

## Podziękowania

Praca wykonana została w ramach grantu 505/717 Uniwersytetu Łódzkiego. Autorzy wyrażają podziękowania J. Borowskiemu (MEDGAL, Białystok) za stop Rex 734 i dr I. Piwońskiemu i mgr A. Kisielewskiej (Katedra Technologii Chemicznej i Ochrony Środowiska UŁ) za pomiary grubości warstw.

## Acknowledgement

This work was supported by grant No. 505/717 of University of Lodz. The authors wish to express their thanks to J. Borowski (MEDGAL, Białystok) for Rex 734 alloy and to Dr. I. Piwoński and M. Sc. A. Kisielewska (Department of Chemical Technology and Environmental Protection, University of Lodz) for measurements of TiO<sub>2</sub> layers thickness.

## Piśmiennictwo

- [1] Thomann U. J., Uggowitzer P. J.; *Wear* 239 (2000) 48-58.
- [2] Reclaru L., Lerf R., Eschler P. Y., Blatter A., Meyer J. M.; *Bio-materials* 23 (2002) 3479-3485.
- [3] Boyd D. A., Greengard L., Brongersma M., El-Naggar M. Y., Goodwin D. G.; *Nano Letters* 11 (2006) 2592-2597.
- [4] Leeuwenburgh S., Wolke J., Schoonman J., Jansen J. A.; *Journal of Biomedical Materials Research A* 74 (2005) 275-284.
- [5] Zhou W., Zhong X., Wu X., Yuan L., Shu Q., Xia Y., Ostrikov K.; *Journal of Biomedical Materials Research A* 81 (2007) 453-464
- [6] Głuszek J.; "Tlenkowe powłoki ochronne otrzymywane metodą sol-gel", Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1998.
- [7] Chen X., Mao S.S.; *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 4 (2006) 906-925.
- [8] Miszczak S., Pietrzyk B., Gawroński Z.; *Inżynieria Materiałowa* 5 (2005) 682-684.

## References

- [9] Błaszczak T., Burnat B., Leniart A., Scholl H., Klimek L., Kaczorowski W.; *Inżynieria Biomateriałów* 58 - 60 (2006) 65-68.
- [10] Zhao H., Humbeeck J., Sohler J., Scheerder I.; *Journal of Materials Science: Materials In Medicine* 13 (2002) 911-916.
- [11] Piwoński I.; *Thin Solid Films* 515 (2007) 3499-3506.
- [12] Liu J-X., Yang D-Z., Shi F., Cai Y-J.; *Thin Solid Films* 429 (2003) 225-230.
- [13] ASTM G 102 - 89 (Reapproved 2004) Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.
- [14] Burnat B.; Doctor's Thesis, Uniwersytet Łódzki, Łódź 2008.
- [15] Hajduga M., Jędrzejczyk D.; *Ochrona przed korozją* 4 (2006) 116-118.

## WARSTWA PLATYNOWA DLA OCHRONY TAŚM STOPU NiTiCo WYKAZUJĄCEGO EFEKT PAMIĘCI KSZTAŁTU

T. GORYCZKA<sup>1\*</sup>, J. LELAŃKO<sup>1</sup>, D. VOKOUN<sup>2</sup>, P. OCHIN<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup> ACADEMY OF SCIENCES OF THE CZECH REPUBLIC, INSTITUTE OF PHYSICS,

NA SLOVANCE 2, PRAGUE 18221, CZECH REPUBLIC

<sup>3</sup> ICMPE CNRS- UNIVERSITE PARIS 12 (UMR 7182)

15 RUE GEORGES URBAIN 94400 VITRY SUR SEINE, FRANCE

\* E-MAIL: GORYCZKA@US.EDU.PL

[*Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 67-69*]

### Wstęp

Stopy Ni-Ti-Co wykazujące efekt pamięci kształtu, z dodatkiem kobaltu nie większym niż 3%at., są znane z praktycznych zastosowań w medycynie. Jako przykłady takich zastosowań należy wymienić: druty ortodontyczne, klamry do zespołów złamań czy stenty. Pomimo przytoczonych przykładów zastosowanie stopów Ni-Ti-Co na implanty długoterminowe wywołuje dyskusje na temat ich biokompatybilności czy odporności na korozję [1-2]. Obawy te są powodowane możliwością przedyfundowania jonów niklu i kobaltu do organizmu ludzkiego. Zaproponowano więc szereg sposobów utrudniających przedostawanie się tych jonów do organizmu. Jednym z ważniejszych i najczęściej stosowanych jest pokrycie powierzchni stopów odpowiednimi warstwami ochronnymi. W przypadku stopów NiTi warstwy ochronne tworzyły na powierzchni azotki, tlenki czy węgliki tytanu, które skutecznie ograniczyły kontakt szkodliwych

## PLATINUM LAYER FOR PROTECTION OF NiTiCo SHAPE MEMORY STRIP

T. GORYCZKA<sup>1\*</sup>, J. LELAŃKO<sup>1</sup>, D. VOKOUN<sup>2</sup>, P. OCHIN<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup> ACADEMY OF SCIENCES OF THE CZECH REPUBLIC, INSTITUTE OF PHYSICS,

NA SLOVANCE 2, PRAGUE 18221, CZECH REPUBLIC

<sup>3</sup> ICMPE CNRS-UNIVERSITE PARIS 12 (UMR 7182)

15 RUE GEORGES URBAIN 94400 VITRY SUR SEINE, FRANCE

\* E-MAIL: GORYCZKA@US.EDU.PL

[*Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 67-69*]

### Introduction

Application of Ni-Ti-Co shape memory alloys, with cobalt addition less than 3at.%, in medicine is commonly known. Several examples as an orthodontic wire, clamps for fracture joining, stents ect. reveal that NiTiCo alloy was successfully applied as a short term implant. However, there is still discussion about their biocompatibility and corrosion resistivity in long term implants [1-2]. It is due to the possibility of nickel and cobalt release from Ni-Ti-Co and their diffusion to human body. In order to overcome such inconvenience several methods of surface protection were proposed. The most important one is covering surface of alloy with layer using high biocompatibility material. For NiTi alloys it was reported that coating with titanium nitrides, oxides or carbides seems to be an attractive way to create a barrier against ion of nickel and sufficiently reduces corrosion [3]. Alternative to that can be layer made from noble metal such platinum or palladium.

jonów z organizmem [3]. Drogą alternatywną dla warstw tworzonych na osnowie tytanu mogą być napyłane warstwy metali szlachetnych takich jak platyna czy pallad.

W pracy przedstawiono wyniki badań prowadzonych na stopie Ni-Ti-Co pokrytym cienką warstwą platyny. Szczególnie skupiono się na strukturze warstwy oraz jej wpływu na przebieg odwracalnej przemiany martenzytycznej.

## Część eksperymentalna

Taśmę stopu, o zamiarowym składzie Ti – 47at%Ni – 3at% Co 25%, odlano stosując metodę szybkiego schładzania z fazy ciekłej w układzie podwójnego bębna chłodzącego (TRC). Taśma miała grubość 282  $\mu\text{m}$ . Próbkę o wymiarach 15mmx70mm wycięto z centralnej części taśmy i pokryto z obu stron platyną stosując napyłanie magnetronowe. Proces napyłania był prowadzony przy stałej mocy 100W z szybkością przyrostu warstwy 0.5 nm/s. W końcowym efekcie otrzymano warstwę platyny o grubości 1.45  $\mu\text{m}$ .

Mikrostrukturę taśmy badano przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego JSM-6480 oraz mikroskopu transmisyjnego JEM 3010. Do badań strukturalnych zastosowano dyfraktometr rentgenowski X'Pert Pro. Przebieg przemiany martenzytycznej był badany za pomocą różnicowego kalorymetru skaningowego (Perkin-Elmer DSC-7).

## Wyniki i ich dyskusja

RYS. 1 przedstawia morfologię powierzchni badanej taśmy. Mikrostruktura powierzchni taśmy przed pokryciem platyną uwidacznia preferencyjny kierunek wzrostu ziaren. Dwie charakterystyczne strefy zostały zaznaczone odpowiednio jako A i B. Oprócz krystalizacji w metodzie TRC taśma może być dodatkowo walcowana na zimno. W wyniku tego walcowania formuje się strefa A zawierająca drobne i przypadkowo zorientowane ziarna. W strefie B ziarna rosną w kształcie kolumn równoległe do powierzchni taśmy i prostopadle do jej długości, co jest efektem szybkiej krystalizacji. RYS. 1b przedstawia powierzchnię taśmy po napyleniu platyną.

W celu zbadania przebiegu przemiany martenzytycznej zarejestrowano termogramy podczas grzania i chłodzenia dla taśm w stanie wyjściowym jak i po pokryciu jej warstwą platyny. Stwierdzono obecność odwracalnej przemiany martenzytycznej, która zachodzi w dwóch etapach. Podczas chłodzenia najpierw faza macierzysta o strukturze typu B2 ulega przemianie w fazę R, która posiada cechy fazy martenzytycznej. Następnie faza R przemienia się w martenzyt jednoskośny o strukturze typu B19'. Podczas grzania próbek obserwowano odwrotną kolejność przemian fazowych. Z termogramów wyliczono temperatury charakterystyczne odwracalnej przemiany martenzytycznej ( $R_s$ ,  $M_s$ ,  $A_s$ ,  $R_f$ ,  $M_f$ ,  $A_f$ ) jak również jej entalpię (Q) (TABELA 1).

Różnice pomiędzy wyznaczonymi temperaturami dla taśmy w stanie wyjściowym i po pokryciu jej warstwą platyny nie przekraczają 3 stopni. Jednakże wartość entalpii wyznaczona dla taśmy pokrytej platyną jest nieco niższa w porównaniu do wartości wyliczonej dla taśmy w stanie wyjściowym. Wynika to z faktu że w przypadku pokrytej platyną taśmy ta sama mierzona objętość materiału zawiera mniej fazy ulegającej przemianie martenzytycznej.

Presented paper reports studies carried out on Ni-Ti-Co shape memory alloy which was covered by thin platinum layer. Especially, attention was paid to structure of layer and its influence on behavior of the martensitic transformation.

## Experimental

A strip with the nominal composition Ti - 47at% Ni - 3at.% Co was produced by twin roll casting technique (TRC). The thickness of the strip was 282  $\mu\text{m}$ . From the central part of the strip a sample, 15 mm wide and 70 mm long, was cut and subjected to platinum covering. Thin platinum layer was deposited, using magnetron sputtering technique, on both etched surfaces of the strip. The process was performed at a constant power of 100W with the deposition rate 0.5 nm/s. In consequence, thin 1.45  $\mu\text{m}$  platinum layer was formed on both surfaces of the strip.

Structure of covered by the platinum layer NiTiCo strip were studied using a scanning (JSM-6480) and transmission (JEM 3010) electron microscopes and X-ray diffractometer X'Pert-Pro. Martensitic transformation behavior was studied applying differential scanning calorimeter (Perkin-Elmer DSC-7).

## Results and discussion

Morphology of the strip's surface is shown in FIG. 1. It can be seen that as-cast strip reveals preferential direction of grain growth (FIG. 1a). Two characteristic zones are marked as A and B. Apart from solidification in TRC technique the strip can also be cold rolled. In result of cold rolling zone A is formed from fine randomly distributed grains. The zone B is formed from relatively long columnar grains, which extend parallel to the surface and perpendicular to the length of the strip. It is due to the effect of rapid solidification.

FIG. 1b shows the surface after platinum sputtering.

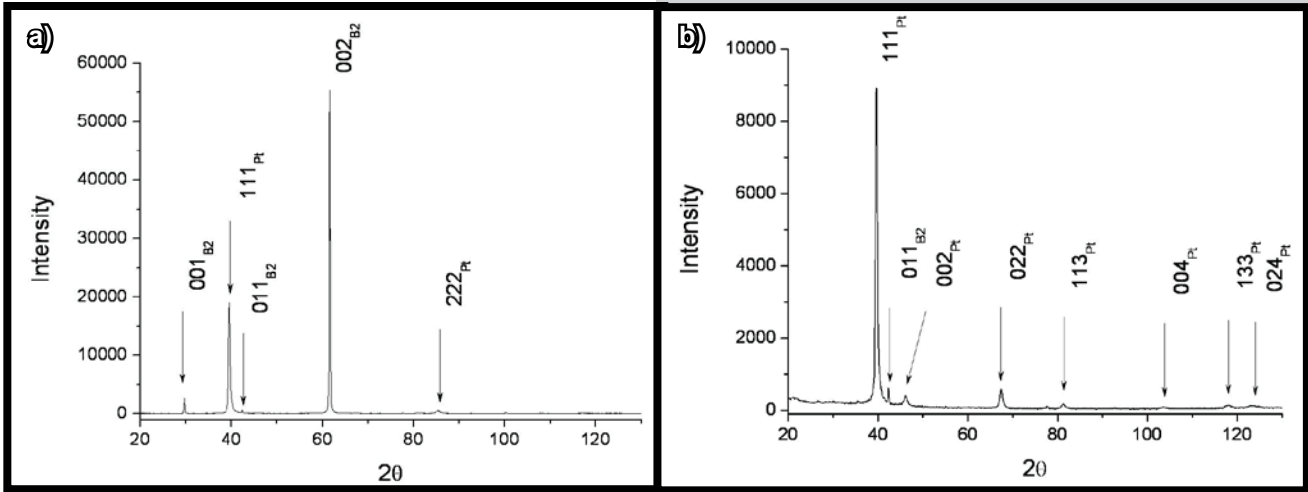
In order to study of martensitic transformation behavior the DSC cooling/heating curves were registered for the as-cast strip and for the strip covered with platinum. Reversible martensitic transformation in Ni-Ti-Co alloy occurs in two steps. During cooling the B2 parent phase transforms to the R-phase, which possesses the same features as a martensite. Further, the R-phase transforms to monoclinic martensite B19'.

During heating reverse ordering of the phase formation is observed. From the DSC curves, the characteristic temperatures of reversible martensitic transformation were determined ( $R_s$ ,  $M_s$ ,  $A_s$ ,  $R_f$ ,  $M_f$ ,  $A_f$ , respectively) as well as enthalpy (Q) (TABLE 1).

**TABELA 1. Temperatury charakterystyczne odwracalnej przemiany martenzytycznej.**

**TABLE 1. The results obtained from the DSC measurements.**

Taśma Strip	$R_s$ [°C]	$R_f$ [°C]	$Q^{B2-R}$ [J/g]	$M_s$ [°C]	$M_f$ [°C]	$Q^{R-B19'}$ [J/g]	$A_s$ [°C]	$A_f$ [°C]	$Q^{B19'-B2}$ [J/g]
Stan wyjściowy As-cast	4.7	-0.5	7.2	-19.9	-51.6	14.9	-1.9	10.7	22.5
Po pokryciu Covered	8.8	-0.6	6.4	-17.6	-47.6	13.1	1.3	16.5	19.7



**RYS. 2.** Dyfraktogramy zmierzone dla taśmy w stanie wyjściowym (klasyczna geometria Bragg-Brentano) (a) oraz po pokryciu warstwą platyny (asymetryczna geometria SKP) (b).

**FIG. 2.** X-Ray diffraction patterns registered for the strip: (a) as-cast in Bragg-Brentano geometry and (b) after Pt sputtering using GIXD technique at angle of  $0.5^\circ$ .

Na RYS. 2 pokazano dyfraktogramy rentgenowskie zarejestrowane w temperaturze pokojowej. Dyfraktogramy te otrzymano stosując klasyczną metodę ogniskowania wiązki Bragg-Brentano. Na dyfraktogramie tym występują głównie linie dyfrakcyjne charakterystyczne dla fazy B2 (RYS. 2a). Jediną linią pochodzącą od platyny jest linia 111. W celu ujawnienia obecności platyny na powierzchni taśmy dyfraktogramy zmierzono stosując asymetryczną geometrię przy stałym kącie padania wiązki pierwotnej (kąąt  $0.5^\circ$ ). Metoda ta pozwala na zmniejszenie głębokości wnikania promieniowania rentgenowskiego dając informację jedynie z badanej powierzchni. RYS. 2b przedstawia dyfraktogramy na którym widoczny jest rozkład linii charakterystyczny dla platyny.

## Podsumowanie

Cienka warstwa platyny napylna na taśmę stopu Ni-Ti-Co wykazuje zwartą budowę bez pęknięć i nieciągłości. Porównanie temperatur charakterystycznych wyznaczonych z metody DSC wykazuje brak znaczących różnic w temperaturach charakterystycznych odwracalnej przemiany martenzytycznej. Również nie stwierdzono żadnych zmian strukturalnych taśmy po napyleniu magnetronowym warstwy platyny. Po pokryciu taśmą nadal wykazuje obecność odwracalnej przemiany martenzytycznej z sekwencją:  $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ . Z tego punktu widzenia cienka warstwa platyny okazuje się być obiecującym materiałem na pokrycia stopów Ni-Ti-Co stosowanych w medycynie bądź weterynarii.

## Podziękowanie

Badania zostały sfinansowane z grantu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (N N507 4587 33).

## Piśmiennictwo

- [1] Duerig T., Pelton A., Stöckel D., Mat. Sci. Eng. A273–275 (1999) 149–160.
- [2] Schiff N., Grosgeat B., Lissac M., Dalard F., Biomat. 25 (2004) 4535–4542.
- [3] Starosvetsky D., Gotman I., Biomaterials 22 (2001) 1853–1859.

## References

It can be clearly seen that differences in characteristic transformation temperatures, for the as-cast and covered strip, are smaller than 3 degree. However, enthalpy determined for covered strip is lower than that one in the as-cast. It is due to the fact that the same measured volume of the covered strip contains less amount of transformable phase than in the as-cast one.

The X-ray diffraction patterns were registered at room temperature (FIG. 2). X-ray diffraction pattern collected using Bragg-Brentano geometry reveals the diffraction lines, which are characteristic for the parent phase B2 (FIG. 2a). Only line 111 for platinum was detectable. In order to expose diffraction lines, which belong to platinum, pattern was collected using GIXD technique at constant incident angle of  $0.5^\circ$  (FIG. 2b). The deepness of X-ray beam penetration is smaller than in classical Bragg-Brentano geometry. Thus diffraction lines, which represent platinum, can be clearly visible.

## Summary

Thin platinum layer, which was deposited on as-cast Ni-Ti-Co strip shows continuous surface without cracks. Comparison of the results obtained from DSC measurement confirmed that magnetron sputtering does not change characteristic temperatures of the martensitic transformation. Also no structural changes were introduced to covered strip. After deposition the strip still shows transformation between the parent phase B2 and monoclinic martensite B19' through the interphase – the R-phase. From this point of view magnetron sputtered platinum can be promising material for protection layer when it is used Ni-Ti-Co shape memory alloy for medical or veterinary applications.

## Acknowledgement

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