

Krzysztof MIZAK, Zbigniew BOJAR

Katedra Metaloznawstwa i Technologii Metali WAT w Warszawie

Janusz SADOWSKI

Centrum Medycyny Doświadczalnej i Klinicznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie

BADANIA ODPORNOŚCI KOROZYJNEJ MATERIAŁÓW UŻYWANYCH DO PRODUKCJI IMPLANTATÓW W RÓŻNYCH ŚRODOWISKACH

Streszczenie. W pracy dokonano zestawienia klinicznej oceny materiałów stosowanych lub przewidzianych do stosowania na wszczepy chirurgiczne z wynikami badań laboratoryjnych ich odporności korozyjnej. Dla stopu stomatologicznego Mikromed 1-04 oraz stali 00H17N14M2Pr i 00H18N10Pr przeprowadzono próby kliniczne na organizmach szczurów, dla stopu Mikromed 2 i Mikromed 3 oraz stali 00H17N14M2Pr i 00H18N10Pr próby kliniczne na organizmach królików. Wszystkie próbki po próbach klinicznych poddano obserwacjom metalograficznym. Równolegle badane materiały poddano próbom elektrochemicznym odporności korozyjnej i testom zanurzeniowym w płynie Tyroda.

Summary. Biological effects of materials used or being for use in surgical implants were compared with the results of laboratory tests of their resistance to corrosion. The Mikromed 1-04 alloy used in dentistry, and 00H17N14M2Pr and 00H18N10Pr steels were tested in experimental rats, whereas Mikromed 1-04, as well as Mikromed 2 and Mikromed 3 cobalt alloys later undergoing plastic working, and austenitic steels 00H17N14M2Pr and 00H18N10Pr were tested in rabbits. All samples removed from experimental animals removed were subjected to metallographic studies. Elektrochemical test of resistance to corrosion and immersion test in Tyrode's solution were also performed.

Zusammenfassung. In der Arbeit werden eine Beurteilung von der biologischen Verwendbarkeit der Materialien gebraucht beziehungsweise vorgesehen für chirurgische Implantation mit der Laboruntersuchungen derer Korrosionsbeständigkeit zusammengesetzt. Die Proben von der zahnärztlichen Legierung Mikromed 1-04 und von den 00H17N14M²Pr und 00H18N10Pr stählen wurden in Ratten, die Proben von Mikromed 2, Mikromed 3 und Stählen 00H17N14M²Pr und 00H18N10Pr in Kaninchen eingepflanzt. Nach der Entfernung von den experimentellen. Tieren die Proben wurden metallographisch bewertet. An allen Materialien wurden auch elektrochemische Versuche der Korrosion-beständigkeit und der Eintauchensversuch in der Tyrodschen Flüssigkeit ausgeführt.

0. WSTĘP

Badania laboratoryjne odporności korozyjnej materiałów stosowanych do produkcji implantatów chirurgicznych napotykają na szereg trudności eksperymentalnych. Podstawowym problemem jest z założenia skrajnie niska szybkość korozji tych materiałów w środowisku ustrojowym człowieka, uzyskiwana przez odpowiedni dobór ich składu chemicznego. Za najbardziej przydatne do badań korozyjnych materiałów na wszczepy uważa się przyspieszone testy elektrochemiczne pozwalające rejestrować potencjostatyczne i potencjodynamiczne charakterystyki zachowania badanych materiałów w roztworach symulujących skład płynu ustrojowego człowieka. Wyniki badań korozyjnych metodami elektrochemicznymi umożliwiają dokonywanie porównań różnych materiałów czy też

różnych stanów tego samego materiału, nie dają jednak możliwości bezpośredniego ich wykorzystania do prognozowania zachowania danego materiału po wszczępieniu. Stąd też ostateczna ocena odporności korozyjnej wszczepionych materiałów wymaga prowadzenia badań na żywych organizmach. Celem prezentowanego opracowania jest dokonanie zestawienia klinicznej oceny materiałów stosowanych lub przewidzianych do stosowania na wszczepy chirurgiczne z wynikami laboratoryjnych badań ich odporności korozyjnej. Dla stopu stomatologicznego Mikromed 1-04 oraz stali austenitycznej 00H17N14M2Pr i 00H18N10Pr (badana porównawcze) przeprowadzono próby kliniczne na organizmach szczurów, dla stopu Mikromed 1-04, stopów na bazie kobaltu przeznaczonych do obróbki plastycznej Mikromed 2 i Mikromed 3 oraz stali austenitycznej 00H17N14M2Pr i 00H18N10Pr próby kliniczne na organizmach królików. Wszystkie próbki po próbach klinicznych poddano obserwacjom metalograficznym za pomocą mikroskopu optycznego i skaningowego mikroskopu elektronowego. Równolegle badane materiały poddano próbom elektrochemicznym odporności korozyjnej i testom zanurzeniowym w płynie Tyroda.

1. MATERIAŁ UŻYTY DO BADAŃ

Badaniom poddano cztery gatunki stopów stosowanych na implantaty: 00H17N14M2Pr, 00H18N10Pr, Mikromed 1-04, Mikromed 2 i Mikromed 3. Rodzaje stopów i ich składy chemiczne zamieszczono w tabeli 1.

2. PRÓBY KLINICZNE NA ORGANIZMACH SZCZURÓW

Zabieg wszczępienia próbek z dwóch rodzajów stali i stopu M1-04 przeprowadzono w Centrum Medycyny Doświadczalnej i Klinicznej PAN szczurom rasy "Wistar". Wyjęte próbki poddano badaniom metalograficznym po 40-50 dniach implantacji. Badaniom mikroskopowym poddano powierzchnie i przekroje próbek. Jedynie stal 00H18N10Pr wykazała zmiany grawimetryczne i ubytki korozyjne w badaniach metalograficznych (rys.1).

3. PRÓBY KLINICZNE NA ORGANIZMACH KRÓLIKÓW

Badania przeprowadzono w Zakładzie Medycyny Doświadczalnej CKP WAM w Warszawie. Wszczepiono wszystkie badane stopy. Do badań przeznaczono króliki rasy mieszanej. Podczas trzy miesięcznego okresu obserwacji nie stwierdzono jakichkolwiek zmian. Ocenę biologiczną przeprowadzono na podstawie zmian morfologicznych. We wszystkich przypadkach stwierdzono typową reakcję tkanek na ciało obce, polegającą na wytworzeniu się łącznotkankowej torebki wokół badanego elementu. Wykonane pomiary grawimetryczne stopów M1-04, M2, M3 i 00H17N14M2Pr nie potwierdziły ubytków

masowych. Obserwacja mikroskopowa nie potwierdziła obrazów świadczących o istnieniu procesów korozyjnych na powierzchni kontaktu metal-próbka (rys. 2 i 3). Obserwowano lokalnie ubytki w postaci wżerów nadające powierzchni grudkowo-gąbczasty wygląd o brązowo-żółtym zabarwieniu (rys. 4). Ilość ubytków korozyjnych wahała się od 5 do 10 na 1 cm^2 przy wielkości wżerów 5-10 μm .

4. PODSUMOWANIE EFEKTÓW DOŚWIADCZEŃ "IN VIVO"

W wyniku obserwacji zwierząt z wszczepionymi próbkami stopów nie stwierdzono żadnych odchyśleń w zachowaniu pozabiegowym. Również ocena biologiczna próbek nie doprowadziła do wykrycia szkodliwych zmian w tkankach otaczających wszczepione próbki. Natomiast test doświadczalny przeprowadzony na stali 00H18N10Pr wypadł na niekorzyść tego materiału. Wprawdzie obserwacje kliniczne i ocena biologiczna implantacji tej stali nie dają wyraźnych podstaw do dyskwalifikacji tego materiału, jednak badania mikroskopowe dowodzą występowanie na niej korozji wżerowej zarówno w organizmach szczurów, jak i królików. Brak wyraźnej ujemnej reakcji organizmów noszących próbki tej stali dowodzi jednak, że nawet dla tego materiału natężenie transportu produktów zachodzącej korozji nie przewyższało zdolności chłonnych tkanek otaczających wszcepę.

5. BADANIA ELEKTROCHEMICZNEJ ODPORNOŚCI KOROZYJNEJ

Badania elektrochemicznej odporności korozyjnej wykonano metodą cyklicznej polaryzacji anodowej polegającej na rejestracji zależności gęstości prądu od wielkości polaryzacji anodowej badanego materiału w środowisku korozyjnym (płyn Ringera). Próbki przed badaniem przebywały 96 godzin w płynie Ringera. Dla każdej próbki krzywe polaryzacji anodowej rejestrowano trzykrotnie, przyjmując do analizy wyniki zadowalająco powtarzalnych drugiego i trzeciego zapisu. Wyniki pomiarów są następujące: M1-04 - E_s /-1050 do -880mV/, E_p /680 do 750mV/, E_p - E_s /1570 do 1630mV/, M2- E_s /-1000 do -890mV/, E_p /700 do 890mV/, E_p - E_s /1700 do 1780mV/, M3- E_s /-1140 do -1010mV/, E_p /660 do 720mV/, E_p - E_s /1700 do 1860mV/, 00H17N14M2Pr- E_s /-590 do -580mV/, E_p /520 do 580mV/, E_p /360 do 390mV/, E_p - E_s /1100 do 1160mV/, E_p - E_r /130 do 210mV/, 00H18N10Pr- E_p /400 do 520mV/, E_r /130 do 180mV/, E_p - E_r /240 do 340mV/. Stopy na bazie kobaltu charakteryzują się, w porównaniu ze stalami austenitycznymi, wyższą odpornością na inicjację procesu korozji wżerowej ($E_p > 700\text{mV}$) oraz wyraźnie szerszym przedziałem występowania stanu pasywnego (E_p - E_s) $> 1600\text{mV}$. Odporność korozyjna poszczególnych badanych stopów kobaltu na korozję wżerową jest na zbliżonym poziomie, natomiast w wyniku obniżania dolnej granicy przedziału pasywnego (potencjału E_s) rozszerza się przedział pasywności tych stopów, co najprawdopodobniej związane jest z rosnącą zawartością niklu. Oceniana metodą badań potencjodynamicznych odporność korozyjna stali jest również dobra, choć nieporównywalna z odpornością korozyjną stopów kobaltu. Stal implantacyjna 00H17N14M2Pr w porównaniu ze stalą 00H18N10Pr wykazuje wyższą

odporność na inicjację wżerów korozyjnych, wyższą skłonność do repasywacji uszkodzeń warstwy pasywnej, wreszcie wyższą odporność na korozję szczelinową ocenianą poprzez szerokość pętli histerezy na krzywej polaryzacji anodowej (E_n - E_r).

6. BADANIA ODPORNOŚCI KOROZYJNEJ STALI 00H17N14M2PR I 00H18N10PR METODĄ ZANURZENIOWĄ W PŁYNIE TYRODA

Do badań przeznaczono po 20 próbek każdego z wymienionych rodzajów stali. Kształty, wymiary i sposób przygotowania próbek do testu zanurzeniowego były identyczne jak dla próbek stosowanych w badaniach na żywych organizmach. Przed zanurzeniem wszystkie próbki odtuszczone w trójchloroetylenie, ważono i przy powiększeniu 10x badano stan wyjściowy ich powierzchni. Po powtórnym odtuszczeniu próbki zostają zanurzone w określonej ilości płynu Tyroda w taki sposób, aby nie stykały się ze sobą. Temperaturę płynu utrzymywano na poziomie 20 ± 1 C. Naczynie z płynem Tyroda i zanurzonymi próbkami pozostawało pod przykryciem, minimalne ubytki płynu uzupełniano przez dodanie wody destylowanej. Założono czas trwania próby równy 90 dni. Stan powierzchni próbek oceniano wizualnie (bez wyjmowania z roztworu) w przedziałach 5-dniowych (do 60 dnia cyklu) i 3-dniowych (w końcowej fazie eksperymentu). Do 55 dnia próby wizualnie nie stwierdzono oznak korozji w żadnej z próbek. Pewne ślady korozji w postaci punktowych, brązowych nalotów odnotowano na trzech próbkach stali 00H18N10Pr po 60 dniach zanurzenia. W ciągu następnych 18 dni stopniowo zwiększała się liczba próbek stali 00H18N10Pr z oznakami korozji do 6 (łącznie) po 78 dniach próby. Obszar śladów korozji na zatakowanych próbkach tej stali wyraźnie wzrastał, podczas gdy powierzchnia próbek stali 00H17N14M2Pr pozostawała do tego czasu czysta. Pierwsze ślady korozji pojawiły się na powierzchni jednej z próbek ze stali implantacyjnej w 81 dniu próby. W momencie przerwania eksperymentu, po 90 dniach obserwacji, wizualnie stwierdzono korozję na powierzchni 10 (z 20) próbek 00H18N10Pr i 3 (z 20) próbek stali 00H17N14M2Pr. Dokładne pomiary grawimetryczne oraz obserwacje w mikroskopie optycznym i skaningowym pozwoliły ustalić, że w wyniku 90-dniowego zanurzenia w płynie Tyroda o temp. 20 C procesowi korozji uległo ostatecznie 12 próbek stali 00H18N10Pr (60% ogólnej ilości tej stali) i 4 próbki stali 00H17N14M2Pr (20% z badanej serii) (rys.5). Jak już zaznaczono, w wyniku systematycznych obserwacji całej powierzchni na części próbek stwierdzono oznaki procesu korozyjnego. W przypadku stali 00H18N10Pr obszary uszkodzeń korozyjnych posiadały postać wżerów i gąbczastych osadów. Natężenie procesu korozyjnego w różnych strefach powierzchni próbek było zróżnicowane - obok stref rozległych, skupionych ubytków korozyjnych obserwowano też odosobnione wżery korozyjne o zróżnicowanej wielkości. Wielkość wżerów punktowych zawierała się w przedziale 10 do 50 μm , a rozległość obszarów zwartych ubytków korozyjnych w przedziale 200 do 800 μm . Na czterech uszkodzonych korozyjnie próbkach stali 00H17N14M2Pr stwierdzono po obserwacjach mikroskopowych początkowe stadium procesu korozji w postaci drobnych, pojedynczych wżerów o wielkości 5 do 6 μm , bez barw nalotowych. Typowe obrazy obu badanych stali po 90-dniowym zanurzeniu w płynie Tyroda potwierdzają wyniki pomiarów grawimetrycznych (rys. 6).

7. PODSUMOWANIE BADAŃ

Przeprowadzone badania na żywych organizmach, badania metodą elektrochemiczną i test zanurzeniowy w płynie ustrojowym dowodzą dobrej odporności korozyjnej i biotolerancji implantowanych stopów kobaltu i stali 00H17N14M2Pr. Próby kliniczne na organizmach szczurów (40 dni) i królików (90 dni) oraz obserwacje biologiczne po tych próbach wykazały brak ujemnej reakcji na wszczepione materiały łącznie z badaną porównawczo stalą 00H18N10Pr. W badaniach elektrochemicznych wykazano bardzo dobrą odporność korozyjną stopów na bazie kobaltu oraz stwierdzono wyższą odporność stali 00H17N14M2Pr w porównaniu ze stalą 00H18N10Pr. Testy zanurzeniowe przeprowadzone wyłącznie w odniesieniu do stali potwierdziły wyraźnie wyższą odporność stali 00H17N14M2Pr w porównaniu ze stalą 00H18N10Pr. 90 dniowy test w płynie Tyroda doprowadził do ataku korozyjnego wobec 60% badanych próbek stali 00H18N10Pr i tylko 20% próbek ze stali 00H17N14M2Pr. Dodatkowo ubytki wagowe w próbkach stali 00H17N14M2Pr ulegających korozji były znikome - o rząd wielkości mniejsze niż w korodujących próbkach stali 00H18N10Pr. Porównanie zachowania pasywowanych i niepasywowanych próbek stopu M1-04 w organizmach królików i szczurów przy korzystnych wynikach obserwacji klinicznych i badań biologicznych w obu przypadkach nie wykazało wyraźnego wpływu procesu pasywacji powierzchni na biotolerancję materiału. Natomiast na podstawie wyników wcześniejszych badań [6,7,8] i wyniki elektrochemicznych badań odporności korozyjnej powierzchni pasywowanych można stwierdzić, że pasywacja w 20-40% HNO₃ poprawia odporność korozyjną stali austenitycznych badanych w warunkach spoczynkowych (bez naprężeń wywołanych obciążeniem czy też niejednorodnym odkształceniem plastycznym). Jednocześnie, stwierdzone przypadki korozji wzerowej wywołanej długotrwałym przebywaniem w płynie Tyroda, bardziej częste i o wyraźnie większej intensywności dla stali 00H18N10Pr (mimo pasywacji obu stali w identycznych warunkach), wykazują, że nie sama warstwa pasywna posiada decydujące znaczenie dla odporności korozyjnej stali austenitycznych.

Tabela 1.

Rodzaje stopów i ich składy chemiczne

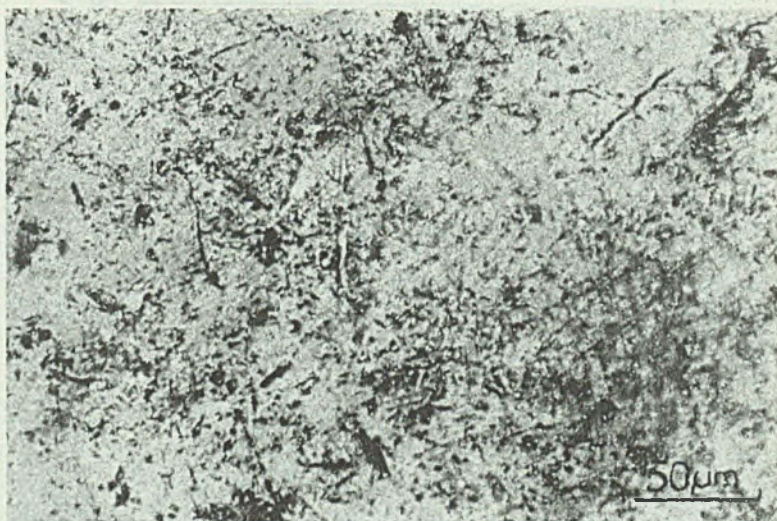
Pierwiastek	00H18N10P r	00H17N14 M2Pr	M3	M2	M1-M4
	zawartość pierwiastka w procentach				
C	0.03	0.02	0.01	0.1	0.345
Cr	18.44	17.3	19.8	19.5	29.5
Ni	10.73	12.7	35.1	9.6	0.19
Mo	0.05	2.2	10.2	0.1	5.7
Mn	1.58	1.63	0.13	0.98	0.23
W	---	0.11	0.17	15.5	0.05

Fe	reszta	reszta	0.38	0.48	0.35
Si	0.35	0.64	0.17	0.1	0.39
Co	---	---	reszta	reszta	reszta
P	0.014	0.014	0.003	0.003	0.0024
S	0.02	0.014	0.01	0.009	0.008
Cu	0.04	0.03	---	---	---
Ti	śląd	0.02	0.75	---	---
O ₂	---	0.004	0.01	0.01	---
N ₂	---	0.024	0.01	0.01	---



Rys.1. Powierzchnia próbki ze stali OOH18N10Pr mocno spasywowana z widocznymi obszarami ognisk korozyjnych (a). W przekroju poprzecznym (b) miejsce z głębokim ubytkiem korozyjnym i śladami korozji międzykrystalicznej

Fig.1. Heavy passivated OOH18N10Pr steel surface with visible corrosion focuses (a). In the intercrystalline corrosion marks



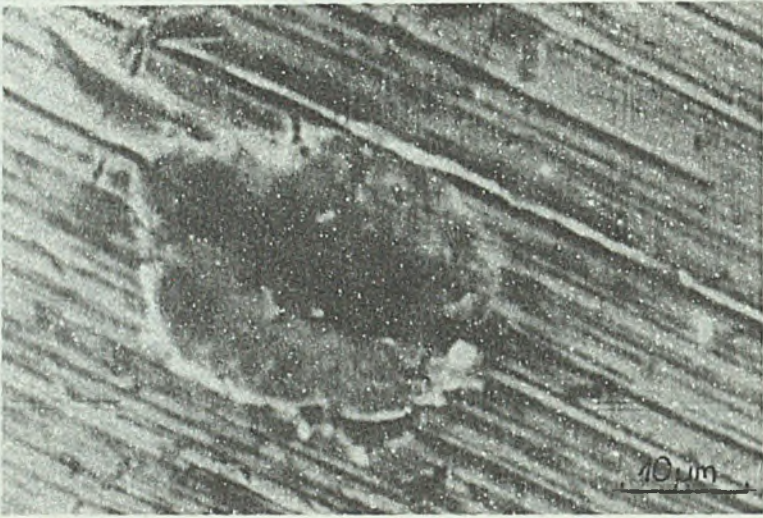
Rys.2. Powierzchnia próbki ze stopu Mikromed 1-04 wstępnie pasywowana.
Efektów korozji nie zaobserwowano

Fig.2. Micromed 1-04 alloy sample surface passivated early. Shortage of corrosion effects



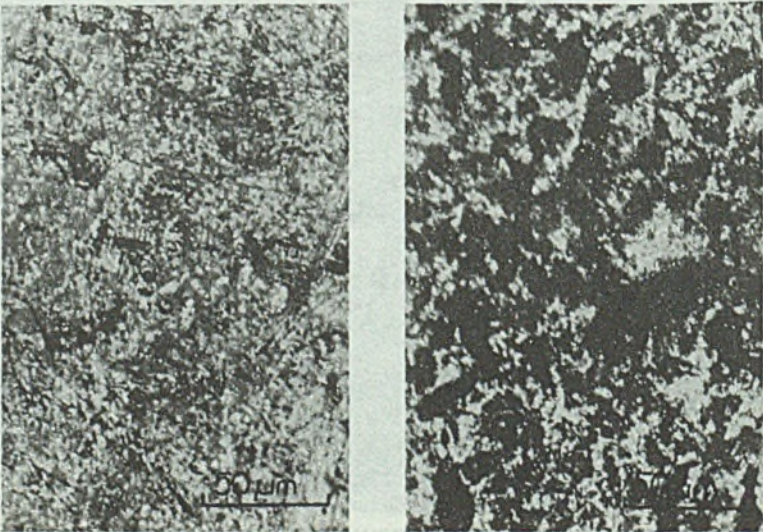
Rys.3. Powierzchnia próbki ze stali OOH17N14M2Pr. Brak śladów efektów korozyjnych.
Widoczne drobne rysy po obróbce mechanicznej. SEM

Fig.3. Surface of OOH17N14M2Pr steel sample. Shortage of corrosion marks. There are fine scratches after mechanical treatment visible. SEM



Rys.4. Powierzchnia próbki ze stali 00H18N10Pr. Wzór korozyjny w obrębie wtrącenia niemetalicznego.
SEM

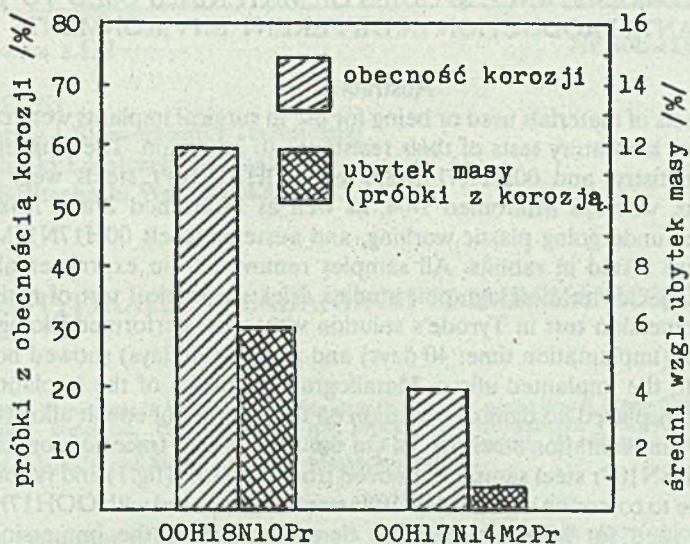
Fig.4. 00H18N10Pr steel sample surface. Corrosive pit in range of non-metallic inclusion. SEM



Rys.5. Przykładowe obrazy stanu powierzchni próbek ze stali 00H17N14M2Pr (a) i 00H18N10Pr (b) po okresie 90-ciu dni przebywania w płynie Tyroda

Pojedyncze mikrowżery (a) oraz silnie zaatakowana powierzchnia, głębokie wżery (b).

Fig.5. Surface state example picture of 00H17N14M2Pr (a) and 00H18N10Pr (b) steel samples after 90-days of immersion in Tyrod's liquid. A single micropits (a) and heavy attacked surface, deep pits (b)



rys.6. Wyniki pomiarów grawimetrycznych dla obu gatunków stali

Fig.6. Measurement results of loss in weight after an immersion test of both compared steels

LITERATURA

- [1] Kortum G.: Elektrochemia, PWN 1982.
- [2] Syrett B.C., Davis E.: In Vivo Evaluation of a High. Strength High-Ductility Stainless Steel for Use in Surgicol .Implants, International, Menlo Park, California 94025, 1978.
- [3] ASTM F-361-80.
- [4] Królikowski A.: Elektrochemiczne badania odporności korozyjnej implantatów chirurgicznych - opracowanie metodyczne Politechniki Warszawskiej 1980.
- [5] Wailde B.E.: Corrosion. Londyn 1982.
- [6] Bojar Z.: Wpływ parametrów obróbki cieplno-plastycznej na odporność korozyjną stali 00H17N14M2Pr stosowanej w produkcji implantatów chirurgicznych. Rozprawa doktorska WAT 1983.
- [7] Bojar Z., Mizak K.: Płytki do osteosyntezy samodociskowe, badania odporności korozyjnej. Prace CKP WAM, Warszawa 1984.
- [8] Mizak K.: Badania jakościowe stali 00H17N14M2Pr oraz stali AISI 316L firmy Osteo. Prace CWSK CKP WAM, Warszawa 1984.

CORROSION-RESISTANCE STUDIES OF MATERIALS USED TO THE
IMPLANTS PRODUCTION IN DIFFERENT ENVIRONMENTS

Abstract

Biological effects of materials used or being for use in surgical implants were compared with the results of laboratory tests of their resistance to corrosion. The Mikromed 1-04 alloy used in dentistry, and 00H17N14M2Pr and 00H18N10Pr steels were tested in experimental rats, whereas Mikromed 1-04, as well as Mikromed 2 and Mikromed 3 cobalt alloys later undergoing plastic working, and austenitic steels 00H17N14M2Pr and 00H18N10Pr were tested in rabbits. All samples removed from experimental animals removed were subjected to metallographic studies. Electrochemical test of resistance to corrosion and immersion test in Tyrode's solution were also performed. Biological tests performed in rats (implantation time: 40 days) and rabbits (90 days) showed no adverse tissue reactions to the implanted alloys. Metallographic studies of the implants surface and cross-section displayed no signs of corrosion on the samples of cobalt alloy (fig.2) and 00H17N14M2Pr implantation steel (fig.3). On the other hand, traces of corrosion were detected in 00H18N10Pr steel samples removed from both rats (fig.1) and rabbits (fig.4). Inferior resistance to corrosion of 00H18N10Pr steel as compared with 00H17N14M2Pr steel commonly used for implants was also demonstrated by the immersion test; a comparison of surfaces for samples of the two steels is given in fig.5a and b, and the weight deficits in fig.6. Electrochemical studies confirmed superior resistance to corrosion of 00H17N14M2Pr compared to 00H18N10Pr steel and demonstrated excellent Co-based alloys.

Recenzent: Prof. Jan Marciniak

Wpłynęło do redakcji w styczniu 1992