

STABILNOŚĆ WARSTWY PLATYNOWEJ OSADZONEJ NA STOPIE NiTiCo WYKAZUJĄCYM EFEKT PAMIĘCI KSZTAŁTU

T.GORYCZKA*, J.LEŁĄTKO, E.RÓWIŃSKI

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

*MAILTO: TOMASZ.GORYCZKA@US.EDU.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 89-91, (2009), 72-74]

Wstęp

Stopy Ni-Ti-Co wykazujące efekt pamięci kształtu z zawartością Co nie większą niż 3%at są z powodzeniem stosowane w medycynie na krótko-terminowe implanty. Liczne przykłady opisane w literaturze wskazują, że stopy te często są używane na druty ortodontyczne oraz klamry do spajania złamań kostnych [1,2]. W porównaniu do tradycyjnych dwuskładnikowych stopów NiTi, wprowadzenie kilku procent kobaltu w miejsce niklu poszerza temperaturową pętlę histerezy odwracalnej przemiany martenzytycznej. Powoduje to opóźnienie zainicjowania efektu pamięci kształtu, co w konsekwencji poprawia komfort prowadzenia operacji wydłużając czas potrzebny na przygotowanie odpowiedniego kształtu klamry czy też drutu. Zarówno stopy NiTi jak i zmodyfikowane stopy NiTiCo charakteryzują się dobrą biologicznością oraz odpornością korozyjną. Jednakże istnieje obawa uwalniania atomów niklu i kobaltu, w postaci jonów, z implantów wykonanych z tych stopów do organizmu ludzkiego stwarzając rakotwórcze zagrożenie. Dlatego, w implantach długoterminowych, powierzchnię stopów wykazujących efekt pamięci kształtu pokrywa się warstwami ochronnymi. Znaną są z danych literaturowych pokrycia stopów NiTi azotkiem tytanu, tlenkami lub węglem, co tworzy barierę zapobiegającą dyfuzji niklu i skutecznie ogranicza korozję [3]. Dla stopów Ni-Ti-Co korzystnym rozwiązaniem jest również pokrycie powierzchni stopu cienką, ochronną warstwą platyny [4].

Powszechnie znanym jest fakt, że organizm ludzki traktuje implant, jako intruza powodującego lokalne podwyższenie temperatury. Było to powodem podjęcia badań nad stabilnością warstwy platyny w podwyższonych temperaturach.

Część eksperymentalna

Cienka warstwa platyny została napyłona przy użyciu napyłarki magnetronej na obie wytrawione powierzchnie stopu o składzie chemicznym: Ti-47%at. Ni-3%at. Co. Taśmę odlano stosując technikę szybkiego schładzania z fazy ciekłej w układzie podwójnego bębna chłodzącego. Grubość otrzymanej warstwy wyniosła 1.45 μ m. Nanoszenie warstwy odbyło się przy zastosowaniu stałej mocy 100W z szybkością nanoszenia 0.5nm/s. Struktura warstwy platynowej oraz jej skład chemiczny był badany stosując elektronowy mikroskop skaningowy (JSM-6480) oraz transmisyjny mikroskop elektronowy (JEM 3010).

Stabilność warstwy była określona poprzez pomiar składu chemicznego stosując spektrometr elektronów Augera (SEA 02). Próbkę była wygrzewana wewnątrz spektrometru w temperaturze 42°C w czasie 6 tygodni. Analiza składu chemicznego była prowadzona na podstawie zróżniczkowanych widm Augera. Widma Augera mierzono używając pierwotnej wiązki elektronów o energii 3keV i prądzie 1.4nA.

STABILITY OF PLATINUM LAYER DEPOSITED ON NiTiCo SHAPE MEMORY ALLOY

T.GORYCZKA*, J.LEŁĄTKO, E.RÓWIŃSKI

UNIVERSITY OF SILESIA, INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE,
12 BANKOWA STR., 40-007 KATOWICE, POLAND

*MAILTO: TOMASZ.GORYCZKA@US.EDU.PL

[Engineering of Biomaterials, 89-91, (2009), 72-74]

Introduction

The Ni-Ti-Co shape memory alloys, with Co content lower than 3at.%, have been successfully applied in medicine as short term implants. Literature data revealed that they can be use for an orthodontic wire or a clamp for fracture joining [1,2]. In comparison to traditional binary NiTi alloy, addition of cobalt instead of nickel increases thermal hysteresis of the reversible martensitic transformation. It causes increase of time for triggering of the shape memory effect. In consequence, a surgeon has enough time for preparing appropriate shape of clamps or wire. Both elements: nickel and cobalt are known from their carcinogenesis when appears in the free state. In the NiTi-based alloy they show good biocompatibility and corrosion resistance. However, for fear of their diffusion to a human body, in long term implants, surface of the shape memory alloys is covered by protective layer. It was reported that, for NiTi alloys, coating with titanium nitrides, oxides or carbides seems to be an attractive way to create a barrier against ion of nickel and sufficiently reduces corrosion [3]. For the Ni-Ti-Co alloy platinum appeared to be a good candidate for layer deposition on the surface [4].

It has been known that human body treats implant as an "intruder" causing local increase of temperature. Thus the aim of presented results was to study stability of platinum layer in elevated temperature.

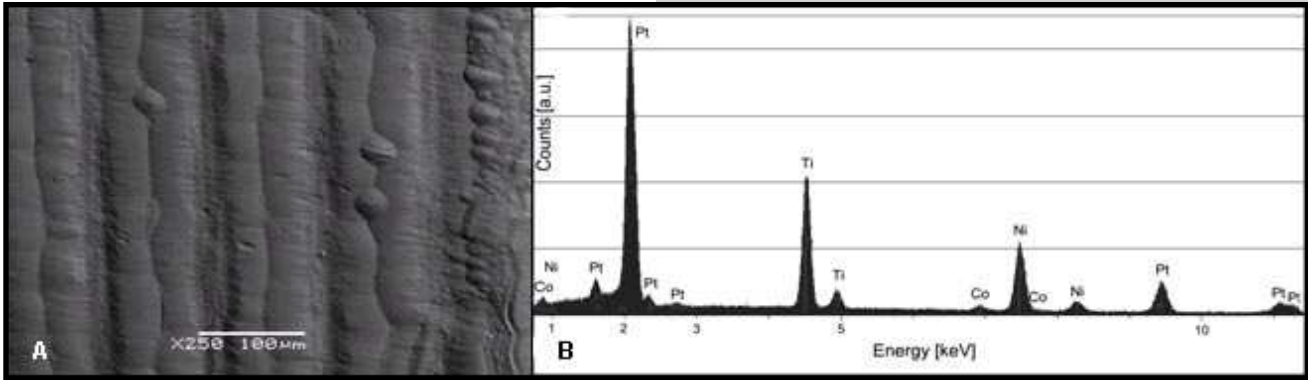
Experimental

Thin platinum layer was deposited, using magnetron sputtering technique, on both etched surfaces of a twin roll cast strip with nominal chemical composition Ti-47at.% Ni-3at.% Co. The thickness of the layer was 1.45 μ m. Deposition was carried out at a constant power of 100W with the rate of 0.5 nm/s. Structure and chemical analysis of the platinum layer was studied using a scanning (JSM-6480) and transmission (JEM 3010) electron microscopes.

Stability of the platinum layer was studied by means of chemical analysis using Auger electron spectrometer (SEA 02). The sample was annealed inside of the spectrometer at temperature of 42°C for 6 weeks. Qualitative chemical analysis was carried out on the base of derivative Auger's spectra obtained from measurements using energy of the primary electron beam of 3keV and current of 1.4nA.

Results and discussion

The Ni-Ti-Co strip was produced using twin roll casting technique. During casting solidification occurred from both rotating wheels causing formation of specific morphology of the surface. Grains are formed in columnar shape in bands parallel to edges of the strip. Due to relatively low thickness of the strip (282 μ m) platinum was sputtered on previously



RYSUNEK 1. Obraz mikroskopowy SEM (a) i widmo EDS (b) powierzchni taśmy ze stopu NiTiCo z naniesioną warstwą platyny.

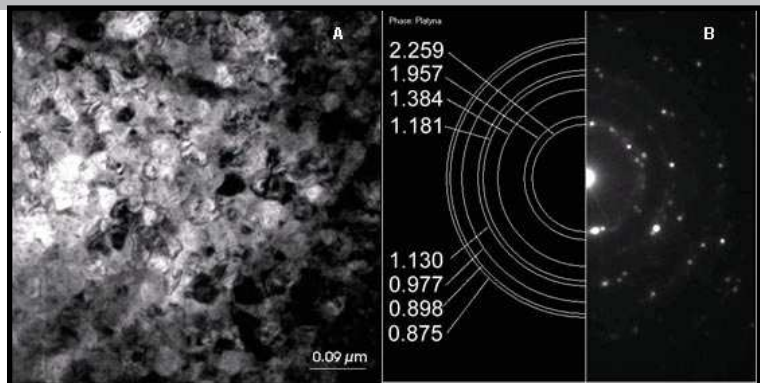
FIGURE 1. SEM image (a) and EDS spectrum (b) of surface of NiTiCo ribbons after platinum deposition.

Wyniki badań i ich dyskusja

Taśma stopu Ni-Ti-Co wyprodukowana została stosując technikę odlewania ciągłego polegającą na szybkim schładzaniu z fazy ciekłej w układzie podwójnego bębna chłodzącego. Podczas odlewania krzepnięcie taśmy zachodzi jednocześnie od powierzchni obu obracających się bębnow formując specyficzną morfologię powierzchni. Ziarna rosną w kształcie kolumn w pasmach równoległych do boków taśmy. Z powodu relatywnie niewielkiej grubości taśmy (282 μm) platyna była napyłana na pierwotnie wytrawioną powierzchnię bez jakiegokolwiek jej szlifowania czy polerowania. Grubość warstwy platyny (1.45 μm) była wystarczająca do ścisłego pokrycia nierównej powierzchni taśmy. RYSUNEK 1a przedstawia morfologię powierzchni taśmy po napyleniu warstwy platyny. Zmierzone widma EDS potwierdzają obecność platyny na powierzchni taśmy (RYS.1b).

Obserwacje przeprowadzone przy użyciu elektronowego mikroskopu transmisyjnego ujawniły, że warstwa platyny w stanie wyjściowy charakteryzuje się nanokrystaliczną strukturą o wielkości ziaren rzędu 41 nm (RYS. 2a). Obraz dyfrakcyjny otrzymany z tego obszaru posiada charakter elektronogramu polikrystalicznego (RYS.2b), którego refleksy formują okręgi o promieniach odpowiadających odległością międzypłaszczyznowym charakterystycznym dla platyny.

Szczegółową analizę składu chemicznego powierzchni warstwy platyny przeprowadzono przy użyciu spektroskopu Augera. RYSUNEK 3a przedstawia zmierzone widmo elektronów Augera dla warstwy platyny w stanie wyjściowym. W oparciu o wartości energetycznych położenia pików zidentyfikowano następujące pierwiastki: platyna, tytan, tlen oraz węgiel. Nie stwierdzono obecności niklu oraz kobaltu. W celu zbadania wpływu wygrzewania na migrację niklu i kobaltu poprzez warstwę platyny, próbkę podgrzano do temperatury 42°C i wytrzymało w tej temperaturze przez okres 6 tygodni – jest to w przybliżeniu czas potrzebny na zrosnięcie się odłamów kostnych.



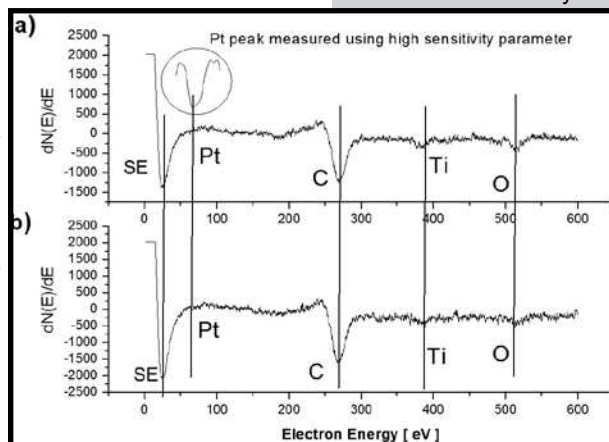
RYSUNEK 2. Obraz mikroskopowy TEM nanokrystalicznej warstwy platyny w stanie wyjściowym (a) oraz zarejestrowany dla niej elektronogram (b).

FIGURE 2. TEM image of as-received nanocrystalline platinum layer (a) and selected area diffraction pattern (b).

etched surface without its grinding either polishing. Thickness of the platinum layer – 1.45 μm was sufficient for tight covering of the rough strip surface. Figure 1a shows morphology of the surface after platinum deposition. Measured EDS spectrum proved presence of platinum in the surface (FIG.1b).

Observation carried out using transmission electron microscopy revealed that the as-received platinum layer consists of nanocrystalline structure with average diameter of grains 41 nm (FIG.2a). Selected area diffraction pattern (FIG.2b) shows diffraction spots, which create rings with interplanar distance characteristic for the platinum. In aim to prove phase identification calculated rings are compared with measured spots.

Detailed analysis of chemical composition of the top of the platinum layer was carried out using Auger electron spectrometer. FIGURE 3a shows measured Auger spectrum for as-received platinum layer. From determined energy only platinum, titanium, oxygen and carbon were identified. No peak originated in presence of nickel and cobalt was stated. In order to study the influence of annealing on nickel and cobalt migration through platinum layer



RYSUNEK 3. Zmierzone widma Augera dla warstwy platyny w stanie wyjściowym (a) oraz po wygrzaniu w 42°C w czasie 6 tygodni (b).

FIGURE 3. The experimental Auger spectra obtained for the as-received platinum layer (a) and after annealing at 42°C for 6 weeks (b).

Zmierzone widmo elektronów Augera dla próbki wygrzanej przedstawiało podobny przebieg do widma otrzymanego dla powierzchni warstwy platyny w stanie wyjściowym. Temperatura 42°C i wydłużony czas wygrzewania nie spowodowało migracji niklu i kobaltu poprzez warstwę platyny. Ponadto pik pochodzący od elektronów wtórnych (oznaczony jako SE) zmierzony dla warstwy przed i po wygrzaniu nie zmienia swojego położenia ani kształtu. Z tego wynika że wygrzewanie nie zmienia struktury elektronowej warstwy.

Wnioski

- Naniesiona magnetronowo warstwa platyny o grubości 1.45µm może ochronić ludzki organizm przed dyfuzją niklu i kobaltu z implantów wykonanych ze stopu typu Ni-Ti-Co.
- Ochronne właściwości otrzymanej warstwy platyny są stabilne nawet wówczas, gdy temperatura ludzkiego ciała osiągnie 42°C i pozostanie na tym poziomie przez okres 6 tygodni.

the sample was heated up to 42°C and left for 6 weeks – approximate time for fractured bone healing. Measured Auger spectrum for annealed sample reveals similar shape to that obtained for the as-received surface. Temperature of 42°C and elongated time of annealing do not cause nickel either cobalt diffusion to top of the platinum layer. Moreover, the peak of secondary electrons (marked as SE) measured for the layer before and after annealing does not change its position and shape. It means that annealing did not change electron structure of the layer.

Conclusions

- Magnetron sputtered platinum layer with its thickness of 1.45µm can protect human body against nickel and cobalt migration from the Ni-Ti-Co alloy matrix.
- Protective properties of obtained platinum layer are stable even temperature of human body rises up to 42°C and will keep its level for 6 weeks.

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.

References

- [3]. Starosvetsky D., Gotman I., Biomaterials 22 (2001) 1853–1859.
[4]. Goryczka T., Lelatko J., Vokoun D., Ochin P., Eng. Biomat., 77-80 (2008) 67-69.

OCENA STANU POWIERZCHNI STALI STOSOWANEJ NA NARZĘDZIA CHIRURGICZNE ZA POMOCĄ MIKROSKOPU SIŁ ATOMOWYCH (AFM)

MONIKA GWOŹDZIK

INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,
WYDZIAŁ INŻYNIERII PROCESOWEJ, MATERIAŁOWEJ I FIZYKI STOSOWANEJ,
POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA
AL. ARMII KRAJOWEJ 19, 42-200 CZĘSTOCHOWA
MAILTO: GWOZDZIK@WIP.PCZ.PL

Streszczenie

Prezentowana praca przedstawia wyniki badań stanu powierzchni stali X39Cr13 z gatunku stali stopowych odpornych na korozję stosowanych na narzędzia chirurgiczne. Badaną stal poddano obróbce cieplnej (hartowanie + odpuszczanie) oraz powierzchniowej (azotowanie jarzeniowe). Po zastosowanych obróbkach powierzchnię próbek analizowano za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM).

Przeprowadzone badania pozwoliły na ocenę wpływu różnych wariantów obróbek na stan powierzchni poprzez parametr chropowatości.

[Inżynieria Biomateriałów, 89-91, (2009), 74-76]

EVALUATION OF THE SURFACE CONDITION OF STEEL USED FOR SURGICAL INSTRUMENTS BY MEANS OF ATOMIC FORCES MICROSCOPE (AFM)

MONIKA GWOŹDZIK

INSTITUTE OF MATERIALS ENGINEERING,
FACULTY OF PROCESSES AND MATERIALS ENGINEERING AND APPLIED PHYSICS,
CZESTOCHOWA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
19 ARMII KRAJOWEJ AVE., 42-200 CZĘSTOCHOWA
MAILTO: GWOZDZIK@WIP.PCZ.PL

Abstract

The paper presents results of surface condition examinations of X39Cr13 steel from the group of corrosion-resisting alloy steels used for surgical instruments. The tested steel was subject to heat (quenching + tempering) and surface (plasma nitriding) treatment. After the treatments applied the specimens surface was analysed by means of atomic forces microscope (AFM).

The examinations carried out allowed evaluating the effect of various treatments' variants on the surface condition through the roughness.

[Engineering of Biomaterials, 89-91, (2009), 74-76]