

## Podziękowanie

Badania wykonano w ramach pracy dyplomowej mgr inż. Alicji Rapacz-Kmita.

Autorki pragną bardzo serdecznie podziękować dr inż. Marcie Błażewicz, dr inż. Marianowi Klischowi, dr Janowi Piekarczykowi i prof. dr hab. inż. Ludosławowi Stobierskiemu za pomoc w realizacji niniejszej pracy.

## Acknowledgements

The results presented here were obtained during the diploma work of Mrs. Alicja Rapacz-Kmita. Both authors wish to thank dr. Marta Błażewicz, dr. Marian Klisz, dr. Jan Piekarczyk and prof. Ludosław Stobierski for their kind assistance in carrying out the experimental work.

## Piśmiennictwo

[1] G.De With, A.J.Corbijn: Metal fibre reinforced hydroxyapatite ceramics. *Journal of Materials Science*, 24, (1989), 3411-3415.

[2] P.Ylinen: Filling of bone defects with porous hydroxyapatite reinforced with polylactide or polyglycolide fibres. *Journal of Materials Science. Materials in Medicine*, 5, (1994), 522-528.

## References

[3] K.Park, T.Vasilos: Characteristics of carbon fibre - reinforced calcium phosphate composites by hot pressing. *Journal of Materials Science Letters*, 16, (1997), 985-987.

# BADANIE ODPORNOŚCI NITINOLU NA KOROZJĘ W ŚRODOWISKU PŁYNU RINGERA

ELŻBIETA KRASICKA-CYDZIK\*, MAGDALENA JAKLEWICZ\*\*, STANISŁAW MAZURKIEWICZ\*\*

\* INSTYTUT INŻYNIERII PRODUKCJI I MATERIAŁOZNAWSTWA POLITECHNIKI ZIELONOGÓRSKIEJ

\*\*KATEDRA MECHANIKI DOŚWIADCZALNEJ I BIOMECHANIKI POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

# STUDY OF CORROSION RESISTANCE OF NITI ALLOY IN RINGER SOLUTION

E.KRASICKA-CYDZIK\*, M.JAKLEWICZ\*\*, S.MAZURKIEWICZ\*\*

\*INSTITUTE OF PRODUCTION ENGINEERING AND MATERIALS SCIENCE

TECHNICAL UNIVERSITY OF ZIELONA GÓRA,

\*\* DEPARTMENT OF EXPERIMENTAL MECHANICS AND BIOMECHANICS TECHNICAL UNIVERSITY OF CRACOV.,

## Streszczenie

Przeprowadzono badania odporności korozyjnej nitinolu z dwukierunkowym efektem pamięci kształtu Ti 50,05 at. % Ni w środowisku płynu Ringera celem sprawdzenia czy zastosowana procedura termomechaniczna nie obniża wysokiej biotolerancji tego metalu.

Słowa kluczowe: nitinol, dwukierunkowy efekt pamięci kształtu, odporność korozyjna w roztworze Ringera

## Abstract

Investigation of corrosion resistance of NiTi alloy with the two way shape memory effect, which contains 50,05 percent Ni, in Ringer's solution at 37°C, aiming at the evaluation whether the applied thermomechanical procedure does not change the high biotolerance of this material, has been performed.

Key words: NiTi alloy, two way shape memory effect, corrosion resistance in Ringer's solution

## Wstęp

Zastosowanie metali w praktyce klinicznej przyczyniło się do rozwoju wielu technik badawczych oceniających właściwości tych materiałów pod kątem ich funkcjonowania w otoczeniu żywej komórki [1-5]. Zasadniczym kryterium ich przydatności jest biotolerancja. Wraz z własnościami mechanicznymi określającymi biofunkcjonalność decyduje o tym czy dany metal może być tworzywem implantu. Podstawowa grupa metali implantowych to stale nierdzewne

## Introduction

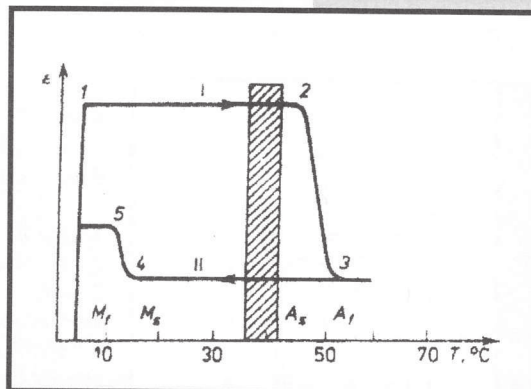
The application of metals in clinical practice caused the development of many investigation techniques for the evaluation of their properties regarding the implantation purposes and their performance in a living organism [1-5]. The basic criterion of the usability of every biomaterial is its biotolerance. Together with mechanical properties and corrosion resistance they answer the question whether the considered metal satisfies the requirements the surgical implant material must meet. The basic group of biomaterials

i stopy oparte na kobaltie oraz na tytanie. Mimo wysokiej odporności korozyjnej biodegradacja metalu w medium fizjologicznym jest jednak faktem nawet w odniesieniu do tych grup. Dla destrukcji metalu w organizmie istotnym czynnikiem są procesy o naturze elektrochemicznej. Złożoność sytuacji (warunki naprężeniowe, pH, temperatura, zawartość tlenu, obecność jonów agresywnych, stan powierzchni) w jakich może występować korozja wymaga uwagi w wyborze techniki badawczej i szacowaniu uzyskanych danych o zachowaniu materiału.

Normalizowane testy [ 8, 9, 10 ] umożliwiają ocenę przydatności biometali do implantacji oraz odporności na korozję w środowisku zawierającym chlorki. Celem pracy było określenie zmiany podatności korozyjnej nitinolu z dwukierunkowym efektem pamięci kształtu Ti 50,05 at. % Ni, po poddaniu go procedurze termo-mechanicznej, w płynie agresywnym Ringera, medium symulującym skład roztworu fizjologicznego.

## Implanty z dwukierunkowym efektem pamięci kształtu.

Zasadę funkcjonowania implantu pamięciowego przedstawiono na RYS. 1. W obszarze  $T > A_f$  kodowany jest kształt fazy macierzystej odpowiadający charakterowi implantacji. W obszarze  $T < M_f$  nadawany jest kształt fazy martenzytycznej - korzystny dla techniki operacji. W temperaturze otoczenia ( $M_s < T < A_s$ ) implant umieszcza się w jamie ciała. Nagrzanie powyżej  $A_s$  rozpoczyna zmianę kształtu fazy macierzystej. Operujący ma bezpośredni wpływ na przebieg procesu przez sterowanie dopływem ciepła. Schłodzenie do temperatury ciała ludzkiego nie zmienia geometrii implantu. Po zakończeniu procesu leczenia obniżenie temperatury poniżej  $M_s$  wyzwala geometrię fazy martenzytycznej, co ułatwia usunięcie jej z jamy ciała.



RYS.1. Zasada funkcjonowania implantu pamięciowego.

FIG.1. Principle of operation of shape memory NiTi implant.

## Materiał i metody

Badaniom poddany był stop NiTi o składzie Ti 50,05 at. % Ni, przygotowany na zlecenie przez Krupp Medizintechnik GmbH. Próbkom nadano wymiary przekroju prostokątnego 3 mm x 1 mm, baza pomiarowa 10 mm. Dwukierunkowy efekt pamięci kształtu oparty na odwracalnej przemianie martenzytycznej nie jest inherentną własnością stopu, lecz wynikiem poddania materiału procedurze termomechanicznej. Podczas proponowanej procedury próbkę chłodzono do temperatury poniżej  $M_f$ , a następnie rozciągano do uzyskania odkształcenia względem bazy 5%, po czym ogrzewano powyżej  $A_f$  i monitorowano odzysk kształtu, ponownie chłodzono do  $T < M_f$ , przy stałym monitoringu  $\epsilon$ . Założonym do odzyskania odkształceniem względnym bazy próbki było 3%. Próbkę dociągano do 5%, gdy odzyskanie osiągało wartość mniejszą niż planowane. Eksperyment przeprowadzono na maszynie Instron 8511, w temperaturze 310 K, z przyrostem siły w czasie 100 N/min. Monitoring odkształcenia wraz ze zmianą temperatury przeprowadzono na specjalnie skonstruowanym stanowisku. Wykorzystano ekstensometry Instron 2620-602 (pracujące w przedziale temperatur 193 K do 473 K) Jako medium grzewcze zastosowano wodę. Chłodzenie oparto na ciekłym azocie.

includes implant steel and cobalt and titanium alloys- the biometals of the highest corrosion resistance. However, these materials also undergo degradation in human body. The most essential factor responsible for the destruction of metal in living tissue is the process of the electrochemical nature. The complexity of the system, which includes: mechanical stresses, pH and temperature of medium, oxygen and aggressive ions contents as well as the state of surface layer, demands to select carefully the applied investigation techniques and data acquisition method for the evaluation of corrosion behaviour of biomaterial.

Standardized tests [6-8] allow to evaluate the usability of particular biometals for the implantation. The paper is aiming at the estimation of corrosion resistance of NiTi alloy with the two way shape memory effect, after treating it with thermomechanical procedure, using as the Ringer solution as a medium simulating physiological liquid.

## Implants made of TiNi alloy with the two-way memory effect.

The rule governing the behaviour of the shape memory material is illustrated in FIG. 1. In the area  $T > A_f$ , the matrix phase which corresponds to the character of implantation is formed. In the area  $T < M_f$ , the martensitic phase, advantageous for the implantation technique, is shaped. Then, at the ambient temperature ( $M_s < T < A_s$ ), the implant is placed into the human body. The heating

up of the implant above the temperature  $A_s$  causes the change of the matrix phase shape. By controlling of the input heat the surgeon has the direct influence on the process. The cooling the implant to the human body temperature level has no effect on the implant geometry. The decrease of temperature below  $M_s$  after completing of the healing treatment liberates the geometry of martensitic phase, which helps to remove the implant out of the body cavity.

## Material and methods

Samples of NiTi alloy consisting of 50,05% at. Ni with rectangular 3 mm x 1 mm cross section and the measurement base 10 mm were manufactured by Krupp Medizintechnik GmbH.

The two way shape memory effect based on a reversible martensite transformation is not an inherent alloy property, but it results from the applied thermomechanical procedure. During the application of the "Supereducation procedure" the sample was first cooled below the temperature  $M_f$  and extended to obtain the deformation of 5% regarding the measurement base. Then the sample was heated up to the temperature over  $A_f$  when the shape recovery was monitored and cooled again to  $T < M_f$  with continuous monitoring of the deformation  $\epsilon$ . The assumed recovery of the relative deformation of sample base was 3%, so if the deformation  $\epsilon$  was smaller than 3%, the sample was extended up to 5%. The experiments were carried out with Instron 8511, at 310 K, using 100 N/min force growth.

The deformation and temperature changes were monitored during experiment using Instron 2620-602 extensometers operating within 193-473 K temperature

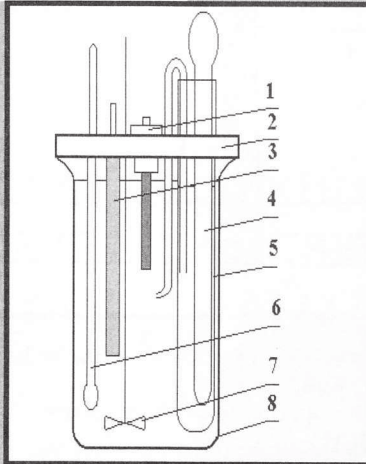
Dane opracowywano oprogramowaniem Hottinger. Temperatury charakterystyczne  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$  badano w poszczególnych cyklach metodą DSC (skaningowa kalorymetria różnicowa). Standardowo za początek przemiany fazowej przyjęto punkt przecięcia linii bazowej ze styczną ustawioną pod kątem określonym pomiarem standardowym (na standardzie In). Podatność na trening określa odtwarzalność opisana wzorem:

$$Q = \frac{\text{odkształcenie martenzytu odzyskane w } i\text{-tym cyklu}}{\text{odkształcenie martenzytu planowane}}$$

Podatność na korozję próbek nitinolu oceniano według wytycznych norm [8, 9] w płynie Ringera o składzie: 8,60 g NaCl cz.d.a., 0,30 g KCl cz. i 0,243 g CaCl<sub>2</sub> cz. w 1000 ml

**RYS. 2.**  
Schemat naczynia pomiarowego do badań polaryzacyjnych.

- 1-uchwyt badanej próbki,
- 2-pokrywa,
- 3-pomocnicza elektroda platynowa,
- 4-elektroda kalomelowa,
- 5-naczynie NEK,
- 6-termometr, 7-mieszadło,
- 8-zlewka 1,5dm<sup>3</sup>.



**FIG. 2**  
Schematic diagram of electrochemical cell.

- 1-specimen holder,
- 2-cell cover,
- 3-platinum counter electrode,
- 4-saturated calomel electrode,
- 5- SCE container,
- 6-thermometer, 7-stirrer,
- 8- 1,5dm<sup>3</sup> beaker.

destylowanej wody. Dla nietrenowanych i trenowanych próbek nitinolu o szerokości 2,9 mm oraz grubości 1 mm, zanurzonych w roztworze Ringera na głębokość 10 mm wykonano:

- rejestrację potencjału korozji  $E_{kor}$ ,
- pomiar potencjału przebicia  $E_{przeb}$  metodą potencjodynamicznej polaryzacji anodowej.

Potencjał korozji  $E_{kor}$  próbek rejestrowano od momentu zanurzenia do elektrolitu o temperaturze 37°C aż do ustalenia jego wartości, w czasie nie krótszym niż 3600 sekund. Badania wykonano na stanowisku przedstawionym na RYS.2, względem kalomelowej elektrody nasyconej, przy zastosowaniu elektrody platynowej o powierzchni 10 cm<sup>2</sup> jako pomocniczej. Po ustabilizowaniu wartości  $E_{kor}$ , próbki polaryzowano katodowo do -1000 mV vs NEK, przetrzymywano w tych warunkach przez 180 sekund, a następnie polaryzowano w kierunku anodowym z szybkością 50 mV/min aż do wystąpienia wyraźnego wzrostu gęstości prądu. Wartość potencjału przebicia  $E_{przeb}$  ustalano dla gęstości prądu  $i_{anod} > 2 \times 10^3$  mA/cm<sup>2</sup>. W badaniach wykorzystano zestaw ATLAS 9431 z oprogramowaniem do badań elektrochemicznych.

## Wyniki badań i dyskusja

Wyniki badań zaprezentowane na RYS. 3-4 oraz w TABELI 1 ilustrujące potencjały korozji dla nietrenowanych i trenowanych próbek nitinolu wskazują na ich zróżnicowanie zarówno co do wartości jak i przebiegu. Wartości potencjału korozji  $E_{kor}$  mieszczą się w zakresie od -90 mV do -60 mV dla próbek nie-trenowanych do wartości od -140 mV do -180 mV dla próbek trenowanych, względem nasyconej elektrody kalomelowej. Wskazuje to na nieznaczne obniżenie wartości potencjałów korozji próbek nitinolu po zastosowaniu opisanej procedury termomechanicznej, przy

range. Water was used as the heating medium, while the cooling was performed with the use of liquid nitrogen. Obtained experimental data were elaborated with Hottinger software and characteristic temperatures  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$  determined in particular cycles with DSC (differential scanning calorimeters) method. As the beginning of the phase transition the intersection point of the base line with the tangent set up at the angle determined by the standard measurement was accepted. The tractability of material to training was determined by reproduction described by the formula:

$$Q = \frac{\text{martensite} \cdot \text{deformation} \cdot \text{recovered} \cdot \text{in } i\text{-th cycle}}{\text{planned} \cdot \text{martensite} \cdot \text{deformation}}$$

The corrosion resistance of NiTi samples were evaluated according to [8, 9] in Ringer's solution consisting of

8,60 g sodium chloride NaCl and 0,30 g potassium chloride KCl, both of analytical purity, and 0,243 g calcium chloride CaCl<sub>2</sub> in 1000 ml distillate water. For 3 samples of non-trained and 2 trained specimens of NiTi alloy, 2,9 mm wide and 1 mm thick, dipped in Ringer's solution on the depth of 10 mm the following measurements were performed :

- registration of corrosion potential  $E_{cor}$
- determination of the breakdown potential  $E_{bk}$  with anodic polarization .

The measurements were carried out in the electrochemical cell illustrated in FIG. 2, using the saturated calomel electrode SCE as the reference electrode and applying platinum electrode with a surface area of 10 cm<sup>2</sup> as the counter electrode.

The corrosion potential  $E_{cor}$  was recorded until the steady value was observed, for at least 3600 seconds starting from the moment of dipping the sample into the electrolyte at 37°C. After reaching the steady values of corrosion potential  $E_{cor}$ , for the time at least one hour, the specimens were polarized towards the cathodic potential -1000 mV vs SCE, kept at that potential value for 180 s and then scanned upward in the noble directions at a rate 50 mV/min until the significant increase of polarization current density was observed. The potential values corresponding to  $2 \times 10^3$  mA/cm<sup>2</sup> current densities were accepted as the breakdown potential values  $E_{bk}$ . ATLAS 9431 instrument and the appropriate software were used during the experiments.

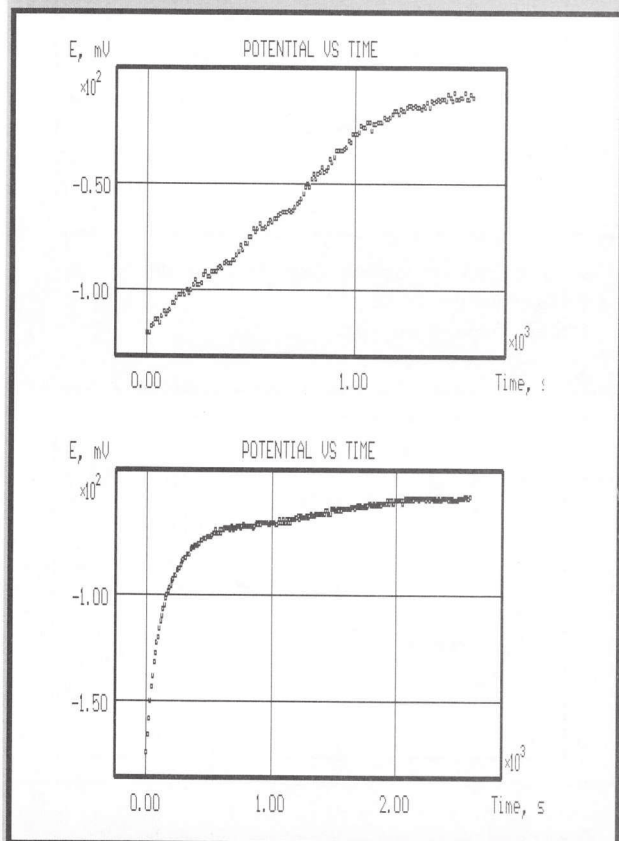
## Results and discussion

Results presented in FIGS. 3-4 and in TABLE 1 illustrate the diversification of corrosion potentials for the non-trained and trained samples of NiTi alloy regarding both the corrosion potential values and their shapes.

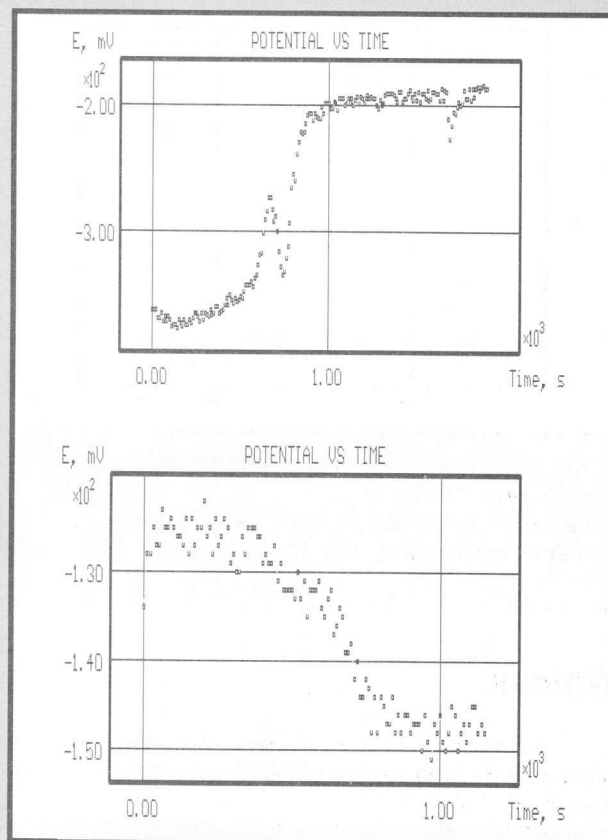
Rodzaj próbki Specimen	$E_{cor}$ mV vs NEK	$E_{przeb}$ mV vs NEK	Obróbka Treatment
NiTi 1	-60	560	nietren, polerowane / non-trained, polished
NiTi 2	-50	520	nietren, polerowane / non-trained, polished
NiTi 3	-90	420	nietren, polerowane / non-trained, polished
NiTi 4	-180	420	tren, polerowane / trained, polished
NiTi 5	-140	540	tren, polerowane / trained, polished
00H17N14M2	-180	540	polerowane / ground, polished
316LVM	-180	720	polerowane / ground, polished
316 LVM	-120	800	elektropolerowane / electro-polished
Ti-6Al-4V	od / from -90 do -140	2500	polerowane / mirror polished

TABELA 1. Wyniki badań odporności korozyjnej nitanolu, stali implantowej oraz stopu tytanu względem nasyconej elektrody kalomelowej (NEK) w roztworze Ringera w temp. 37°C.

TABLE 1. Corrosion resistance of NiTi alloy, 00H17N14M2 and 316L implant steels and Ti-6Al-4V vs saturated



RYS.3. Potencjały korozji  $E_{kor}$  dla nietrenowanych próbek nitanolu.  
 FIG. 3. Corrosion potentials  $E_{cor}$  recorded for non-trained specimens of NiTi alloy.



RYS. 4. Potencjały korozji  $E_{kor}$  dla trenowanych próbki nitanolu.  
 FIG. 4. Corrosion potentials  $E_{cor}$  recorded for trained specimens of NiTi alloy.

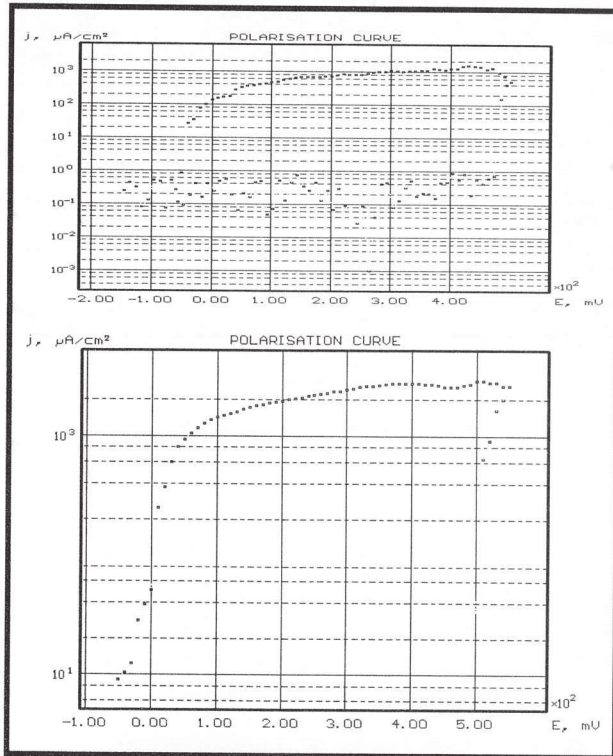
czym rozproszenie punktów pomiarowych może być świadectwem niestabilności warstwy powierzchniowej badanego materiału. Potencjały korozji dla trenowanych próbek nitanolu mieściły się w zakresie odpowiadającym stalom implantowym 00H17N14M2 i 316 LVM po polerowaniu mechanicznym (TABELA 1).

Potencjały przebicia badanych próbek określone na podstawie anodowych krzywych polaryzacyjnych (RYS. 5-7) mieściły się w zakresie od 420 mV do 560 mV vs NEK dla nietrenowanych i trenowanych próbek nitanolu i odpowiadały tym samym wartościom dla stali implantowej 00H17N14M2. Na podstawie przeprowadzonych badań nie stwierdzono zatem zmiany odporności próbek na procesy korozji wżerowej. Charakterystyczne dla wszystkich badanych próbek nitanolu były niskie wartości potencjałów repasywacji określanych przez punkty przecięcia powrotnej gałęzi anodowej krzywej polaryzacyjnej z osią potencjałów (RYS. 5). Wskazywać to może na dużą wrażliwość tego materiału na procesy korozji szczelinowej. Z uwagi na za-

to -50 mV vs SCE in case of the non-trained samples, and from -180 mV to -140 mV vs SCE for trained samples. So, the application of the above described training procedure caused the slight decrease of corrosion potentials, while the scatter of measurement points might indicate an unknown type instability in surface layer of investigated material. However, the potential corrosion values for trained NiTi alloy specimens were close to values corresponding the corrosion potentials of mechanically polished 00H17N14M2 and 316LVM implant steels samples (TABLE 1).

The breakdown potential  $E_{bk}$  values for the investigated samples of NiTi alloy determined through the anodic polarization curves, illustrated in Fig. 5-7, vary from 420 mV to 560 mV vs SCE for both the non-trained and trained NiTi alloy samples and they are close to the appropriate values for 00H17N14M2 implant steel. The obtained results show that the resistance of NiTi alloy samples to pitting corrosion after applying the described thermomechanical procedure did not decrease. The very characteristic and not advanta-

obserwowaną dużą wrażliwość wartości parametrów określających odporność korozyjną nitinolu na stan powierzchni, wydaje się koniecznym przeprowadzenie dalszych badań, uwzględniających procesy obróbcze



RYS. 5. Krzywe polaryzacyjne dla nietrenowanych próbek nitinolu.  
FIG. 5. Anodic polarization curves for non-trained specimens of NiTi alloy.

## Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań próbek nitinolu trenowanego według opisaney procedury termomechanicznej można stwierdzić, że:

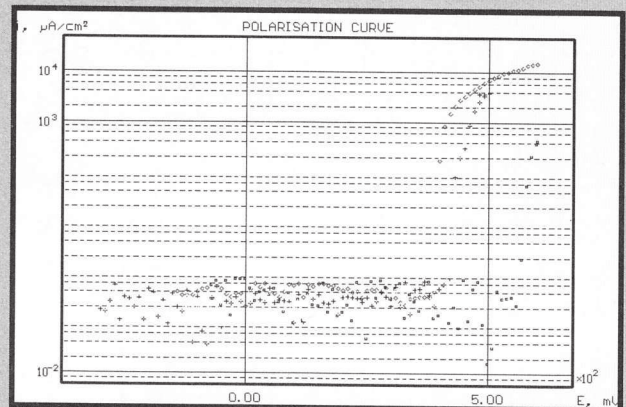
- nieznacznie obniżyły się ich wartości potencjału korozji  $E_{kor}$ ,
- nie stwierdzono zmiany potencjału  $E_{przeb}$ , a ustalone wartości zbliżone były do odpowiednich dla stali implantowych w stanie po polerowaniu mechanicznym.
- uzyskane wyniki potwierdzają przydatność nitinolu do celów implantacji.

## Piśmiennictwo

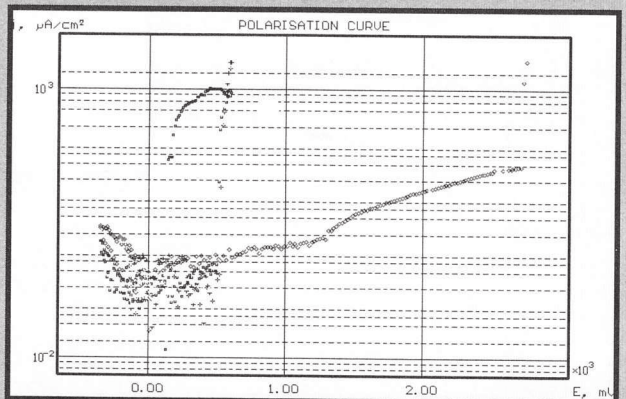
## References

- [1] B. VERNON, M.A.R. FREEMAN in "Advances in Hip and Knee Joint Technology", Eds. Springer-Verlag, Berlin, 1976.
- [2] S.A.V. SWANSON "The Scientific Basis of Joint Replacement", John Wiley, New York, 1977, p. 203.
- [3] O.E.M. PHOLER, *ibid.*, p.122
- [4] L.Lucas, et al., in Proc. of the Second World Congress on Biomaterials, 10th Annual Meeting of Biomaterials, Washington, DC, 27 April to 1 May 1984 p.182.
- [5] H.G. WILLERT, et al., in Proceedings. of Colloquede TOTAN, France, 30 Sept. to 4 Oct.1985, p.9.
- [6] ASTM F748-91: Standard Practice for Selecting Generic Biological Test Methods for Materials and Devices
- [7] ASTM F763-87: Standard Practice for Short-Term Screening of Implant Materials
- [8] ASTM F 746: Standard Test Method for Pitting or Crevice Corrosion of Metallic Surgical Implant Materials.

geous features for all tested samples were low values of repassivation potentials (Fig. 5), in the point of the intersection of the backward branch of polarisation curves with the potential axis, which may be the evidence of their low resistance to crevice corrosion. The observed high sensibility of measured values on the surface finishing indicates the necessity to carry out further investigations regarding the influence of these processes on the corrosion resistance of NiTi alloy.



RYS. 6. Krzywe polaryzacyjne dla nitinolu trenowanego.  
FIG. 6. Anodic polarization curves for trained specimens of NiTi alloy.



RYS. 7. Krzywe polaryzacyjne dla nitinolu trenowanego, stali implantowej 00H17N14M2 oraz 316LVM (według badań własnych).  
FIG. 7. Anodic polarization curves for trained NiTi alloy and 00H17N14M2, 316L implant steels and Ti6Al4V [ author's investigations ].

## Conclusions

On the basis of performed investigations for NiTi alloy samples trained with thermomechanical procedure the following conclusions can be drawn:

- corrosion potential  $E_{cor}$  values slightly decreased in comparison to non-trained samples,
- breakdown potential  $E_{bk}$  values were the same as for non-trained NiTi alloy samples and close to the appropriate for implant steel after mechanical polishing.
- obtained results confirm the suitability of NiTi alloy for the implantation purpose.