

## ZASTOSOWANIE ELEKTROCHEMICZNEJ SPEKTROSKOPII IMPEDANCJI W BADANIACH KOROZJI KLAMER NiTi UŻYTYCH W OSTEOSYNTYZIE ZŁAMAŃ KOŚCI TWARZY

B. ŁOSIEWICZ<sup>1\*</sup>, Z. LEKSTON<sup>1</sup>, K. PRUSIK<sup>1</sup>, A. WINIARSKI<sup>2</sup>,  
M. JĘDRUSIK-PAWŁOWSKA<sup>3</sup>

<sup>1</sup> INSTYTUT NAUKI O MATERIAŁACH, UNIwersYTET ŚLĄSKI,  
UL. BANKOWA 12, 40-007 KATOWICE

<sup>2</sup> INSTYTUT FIZYKI, UNIwersYTET ŚLĄSKI,  
UL. UNIwersYTECKA 4, 40-007 KATOWICE

<sup>3</sup> KLINIKA CHIRURGII CZASZKOWO-SZCZĘKOWO-TWARZOWEJ,  
ŚLĄSKI UNIwersYTET MEDYCZNY,  
UL. FRANCUSKA 20/2, 40-027 KATOWICE

\* E-MAIL: BOZENA.LOSIEWICZ@US.EDU.PL

*[Inżynieria Biomateriałów, 106-108, (2011), 44-49]*

### Wprowadzenie

Stopy NiTi wykazujące zjawiska pamięci kształtu i supersprężystość w ostatnich latach są przedmiotem intensywnych badań interdyscyplinarnych, które są prowadzone w celu potwierdzenia ich biokompatybilności i opracowania nowych, certyfikowanych wyrobów medycznych z tych stopów do zastosowań w chirurgii małoinwazyjnej [1,2]. Do najbardziej rozpowszechnionych implantów z tych stopów należą klamry do wewnętrznego zespalania złamań kości stosowane w ortopedii i chirurgii szczękowo-twarzowej, które aktywowane są ciepłem ciała pacjenta. W kraju w ostatnich latach w badaniach klinicznych prowadzonych w Klinice Chirurgii Czaszkowo-Szczękowo-Twarzowej Śląskiego Uniwersytetu Medycznego w Katowicach zastosowano klamry NiTi opracowane w Instytucie Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego, wykazujące w temperaturze pokojowej własności supersprężyste [3,4]. Wstępne badania powierzchni tych implantów i ich funkcjonalnych własności przedstawiono w poprzednich pracach [5-7].

Korozja klamer NiTi o wysokiej zawartości Ni jest kluczowym zagadnieniem, ponieważ może niekorzystnie wpływać na ich biokompatybilność i właściwości mechaniczne [8]. Korozja i rozpuszczanie warstwy powierzchniowej stanowią dwa mechanizmy odpowiedzialne za przechodzenie jonów niklu z klamer do ciała pacjenta. Wydzielenie się jonów niklu, toksycznych dla otaczających tkanek i żywych komórek, może wywołać alergię lub skutkować niepożądanymi reakcjami biologicznymi a nawet prowadzić do mechanicznego uszkodzenia implantu. Korozja warstwy ochronnej na implancie w ciele ludzkim jest procesem elektrochemicznym, wskutek tego do badań zachowania korozyjnego implantu stosowane są techniki elektrochemiczne. Ostatnio rozwijana jest elektrochemiczna spektroskopia impedancji (ESI), która jest uniwersalnym narzędziem pomiarowym w takich badaniach, dostarczającym wartościowych informacji o właściwościach granicy faz: metaliczny implant | warstwa pasywna | płyn ustrojowy [9,10]. Należy podkreślić, że tę granicę faz charakteryzuje warstwa elektrochemiczna (podwójna), gdzie ważną rolę odgrywa pojemność elektryczna warstwy a impedancja faradajowska opisuje szybkość przeniesienia elektronu.

## APPLICATION OF ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY FOR CORROSION INVESTIGATIONS OF THE NiTi STAPLES USED IN OSTEOSYNTHESIS OF THE FACIAL BONE FRACTURES

B. ŁOSIEWICZ<sup>1\*</sup>, Z. LEKSTON<sup>1</sup>, K. PRUSIK<sup>1</sup>, A. WINIARSKI<sup>2</sup>,  
M. JĘDRUSIK-PAWŁOWSKA<sup>3</sup>

<sup>1</sup> INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE, UNIVERSITY OF SILESIA,  
BANKOWA 12, 40-007 KATOWICE, POLAND

<sup>2</sup> INSTITUTE OF PHYSICS, UNIVERSITY OF SILESIA,  
UNIwersYTECKA 4, 40-007 KATOWICE, POLAND

<sup>3</sup> DEPARTMENT OF CRANIOMAXILLOFACIAL SURGERY,  
SILESIA MEDICAL UNIVERSITY,  
FRANCUSKA 20/2, 40-027 KATOWICE, POLAND

\* E-MAIL: BOZENA.LOSIEWICZ@US.EDU.PL

*[Engineering of Biomaterials, 106-108, (2011), 44-49]*

### Introduction

Recently, the NiTi alloys exhibiting shape memory effects and superelasticity are the subject of intensive interdisciplinary studies which are conducted in order to confirm their biocompatibility and to develop new certificated medical products of these alloys for the use in a low-invasive surgery [1,2]. To the most widespread implants of these alloys belong staples for the internal joining of the bone fractures applied in orthopaedics and maxillofacial surgery that use the patient's body heat to activate. Lately, in our country in the clinical investigations carried out at the Department of Craniomaxillofacial Surgery of Silesian Medical University in Katowice, the NiTi staples developed at the Institute of Materials Science of University of Silesia that exhibit superelastic properties at room temperature were applied [3-5]. Preliminary surface studies of these implants and their functional properties have been presented in the previous works [6,7].

Corrosion of the NiTi staples of a high Ni content is a key-problem because it can adversely affect their biocompatibility and mechanical properties [8]. Corrosion and surface film dissolution are two mechanisms responsible for passing nickel ions from the staples to the patient's body. Release of nickel ions that are toxic for the surrounding tissues and living cells can cause allergy or result in adverse biological reactions and even lead to mechanical failure of the implant. Corrosion of a protective film on the implant in the human body is an electrochemical process. Hence electrochemical techniques are applied for study of the implant corrosion behavior. Recently, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) has been developed as an universal measurement tool in these studies, providing valuable information on the interfacial properties of the metallic implant | passive film | body fluid [9, 10]. It should be stressed that this interface is characterized by the electrochemical layer (double) where an important role plays the electrical capacitance of the layer, and the faradaic impedance describes a rate of electron transfer.

Prezentowana praca została podjęta w celu określenia korozyjnego zachowania pasywowanych w autoklawie klamer NiTi przed i po implantacji przy użyciu techniki ESI. Zastosowano koncepcję elektrycznego obwodu zastępczego dla korozji wżerowej w roztworze Ringer'a w temperaturze 310 K oraz przeprowadzono dyskusję dotyczącą użytych elementów obwodu z uwzględnieniem ich fizycznego znaczenia.

## Material i metody

Przedmiotem badań były klamry NiTi użyte w zespołach złamań jarzmowo-szczękowo-oczodołowych, które wykonano z supersprężystego drutu NiTi SE-508 firmy Euroflex o średnicy 1,1 mm. Przed implantacją klamry były sterylizowane przy pomocy pary wodnej w temperaturze 407 K przez 3,5 min pod ciśnieniem 304 hPa w autoklawie STATIM 5000S. Klamry usunięte po 14 miesiącach implantacji były dezynfekowane i poddane sterylizacji tlenkiem etylenu w temperaturze 328 K pod ciśnieniem 850 hPa przez 2 h i 45 min w sterylizatorze gazowym STERIVAC 5XL. Klamry odgazowywano przez 12 h.

Elektrochemiczne zachowanie korozyjne klamer NiTi przed i po implantacji badano przy zastosowaniu metody ESI w roztworze Ringer'a (Solutio Ringeri, Fresenius Kabi) o pH w zakresie od 6,59 do 7,07 (pH-metr CP-101 Elmetron) w temperaturze 310 K. Po badaniach korozyjnych pH roztworów zmieniało się od 9,30 do 10,36. Przed każdym pomiarem świeży roztwór był odpowietrzany za pomocą Ar (czystość: 99,999%) przez 30 min. W celu utrzymania obojętnej atmosfery w trójelektrodowym naczyniu elektrochemicznym w trakcie trwania pomiaru utrzymywano strumień Ar nad powierzchnią roztworu. Elektrode pracującą stanowiła klamra NiTi. Przeciwelektrodę zastosowano w postaci siatki Pt (~1 dm<sup>2</sup>). Wszystkie wartości mierzonych potencjałów wyznaczone zostały względem nasyconej elektrody kalomelowej (NEK). Pomiary ESI prowadzono przy potencjale obwodu otwartego ( $E_{OO}$ ) stosując zestaw elektrochemiczny Autloab PGSTAT12 Potentiostat/Galvanostat firmy Metrohm/Eco Chemie. Skanowano 10 częstotliwości na dekadę stosując sygnał wzbudzający w postaci fali sinusoidalnej o amplitudzie 5 mV. Pomiary ESI prowadzono w zakresie częstotliwości: 50 kHz - 1 MHz. Dane impedancyjne były analizowane w oparciu o elektryczne obwody zastępcze przy zastosowaniu programu EQUIVCRT [1] i aproksymacji metodą CNLS (ang. *complex non-linear least squares*). Obwody zastępcze definiowano zgodnie z kodem opisu obwodu zaproponowanym przez Boukamp'a [12].

Badania morfologii powierzchni oraz składu chemicznego w mikroobszarach klamer przed i po implantacji przeprowadzono odpowiednio przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego Jeol JSM-6480, wyposażonego w detektor EDS firmy IXRF i oprogramowania EDS 2008 oraz wielofunkcyjnego spektrometru elektronów model PHI5700/660 firmy Physical Electronics z kryształicznym monochromatorem kwarcowym ze źródłem promieniowania Al<sub>Kα</sub>.

## Wyniki badań i dyskusja

Zachowanie korozyjne pasywowanych klamer NiTi badano w roztworze Ringer'a na podstawie pomiarów ESI rejestrowanych przy  $E_{OO}$ , który dla elektrody przed i po implantacji wynosił odpowiednio:  $-245 \pm 10$  i  $-298 \pm 17$  mV. Wyznaczenie potencjału korozyjnego i charakterystyka potencjodynamiczna tego materiału zostały przedstawione w naszej poprzedniej pracy [7]. Dla elektrody NiTi przed i po implantacji uzyskano doświadczalnie podobne wykresy Bode:  $\log|Z|=f(\log f)$  i  $\varphi=f(\log f)$  z dwoma stałymi czasowymi, charakterystyczne dla impedancyjnego zachowania metalu pokrytego warstwą tlenkową ze strukturą dwufazową (RYS. 1).

This work was undertaken in order to determine the corrosion behavior of the passivated by autoclaving NiTi staples before and after implantation using the EIS technique. Concept of the equivalent electrical circuit for the pitting corrosion in Ringer solution at 310 K was applied and discussed with respect to the physical meaning of the used circuit elements.

## Material and experiments

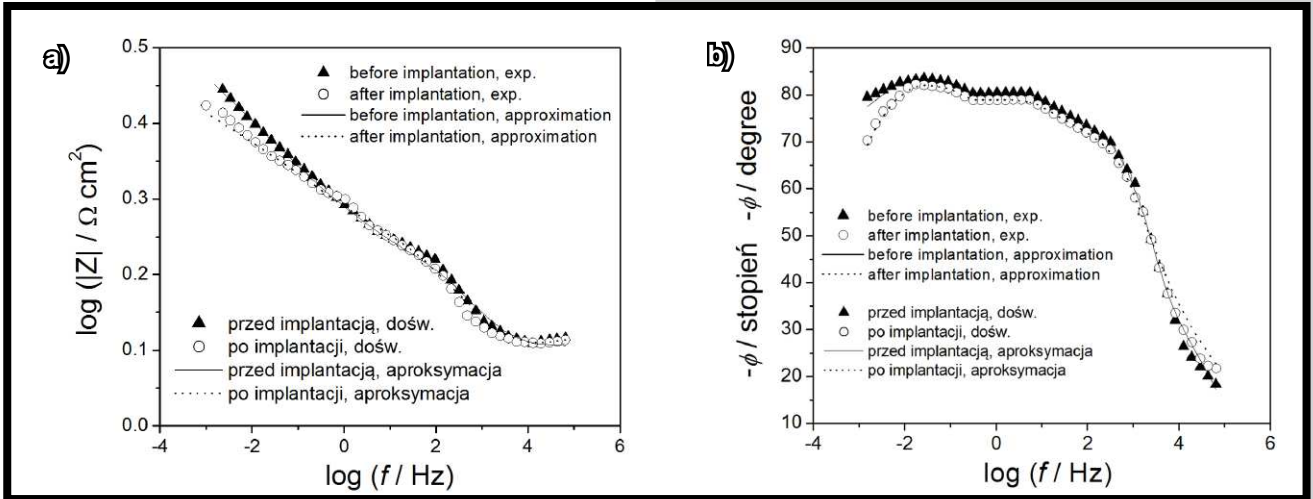
The object of investigations were the NiTi staples used in the fixation of the zygomatico-maxillo-orbital fractures, obtained from a superelastic NiTi SE-508 Euroflex wire with diameter 1.1 mm. The staples before implantation were sterilized in water vapour at 407 K for 3.5 min under pressure of 304 hPa using a STATIM 5000S autoclave. The staples removed after 14 months of implantation were disinfected and ethylene oxide sterilization was carried out at 328 K for 2 h and 45 min under pressure of 850 hPa using a STERIVAC 5XL gaseous sterilizer. The staples were degassed minimum for 12 h.

Electrochemical corrosion behavior of the NiTi staples before and after implantation was studied using EIS method in Ringer solution (Solutio Ringeri, Fresenius Kabi) of pH ranging from 6.59 to 7.07 (CP-101 Elmetron pH-meter) at 310 K. The solution pH after corrosion tests changed in the range of 9.30-10.36. Before each measurement the fresh solution was deaerated by bubbling Ar (99.999% purity) for 30 min. To maintain the inert atmosphere in a three-electrode electrochemical cell, Ar was circulated above the solution surface during the tests. The working electrode was the NiTi staple. The counter electrode was a Pt mesh (~1 dm<sup>2</sup>). All measured potentials are referred to the saturated calomel electrode (SCE). The EIS measurements were performed at open circuit potential ( $E_{OCP}$ ) using a Metrohm/Eco Chemie Autloab PGSTAT12 Potentiostat/Galvanostat Electrochemical System. Ten frequencies per decade were scanned using a sine-wave amplitude of 5 mV. The EIS tests were carried out in the frequency range: 50 kHz - 1 MHz. The impedance data were analyzed based on the equivalent electrical analogs using the program EQUIVCRT [11] and complex non-linear least squares (CNLS) approximation method. The equivalent circuits were defined using circuit description code given by Boukamp [12].

The surface morphology and composition studies in the microregions of the samples before and after implantation were carried out using a scanning electron microscope (Jeol JSM-6480) equipped with an EDS detector (IXRF) and EDS 2008 software, and a Multitechnique Electron Spectrometer PHI5700/660 from Physical Electronics equipped with a quartz crystal monochromator with an Al<sub>Kα</sub> X-ray source, respectively.

## Results and discussion

The corrosion behavior of the passivated NiTi staples was assessed in Ringer solution based on the EIS measurements carried out at  $E_{OCP}$  which was  $-245 \pm 10$  and  $-298 \pm 17$  mV for the electrode before and after implantation, respectively. The corrosion potential determination and potentiodynamic characteristics of this material have been presented in our previous paper [7]. Similar Bode plots:  $\log|Z|=f(\log f)$  and  $\varphi=f(\log f)$  with two time constants that are characteristic of ac impedance behavior of a metal covered with an oxide film with duplex structure, were obtained experimentally for the NiTi electrode before and after implantation (FIG. 1).



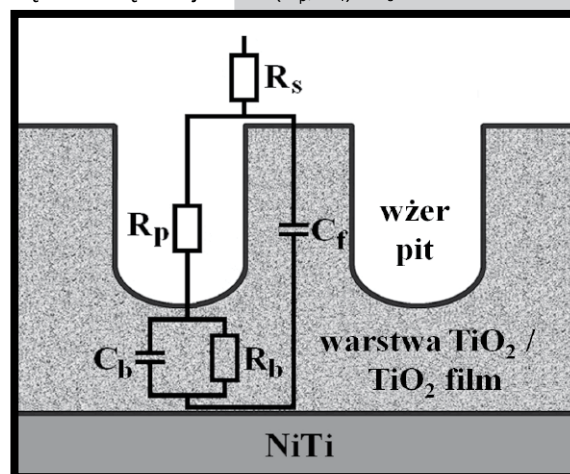
**RYŚ. 1. Doświadczalne i symulowane wykresy Bode (a, b) dla korozji wżerowej na pasywanych klamrach NiTi przed i po implantacji, rejestrowane w roztworze Ringer'a w temp. 310 K.**  
**FIG. 1. Experimental and simulated Bode plots (a, b) for the pitting corrosion at the passivated NiTi staples before and after implantation registered in Ringer solution at 310 K.**

Obserwuje się wysokie wartości  $|Z|_{f \rightarrow 0}$  oraz  $\phi$  bliskie  $-90^\circ$ , co świadczy o typowym zachowaniu pojemnościowym materiału o wysokiej odporności korozyjnej. W przypadku elektrody NiTi przed implantacją zarejestrowano nieznacznie większe wartości impedancji (RYŚ. 1a) i szersze plateau (RYŚ. 1b), które odpowiadają efektywniejszej odporności na korozję. Obserwowany spadek modułu impedancji dla elektrody po implantacji, zwłaszcza w zakresie niskich częstotliwości poniżej 10 mHz, wskazuje na początek korozji wżerowej, jednak elektroda wciąż wykazuje właściwości materiału o wysokiej odporności na korozję. Takie zachowanie jest podobne do charakterystyki korozyjnej pasywowanych materiałów w roztworach zawierających chlorki, znanych z wywoływania korozji wżerowej [13]. Uzyskane wyniki pozostają także w bardzo dobrej zgodności z wartościami impedancji otrzymanymi przez Figueirę i współpracowników [10] dla elektrod NiTi w roztworze Hank'a oraz płynach zawierających jony nieorganiczne w ilościach występujących w organizmie oraz proteiny.

Dla wyjaśnienia impedancyjnego zachowania badanych elektrod zastosowano odpowiedni model reprezentujący układ: NiTi | warstwa  $\text{TiO}_2$  | roztwór, przedstawiony na RYŚ. 2. W modelu tym warstwa pasywna składa się z wewnętrznej warstwy barierowej  $\text{TiO}_2$  ( $R_b$ ,  $C_b$ ) oraz warstwy zewnętrznej z obecnymi wżerami na powierzchni ( $R_p$ ,  $C_f$ ).  $R_s$  jest oporem roztworu,  $R_b$  oznacza opór warstwy barierowej,  $C_b$  jest pojemnością warstwy barierowej,  $R_p$  odpowiada dodatkowemu oporowi roztworu wewnątrz wżeru a  $C_f$  jest pojemnością ścianki wżeru. Otrzymano bardzo dobre dopasowanie do doświadczalnych danych impedancyjnych dla spasywowanej elektrody NiTi przed i po implantacji stosując elektryczny obwód zastępczy przedstawiony na RYŚ. 2. Do sprawdzenia ważności parametrów modelu użyto testu F. Na RYŚ. 1 linie ciągłe oznaczają wyniki uzyskane na drodze dopasowania. W procedurze aproksymacji w miejsce kondensatorów zastosowano element stałofazowy CPE (ang. *constant phase element*), którego impedancja zdefiniowana jest jako [13]:

One can observe the high values of  $|Z|_{f \rightarrow 0}$  and  $\phi$  close to  $-90^\circ$  which are typical of a capacitive behavior of a high corrosion resistance material. The slightly higher impedance values (FIG. 1a) and the wider plateau (FIG. 1b) corresponding to the more effective corrosion resistance, was registered for the NiTi electrode before implantation. A decrease in the modulus of the impedance, especially in the low frequency range below 10 mHz, that is observed for the electrode after implantation points the onset of pitting corrosion, however, the electrode still exhibits the properties of a high corrosion-resistant material. Such a behavior is similar to that found for passivated materials in chloride-containing solutions which are known to cause pitting [13]. The obtained results are also in a very good agreement with the impedance values obtained by Figueira et al. [10] for NiTi electrodes in Hank solution and fluids containing inorganic ions in amounts that are present in the organism and proteins.

To explain ac behavior of the tested electrodes, a suitable model representing the system of the NiTi |  $\text{TiO}_2$  film | solution shown in FIG. 2, was used. In that model, the passive film consists of an inner barrier  $\text{TiO}_2$  layer ( $R_b$ ,  $C_b$ ) and an outer layer with the present pits on the surface ( $R_p$ ,  $C_f$ ).  $R_s$  is the resistance of the solution,  $R_b$  denotes the resistance of the barrier layer,  $C_b$  is the capacitance of the barrier layer,  $R_p$  is the additional resistance of the solution inside the pit and  $C_f$  is the capacitance of the pit wall. A very good fit to the experimental ac impedance data for the passivated NiTi electrode before and after implantation was obtained using the electrical equivalent circuit shown in FIG. 2. The F test was used to check the importance of model parameters. The continuous lines in FIG. 1 indicate fitting results. In the fitting procedure, instead of capacitors the constant phase element (CPE) was used with impedance defined as [13]:



**RYŚ. 2. Elektryczny obwód zastępczy dla korozji wżerowej na pasywanych klamrach NiTi.**  
**FIG. 2. Equivalent electrical circuit for the pitting corrosion at the passivated NiTi staples.**

$$\hat{Z}_{\text{CPE}} = \frac{1}{T(j\omega)^\phi} \quad (1)$$

gdzie  $T$  jest parametrem pojemnościowym w  $\text{F cm}^{-2} \text{s}^{\phi-1}$ , który może być zależny od potencjału elektrody a  $\phi$  odpowiada kątowi obrotu czysto pojemnościowej linii na wykresach płaszczyzny zespolonej:  $\alpha = 90^\circ(1-\phi)$ . CPE reprezentuje „nieszczelny” kondensator, który posiada niezerową składową rzeczywistą i urojoną. Czysto pojemnościowe zachowanie  $T = C_{\text{dl}}$  jest otrzymane tylko wówczas, gdy  $\phi = 1$ . Ogólnie równanie (1) może odpowiadać czystej pojemności dla  $\phi = 1$ , nieskończonej impedancji Warburga dla  $\phi = 0,5$ , czystej rezystancji dla  $\phi = 0$  oraz czystej indukcyjności dla  $\phi = -1$ . Wartość  $\phi$  jest związana z chropowatością elektrody oraz powierzchniowymi niejednorodnościami. W prezentowanych wynikach wartości  $\phi$  mieściły się w zakresie od 0,80 do 0,85.

$$\hat{Z}_{\text{CPE}} = \frac{1}{T(j\omega)^\phi} \quad (1)$$

where  $T$  is the capacitance parameter in  $\text{F cm}^{-2} \text{s}^{\phi-1}$  which may be dependent on the electrode potential, and  $\phi$  is related to the angle of rotation of purely capacitive line on the complex plane plots:  $\alpha = 90^\circ(1-\phi)$ . CPE represents a „leaking” capacitor, which has non-zero real and imaginary components. Only when  $\phi = 1$ ,  $T = C_{\text{dl}}$  and purely capacitive behavior is obtained. In general, Eq. (1) may represent pure capacitance for  $\phi = 1$ , infinite Warburg impedance for  $\phi = 0.5$ , pure resistance for  $\phi = 0$ , and pure inductance for  $\phi = -1$ . The value of  $\phi$  is related to the electrode roughness and surface heterogeneities. In the presented results values of  $\phi$  ranged from 0.80 to 0.85.

**TABELA 1. Parametry obwodu zastępczego otrzymane na podstawie danych EIS w roztworze Ringera w temp. 310 K.**  
**TABLE 1. Equivalent circuit parameters obtained from EIS data in Ringer solution.**

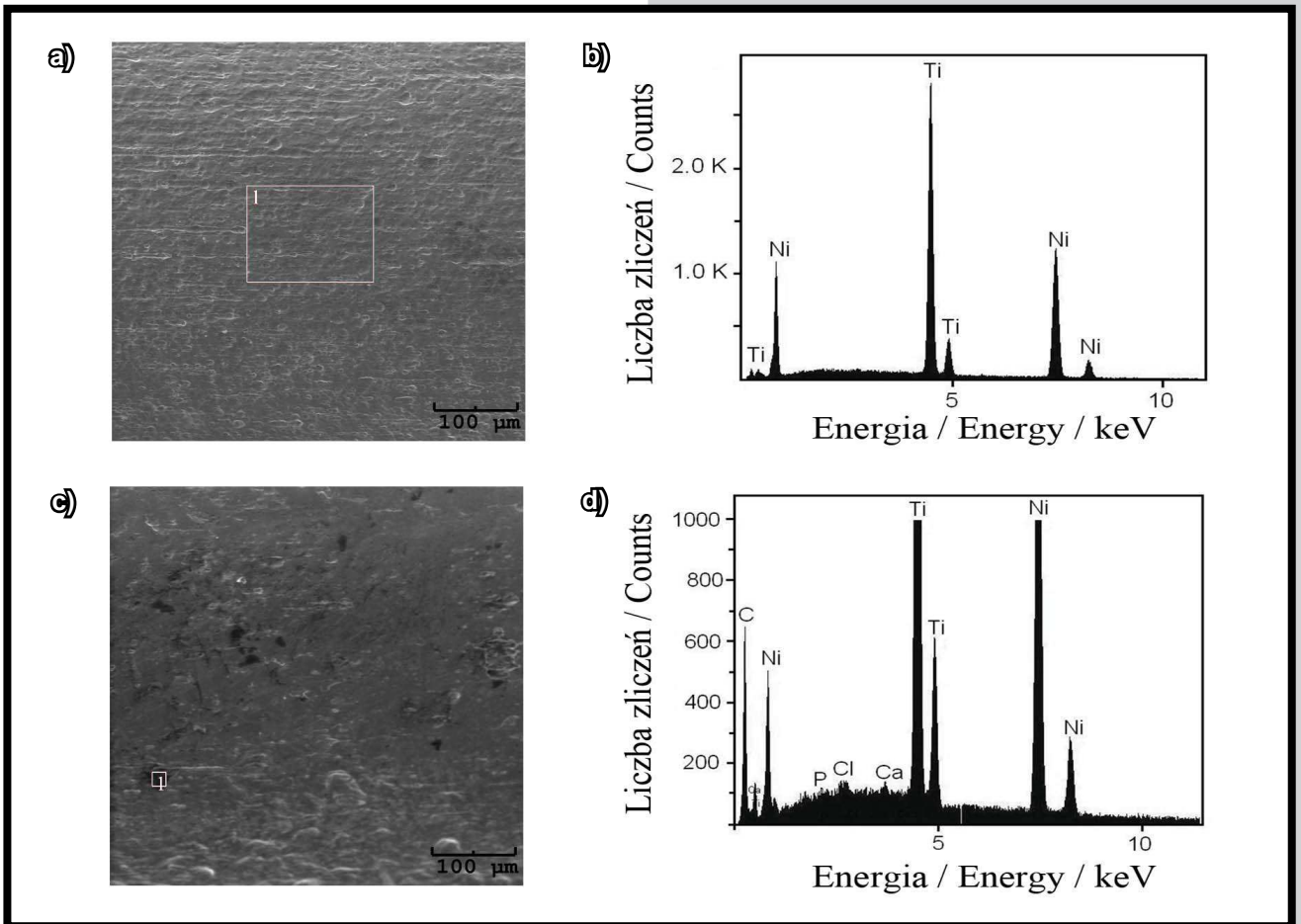
Parametr / Parameter	$R_b (\Omega \text{ cm}^2)$	$C_b (\text{F cm}^2)$	$R_p (\Omega \text{ cm}^2)$	$C_f (\text{F cm}^2)$
Przed implantacją / Before implantation	$6.3 \times 10^6$	$4.1 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^3$	$8.8 \times 10^{-6}$
Po implantacji / After implantation	$8.5 \times 10^4$	$5.0 \times 10^{-5}$	$3.1 \times 10^3$	$1.1 \times 10^{-5}$

Wyniki otrzymane w procedurze dopasowania przedstawiono w TABELI 1. Błąd określenia poszczególnych parametrów był zawsze poniżej 20%. Wartości parametrów obwodu zastępczego świadczą o różnicach w charakterystyce granicy międzyfazowej: NiTi | warstwa  $\text{TiO}_2$  | roztwór dla elektrody przed i po implantacji. Parametr  $R_b$  przyjmuje większą wartość  $6.3 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$  dla elektrody przed implantacją sugerując silniejsze właściwości ochronne tlenkowej warstwy barierowej w porównaniu do elektrody po implantacji ( $R_b = 8.5 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ ). Wynik ten pozostaje w dobrej zgodności z wartością  $E_{\text{oc}}$ , która dla drugiej z wymienionych elektrod jest bardziej katodowa. Pojemność wewnętrznej warstwy barierowej i rezystancja roztworu wewnątrz wżeru w obydwu badanych przypadkach przyjmują te same wartości w granicach błęd pomiarowego. Można także zaobserwować, że pojemność zewnętrznej warstwy z wżerami na powierzchni  $\text{TiO}_2$  wzrosła z  $8,8 \mu\text{F cm}^{-2}$  dla elektrody przed implantacją do  $11,0 \mu\text{F cm}^{-2}$  dla elektrody po implantacji. Taka zmiana parametru  $C_f$  może sugerować, że warstwa tlenku na powierzchni klamry po usunięciu z organizmu pacjenta jest cieńsza niż przed implantacją. Odporność korozyjna warstwy  $\text{TiO}_2$  jest nieznacznie osłabiona w wyniku długiego czasu implantacji klamry i warstwa pasywna staje się bardziej przewodząca. Jednak obecność Ni nie została stwierdzona na powierzchni elektrody po badaniach korozyjnych. Należy dodać, że proponowany model (RYS. 2) został wcześniej pomyślnie zastosowany w badaniach zachowania korozyjnego stopu NiTi w roztworze Hank'a [10] oraz Ti i stopów o wysokiej zawartości Ti jak Ti-6Al-4V [14-16]. Można wnioskować, że warstwa tlenkowa utworzona przez pasywację w autoklawie na stopie NiTi z pamięcią kształtu, pomimo mniejszej zawartości Ti, jest podobna do warstw tlenkowych utworzonych na Ti i stopach bogatych w Ti.

RYS. 3 przedstawia mikrofotografie morfologii powierzchni spasywowanej klamry bezpośrednio po sterylizacji w autoklawie (RYS. 3a) i klamry usuniętej z organizmu po 14 miesiącach implantacji (RYS. 3c) oraz skład chemiczny w wybranych mikroobszarach (RYS. 3b i 3d). Na spektrogramie próbki po implantacji (RYS. 3d) widoczne są dodatkowe linie spektralne należące do pierwiastków wchodzących w skład środowiska tkankowego (Ca, P, Cl, C).

The results of the fitting procedure are presented in TABLE 1. The error of the particular parameter determination was always below 20%. The values of equivalent circuit parameters indicate differences in the interface characteristics of the NiTi |  $\text{TiO}_2$  film | solution for the electrode before and after implantation. The  $R_b$  parameter is characterized by the higher value of  $6.3 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$  for the electrode before implantation and points the stronger protective properties of the barrier oxide layer as compared to the electrode after implantation ( $R_b = 8.5 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ ). This result stays in a good agreement with the  $E_{\text{ocp}}$  value that is more cathodic for the latter electrode. The capacitance of the inner barrier layer and resistance of the solution inside the pit in the both investigated cases are the same within the limit of error. One can also see that the capacitance of the outer layer with the pits on the  $\text{TiO}_2$  surface increased from  $8.8 \mu\text{F cm}^{-2}$  for the electrode before implantation to  $11.0 \mu\text{F cm}^{-2}$  for the electrode after implantation. Such a change in the  $C_f$  parameter may suggest that the oxide film on the surface of the staple after implantation is thinner than the one before implantation. The  $\text{TiO}_2$  film corrosion resistance is slightly weakened with the long-term implantation of the staple and the passive layer become more conductive. However, the presence of Ni was not detected on the surface of the electrode after the corrosion test. It should be added that the proposed model (FIG. 2) has been also successfully used in the studies of corrosion behavior of NiTi alloy in Hank solution [10] or Ti and Ti-rich alloys such as Ti-6Al-4V [14-16]. It can be concluded that the oxide film formed on the NiTi shape memory alloy by autoclaving, despite the lower Ti content, is similar to those formed on Ti and Ti-rich alloys.

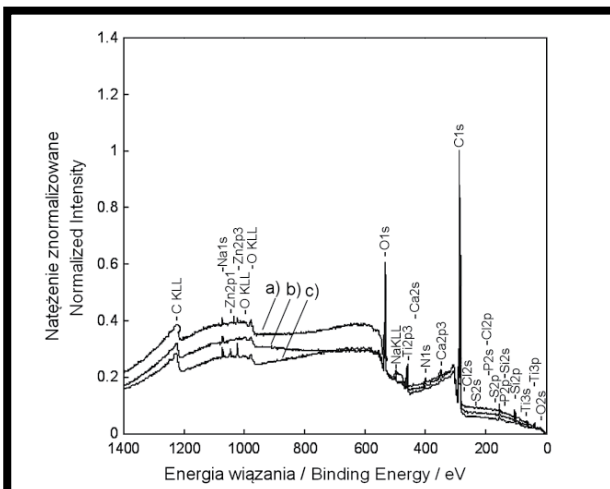
FIG. 3 presents microphotographs of the surface morphology for the passivated staple directly after sterilization in autoclave (FIG. 3a) and for the staple removed from the organism after 14 months of implantation (FIG. 3c), and the appropriate composition in the chosen microregions (FIGS. 3c and d). One can observe in the spectrogram for the sample after implantation (FIG. 3d) the additional spectral lines of elements (Ca, P, Cl, C) which come from the tissue environment of the implant.



**RYS. 3.** Morfologia powierzchni oraz skład chemiczny w wybranych mikroobszarach powierzchni klamry po pasywacji w autoklawie przed implantacją (a,b) i po usunięciu z organizmu (c,d).

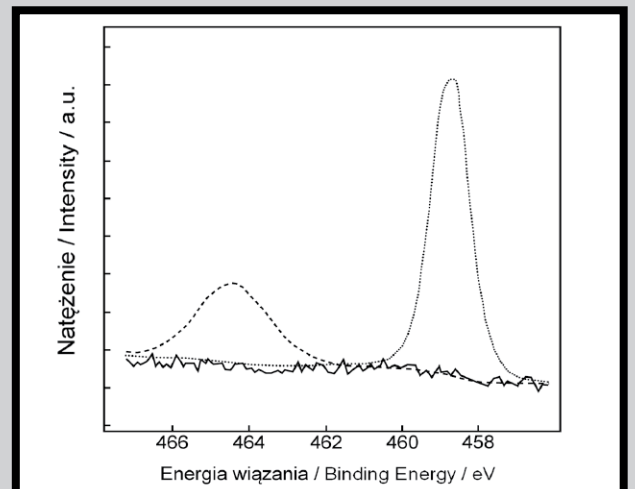
**FIG. 3.** Surface morphology and composition in the chosen microregions of the staple surface after passivation in autoclave before implantation (a,b) and after removal from the organism (c,d).

Również w badaniach metodą spektroskopii fotoelektronów XPS przeprowadzonych na powierzchni badanej klamry usuniętej z organizmu (RYS. 4a,c) potwierdzono obecność śladowych ilości pierwiastków pochodzących ze środowiska tkankowego. Energia wiązania linii  $Ti2p_{3/2}$  jest równa 458,7 eV (RYS. 5). Uzyskana wartość odpowiada energii wiązania linii  $Ti2p_{3/2}$  w  $TiO_2$  [17].



**RYS. 4.** Widma przeglądowe XPS z powierzchni klamry NiTi po implantacji (a,c) i przed implantacją (b).  
**FIG. 4.** XPS survey spectra of the NiTi staple surface after (a,c) and before (b) implantation.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements carried out for the surface of the investigated staple after removal from the organism (FIGs. 4a and c) also confirmed the presence of trace elements coming from the tissue environment. The binding energy of  $Ti2p_{3/2}$  line is equal to 458.7 eV (FIG. 5). It corresponds to the binding energy of  $Ti2p_{3/2}$  line in  $TiO_2$  [17].



**RYS. 5.** Widma XPS z powierzchni klamer NiTi po implantacji: linia  $Ti2p_{3/2}$  (.....) i  $Ti2p_{1/2}$  (- - -).  
**FIG. 5.** XPS spectra of the NiTi staple surfaces after implantation:  $Ti2p_{3/2}$  (.....) and  $Ti2p_{1/2}$  (- - -) lines.

## Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań ESI stwierdzono, że po 14 miesiącach implantacji klamer NiTi w ciele pacjenta badane implanty wciąż wykazują wysoką odporność korozyjną. Jednak warstwa tlenkowa utworzona przez pasywację w autoklawie stała się bardziej przewodząca i odporność korozyjna została nieznacznie osłabiona w porównaniu do tlenkowej warstwy barierowej przed implantacją. Należy podkreślić, że na wszystkich spektrogramach XPS nie stwierdzono obecności linii spektralnych od niklu, co świadczy o poprawnej obróbce powierzchniowej klamer przygotowanych do implantacji, jak również o braku dyfuzji niklu przez warstwę pasywną na powierzchnię pod wpływem organicznego środowiska otaczającego implant. Drugi składnik stopowy, tytan, jest związany z tlenem tworząc na powierzchni implantu barierową warstwę  $\text{TiO}_2$ , która zabezpiecza przed przenikaniem niklu lub tytanu z implantu do otaczających tkanek.

## Summary

On the basis of the carried out EIS investigations it was ascertained that after 14 months of implantation of the NiTi staple in the patient body, the tested implants still exhibit the high corrosion resistance. However, the oxide layer formed by autoclaving became more conductive and the corrosion resistance was slightly weakened as compared to the barrier oxide layer before implantation. It should be stressed that in all XPS spectra the presence of spectral lines coming from nickel was not ascertained what testifies that surface treatment of the NiTi staples prepared for implantation was correct as well as a lack of nickel diffusion through the passive film to the surface under the influence of organic environment surrounding the implant. The second alloying component, titanium, is bounded with oxygen forming the  $\text{TiO}_2$  barrier layer on the implant surface which protects against passing of nickel or titanium from the implant to the surrounding tissues.

## Piśmiennictwo

- [1] D. Stoeckel, *Min. Invas. Ther. & Allied Technol.* 9 (2000) 81-88.
- [2] S. Shabalovskaya, J. Anderegg, J.V. Humbeeck, *Acta Biomater.* 4 (2008) 447-467.
- [3] Z. Lekston, M. Jędrusik-Pawłowska, T. Cieśliak, J. Drugacz, *Eng. Biomater.* 89-91 (2009) 42-46.
- [4] M. Jędrusik-Pawłowska, Z. Lekston, J. Drugacz, M. Kromka-Szydek, T. Cieśliak, *Eng. Biomater.* 89-91 (2009) 79-82.
- [5] Z. Lekston, M. Jędrusik-Pawłowska, M. Kromka-Szydek, T. Cieśliak, J. Drugacz, *Pol. J. Environ. Stud.* 18 (6A) (2009) 251-255.
- [6] H. Morawiec, T. Goryczka, J. Lełątko, Z. Lekston, A. Winiarski, E. Rówiński, G. Stergioudis, *Mater. Sci. Forum* 636-637 (2010) 971-976.
- [7] Z. Lekston, B. Łosiewicz, A. Winiarski, M. Jędrusik-Pawłowska, M. Kromka-Szydek, K. Miernik, *Eng. Biomater.* 96-98 (2010) 29-33.
- [8] *Shape memory and superelastic alloys: Applications and technologies*, (eds.) K. Yamauchi, I. Ohkata, K. Tsuchiya, and S. Miyazaki, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 2011.
- [9] J.A. Ruiz, I. Rosales, J.G. Gonzalez-Rodriguez, J. Uruchurtu, *Int. J. Electrochem. Sci.* 5 (2010) 593-604.
- [10] N. Figueira, T.M. Silva, M.J. Carmezim, J.C.S. Fernandes, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 921-926.

## References

- [11] User manual for frequency response analysis (FRA) for Windows version 4.9, Eco Chemie B.V., Kanaalweg, Utrecht, The Netherlands, 2001.
- [12] B.A. Boukamp, *Solid State Ionics* 18-19 (1986) 136-140; 20 (1986) 31-44.
- [13] *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, Evgenij Barsoukov, J. Ross Macdonald (Edts.), Wiley-Interscience, A John Wiley & Sons. Inc., Hoboken, New Jersey, 2005, USA.
- [14] J.E.G. González, J.C. Mirza-Rosca, *J. Electroanal. Chem.* 471 (1999) 109-115.
- [15] I. Costa, H.G. de Melo, M. Saiki, O.V. Correa, S.O. Rogero, *J. Electroanal. Chem.* 544 (2003) 113-120.
- [16] S.L. Assis, S. Wolyneć, I. Costa, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 1815-1819.
- [17] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*, 1995, Physical Electronics.