

- [1] Poncet P. P., Nitinol medical device design considerations. Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies California 2000 pp. 441-455.
- [2] Pelton A.R., Stockel D., Duerig T.W., Medical uses of NiTiNol Materials Science Forum 327-328 (2000) pp. 63-70.
- [3] Duerig T. W., Zadno R.: An engineers perspective of pseudoelasticity. Engineering Aspect of Shape Memory Alloys, London 1990 pp. 369-393.
- [4] C. Lauritzen, Y. Sugawara, O. Kocabalkan, R. Olsson., Scand. J. Plast. Reconstr. Hand Surg. 32 (1998) pp.331-339.
- [5] Idelsohn S., Pena S, Lacroix D, Planell S. A., Gil F. S., Continuous mandibular distraction osteogenesis using superelastic shape memory alloy (SMA). J. Mater. Sci.: Materials in Medicine 15 (2004) pp. 541-546.
- [6] Lekston Z, Drugacz J, Morawiec H., Application of superelastic NiTi wires for mandibular distraction. Materials Science and Engineering A 378 (2004) pp. 537-541.
- [7] Morawiec H., Lekston Z., Kobus K., Węgrzyn M., Drugacz J., Superelastic NiTi springs for corrective skull operations in children with craniosynostosis. J. Mater. Sci. May (2007).

- [8] Li D. Y., Chen L. Q., Shape of rhombohedral coherent Ti11Ni14 precipitate in a cubic matrix and its growth and dissolution during constrained ageing. Acta Mater. 45 (1997) pp. 2435-2442.
- [9] Tirry W, Schryvers., Quantitative determination of strain fields around Ni₄Ti₃ precipitates in NiTi. Acta Materialia 53 (2005) pp. 1041-1049.
- [10] Chumlyakov Yu. I., Kireeva I. V., Litviniva E. I., Lisyuk A. G., Superelasticity during the elastic twinning, slip and martensitic transformation. Proceed. of Second International Conf. on Shape Memory and Superelastic Technologies, California, 1997 pp. 29-34.
- [11] Chumlyakov Yu. I., Kireeva I. V., Lisyuk A. G., Zuev Yu. L., Superelasticity and shape-memory effects in Ti-Ni single crystal. Proceed. of Second International Conf. on Shape Memory and Superelastic Technologies, California, 1997 pp. 7-12.
- [12] Pelton A. R., DiCello J., Miyazaki S., Optimization of processing and properties of medical-grade Nitinol wire. Min. Invas. Ther. & Allied Technol. 9 (1) (2000) pp. 107-118.

ZMIANA ODPORNOŚCI KOROZYJNEJ MATERIAŁÓW PO OBRÓBCE POWIERZCHNIOWEJ DLA ZASTOSOWAŃ BIOMEDYCZNYCH

KRZYSZTOF MENDZIK, MAŁGORZATA LUBAS, JÓZEF JASIŃSKI,
LEOPOLD JEZIORSKI, MICHAŁ SZOTA

INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ, WIPMiFS,
POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA,
AL. ARMII KRAJOWEJ 19, 42-200 CZĘSTOCHOWA

[Inżynieria Biomateriałów, 67-68, (2007), 42-44]

Wstęp

Obecnie intensywnie rozwija się biomedycyna w dziedzinie rekonstrukcji uszkodzonych struktur anatomicznych i wymaga to poszukiwania nowych, lepszych biomateriałów na implanty [1]. Trwają badania nad metodami inżynierii powierzchni poprawy właściwości stosowanych już w medycynie materiałów [2]. Implanty stabilizujące w postaci koszyków, siatek, jak również oprzyrządowanie medyczne stosowane m.in. w alloplastyce stawów [3], muszą charakteryzować się dobrą odpornością korozyjną w środowisku płynów fizjologicznych [4,5]. W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki badań odporności korozyjnej materiałów stosowanych w chirurgii ortopedycznej.

Materiał i metodyka badań

Do badań stosowano tytan techniczny (grade 1 zgodnie z normą ISO 5832-2, ASTM B 265-99) z atestem biomedycznym o składzie przedstawionym w TABELI 1.

Próbki do badań wycięto z blachy o grubości 2mm. Powierzchnię przed obróbką cieplno-chemiczną szlifowano, a następnie odtłuszczono przemywając alkoholem etylowym. Następnie przeprowadzono utlenianie tytanu w złożu fluidalnym w atmosferze powietrza przy parametrach przedstawionych w TABELI 2.

CORROSION RESISTANCE CHANGES OF MATERIALS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS AFTER SURFACE TREATMENT

KRZYSZTOF MENDZIK, MAŁGORZATA LUBAS, LEOPOLD JEZIORSKI,
JÓZEF JASIŃSKI, MICHAŁ SZOTA

INSTITUTE OF MATERIAL ENGINEERING,
TECHNICAL UNIVERSITY OF CZĘSTOCHOWA,
AL. ARMII KRAJOWEJ 19, 42-200 CZĘSTOCHOWA

[Engineering of Biomaterials, 67-68, (2007), 42-44]

Introduction

Biomedicine is intensively developing in the field of reconstruction of damaged anatomical structures, and after it goes a need of searching new, better biomaterials, among other things for implants [1], or improving methods to receive better properties of known in this field materials [2]. Secondary hip arthroplasty needs the massive and frozen bone grafts and metal stabilizers in the form of nets and baskets [3], which have to among other things be characterized by good corrosion resistance in body fluids environment [4,5].

Experimental method

Test specimens were cut off from technical pure titanium (Ti grade 1 - ISO 5832-2, ASTM B 265-99) sheet thickness 2mm. Chemical composition of used titanium is shown in TABLE 1.

Skład chemiczny / Chemical composition [%mas]					
Fe	C	N	O	H	Ti
0,035	0,009	0,002	0,063	0,028	reszta

TABELA 1. Skład chemiczny tytanu stosowanego do badań.

TABLE 1. Chemical composition of titanium used in experiments.

Warunki utleniania / Oxidation parameters		$\log Z _{f=1\text{mHz}}$	$\varphi_{f=1\text{mHz}}$	R_2	C_1	R_3	n_1
		$ Z $ w Ω	deg	$\text{k}\Omega\text{cm}^2$	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$	$\text{M}\Omega\text{cm}^2$	
Przed utlenianiem / Before oxidation		6,5	32	2	10	4	0,94
Po utlenianiu / After oxidation	803 K, 8 h	6,2	40	35	0,4	7	0,86
	833 K, 4 h	6,3	40	26	0,5	8	0,87
	863 K, 8 h	6,1	37	6,1	0,2	11	0,87
	893 K, 4 h	6,2	35	5,5	0,2	8	0,89
	923 K, 8 h	6,1	28	5,7	0,1	3	0,88

TABELA 2. Dane pomiarów impedancyjnych.
TABLE 2. Impedance measurements data.

Badania właściwości korozyjnych tytanu przed i po utlenianiu wykonano w roztworze Ringera o składzie: NaCl 8,6g+KCl 0,3g+CaCl₂ 0,48g w dm³ (nieodpowietrzany, temperatura pokojowa). Powierzchnię próbek przygotowano przez odtłuszczenie acetonem i zmycie metanolem bezpośrednio przed pomiarem. Elektrochemiczne pomiary korozyjne przeprowadzono w układzie trójelektrodowym: elektroda badana o pow. 1,25 cm², elektroda odniesienia: NEK, elektroda pomocnicza: siatka platynowa. Pomiar E_{kor} wykonano względem NEK przez 1h oraz po pomiarze impedancyjnym (po 4h). Pomiar impedancji przy E_{kor} po 1h ekspozycji: 50kHz±0,5mHz, amplituda potencjału AC: 10mV do 0,5Hz, następnie 100mV, 10 punktów na dekadę częstotliwości.

Wyniki badań i ich analiza

Badania odporności na korozję przeprowadzono z zastosowaniem roztworu Ringera, który imituje warunki panujące w ciele ludzkim. Rejestrowano zmiany potencjału korozyjnego E_{kor} w czasie 1h, po tym czasie stabilizował się, a następnie rozpoczynano pomiary impedancji. Przykładowe wykresy impedancyjne przedstawiono na RYS.1.

Na wykresach impedancji nie przedstawiono krzywych dla tytanu po utlenianiu w temperaturze 863K oraz 893K. Pokrywały się one z krzywą otrzymaną dla tytanu po utlenianiu w temperaturze 833K i dla lepszej czytelności wykresu nie wstawiono ich na RYS.1.

Badania impedancji pozwoliły na wyznaczenie wartości charakterystycznych parametrów. Wyniki tych badań umożliwiają także przybliżenie budowy wytworzonych powłok tlenkowych na tytanie w aspekcie ochrony przed korozją. Otrzymane wartości danych uzyskanych w pomiarach impedancyjnych zestawiono w TABELI 2.

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na występowanie dwóch stref powłok tlenkowych odpowiedzialnych za odporność na korozję. Są to strefa porowata oraz barierowa, z których ta druga odpowiada głównie za właściwości korozyjne tytanu po utlenianiu. Dla tytanu niepoddanego obróbce na krzywej impedancji występuje tylko jeden rozmyty pik,

Before oxidation titanium samples were polished using 1000 grit SiC abrasive paper, followed by degreasing with ethanol. The titanium oxidation process in fluidized bed was carried out in air atmosphere using parameters shown in TABLE 2.

Studies of anodic dissolution were performed mostly in nonde-aerated Ringer's solution: NaCl 8,6g+KCl 0,3g+CaCl₂ 0,48g in dm³ at ambient temperature. Bulk Ti was used for comparison purpose. Prior to the test, samples were degreased in acetone and then rinsed with methanol. Electrochemical measurements were performed using Autolab system (GPSTAT 20+FRA) with dedicated software GPES 4.4 and FRA 2.3. A three-electrode cell was used. The exposed surface area of working electrode was 1.3 cm². A saturated calomel electrode was implemented as the reference and all reported values of potential are expressed versus this electrode. Impedance spectra (amplitude: 10 mV to 0,5Hz, and then 100mV, peak to peak, frequency range: 50kHz–5mHz, 10 points per frequency decade) were taken at the corrosion potentials and selected anodic potentials, after the current was allowed to stabilize.

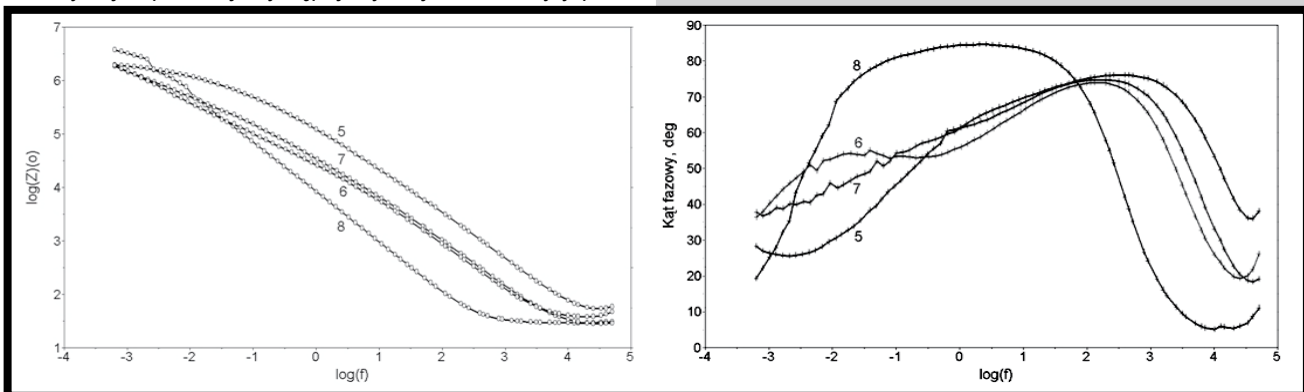
Results and discussion

Corrosion resistance investigations were carried out in Ringer's solution to imitate human body fluids environment. After 1h exposition to the solution corrosion potential E_{corr} was stabilized, and then there was impedance spectra made, which examples of obtained curves are shown in FIG.1.

In the impedance spectra there is not curves obtained for titanium after oxidation at 863 and 893K presented. These curves are similar to to the curve observed for titanium oxidized at 833K for 4h.

Impedance measurement gives a specify data, on the basis of which there can be obtained close view about characteristics of produced oxide coatings in corrosion resistance aspect. Data from impedance investigation is presented in TABLE 2.

Results of the investigations presented in this work suggest that oxide coatings on titanium after oxidation in fluidized bed are composed of two zones. The outer zone of the coating is porous and under it in a coating-titanium interface there is barrier zone. For untreated titanium only one wide



RYS.1. Wykresy impedancji dla tytanu przed i po utlenianiu w złożu fluidalnym: 5–923K, 8h; 6–833K, 4h; 7–803K, 8h; 8–titanium przed utlenianiem.

FIG.1. Impedance diagrams for Ti before and after oxidation in fluidized bed: 5–923K, 8h; 6–833K, 4h; 7–803K, 8h; 8–titanium before oxidation.

natomiast po utlenianiu pojawia się drugi pik przy większych potencjałach anodowania. Autorzy pracy [6] sugerują, że drugi pik widoczny na RYS.1 przy wartościach $\log(f)$ wynoszących 2÷3, może być związany z tworzeniem się strefy porowatej powłoki tlenkowej, charakteryzującej się porami zamkniętymi niedochodzącymi do powierzchni.

O grubości strefy porowatej świadczy pojemność międzycząsteczowa C_1 . Otrzymana dla tytanu bez obróbki wartość 10 jest charakterystyczna dla metali bez powłoki. Najmniejszą wartość C_1 obserwuje się dla tytanu po utlenianiu w temperaturze 923K w czasie 8h, co sugeruje, że grubość strefy porowatej w powłoce wytworzonej przy tych parametrach jest największa. Mniejsze grubości tej strefy występują po utlenianiu w temperaturze 863 oraz 893 K. Natomiast wyniki dla tytanu po utlenianiu w temperaturze 803 i 833K sugerują, że grubości strefy porowatej są znacznie mniejsze. Stopień porowatości tej strefy można określić na podstawie rezystancji R_2 . Mniejsze wartości R_2 świadczą o większym udziale porów w powłoce tlenkowej. Wartości rezystancji strefy porowatej uzyskane dla tytanu po utlenianiu sugerują, że porowatość tych powłok jest tym większa im większa jest grubość powłoki. Porowatość powłok zależy, zatem od temperatury i czasu utleniania tytanu.

Na podstawie analizy wszystkich uzyskanych wyników w badaniach odporności na korozję trudno jest rozstrzygnąć, które z zastosowanych warunków utleniania tytanu w złożu fluidalnym dają najlepsze rezultaty w poprawie właściwości korozyjnych i wymaga dalszych badań. Jak wcześniej jednak wspomniano za odporność korozyjną odpowiada głównie strefa barierowa powstającej powłoki. Uzyskane wartości rezystancji strefy barierowej R_3 , wykazały, że największą jej szczelność uzyskuje się po utlenianiu tytanu w temperaturze 863K w czasie 8 h. Najmniej odporne strefy barierowe występują na tytanie w stanie wyjściowym oraz po utlenianiu w temperaturze 923K.

Można natomiast zdecydowanie stwierdzić, że utlenianie tytanu zwiększa jego odporność na korozję w roztworze Ringera w stosunku do stanu przed obróbką cieplno-chemiczną.

Wnioski

1. Uzyskanie znacznej poprawy odporności na korozję tytanu poprzez utlenianie w złożu fluidalnym jest możliwe przez wytworzenie powłoki o dobrej szczelności strefy barierowej, nie zależnej od grubości powłoki tlenkowej. Najlepsze cechy strefy barierowej uzyskuje się po utlenianiu w temperaturze 863K w czasie 8h.

2. Otrzymywanie powłok tlenkowych na tytanie, charakteryzujących się grubością od ok. 1 μ m do 4,5 μ m i wiąże się ze wzrostem porowatości powłok. Zbyt duża porowatość pokrywających powierzchnię powłok niekorzystnie wpływa na właściwości korozyjne tytanu po utlenianiu.

Podziękowania

Praca częściowo finansowana ze środków Ministra Nauki, w ramach realizacji Programu Wieloletniego pt. „Doskonalenie systemów rozwoju innowacyjności w produkcji i eksploatacji w latach 2004 – 2008” – PW 004/ITE/02/2005 oraz projektu badawczego 3T08C 051 29.

pick was observed in impedance spectra. For oxidized samples second pick was obtained. This second pick at $\log(f)$ equal to 2÷3 can be correlated with porous zone existence in oxide coatings (pores are inside the oxide, not open to the surface) what is suggested by other authors [6].

Thickness of the porous zone could be evaluated on double layer capacitance C_1 values. C_1 equal to 10 is for metals without coating and this value was obtained for untreated titanium. The lowest rate of the capacitance was observed for titanium oxidized at 923K for 8h what suggest that thickness of porous zone and all coating is the biggest from measured samples. Much more thinner porous zones should be on titanium surfaces after oxidation at 803 and 833K, because C_1 values measured for these samples were much different from others (TAB.2). Porosity of these zones is correlated with their thickness. The thicker is porous zone the bigger is its porosity, what resistance R_2 of porous zone indicates.

Analysis of all obtained data in corrosion measurements does not give an exact answer which titanium oxidation parameters give the best surface properties in corrosion resistance aspect. However corrosion resistance is mainly dependant of barrier zone proof to aggressive environment. Values of barrier zone resistance R_3 suggest that the best properties of this zone were received after titanium oxidation at temperature 863K for 8-hour time. The least resistant barrier zones are in the oxide coating produced at 923K and on titanium before oxidation process.

There can be definitely stated that oxidation process in fluidized bed betters the corrosion properties of titanium in body fluids solution.

Conclusions

1. To receive significant increase in corrosion resistance of titanium after oxidation in fluidized bed it is important to get an oxide coating with barrier zone of proper proof properties, what does not corresponds with thickness of this coating. The best properties of barrier zone were obtained for titanium oxidized at 863K during 8h time.

2. Production of titanium oxide coatings, which thickness varies from 1 to 4,5 μ m, involve increasing of their porosity. Too high porosity of oxide coating unfavorably influences on corrosion properties of oxidized titanium.

Acknowledgements

This work was partly financially supported by Polish Ministry – PW 004/ITE/02/2005 and partly by project 3T08C 051 29.

Piśmiennictwo

References

- [1] D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yashiro; Design and mechanical properties of β type titanium alloys for implant materials, Materials Science and Engineering A243, 1998, 244÷249.
- [2] M.C. Garcia-Alonso, L. Saldaña, G. Valles, J.L. Gonzalez-Carrasco, J. Gonzalez-Cabrero, M.E. Martinez, E. Gil-Garay, L. Munuera; In vitro corrosion behaviour and osteoblast response of thermally oxidised Ti6Al4V alloy, Biomaterials, 2003, 19÷26.
- [3] B. Wójcik, J. Jasiński, B. Stodolnik, L. Jeziorski, M. Lubas, T. Gaździk; System stabilizacji przeszczepu kostnego allogenicznego w protezoplastyce rekonstrukcyjnej i rewizyjnej panewek endoprotez stawu biodrowego, Inżynieria Biomateriałów nr 28, 2003.
- [4] S. Król, J. Hubackova, A. Hulak; Odporność korozyjna powierzchniowo natlenionego tytanu do zastosowania na implanty. Zeszyty Naukowe Politechniki Opolskiej, Mechanika 57, 1998, 71-74
- [5] J. Łaskawiec, R. Michalik; Corrosion resistance of titanium alloys for dentistry. Inżynieria Materiałowa 4, 2001, 565-567
- [6] C. Jaeggi, P. Kern, J. Michler, T. Zehnder, H. Siegenthaler; Anodic thin films on titanium used as masks for surface micropatterning of biomedical devices. Surface and Coating Technology 200, 2005, 1913-1919.