

# MODYFIKACJA POWIERZCHNI STOPÓW NiTi

M. FREITAG<sup>1</sup>, J. LELĄTKO<sup>1</sup>, B. ŁOSIEWICZ<sup>1</sup>, T. WIERZCHOŃ<sup>2</sup>, T. GORYCZKA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> UNIWERSYTET ŚLĄSKI, INSTYTUT NAUKI O MATERIAŁACH, UL. BANKOWA 12, 40-007 KATOWICE, POLSKA

<sup>2</sup> POLITECHNIKA WARSZAWSKA, WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ, UL. WOŁOWSKA 141, 02-507 WARSZAWA, POLSKA

\*E-MAIL: MARLENA.FREITAG@US.EDU.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 109-111, (2011), 47-50]

## Wstęp

Stopy NiTi znajdują praktyczne zastosowanie zarówno w medycynie jak i weterynarii oraz jako narzędzia chirurgiczne oferując małoinwazyjne zabiegi chirurgiczne [1]. Jednakże z długotrwałym zastosowaniem w organizmie materiału o tak wysokiej zawartości niklu wiąże się ryzyko uwalniania jego jonów do krwioobiegu. Nikiel jest znany ze swojej toksyczności oraz kancerogenności, dodatkowo może powodować alergię u wrażliwych osób [2]. Początkowo jony niklu uwalniane są bardzo powoli i ich wykrycie jest prawie niemożliwe ze względu na ich niski poziom w środowisku organizmu ludzkiego. Udowodniono jednak, iż szybkość uwalniania jonów niklu z czasem może znacząco wzrosnąć, w związku z czym istnieje potrzeba modyfikacji stopów NiTi w celu podniesienia ich odporności korozyjnej [3,4]. Tego rodzaju modyfikację można przeprowadzić np. poprzez zmianę składu chemicznego stopu czyli zmniejszenie zawartości niklu lub jego całkowitą eliminację. Otrzymane w ten sposób stopy nie wykazują jednak zadawalających efektów związanych z indukowaniem efektu pamięci kształtu. Z tego powodu główną metodą poprawy odporności korozyjnej stopów jest modyfikacja ich powierzchni.

# SURFACE MODIFICATION OF NiTi ALLOYS

M. FREITAG<sup>1</sup>, J. LELĄTKO<sup>1</sup>, B. ŁOSIEWICZ<sup>1</sup>, T. WIERZCHOŃ<sup>2</sup>, T. GORYCZKA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> UNIVERSITY OF SILESIA, INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE, 12 BANKOWA STR., 40-007 KATOWICE, POLAND

<sup>2</sup> WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, 141 WOŁOWSKA STR., 02-507 WARSZAWA, POLAND

\*E-MAIL: MARLENA.FREITAG@US.EDU.PL

[Engineering of Biomaterials, 109-111, (2011), 47-50]

## Introduction

In a practice NiTi alloys have been applied in both medicine and veterinary fields and also as surgical instruments offering low-invasive surgery [1]. However, with long-term use in the human body of these materials with such a high nickel content the risk of release of ions into the bloodstream is associated. Nickel is well known for its toxicity and carcinogenicity, and additionally may cause allergies in sensitive people [2]. Initially, nickel ions are released very slowly and their detection is almost impossible due to their low level in the environment of the human body. However, it has been proven in many studies that the release rate of nickel ions over time may increase significantly, thus there is the need for modification of NiTi alloys in order to increase their corrosion resistance [3,4].

This kind of modification can be performed for example by change of the alloy composition or reduction of nickel content or its complete elimination. The obtained in this way alloys don not exhibit satisfactory results related to the induction of shape memory effect. For this reason, the main method of improving the corrosion resistance of alloys is their surface modification.

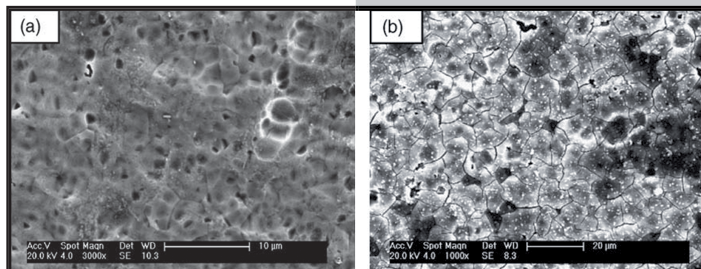
TABELA 1. Metody otrzymywania warstw pasywnych na stopach NiTi.  
TABLE 1. Methods for obtaining passive layers on NiTi alloys.

Modyfikacja Modification	Pasywacja w wodzie Passivation in water	Pasywacja w powietrzu Passivation in air	Pasywacja – implantacja jonów Passivation – ion implantation	Pasywacja laserowa Laser passivation	Pasywacja elektrochemiczna Electrochemical passivation	Pasywacja metodą zol- żel Sol-gel passivation	Passivation by autoclaving
Grubość warstwy Layer thickness	10 – 26 nm	-	-	25 nm	20 nm	200 nm	~3 nm
Struktura Structure	Nisko skry- stalizowany rutil i anataz Low-crystalli- zed rutile and anatase	Amorficzna Amorphous	Amorficzna TiO <sub>2</sub> i krystaliczna Ti <sub>3</sub> Ni <sub>4</sub> Amorphous TiO <sub>2</sub> and crystalline Ti <sub>3</sub> Ni <sub>4</sub>	Amorficzna Amorphous	Amorficzna Amorphous	Amorficzna Amorphous	Amorficzna Amorphous
Odporność korozyjna Corrosion resistance	E <sub>kor</sub> =33 mV E <sub>pb</sub> =1227mV E <sub>cor</sub> =33 mV E <sub>br</sub> =1227mV	-	-	E <sub>kor</sub> = -327 mV E <sub>pb</sub> =1500 mV E <sub>cor</sub> = -327 mV E <sub>br</sub> =1500 mV	E <sub>kor</sub> = -208 mV E <sub>cor</sub> = -208 mV	-	E <sub>pb</sub> =1900 mV E <sub>br</sub> =1900 mV
Inne Other	Słaba adhezja Poor adhesion	Przy wyższych temp. Ni <sub>3</sub> Ti At higher temp. Ni <sub>3</sub> Ti	Duża grubość Large thickness	Strefa wpływu ciepła – 60 nm Heat-affected zone – 60 nm	Współczynnik chropowatości 0,04 Roughness factor 0,04	Współczyn- nik chropowato- ści 3,9 Roughness fac- tor 3,9	Dobra adhezja Good adhesion

Wytwarzanie tlenków tytanu, azotków tytanu, powłok diamentopodobnych, biopolimerowych czy apatytowych stanowi potencjalny sposób uzyskiwania powłok chroniących organizm ludzki przed szkodliwym wpływem niklu. Podnoszenie odporności korozyjnej poprzez pasywację powierzchni jest obecnie najbardziej rozpowszechnione. Pasywacja stopów NiTi prowadzi do powstania na ich powierzchni stabilnej powłoki  $TiO_2$ , która w istotny sposób ogranicza uwalnianie jonów niklu. Na chwilę obecną nie istnieje jedna, standardowa metoda wytwarzania warstw pasywnych. Jedną z najtańszych oraz najprostszych metod jest sterylizacja w parze wodnej (TAB. 1), w której duży dostęp tlenu oraz podwyższona temperatura i ciśnienie prowadzą do uzyskania amorficznych warstw  $TiO_2$ . Warstwy pasywne otrzymane w wyniku gotowania w  $H_2O_2$  składają się głównie z rutylu i anatazu, nie stwierdza się w nich obecności Ni jak to ma miejsce przy zastosowaniu pozostałych sposobów modyfikacji. Jednak pomimo dobrych rezultatów warstwy otrzymane w ten sposób wykazują słabą przyczepność do podłoża a na ich powierzchni można zaobserwować pęknięcia (RYS.1.), co skutkuje słabszą odpornością korozyjną.

Pasywacja w podwyższonej temperaturze w powietrzu może zostać zastosowana jako obróbka termiczna przed osadzeniem apatytu na powierzchni stopu. Przeprowadzone badania [6] wykazały, iż otrzymane w ten sposób warstwy tlenkowe są słabej jakości, natomiast po zainkubowaniu ich w roztworze symulującym środowisko organizmu ludzkiego już po 3 dniach (po obróbce termicznej w  $600^\circ C$ ) na powierzchni powstają zarodki apatytu, a po 14 dniach wytwarza się ciągła warstwa. Niewielka grubość warstw pasywnych wiąże się z dużą możliwością ich uszkodzenia a co za tym idzie możliwością uwalniania jonów niklu. Z kolei grube warstwy tlenkowe ulegają uszkodzeniu podczas indukowania efektu pamięci kształtu dając przesłanki do poszukiwania innych metod.

Inny, bardziej obiecujący sposób modyfikacji, stanowi wytwarzanie warstw azotkowych, które można otrzymać na kilka sposobów (TAB.2.). Wytwarzanie warstw azotkowych przy użyciu wysokich temperatur procesu obróbki, jak to ma miejsce w większości z metod, prowadzi do rozpadu fazy macierzystej z równoczesnym wytworzeniem podwarstwy  $Ni_3Ti$ , Ni-



RYS. 1. Fotografia SEM powierzchni stopu NiTi po: (a) polerowaniu mechanicznym, (b) utlenianiu w  $H_2O_2$  [5].  
FIG. 1. SEM image of NiTi surface after: (a) mechanical polishing, (b) oxidation in  $H_2O_2$  [5].

## Types of surface modification

Production of titanium oxides, titanium nitrides, diamond-like carbon coatings, biopolymers or apatites coatings is a potential way of obtaining protective layers that protect the human body against harmful effect of nickel. Nowadays, the most widespread is improvement of corrosion resistance by surface passivation. The passivation of NiTi alloys leads to obtainment a stable  $TiO_2$  coating on the surface, which significantly reduces the nickel ions release. At the present moment, there is no single, standard method for producing passive layers. One of the cheapest and simplest methods is steam sterilization (TAB. 1) in which the large access of oxygen and high temperature and pressure leads to obtainment of amorphous  $TiO_2$  coatings. The passive layers obtained by boiling in  $H_2O_2$  are mainly composed of rutile and anatase, there was no presence of nickel ions as it was ascertained using other methods of modification. Despite the good results, the layers obtained by such a method exhibit a poor adhesion to the substrate and one can observe cracks on their surface (FIG. 1) what results in weaker corrosion resistance.

Passivation at higher temperatures in air may be used as a thermal pre-treatment before apatite deposition on the alloy surface. The carried out studies [6] showed that the oxide layers obtained in this way are of poor quality but after incubation them in a solution simulating conditions of the human body already after 3 days (after heat treatment at  $600^\circ C$ ) there are apatite nucleus formed on the surface and after 14 days a continuous layer is formed. The small thickness of the passive layers is connected with a great possibility of their damage and hence with the possibility of release of nickel ions. In other hand, thick oxide layers can be damaged during the induction of shape memory effect giving reasons to search other methods.

Another more promising method of modification is the production of nitride layers that can be obtained in several ways (TAB. 2). The production of nitride layers using high temperatures of treatment process leads to the disintegration of the parent phase with simultaneous creation of  $Ni_3Ti$ ,  $Ni_3Ti_4$  or  $NiTi_2$  sublayers as is the case in most of methods. Appearance of the sub-layer of this type has a negative effect on the induction of shape memory effect.

Another more promising method of modification is the production of nitride layers that can be obtained in several

TABELA 2. Metody otrzymywania warstw azotkowych na stopach NiTi.  
TABLE 2. Methods for obtaining nitride layers on NiTi alloys.

Modyfikacja Modification	Azotowanie - PIRAC Nitriding - PIRAC	Niskotemperaturowe azotowanie jarzeniowe Low-temperature glow discharge nitriding	Azotowanie laserowe Laser nitriding	Azotowanie - implantacja jonów Nitriding - ion implantation
Grubość warstwy Layer thickness	0,4 - 1,5 nm	6,22 - 47,4 nm	2 $\mu m$	-
Struktura Structure	-	Nanokrystaliczna Nanocrystalline	Dendrytyczne ziarna fazy TiN Dendritic grains of TiN phase	-
Odporność koro- zyjna Corrosion resis- tance	$E_{kor} = -130$ mV $E_{pb} = 540$ mV $E_{cor} = -130$ mV $E_{br} = 540$ mV	$E_{kor} = -400$ mV $E_{pb} = 2500$ mV $E_{cor} = -400$ mV $E_{br} = 2500$ mV	-	$E_{kor} = -163$ mV $E_{pb} = 1170$ mV $E_{cor} = -163$ mV $E_{br} = 1170$ mV
Inne Other	Mikrotwardość 4 - 18 GPa Microhardness 4 - 18 GPa	Podwarstwa - 39 nm Sublayer - 39 nm	Mikrotwardość 800 - 2000 HV Microhardness 800 - 2000 HV	Mikrotwardość 9,41 - 29,21 GPa Microhardness 9.41 - 29.21 GPa

$\text{Ti}_3\text{Ti}_4$  czy  $\text{NiTi}_2$ . Powstanie tego rodzaju podwarstwy ma negatywny wpływ na indukowanie efektu pamięci kształtu. W przypadku użycia lasera, mimo iż nie występują tego rodzaju fazy, pojawiają się dendrytyczne ziarna fazy TiN, które formują się w wyniku reakcji stopionego tytanu z gazowym azotem a następnie szybkiego krzepnięcia produktów tej reakcji [7].

Możliwość eliminacji tego rodzaju zjawisk zapewnia metoda azotowania niskotemperaturowego, którą można przeprowadzić już w temperaturze poniżej 400°C.

Otrzymane w ten sposób warstwy mają strukturę nanokrystaliczną (RYS. 2), dużo mniejszą grubość oraz cechują się bardzo dobrą odpornością korozyjną oraz biogodnością [8].

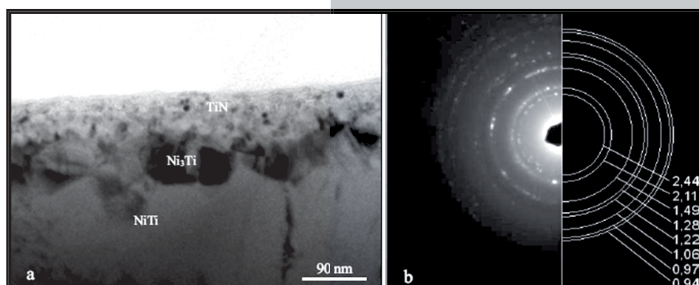
Warstwy diamentopodobne oraz hydroksyapatytowe stosowane są w elementach statycznych, gdyż charakteryzują się wysoką wytrzymałością mechaniczną, dobrą odpornością na zużycie czy też biokompatybilnością. Warstwy te nie spełniają swojej ochronnej funkcji w przypadku elementów wykorzystujących zjawisko pamięci kształtu ze względu na ich relatywnie dużą grubość oraz słabą przyczepność do podłoża - w czasie odkształcania łuszczą się i odpadają [9-11].

Warstwy biopolimerowe można otrzymywać w wyniku elektroosadzania na powierzchni stopu kilku, naprzemiennie ułożonych, cienkich warstw polietylenoiminy oraz heparyny - która ma zapobiegać tworzeniu się skrzepów na powierzchni stopu [12, 13]. Zastosowana modyfikacja zapewnia lepszą odporność korozyjną, zwilżalność oraz biokompatybilność. Dodatkowo w tego rodzaju warstwach można zabudowywać różnego rodzaju cząstki zawierające lekarstwa, które można uwalniać w kontrolowany sposób.

## Podsumowanie

Istnieją różne metody modyfikacji powierzchni zapewniające otrzymanie grubych warstw na potrzeby zastosowań statycznych, które w wyniku indukowania pamięci kształtu ulegają niszczeniu. W przypadku modyfikowania powierzchni stopów przeznaczonych na implanty medyczne wykorzystujące efekt pamięci kształtu, konieczne jest wytworzenie warstw ochronnych zdolnych do odkształceń związanych z indukowaniem tego efektu. Do najbardziej obiecujących należą:

- Metoda sterylizacji w autoklawie prowadząca do wytworzenia cienkich, sprężystych warstw ok. 3 nm, które mogą pracować w warunkach dynamicznych. Ze względu na duże powinowactwo tytanu do tlenu, nawet w przypadku uszkodzenia tego rodzaju warstw, następuje szybka, samorzutna repasywacja w związku z czym jony niklu nie przedostają się do środowiska organizmu ludzkiego.
- Metoda azotowania jarzeniowego w niskich temperaturach (poniżej 400°C) pozwalająca na wytworzenie cienkich warstw, które zdolne są do małych odkształceń w zakresie indukowania efektu pamięci kształtu (3-6% odkształcenia). Jednocześnie metoda ta w małym stopniu wpływa na zmiany strukturalne w fazie macierzystej oraz daje możliwość pokrywania detali o skomplikowanych kształtach.



**RYS. 2. Mikrostruktura przekroju poprzecznego warstwy azotkowej otrzymanej w temp. 400°C/5min (a), dyfraktogram dla wybranego obszaru warstwy TiN (b) [8].**

**FIG. 2. Microstructure of cross-section of the nitride layer obtained at 400°C/5min (a), diffraction pattern for a selected area of TiN layer (b) [8].**

obtained in this way layers have a nanocrystalline structure (FIG. 2), they are much thinner and they have very good corrosion resistance and biocompatibility [8].

Diamond-like-carbon (DLC) and hydroxyapatite layers are applied in static elements as they are characterized by high mechanical strength, good wear resistance or biocompatibility. These layers do not fulfill their protective function in the case of elements using shape memory phenomenon due to their relatively high thickness and poor adhesion to the substrate - during deformation they peel and drop off [9-11].

Biopolymer layers can be obtained by electrodeposition on the alloy surface in a form of several alternate thin layers of polyethyleneimine and heparin were deposited where the latter was intended to prevent clot forming on the alloy surface [12, 13]. The applied modification ensures better corrosion resistance, wettability and biocompatibility. Additionally, there is a possibility to embed into such layers particles of different types containing drugs that can be released in a controlled way.

## Summary

There are various methods of surface modification that ensure the production of thick layers for the needs of static applications, which are in the result of shape memory induction could be destroyed. In the case of surface modification of alloys assigned for medical implants exhibiting the shape memory effect, it is necessary to produce the protective layers able to deformations related with the induction of this effect. The most promising methods are the following:

- The method of sterilization by autoclaving leading to the formation of thin, elastic layer of about 3 nm which can work under dynamic conditions, and because of a high affinity of titanium to oxygen, even in the case of damage of such layers, fast and spontaneous repassivation proceeds so the nickel ions do not get into the environment of the human body.
- The method of low-temperature glow discharge nitriding (below 400°C) allowing to produce thin films which are able to small deformations in the range of shape memory induction (3-6% of deformation) without a major damage. Simultaneously that method in a small degree influences the structural changes in the parent phase and gives a possibility of covering parts with complicated shapes.

- [1] N.B. Morgan, Mater. Sci. Eng. A 378 (2004) 16-23.  
 [2] G.C. McKey, R. Mavnair, C. MacDonald, M.H. Grant, Biomater. 1996; 17:1339-44.  
 [3] S. Shabalovskaya, J. Anderegg, J. Van Humbeeck, Acta Biomater. 4 (2008) 447-467.  
 [4] G. Rondelli, B. Vicentini, J. Biomed. Mater. Res. 51 (2000) 47-54.  
 [5] C.L. Chua, C.Y. Chungb, P.K. Chub, Mater. Sci. Eng. A 417 (2006) 104-109.  
 [6] Y.W. Gu, B.Y. Tay, C.S. Lim, M.S. Yong, Appl. Surf. Sci. 252 (2005) 2038-2049.  
 [7] Z.D. Cui, H.C. Man, X.J. Yang, Appl. Surf. Sci. 208-209 (2003) 388-393.

- [8] J. Lelątko, T. Goryczka, T. Wierzchoń, M. Ossowski, B. Łosiewicz, E. Rówiński, H. Morawiec, ESOMAT 2009, DOI:10.1051/esomat/200905020.  
 [9] C. Liu, D. Hu, J. Xu, D. Yang, M. Qi, Thin Solid Films 496 (2006) 457-462.  
 [10] R. Hang, Y. Qi, Diamond Relat. Mater. 19 (2010) 62-66.  
 [11] F. Sun, K.N. Sask, J.L. Brash, I. Zhitomirsky, Colloids Surf., B 67 (2008) 132-139.  
 [12] P. Dong, W. Hao, X. Wang, T. Wang, Thin Solid Films 516 (2008) 5168-5171.  
 [13] D.O. Flamini, S.B. Saidman, Cor. Sci. 52 (2010) 229-234.

## BADANIA DOŚWIADCZALNE NOWEJ GENERACJI STABILIZATORÓW PŁYTKOWYCH PRZEZNACZONYCH DO LECZENIA ZNIEKSZTAŁCEŃ PRZEDNIEJ ŚCIANY KLATKI PIERSIOWEJ

A. KAJZER<sup>1\*</sup>, W. KAJZER<sup>1</sup>, J. MARCINIAK<sup>1</sup>, J. DZIELICKI<sup>2</sup>,  
I. JANICKA<sup>3</sup>, W. WOLAŃSKI<sup>4</sup>, B. GZIK-ZROSKA<sup>4</sup>

<sup>1</sup> POLITECHNIKA ŚLĄSKA, WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY,  
INSTYTUT MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH, GLIWICE  
<sup>2</sup> ŚLĄSKI UNIWERSYTET MEDYCZNY,  
KLINIKA CHIRURGII WAD ROZWOJOWYCH DZIECI I TRAUMATOLOGII,  
KATOWICE

<sup>3</sup> ŚLĄSKI UNIWERSYTET MEDYCZNY,  
KLINIKA CHIRURGII KLATKI PIERSIOWEJ, KATOWICE

<sup>4</sup> POLITECHNIKA ŚLĄSKA, WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY,  
KATEDRA MECHANIKI STOSOWANEJ, GLIWICE

\*E-MAIL: ANITA.KAJZER@POLSL.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 109-111, (2011), 50-53]

### Wprowadzenie

Zniekształcenia klatki piersiowej stanowią od lat istotny problem leczniczy i w ponad 90% obejmują: zniekształcenie typu: lejkowatego oraz kurzego. Wprowadzanie w ostatnich latach nowych, małoinwazyjnych technik operacyjnych bazuje na doświadczeniach zespołów interdyscyplinarnych inżynierii biomedycznej. Wytworzenie stabilizatorów płytkowych oraz instrumentarium chirurgicznego opracowanych w Centrum Inżynierii Biomedycznej Politechniki Śląskiej oraz ich wdrożenie do produkcji w BHH Mikromed wielokrotnie obniża koszty zabiegu operacyjnego. Efektem tego jest rozpowszechnienie tej metody leczenia operacyjnego w wielu ośrodkach torakochirurgii w Polsce.

Uzyskane do tej pory efekty przeprowadzonych stabilizacji metodą Nussa są w ocenie klinicznej bardzo pozytywne. Niemniej jednak bieżące analizy doświadczeń klinicznych wskazują na konieczność dalszej weryfikacji i korygowania cech konstrukcyjnych i biomechanicznych stabilizatorów w odniesieniu do populacji wiekowej pacjentów oraz cech

## EXPERIMENTAL ANALYSIS OF THE NEW GENERATION PLATE STABILIZERS USED IN TREATMENT OF ANTERIOR SURFACE DEFORMITY OF CHEST

A. KAJZER<sup>1\*</sup>, W. KAJZER<sup>1</sup>, J. MARCINIAK<sup>1</sup>, J. DZIELICKI<sup>2</sup>,  
I. JANICKA<sup>3</sup>, W. WOLAŃSKI<sup>4</sup>, B. GZIK-ZROSKA<sup>4</sup>

<sup>1</sup> SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,  
INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS,  
GLIWICE

<sup>2</sup> MEDICAL UNIVERSITY OF SILESIA, KATOWICE

<sup>3</sup> MEDICAL UNIVERSITY OF SILESIA, KATOWICE

<sup>4</sup> SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,  
DEPARTMENT OF APPLIED MECHANICS, GLIWICE

\*E-MAIL: ANITA.KAJZER@POLSL.PL

[Engineering of Biomaterials, 109-111, (2011), 50-53]

### Introduction

The anterior surface deformity of chest has been a significant treatment problem since years and in more than 90% it includes pectus excavatum and pectus carinatum types of deformation. Recently introduced new minimally invasive surgery procedures are based on the research of the interdisciplinary biomedical engineering teams. Creating new generation plate stabilizers and surgical tools developed in the Biomedical Engineering Center of the Silesian University of Technology and manufactured by BHH Mikromed significantly decrease costs of a surgical treatment. As a result, the surgical treatment has been widely used in many Thoracic Surgery Centers in Poland. Clinical results of the stabilization obtained so far and carried out using Nuss'es method are very positive. Nevertheless, current analysis of clinical research reveal a necessity of further verification and correction of the constructional and biomechanical features of the stabilizers with a reference to the age of patients and their individual reactivity features. So far it has been observed that in some cases the plate becomes loose and, as a consequence, rotates causing irritation of the inner structure of ribs and breastbone resulting in pain problems. Therefore, implementing new solution of the geometry of the stabilizer will undoubtedly contribute