

Anna KRÓL¹, Witold WALKE², Marcin BASIAGA², Paweł KARASIŃSKI³

¹SKN Inżynierii Biomateriałów „Synergia”, Katedra Biomateriałów i Inżynierii Wyrobów Medycznych, Politechnika Śląska, Zabrze

²Katedra Biomateriałów i Inżynierii Wyrobów Medycznych, Politechnika Śląska, Zabrze

³Katedra Optoelektroniki, Politechnika Śląska, Gliwice

OCENA WŁASNOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH WARSTWY SiO₂ W WARUNKACH ODKSZTAŁCENIA

Streszczenie: W pracy przeprowadzono badania odporności korozyjnej, twardości oraz adhezji warstwy SiO₂ naniesionej na powierzchnię stopu Ni-Ti. Badania realizowano zarówno dla próbek nieodkształconych, jak i odkształconych. Badania odporności na korozję przeprowadzono metodą potencjodynamiczną i impedancyjną w warunkach symulujących środowisko tkankowe – roztwór Ringera. Z kolei adhezję warstwy do podłoża oceniano metodą zarysowania (scratch-test). Do wyznaczenia twardości warstwy zastosowano metodę Vickersa wykorzystując wglębnik Berkovicha. Przeprowadzone badania nie wykazały znaczących zmian własności fizykochemicznych warstw poddanych odkształceniu w stosunku do warstw nieodkształconych.

Słowa kluczowe: Ni-Ti, SiO₂, adhezja, nanotwardość, odporność na korozję, zwilżalność

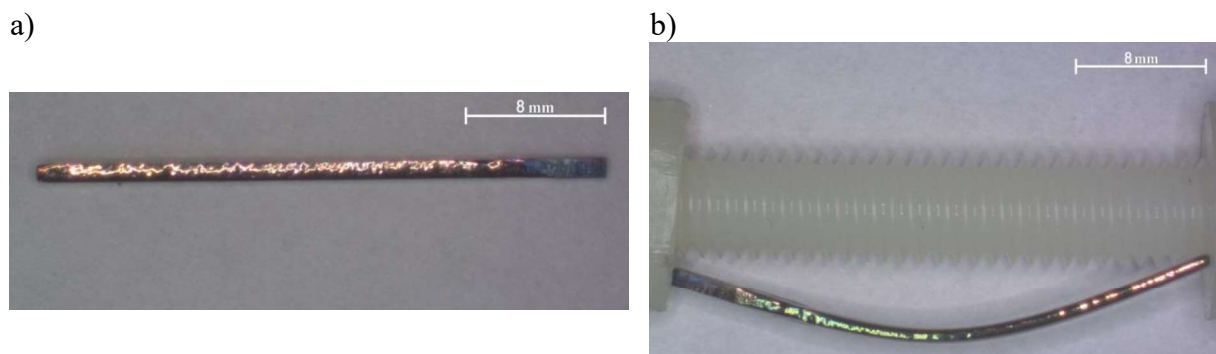
1. WSTĘP

Stopy Ni-Ti mimo wysokiej biokompatybilności i odporności korozyjnej zawierają w swoim składzie nikiel, który może być pierwiastkiem alergicznym. W celu wyeliminowania tego pierwiastka z powierzchni implantu wykonanego z Nitinolu nanosi się warstwy słabo rozpuszczalne w środowisku płynów fizjologicznych człowieka. Warstwy te mają również za zadanie ograniczenie reakcji implantu ze środowiskiem tkankowym [1,2]. Istotnym czynnikiem wpływającym na trwałość warstw w warunkach użytkowych jest ich podatność na odkształcenie zachodzące podczas procesu implantacji wszczepu wykonanego ze stopu Ni-Ti. Dlatego też badania prowadzone dla implantów wykonanych z tego rodzaju biomateriału o zmodyfikowanej powierzchni powinny uwzględniać warunki odkształcenia rzeczywistego. Ponadto, warstwa wierzchnia powinna charakteryzować się odpowiednią odpornością na korozję w kontakcie z płynami fizjologicznymi. Jednym z pierwiastków stosowanych w modyfikacji powierzchni implantów jest krzem. Posiada on wysoką biokompatybilność. Wcześniejsze doświadczenia autorów [3-5] potwierdziły również jego korzystny wpływ na poprawę hemokompatybilności implantów stosowanych w układzie krwionośnym. Stąd też w pracy autorzy zaproponowali naniesienie warstwy krzemionkowej

na powierzchnię implantów ze stopu Ni-Ti stosowanych w leczeniu schorzeń układu kostnego.

2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Do badań zastosowano stop Ni-Ti (53-57 % Ti) w postaci drutu o średnicy $d = 1$ mm i długości $l = 30$ mm. W celu uzyskania zalecanej chropowatości powierzchni $Ra < 0,16 \mu\text{m}$ próbki poddano procesowi polerowania elektrochemicznego, a następnie naniesiono warstwę SiO_2 metodą zol-żel ($v = 1,6$ cm/min, $T = 430$ °C, $t = 60$ min). W procesie tym zastosowano związki krzemionko-podobne: tetraetoksylan $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ tzw. TEOS, i tetrametoksylan $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ tzw. TMOS. Pozostałą część składników stanowiły alkohol etylowy (EtOH) oraz woda, natomiast stosowanym katalizatorem był kwas solny (HCl). Wszystkie próbki przed badaniami zostały oczyszczone w płuczce ultradźwiękowej, w alkoholu etylowym 96% przez $t = 30$ min, a następnie poddane procesowi sterylizacji parą wodną pod ciśnieniem w autoklawie HMT 230 FA firmy HMC EUROPE ($T = 135$ °C, $t = 12$ min, $p = 0,1$ bar). Następnie próbki podzielono na dwie grupy (1 – próbki nieodkształcone; 2 – próbki odkształcone zgodnie z odkształceniem zadawanym podczas wszczepiania klamer ($\varepsilon = 11$ %)) – rys. 1.



Rys. 1. Postać próbek do badań: a) nieodkształcona, b) odkształcona

Tak przygotowane próbki poddano badaniom własności mechanicznych, odporności korozyjnej oraz zwilżalności powierzchni.

2.1. Badania własności mechanicznych

W ramach badań własności mechanicznych przeprowadzono pomiary nanotwardości i adhezji warstwy do podłoża. Pomiary nanotwardości warstwy SiO_2 wykonano metodą Vickersa z wykorzystaniem platformy UltraNanoindentation firmy CSM. Pomiar przebiegał z użyciem węgelnika Berkovicha (metoda Olivera&Phara). Prędkość narastania obciążenia wynosiła $v = 10$ mN/min, czasy wytrzymywania próbki pod maksymalnym naciskiem $t = 5$ s obciążenie siłą $F = 5$ mN. Adhezja warstwy SiO_2 do podłoża wyznaczana była metodą zarysowania (scrath-test), przy użyciu platformy otwartej wyposażonej w Micro-Combi-Tester firmy CSM zgodnie z normą PN-EN ISO 6507. Chcąc wyznaczyć wartości sił krytycznych Lc_1 oraz Lc_2 zarejestrowano podczas pomiaru parametry tj.: zmiana sygnału emisji akustycznej AE, siły tarcia F_T i współczynnika tarcia μ głębokość penetracji P_d oraz profil powierzchni P_f . Badania przeprowadzono przy narastającej sile $FN = 0,03 \div 20$ N oraz parametrach pracy: szybkość obciążania 10 N/min, prędkość przesuwu stolika 10 mm/min, długość rysy ~ 3 mm.

2.2. Badania potencjodynamiczne

W ramach badań odporności na korozję przeprowadzono pomiary potencjodynamiczne. Badania realizowano zgodnie z normą ASTM F2129 na stanowisku pomiarowym, w którego skład wchodził: potencjostat PGP-201 firmy Radiometer Analytical SAS, cela elektrochemiczna wraz z zestawem elektrod: odniesienia NEK typu KP-113, platynowa elektroda pomocnicza PtP-201. Po ustaleniu potencjału otwarcia E_{OCP} rejestrowano krzywe polaryzacji. Rejestrację krzywych rozpoczynano od wartości $E_{START} = E_{OCP} - 100$ mV z szybkością zmian potencjału 0,16 mV/s. Rejestrację krzywych prowadzono do uzyskania wartości gęstości prądu 1 mA/cm², a następnie zmieniono kierunek polaryzacji – rejestrując tym samym krzywą powrotną. Wyznaczone krzywe polaryzacji stanowiły podstawę do określenia charakterystycznych wielkości: E_{kor} (V) – potencjał korozyjny, R_p (Ω·cm²) – opór polaryzacyjny (metoda Sterna) oraz i_{kor} – (A/cm²) gęstość prądu korozyjnego. Badania prowadzone były w roztworze Ringera ($T = 37 \pm 1^\circ\text{C}$, $pH = 6,8 \pm 0,2$).

2.3. Badania impedancyjne

W celu określenia właściwości elektrochemicznych powierzchni przeprowadzono badania elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) zgodnie z normami PN-EN ISO 10993-15:2005 oraz ASTM F746 - 04(2014) z wykorzystaniem systemu pomiarowego Auto Lab PGSTAT 302N wyposażonego w moduł FRA2. W badaniach zastosowano ten sam rodzaj elektrod. Badania zostały przeprowadzone w zakresie częstotliwości 10⁴ - 10³ Hz. Amplituda napięcia sinusoidalnego sygnału wzbudzającego wynosiła 10 mV. Podczas badań wyznaczono impedancyjne widma układu na których podstawie dopasowano układy zastępcze metodą najmniejszych kwadratów oraz wyznaczono liczbowe wartości oporności R i pojemności C. Badania prowadzone były w roztworze Ringera (T = 37 ± 1°C, pH = 6,8 ± 0,2).

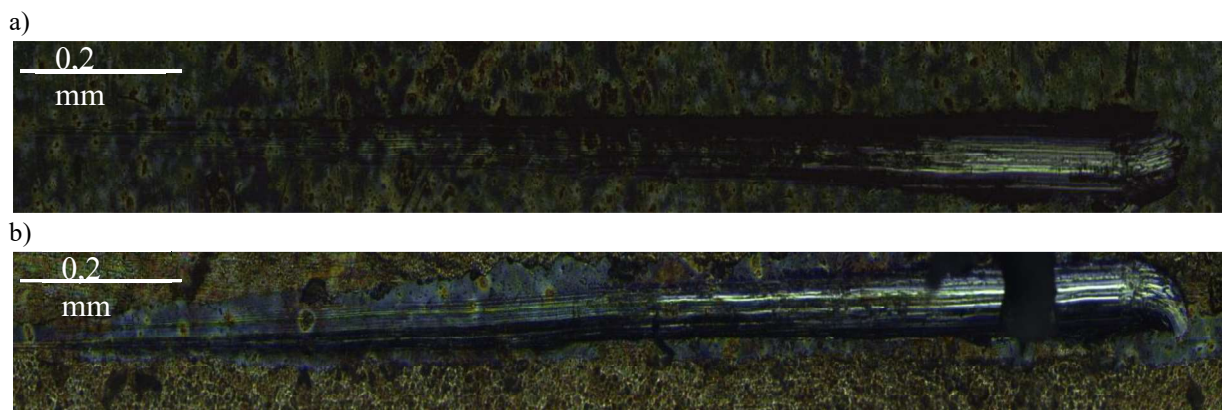
2.4. Pomiar kąta zwilżania

Pomiary kąta zwilżania wykonano z użyciem wody destylowanej (θ_w) (prod. Poch S.A.). Pomiar kroplę cieczy naniesioną na powierzchnię próbek został wykonany w temperaturze pokojowej ($T = 21^\circ\text{C}$) na stanowisku badawczym składającym się z goniometru SurfTens Universal firmy OEG oraz komputera z oprogramowaniem SurfTens 4.5 do analizy zarejestrowanego obrazu kropli. Pomiar rozpoczynano po 20 sekundach od momentu naniesienia kropli o pojemności 0,1 μl. Czas trwania jednego pomiaru wynosił 60 sekund z częstotliwością próbkowania 1 Hz.

3. WYNIKI BADAŃ

2.1. Wyniki badań własności mechanicznych

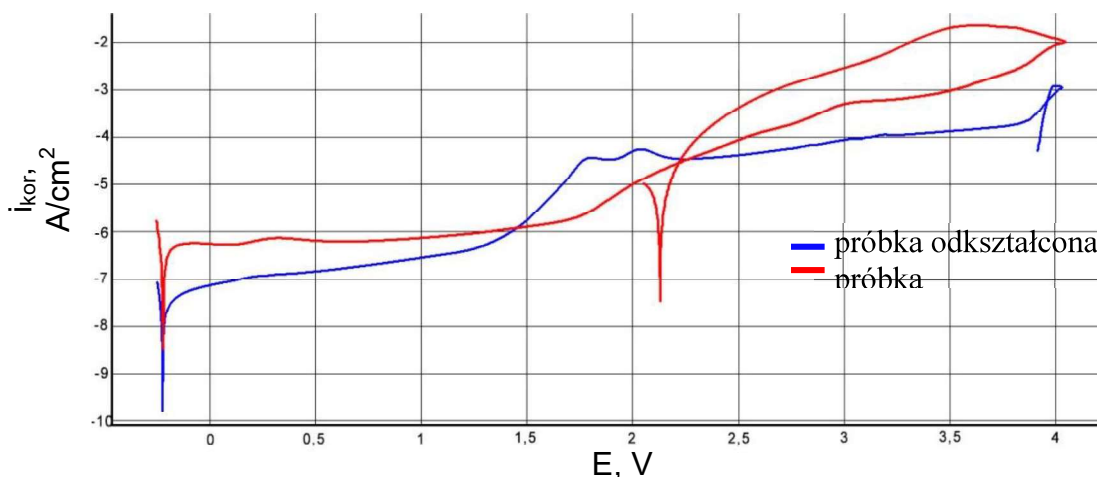
Uzyskane w ramach badań mechanicznych uśrednione wyniki pomiaru nanotwardości dla próbek odkształconych i nieodkształconych wynosiły odpowiednio: $H_{IT} = 1150 \pm 10$ MPa; $H_{IT} = 890 \pm 10$ MPa. Wykonano po 5 pomiarów dla każdego rodzaju próbek. W przypadku próbek odkształconych pomiary realizowano po wewnętrznej stronie zagięcia. Z kolei całkowita delaminacja warstwy SiO₂ następowała średnio przy wartości $L_{C2} = 11,9$ N dla próbek odkształconych i $L_{C2} = 15,3$ N dla próbek nieodkształconych. Postać zarysowania uzyskanego podczas badania scratch-test została przedstawiona na rys. 2.



Rys. 2. Postać zarysowania powstałego podczas badań scratch test: a) próbka nieodkształcona, b) próbka odkształcona

2.2. Wyniki badań potencjodynamicznych

Krzywe polaryzacji zarejestrowane dla próbek Ni-Ti z warstwą SiO₂ przed i po odkształceniu przedstawiono na rys. 3. Natomiast charakterystyczne wielkości opisujące odporność na korozję wżerową zestawiono w tabeli 1.



Rys. 3. Przykładowe krzywe polaryzacji stopu Ni-Ti dla próbek nieodkształconych i odkształconych

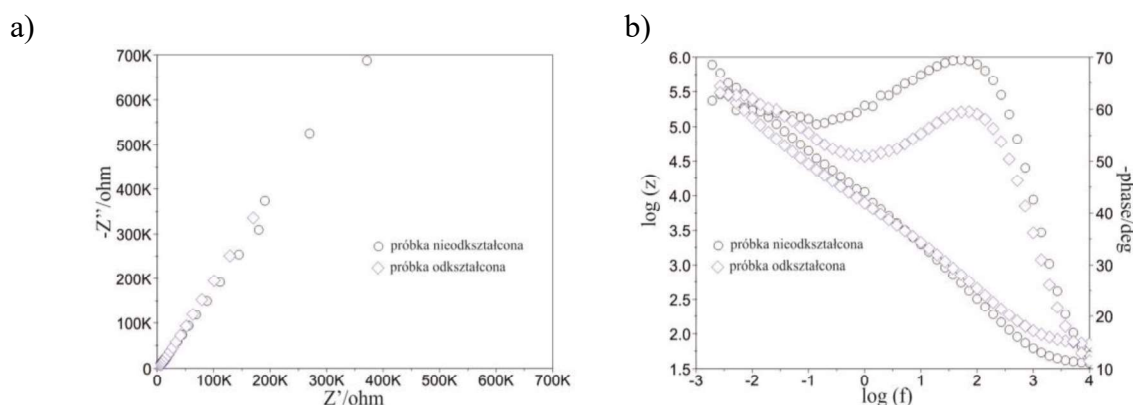
Tabela 1. Wyniki badań potencjodynamicznych

Rodzaj próbki	E_{kor} , mV	R_p , $k\Omega \cdot cm^2$	i_{kor} , $\mu\Omega/cm^2$
Nieodkształcona	-133	77	0,338
Odkształcona	-226	736	0,035

Niezależnie od rodzaju próbek nie stwierdzono obecności pętli histerezy świadczącej o inicjacji i rozwoju korozji wżerowej w zakresie zmian potencjału do wartości $E = +4000$ mV.

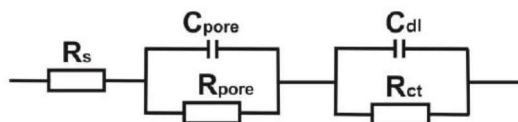
2.3. Wyniki badań impedancyjnych

Zarejestrowane widma impedancyjne dla próbek nieodkształconych oraz odkształconych przedstawiono na rys. 4 i 5, natomiast wartości parametrów zestawiono w tabeli 2.



Rys. 4. Widma impedancyjne zarejestrowane dla próbek nieodkształconych i odkształconych: a) diagram Nyquista, b) diagram Bode

Charakterystykę impedancji granicy faz warstwy SiO₂ – roztwór dokonano poprzez aproksymację danych eksperymentalnych EIS za pomocą fizycznego modelu elektrycznego obwodu zastępczego – rys. 5. Model ten opisuje tworzenie się dwóch pętli na diagramie Nyquista. Pętla rejestrowania przy wysokich częstotliwościach, której średnica zależy od potencjału odpowiada aktywności warstewki tlenkowej (SiO₂).



Rys. 5. Elektryczny obwód zastępczy dla układu korozyjnego Ni-Ti z warstwą SiO₂ - roztwór Ringer'a [5]

Na rys. 5 R_s oznacza opór roztworu Ringera, R_{pore} – rezystancję elektrolitu w porach, a C_{pore} – pojemność warstwy podwójnej (porowatej, wierzchniej), z kolei R_{ct} i C_{dl} – opór i pojemność warstwy tlenkowej. Zastosowanie dwóch elementów stałofazowych w elektrycznym obwodzie zastępczym korzystnie wpłynęło na jakość dopasowania krzywych wyznaczonych eksperymentalnie.

Tabela 2. Wyniki badań impedancyjnych

Rodzaj próbki	R_s , Ω	R_{pore} , $k\Omega$	C_{pore} , μF	R_{ct} , $M\Omega$	C_{dl} , μF
Nieodkształcona	26	9	356	4	381
Odształcona	26	4	339	8	526

2.4. Wyniki pomiarów kąta zwilżania

Wartości kąta zwilżania niezależnie od rodzajów próbek wynosiły odpowiednio: dla próbki nieodkształconej: $\theta_w = 49,7^\circ$; dla próbki odkształconej $\theta_w = 49,2^\circ$.

3. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

Otrzymane podczas badań wyniki wykazały jednoznacznie, że 11% odkształcenie implantu jest bezpieczne i nie wpływa na pogorszenie własności elektrochemicznych, a co za tym idzie biokompatybilności warstwy SiO₂ co jest zjawiskiem korzystnym. Adhezja warstwy w przypadku próbek po odkształceniu uległa nieznacznemu obniżeniu, natomiast uzyskane wartości obciążeń krytycznych wykazały bardzo dobre przyleganie warstwy SiO₂ do powierzchni stopu Ni-Ti przed i po odkształceniu w stosunku do innych podłoży

metalowych, takich jak stal Cr-Ni-Mo czy stop Ti-6Al-7Nb [4]. Odształcenie spowodowało również wzrost twardości co świadczy o lokalnym umocnieniu warstwy SiO₂ w miejscu zagięcia – nie powodowało to jednak obniżenia odporności korozyjnej drutów oraz zmiany wartości kąta który nie przekroczył 90° co wskazuje na charakter hydrofilowy powierzchni.

LITERATURA

- [1] Yang S., Zhou F., Xiao T., Xu D., Li Z., Xiao Z., Xiao Z.: Surface modification with SiO₂ coating on biomedical TiNi shape memory alloy by sol-gel method. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, vol. 25, 2015, p. 3723-3728.
- [2] Smieszek A., Donesz-Sikorska A., Grzesiak J., Krzak J., Marycz K.: Biological effects of sol-gel derived ZrO₂ and SiO₂/ZrO₂ coatings on stainless steel surface – In vitro model using mesenchymal stem cells. Journal of Biomaterials Applications, vol. 29, 2014, p. 699-714.
- [3] Walke W., Paszenda Z., Karasiński P., Marciniak J., Basiaga M.: Investigations of mechanical properties of SiO₂ coatings deposited by sol-gel method on cpTi and Ti-6Al-7Nb alloy. Journal of Materials: Design and Applications, vol. 230, 2015, p. 799-804.
- [4] Walke W., Paszenda Z., Basiaga M., Karasiński P., Kaczmarek M.: EIS study of SiO₂ oxide film on 316L stainless steel for cardiac implants. Information technologies in biomedicine, vol. 4, 2014, p. 403-410.
- [5] Król A., Walke W., Basiaga M.: Ocena wybranych własności użytkowych warstwy SiO₂ naniesionej na powierzchnię stopu Ni-Ti. Aktualne problemy biomechaniki, Zeszyt nr 9, 2015, s. 61-66.

THE EVALUATION OF THE PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF SiO₂ LAYER IN THE CONDITION OF DEFORMATION

Abstract: The project preformed researches corrosion resistance, hardness and adhesion of SiO₂ layer on Ni-Ti alloy. Researches were realized on deformed and not deformed specimen. Corrosion resistance research was performed by using potentiodynamic and impedance methods in conditions which simulate tissue environment – Ringer solution. Adhesion layer to metal substrate was evaluate by scratch test method. To get the hardness of layer the Vickers method with indenter Berkovich was used. The studies which were done did not show significant changes of physical-chemical properties for deformed and not deformed specimen.