

PROBLEMATYKA DOBORU WŁASNOŚCI STOPU NiTi DO ZASTOSOWAŃ W CHIRURGII REKONSTRUKCYJNEJ

MARCIN KACZMAREK

INSTYTUT MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH,
POLITECHNIKA ŚLĄSKA
E-MAIL: MARCIN.KACZMAREK@POLSL.PL

[*Inżynieria Biomateriałów, 65-66, (2007), 55-56*]

Wprowadzenie

Stale odporne na korozję, stopy tytanu oraz stopu kobaltu stanowią podstawową grupę biomateriałów metalowych [1-7]. Jednakże w ostatnich latach obserwuje się wzmożone zainteresowanie stopami NiTi jako biomateriałami. Zespół szczególnych własności tych stopów (zjawisko pamięci kształtu oraz nadsprężystość) predestynuje je do zastosowań klinicznych. Rozważając stopy NiTi jako biomateriały, należy mieć na uwadze, iż muszą one posiadać szereg własności użytkowych, zarówno w odniesieniu do własności mechanicznych, fizyko-chemicznych, jak również biologicznych. Najnowsze doniesienia literaturowe poświęcone stopom NiTi koncentrują się na zagadnieniach związanych z własnościami mechanicznymi oraz fizyko-chemicznymi, zapewniającymi bezpieczne stosowanie tych stopów w praktyce klinicznej [8-15].

Materiał i metody

Do badań wykorzystano stop NiTi w stanie nadsprężystym produkcji firmy Memometal. Skład chemiczny stopu wykorzystanego do badań spełniał zalecenia normy ASTM F 2063. Badania przeprowadzone zostały na próbkach płaskich (długość $l=21\text{mm}$, szerokość $w=16\text{mm}$, grubość $g=1\text{mm}$). W celu określenia wpływu różnych metod modyfikacji powierzchni na odporność korozyjną stopu, przeprowadzono następujące zabiegi obróbki powierzchniowej:

- polerowanie elektrolityczne – w kąpieli opracowanej przez autora. Zastosowane gęstości prądu mieściły się w zakresie $5\text{--}50\text{ A/dm}^2$,
 - pasywację we wrzącej wodzie przez 1 godzinę,
 - naniesienie warstwy węglowej w procesie RF PCVD (Radio Frequency Plasma Chemical Vapour Deposition).
- Zasadniczym celem przeprowadzonych badań było określenie odporności korozyjnej stopu NiTi o zmodyfikowanych powierzchniach w sztucznych płynach ustrojowych, adekwatnych z punktu widzenia zastosowań klinicznych. Badania przeprowadzone zostały w następujących roztworach:
- płyn fizjologiczny Tyrode'a,
 - sztuczny mocz,
 - sztuczne osocze.

Badania odporności korozyjnej analizowanego stopu przeprowadzono z wykorzystaniem metody potencjodynamicznej w oparciu o rejestrację krzywych polaryzacji anodowej. Do badań wykorzystano potencjostat PGP 201. Badania odporności na korozję wżerową były podzielone na dwa etapy. Pierwszy etap odbywał się w warunkach bezprądowych i polegał na ustaleniu potencjału korozyjnego Ekor. Ustalenie potencjału następowało w czasie 120min.

ISSUES OF PROPERTIES SELECTION OF NiTi ALLOY APPLIED IN OPERATIONAL CARDIOLOGY AND UROLOGY

MARCIN KACZMAREK

INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS, SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, POLAND
E-MAIL: MARCIN.KACZMAREK@POLSL.PL

[*Engineering of Biomaterials, 65-66, (2007), 55-56*]

Introduction

Stainless steels, titanium alloys and cobalt alloys are commonly used as biomaterials [1-7]. Nowadays NiTi shape memory alloys are also introduced to clinical practice. The major advantage of these biomaterials refers to their unique properties, i.e. a thermal shape memory effect and a superelasticity. When shape memory alloys are considered as candidates to be applied in medical devices, they must be able to fulfil functional requirements related not only to their mechanical reliability but also to their chemical reliability (*in vivo* degradation, decomposition and dissolution, corrosion, etc.) and their biological reliability (biocompatibility, cytotoxicity, carcinogenicity, anti-thrombogenicity, antigenicity, etc.). A great body of research was done to understand the mechanical and physiochemical properties to this extraordinary biomaterial and introduce it to clinical practice [8-15].

Material and methods

The corrosion tests were carried out on NiTi alloy intended for implants. The chemical composition of the alloy (Ni–55,5%, Ti–balance) met the requirements of the ASTM 2063 standard. The tests were carried out on samples in the form of a flat bar (length $l=21\text{mm}$, width $w=16\text{mm}$ and thickness equal to 1mm). In order to evaluate the influence of diverse methods of surface modification on the corrosion resistance of the alloy, the following surface treatments were applied:

- electropolishing – previously ground samples (#800) were electropolished in the HF-based solution worked out by the author. Current densities were in the range $5\text{--}50\text{ A/dm}^2$,
- passivation – the passivation process was carried out in boiling water for 1 hour,
- deposition of carbon layer – the carbon layer was deposited with the use of RF PCVD (Radio Frequency Plasma Chemical Vapour Deposition) process.

The electrochemical tests of the investigated alloy were performed with the use of a potentiodynamic method by recording of anodic polarization curves. In the tests the scan rate was equal to 1mV/sec . The PGP 201 potentiostat with the software for electrochemical tests was applied. The saturated calomel electrode (SCE) was applied as the reference electrode and the auxiliary electrode was a platinum foil. The exposed area of the specimen was equal to 1cm^2 . The scanning direction was reversed when the anodic current density reached $100\mu\text{A/cm}^2$.

Drugim etapem była rejestracja krzywych polaryzacji anodowej prowadzona ze stałą szybkością zmian potencjału wynoszącą 1mV/s. Badania przeprowadzono w temperaturze $37\pm 1^\circ\text{C}$. Powierzchnia badanych próbek wynosiła 1 cm^2 . Elektrode odniesienia stanowiła nasycona elektroda kalomelowa (NEK). Jako elektroda pomocnicza zastosowana została elektroda platynowa.

Wyniki

Badania odporności korozyjnej stopu NiTi przeprowadzone w płynie fizjologicznym Tyrode'a wykazały, iż zaproponowane metody obróbki powierzchniowej zapewniają dobrą odporność na korozję wżerową. Średnie wartości potencjałów: korozyjnego, transpasywacji oraz repasywacji wynosiły odpowiednio: $E_{\text{kor}}=-107\text{mV}$, $E_{\text{tr}}=1336\text{mV}$ i $E_{\text{rp}}=1322\text{mV}$.

Badania odporności na korozję wżerową przeprowadzone w sztucznym moczu nie wykazały istotnej zmiany odporności korozyjnej w odniesieniu do próbek badanych w roztworze Tyrode'a. Średnie wartości potencjałów: korozyjnego, transpasywacji oraz repasywacji wynosiły odpowiednio: $E_{\text{kor}}=-175\text{mV}$, $E_{\text{tr}}=1261\text{mV}$ i $E_{\text{rp}}=1328\text{mV}$.

Również badania przeprowadzone w roztworze sztucznego osocza nie wykazały istotnych różnic w odporności korozyjnej w odniesieniu do próbek badanych w roztworze Tyrode'a oraz w roztworze sztucznego moczu. Średnie wartości potencjałów: korozyjnego, transpasywacji oraz repasywacji wynosiły odpowiednio: $E_{\text{kor}}=-104\text{mV}$, $E_{\text{tr}}=1307\text{mV}$ i $E_{\text{rp}}=1344\text{mV}$.

Badania odporności korozyjnej stopu NiTi przeprowadzone w sztucznych płynach ustrojowych wykazały, iż proponowane metody obróbki powierzchniowej zapewniają dobrą odporność na korozję wżerową. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, iż zaproponowane metody modyfikacji powierzchni mogą być wykorzystane dla implantów stosowanych w kardiologii oraz urologii.

Results

The electrochemical tests carried out in the Tyrode's solution revealed that all the suggested surface modifications ensure good corrosion resistance. The mean values of the corrosion potential, the transpassivation potential and the repassivation potential of the tested samples was equal to $E_{\text{corr}}=-107\text{mV}$, $E_{\text{tr}}=1336\text{mV}$ and $E_{\text{rp}}=1322\text{mV}$ respectively.

The electrochemical tests carried out in the artificial urine did not reveal significant changes of the corrosion resistance with reference to the samples tested in the Tyrode's solution. The mean values of the corrosion potential, the transpassivation potential and the repassivation potential of the tested samples was equal to $E_{\text{corr}}=-175\text{mV}$, $E_{\text{tr}}=1261\text{mV}$ and $E_{\text{rp}}=1328\text{mV}$ respectively.

The corrosion resistance tests carried out in the artificial plasma also did not revealed the decrease of the corrosion resistance with respect to the samples tested in the Tyrode's solution and the artificial urine. The mean values of the corrosion potential, the transpassivation potential and the repassivation potential of the tested samples was equal to $E_{\text{corr}}=-104\text{mV}$, $E_{\text{tr}}=1307\text{mV}$ and $E_{\text{rp}}=1344\text{mV}$ respectively.

The research revealed that the proposed surface modifications of the NiTi alloy ensure good corrosion resistance in the selected body fluids. On the basis of the obtained results it can be stated that the suggested surface treatment can be used for implants applied in cardiology and urology.

Piśmiennictwo

- [1] Z. Paszenda, J. Tyrlik-Held, J. Marciniak, A. Włodarczyk, Corrosion resistance of Cr-Ni-Mo steel intended for implants used in operative cardiology, Proceedings of the 9th International Scientific Conference „Achievements in Mechanical and Materials Engineering 2000”, Gliwice-Sopot-Gdańsk, 2000, 425-428.
- [2] J. Szewczenko, J. Marciniak, Corrosion of Cr-Ni-Mo steel implants electrically stimulated, Journal of Materials Processing Technology, 175, 2006, 404-410.
- [3] W. Walke, Z. Paszenda, J. Tyrlik-Held, Corrosion resistance and chemical composition investigations of passive layer on the implants surface of Co-Cr-W-Ni alloy, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2006, vol. 16, 1-2, 74-79.
- [4] W. Chrzanowski, Corrosion behavior of Ti6Al7Nb alloy after different surface treatments, Journal of Achievements in Material and Manufacturing Engineering, Vol 18, Issue 1-2, September October 2006, 67-70.
- [5] W. Kajzer, A. Krauze, W. Walke, J. Marciniak, Corrosion resistance of Cr-Ni-Mo steel in simulated body fluids, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, vol. 18 (1-2), 2006, 115 - 118.
- [6] E. Krasicka-Cydzik, K. Kowalski, I. Glazowska, Electrochemical formation of bioactive surface layer on titanium, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, vol. 18 (1-2), 2006, 147 - 150.
- [7] A. Krauze, A. Ziębowicz, J. Marciniak, Corrosion resistance of intramedullary nails used in elastic osteosynthesis of children, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, vol. 13, 355 - 358

References

- [8] S. A. Shabalovskaya, Surface, corrosion and biocompatibility aspects of Nitinol as an implant material, Bio-Medical Materials and Engineering 12 (2002) 69-109.
- [9] F. J. Gil, J. A. Planell: Shape memory alloys for medical applications, Proc Instn Mech Engrs Vol 212 Part H, 473 - 488.
- [10] H. Yang, L. Qian, Z. Zhou, X. Ju, H. Dong, Effect of surface treatment by ceramic conversion on the fretting behavior of NiTi shape memory alloy, Tribology Letters Volume: 25, Issue: 3, March 2007, pp. 215 - 224.
- [11] C.L. Chu, C.Y. Chung, P.K. Chu, Surface oxidation of NiTi shape memory alloy in a boiling aqueous solution containing hydrogen peroxide, Materials Science & Engineering A Volume: 417, Issue: 1-2, February 15, 2006, pp. 104-109.
- [12] J. Wang, N. Li, G. Rao, E. Han, W. Ke, Stress corrosion cracking of NiTi in artificial saliva, Dental Materials Volume: 23, Issue: 2, February, 2007, pp. 133-137.
- [13] M.H. Wong, F.T. Cheng, G.K.M. Pang, H.C. Man, Characterization of oxide film formed on NiTi by laser oxidation, Materials Science & Engineering A Volume: 448, Issue: 1-2, March 15, 2007, pp. 97-103.
- [14] A. Michiardi, C. Aparicio, J.A. Planell, F.J. Gil, Electrochemical behaviour of oxidized NiTi shape memory alloys for biomedical applications, Surface & Coatings Technology Volume: 201, Issue: 14, April 2, 2007, pp. 6484-6488.
- [15] X. Ju, H. Dong, Plasma surface modification of NiTi shape memory alloy, Surface & Coatings Technology Volume: 201, Issue: 3-4, October 5, 2006, pp. 1542-1547.