

VPLIV VSEBNOSTI MOLIBDENA NA BIOKOMPATIBILNOST NERJAVNEGA JEKLA

THE EFFECT OF MOLYBDENUM CONTENT ON THE BIOCOMPATIBILITY OF STAINLESS STEEL

Aleš Frontini¹, Ingrid Milošev¹, Boris Pihlar²

¹Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, Ljubljana

²Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Aškerčeva 5, Ljubljana

Prejem rokopisa – received: 1999-04-01; sprejem za objavo – accepted for publications: 1999-05-13

Poleg titanovih in kobaltovih zlitin je nerjavno jeklo najpogosteje uporabljen material za izdelavo ortopedskih implantov. V tem delu smo preučevali elektrokemijske lastnosti tega materiala v simulirani biološki okolici, to je fiziološki Hankovi raztopini, v odvisnosti od deleža molibdena v zlitini in dodatka kompleksantov EDTA in citrata v raztopini. Kompleksanti v razmerah *in vitro* simulirajo kompleksirajoče delovanje serumskih proteinov v človeškem telesu. Čeprav raziskave *in vitro* ne morejo direktno prikazati vedenja materiala *in vivo*, pa lahko samo na tak način bolje spoznamo procese, ki se odvijajo v človeškem organizmu.

Ključne besede: nerjavno jeklo, molibden, elektrokemijske lastnosti, fiziološka raztopina, XPS, ortopedski implantati

Besides titanium and cobalt alloys, stainless steel is one of the most frequently used material in orthopaedics. The electrochemical properties of stainless steels were studied in simulated biological environment, i.e. physiological Hank's solution, as a function of molybdenum content in the alloy and the addition of complexing agents, i.e. EDTA and citrate, to the solution. The complexing agents were used to simulate the influence of serum proteins in human body. Although *in vitro* studies cannot completely simulate *in vivo* conditions, they represent a valuable contribution to the better understanding of the processes, which occur upon implantation of a metal in human body.

Key words: stainless steel, molybdenum, electrochemical properties, physiological solution, XPS, orthopaedics, implant materials

1 UVOD

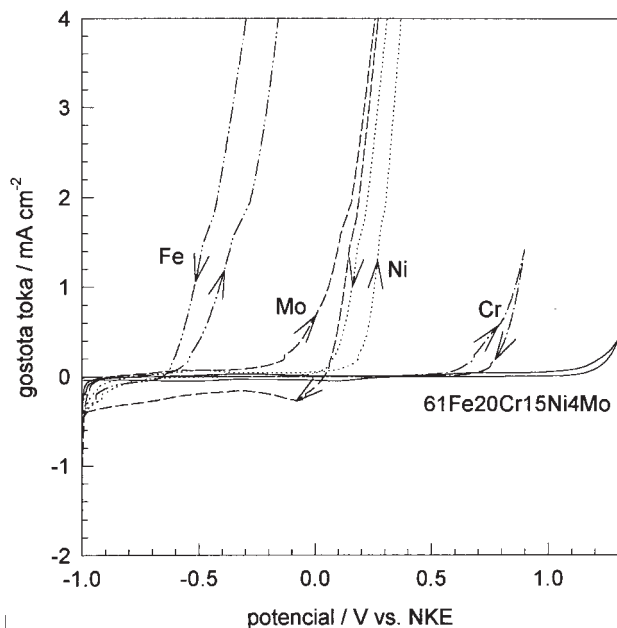
Specifičnost korozijskih procesov na biomedicinskih zlitinah je njihovo delovanje na človeški organizem, saj raztopljeni kovinski produkti lahko spremenijo metabolizem celice, povzročijo kemijske spremembe, ali pa se nabirajo v nekaterih organih¹. Že od samega začetka uporabe biomedicinskih zlitin je bilo jasno, da morajo biti ti materiali visoko korozijsko odporni. Korozijske raziskave *in vitro* so postale eden od osnovnih načinov spoznavanja biokompatibilnosti posameznega materiala. Pri tradicionalnih korozijskih meritvah lahko dobimo podatke, kot so npr. sprememba mase ali merjenje koncentracije raztopljenih ionov. Z razvojem modernih eksperimentalnih tehnik v kemijski in biomedicinski znanosti je postalo jasno, da se interakcija kovinskih površin in biološkega sistema odvija na molekularnem nivoju. Kljub pomembnosti teh interakcij, jih ne poznamo dovolj dobro.

Prvi korak pri odkrivanju biokompatibilnosti pomenijo meritve *in vitro* z elektrokemijskimi metodami. Korozijska odpornost biomateriala je osnovana na tvorbi pasivne plasti na njegovi površini. Elektrokemijske meritve nam dajejo vpogled v mehanizem tvorbe te plasti, njene elektronske lastnosti, podatke o hitrosti redoks reakcij, ki se odvijajo na njeni površini itd. Če elektrokemijske meritve kombiniramo z modernimi površinsko analiznimi metodami, kot je rentgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS), dobimo še

možnost spremljanja sestave pasivne plasti. Enostavna slana raztopina premalo simulira kompleksnost biološke narave človeškega organizma, saj se raztopljeni kovinski ioni v organizmu vežejo na različne proteine¹. Učinek proteinov lahko simuliramo *in vitro* z dodatkom kompleksirajočih sredstev, kot sta EDTA in citrat.

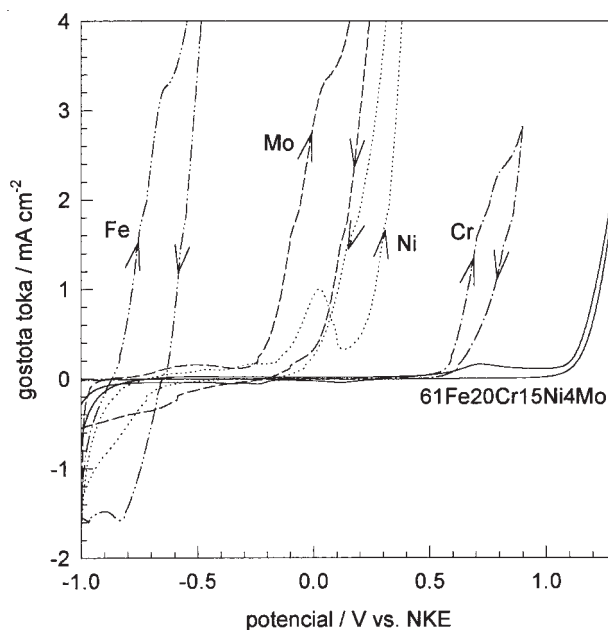
2 EKSPERIMENTALNI DEL

Vzorci dveh vrst nerjavnih jekel smo izrezali iz ortopedskih implantov proizvajalca Protek, Sulzer, Švica (oznaka materiala Protema-42): (1) iz umetnega kolka: 60,1% Fe, 20,0% Cr, 15,3% Ni in 4,3% Mo in (2) iz fiksacijske ploščice: 62,9% Fe, 19,7% Cr, 13,8% Ni in 3,0% Mo. Poleg tega smo preučevali dve standardni vrsti nerjavnih jekel, in sicer: (3) AISI 316L: 69,0% Fe, 17,0% Cr, 12,0% Ni in 2,0% Mo in (4) AISI 304: 72,0% Fe, 19,0% Cr in 9,0% Ni. Sestavo materialov smo določili s spektroskopijo energijske porazdelitve rentgenskih žarkov (EDS). Elektrokemijske meritve smo izvedli pri 37°C v Hankovi fiziološki raztopini z dodatkom kompleksantov EDTA in citrata koncentracije 0,05 M. Potenciali v tekstu so podani glede na nasičeno kalomelovo elektrodo (NKE). Pri raziskavah smo uporabljali potenciodinamično elektrokemijsko metodo v kombinaciji z rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo (XPS). Slednje meritve smo izvedli v posebni elektrokemijski komori, ki je povezana s pripravljeno komoro XPS-spektrometra (ESCALAB 200-X)². Način



Slika 1: Ciklični voltamogrami za nerjavno jeklo sestave (1) in posamezne kovinske komponente v Hankovi raztopini. $dE/dt=20$ mV/s

Figure 1: Cyclic voltammograms for stainless steel of composition (1) and particular metallic components recorded in Hank's solution. $dE/dt=20$ mV/s



Slika 2: Ciklični voltamogrami za nerjavno jeklo sestave (1) in posamezne kovinske komponente v Hankovi raztopini z dodatkom 0,05 M EDTA. $dE/dt=20$ mV/s

Figure 2: Cyclic voltammograms for stainless steel of composition (1) and particular metallic components recorded in Hank's solution containing 0.05 M EDTA. $dE/dt=20$ mV/s

dela *in situ* nam je omogočil, da vzorec med elektrokemijsko oksidacijo in analizo XPS ni prišel v kontakt z zunanjo atmosfero.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

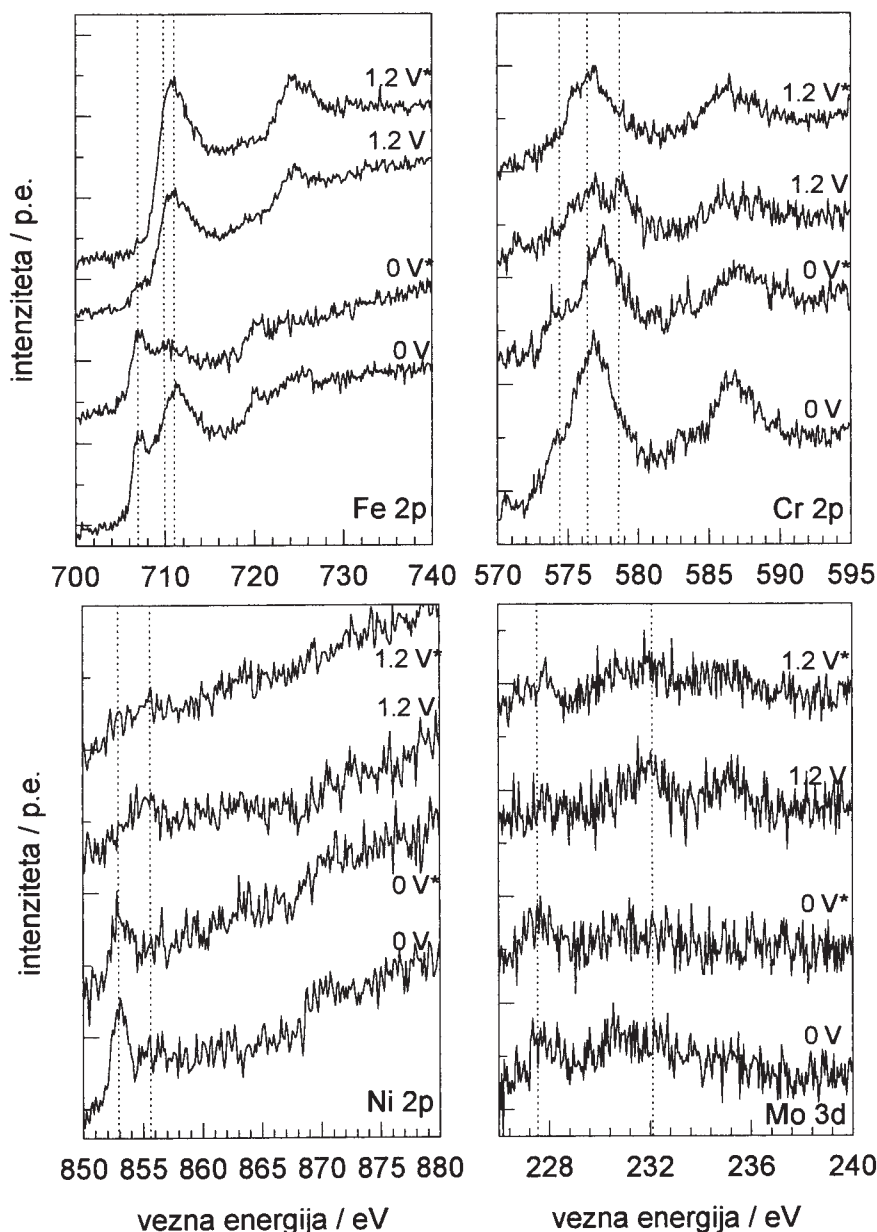
Nerjavno jeklo sestavljajo železo, krom, nikelj in molibden. Vsaka izmed teh kovin vpliva na lastnosti nerjavnega jekla. Čeprav ima vsaka posamezna kovina slabše lastnosti, ima dobljena zlitina zelo visoko korozijsko odpornost, kar se kaže v nizkih vrednostih gostote toka in pomiku transpasivnega področja proti pozitivnejšim vrednostim (slika 1). Dodatek EDTA Hankovi raztopini ima za posledico povečanje gostote toka na celotnem potencialnem območju, kar nakazuje na povečano raztapljanje (slika 2).

Sestavo plasti, ki se tvori na površini nerjavnega jekla med elektrokemijsko oksidacijo, lahko spremljamo z rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo (XPS). Prikazani so spektri XPS Fe 2p, Cr 2p, Ni 2p in Mo 3d, ki smo jih posneli po 300s oksidaciji nerjavnega jekla sestave (1) pri dveh različnih potencialih oksidacije (0 V in 1,2 V) v Hankovi raztopini z dodatkom EDTA in brez njega (slika 3). Označene so tudi vezne energije standardnih materialov, tako da lahko spremljamo oksidacijsko stanje elementa v odvisnosti od potenciala oksidacije. Kovinsko železo kaže vrh Fe 2p_{3/2} pri 706,8 eV, medtem ko se pri Fe(II)- in Fe(III)-oksidu le-ta premakne na 709,8 eV oziroma 710,9 eV³. Kovinski krom kaže vrh Cr 2p_{3/2} pri 574,2 eV, Cr(III)-oksid pri

576,3 eV in Cr(VI)-oksid pri 578,7 eV³. Center vrha Ni 2p_{3/2} je pri kovinskem niklju pri 852,9 eV, v Ni(II)-oksidu pa pri 855,7 eV³. Center vrha Mo 3d_{5/2} je pri kovinskem molibdenu pri 227,6 eV, v Mo(VI)-oksidu pa pri 232,5 eV³.

Pri nižjih potencialih oksidacije je površina nerjavnega jekla prekrita s plastjo kromovega(III) oksida. S povečanjem potenciala se na vrhu te plasti postopno tvori plast železovega oksida. Medtem ko je stehiometrija kromovega oksida približno konstantna in odgovarja Cr₂O₃, se stehiometrija železovega oksida spreminja s potencialom. Pri nižjih potencialih prevladuje Fe₃O₄, ki s povečanjem potenciala postopno preide v Fe₂O₃. Pri potencialih, ki so v transpasivnem področju, pride do tvorbe zvrsti Cr(VI), kar potrjuje pojav vrha pri višjih veznih energijah. Nikelj se v oksidirani obliki vgrajuje v pasivno plast šele pri potencialih, višjih od 0,2 V, molibden pa pri potencialih, višjih od -0,2 V. Čeprav je koncentracija oksidov teh legirnih elementov v plasti nizka in skupaj ne presega 15 at.%, je prav na njuni vgradnji v pasivno plast osnovana dobra korozijska odpornost nerjavnega jekla. Molibden je v plast vgrajen v šestvalentni obliki, saj bi v primeru štirivalentne oblike bil vrh pri nižjih veznih energijah, to je 229,0 eV³.

Dodatek kompleksanta EDTA Hankovi raztopini povzroča povečanje intenzitete vrha, ki odgovarja kovinskemu delu spektra (slika 3). Na podlagi tega lahko sklepamo, da je otežena tvorba pasivne plasti, ki sedaj nastaja počasneje kot v primeru Hankove raztopine brez



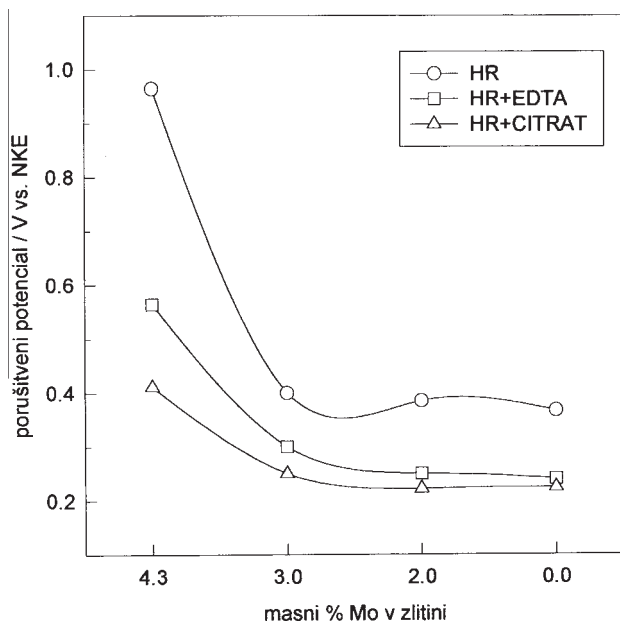
Slika 3: *In situ* spektri XPS Fe 2p, Cr 2p, Ni 2p in Mo 3d, posneti po elektrokemijski oksidaciji nerjavnega jekla sestave (1) pri 0 V in 1,2 V v Hankovi raztopini z (*) dodatkom 0,05 M EDTA in brez njega.

Figure 3: *In situ* XPS Fe 2p, Cr 2p, Ni 2p and Mo 3d spectra recorded after electrochemical oxidation of stainless steel of composition (1) at 0 V and 1.2 V in Hank's solution with (*) and without addition of 0.05 M EDTA

kompleksantov. Ker je EDTA močan kompleksant dvo- in trivalentnih kovinskih ionov⁴, je očitno ravnotežje premaknjeno v smeri tvorbe kompleksov v raztopini na račun tvorbe pasivne plasti.

Molibden nima posebno izrazite korozijske odpornosti, a že majhen delež tega elementa v nerjavnem jeklu znatno poveča njegovo korozijsko odpornost. Razlage za ta pojav so različne. Jargelius s sod. je nedavno opozoril, da molibden vpliva na vrsto procesov, ki vključujejo raztapljanje kovine, tvorbo intermediatov in pasivacijo kovine⁵. Dokazali smo, da je korozijska odpornost nerjavnih jekel v fiziološki raztopini izredno odvisna od

deleža molibdena. Kot merilo za odpornost proti jamičasti koroziji smo vzeli porušitveni potencial E_p , pri katerem pride do preboja pasivne plasti. Na **sliki 4** je prikazana odvisnost porušitvenega potenciala od deleža molibdena v zlitini in sestave raztopine. Zmanjšanje deleža molibdena iz 4,3% na 3,0% premakne vrednost E_p za skoraj 600 mV bolj v negativno področje. Nadaljnje zmanjšanje deleža molibdena ne vpliva znatno na izboljšanje korozijske odpornosti. Dodatek kompleksanta EDTA in citrata premakne vrednost porušitvenega potenciala bolj v negativno področje. Premik je odvisen od tipa kompleksanta, kar lahko



Slika 4: Odvisnost porušitvenega potenciala E_p od deleža molibdena v zlitini in tipa kompleksanta v Hankovi raztopini. Vrednost E_p je bila odčitana iz potenciodinamičnih krivulj, $dE/dt=1$ mV/s, kot potencial, pri katerem gostota toka doseže vrednost 1 mA/cm²

Figure 4: The breakdown potential, E_p , as a function of molybdenum content in the alloy and type of complexing agent in the Hank's solution. The value of E_p was determined from potentiodynamic polarization curves, $dE/dt=1$ mV/s, as the potential at which the current density reaches 1 mA/cm²

razložimo z različnimi konstantami stabilnosti posameznih kompleksov⁴. Lahko sklepamo, da je korozijska odpornost posameznega nerjavnega jekla odvisna ne samo od notranjih faktorjev, to je sestave zlitine, ampak tudi od zunanjih faktorjev, kot je sestava fiziološke

raztopine. Ta problematika ni bila doslej dovolj podrobno raziskana v literaturi, dobljeni rezultati pa potrjujejo, da vpliv kompleksantov pri študijah *in vitro* ne smemo zanemariti.

4 SKLEP

Pasivnost nerjavnega jekla v fiziološki raztopini temelji na formiranju dvojne pasivne plasti. Notranjo plast sestavlja kromov oksid, medtem ko zunanjo predvsem železov oksid, ki vsebuje tudi okside legiranih elementov niklja in molibdena. Oksidacijsko stanje posameznih elementov v plasti je odvisno od potenciala polarizacije. Dodatek kompleksantov povečuje raztapljanje in hkrati upočasnjuje tvorbo pasivne plasti. Korozijske lastnosti nerjavnega jekla so močno odvisne od deleža molibdena.

5 LITERATURA

- ¹ P. Kovacs, Electrochemical techniques for studying the corrosion behaviour of metallic implant materials. *Corrosion 92*, The NACE Annual Conference and Corrosion Show, Paper No. 214 (1-14)
- ² S. Haupt, U. Collisi, H. D. Speckmann, H.-H. Strehblow, Specimen transfer from the electrolyte to the UHV in a closed system and some examinations of the double layer on Cu. *J. Electroanal. Chem.*, 194 (1985) 179-190
- ³ I. Milošev, H.-H. Strehblow, The behaviour of stainless steels in physiological solution containing complexing agent studied by XPS. *J. Biomed. Mater. Res.*, poslano v tisk
- ⁴ R.M. Smith, A.E. Martell (ed.), "Critical Stability Constants", Vol. 3: Other organic complexes, Plenum Press, New York, London, 1977, 163
- ⁵ R. F. A. Jargelius-Pettersson, B.G. Pound, Examination of the role of Mo in passivation of stainless steels using ac impedance spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 1462-1469