

foranami tytanu, podczas gdy cienka powłoka na obu stopach zawiera małe kuliste wydzielania Ca-O-P. Stosunek Ca/P wynoszący od 1.26 do 1.42, odpowiada niestechiometrycznemu składowi hydroksyapatytu.

Wnioski

Próbki tytanu i jego implantowych stopów, anodowanych w 2 M roztworze H_3PO_4 wykazują różną strukturę w porównaniu z warstwą uformowaną się w 0.5M roztworze H_3PO_4 . Anodowanie w 2 M H_3PO_4 wywołuje prawdopodobnie katalityczny skutek osadzania wydzieleni Ca-O-P ponad warstwą tlenku pokrywającą podłoże. Metoda może być użyta do pokrywania implantowych stopów z dodatkową porowatą warstwą bioaktywnych wydzieleni Ca-O-P, warstwą pożądaną dla materiałów implantowych.

RYS. 4. Warstwy powierzchniowe próbek anodowanego Ti6Al7Nb (SEM 5000x): po zanurzeniu w roztworze SBF, w ciągu 8 dni, w 298 K: a) w 0,5M H_3PO_4 , b) w 2M H_3PO_4 , c) EDS-analiza na powierzchni obserwowanej próbki na RYS. 4b.

FIG. 4. Micrographs of surface layers on anodised samples of Ti6Al7Nb (SEM 5000 x): a) in 0,5M H_3PO_4 , b) in 2M H_3PO_4 , c) EDS- analysis on the whole observed surface of sample in FIG. 4b.

substrate. The method may be used to cover implant alloys with additional porous layer of bioactive Ca-O-P deposits, the layer desirable for implant materials.

Piśmiennictwo

- [1] J. Lausma, B. Kasemo, H. Mattson, *Applied Surf. Sci.* 44 (1990) 133.
- [2] T. Hanawa, M. Ota, *Biomaterials*, 12 (1991) 767
- [3] W. Yan, T. Nakamura, M. Kobayashi, H.M. Kim, F. Miyahi, T. Kokubo, *J. Biomed. Mater. Res* 37 (1997) 267.
- [4] J.L. Ong, D.C. Chan, *Crit. Rev. Biomed. Eng.* 28 (2000) 667
- [5] K.E. Healy, P. Ducheyne, *Biomaterials*, 13 (1992) 553-561.

References

- [6] A. Oyne, K. Onuma A. Ito, T. Kokubo, *Bioceramics*, 12 (1999) 157.
- [7] E. Krasicka-Cydzik, I. Glazowska, M. Michalski, *Inżynieria Biomateriałów*, 38-42 (2004) 57.
- [8] Li Panjian, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (5) 1307-12 (1994).
- [9] K. Hayashi, K. Uenoyama, N. Matsuguchi, Y. Sugioka, *J. Biomed. Mater. Res*, Vol. 25 (1991) 515.
- [10] ISO 5832-2. Implants for surgery-Unalloyed titanium. ISO 5832-3. Implants for surgery: Wrought titanium-6 aluminium- 4 vanadium alloy. ISO 5832-11. Implants for surgery: Wrought titanium 6-aluminium 7-niobium alloy

STRUKTURA I ODPORNOŚĆ KOROZYJNA AZOTOWANEJ POWIERZCHNI STOPU NiTi DLA ZASTOSOWAŃ MEDYCZNYCH

J. LELĄTKO*, P. PAĆZKOWSKI*, T. GORYCZKA*, T. WIERZCHOŃ**, Z. PASZENDA***, H. MORAWIEC*

*UNIWERSYTET ŚLĄSKI, INSTYTUT NAUKI O MATERIAŁACH, 40-007 KATOWICE, BANKOWA 12, POLSKA

JLELATKO@US.EDU.PL

**POLITECHNIKA WARSZAWSKA,

WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ, 02-507 WARSZAWA, WOŁOWSKA 141, POLSKA

***POLITECHNIKA ŚLĄSKA, CENTRUM INŻYNIERII BIOMEDYCZNEJ, 44-100 GLIWICE, AKADEMICKA 2A, POLSKA

[*Inżynieria Biomateriałów*, 47-53,(2005),133-135]

Wprowadzenie

Z powodu licznych zastosowań w przemyśle i w medycynie, stopy NiTi stanowią najważniejszą grupę stopów wy-

SURFACE STRUCTURE AND CORROSION RESISTIVITY OF THE NITRIDED NiTi ALLOYS FOR MEDICAL APPLICATIONS

J. LELĄTKO*, P. PAĆZKOWSKI*, T. GORYCZKA*, T. WIERZCHOŃ**, Z. PASZENDA***, H. MORAWIEC*

*UNIVERSITY OF SILESIA, INSTITUTE OF MATERIAL SCIENCE, 40-007 KATOWICE, BANKOWA 12, POLAND,

JLELATKO@US.EDU.PL

**WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING,

02-507 WARSAW, WOŁOWSKA 141, POLAND

***SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, BIOMEDICAL ENGINEERING CENTER, 44-100 GLIWICE, AKADEMICKA 2A, POLAND

[*Engineering of Biomaterials*, 47-53,(2005),133-135]

Introduction

Among the shape memory alloys (SMA), NiTi alloys are most important because of their applications in industry and

kazujących efekt pamięci kształtu (SMA). Stopy te cechują korzystne właściwości plastyczne, zmęczeniowe, wysoka odporność korozyjna, wysoka biokompatybilność oraz wysoki współczynnik odzysku kształtu. Z powodu tych właściwości stopy NiTi stają się ważnymi materiałami pozwalającymi przewyższać liczne problemy techniczne i projektowe związane z miniaturyzacją narzędzi medycznych, oferując mniej inwazyjne i mniej traumatyczne zabiegi medyczne, poprzez zastosowania jako: samo rozszerzające się stenty kardiologiczne i urologiczne, druty ortodontyczne czy płytki do leczenia złamań kości [1].

Pomimo licznych wyników pokazujących dobre rezultaty użycia implantów ze stopów NiTi w zastosowaniach klinicznych, wciąż istnieją pewne obawy wystąpienia niepożądanych efektów ubocznych związanych z możliwością uwalniania się jonów niklu długotrwałego stosowania implantów [2]. Polepszenie biokompatybilności tych stopów w wyniku modyfikacji powierzchni rozszerza zakres ich zastosowań. Z tego powodu, dla zwiększenia odporności korozyjnej, często powierzchnia stopu pokrywana jest azotkiem tytanu TiN. Warstwy azotowane charakteryzują się niską reaktywnością chemiczną, wysoką twardością oraz odpornością na ścieranie i korozję [3-5].

W prezentowanej pracy użyto technikę azotowania jarzeniowego do wytwarzania warstw TiN na powierzchni stopów NiTi jako obiecującej metody poprawy biokompatybilności tych stopów.

Eksperyment

Warstwy TiN nanoszono na mechanicznie polerowane płytki stopu NiTi (50,6at.% Ni, $A_T=10^\circ\text{C}$), dostarczonego przez firmę AMT (Belgia). Warstwy azotowane nakładano techniką azotowania jarzeniowego w atmosferze azotu pod ciśnieniem 4 hPa w temperaturze 400°C .

Mikrostrukturę azotowanej powierzchni badano przy użyciu reflektometrii rentgenowskiej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej (JEM 3010). Cienkie folie do badań mikroskopowych wykonano metodą przekrojów poprzecznych poprzez polerowanie jonowe.

Skład chemiczny warstwy wierzchniej został określony metodą EDS. Odporność korozyjna była badana w roztworze Tyroda, przy użyciu metody potencjodynamicznej polaryzacji.

Wyniki

W TABELI 1 umieszczono wartości grubości, chropowatości i gęstości warstwy azotowanej i osnowy. Wartości te wyznaczono przy użyciu reflektometrii rentgenowskiej.

Wyniki tych pomiarów pokazują złożoną strukturę azotowanej powierzchni. Skład fazowy dla każdej warstwy został wyznaczony przy pomocy metody dyfrakcji przy stałym kącie padania wiązki pierwotnej (SKPWP). Warstwa zewnętrzna została zidentyfikowana jako mieszanina azotku TiN oraz tlenków tytanu. Kolejna warstwa zawiera tylko azotek TiN. Zewnętrzna strefa osnowy jest wzbogacona w nikiel oraz zawiera fazę Ni_2Ti . Badania pokazują także, iż powierzchnia warstwy wewnętrznej jest dobrej jakości, o chropowatości rzędu 6,9 nm, oraz posiada dużo niższą gęstość niż osnowa i warstwa azotku.

Na RYS.1 przedstawiono strukturę azotowanej powierzchni stopu. Uzyskane przy pomocy metody TEM obrazy pokazują złożoność mikrostruktury azotowanej powierzchni. Powierzchni ta, o grubości ok. 130 nm, posiada charakter wielowarstwowy. Zewnętrzna warstwa o grubości ok. 80 nm charakteryzuje się budową nanokrystaliczną (A+B na RYS.1) o wielkości ziaren rzędu kilku nm. Obserwacje, przy

medicine. This is due to the fact that they have superior properties in ductility, fatigue, corrosion and wear resistance, biocompatibility, recoverable strain, etc. Therefore, NiTi alloys have become an important material, which allows overcoming a wide range of technical and designing problems related to the miniaturisation of medical devices and offers less invasive, and thus less traumatic medical procedures, e.g. self-expanding cardiovascular and urological stents, bone fracture fixation plates or orthodontic wires [1].

Despite the fact that most previous studies showed good clinical results of nickel-titanium implants, there is still some concern that freed due to corrosion nickel ions may cause undesirable side-effects [2].

To create new applications and enhance the performance of NiTi alloys, surface modifications are important techniques to improve their biocompatibility. TiN coating due to its low chemical reactivity, high hardness and resistance to wear and corrosion has been adopted for protecting the NiTi surface [3,4].

In the present study, glow discharge nitriding technique was used to produce TiN layer as a prospective technique in surface layers production on the nearly equiatomic NiTi alloys.

Experimental

The flat specimens of the NiTi alloy (50,6at.% Ni, $A_T=10^\circ\text{C}$) delivered by AMT (Belgium) after mechanical polishing were coated with TiN layer. Surface layers were produced by nitriding under glow discharge conditions in 4 hPa nitrogen atmosphere at temperatures 400°C .

The microstructure characterization of the nitrided layer was performed using the X-ray reflectivity (XRR), and transmission (JEM 3010) electron microscope. The cross-section thin foils for the TEM observations were prepared by the ion beam polishing. The chemical composition of the layers was determined by energy dispersive spectrometry.

The corrosion resistance of the nitrided surface was tested in the physiological Tyrod's solution using the cyclic potentiodynamic polarization.

Results

The nitrided layers thickness, surface roughness, density of the nitrided layers and metal matrix, all determined from X-Ray reflectivity measurements, are put together in TABLE 1.

The results of this measurement present a complex structure of the nitrided layers. The phase composition was determined by the X-ray grazing method for each separate layer. The outer layer was identified as the mixture of the TiN nitride and titanium oxides. The following layer contained only the TiN phase (TABLE 1). The outer zone of the matrix is enriched in nickel and contains the Ni_2Ti phase. These

Warstwa Layer	Grubość Thickness [nm]	Chropowatość Surface roughness [nm]	Gęstość Density [g cm ⁻³]
TiN, tlenki tytanu TiN, titanium oxides	26.4	6.9	2.44
TiN	74.3	11.9	4.57
$\text{Ni}_2\text{Ti} + \text{NiTi}$	-	19.9	6.30

TABELA 1. Wyniki pomiarów XRR.
TABLE 1. The results of the XRR measurements.

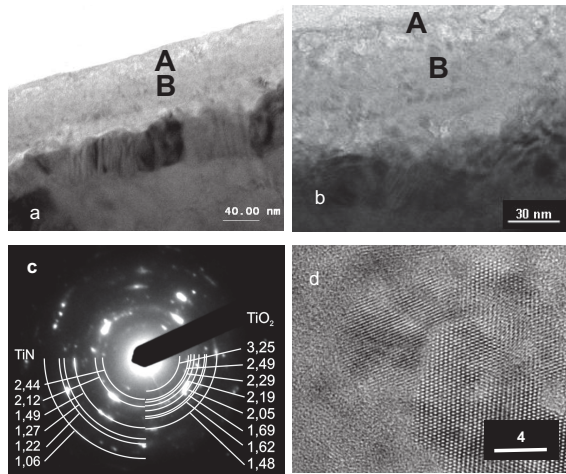


FIG. 1. Mikrostruktura azotowanej powierzchni stopu NiTi: a-mikrostruktura przekroju poprzecznego, b- obraz wysokorozdzielczy, c-obraz dyfrakcyjny uzyskany z warstwy wierzchniej.

FIG. 1. Microstructure of the nitrided layer: a, b-cross-section microstructure of the nitrided surface, c-selected area diffraction pattern, d-HREM image of the layer A.

pomocy wysokorozdzielczej mikroskopii elektronowej, pozwoliły stwierdzić występowanie dużej ilości fazy amorficznej (RYS.1d). Wraz ze zwiększeniem grubości warstwy zawartość fazy amorficznej maleje.

Skład fazowy warstw wierzchnich został określony w oparciu o dyfrakcję elektronów oraz obrazów FFT uzyskanych z obrazów wysokorozdzielczych fazy nanokrystalicznej. Wyniki wskazują, iż warstwy A+B są zbudowane głównie z TiN (RYS.1c). Warstwa A zawiera niewielką ilość tlenku TiO_2 . Tlenek ten został również zidentyfikowany w zewnętrznej warstwie przy pomocy metody SKPWP. Warstwę zewnętrzną charakteryzuje specyficzna budowa. Obserwacje mikroskopowe pokazują istnienie pustek wewnątrz warstwy A, co powoduje obniżenie jej gęstości do $2,44 \text{ g cm}^{-3}$ (TAB. 1). Pomiędzy warstwa azotowaną a osnową istnieje warstwa przejściowa fazy Ni_2Ti o grubości ok. 50 nm i rozmiarach ziaren rzędu 30-40 nm. Wyniki zamieszczone w TABLE 1 oraz obrazy mikroskopowe na RYS.1 pokazują wysoką chropowatość na obu powierzchniach warstwy przejściowej.

Pomiary korozyjne wskazują na wysoką odporność korozyjną azotowanych próbek. Ustalono wartości wynoszą odpowiednio: $E_{kor} = -66 \text{ mV}$, potencjał przebicia $E_{br} = +2143 \text{ mV}$. Wartości te są dwa razy lepsze niż uzyskane dla próbek pokrytych TiO_2 na drodze pasywacji [6].

Wnioski

1. Azotowanie powierzchni stopu NiTi metodą jarzeniową tworzy jednorodną, pod względem grubości, warstwę składającą się głównie z TiN o strukturze nanokrystalicznej
2. Azotowanie powierzchni NiTi tworzy ciekłą warstwę fazy międzymetalicznej Ni_2Ti pomiędzy warstwą zewnętrzną a osnową.
3. Powierzchnia azotowana w temperaturze 400°C wykazuje wysoką odporność korozyjną. Potencjał przebicia, pomierzony w roztworze Tyroda, wynosi $E_{br} = +2143 \text{ mV}$.

results showed that the outside layer with good quality of the surface (surface roughness 6.9 nm) has the density much lower than the nitride phase and the metallic matrix. The TEM image of the nitrided surface is shown in FIG.1. This image also showed a complex microstructure of the layer, which in fact is a multilayer of the thickness of $\sim 130 \text{ nm}$.

The outer layer, with the thickness of $\sim 80 \text{ nm}$, has a nanocrystalline structure (A+B in FIG.1a,b) with the grain size of several nm. The HRTEM observation shows that in this layer there exists large amount of an amorphous phase (FIG.1d). The decrease of the amorphous phase with the increase of distance from layer surface was observed. The phase composition of the layers was determined by indexing the selected area diffraction patterns and the FFT patterns obtained from the high resolution images. It can be seen that these layers A+B are composed mainly of the TiN phase (FIG.1c). In the layer A small amount of TiO_2 oxide was identified. This oxide was also confirmed in the outer layer using the X-ray grazing method. This layer is characterized by specific morphology. The electron microscopic observation shows the presence of voids inside the layer A. This causes that the measured density of this layer is only 2.44 g cm^{-3} (TABLE 1). Between the nitrided layer and the matrix there exists an intermediate layer of the Ni_2Ti phase with the thickness of $\sim 50 \text{ nm}$ and the grain size of 30-40 nm. The results in TABLE 1 and electron image in FIG.1a shows that this layer has high roughness on both sides.

The corrosion measurement results show the high corrosion resistance of the nitrided samples. The established value were $E_{corr} = -66 \text{ mV}$ and breakdown potential $E_{br} = +2143 \text{ mV}$. These values are twice higher than that of TiO_2 layers after passivation [5].

Conclusions

1. The nitriding of the NiTi surface at 400°C using glow discharge method, produces nanocrystalline layers of homogeneous thickness, which consist mainly of the TiN phase.
2. The nitriding of the NiTi produces the thin layer of intermetallic Ni_2Ti phase between the nitride layer and the matrix
3. The nitrided at 400°C layer shows high corrosion resistance. The breakdown potential in the physiological Tyrod's solution was $E_{br} = +2143 \text{ mV}$

Piśmiennictwo

- [1] C.M. Wayman, J. Met., 6 (1980) 129.
- [2] J.Rychänen, Proc. of the third Intern. Conf. on Shape Memory and Superelastic Technologies, California, SMST-2000, p. 251.
- [3] D.Starovetsky, I.Gotman, Surface and Coatings Technology, 148 (2001) 268-276.
- [4] Ying Fu, Xingfang Wu, Yue Wang, Bin Li, Si-ze Yang, Applied Surface Science, 157 (2000) 167-177.
- [5] D.Starovetsky, I.Gotman, Biomaterials, 22 (2001) 1853-1859.
- [6] H.Morawiec, J.Lelaćko, G.Stergioudis, T.Goryczka, A.Winiarski, P.Pączkowski, Engineering of Biomaterials, 37 (2004) 32-35.

References