także w zmniejszeniu wartości gęstości prądu korozyjnego  $i_{kor}$  i zwiększeniu oporu polaryzacyjnego  $R_p$  badanych próbek. Podkreślić należy, że wydłużanie czasu sterylizacji przy zachowaniu niezmiennych parametrów temperatury i ciśnienia pary wodnej było czynnikiem poprawiającym w największym stopniu wszystkie parametry opisujące odporność korozyjną stali Cr-Ni-Mo.

Należy stwierdzić, że proces sterylizacji stali Cr-Ni-Mo prowadzony w celu zapewnienia odpowiednich procedur dotyczących finalnej jakości wytwarzanych z niej implantów i bezpiecznego ich użytkowania przyczynia się do korzystnych zmian, wpływając dodatkowo na poprawę odporności korozyjnej. W dalszej kolejności przewiduje się przeprowadzenie badań struktury warstwy powierzchniowej wytworzonej na powierzchni w procesie utleniania w parze wodnej w nadciśnieniu, celem wyjaśnienia związku zmian składu chemicznego i fazowego w warstwie wierzchniej, a parametrami procesu sterylizacji.

In further tests (programme P3 and P4) the time of sterilization was extended without any changes in temperature and pressure of steam. Increasing the time from 4 to 12 min, when temperature 134°C and pressure 2,1bar were used, influenced advantageously the physicochemical properties of steel and caused further decrease of corrosion current density. Also a further shift of breakdown potential of about 20 mV in direction of its positive values has been observed – FIG.1b, TABLE 1. The similar tendency of changes of parameters describing the pitting corrosion resistance has been noted for samples sterilized at temperature 121°C, pressure 1,1bar and in time prolonged from 20 to 30min (P4) – FIG.1b. The increase of sterilization time comparing to P2 caused the decrease of corrosion current density and considerable increase of polarization resistance – TABLE 1.

## Conclusions

The worked out investigations of Cr-Ni-Mo steel have showed that chemical passivation and sterilization process by steam under pressure improved the corrosion resistance of the tested samples. It has been stated that for all sterilized samples independently of the used parameters (temperature, pressure and time of acting of steam) the corrosion potentials  $E_{corr}$  as well as breakdown potentials  $E_b$  were shifted in the direction of higher positive values for all samples subjected to the sterilization process – TABLE 1. The advantageous influence of high pressure steam treatment was also expressed in decrease of current corrosion density  $i_{corr}$  values and in increasing of polarization resistance  $R_p$  of all samples. It should be pointed out that increasing the time of sterilization for constant parameters of temperature and pressure of steam was the factor which the most significantly improved all parameters describing the corrosion resistance of specimens of Cr-Ni-Mo steel.

It can be stated that sterilization process of Cr-Ni-Mo steel, conducted in purpose to ensure the proper procedure related to final quality requirements of implants made of this steel and to their safety use, contributes to the favorable changes which influence the improvement of corrosion resistance of this kind of biomaterial. The investigations of structure of surface layer formed on the steel during oxidation process in high pressure steam are being planned, in order to explain the relationship between the changes of chemical and phase composition in surface layer and parameters of sterilization process.

## Piśmiennictwo

- [1] J.Marciniak, et all, Stents in minimalny invasive surgery. Printing House of the Silesian University of Technology, Gliwice, 2006 (in Polish).
- [2] J.Marciniak, W. Chrzanowski, A. Krauze: Intramedullary nailing in osteosynthesis. Printing House of the Silesian University of Technology, Gliwice 2006.
- [3] J.Marciniak, Biomaterials. Printing House of the Silesian University of Technology, Gliwice 2002.
- [4] J.Tyrlík-Held, Coronary stents with passive and carbon layers. Proceedings of the 17th European Conference on Biomaterials ESB2002, 11-14.09.2002, Barcelona, 89.

## References

- [5] J.Marciniak, Perspectives of employing of the metallic biomaterials in the reconstruction surgery, Engineering of Biomaterials 1 (1997) 12-20.
- [6] PN-EN 554:1999, Sterylization of medical products (in Polish).
- [7] ASTM G 48-03, Pitting and crevice Corrosion resistance of stainless Steels, USA 2003.
- [8] W.Walke, Z. Paszenda, J. Tyrlík-Held: Electrochemical behavior of Co-Cr-W-Ni alloy with passive layer. Advances in Materials Science, Gdańsk Scientific Society, 06.2007, vol. 7, p. 179-188.

## STRUKTURALNO-BIOMECHANICZNA ZGODNOŚĆ W STREFIE POŁĄCZENIA KOŚĆ-POROWATY IMPLANT – NA PODSTAWIE DWUFAZOWEGO POROSPĘŻYSTEGO MODELU BIOMECHANICZNEGO TKANKI KOSTNEJ

RYSZARD UKLEJEWSKI<sup>1</sup>, MARIUSZ WINIECKI<sup>1\*</sup>, PIOTR ROGALA<sup>2</sup>, JANUSZ MIELNICZUK<sup>3</sup>, ANDRZEJ AUGUŚCIŃSKI<sup>3</sup>, WANDA STRYŁA<sup>4</sup>

<sup>1</sup> UNIWERSYTET KAZIMIERZA WIELKIEGO W BYDGOSZCZY, INSTYTUT TECHNIKI, PRACOWNIA BIOINŻYNIERII ORTOPEDYCZNO-REHABILITACYJNEJ

<sup>2</sup> UNIWERSYTET MEDYCZNY W POZNANIU, KLINIKA CHIRURGII KRĘGOSŁUPA, ORTOPEDII I TRAUMATOLOGII

<sup>3</sup> POLITECHNIKA POZNAŃSKA, KATEDRA PODSTAW KONSTRUKCJI MASZYN,

<sup>4</sup> UNIWERSYTET MEDYCZNY W POZNANIU, KATEDRA I KLINIKA REHABILITACJI

\*E-MAIL: WINIECKI@UKW.EDU.PL

*[Inżynieria Biomateriałów, 69-72, (2007), 93-95]*

Współczesna chirurgia ortopedyczna umożliwia leczenie zmienionych chorobowo części narządów i całych narządów układu kostno-stawowego za pomocą chirurgicznej resekcji zmian chorobowych wraz z jednoczesną rekonstrukcją stosunków anatomicznych przy użyciu różnego rodzajów implantów zastępujących wycięte części narządów (kości, stawów, torebek stawowych i więzadeł itd.) i całe narządy. Projektowaniem takich implantów zajmują bioinżynierowie specjalizujący się w zakresie bioinżynierii ortopedyczno-rehabilitacyjnej, we współpracy z klinicystami ortopedami. W leczeniu stawów endoprotezoplastyką stosuje się dwa podstawowe rodzaje endoprotez: 1) mocowane w kości za pomocą tzw. cementu oraz 2) mocowane biologicznie z udziałem adaptacyjnego wrastania tkanki kostnej w przestrzeń porów porowatej warstwy pokrywającej implant dokostry (tzw. porous coated implants). Obydwa te rodzaje endoprotez projektowane są, jak dotąd, na podstawie trady-

## STRUCTURAL AND BIOMECHANICAL BIOCOMPATIBILITY IN BONE-POROUS IMPLANT FIXATION REGION – ON THE BASIS OF TWO-PHASE POROELASTIC BIOMECHANICAL MODEL OF BONE TISSUE

RYSZARD UKLEJEWSKI<sup>1</sup>, MARIUSZ WINIECKI<sup>1\*</sup>, PIOTR ROGALA<sup>2</sup>, JANUSZ MIELNICZUK<sup>3</sup>, ANDRZEJ AUGUŚCIŃSKI<sup>3</sup>, WANDA STRYŁA<sup>4</sup>

<sup>1</sup> KAZIMIERZ WIELKI UNIVERSITY IN BYDGOSZCZ, INSTITUTE OF TECHNOLOGY, LABORATORY OF ORTHOPAEDIC AND REHABILITATION BIOENGINEERING, POLAND

<sup>2</sup> POZNAŃ UNIVERSITY OF MEDICAL SCIENCES, SPINE SURGERY, ORTHOPAEDICS AND TRAUMATOLOGY DEPARTMENT, POLAND

<sup>3</sup> POZNAŃ UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, CHAIR OF MACHINE DESIGN FUNDAMENTALS, POLAND

<sup>4</sup> POZNAŃ UNIVERSITY OF MEDICAL SCIENCES, CHAIR AND DEPARTMENT OF REHABILITATION, POLAND

E-MAIL: winiecki@ukw.edu.pl

*[Engineering of Biomaterials, 69-72, (2007), 93-95]*

The modern orthopaedic surgery requires the treatment of pathologically changed parts of human organs or whole organs of the skeletal system with surgical resection of pathologically changed parts and simultaneous reconstruction of anatomical structures using implants. These implants (endoprostheses) are designed by bioengineers, with specialization in the field of orthopaedic and rehabilitation bioengineering, in cooperation with orthopaedic surgeons. The fixation of endoprostheses elements is generally divided into two categories, i.e. cemented – with bony cement – with a binding agent – and cementless – by the adaptive ingrowth of bone tissue into the pore space of porous coatings made on implant surface by various methods, e.g.: by plasma spraying, sintering powder, fibers or beads on implant surface, wire mesh diffusion bonding, powder metallurgy, etc. So far, the both types of endoprostheses are designed on the basis of the traditional one-phase biomechanical model