

**Justyna SMÓŁKA<sup>1</sup>, Marcin BASIAGA<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>SKN Inżynierii Biomateriałów „Synergia”, Katedra Biomateriałów i Inżynierii Wyrobów Medycznych, Politechnika Śląska, Zabrze

<sup>2</sup>Katedra Biomateriałów i Inżynierii Wyrobów Materiałowych, Politechnika Śląska, Zabrze

## **WPŁYW PROCESU STERYLIZACJI NA WŁASNOŚCI ELEKTROCHEMICZNE STALI 316 LVM Z WARSTWĄ TiO<sub>2</sub> NANIESIONĄ METODĄ ALD**

**Streszczenie:** Celem pracy była ocena wpływu procesu sterylizacji parowej na własności fizykochemiczne umocnionej stali 316 LVM pokrytej warstwą TiO<sub>2</sub> metodą ALD z różną liczbą cykli nanoszenia (500, 1250, 2500). W celu oceny zjawisk zachodzących na powierzchni badanej stali przeprowadzono badania odporności na korozję wżerową oraz badanie z wykorzystaniem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Badania realizowano w roztworze Ringera w temperaturze  $37 \pm 1^\circ\text{C}$ . W przeprowadzonych badaniach korozyjnych wyznaczono krzywe polaryzacji anodowej, które każdorazowo charakteryzują się obecnością pętli histerezy świadczącej o zainicjowaniu korozji wżerowej w badanym materiale. Z kolei badanie EIS wykazały, że wzrost liczby cykli nanoszenia warstwy wpływa niekorzystnie na jej własności barierowe.

**Słowa kluczowe:** sterylizacja, ALD, własności elektrochemiczne, TiO<sub>2</sub>, stal 316 LVM

### 1. WSTĘP

Co raz częstsza potrzeba stosowania różnorodnych implantów podczas zabiegów chirurgii rekonstrukcyjnej, zabiegowej czy protetyki, spowodowana jest między innymi przez obniżający się wiek pacjentów użytkujących implanty, wzrastającą grupę osób z uszkodzeniami narządu ruchu wynikającymi z urazów, przeciążeń czy też wypadków komunikacyjnych. Materiał przeznaczony na implanty powinien charakteryzować się biokompatybilnością, odpowiednimi własnościami wytrzymałościowymi i fizykochemicznymi, a także nie powinien powodować alergii, odczynów czy chronicznych reakcji [1]. Dlatego, też w dalszym ciągu pracuje się nad doбором odpowiedniego materiału i rodzaju obróbki, aby spełnić większość wymagań stawianych implantom.

Nieustanna potrzeba doskonalenia powierzchni implantów powoduje, że przeprowadza się wiele modyfikacji powierzchni. Za ich przyczyną możliwe jest przedłużenie żywotności i trwałości implantu, a także ochrona przed agresywnym środowiskiem tkankowym, czy korozją wżerową. Istnieje wiele metod modyfikacji powierzchni biomateriałów metalowych. Do najczęściej stosowanych zalicza się pasywację anodową, metodę sol-gel, physical vapor deposition (PVD) czy utlenianie anodowe. Wyżej wymienione metody modyfikacji powierzchni biomateriałów metalowych poprzez naniesienie warstw tlenkowych powodują korzystną zmianę ich własności fizykochemicznych. Jedyną wadą tych metod jest brak możliwości zapewnienia stałej grubości warstwy na geometrii o zminiaturyzowanej postaci

implantu. Dlatego też do tego typu zastosowań wydaje się być uzasadnione wykorzystanie metody ALD (Atomic Layer Deposition), która pozwala na niezmiennosc cech geometrycznych powierzchni na które nakładana jest warstwa. Metoda ta posiada także inne zalety, a mianowicie: powtarzalność procesu, możliwość osadzania warstw bardzo cienkich rzędu kilku nanometrów oraz możliwość osadzania warstw w niskich temperaturach [1, 7]. Podstawowym warunkiem sukcesu, przeprowadzania procesów sekwencyjnego osadzania warstw atomowych, jest odpowiedni dobór prekursorów. Jednym z najczęściej stosowanych tego typu materiałów jest dwutlenek tytanu ( $\text{TiO}_2$ ) [1]. Wcześniejsze badania autorów pracy wykazały poprawę własności fizykochemicznych próbek z naniesioną warstwą  $\text{TiO}_2$  metodą ALD w porównaniu do próbek bez warstwy (podłoże) [8]. Jednakże dane literaturowe wskazują na szereg nie zdefiniowanych zjawisk towarzyszących wytwarzaniu warstw  $\text{TiO}_2$  metodą ALD [5,7] na powierzchniach materiałów metalowych. Wciąż nierozwiązanym problemem pozostaje wpływ sterylizacji medycznej na własności elektrochemiczne naniesionej warstwy. Z tego też powodu w niniejszej pracy przeprowadzono analizę wpływu procesu sterylizacji parowej na własności elektrochemiczne stali 316 LVM z naniesioną warstwą  $\text{TiO}_2$  metodą ALD.

## 2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Do badań wykorzystano umocnioną stal 316 LVM w postaci pręta o  $\phi=14\text{mm}$ . Próbki w postaci krążków o grubości  $g=3\text{mm}$ , w celu uzyskania jednolitej chropowatości ( $R_a \leq 0,16 \mu\text{m}$ ) poddano procesowi szlifowania na automacie Struers LaboPol-25 z wykorzystaniem papierów ściernych o gradacji 500. Następnie przeprowadzono polerowanie mechaniczne. Zabieg wykonano z wykorzystaniem tarcz polerskich przy użyciu urządzenia do polerowania Struers Tegramin-30. W dalszej kolejności wypolerowane próbki poddano pasywacji chemicznej polegającej na zanurzeniu próbek w 45% roztworze kwasu  $\text{HNO}_3$  w temperaturze  $T=60^\circ\text{C}$  w czasie  $t=60\text{minut}$ . Ostatnim etapem przygotowywania próbek było naniesienie warstwy  $\text{TiO}_2$  metodą ALD z wykorzystaniem urządzenia PicoSun. Do nanoszenia warstwy  $\text{TiO}_2$  użyto prekursorów w postaci  $\text{TiCl}_4$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Proces nanoszenia prowadzono przy zmiennej liczbie cykli  $500 \div 2500$  w stałej temperaturze  $200^\circ\text{C}$ . W końcowym etapie tak przygotowane próbki poddano procesowi sterylizacji parowej pod ciśnieniem w temperaturze  $T=135^\circ\text{C}$  i ciśnieniu  $p=2,1 \text{ bar}$  w autoklawie BAISIC (10 cykli).

### 2.1 Badanie odporności na korozję wżerową

Badanie odporności na korozję wżerową przeprowadzono z wykorzystaniem metody potencjodynamicznej rejestracji krzywej polaryzacji na stanowisku pomiarowym zbudowanym z potencjostatu PGP 201 firmy Voltalab wraz z zestawem elektrod: elektroda odniesienia NEK – nasycona elektroda kalomelowa, elektroda pomocnicza - platynowa, elektroda badana w postaci próbki ze stali 316 LVM.

Badanie korozyjne rozpoczęto od wyznaczenia potencjału otwarcia  $E_{\text{ocp}}$  w warunkach bezprądowych. W dalszej kolejności rejestrowano krzywe polaryzacji anodowej, od wartości  $E_{\text{start}} = E_{\text{ocp}} - 100 \text{ mV}$  z szybkością zmian potencjału w kierunku anodowym równą  $v=0,16 \text{ m/s}$ . Po uzyskaniu gęstości prądu anodowego  $i = 1 \text{ mA/cm}^2$  zmieniano kierunek polaryzacji. W ten sposób rejestrowano krzywa powrotną. Badania zostały przeprowadzone w roztworze Ringera w temperaturze  $37 \pm 1^\circ\text{C}$ . Badania realizowano na 5 próbkach z każdego wariantu.

## 2.2 Badanie z wykorzystaniem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej

W badaniach EIS (Elektrochemiczna Spektroskopia Impedancyjna) wyznaczono widma impedancyjne układu i dopasowano uzyskane dane pomiarowe do układu zastępczego. Na tej podstawie ustalono wartości liczbowe oporności  $R$  i pojemności  $C$  analizowanych układów. Widma impedancyjne badanego układu przedstawiono w postaci diagramów Nyquista dla różnych wartości częstotliwości oraz w postaci diagramów Bodego. Otrzymane spektra interpretowano po dopasowaniu metodą najmniejszych kwadratów do zastępczego układu elektrycznego. Dobór tej metody umożliwił scharakteryzowanie impedancji granicy faz stal – warstwa powierzchniowa – roztwór na drodze aproksymacji danych impedancyjnych za pomocą modelu elektrycznego obwodu zastępczego. Badania elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej przeprowadzono w roztworze Ringera w temperaturze  $37 \pm 1^\circ\text{C}$  z wykorzystaniem systemu pomiarowego Autolab PGStat 302N wyposażonego w moduł FRA2. Elektrode odniesienia stanowiła nasycona elektroda kalomelowa NEK, natomiast jako pomocniczą stosowano elektrodę platynową. Badania realizowano na 5 próbkach z każdego wariantu.

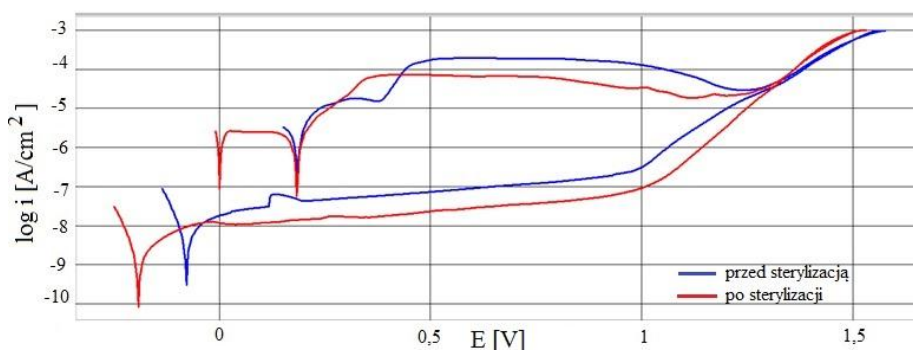
## 3. WYNIKI BADAŃ

### 3.1 Wyniki badań odporności na korozję wżerową

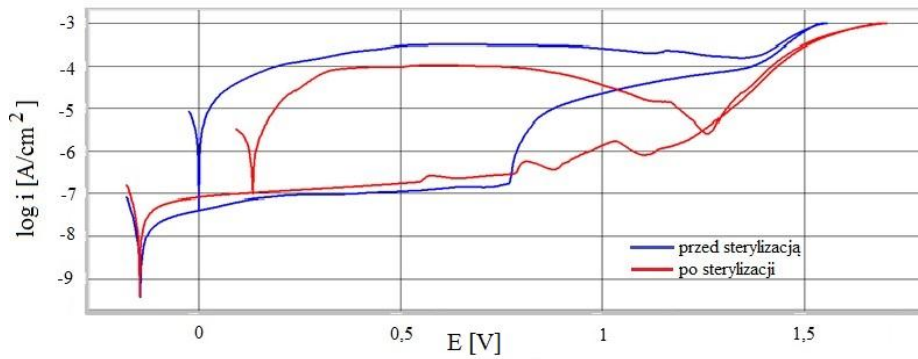
Otrzymane wyniki badań odporności na korozję wżerową metodą potencjodynamiczną przedstawia zamieszczona poniżej tabela 1. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono zmniejszenie się odporności na korozję wżerową po procesie sterylizacji parowej. Świadczą o tym uzyskane parametry charakteryzujące odporność korozyjną – tabela 1, rys 1 – 3.

Tabela 1. Wyniki badań odporności na korozję wżerową

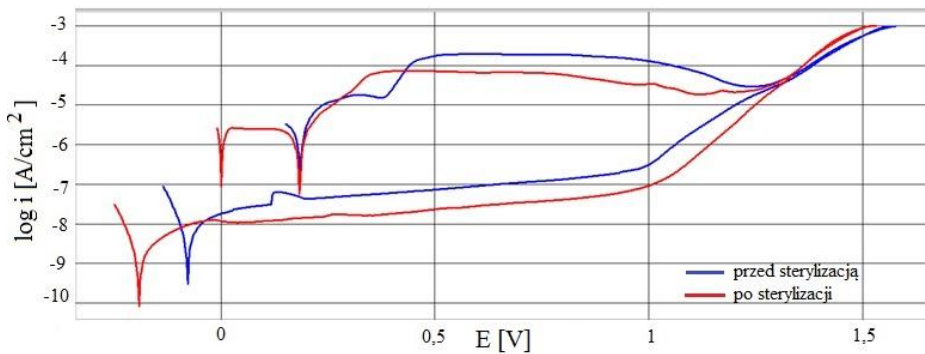
L. cykli	$E_{\text{cor}}$ [mV]		$E_b$ [mV]		$E_{\text{rp}}$ [mV]		$R_p$ [ $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]		$I_{\text{cor}}$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	
	Przed	Po	Przed	Po	Przed	Po	Przed	Po	Przed	Po
500	-154	-146	1619	1447	1320	1238	1490	555	0,017	0,047
1250	-153,5	-320	1489,5	1497	1262	1372	1074	213	0,024	0,122
2500	-89	-335	1415	1382	1271	1021	930	460	0,027	0,056



Rys. 1. Krzywe polaryzacji umocnionej stali 316 LVM z warstwą  $\text{TiO}_2$  przy liczbie cykli równej 500



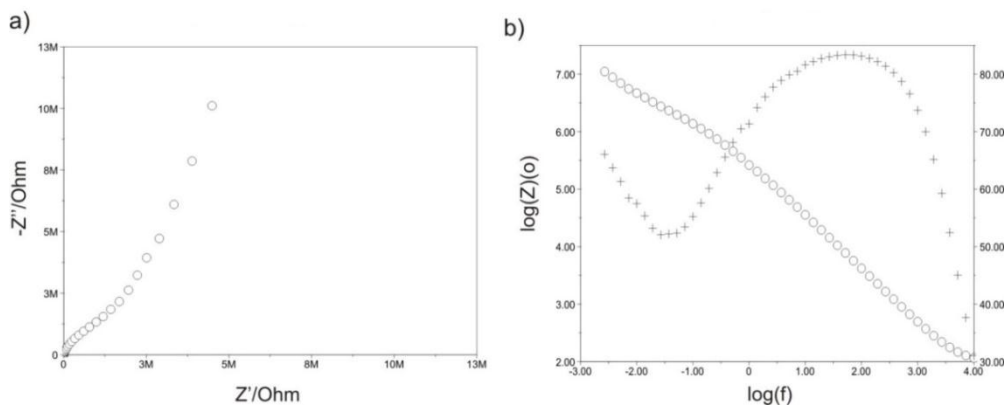
Rys. 2. Krzywe polaryzacji umocnionej stali 316 LVM z warstwą  $\text{TiO}_2$  przy liczbie cykli równej 1250



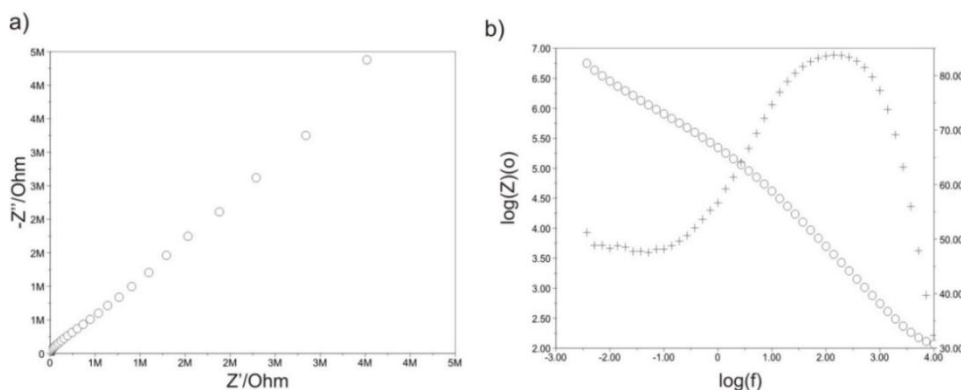
Rys. 3. Krzywe polaryzacji umocnionej stali 316 LVM z warstwą  $\text{TiO}_2$  przy liczbie cykli równej 2500

### 3.2 Wyniki badań EIS

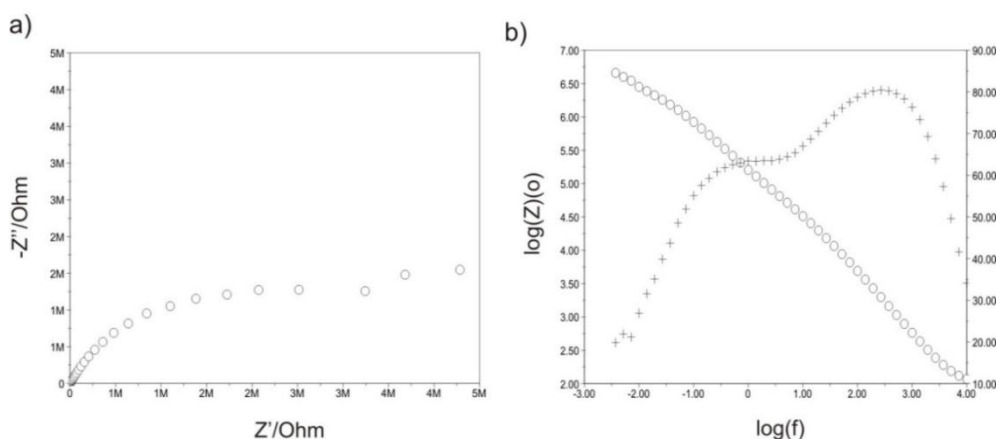
Podczas przeprowadzania badań zarejestrowano widma impedancyjne dla umocnionej stali 316 LVM z warstwą  $\text{TiO}_2$  przed i po procesie sterylizacji parowej dla różnej wartości cykli nanoszenia. Przykładowe charakterystyki przedstawiają rysunki 4 - 6. Z kolei wartości parametrów opisujących charakter warstw zestawiono w tabeli 2.



Rys. 4. Przykładowe widmo impedancyjne dla próbek przed sterylizacją (500 cykli) a) wykres Nyquista, b) diagram Bode



Rys. 5. Przykładowe widmo impedancyjne dla próbek po sterylizacji (1250 cykli) a) wykres Nyquista, b) diagram Bode



Rys. 6. Przykładowe widmo impedancyjne dla próbek po sterylizacji (2500 cykli) a) wykres Nyquista, b) diagram Bode

Tabela 2. Wyniki analizy EIS

Liczba cykli	$R_s$ [Ω]	$R_{ct}$ [MΩcm <sup>2</sup> ]	$CPE_{dl}$		$R_{pore}$ [kΩcm <sup>2</sup> ]	$CPE_{pore}$		$E_{ocp}$ [mV]
			$Y_0$ Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> s <sup>-n</sup>	n		$Y_0$ Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> s <sup>-n</sup>	n	
<b>Przed sterylizacją</b>								
500	76	56,6	0,2995E-5	0,89	1413	0,8999E-6	0,92	-185
1250	75	8,11	0,3103E-5	0,85	345	0,7518E-6	0,93	-203
2500	74	3,6	0,1605E-5	0,84	32	0,9087E-6	0,98	-226
<b>Po sterylizacji</b>								
500	76	43	0,3781E-5	0,92	-	-	-	-187
1250	74	14	0,3382E-5	0,86	131	0,3674E-5	0,89	-190
2500	70	6	0,2002E-5	0,87	38	0,2834E-5	0,97	-214

#### 4. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że proces sterylizacji parowej wpływa niekorzystnie na odporność korozyjną stali 316 LVM z warstwą TiO<sub>2</sub>. Świadczy o tym zmniejszenie się wartości potencjału przebicia oraz oporu polaryzacyjnego – tabela 1. Dla każdego przypadku zaobserwowano pętlę histerezy, co świadczy o zainicjowaniu korozji wżerowej. Z kolei badania z wykorzystaniem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej dla wszystkich próbek przed procesem sterylizacji oraz dla próbek po procesie sterylizacji przy 1250 i 2500 cyklach wykazały występowanie warstwy podwójnej o zróżnicowanej

wartości rezystancji przeniesienia ładunku  $R_{ct}$ . Natomiast w przypadku próbki z warstwą  $TiO_2$  naniesioną przy 500 cyklach po procesie sterylizacji parowej dopasowano do najprostszego modelu warstwy tlenowej – złożonego z równoległego układu elementu stałofazowego. Najwyższe wartości oporu przejścia jonów zarejestrowano dla próbek przed i po procesie sterylizacji przy 500 cyklach co świadczy o dobrych właściwościach zabezpieczających stal przed oddziaływaniem roztworu fizjologicznego Ringera. Wraz z zwiększającą się liczbą cykli procesu nanoszenia wartość  $R_{ct}$ , maleje, co powoduje z kolei pogorszenie właściwości barierowych zabezpieczającą stal przed oddziaływaniem środowiska korozyjnego.

Zaproponowanie odpowiednich wariantów obróbki powierzchniowej z wykorzystaniem metody ALD ma perspektywiczne znaczenie i przyczyni się do opracowania warunków technologicznych o sprecyzowanych parametrach wytwarzania powłok tlenkowych na implantach stosowanych w chirurgii kostnej.

## LITERATURA

- [1] Marciniak J.: Biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2013.
- [2] Fleischer M.: Dezynfekcja, sterylizacja, antyseptyka, Katedra i Zakład Mikrobiologii, Uniwersytet Medyczny im. Powstańców Śląskich we Wrocławiu, 2012.
- [3] Rogers W.J.: The effect of sterilization on medical materials and welded devices, Woodhead Publishing Limited, 2013.
- [4] Dobrzański L.: Podstawy kształtowania struktury i własności materiałów metalowych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2007.
- [5] Marin E., Guzman L., Lanzutti A., Ensinger W., Fedrizzi L.: Multilayer  $Al_2O_3/TiO_2$  Atomic Layer Deposition coatings for the corrosion protection of stainless steel, *Thin Solid Films*, vol. 522, 2012, p. 283-288.
- [6] Shan C.X., Hou X., Choy K.L.: Corrosion resistance of  $TiO_2$  films grown on stainless steel by atomic layer deposition, *Science Direct*, vol. 202(11), 2008, p. 2399-2402.
- [7] Zhonga Q., Yana J., Qiana X., Zhanga T., Zhangc Z., Liaa A.: Atomic layer deposition enhanced grafting of phosphorylcholine on stainless steel for intravascular stents, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 121, 2014, p. 238-247.
- [8] Basiaga M., Staszuk M., Walke W., Opilski Z.: Mechanical properties of ALD  $TiO_2$  layers on stainless steel substrate. *Materialwissenschaft & Werkstofftechnik*, vol. 47(5), 2016, p.1-9.

### THE INFLUENCE OF STEAM STERILIZATION PROCESS ON PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF STEEL 316 LVM WITH A LAYER OF $TiO_2$ DEPOSITED BY ALD METHOD

**Abstract:** This thesis focuses on the assessment of the impact of the steam sterilization process on the physicochemical properties of the strengthened steel 316LVM coated  $TiO_2$  using ALD method with different number of cycles, namely 500, 1250 and 2500. In order to evaluate the phenomena occurring on the surface of the steel I run a pitting corrosion resistance test and another study using the EIS. The research is conducted in Ringer's solution at  $37 \pm 1^\circ C$ . Thanks to the first test the curves of anodic polarization are drawn. These curves are characterized by the presence of the hysteresis loop, and these, in turn, indicate the initiation of pitting corrosion in the tested material. On the other hand, the EIS examination shows that the increase in the number of cycles has an adverse impact on the permeability of the layer.