

ZESZYTY STUDENCKICH KÓŁ NAUKOWYCH

Badania korozyjne prowadzone na biodegradowalnym stopie Mg-Zn-Ca

J. Popis^a, K. Szmajnta^a, D. Krużolek^a, K. Sobacki^a, S. Lesz^b, R. Nowosielski^b

^a Student/ka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: julia.popis713@onet.pl, katarzyna.szmajnta@gmail.com, dkru367@gmail.com, sobacki18@gmail.com,

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład
email: sabina.lesz@polsl.pl

Streszczenie: Artykuł ma na celu przybliżenie tematyki odporności korozyjnej materiałów biodegradowalnych do zastosowań w konstrukcji implantów wykorzystywanych w ortopedii. Obejmuje charakterystykę procesów korozyjnych zachodzących w ludzkim organizmie oraz problemów uwalniania/wydzielania wodoru. Zawiera wyniki badań korozyjnych przeprowadzonych na próbkach stopu MgZnCa w warunkach zbliżonych do panujących w środowisku płynów ustrojowych (roztwór Ringera; stała temperatura układu 37° C), oraz skaningowej mikroskopii elektronowej.

Abstract: The main objective of this article is to investigate the corrosion resistance of biodegradable materials for orthopedic applications. This paper presents characterization of corrosion processes in human body, issues of the hydrogen evolution. It also includes the results of the experimental corrosion analysis on the samples of MgZnCa alloys in physiological environment (Ringer's solution and constant temperature on a level 37 ° C), and examination by scanning electron microscopy.

Słowa kluczowe: stop Mg-Zn-Ca, korozja, uwalnianie/wydzielanie wodoru, biomateriały

1. WSTĘP

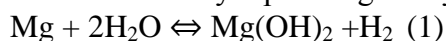
Biodegradowalne implanty wykorzystywane w ortopedii stanowią alternatywę dla dotychczas stosowanych rozwiązań. Głównym celem współczesnych odkryć z dziedziny medycyny jest zapewnienie szybszego powrotu do pełnej sprawności pacjenta, a także dążenie się do minimalizacji kosztów leczenia. Odpowiedzią na te potrzeby mogą być wspomniane implanty, które nie wymagają późniejszego operacyjnego usuwania z organizmu, gdyż są z niego w naturalny sposób rozkładane i wydalane [1].

Zastosowanie materiału w implantologii jest uzależnione od jego biotolerancji, czyli braku reakcji zapalnych w sąsiednich tkankach oraz kompatybilności ze środowiskiem płynów

ustrojowych organizmu. Powinien także posiadać odpowiednie własności wytrzymałościowe. Głównym czynnikiem determinującym materiał do wykorzystania w medycynie jest jego odporność korozyjna w tym otoczeniu [2].

Magnez jest metalem lekkim o wysokiej biogodności i nie wywołującym reakcji alergicznych w okolicznych tkankach [3]. Jednak odporność korozyjna tego metalu jest znikoma, dlatego w badaniach wykorzystuje się obecnie stopy magnezu z innymi pierwiastkami takimi jak m.in. Zn, Ca, które zwiększają odporność korozyjną, nie wpływając znacząco na biogodność materiału z organizmem [4].

Ludzki organizm to niezwykle agresywne środowisko porównywalne często nawet z wodą morską. Płyny ustrojowe zawierają m.in. jony sodu, potasu, chloru, magnezu i wapnia oraz fosforany. Dodatkowymi czynnikami są wysoka temperatura i pH (w miejscu wszczepu o odczynie kwaśnym), w których materiał ten będzie pracować. Zachodzą tu silne mechanizmy korozji elektrochemicznej. Odporność na korozję materiał uzyskuje poprzez utworzoną na powierzchni pasywną warstwę tlenków, której grubość wynosi 6÷10 nm [2]. Płyny ustrojowe w organizmie wraz z rozpuszczonymi w nich tlenkami pełnią rolę elektrolitu dla lokalnych mikroogniw korozyjnych. Mikroogniwa zbudowane z anod i katod tworzą się na wilgotnej niejednorodnej powierzchni metalu. Obszarem anodowym w mikroskali stają się granice ziaren, które wykazują wyższą energię od obszarów ziarna – katod. Pomiedzy anodą i katodą w ogniwach zachodzą reakcje elektrodowe utleniania anody i redukcji katody [4]. Korozja stopów magnezu w środowisku wodnym przebiega z wydzielaniem się wodoru [3]:



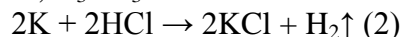
Sformułowanie *uwalnianie wodoru* stosowane jest w procesach biologicznych, podczas przebiegu których produkowany jest wodór. Uwalnia się on samoczynnie lub w wyniku różnych zmian, np. ciśnienia, temperatury. *Wodór wydzielany* jest w reakcjach, do których został wprowadzony w postaci różnych związków. Jego wydzielanie zostaje wymuszone przez czynniki zewnętrzne.

W procesie biofotolizy, czyli fotosyntetycznej produkcji wodoru z wody, wykorzystuje się energię świetlną do rozbicia cząsteczki wody na wodór i tlen. Ten proces biologiczny zachodzi w mikroskopijnych glonach, np. zielenicach. Zjawisko to polega na absorbowaniu energii świetlnej przez kompleks polipeptydów, który katalizuje transport elektronów z wody do plastochinolu, zredukowanego związku organicznego występującego w chloroplastach. Na ferredoksynę, czyli białko występujące w chloroplastach, trafiają dzięki fotosystemowi I - kompleksowi barwnikowo-lipidowo-białkowemu, absorbującemu określone porcje światła. Hydrogenaza, która jest enzymem odpowiedzialnym za produkcję wodoru, odbiera elektrony od zredukowanej ferredoksyny i redukując protony uwalnia wodór. Wodór produkowany przez sinice zostaje uwolniony dzięki nitrogenazie katalizującej reakcje redukcji azotu atmosferycznego do amoniaku. W fermentacji typu *Enterobacter* kwasów, wodór powstaje z NADH (dinukleotyd nikotynoamidoadeninowy). Wodór jest uwalniany w reakcji prowadzonej przez odpowiedni enzym redukujący jony H^+ . Dzieje się tak, gdy w komórce jest wysoki poziom NADH [5].

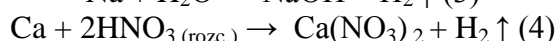
Beztlenowe organizmy występujące w jelicie grubym człowieka energią potrzebną do metabolizmu pozyskują w wyniku rozkładu węglowodanów, celulozy, w szczególności z niestrawionych fragmentów polisacharydowych komórek roślinnych. Poprzez fermentację nieprzyswajalnych części roślin, przeprowadzanej przez mikroorganizmy w jelicie grubym powstaje dziennie ok. 12 litrów wodoru. Dzięki aktywności własnych hydrogenaz – enzymów redukujących jony wodorowe, ze skrobi zostaje uwolniony wodór do treści jelitowej [6].

Wodór zawarty w borowodorkach metali lekkich, które występują w postaci kryształków, uwalniany jest w wyniku podgrzania ich do temperatury 300 °C. Z jednego litra kryształków może uwolnić się do dwóch razy więcej wodoru, niż z wodoru występującego w formie skroplonej. Dzięki temu w przyszłości wodór może być wykorzystywany jako paliwo [7].

Z szeregu napięciowego metali wynika, że w reakcjach kwasów nieutleniających tj. HCl, H₃PO₄, rozcieńczony H₂SO₄, HBr, H₃BO₃ z metalami lekkimi wydziela się wodór.



W reakcjach bardzo aktywnych metali z wodą gwałtownie wydzielany jest wodór. Dzieje się tak, ponieważ metale łatwo reagują z wodą tworząc zasady. Wydzielanie wodoru można zaobserwować również w reakcji tych samych metali z rozcieńczonym kwasem azotowym ze względu na dużą zawartość wody w kwasie azotowym [8].

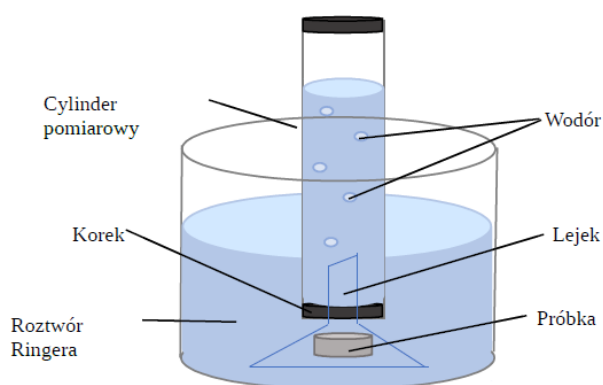


Materiały medyczne w kontaktach z żywym organizmem uwalniają związki chemiczne wywołujące reakcje zapalne sąsiadujących tkanek [9].

Termin uwalnianie, czy wydzielanie wodoru stosowany jest zamiennie. W pracach [10-12] stosowany jest termin wydzielanie wodoru, z kolei w pracach [9,13,14] użyto terminu uwalnianie wodoru.

2. MATERIAŁ DO BADAŃ I METODYKA BADAWCZA

Próbki do badań stanowił stop o składzie chemicznym 60% Mg, 35% Zn, 5% Ca w postaci spieku. Szczegółowe parametry dotyczące metody iskrowego spiekania plazmowego SPS (ang. *Spark Plasma Sintering*) podano w pracy [13] (proces 3). Pole powierzchni próbki przeznaczonej do badań korozyjnych zaznaczono czarnym lakierem do paznokci (firmy Wiboo Extreme Nails Nail Polish). Badania korozyjne przeprowadzono na stanowisku przedstawionym na rys. 1. Próbkę zanurzano w 50,0 ml roztworze Ringera (8,6 mg/ml NaCl, 0,30 mg/ml KCl, 0,48 mg/ml CaCl₂ · 6H₂O). Obserwacji wydzielających się pęcherzy gazów dokonano w temperaturze 37 ° C, przez 15 dni.



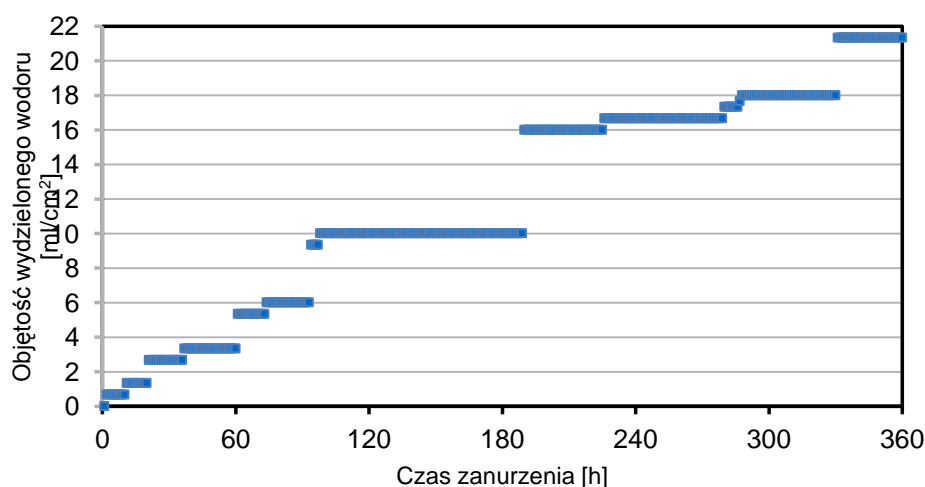
Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego. Próbki zanurzone w roztworze Ringera w temperaturze 37 ° C. Wydzielony wodór w postaci pęcherzyków gazów zbierał się w biurecie.

Fig. 1. Diagram of the test stand. Samples immersed in Ringer's solution at 37 ° C. The evolved hydrogen gas bubbles gather in the burette.

Po zakończeniu badań korozyjnych powierzchnię próbki ze stopu $Mg_{60}Zn_{35}Ca_5$ badano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) SUPRA 35 firmy ZEISS, wyposażonego w system do analizy składu chemicznego EDS.

3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wyniki pomiarów objętości wydzielonego wodoru w funkcji czasu zanurzenia spiekanej próbki ze stopu $Mg_{60}Zn_{35}Ca_5$ w roztworze Ringera zamieszczono na rys. 2.

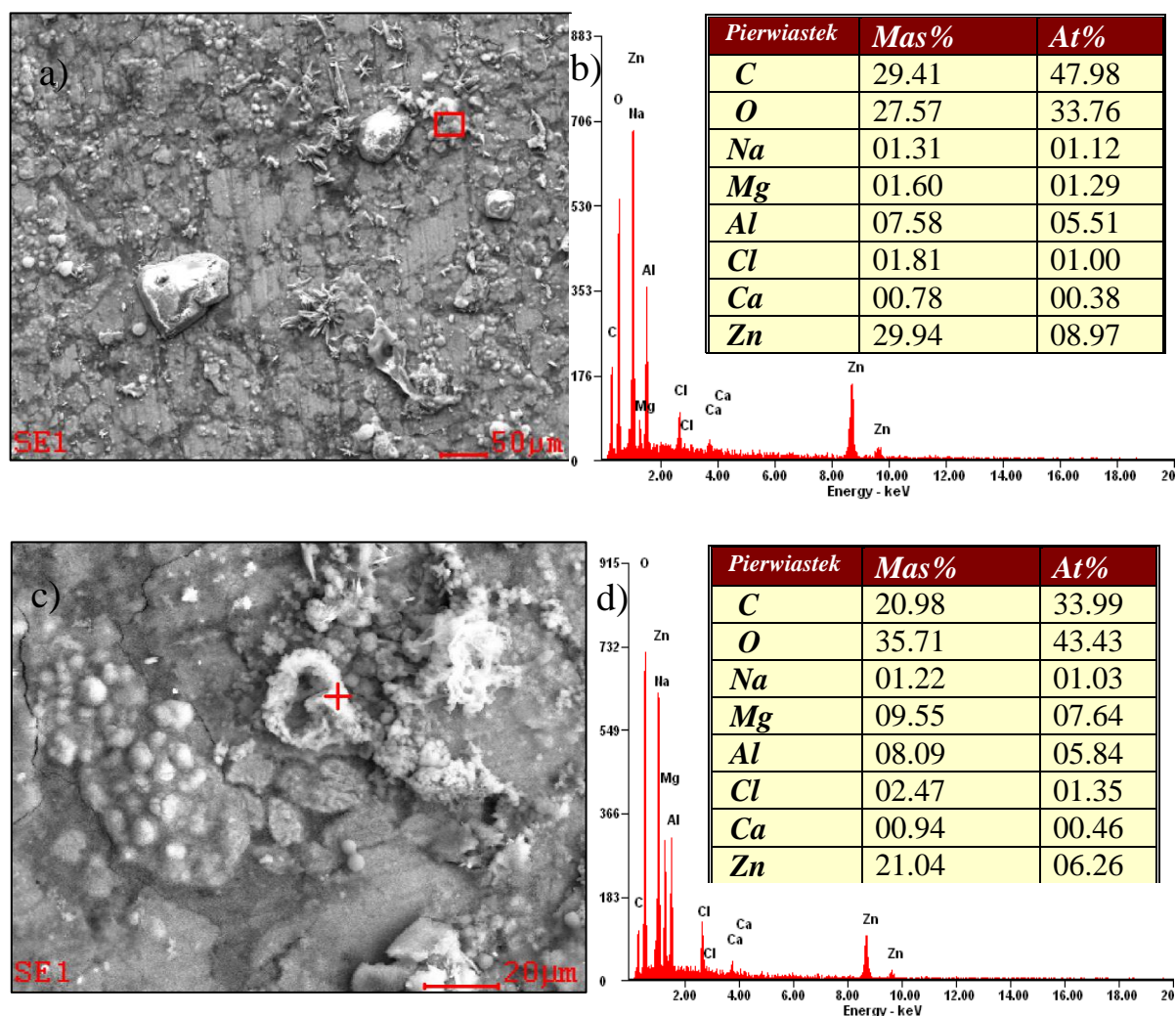


Rys. 2. Wyniki pomiarów objętości wydzielonego wodoru w funkcji czasu zanurzenia spiekanej próbki ze stopu $Mg_{60}Zn_{35}Ca_5$ w roztworze Ringera

Fig. 2. Results of measurements of the volume of hydrogen extracted as a function of the immersion time of sintered sample $Mg_{60}Zn_{35}Ca_5$ alloy after corrosion test in Ringer's solution

Skumulowana objętość wydzielonego wodoru po 360 h zanurzenia próbki ze stopu $Mg_{60}Zn_{35}Ca_5$ wynosi $21,3 \text{ ml/cm}^2$. Zatem wyniki badań immersyjnych wskazują, że wydzielenie wodoru po 24 h zanurzenia próbki wynosi $1,42 \text{ ml/cm}^2$. Stanowi to dawkę, którą może zaabsorbować tkanka ludzkiego organizmu [15].

Po zakończeniu badań korozyjnych zobrazowano powierzchnię próbki ze stopu $Mg_{60}Zn_{35}Ca_5$ przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Na rys. 3a i 3c widać miejsca występowania korozji oraz pęknięcia. Akumulacja wodoru wewnątrz metalu powoduje powstawanie ciśnienia wewnętrznego, powodującego naprężenia wewnętrzne materiału, które w konsekwencji prowadzą do powstawania pęknięć [9,16]. Wyniki analizy EDS składu chemicznego powierzchni próbki ujawniły występowanie pierwiastków takich jak chlor i sód pochodzących z roztworu Ringera, w którym były prowadzone badania korozyjne [13]. Występuje również glin, który pochodzi z użytego do wyznaczenia obszaru badania na próbce lakieru, w skład którego wchodzi borokrzemian wapniowo-glinowy oraz sproszkowany glin.



Rys. 3. Obraz SEM spiekanych próbek stopu $Mg_{60}Zn_{35}Ca_5$ uzyskanych po 15 dniach badań korozyjnych przeprowadzonych w roztworze Ringera: a) powierzchnia próbki, b) widmo i wynik analizy EDS próbki z rys. a, c) powierzchnia próbki z widocznymi pęknięciami, d) widmo i wynik analizy EDS próbki z rys. c

Fig. 3. SEM image of sintered samples of $Mg_{60}Zn_{35}Ca_5$ alloy obtained after 15 days of corrosion tests carried out in Ringer solution: a) sample surface, b) spectrum analysis result of EDS sample from Fig. a, c) surface of sample with cracks, d) spectrum analysis result of EDS sample from Fig. c

4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

- Objętość skumulowanego wodoru po czasie 360 godzin wyniosła $21,3 \text{ ml/cm}^2$ (szybkość wydzielania wyniosła $0,06 \text{ ml/cm}^2/\text{h}$)

- Powierzchnia próbek po badaniach immersyjnych jest pokryta produktami korozji i występują na niej liczne pęknięcia.
- Odporność korozyjną można polepszyć poprzez modyfikację składu chemicznego stopu lub poprzez zastosowanie powłok ochronnych.

INFORMACJA DODATKOWA

Praca została częściowo sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji DEC-2013/09/B/ST8/02129.

LITERATURA

1. R. Nowosielski, K. Cesarz, R. Babilas; Structure and corrosion properties of MgZnCa alloys for biomedical applications; JAMME; Maj 2013.
2. B. Świeczko – Żurek; Ocena struktury i własności mechanicznych oraz odporności korozyjnej tworzyw metalowych na implanty dla chirurgii kostnej; Politechnika Gdańska 2009.
3. U. Pleśniak, I. Kot, H. Krawiec; Korozja biomedycznych stopów magnezu w roztworze Ringera; Archives of Foundry Engineering; Kraków 2013.
4. K. Moskwa, B. Mazurkiewicz, U. Lelek – Borkowska, M. Bisztyga; Korozja [online], dostępny w internecie: <http://www.chemia.odlew.agh.edu.pl/dydaktyka/Dokumenty/ChO_IMiR/korozja_teoria.pdf>
5. A. Sikora, Produkcja wodoru w procesach prowadzonych przez drobnoustroje, [online], Warszawa 2008, dostępny w internecie: <<http://www.pm.microbiology.pl/web/archiwum/vol4742008465.pdf>>.
6. C. Huang, T. Kawamura, Y. Toyoda, A. Nakao, Recent Advances in Hydrogen Research as a Therapeutic Medical Gas, 2010. (Tłumaczenie w języku polskim pod tytułem „Ostatnie odkrycia w badaniach nad wodorem jako terapeutycznym gazem medycznym”), dostępny w internecie: <<http://longevitas.pl/podsumowanie-zdrowotnej-roli-wodoru/>>.
7. Paliwo przyszłości – wodór, [online], 2014, dostępny w internecie: <<http://www.prosument-oze.eu/aktualnosci/n,831,paliwo-przyszlosci-wodor.html>>.
8. Prawda o reakcjach kwasów z metalami [online], 2012, dostępny w internecie: <<http://biomist.pl/chemia/artykuly/prawda-o-reakcjach-kwasow-z-metalami/2908>>.
9. B. Świeczko-Żurek, A. Zieliński, A. Ossowska, A. Sobieszczyk, Biomateriały, Skrypt do przedmiotu [online], Gdańsk, 2011, dostępny w internecie: <https://mech.pg.edu.pl/documents/174709/7a403d61-953c-4461-8fbc-8dcf87320f71>.
10. J. Nowacki, L. A. Dobrzański, F. Gustavo, Implanty śródszpikowe w osteosyn-tezie kości długich, Open Access Library, Gliwice, 2012.
11. J. Kubisztal, Praca doktorska, Wpływ obecności krzemu w powłokach kompozytowych Ni+Mo na ich własności elektrochemiczne, Uniwersytet Śląski, Katowice, 2008.
12. G. Nawrat, M. Gonet, Elektrody o katalitycznych właściwościach w procesach wydzielania wodoru, Przemysł chemiczny, Politechnika Śląska, Gliwice, s. 666-671.
13. R. Nowosielski (red.) Materiały resorbowalne na implanty medyczne, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2017.

14. L. Kwiatkowski, Giełda wynalazków i projektów. Inteligentne powłoki. Przegląd Techniczny. Gazeta Inżynierska. Warszawa 2015.
15. F. Witte, N. Hort, C. Vogt, S. Cohen, K. Kainer, R. Willumeit, F. Feyerabend, Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 12, 2008, p. 63-72.
16. Korozja wodorowa [on line], dostępny w internecie:
https://pl.wikipedia.org/wiki/Krucho%C5%9B%C4%87_wodorowa.

