

WARSTWA PLATYNOWA DLA OCHRONY TAŚM STOPU NiTiCu WYKAZUJĄCEGO EFEKT PAMIĘCI KSZTAŁTU

T. GORYCZKA¹, J. LELAŃKO¹, Z. PASZENDA²

¹ INSTYTUT NAUKI O MATERIAŁACH, UNIwersYTET ŚLĄSKI,
UL. BANKOWA 12, 40-007 KATOWICE, POLSKA

² POLITECHNIKA ŚLĄSKA, CENTRUM INŻYNIERII BIOMEDYCZNEJ,
UL. AKADEMICKA 2A, 44-100 GLIWICE, POLSKA
E-MAIL: GORYCZKA@US.EDU.PL

[*Inżynieria Biomateriałów, 63-64, (2007), 40-42*]

Wstęp

Stopy NiTi wykazujące efekt pamięci kształtu są powszechnie znane z zastosowań w medycynie. Jednakże w literaturze nadal dyskutowana jest ich biokompatybilność i odporność na korozję zwłaszcza w przypadku implantów długoterminowych [1-2]. W celu zabezpieczenia przed dyfuzją niklu ze stopu NiTi liczne metody modyfikacji powierzchni były proponowane. Pokrycie azotkami, tlenkami czy diamentopodobne wydają się być skuteczne do stworzenia bariery, która dostatecznie redukuje korozję stopów NiTi [3]. Jednakże zbyt gruba czy też za sztywna warstwa może prowadzić do zablokowania efektu pamięci kształtu. Oprócz rodzaju warstwy ważną rolę odgrywa technologia nakładania. Większość stosowanych technologii prowadzona jest w relatywnie wysokiej temperaturze powodując powstanie niekorzystnych wydzielen. Jednym ze sposobów uniknięcia tworzenia się wydzielen jest dodanie zamiennie za nikiel trzeciego pierwiastka stopowego. Szczególną uwagę zwrócono na miedź. Rondelli [4] i Wen [5] badali wpływ dodatku miedzi do NiTi na odporność korozyjną. Stwierdzili, że stop NiTiCu wykazuje wyższą odporność korozyjną niż NiTi. Dlatego może on być traktowany jako potencjalny kandydat do zastosowań medycznych. Jednakże dla długoterminowych implantów nadal wymagane jest stworzenie bariery ochronnej przed dyfuzją pierwiastków szkodliwych. Było to inspiracją do pokrycia stopu NiTiCu cienką warstwą platyny. Celem prezentowanej pracy było zbadanie struktury warstwy i jej wpływu na przebieg przemiany martenzytycznej.

Część eksperymentalna

Z pierwotnie otrzymanego wytopu o namiarowym składzie 25% at. Ni, 50 %at. Ti oraz 25% at. Cu odlano taśmę stosując metodę szybkiego schładzania z fazy ciekłej w układzie podwójnego bębna chłodzącego (TRC) [6]. Parametry procesu technologicznego podano w TABELI 1. Z taśmy wycięto próbkę o kształcie prostokąta (70mm x 20mm), której obie strony pokryto warstwą platyny w napyłarce magnetronowej. Charakterystyczne temperatury przemiany martenzytycznej wyznaczono z krzywych grzania i chłodzenia uzyskanych z różnicowego kalorymetru skaningowego (DSC). Strukturę warstwy zbadano stosując transmisyjny mikroskop elektronowy oraz technikę dyfrakcji rentgenowskiej – stałego kąta padania wiązki pierwotnej (GIXD).

PLATINUM LAYER FOR NiTiCu SHAPE MEMORY STRIP PROTECTION

T. GORYCZKA¹, J. LELAŃKO¹, Z. PASZENDA²

¹ INSTITUTE OF MATERIAL SCIENCE,
UNIVERSITY OF SILESIA,
UL. BANKOWA 12, 40-007 KATOWICE, POLAND

² SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
BIOMEDICAL ENGINEERING CENTRE,
UL. AKADEMICKA 2A, 44-100 GLIWICE, POLAND
E-MAIL: GORYCZKA@US.EDU.PL

[*Engineering of Biomaterials, 63-64, (2007), 40-42*]

Introduction

NiTi shape memory alloys have been known from their medical application. However, there is still discussion about their biocompatibility and corrosion resistivity in long term implants [1-2]. In order to prevent nickel diffusion from NiTi shape memory alloys, various surface modification have been proposed. Coating with nitrides or oxides, or carbides seems to be an attractive way to create a barrier, which sufficiently reduces corrosion of NiTi alloys [3]. However, too thick and/or stiff layer may spoil shape memory effect. Also, a key role plays coating technology. Most of them are applicable in elevated temperature, in which precipitates appear. In aim to avoid of precipitation, nickel is substituted by a third alloying element. Especial, attention was paid to copper addition. Rondelli at all [4] and Wen at all [5] studied the effect of copper addition to NiTi on the corrosion resistance. They have stated that the corrosion resistance of NiTiCu alloys is better than that one measured in binary TiNi. Thus, the NiTiCu alloy appears as a potential candidate for medical application. However, it still requests of protection against element diffusion for long period implants. It was an inspiration to cover the NiTiCu alloy with thin platinum layer and the aim of presented work was study of platinum layer structure and its influence on behavior of the martensitic transformation.

Experimental

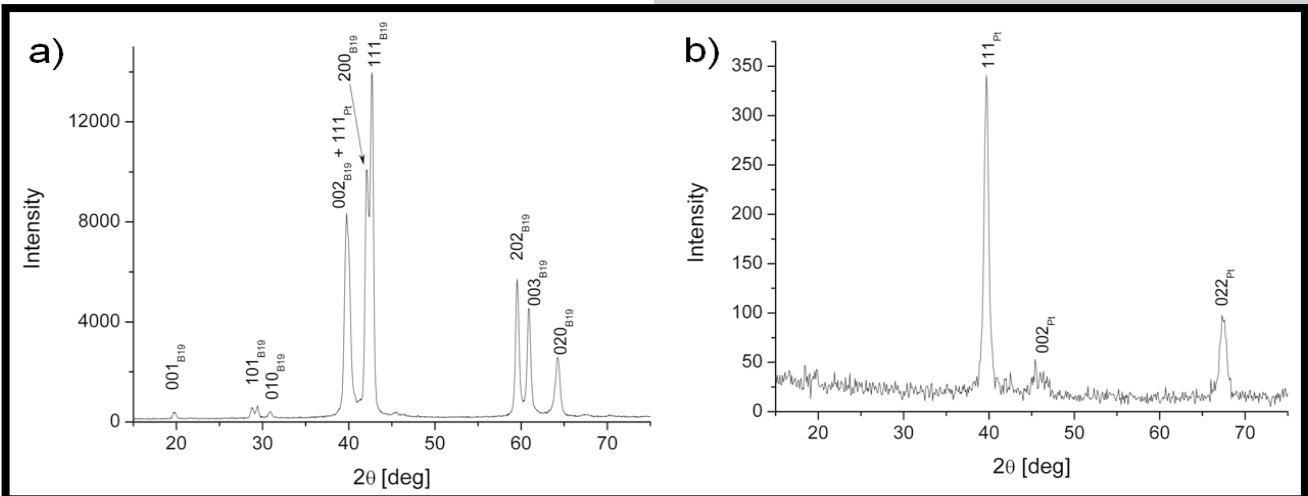
From previously cast bulk, with a nominal composition of Ni 25at.%, Ti 50at% and Cu 25at.%, the shape memory strip was produced using the twin roll casting technique (TRC) [6]. Processing parameters are given in TABLE 1. The rectangular sample (70mm x 20mm) was cut from the strip. Both surfaces of the sample were covered with platinum using magnetron sputtering technique. The characteristic temperatures of the martensitic transformation were determined from cooling/heating curves obtained in differential scanning calorimeter (DSC). Structure of the layers was studied applying transmission electron microscopy and X-ray grazing incident beam diffraction (GIXD).

Temp. kąpieli / Melt temp. [°C]	Materiał obręczy / Rim material	Prędkość obrotu bębnow / Roller's velocity [m·s ⁻¹]	Ciśnienie wtrysku / Ejection pressure [MPa]	Odległość bębnow / Pre-set gap [μm]	Średnica dyszy / Nozzle hole [mm]	Grubość / Thickness [μm]	Szerokość / Width [mm]
1395	Cu-Be-Co	0.6	0.025	100	3.0	296	45

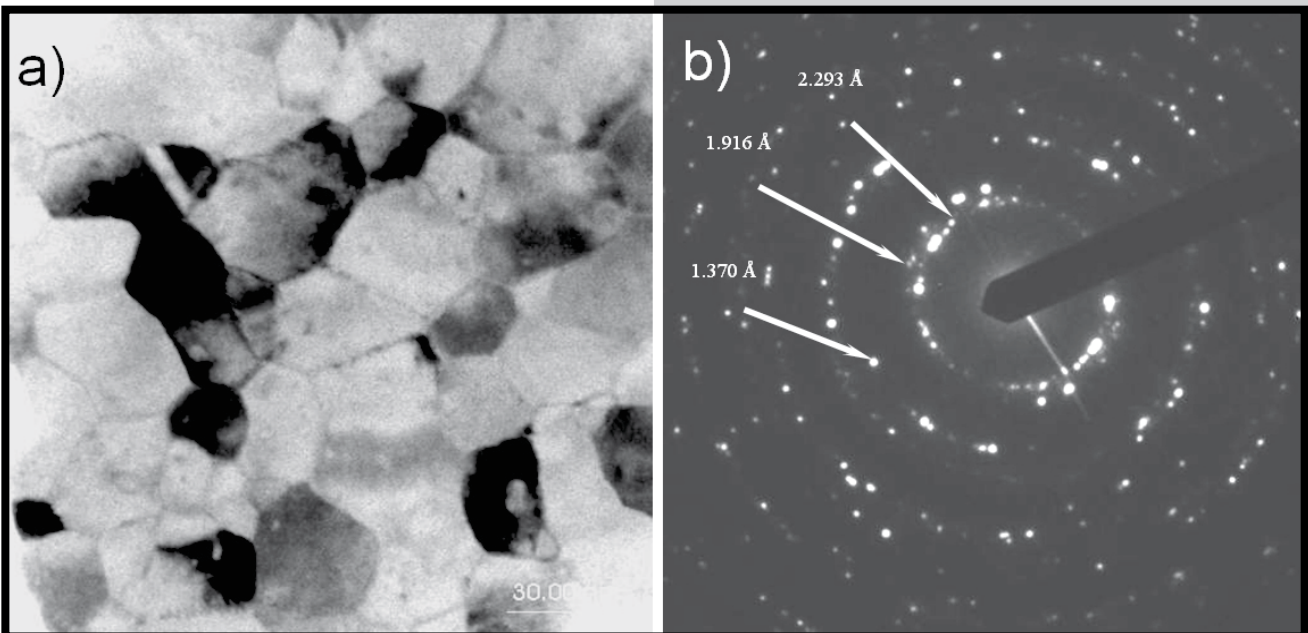
TABELA 1. Parametry procesu technologicznego wytwarzania taśmy Ni₂5Ti₅₀Cu₂₅ oraz jej wymiary.
TABLE 1. Processing parameters and dimension of the Ni₂5Ti₅₀Cu₂₅ strip.

Taśma / Strip	M _s [°C]	M _p [°C]	M _f [°C]	ΔH _{B2-B19} [J/g]	A _s [°C]	A _p [°C]	A _f [°C]	ΔH _{B19-B2} [J/g]
Stan wyjściowy / As-cast	48.3	45.8	42.6	13.16	48.2	52.3	54.6	13.17
Po pokryciu /Covered	46.5	44.6	41.5	8.7	48.6	51.0	53.1	8.81

TABELA 2. Wyniki otrzymane z termogramów DSC.
TABLE 2. The results obtained from the DSC measurements.



RYS.1. Dyfraktogramy zarejestrowane dla taśmy: a) w stanie wyjściowym w geometrii Bragg-Brentano oraz b) dla taśmy pokrytej platyną stosując technikę GIXD.
FIG.1. X-Ray diffraction patterns registered for the strip: a) as-cast in Bragg-Brentano geometry and b) after Pt sputtering using GIXD technique.



RYS.2. Obraz uzyskany przy pomocy elektronowego mikroskopu transmisyjnego warstwy platynowej (a) oraz jej elektronogram (b).
FIG.2. Plan-view TEM image of platinum layer (a) and electron diffraction pattern (b).

W celu zbadania przebiegu przemiany martenzytycznej zarejestrowano termogramy DSC dla taśmy w stanie wyjściowym oraz pokrytej warstwą platyny. Z termogramów wyznaczono temperatury początku i końca przemiany martenzytycznej jak również i odwrotnej przemiany martenzytycznej (M_s , A_s , M_f , A_f), a także ich entalpie (ΔH). Wyniki porównano w TABELI 2. Z porównania zmierzonych wartości temperatur dla taśmy w stanie wyjściowym jak i pokrytej platyną wynika, że zastosowana technologia pokrycia nie wpłynęła znacząco na temperatury przemian. Uzyskane różnice dla odpowiednich temperatur nie przekraczały 1.5 stopnia. Jednakże wartości entalpii wyznaczone dla pokrytej taśmy były niższe w porównaniu z taśmą w stanie wyjściowym. Powodem różnicy była mniejsza ilość fazy ulegającej przemianie (w przypadku pokrytej taśmy) w tej samej objętości badanego materiału.

Identyfikacja dyfraktogramu zarejestrowanego dla taśmy w stanie wyjściowym w klasycznej geometrii Bragg-Brentano, w temperaturze pokojowej, wskazuje że przemiana martenzytyczna kończy się uformowaniem martenzytu romboidalnego o strukturze typu B19 (RYSUNEK 1a). Identyfikację fazową cienkiej warstwy przeprowadzono na podstawie dyfraktogramu zarejestrowanego metodą GIXD przy stałej wartości kąta padania wiązki pierwotnej 0.5 stopnia.

Położenia linii dyfrakcyjnych wskazują na fakt, że warstwa składa się tylko z platyny (RYSUNEK 2). Obserwacje przeprowadzone za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego potwierdzają otrzymane wyniki z badań rentgenowskich (RYSUNEK 2). Ponadto ujawniły, że warstwa utworzona jest z nanokrystalicznych ziaren.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że nałożenie nanokrystalicznej warstwy platynowej na taśmę nie blokuje odwracalnej przemiany martenzytycznej, która zachodzi jednoetapowo pomiędzy fazą macierzystą B2 a martenzytem romboidalnym B19. Z tego punktu widzenia platynowa warstwa napyłana magnetronowo jest atrakcyjnym materiałem ochronny stopu NiTiCu wykazującego efekt pamięci kształtu w przypadku jego zastosowania w medycynie czy weterynarii.

Podziękowanie

Badania zostały współfinansowane z grantu PBZ-KBN-100/T08/2003.

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.

Results and discussion

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. From the curves, start and end temperature of forward and reverse martensitic transformation was determined (M_s , A_s , M_f , A_f , respectively) as well as enthalpy (ΔH) of the martensitic transformation. Results are compared in TABLE 2. It can be clearly seen that differences in characteristic transformation temperatures, for the as-cast and covered strip, are smaller than 1.5 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 pattern registered at room temperature, using Bragg-Brentano geometry, for the as-cast strip reveals that the transformation is completed by forming the B19 orthorhombic martensite (FIG.1a). The structure of the thin layer was studied using GIXD technique, where the incident beam was set at angle of 0.50 to the sample surface. The X-ray diffraction pattern shows that the layer is formed only from the crystalline platinum (FIG.1b). Observation carried out using electron transmission microscope confirms that the layer consists of platinum (FIG.2). Moreover, it was revealed that nanocrystalline grains were formed.

Summary

It was stated that the nanocrystalline platinum layer does not limit martensitic transformation in the covered strip, which reveals one step reversible martensitic transformation between the B2 parent phase and the B19 orthorhombic martensite. From this point of view magnetron sputtered platinum can be promising material for protection layer when is used NiTiCu shape memory alloy for medical or veterinary applications.

Acknowledgement

The studies were partially supported from the grant PBZ-KBN-100/T08/2003.

References

- [[4] Rondelli G., Vicentini B., *Biomaterials* 23 (2002) 639.
- [5] Wen X., Hang N., Li X., Gao Z., *Biomed. Mater. Eng.* 7 (1997) 1.
- [6] Gorczyka T., Ochcin P., Morawiec H., *Arch. of Metall. Mat.* 49 (2004) 891-901.