

STRUKTURA I ODPORNOŚĆ KOROZYJNA TLENO- AZOTOWANEGO W NISKIEJ TEMPERATURZE STOPU NiTi WYKAZUJĄCEGO PAMIĘĆ KSZTAŁTU

J.LELAŃKO^{1*}, T.GORYCZKA¹, T.WIERZCHOŃ², M.OSSOWSKI²,
B.ŁOSIEWICZ¹, E.RÓWIŃSKI¹

¹INSTYTUT NAUKI O MATERIAŁACH, UNIWERSYTET ŚLĄSKI,
40-007 KATOWICE, BANKOWA 12

²WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ, POLITECHNIKA WARSZAWSKA,
02-507 WARSZAWA, WOŁOSKA 141

*MAILTO: JOZEF.LELATKO@US.EDU.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 89-91, (2009), 40-42]

Wstęp

Stopy NiTi znalazły szerokie zastosowanie w medycynie z powodu takich specyficznych właściwości jak zjawisko pamięci kształtu, pseudosprężystość i biokompatybilność [1]. Wydaje się być doskonałym biomateriałem na zastosowania w ortopedii, stomatologii oraz w chirurgii naczyniowej i miękkiej. Jednakże, aplikacje, szczególnie w implantologii długoterminowej, wymagają zwrócenia szczególnej uwagi na uwalnianie z implantu jonów niklu do otaczającej tkanki kostnej oraz wpływ na metabolizm pacjentów. Nikiel, występujący przede wszystkim w stanie niezwiązany, może spowodować alergię i wywołać toksyczny efekt, gdy jego ilość w komórkach przekroczy określony poziom [2]. W celu poprawy odporności korozyjnej stopu NiTi i powstrzymanie uwalnianie jonów niklu, stosuje się szereg technik pozwalających na modyfikację powierzchni. Szczególnie przydatne w zabezpieczeniu ujemnego wpływu jonów niklu na ciało ludzkie okazały się warstwy wierzchnie utworzone z tlenków i azotków tytanu [3,4]. Ponadto, kombinacja sekwencji warstw zbudowanych z azotków i tlenków dodatkowo wpływa na poprawę odporności korozyjnej i biokompatybilność [5,6].

W pracy zamieszczono wyniki badań tlenkowo-azotkowych warstw wierzchnich pokrywających stop NiTi. Warstwy te wytworzono techniką jarzeniową w niskiej temperaturze.

Materiał i metodyka badań

Azotkowo-tlenkowe warstwy były nanoszone na komercyjny stop NiTi o nominalnym składzie chemicznym zawierającym 50.6at.% Ni. Taki skład chemiczny oraz zastosowanie przesycań z temperatury 800°C do wody z lodem, gwarantuje obniżenie temperatury Af do 10°C. Oznacza to, że stop w temperaturze otoczenia posiada strukturę fazy macierzystej B2 i wykazuje pseudosprężyste właściwości.

Warstwy tlenkowo-azotkowe wytworzono na płytkach wykonanych ze stopu NiTi o wymiarach 14x12x0.8mm metodą niskotemperaturowego azotowania jarzeniowego. Powierzchnie płytek do azotowania przygotowywano na drodze szlifowania i polerowania mechanicznego. Końcowe polerowanie prowadzono w zawieszinie SiO₂ o gradacji 0,1µm. Proces azotowania prowadzono w stosunkowo niskiej temperaturze (w zakresie temperatury pomiędzy 200 i 380°C), stosując w trakcie procesu różne czasy i

STRUCTURE AND CORROSION RESISTANCE OF LOW TEMPERATURE NITRIDED/ OXIDIZED NiTi SHAPE MEMORY ALLOY

J.LELAŃKO^{1*}, T.GORYCZKA¹, T.WIERZCHOŃ², M.OSSOWSKI²,
B.ŁOSIEWICZ¹, E.RÓWIŃSKI¹

¹INSTITUTE OF MATERIAL SCIENCE, UNIVERSITY OF SILESIA,
12 BAKOWA STR.,40-007 KATOWICE, POLAND

²WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING,
141 WOŁOSKA STR., 02-507 WARSAW, POLAND

*MAILTO: JOZEF.LELATKO@US.EDU.PL

[Engineering of Biomaterials, 89-91, (2009), 40-42]

Introduction

NiTi alloy has been used widely in biomedical fields due to its special properties such as a shape memory effect, superelasticity and good biocompatibility [1]. It appears to be an excellent biomaterial for orthopedics, dental application, vascular and organ surgeries. However, these applications, especially as a long term implants, require attention in respect of nickel ion release into the patient's metabolism and surrounding tissue. It has been known that nickel, when is not bounded in the alloy, can cause allergies and taken a toxic effect on the cell if its concentration exceeds a certain level [2]. In order to improve the corrosion resistance of the NiTi alloy and suppress the release of nickel ions, many surface modification techniques have been employed. Titanium oxide and nitride has been found as a good candidate for layers, which sufficiently protect human body [3,4]. Additionally, combining the sequence of the layers increases corrosion resistance and biocompatibility [5,6].

The present work reports results obtained from studies carried out on the nitride-oxide layers covering the NiTi alloy. For layer deposition the glow discharge technique at low temperature was used.

Experimental procedure

The nitride-oxide layers were deposited on commercial NiTi alloy with nominal chemical composition: 50.6at.% Ni. Such chemical composition of the alloy with a combination of quenching from 800°C to the iced water ensures that the Af temperature equals to 10°C. It means that alloy reveals the B2 structure at room temperature and possesses superelastic properties. Rectangular samples of the alloy with dimension of 14x12x0.8mm were mechanically polished successively with SiC papers down to 1200 grit. Next diamond suspensions were used and final treatment was done using 0.1µm colloidal silica suspension. The layers were formed using glow discharge technique at low temperature (between 200 and 350°C) applying various time and atmosphere conditions.

Structure of obtained surface was examined applying X-ray diffraction using X'Pert Pro diffractometer. First, phase analysis was done using the X-ray grazing diffraction technique (GIXD). Next, thickness, surface roughness, interface roughness, density were calculated from reflectivity measurement. The corrosion resistance was tested in the

atmosfery.

Strukturę otrzymanych warstw wierzchnich badano stosując dyfrakcję promieni rentgenowskich używając dyfraktometru X'Pert Pro. Do analizy fazowej zastosowano technikę dyfrakcji przy stałym kącie padania wiązki pierwotnej (SKP). Następnie, grubość, chropowatość oraz gęstość warstw obliczono z rentgenowskich krzywych reflektometrycznych.

Właściwości korozyjne tleno-azotowanych powierzchni stopu NiTi badano w roztworze Tyrroda stosując elektrochemiczną metodę potencjodynamiczną.

Wyniki badań

Sekwencję warstw, wytworzonych na stopie NiTi podczas procesu tleno-azotowania jarzeniowego określono na podstawie dyfraktogramów zmierzonych metodą SKP. Stwierdzono, że na powierzchni warstw otrzymanych w temperaturze 200-250°C tworzy się tlenek tytanu TiO_2 o grubości ok. 3nm (TABELA 1). Idąc od powierzchni, pomiędzy warstwą utworzoną z TiO_2 a osnową NiTi tworzy się warstwa TiN. Podwyższenie temperatury procesu, jak również wydłużanie jego czasu skutkuje wzrostem grubości warstw. W konsekwencji struktura wytworzonych warstw staje się bardziej złożona. Pomiedzy zewnętrzną warstwą złożoną z tlenku i azotku tytanu a osnową NiTi stwierdzono występowanie dwóch faz międzymetalicznych: Ni_3Ti i $Ni_{2,67}Ti_{1,33}$. Więcej szczegółów dotyczących wytworzonych warstw dostarczyły obliczenia wykonane na podstawie zmierzonych krzywych reflektometrycznych. Otrzymane wyniki zestawiono w TABELI 1. Całkowita grubość warstw utworzonych z TiN i TiO_2 podczas procesu tleno-azotowania prowadzonego w zakresie temperatury 200–250°C mieściła się pomiędzy 17nm a 26nm. Należy zauważyć, że wytworzone warstwy charakteryzują się niską chropowatością. Świadczy to o dobrej jakości tych warstw.

Przedstawione w TABELI 2 wyniki wskazują na bardzo wysoką odporność korozyjną warstw tleno-azotowanych, dla których proces był prowadzony w niskiej temperaturze. Otrzymane wartości są dwukrotnie wyższe w porównaniu ze stopami poddanymi pasywacji [7]. Wyniki te wskazują na podwyższenie właściwości korozyjnych stopów z warstwami wytworzonymi w wyższej temperaturze oraz przy wydłużonym czasie procesu. Znaczny wpływ na odporność korozyjną stopu NiTi posiada także skład chemiczny atmosfery zastosowany podczas nagrzewania. Szczególnie wysokie parametry odporności korozyjnej posiadają warstwy wytworzone przy następujących warunkach procesu: nagrzewanie w 5% $H_2/350^\circ C/1,5h/N_2+400^\circ C/15min/O_2$.

Parametry procesu Parameters of the proces	E_{corr} [mV]	E_{br} [V]	J_{br} [mA cm ⁻²]
200°C/10min	-382	2,208	53,44
250°C/10min	-471	2,36	12,2
250°C/10min (more O ₂)	-339	2,35	4,56
heating Ar + H ₂ /300°C/1,5h/N ₂ +300°C/30min/O ₂	-145	2,42	24,83
heating 5%H ₂ /350°C/1,5h/N ₂ +400°C/15min/O ₂	-8	2,87	40,11
380°C/15min/N ₂ +5% air	-83	1,94	-

TABELA 2. Oporność korozyjna warstw mierzona w roztworze Tyrroda.

TABLE 2. The corrosion resistance of the nitrided/oxidized NiTi alloy measured in the Tyrod's solution using the cyclic potentiodynamic polarization method.

Parametry procesu Parameters of the proces	Faza Phase	Grubość Thickness [nm]	Chropowatość powierzchni Surface roughness [nm]	Gęstość Density [g cm ⁻³]
200°C/10min	NiTi	-	1,44	6,06
	TiN	13,7	1,05	5,09
	TiO ₂	3,2	0,97	4,05
250°C/10min	NiTi	-	1,67	6,18
	TiN	13,7	0,79	4,95
	TiO ₂	3,24	0,96	4,04
250°C/10min (more O ₂)	NiTi	-	2,44	5,77
	TiN	23,5	1,14	4,63
	TiO ₂	2,94	0,81	3,44
heating Ar + H ₂ /300°C/1,5h/N ₂ +300°C/30min/O ₂	Ni ₃ Ti, Ni _{2,67} Ti _{1,33} , TiN, TiO ₂ , Ni _{2,44} Ti _{0,77} O ₄	-	-	-
	Ni ₃ Ti, Ni _{2,67} Ti _{1,33} , TiN, TiO ₂	-	-	-
	Ni ₃ Ti	-	4,66	7,18
	Ni ₂ Ti ₄ O	19,2	3,44	4,17
380°C/15min/ N ₂ +5% air	TiN	9,48	2,89	5,41
	Ni ₃ TiO ₅	9,72	0,91	2,74

TABELA 1. Wyniki badań warstw wierzchnich uzyskane z pomiarów metodami: SKP i reflektometrii.
TABLE 1. The results obtained from the X-ray grazing diffraction (GIXD) the reflectivity (XRR) measurements.

physiological Tyrod's solution using the cyclic potentiodynamic polarization.

Results and discussion

Sequence of the layers, which were formed during nitriding/oxidizing process on the NiTi surface, was determined from GIXD measurements. It was found that at the top of the layers deposited at temperatures 200-250°C, TiO_2 about 3nm thin layer was created (TABLE 1). Going deeper, between the TiO_2 phase and the NiTi matrix the TiN phase was formed. Increase of processing temperature as well as a time of nitriding/oxidizing resulted in increase of the thickness. In consequence structure of the layers was more complex. Between the outer nitride/oxide sublayer and NiTi matrix a presence of two intermetallic phases: Ni_3Ti and $Ni_{2,67}Ti_{1,33}$ were stated. On the top of the nitride/oxide layer the oxides of such as Ni_3TiO_5 or $Ni_{2,44}Ti_{0,77}O_4$ were identified. More details of the layers were obtained from the X-ray reflectivity measurement. Obtained values are presented in TABLE 1. Total thickness of the layers, which were formed, from the TiN and TiO_2 phase during the process at temperature range of 200–250°C, was between 17 and 26nm. It is worthy to notice that relatively low value of the surface roughness was obtained. It proves their high quality.

The results obtained from corrosion measurement (TABLE 2) show very high corrosion resistance of the nitrided/oxidized at low temperature NiTi alloy. These values are more

Podsumowanie

Proces niskotemperaturowego tleno-azotowania jądrowego przeprowadzony w zakresie temperatury 200-250°C prowadzi do wytworzenia cienkich (18÷30nm) warstw wierzchnich zbudowanych z azotku tytanu i tlenku tytanu. Taka modyfikacja powierzchni znacznie podwyższa odporność korozyjną stopów NiTi oraz umożliwia ich zastosowanie na implanty medyczne, w których wykorzystuje się efekt pamięci kształtu lub właściwości pseudosprężyste. Podwyższenie temperatury procesu do 300°C lub wyższej powoduje wzrost grubości wytworzonych warstw oraz poprawę właściwości korozyjnych. Równocześnie struktura tych warstw staje się bardziej złożona. Pomiedzy warstwą zbudowaną z tlenków i azotku tytanu tworzy się podwarstwa zbudowana z faz międzymetalicznych - Ni₃Ti i Ni_{2,67}Ti_{1,33}. Z kolei, na powierzchni wytworzonej warstwy identyfikowano złożone tlenki takie jak Ni_{2,44}Ti_{0,77O₄} lub Ni₃TiO₅.

Podziękowanie

Praca w całości wykonana i finansowana w ramach projektu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr N N507 4587 33

than twice times higher than that obtained for TiO₂ layers after passivation [7]. The better established value was for the layers deposited at higher than 300°C temperatures with elongated processing time. These results show that the composition of the atmosphere, applied during heating of the alloy, up to temperature of the process significantly influences the parameters of the corrosion resistance. Especially, high corrosion parameters were received applying following condition: heating 5%H₂/350°C/1,5h/N₂+400°C/15min/O₂.

Summary

The nitriding/oxidizing glow discharge process carried out at temperature of 200-250°C allowed to obtain the thin (18÷30nm in thickness) surface layer, which consisted of titanium nitride and titanium oxide phases. Such modification improves the corrosion resistance of the NiTi alloy, which can be used for implants revealing shape memory effect or superelasticity properties. Increase of the temperature of the process up to 300°C and higher causes that the layer is thicker and posses high corrosion resistance. Simultaneously, the structure of the layer comes to be more complex. Between nitride/oxide layers the sublayer of intermetallic Ni₃Ti and Ni_{2,67}Ti_{1,33} phase are formed. On the top of these layers the complex oxides were identified.

Acknowledgement

This work was supported financially by the Ministry of Science and High Education (project no. N N507 4587 33)

Piśmiennictwo

- [1]. C.M. Wayman, J. Met., 6 (1980), p. 129
- [2]. G.C. McKay, R. Mac Macnair, C. MacDonald, M.H. Grant, Biomaterials, 17 (1996) p. 1339
- [3]. D. Starosvetsky, I. Gotman, Surf. and Coat. Tech., 148 (2001), p. 268
- [4]. Y. Fu, X. Wu, Y. Wang, B. Li, S. Yang, App. Surf. Sci., 157 (2000), p. 167

References

- [5]. J. Lelątko, P. Paczkowski, T. Goryczka, T. Wierzczoń, Z. Paszen-da, H. Morawiec, Engin. of Biomat., 47-53 (2005), p. 133
- [6]. T. Goryczka, P. Paczkowski, J. Lelątko, T. Wierzczoń H. Morawiec, Solid State Phenomena 130 (2007) p. 151
- [7]. H. Morawiec, J. Lelątko, G. Stergioudis, T. Goryczka, A. Winiarski, P. Paczkowski, Engin. of Biomat., 37 (2004), p. 32

SUPERSPRĘŻYSTE KLAMRY NiTi DO ZESPALANIA ZŁAMAŃ KOŚCI TWARZY

Z.LEKSTON^{1*}, M.JĘDRUSIK-PAWŁOWSKA², T.CIEŚLIK², J.DRUGACZ²

¹INSTYTUT NAUKI O MATERIAŁACH, UNIWERSYTET ŚLĄSKI, 40-007 KATOWICE, BANKOWA 12

²KLINIKA CHIRURGII CZASZKOWO-SZCZĘKOWO-TWARZOWEJ, ŚLĄSKI UNIWERSYTET MEDYCZNY, 40-027 KATOWICE, FRANCUSKA 20/2

*MAILTO: ZLEKSTON@US.EDU.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 89-91, (2009), 42-46]

Wprowadzenie

Stopy NiTi wykazujące zjawiska pamięci kształtu i supersprężystość są obecnie rozpowszechnione w wielu medycznych zastosowaniach, jako łuki ortodontyczne, klamry do osteosyntezy, stenty, narzędzia chirurgiczne i endodontyczne [1]. Implanty i wyroby medyczne NiTi mają

SUPERELASTIC NiTi STAPLES FOR FIXATION OF FACE BONE FRACTURES

Z.LEKSTON^{1*}, M.JĘDRUSIK-PAWŁOWSKA², T.CIEŚLIK², J.DRUGACZ²

¹INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE, UNIVERSITY OF SILESIA, 12 BANKOWA STTR., 40-007 KATOWICE, POLAND

²DEPARTMENT OF SKULL AND MAXILLOFACIAL SURGERY, SILESIAN MEDICAL UNIVERSITY, 20/2 FRANCUSKA STR., 40-027 KATOWICE, POLAND

*MAILTO: ZLEKSTON@US.EDU.PL

[Engineering of Biomaterials, 89-91, (2009), 42-46]

Introduction

The superelastic and shape memory NiTi alloys are nowadays widely used for several medical applications, such as: orthodontic arches, osteosynthesis staples, stents, surgical tools and endodontic instruments [1]. The NiTi implants and medical products have good mechanical properties, high corrosion resistance and excellent biocompatibility [2].