

MODYFIKACJA POWIERZCHNI KLAMER KOSTNYCH NiTi Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU PORZECZ NISKOTEMPERATUROWE JARZENIOWE AZOTOWANIE I TLENOAZOTOWANIE

Z.LEKSTON^{1*}, T.WIERZCHOŃ², J.LEŁĄTKO¹, D.STRÓŻ¹, J.CIEPLAK³, J.DYBICH⁴

¹INSTYTUT NAUKI O MATERIAŁACH, UNIWERSYTET ŚLĄSKI, 41-500 CHORZÓW, 75 PUŁKU PIECHOTY 1A

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

³BHH MIKROMED SP. Z O.O.,

42-530 DĄBROWA GÓRNICZA, UL. KATOWICKA 11

⁴BHH MIKROHUTA SP. Z O.O.,

42-530 DĄBROWA GÓRNICZA, UL. KATOWICKA 11

ZLEKSTON@US.EDU.PL

Streszczenie

W pracy przedstawiono opis technologii niskotemperaturowego azotowania i tlenoazotowania jarzeniowego stopów NiTi z pamięcią kształtu. Opisano azotowanie jarzeniowe z wykorzystaniem zjawiska rozpylania katodowego, oraz warunki azotowania i utleniania jarzeniowego detali NiTi w jednym procesie technologicznym. Badania topografii powierzchni przed i po procesach jarzeniowej obróbki przeprowadzono metodą mikroskopii sił atomowych przy użyciu mikroskopu AMF firmy Veeco. Opracowane sposoby modyfikacji powierzchni zastosowano do azotowania i tlenoazotowania klamer NiTi do zespołów złamań kości. Uzyskano klamry z jednorodnymi barwnymi warstwami. Stwierdzono podwyższenie temperatur odzysku kształtu klamer po obróbce jarzeniowej.

[Inżynieria Biomateriałów, 128-129, (2014), 57-60]

Wprowadzenie

Stopy NiTi wykazujące efekty pamięci kształtu uznane jako biomateriały metaliczne są coraz szerzej stosowane w medycynie [1,2]. Łuki ortodontyczne, klamry kostne, stenty, filtry Simona, korki Amplatzer'a, dystraktory dla chirurgii plastycznej, klipsy CAC dla chirurgii jamy brzusznej oraz inne wyroby dla chirurgii małoinwazyjnej to przykłady najczęściej stosowanych wyrobów medycznych NiTi [3]. Końcowa obróbka powierzchni implantów NiTi decyduje o ich przydatności do zastosowania [4]. Istotne jest takie przygotowanie powierzchni aby zachować własności funkcjonalne, wytworzyć biokompatybilną warstwę zewnętrzną TiO₂ w postaci rutylu i nie spowodować wytworzenia podwarstwy wzbogaconej w nikiel. Poprawę właściwości korozyjnych, trybologicznych i biokompatybilności uzyskano poprzez zastosowanie nowatorskiej technologii azotowania lub tlenoazotowania jarzeniowego [5,6].

Celem tej pracy było przedstawienie opracowanej technologii obróbki jarzeniowej stopów NiTi, wytworzenie biokompatybilnych warstw azotku tytanu TiN i dwutlenku tytanu TiO₂ w postaci rutylu na klamrach NiTi do zespołów złamań kości oraz sprawdzenie wpływu zastosowanej obróbki powierzchni na temperaturę odzysku kształtu. Wytworzone klamry z warstwami wierzchnimi przeznaczone są do dalszych badań „in vitro” w celu potwierdzenia ich przydatności do zastosowań w ortopedii i chirurgii twarzoczaszki oraz w medycynie weterynaryjnej.

SURFACE MODIFICATION OF NiTi SHAPE MEMORY BONE STAPLES BY LOW-TEMPERATURE GLOW DISCHARGE OXIDATION AND NITRIDING

Z.LEKSTON^{1*}, T.WIERZCHOŃ², J.LEŁĄTKO¹, D.STRÓŻ¹, J.CIEPLAK³, J.DYBICH⁴

¹INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE, UNIVERSITY OF SILESIA, 1A 75 PUŁKU PIECHOTY STREET, 41-500 CHORZÓW

²FACULTY OF MATERIALS ENGINEERING, WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, 141 WOŁOSKA STREET, 02-507 WARSZAWA

³BHH MIKROMED SP. Z O.O.,

11 KATOWICKA STREET, 42-530 DĄBROWA GÓRNICZA

⁴BHH MIKROHUTA SP. Z O.O.,

11 KATOWICKA STREET, 42-530 DĄBROWA GÓRNICZA

ZLEKSTON@US.EDU.PL

Abstract

The paper presents a description of the technology of low-temperature glow discharge nitriding and oxynitriding of NiTi shape memory alloys. Glow discharge nitriding that uses cathode sputtering and the conditions of the glow discharge nitriding and oxidation of the NiTi details in one process have been described. The studies of surface topography of NiTi samples before and after the process of the glow discharge nitriding and oxynitriding were conducted using a Veeco atomic force microscope (AFM). The developed methods have been used for nitriding and oxynitriding the surface of the NiTi staples for the fixation of bone fractures. In this way we obtained staples with uniform colored layers. The shape recovery temperature of the NiTi shape memory staples was increased after the glow-discharge treatment. [Engineering of Biomaterials, 128-129, (2014), 57-60]

Introduction

Shape memory NiTi alloys recognized as metallic biomaterials are more and more often used in medicine [1,2]. Orthodontic archwires, bone staples, stents, Simon's filters, Amplatzer's plugs, plastic surgery distractors, compression anastomosis clips for abdominal surgery and other products for minimally invasive surgery are examples of the most commonly used NiTi medical devices [3]. The final surface treatment of NiTi implants decides on their suitability for use [4]. It is important that the surface is prepared in such a way so as to retain functional properties, create a biocompatible TiO₂ outer layer in the form of rutile, and not to produce a nickel-enriched sublayer. The improvement of the corrosion, tribology and biocompatibility properties was obtained through the use of an innovative low-temperature glow discharge nitriding and oxynitriding [5,6].

The aim of the study was to present the glow-discharge treatment of the NiTi alloys that has been developed, formation of the bio-compatible layers of TiN titanium nitride and TiO₂ titanium dioxide in the form of rutile on NiTi clamps for the fixation of bone fractures and examination of the influence of the surface treatment that was applied on the shape recovery temperature. The manufactured clamps with surface layers are to undergo further "in vitro" testing in order to confirm their suitability for orthopaedics, craniofacial surgery and veterinary medicine.

Badania wykonano na próbkach stopu NiTi o zawartości 50,8at. uzyskanego w ramach projektu INNOTECH. Azotowanie i tlenoazotowanie prototypowych klamer NiTi z pamięcią kształtu wytworzonych przez współwykonawców projektu (BHH Mikrohuta, BHH Mikromed) przeprowadzono wg technologii opracowanej na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. Wytworzone na powierzchni warstwy badano przy użyciu mikroskopu sił atomowych AFM firmy Veeco. Temperatury odzysku kształtu klamer po azotowaniu i tlenoazotowaniu wyznaczono z krzywych odzysku kształtu zarejestrowanych wg standardu ASTM 2082-06.

Wyniki badań i dyskusja

Technologia azotowania jarzeniowego stopów NiTi

W oparciu o przeprowadzone wcześniej badania procesu azotowania jarzeniowego stopu NiTi firmy AMT (Belgia) stwierdzono, że temperatura obróbki nie powinna przekraczać 350°C [5]. Zatem w celu uzyskania warstw azotkowych zastosowano odpowiednie warunki technologiczne procesu: temperatura - $T=300^{\circ}\text{C}$, czas procesu azotowania - $t=30$ min., ciśnienie w komorze roboczej - $p=1,6$ hPa (atmosfera reaktywna - N_2 o czystości 99,99%). Przeprowadzono badania wpływu zjawiska rozpylania katodowego na tworzenie się warstwy azotku tytanu, w których wykazano, że z uwagi na jednorodność strukturalną warstwy (widoczną m.in. poprzez jednakową barwę na całej obrabianej powierzchni) korzystna jest, przed etapem azotowania jarzeniowego na potencjale katody, dodatkowa obróbka powierzchni stopu NiTi przy ciśnieniu rzędu 1,0 hPa przez 10 min., w temperaturze 250°C w atmosferze $\text{Ar}+20\% \text{H}_2$. Wykorzystując zjawisko rozpylania katodowego można wpływać na aktywację warstwy wierzchniej obrabianego stopu NiTi. Badania korozyjne wykazały wpływ sposobu przygotowania powierzchni stopu NiTi (szlifowanie, polerowanie) na odporność korozyjną warstw TiN [6]. Opracowany proces technologiczny azotowania jarzeniowego umożliwiającą wytworzenie warstwy azotku tytanu o wymaganej grubości należy prowadzić w kilku kolejnych etapach:

- Przygotowanie detali ze stopu NiTi do azotowania jarzeniowego – czyszczenie i odtłuszczenie w acetonie w płuczce ultradźwiękowej
- Przygotowanie urządzenia do procesu azotowania - umieszczenie detali w specjalnych uchwytach na katodzie w komorze roboczej, wytworzenie próżni w komorze roboczej rzędu 1×10^{-1} hPa, „płukanie” komory roboczej argonem o czystości 99,99% w tzw. próżni dynamicznej rzędu 2-3 hPa przy ciągłym przepływie argonu przez komorę roboczą
- Nagrzewanie wsadu do temperatury procesu ok. 250°C po włączeniu zasilacza napięciowo - impulsowego przy ciśnieniu 2 hPa i wprowadzeniu atmosfery azotu o czystości 99,99%
- Aktywacja powierzchni obrabianego stopu NiTi polegająca na wprowadzeniu atmosfery Ar/N_2 (1/1) i wygrzewaniu w temperaturze 250°C przez 10 minut i osiągnięcie temperatury 300°C
- Realizacja procesu azotowania jarzeniowego: temperatura - $T=300^{\circ}\text{C}$, ciśnienie - $p=1,6$ hPa (N_2), czas - $t=15-45$ min (w zależności od wymaganej grubości warstwy TiN)
- Chłodzenie wsadu poprzez stopniowe obniżanie parametrów prądowo-napięciowych zasilacza w celu osiągnięcia temperatury wsadu ok. 150°C i chłodzenie bez wyładowania jarzeniowego w próżni dynamicznej rzędu 3 hPa w atmosferze N_2 do temperatury około 50°C

Material and methods

The tests were performed on the samples of the NiTi alloy containing 50.8at% Ni obtained under the INNOTECH project. Nitriding and oxynitriding of the prototype NiTi shape memory staples co-produced under the project (BHH Mikrohuta, BHH Mikromed) were performed according to the technology described in the survey results. The layers formed on the surface were observed with the a Veeco atomic force microscope AFM. Shape recovery temperatures of the staples before and after nitriding and oxynitriding were determined based on the shape recovery curves recorded according to the ASTM 2082-06 standard.

Results and discussion

Glow-discharge nitriding of NiTi alloys

Based on the prior research into the glow-discharge nitriding of NiTi by AMT (Belgium) it was found that the treatment temperature should not exceed 350°C [5]. Thus, in order to obtain the nitride layers, the following technological process conditions were met: temperature - $T=300^{\circ}\text{C}$, nitriding time - $t=30$ min, pressure in the working chamber - $p=1,6$ hPa (reactive atmosphere - N_2 purity 99,99%). The effects of cathode sputtering on the formation of the titanium nitride layer were studied. As a result it was shown that due to the structural homogeneity of the layer (visible inter alia thanks to a uniform color over the entire surface that was under treatment) additional treatment of the surface of the NiTi alloy at the pressure of 1.0 hPa for 10 minutes, at 250°C and in the atmosphere of $\text{Ar}+20\% \text{H}_2$, prior to the glow-discharge nitriding on the cathode potential is beneficial. The use of cathode sputtering we can influence the activation of the surface layer of the NiTi alloy. Corrosion tests show that the way in which the surface of the NiTi alloy is prepared (grinding, polishing) influences the corrosion resistance of TiN layers [6].

The process of glow-discharge nitriding that has been developed and which allows to produce a titanium nitride layer of the required thickness must be carried out in several successive stages:

- Preparation of the NiTi alloy details for nitriding - cleaning and degreasing in acetone in an ultrasound bath
- Preparation of the device for a nitriding by placing the parts/elements in loops on the cathode in the working chamber, creation of a 1×10^{-1} hPa vacuum in the working chamber, “washing” of the working chamber with continuous flow of argon with purity of 99.99%.
- Heating of the batch to the process temperature of approx. 250°C after turning on the switching power and voltage supply at the pressure of 2 hPa, and the introduction of the nitrogen atmosphere with the purity of 99.99%
- Activation of the surface of the NiTi alloy by using the Ar/N_2 (1/1) atmosphere and annealing at 250°C for 10 minutes and reaching the temperature of 300°C
- Implementation of the glow-discharge nitriding: temperature - $T=300^{\circ}\text{C}$, pressure - $p=1.6$ hPa (N_2), time - $t=15-45$ min (depending on the required thickness of the TiN layer)
- Cooling the batch by gradual reduction of the parameters of the power-voltage supply in order to achieve a batch temperature of approx. 150°C and cooling without a glow discharge in the dynamic vacuum of 3 hPa in the N_2 atmosphere to about 50°C

Zmieniając czas procesu azotowania jarzeniowego można uzyskać warstwy azotku tytanu o grubościach w zakresie 20÷70 nm, natomiast poprzez odpowiednie przygotowanie powierzchni obrabianego stopu NiTi (szlifowanie, względnie polerowanie) można kształtować topografię i morfologię wytwarzanej warstwy azotku tytanu.

Azotowanie i utlenianie jarzeniowe próbek NiTi w jednym procesie technologicznym

W wyniku przeprowadzonych badań wpływu składu mieszaniny reaktywnej składającej się z mieszaniny azotu i powietrza (od 5% do 20% objętości) względnie N_2 z tlenem (do 10% objętości) na utlenianie powierzchni z wytworzonym azotkiem tytanu opracowano warunki procesu tlenoazotowania jarzeniowego, składającego się w pierwszym etapie z procesu – azotowania jarzeniowego oraz w drugim etapie z procesu – utleniania jarzeniowego przy następujących parametrach: temperatura procesu: $T=300^\circ\text{C}$, czas procesu: $t=15$ min. (dla atmosfery $N_2+O_2-10\%$ obj.) lub 30 min. (dla atmosfery reaktywnej $N_2+\text{powietrze}-20\%$ obj.), ciśnienie w komorze roboczej: 1,5 hPa.

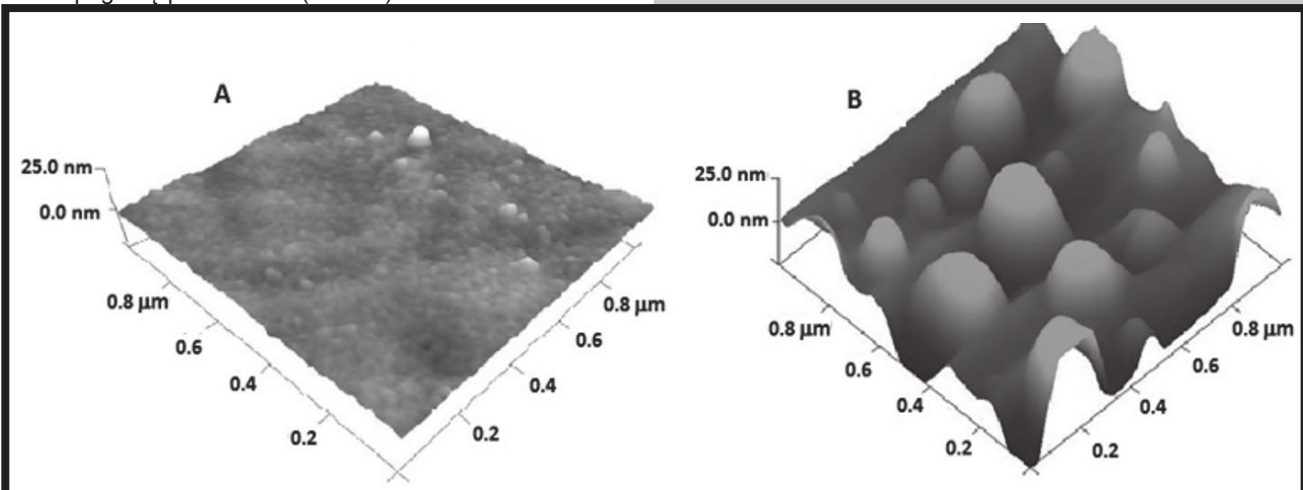
Proces tlenoazotowania jarzeniowego realizowany jest w jednym cyklu technologicznym, tj. bezpośrednio po procesie azotowania zmienia się atmosferę reaktywną wprowadzając powietrze w ilości 20% objętościowych w mieszaninie z azotem lub tlen w ilości 10% objętości w mieszaninie z azotem. Zastosowanie tlenu, czy też powietrza w mieszaninie z azotem oraz czas procesu wpływa istotnie na morfologię wytwarzanych warstw dwutlenku tytanu – TiO_2 (rutylu) i azotku tytanu oraz pozwala zmieniać ich strukturę, grubość oraz topografię powierzchni (RYS. 1).

By varying the nitriding process time it is possible to get a titanium nitride layer with a thickness from 20 to 70 nm, and through adequate preparation of the surfaces of the processed NiTi alloy (grinding, or polishing) it is possible to shape the topography and morphology of the produced titanium nitride layer.

Glow-discharge nitriding and oxidation of NiTi samples in a single technological process

As a result of the research into the influence of the reactive a mixture of nitrogen and air (5% to 20% of the volume) or N_2 or with oxygen (up to 10% of the volume) on the oxidation of the surface with the produced titanium nitride the conditions of the glow discharge oxynitriding were developed. Its first stage consists in glow-discharge nitriding, and its second stage in the glow-discharge oxidation with the following parameters: process temperature: $T=300^\circ\text{C}$, the process time $t=15$ min. (for the atmosphere of $N_2+O_2-10\%$ vol.) or 30 mins (for the reactive atmosphere of $N_2+\text{air}-20\%$ vol.) pressure in the working chamber: 1.5 hPa.

The glow discharge oxynitriding is performed in a single technological cycle, ie. immediately after nitriding it changes into a reactive atmosphere introducing 20% of air (by volume) in the mixture of nitrogen and oxygen in an amount of 10% by volume in the mixture with nitrogen. The use of oxygen, or air, in the mixture with nitrogen and the process time significantly affects the morphology of the titanium dioxide layers that are produced titanium nitride - TiN and titanium dioxide - TiO_2 (rutile), and can change their structure, thickness and topography of the surface (FIG. 1).



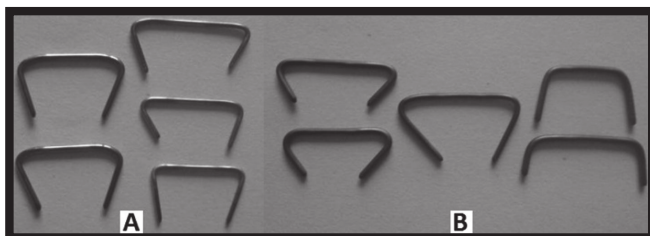
RYS. 1. Obrazy AFM warstw wytworzonych na powierzchni stopu Ni50,8 Ti49,2 w procesach jarzeniowych w atmosferze N_2+O_2 (10% obj.): A – warstwa azotowana i B – warstwa tlenoazotowana. Powiększenie – $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$.
FIG. 1. AFM images of the nitride (A) and oxynitride (B) layers formed through glow discharge treatment on the surface of the Ni50,8 Ti49,2 alloy in the N_2+O_2 atmosphere (10 vol.%). Zoom - $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$.

Klamry z pamięcią kształtu po azotowaniu jarzeniowym uzyskały równomierną jasno-żółtą barwę, natomiast klamry po tlenoazotowaniu jarzeniowym barwę niebiesko-fioletową (RYS. 2).

Po azotowaniu i tlenoazotowaniu nastąpiło wyraźne podwyższenie temperatur odzysku kształtu klamer w porównaniu do temperatur odzysku kształtu klamer w stanie wyjściowym, po pasywacji w autoklawie w parze wodnej, o temperaturze 134°C , w czasie 30 minut (RYS. 3).

The staples after glow discharge nitriding obtained light yellow color while the staples after oxynitriding were blue (FIG. 2).

After nitriding and oxynitriding a distinct increase in temperature the shape recovery of staples as compared to the shape recovery temperature of staples in the initial state after passivation in steam autoclave, at a temperature of 134°C , for 30 minutes (FIG. 3).



RYS. 2. Klamry NiTi z pamięcią kształtu do zespożeń złamań kości: A - po azotowaniu jarzeniowym, B - po tlenoazotowaniu jarzeniowym.

FIG. 2. NiTi shape memory staples for bone fracture fixation: A - after glow discharge nitriding, B - after glow discharge oxynitriding.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wpływu warunków technologicznych procesów azotowania i tlenoazotowania jarzeniowego (tj. temperatury, ciśnienia w komorze roboczej, składu mieszaniny gazowej, czasu obróbki) zarówno na potencjalne katody, jak i w plazmie, wykazały, że jednorodne warstwy azotku tytanu TiN, jak też warstwy TiO_2+TiN o grubości powyżej 20÷30nm oraz warstwy TiO_2 otrzymuje się prowadząc procesy na potencjale katody [6]. Wykorzystanie zjawiska rozpylenia katodowego do podwyższenia aktywności warstwy zewnętrznej obrabianego stopu NiTi umożliwia wytwarzanie warstw azotku tytanu już w temperaturach około 300°C oraz przebieg reakcji utleniania w kontakcie z aktywną chemicznie niskotemperaturową plazmą. Topografię powierzchni warstw TiO_2+TiN można kształtować zarówno sposobem przygotowania powierzchni stopu NiTi (szlifowanie lub polerowanie), jak też poprzez wykorzystanie zjawiska rozpylenia katodowego, a także odpowiedni dobór mieszaniny reaktywnej. Opracowane sposoby azotowania i tlenoazotowania wykorzystano do modyfikacji powierzchni klamer NiTi z pamięcią kształtu do zespożeń złamań kostnych. Klamry azotowane uzyskały jasnożółtą barwę natomiast klamry tlenoazotowane jednorodną barwę niebieską. Stwierdzono, że po obróbce jarzeniowej nastąpiło korzystne podwyższenie temperatury odzysku kształtu klamer w porównaniu z temperaturą odzysku kształtu klamer po pasywacji w autoklawie. Jest to związane z obniżeniem zawartości niklu w osnowie stopu z powodu procesu wydzielania cząstek Ni_4Ti_3 podczas obróbki jarzeniowej w temperaturze powyżej 300°C.

Podziękowania

W pracy wykorzystano wyniki badań finansowanych ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu nr INNOTECH-K1/IN1/46/157239/NCBR/12.

Piśmiennictwo

- [1] L.G. Machado, M.A.Savi., Medical applications of shape memory alloys. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research* 36 (2003) 683-691
- [2] T.Yoneyama, S.Miyazaki., *Shape memory alloys for biomedical applications*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England (2009)
- [3] H.Morawiec, Z.Lekston., *Implanty medyczne z pamięcią kształtu*. Wyd. Pol. Śl. Gliwice (2010)nanocomposites. *Polymer Degradation*
- [4] J.Lelaćko, T.Goryczka., *Modyfikacja powierzchni stopów NiTi wykazujących pamięć kształtu*. Wyd. Uniwersytet Śląski, Katowice (2013)

Summary

The research into the effects of technological processes of the glow discharge nitriding and oxynitriding (i.e. temperature, pressure in the working chamber, composition of the gas mixture, treatment time) on both the potential cathodes and in plasma, showed that a uniform layers of the TiN titanium nitride, as well as the TiO_2+TiN layers with the thickness of more than 20÷30 nm and TiO_2 layers are obtained by carrying out the processes on the potential of the cathode [6]. The use of cathode sputtering to increase the activation of the surface layer of the processed NiTi layer enables the manufacture the layers of titanium nitride at about 300°C, and

oxidation in contact with a chemically reactive low temperature plasma. Surface topography of TiO_2+TiN layers can be formed both by the preparation of the NiTi alloy surface (grinding or polishing), and also by using cathode sputtering as well as an appropriate choice of a reactive mixture. The developed nitriding and oxynitriding methods are used to modify the surface of the NiTi shape memory clamps for the fixation of bone fractures. The staples that were nitrided were light yellow while the staples after oxynitriding were blue. It was found that the shape recovery temperature of the staples after the glow-discharge treatment is increase with comparisson to the shape recovery temperature of the passivation staples. It is related to the reduction of nickel in the matrix of the alloy due to precipitation process of Ni_4Ti_3 particles during glow-discharge treatment at about 300°C.

Acknowledgements

The study uses the results of the research funded by the National Centre for Research and Development under the project No. Innotech-K1/IN1 /46/157239/NRDC/12.

References

- [5] J. Lelaćko, Z. Lekston, T. Wierzchoń, T. Goryczka., Influence of Low Temperature Glow Discharge Nitriding and/or Oxidizing Process on Structure and Shape Memory Effect in NiTi Alloy., *Materials Science Forum* 738-739 (2013) 344-347
- [6] J.Kamiński, T. Borowski, M.Tarnowski, M.Ossowski, K.Roźniatowski, Z.Lekston, T. Wierzchoń., The influence of low temperature glow discharge assisted nitriding on corrosion resistance of NiTi shape memory alloy. *Inżynieria Materiałowa* 4 (2013) 1-4