

ANTYKOROZYJNA WARSTWA TiN/TiO₂ DLA OCHRONY POWIERZCHNI STOPU NiTi WYKAZUJĄCEGO EFEKT PAMIĘCI KSZTAŁTU

T.GORYCZKA*¹, B.ŁOSIEWICZ¹, J.LEŁĄTKO¹, T.WIERZCHOŃ²

¹UNIWERSYTET ŚLĄSKI, ŚLĄSKIE MIĘDZYUCZELNIANE CENTRUM
EDUKACJI I BADAŃ INTERDYSCYPLINARNYCH,
INSTYTUT NAUKI O MATERIAŁACH,
UL. 75 PUŁKU PIECHOTY 1A, 41-500 CHORZÓW

²POLITECHNIKA WARSZAWSKA, WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,
UL. WOŁOSKA 141, 02-507 WARSZAWA

*E-MAIL: TOMASZ.GORYCZKA@US.EDU.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 122-123, (2013), 58-60]

Wstęp

Stopy Ni-Ti wykazujące efekt pamięci kształtu są znane z praktycznych zastosowań w medycynie [1]. Powodem tak licznych zastosowań jest występujący w nich efekt pamięci kształtu, pojawiający się pod wpływem zmiany temperatury. Stopy NiTi z powodzeniem były zastosowane na klamry, pierścienie czy druty ortodontyczne itd. [2]. Jednakże nadal w literaturze istnieje dyskusja nad ich biokompatybilnością i odpornością korozyjną.

W celu ochrony ludzkiego organizmu przed migracją jonów niklu zostało zaproponowanych szereg technik. Dane literaturowe opisują zastosowanie pokryć stopów azotkami tytanu, tlenkami tytanu lub warstwami diamentopodobnymi, które mają stanowić barierę przeciwko uwalnianiu się niklu i dostatecznie redukować korozję stopów [3]. Ponadto zachowanie odpowiedniej gładkości powierzchni pozwala na redukcję przyczepności bakterii oraz tworzenie się biofilmów. Zastosowanie metod osadzania warstw tlenkowych, azotkowych i in. wymaga stosowania podwyższonej temperatury [4], co może prowadzić do rozkładu fazy β na fazy równowagowe takie, jak Ni₃Ti czy Ti₂Ni. Efekt pamięci kształtu jest ściśle powiązany z odwracalną przemianą martensytyczną, która zachodzi pomiędzy fazą β a martensytem. Zatem, zmniejszanie w stopie udziału fazy β wpływa na efekt pamięci kształtu poprzez zmniejszenie stopnia odzysku kształtu.

Celem prezentowanej pracy było naniesienie cienkiej, podwójnej warstwy składającej się z podwarstwy azotku tytanu oraz dwutlenku tytanu na powierzchnię stopu NiTi wykazującego efekt pamięci kształtu. Warstwa ta ma pełnić rolę antykorozyjną i ochronną dla stopu NiTi. Jako technikę nanoszenia podwarstwy TiN i TiO₂ zastosowano odpowiednio azotowanie i utlenianie jarzeniowe.

Część eksperymentalna

Do badań zastosowano komercyjny stop NiTi o nominalnym składzie chemicznym: 50,6%at. Ni oraz 49,4%at. Ti. Powierzchnia próbek wyciętych w kształcie prostokąta o wymiarach 12 mm x 8 mm x 0,8 mm została wypolerowana mechanicznie z końcową gradacją roztworu koloidalnego 1 μ m. Antykorozyjna warstwa utworzona z azotku oraz dwutlenku tytanu została naniesiona techniką jarzeniową. Najpierw powierzchnię stopu NiTi poddano azotowaniu w temperaturze 300°C przez 15 minut, a następnie otrzymaną powierzchnię utleniano w temperaturze 300°C przez 10 minut.

ANTICORROSION TiN/TiO₂ LAYER FOR SURFACE PROTECTION OF NiTi SHAPE MEMORY ALLOY

T.GORYCZKA*¹, B.ŁOSIEWICZ¹, J.LEŁĄTKO¹, T.WIERZCHOŃ²

¹UNIVERSITY OF SILESIA, SILESIAN INTERDISCIPLINARY
CENTRE FOR EDUCATION AND RESEARCH,
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE,
1A 75 PUŁKU PIECHOTY STR., 41-500 CHORZÓW, POLAND

²WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING,
141 WOŁOSKA STR., 02-507 WARSZAW, POLAND

*E-MAIL: TOMASZ.GORYCZKA@US.EDU.PL

[Engineering of Biomaterials, 122-123, (2013), 58-60]

Introduction

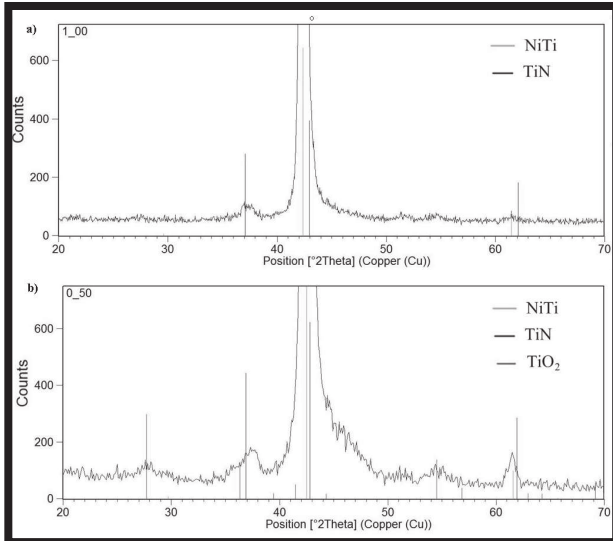
The NiTi shape memory alloys have been recognized as a material suitable for application in medicine [1]. It is due to the presence of a unique effect connected to shape change as a result of temperature increase or decrease. The NiTi alloy was successfully applied for clamps, rings, orthodontic wires ect. [2]. However, there still exists discussion over their biocompatibility and corrosion resistance.

In order to protect human body against migration of nickel ion several covering techniques was proposed. It was reported that, protective coating with titanium nitrides, titanium oxides or diamond-like phase seems to be an attractive way to create a barrier against ion of nickel and sufficiently reduces corrosion [3]. Additionally, surface smoothing reduces adhesion of bacteria as well as a biofilm formation. Applied deposition processes (oxidation, nitriding etc.) require elevation of temperature [4]. However, it may lead to decomposition of the β -phase to equilibrium phases such as: Ni₃Ti and Ti₂Ni. The shape memory effect is closely correlate to the reversible martensitic transformation which occurs between the β -phase and martensite. Decrease of the β -phase amount causes decrease of the shape memory effect.

The aim of the presented paper was deposition of thin bilayer, composed from titanium nitride and titanium dioxide sublayers, on surface of NiTi shape memory alloy. Such a layer is supposed to play anticorrosion and protective role for the NiTi alloy. As a technique of the TiN and TiO₂ sublayer deposition, the nitriding and oxidation glow discharge was applied, respectively.

Experimental data

The commercial NiTi alloy with nominal chemical composition: 49.4 at.% Ti and 50.6 at.% Ni was used as a substrate for titanium nitride and oxide deposition. Surface of rectangular samples of the alloy with dimension of 12 mm x 8 mm x 0.8 mm was prepared by means of mechanical polishing with diamond suspensions down to 1 μ m colloidal suspension. Anticorrosion layer, formed from titanium nitride and dioxide, were deposited using glow discharge technique. First, sample was nitrided at 300°C for 15 minutes, then oxidized at 300°C for 10 minutes.



**RYS.1. Dyfraktogramy rentgenowskie zarejestrowane przy stałym kącie padania wiązki pierwotnej dla $\alpha=1.0^\circ$ (a) oraz $\alpha=0.5^\circ$ (b).
FIG.1. GIXRD patterns measured at incidence angle of 1.0° (a) and 0.5° (b).**

Strukturę stopu NiTi z naniesionymi warstwami badano przy zastosowaniu dyfrakcji promieni rentgenowskich przy stałym kącie padania wiązki pierwotnej (SKP). Badania prowadzono za pomocą dyfraktometru X'Pert-Pro.

Odporność korozyjną tlenoazotanego stopu NiTi badano w roztworze symulowanego płynu ustrojowego Ringera (Solutio Ringeri, Fresenius Kabi) przy pH w zakresie od 6.58 do 7.09 (CP-101 Elmetron pH-meter) w temperaturze $37\pm 1^\circ\text{C}$. Przed każdym pomiarem świeży płyn Ringera był od powietrzany za pomocą argonu (czystość 99,999%) przez 30 min. Elektrode pracującą stanowił tlenoazotanowy stop NiTi. Przeciwelektrodą była folia Pt (2 cm^2). Wszystkie wartości potencjałów mierzono względem nasyconej elektrody kalomelowej (NEK). Potencjał obwodu otwartego, E_{oc} , stabilizowany był przez 3h. Potencjodynamiczne krzywe polaryzacji cyklicznej rejestrowano z szybkością polaryzacji 1 mV s^{-1} od wartości potencjału o 150 mV bardziej ujemnej względem E_{oc} do $E=2,5\text{ V}$ zgodnie z normą ASTM F2129-08 [5] stosując zestaw elektrochemiczny Autloab PGSTAT12 Potentiostat/Galvanostat firmy Metrohm/Eco Chemie. Po badaniach korozyjnych pH roztworów zmieniało się w zakresie 9,27-10,48.

Wyniki badań i ich dyskusja

Strukturę wytworzonych warstw oraz ich sekwencję określono na podstawie przeprowadzonej identyfikacji fazowej stosując dyfrakcję rentgenowską. Dyfraktogramy były rejestrowane techniką SKP przy wartościach kąta wiązki padającej: 0.3; 0.5; 0.8 oraz 1 stopnia. Na RYS. 1 przedstawiono dyfraktogramy zmierzone przy kątach padania wiązki pierwotnej 0.5 oraz 1 stopnia. Na dyfraktogramie zmierzonym pod kątem 1 stopnia występujące linie dyfrakcyjne były zidentyfikowane jako pochodzące od fazy macierzystej stopu NiTi – B2 (PDF-2 karta nr 65-0917) oraz TiN (PDF-2 karta nr 65-0414). Oznacza to, że bezpośrednio na powierzchni stopu NiTi została utworzona cienka warstwa TiN. Zmniejszenie kąta padania wiązki pierwotnej do wartości 0.5 stopnia spowodowało zmniejszenie jej głębokości penetracji. Na dyfraktogramie zarejestrowanym przy kącie 0.5 stopnia oprócz wcześniej zidentyfikowanych faz stwierdzono obecność dodatkowych linii dyfrakcyjnych przynależących do tlenku tytanu - TiO_2 (PDF-2 karta nr 77-0441).

Structure of the coated NiTi alloy was studied using the grazing incidence X-ray diffraction technique (GIXRD) using X-ray diffractometer X'Pert-Pro.

Corrosion resistance of the oxynitrided NiTi alloy was studied in Ringer's simulated body fluid (RSBF, Solutio Ringeri, Fresenius Kabi) of pH ranging from 6.58 to 7.09 (CP-101 Elmetron pH-meter) at $37\pm 1^\circ\text{C}$. Before each measurement the fresh RSBF was deaerated by bubbling Ar (99.999% purity) for 30 min. The working electrode was the oxynitrided NiTi alloy. The counter electrode was a Pt foil (2 cm^2). All measured potentials are referred to the saturated calomel electrode (SCE). Open circuit potential, E_{oc} , was stabilized for 3h. Cyclic potentiodynamic polarization curves were registered at a sweep rate of 1 mV s^{-1} from the potential value 150 mV more negative in relation to E_{oc} to $E = 2.5\text{ V}$ in accordance with the ASTM F2129-08 standard [5] using a Metrohm/Eco Chemie Autloab PGSTAT12 Potentiostat/Galvanostat Electrochemical System. The solution pH after corrosion tests changed in the range of 9.27-10.48.

Results and discussion

Structure of deposited layers and their sequence was determined from the phase analysis done with use of the X-ray diffraction patterns. The GIXRD patterns were collected at constant incidence angle of: 0.3, 0.5, 0.8 and 1 degrees. FIG. 1 shows the GIXRD pattern measured for oxynitrided NiTi sample at incidence angle of 0.5 and 1 degree. At the diffraction pattern measured at $\alpha=1$ degree the diffractions lines were identified, which belong to the parent phase – B2 (PDF-2 card no 65-0917) and to TiN (PDF-2 card no 65-0414). It means that directly on the surface of NiTi alloy the thin TiN layer was formed. Decreasing of the angle of incidence beam to 0.5 degree caused that its penetration depth was lower. The diffraction pattern registered at angle of 0.5 degree revealed, apart from the presence of previously identified phases, also the occurrence of additional diffraction lines, which were belonging to the TiO_2 phase (PDF-2 card no 77-0441). Summing-up, it could be ascertained that the obtained results of phase identification, confirmed the following sequence of the deposited layers: directly on the surface of the NiTi alloy the thin TiN layer was formed, and on that, the TiO_2 (rutile) layer was deposited. It is worthy to notice that the applied parameters of the glow discharge process did not cause any decomposition of the parent phase into adverse equilibrium phases of Ti_2Ni or Ni_3Ti . In the X-ray diffraction patterns no presence of diffraction lines, which would be characteristic for them, was ascertained.

In cyclic potentiodynamic polarization measurements carried out for the oxynitrided NiTi electrode in RSBF at 37°C , the potentiostat was connected to three electrodes, and the potential of the working electrode, with respect to the reference, was scanned through a voltage range from negative to positive, and then reversed to its starting potential according to the ASTM F2129-08 [5]. The resulting current between the working and counter electrodes was recorded. The obtained current-voltage characteristic was then plotted on a semi-log graph, allowing the resulting curve to be analyzed for key-point voltages and currents (FIG.2). The potentiodynamic anodic polarization curve was the basis for determination the parameters describing the corrosion resistance of the material under investigation. The values of corrosion potential ($E_{\text{corr}}=10.0\pm 0.4\text{ mV}$) and corrosion current density ($j_{\text{corr}}=3.45\pm 0.13\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$), were determined from the minimum observed in the curve of $\log j=f(E)$. One can also see that hysteresis is present in FIG.2 which indicates the susceptibility of the electrode to pitting corrosion.

Podsumowując można stwierdzić, że, otrzymane wyniki z identyfikacji fazowej potwierdzają następującą sekwencję wytworzonych warstw: bezpośrednio na powierzchni stopu NiTi wytworzyła się cienka warstwa TiN, a na niej osadzona została warstwa TiO₂ – rutylu. Warto podkreślić jest fakt, że zastosowane parametry procesu jarzeniowego nie spowodowały rozkładu fazy macierzystej na niekorzystne fazy równowagowe Ti₂Ni lub Ni₃Ti. Na dyfraktogramach nie stwierdzono obecności linii dyfrakcyjnej, które byłyby dla nich charakterystyczne.

W potencjodynamicznych pomiarach polaryzacji cyklicznej przeprowadzonych dla tlenoazotowanej elektrody NiTi w RSBF w temperaturze 37°C potencjostat był podłączony do trzech elektrod, a potencjał elektrody pracującej względem elektrody odniesienia, był zadawany w zakresie potencjałów od ujemnych wartości do dodatnich, a następnie zwracany do potencjału wyjściowego zgodnie z normą ASTM F2129-08 [5]. Mierzony był prąd płynący pomiędzy elektrodą pracującą i przeciw elektrodą. Następnie, otrzymana charakterystyka prądowo-napięciowa była przedstawiana w postaci krzywej półlogarytmicznej, na podstawie, której analizowano kluczowe wartości napięcia i prądu. Potencjodynamiczna krzywa polaryzacji anodowej była podstawą do określenia parametrów opisujących odporność korozyjną badanego materiału. Wartość potencjału korozyjnego ($E_{kor}=10,0\pm 0,4$ mV) i gęstości prądu korozyjnego ($j_{kor}=3,45\pm 0,13$ $\mu\text{A cm}^{-2}$) została wyznaczona z minimum obserwowanego na krzywej $\log j=f(E)$. Na RYS.2 można także zaobserwować pętlę histerezy, która świadczy o podatności elektrody na korozję wżerową. Obserwowana wartość potencjału przebicia (ang. breakdown potential, E_b) i gęstości prądu przebicia (ang. breakdown current density, j_b) warstwy TiN/TiO₂ wynosi odpowiednio $2,439\pm 0,001$ V oraz $27,2\pm 4,9$ mA cm⁻². Wartość E_b/j_b jest mniejsza niż 0,01. Potencjał ochronny (ang. protection potential, E_p) wynosi $0,707\pm 0,007$ V i został wyznaczony z powrotnej krzywej anodowo-katodowej w punkcie, w którym gęstość prądowa była mniejsza niż gęstość prądowa zarejestrowana dla krzywej katodowo-anodowej.

Wnioski

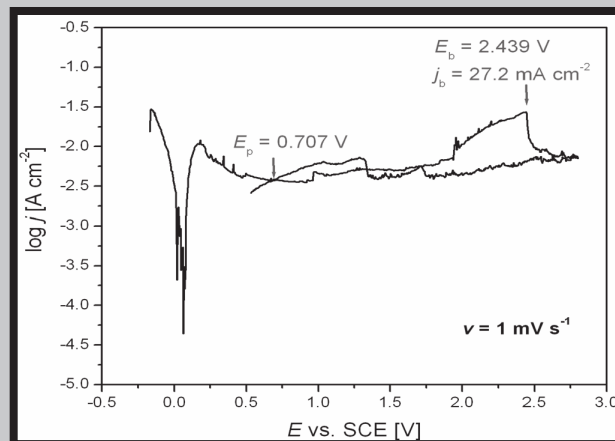
- Na powierzchni stopu NiTi wykazującego pamięć kształtu została utworzona homogeniczna podwójna warstwa składająca się z podwarstwy TiN oraz TiO₂.
- Zastosowane parametry procesu azotowania i utleniania jarzeniowego nie wpłynęły na rozkład fazy macierzystej na niekorzystne fazy równowagowe Ti₂Ni or Ni₃Ti.
- Charakterystyka odporności korozyjnej modyfikowanego stopu NiTi wykazującego efekt pamięci kształtu (potencjał korozyjny: 0,01 V i potencjał przebicia: 2,44 V) wykazała, że proponowana kombinacja warstw TiN/TiO₂ może być z powodzeniem stosowana na antykorozyjne pokrycia stopów NiTi.

Podziękowanie

Badania były finansowane z projektu N N507 230540 fundowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Piśmiennictwo

- [1] T.Yoneyama, S.Miyazaki, "Shape memory alloys for biomedical applications", Woodhead Publishing Ltd., Cambridge 2008.
- [2] Y.Y.Chu, L.C.Zhao, "Shape memory materials and its applications", Proc. of SMST-SMM conference, Kunming 2001, China.
- [3] G.C.McKay, R.MacMacnair, C.MacDonald, M.H. Grant, Biomaterials, 17 (1996) p. 1339.



RYS.2. Potencjodynamiczna krzywa polaryzacji cyklicznej dla tlenoazotowanej elektrody NiTi w RSBF w temperaturze 37°C.

FIG.2. Cyclic potentiodynamic polarization curve for the oxynitrided NiTi electrode in RSBF at 37°C.

The observed breakdown potential, E_b , and breakdown current density, j_b , for the TiN/TiO₂ layer, was found to be 2.439 ± 0.001 V and 27.2 ± 4.9 mA cm⁻², respectively. E_b/j_b was lower than 0.01. The protection potential, $E_p=0.707\pm 0.007$ V, was determined from the reverse anodic-cathodic scan when the current becomes less than the current in the forward cathodic-anodic scan.

Conclusions

- The homogeneous bilayer coating consisted of the TiN and TiO₂ sublayers was formed on the surface of the NiTi shape memory alloy.
- The applied parameters of the nitriding and oxidation glow discharge process did not cause any decomposition of the parent phase into adverse equilibrium phases of Ti₂Ni or Ni₃Ti.
- Characterization of the corrosion resistance of the modified NiTi shape memory alloy in RSBF (corrosion potential: 0.01 V and breakdown potential: 2.44 V) revealed that the proposed combination of the TiN/TiO₂ layers can be successfully applied as anticorrosion coating for NiTi alloys.

Acknowledgements

The studies were financially supported from the project N N507 230540 funded by The National Science Centre (NCN).

References

- [4] J.Lelaćko, T.Goryczka, T.Wierzchoń, M.Ossowski, B.Łosiewicz, E.Rówiński, H.Morawiec, Solid State Phenomena, 163 (2010) p. 127.
- [5] ASTM F2129-08: Standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements to determine the corrosion susceptibility of small implant devices.