

40 BUDOWA I ODPORNOŚĆ KOROZYJNA WARSTW AZOTKU I WĘGLIKO- AZOTKÓW TYTANU NA STOMATOLOGICZNYM STOPIE WIRONIT

LESZEK KLIMEK

POLITECHNIKA ŁÓDZKA INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,
UL. STEFANOWSKIEGO 1, 90-924 ŁÓDŹ

Streszczenie

Szeroko stosowane w protetyce stomatologicznej stopy metali oprócz niewystarczającej odporności korozyjnej mogą powodować u niektórych pacjentów alergię, której źródłem są produkty korozji oraz jony metali wchodzących w skład stopów. W celu poprawienia ich właściwości pokrywa się je różnego rodzaju warstwami. Najczęściej stosowane są azotki metali, a w szczególności azotki tytanu. Jednak odporność korozyjna tak otrzymanych warstw nie jest zadowalająca. W niniejszej pracy przedstawiono wstępne wyniki badań nad przydatnością warstw węglikoazotków tytanu na stopie stomatologicznym WIRONIT. Określono skład chemiczny oraz fazowy uzyskanych warstw, morfologię ich powierzchni a także przeprowadzono badania odporności korozyjnej metodą potencjodynamiczną.

Słowa kluczowe: azotki, węglikoazotki, stopy stomatologiczne,

[*Inżynieria Biomateriałów, 43-44, (2005), 40-43*]

Wstęp

Stopy metali są materiałami szeroko stosowanymi w protetyce stomatologicznej m.in. ze względu na trwałość i korzystne właściwości mechaniczne. Przy czym stosuje się zarówno stopy metali szlachetnych (zawierające w przeważającej ilości takie pierwiastki jak złoto, platyna, pallad) oraz stopy nieszlachetne, których głównymi składnikami są: żelazo, kobalt, nikiel tytan [1]. Skutkami ubocznymi stosowania stopów metali, szczególnie nieszlachetnych, mogą być reakcje organizmu w postaci np. alergii. Ich źródłem mogą być produkty korozji a także uwalniane w procesie korozji jony metali, które przenikają do otaczających tkanek. Pomimo tego są one nadal są stosowane w protetyce, ponieważ w chwili obecnej brak jest alternatywnych materiałów, które miałyby porównywalne z nimi właściwości i mogłyby konkurować z nimi pod względem ekonomicznym. Jednak dzięki różnorodnym modyfikacjom powierzchni możliwe jest poprawienie tolerancji biologicznej tych stopów. Spośród wielu dostępnych metod często stosowane jest pokrywanie powierzchni tych stopów warstwami osadzonymi z fazy gazowej [2, 3]. Z wielu otrzymywanych tymi metodami powłok najczęściej zastosowanie znajdują azotki metali, a szczególnie azotki tytanu. Wynika to głównie z ich dużej trwałości i odporności na korozję [4, 5, 6]. Wstępne badania [7, 8] wykazały, że odporność tę można jeszcze poprawić modyfikując te warstwy tak, aby uzyskać wę-

STRUCTURE AND CORROSION RESISTANCE OF THE TITANIUM NITRIDES AND NITROCARBIDES LAYERS ON THE WIRONIT DENTAL ALLOY

LESZEK KLIMEK

TECHNICAL UNIVERSITY OF ŁÓDŹ, INSTITUTE OF MATERIALS
ENGINEERING, STEFANOWSKIEGO 1/15, 90-924 ŁÓDŹ, POLAND

Abstract

Metal alloys widely used in the dental prosthetics, despite their insufficient corrosion resistance may cause allergy in case of some patients, the sources of which are mainly products of corrosion as well as ions of metals forming an alloy. In order to improve their properties they are usually covered with various kinds of layers. Metal nitrides, particularly titanium nitrides, are used most often. Although, the corrosion resistance of the layers obtained this way is unsatisfactory. In this paper, the initial results of the examination of the usefulness of the titanium nitrocarbide layers on the WIRONIT dental alloy have been presented. The chemical composition, phase diagram and surface morphology have been determined. The examinations of corrosion resistance by the potentiodynamic method have been conducted.

Keywords: nitrides, nitrocarbides, dental alloys
[*Engineering of Biomaterials, 43-44, (2005), 40-43*]

Introduction

Metal alloys are the materials widely used in dental prosthetics, mainly because of their durability and beneficial mechanical properties. The alloys of both noble metals (containing mainly such elements as gold, platinum, palladium) and base ones, composed in the main part of iron, cobalt, nickel and titanium are utilised [1]. Using metal alloys, especially base ones, can cause different side effects, such as a variety of organism reactions, e.g. allergy. Sources of these effects can be products of corrosion as well as the metal ions released in the process of corrosion that infiltrate the surrounding tissues. In spite of this they are still used in the prosthetics, due to lack of the alternative materials having comparable properties and equally economical. However thanks to different modifications it is possible to improve the biological tolerance of these alloys. Among many methods available which cover the surface with layers deposited from the gaseous phase are commonly used. [2, 3]. From many types of layers obtained this way, the most often applied are metal, particularly titanium, nitrides. This results mostly from their high durability and corrosion resistance [4, 5, 6]. Initial examinations [7, 8] showed that this durability can still be improved by modifying the layers in order to obtain titanium nitrocarbides.

glikoazotki tytanu.

Cel pracy

Celem pracy było zbadanie składu chemicznego, fazowego oraz morfologii warstw azotku i węglikoazotków tytanu na stopie WIRONIT oraz porównanie ich odporności korozyjnej w środowisku sztucznej śliny. Stop ten jest w stomatologii wykorzystywany do odlewów szkieletów protez ruchomych, więc poprawienie jego odporności korozyjnej ma istotne znaczenie.

Materiał i metodyka badań

Materiał do badań stanowiły wykonane ze stopu WIRONIT krążki o średnicy 12 mm i wysokości 10 mm. Skład chemiczny stopu określony metodą rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej na spektrometrze rentgenowskim SIEMENS SRS 300 podano w TABELI 1.

| Zawartość pierwiastków [%] wag. Contents of the elements – mass [%]. | | | | | | | |
|---|-------|------|------|------|------|------|--------|
| C | Cr | Mo | Fe | Mn | Si | Ni | Co |
| 0,32 | 28,36 | 4,81 | 1,07 | 0,85 | 0,43 | 0,09 | reszta |

TABELA 1. Skład chemiczny stopu użytego do badań.
TABLE 1. Chemical composition of the alloy used to researches.

20 próbek wykonanych z tego stopu podzielono na 4 grupy po 5 próbek. Jedna grupa pozostała bez pokrycia i stanowiła grupę kontrolną, natomiast z pozostałych jedna została pokryta warstwą azotku tytanu - TiN, natomiast dwie pozostałe warstwami węglikoazotku tytanu TiCN, przy czym poszczególne grupy różniły się zawartością węgla i azotu w warstwie. Na tak otrzymanych powłokach wykonano obserwacje powierzchni w elektronowym mikroskopie skaningowym HITACHI S-3000N oraz badanie ich składu chemicznego metodą mikroanalizy chemicznej. Badania te przeprowadzono na przystawce do mikroanalizy firmy NORAN współpracującej z elektronowym mikroskopem skaningowym. Wykonano zarówno analizę jakościową jak i ilościową. W celu określenia składu fazowego otrzymanych warstw wykonano badania dyfrakcyjne rentgenowską na dyfrakto-metrze rentgenowskim SIEMENS D-500. Następnie próbki poddano badaniu korozyjnemu metodą potencjodynamiczną. Badania te wykonano wykorzystując zestaw ATLAS 99.

Wyniki

Na RYS. 1 przedstawiono wygląd powierzchni oraz spektrogramy uzyskane z warstw badanych próbek.

Wyniki analizy ilościowej składu chemicznego naniesionych warstw zamieszczono w TABELI 2.

Krzywe potencjodynamiczne otrzymane w badaniach korozyjnych zamieszczono na RYS. 2.

Omówienie wyników badań

Wyniki przeprowadzonej mikroanalizy chemicznej pokazują duże zróżnicowanie składu chemicznego badanych warstw. Na przedstawionych na RYS. 1b, c spektrogramach widać wyraźne zróżnicowanie wysokości pików pochodzących od azotu i węgla, co świadczy o różnej zawartości tych

Aim of the work

41

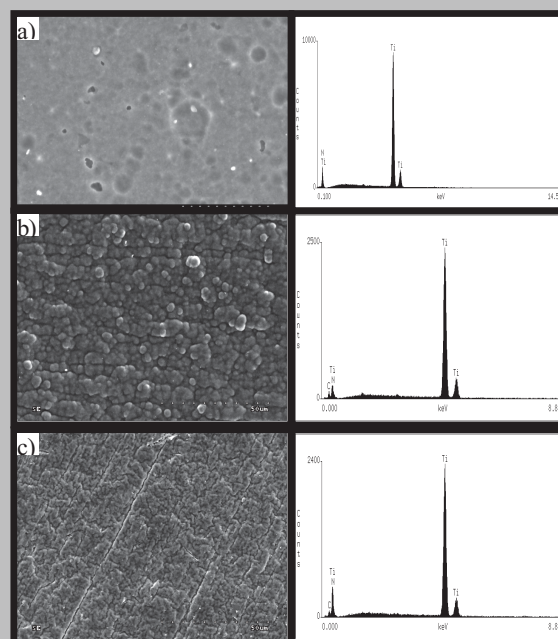
The aim of this study was to examine the chemical and phase composition as well as the morphology of the titanium nitride and nitrocarbides coatings on the WIRONIT alloy. The comparison of their corrosion resistance in the artificial saliva environment was also assumed. The alloy is utilised in dentistry for casting movable frames, so its improvement is very significant.

Substrates and methodology

The discs of the 12 mm diameter and 10 mm height made of the WIRONIT alloy were used as a material to the researches. The chemical composition, determined applying the method of fluorescent X-Ray analysis conducted on X-Ray Spectrometer SIEMENS SRS 300 is presented in TABLE 1.

20 specimens made of this alloy were divided into 4 groups of 5 specimens. First group remained without coating and made a control group. Second group was covered with the titanium nitride (TiN) layer. The samples from the remaining two groups were covered with titanium nitrocarbide (TiCN), but the contents of carbon and nitrogen in the layers were different for the two groups.

On the coatings obtained this way the surface observations by the scanning electron microscope HITACHI S-3000 were carried out. The examination of the chemical composition by chemical microanalysis method was done applying NORAN EDS microanalysis that cooperates with the scanning electron microscope. Both qualitative and quantitative analysis were conducted. In order to determine the phase content of the obtained layers, diffraction researches

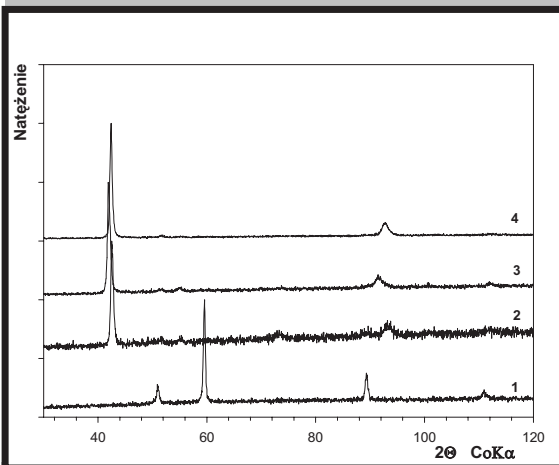


RYS. 1. Morfologia powierzchni i spektrogramy EDS warstw azotków węglikoazotków tytanu naniesionych na podłoża ze stopu WIRONIT: a) warstwa TiN, b) warstwa TiCN1, c) warstwa TiCN2.
FIG. 1. Surface morphology and EDS spectrograms of the titanium nitrocarbides covering the WIRONIT alloy: a) TiN layer, b) TiCN1 layer, c) TiCN2 layer.

| Warstwa Layer | Zawartość pierwiastków Contents of elements | | | | | |
|----------------------------------|--|----------------------|-------------------|----------------------|-------------------|----------------------|
| | Ti | | N | | C | |
| | % wag. mass | % atom. atomic | % wag. mass | % atom. atomic | % wag. mass | % atom. atomic |
| Azotek Nitride | 69,13 | 51,37 | 40,87 | 48,63 | - | - |
| Węglikoazotek1 Nitrocarbide 1 | 83,49 | 58,47 | 12,37 | 29,72 | 4,14 | 11,61 |
| Węglikoazotek2 Nitrocarbide 2 | 77,57 | 47,66 | 7,46 | 15,68 | 14,96 | 36,66 |

TABELA 2. Wyniki analizy chemicznej badanych warstw.

TABLE 2. Results of the chemical analysis of the investigated layers.



RYS. 2. Dyfraktogramy rentgenowskie otrzymane z badanych warstw: 1. stop WIRONIT bez warstwy, 2. stop WIRONIT z warstwą azotku TiN, 3. stop WIRONIT z warstwą węglikoazotku 1, 4. stop WIRONIT z warstwą węglikoazotku 2.

FIG. 2. Diffractograms obtained from the examined layers: 1. WIRONIT alloy without layer, 2. WIRONIT alloy with TiN layer, 3. WIRONIT alloy with TiCN1 layer, 4. WIRONIT alloy with TiCN2 layer.

pierwiastków w poszczególnych warstwach węglikoazotków. Wyniki przeprowadzonej ilościowej mikroanalizy składu chemicznego warstw wykazały, że w przypadku azotku tytanu TiN warstwa posiadała prawie stechiometryczny stosunek Ti/N - 51,37/48,63. Natomiast otrzymane warstwy węglikoazotków różniły się wyraźnie zawartością węgla i azotu. W przypadku warstwy oznaczonej TiCN1 było to 29,72% N i 11,61% C (atomowo), natomiast dla warstwy oznaczonej TiCN2 - 15,68% N i 36,66% C (atomowo). Brak pików pochodzących od pierwiastków podłoża, a więc głównie chromu i kobaltu świadczy o kilku mikrometrowej grubości badanych warstw. Metodą symulacji komputerowej [8] określono jej grubość na około 2 μm .

Obserwacje mikroskopowe pokazały, że powierzchnie tak otrzymanych warstw są stosunkowo rozwinięte. Wyraźnie widoczne są rysy bądź podłużne pęknięcia w warstwie (RYS. 1b). Z uwagi na ich obecność warstwy te mogą nie wykazywać dostatecznej szczelności. Powierzchnia próbki pokrytej warstwą węglikoazotku tytanu bogatszą w węgiel wydaje się być bardziej szczelną.

Na dyfraktogramie próbki bez warstwy obecne są piki pochodzące od podłoża ($2\theta \sim 51,13$ deg, $59,32$ deg, $89,14$

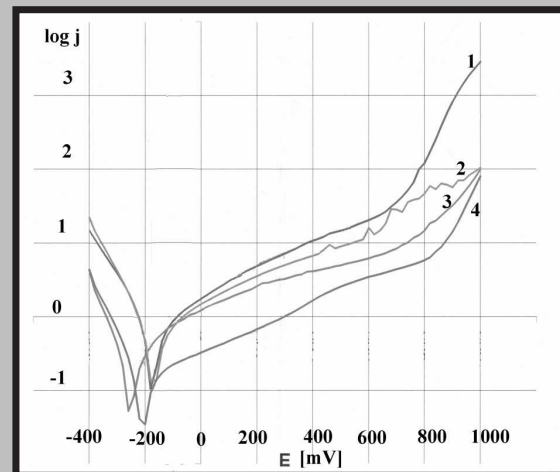
by the X-ray method were performed on the X-ray diffractometer SIEMENS D-500. Next, the specimens were exposed to the corrosion examination using potentiodynamic method. This part was carried out on the ATLAS 99 set.

Results

Images of the surface and spectrograms obtained from the layers of the examined samples are presented in FIG. 1.

The results of the quantitative analysis of the chemical composition of the layers are presented in TABLE 2.

Potentiodynamic curves obtained during corrosion examination are presented in FIG. 3.



RYS. 3. Krzywe potencjodynamiczne uzyskane na stopie WIRONIT: 1. bez warstwy, 2. z warstwą azotku TiN, 3. z warstwą węglikoazotku 1, 4. z warstwą węglikoazotku 2.

FIG. 3. Potentiodynamic curves obtained from the WIRONIT alloy: 1. without layer, 2. with layer TiN, 3. with layer TiCN1, 4. with layer TiCN2.

Comments on the results of examinations

The results of the chemical microanalysis showed high differentiation of the chemical composition of the examined layers. In the spectrograms 1b, c the differentiation of the peak heights in different layers of nitrocarbides is clearly visible. Results of the quantitative microanalysis demonstrated that in case of titanium nitride TiN, layer possessed almost stoichiometric ratio of Ti/N- 51.37/48.63. Layers of nitrocarbides differed apparently by the content of carbon and nitrogen. In case of the layer marked as TiCN1 it was: 29.72% N and 11.61% C (atomic), and for the layer marked as TiCN2 - 15.68% N and 36.66% C (atomic). Lack of peaks coming from the elements of the basis, so mainly from chromium and cobalt was an evidence the thickness of the examined layers did not exceed a few microns. The attempts of determining with computer simulations [8] gave the result of about 2 μm .

Microscopic observations showed that the surfaces of layers obtained this way are relatively developed and may not have sufficient tightness. Scratches or longitudinal cracks in the layer are clearly visible (FIG. 1b). The surface of the titanium nitride layer, richer with carbon seems to be more tight.

In the diffractogram of the sample without the layer, peaks coming from the basis ($2\theta \sim 51.13$ deg, 59.32 deg, 89.14 deg)

deg). Natomiast w próbkach z naniesionymi warstwami otrzymujemy praktycznie tylko refleksy od warstw, co świadczy o ich kilku mikrometrowej grubości. Im więcej węgla w warstwie tym bardziej uwidacznia się przesunięcie pików w stronę węgla tytanu. I tak w warstwie z azotku tytanu obserwujemy pik przy $2\theta \sim 42,83$ deg. Obecność 5,68 %at. C przesuwa pik do wartości $2\theta \sim 42,59$ deg, natomiast jeszcze większa zawartość węgla (11,10%at.C) do wartości $2\theta \sim 42,31$ deg.

Z analizy krzywych przedstawionych na RYS. 3 wynika, że powłoki azotku i węglikoazotku tytanu w niewielkim stopniu poprawiają odporność korozyjną stopu WIRONIT. Nie obserwuje się natomiast zasadniczych różnic w odporności korozyjnej warstw węglikoazotków i azotków na tych stopach. Na krzywych potencjodynamicznych wyraźnie widoczny jest obszar pasywny, w przypadku warstw pokrytych powłokami większy niż dla próbek bez pokrycia. Próbki pokryte warstwami węglikoazotków tytanu zachowują się podobnie do próbek pokrytych azotkiem tytanu, jeśli chodzi o rodzaj występującej korozji.

Mała poprawa odporności korozyjnej badanych warstw może też być spowodowana ich porowatością, która znacznie pogarsza szczelność powłok a tym samym ich odporność korozyjną.

are present. In the samples with layers only reflections from the layers are obtained, what proves their thickness is about few microns. The more carbon in the layer, the more visible is the translation of the peak in the direction of titanium carbide. In the layer from titanium nitride, the peak is visible on $2\theta \sim 42.83$ deg. The presence of 5.68% at.C moves the peak to the value of $2\theta \sim 42.59$ deg, and even more carbon content (11.10%at.C) to the value of $2\theta \sim 42.31$ deg.

The analysis of the curves presented in FIG. 3 confirms that the titanium nitrides and nitrocarbides improve not significantly the corrosion resistance of the WIRONIT alloy. No substantial differences of the corrosion resistance of the layers of nitrides and nitrocarbides on these alloys were observed. Passive area, greater in case of the coated layers, is visible on the potentiodynamic curves. Samples covered with the titanium nitrocarbides layers behave similarly to layers samples coated with titanium nitride as far as the type of the corrosion is concerned.

Small improvement of corrosion resistance of the examined layers can also result from their porosity, which significantly deteriorates tightness of the layers and in the same time its corrosion resistance.

Piśmiennictwo

- [1] Christens G.J., Craig R.G., Powers J.M., Wataha J.C.: Materiały stomatologiczne. Wydawnictwo Medyczne Urban & Partner Wrocław 2000.
- [2] Wendler B., Błaszczak A., Chejchman Z., Gawroński Z., Jakubowski K.: "Wytwarzanie, własności i zastosowanie cienkich warstw węglików i węglikoazotków na podłożach stalowych" Nowoczesne Technologie w Inżynierii Powierzchni. I Ogólnopolska Konferencja Naukowa Łódź - Spała 20-23. 09. 1994 Kwadrat Łódź 1994. 255-260.
- [3] Wierchoń T., Precht W., Ulbin-Pokorska I., Sikorski K.: "Struktura i odporność korozyjna warstw azotku chromu wytwarzanych na stali metodą próżniowego odparowania tlenkowego" II Ogólnopolska Konferencja Naukowa Nowe Technologie w Inżynierii Powierzchni. Inżynieria Materiałowa 2000. XXI. (6). 473-477.
- [4] Peterson C., Hillberry B., Heck D.: "Component wear of total knee prostheses using Ti-6Al-4V, titanium nitride coated Ti-6Al-4V, and cobalt-chromium-molybdenum femoral components". J. Biomed. Mater. Res. 1988. 22. 887-903.

References

- [5] Thull R.: "Korrosionseigenschaften mit Titan-Niob-Oxinitrid beschichteter Dentallegierungen" Dtsch. Zahnärztl. Z. 1991. 46. (11) 712-717.
- [6] Wisbey A., Gregson P., Tuke M.: "Application of PVD TiN coating to Co-Cr-Mo based surgical implants" Biomaterials 1987. 8. (6). 477-480.
- [7] Walkowicz J., Bujak J., Miernik K., Smolik J.: "Badania trwałościowe powłok TiN, TiC/Ti(C,N)/TiN" Nowoczesne Technologie w Inżynierii Powierzchni. I Ogólnopolska Konferencja Naukowa Łódź - Spała 20-23. 09. 1994 Kwadrat Łódź 1994. 219-224.
- [8] Januszewicz B., Klimek L.: Investigation of TiCN coatings on steel substrates deposited by means of low pressure cathode ARC technique, Acta Metallurgica Slovaca, 10, 2004, s. 926-929.

MIKROSKOPOWA OCENA ZUŻYCIA POWIERZCHNI CEWNIKÓW DOTĘNICZYCH

LESZEK KLIMEK*, WALDEMAR MACHAŁA**

*INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ, UL. STEFANOWSKIEGO 1/15, 90-924 ŁÓDŹ, POLSKA

**ZAKŁAD ANESTEZJOLOGII I INTENSYWNEJ OPIEKI MEDYCZNEJ UNIWERSYTETU MEDYCZNEGO W ŁÓDŹI; UNIWERSYTECKI SZPITAL KLINICZNY NR 2, ŻEROMSKIEGO 113, 90-549 ŁÓDŹ, POLAND

Streszczenie

Umieszczenie cewnika (kaniula) w naczyniu krwionośnym (kaniulacja żyły/tętnicy), jest podstawowym

MICROSCOPE EVALUATION OF ARTERIAL CANNULA EROSIIVE WEAR

LESZEK KLIMEK*, WALDEMAR MACHAŁA**

*TECHNICAL UNIVERSITY OF ŁÓDŹ, INSTITUTE OF MATERIAL SCIENCE, UL. STEFANOWSKIEGO 1/15, 90-924 ŁÓDŹ, POLAND

**MEDICAL UNIVERSITY OF ŁÓDŹ, DEPARTMENT OF ANAESTHESIOLOGY AND INTENSIVE CARE, UNIVERSITY HOSPITAL No 2, ŻEROMSKIEGO 113, 90-549 ŁÓDŹ, POLAND

Abstract

Introduction of a cannula into a blood vessel (venous/arterial cannulation) is a basic procedure in modern medicine. Cannulas must meet high require-