

Modyfikacja powierzchni stopów NiTi wykazujących pamięć kształtu

Józef Lelątko, Tomasz Goryczka

Modyfikacja powierzchni stopów NiTi wykazujących pamięć kształtu



Uniwersytet Śląski



OFICyna WYDAWNICZA

Katowice 2013

Recenzent:
prof. dr hab. inż. Jerzy Morgiel

Publikacja sfinansowana ze środków Uniwersytetu Śląskiego

© 2013 by Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wszelkie prawa zastrzeżone

ISBN 978-83-60743-71-3

Wydawca:
Oficina Wydawnicza Wacław Walasek
Katowice, ul. Mieszka I 15
wacek@oficinawww.pl

Projekt okładki:
Michał Motłoch

Wydanie I

Publikacja będzie dostępna – po wyczerpaniu nakładu – w wersji internetowej:
Śląska Biblioteka Cyfrowa
www.sbc.org.pl

Spis treści

1. Przedmowa	7
2. Stopy NiTi	9
2.1. Struktura, właściwości, zastosowanie	9
2.2. Właściwości biokompatybilne stopów NiTi	14
2.3. Przygotowanie powierzchni stopów NiTi	15
3. Modyfikacja powierzchni stopów NiTi	18
3.1. Warstwy tlenkowe	18
3.1.1. Warstwy pasywne wytworzone w środowisku wilgotnym	22
3.1.2. Warstwy tlenkowe wytworzone w atmosferze powietrza	34
3.1.3. Warstwy tlenkowe wytworzone metodą plazmowej implantacji jonów	38
3.1.4. Warstwy tlenkowe wytworzone techniką laserową	41
3.1.5. Warstwy tlenkowe wytworzone metodą elektrochemiczną	45
3.2. Warstwy azotkowe	49
3.2.1. Warstwy azotkowe wytworzone metodą PIRAC	50
3.2.2. Warstwy azotkowe wytworzone w reaktywnej atmosferze	52
3.2.3. Warstwy azotkowe wytworzone metodą jarzeniową	56
3.2.4. Warstwy azotkowe wytworzone techniką laserową	63
3.2.5. Warstwy azotkowe wytworzone metodą implantacji jonów	67
3.3. Warstwy tlenkowo-azotkowe	74
3.4. Warstwy węglowe	85
3.4.1. Warstwy DLC wytwarzane metodą implantacji jonów	85
3.4.2. Warstwy DLC wytwarzane metodą plazmowego osadzania chemicznego z pary	89
3.5. Powłoki na powierzchni stopów NiTi	92
3.5.1. Powłoki metaliczne	92
3.5.2. Powłoki tlenkowe	97
3.5.2.1. Powłoki z TiO_2 nakładane metodami zol – żel	97
3.5.2.2. Powłoki z Al_2O_3 osadzane metodą mikrołukowego utleniania	100
3.5.2.3. Powłoki krzemianowe	104
3.5.2.4. Powłoki z ZrO_2	106

3.5.2.4.1. Charakterystyka powłok z ZrO_2 wytworzonych metodą elektroosadzania	106
3.5.2.4.2. Charakterystyka powłok z ZrO_2 wytworzonych metodą implantacji jonów	109
3.5.3. Powłoki apatytowe	110
3.5.4. Powłoki polimerowe	114
4. Podsumowanie	118
5. Literatura	121
6. Abstract	134

1. Przedmowa

Stopy z pamięcią kształtu należą do grupy materiałów charakteryzujących się specyficznymi właściwościami funkcjonalnymi, takimi jak jedno- i dwukierunkowym efektem pamięci kształtu czy efektem nadspężystości. Do stopów, które znalazły już praktyczne zastosowania w nowoczesnej technice i medycynie należą m.in. stopy NiTi, stopy CuZnAl oraz stopy CuAlNi. Podnoszą one bezpieczeństwo transportu lotniczego, pozwalają na oszczędność materiałów oraz wpływają na ochronę zdrowia człowieka. Elementy urządzeń wykonanych z materiałów z pamięcią kształtu nie tylko mogą pracować jako elementy wytrzymałościowe, ale także mogą stanowić samodzielne mechanizmy.

Wśród wymienionej wyżej grupy materiałów wyróżniają się stopy NiTi o składzie chemicznym zbliżonym do równoatomowego. Wykazują one nie tylko najlepszy efekt pamięci kształtu, ale także bardzo dobre właściwości wytrzymałościowe i plastyczne. Charakteryzują się również obniżoną, w stosunku do innych materiałów metalicznych, gęstością i modułem sprężystości oraz dobrymi właściwościami tłumiącymi drgania mechaniczne. Ponadto, wykazują wysoką odporność korozyjną i biokompatybilność. Ich unikalne właściwości były powodem licznych zastosowań m.in. do wyrobu narzędzi chirurgicznych i implantów medycznych, takich jak np. filtry skrzepów, klamry chirurgiczne, druty ortodontyczne, igły do lokalizacji guzów piersi, rdzenie drutów prowadzących, napinacze, implanty do rozszerzania żył, urządzenia do okluzji, klamry i płytki do osteosyntezy, gwoździe kostne, tulejki dystansowe do leczenia schorzeń kręgosłupa, zaciski, narzędzia chirurgiczne o kształcie dostosowanym do pacjenta w czasie operacji, aktywne endoskopy, urządzenia ortopedyczne czy oprawki okularów.

Pomimo opublikowania już wielu prac naukowych dotyczących doboru składu chemicznego, kształtowania struktury i właściwości materiały te nie przestają być przedmiotem zainteresowania naukowców. Badania prowadzone są głównie w obszarze bioinżynierii materiałowej i dotyczą między innymi zagrożeń wynikających z długotrwałej aplikacji stopów NiTi w postaci implantów medycznych czy też poprawy niektórych właściwości mechanicznych, takich jak na przykład twardości czy odporności na ścieranie. W przypadku aplikacji stopów NiTi w zakresie ochrony zdrowia zagrożenia wynikają głównie z obecności w ich składzie chemicznym niklu, który w postaci niezwiązanej uważany jest za pierwiastek toksyczny. Dłate-

go też badania prowadzone w ostatniej dekadzie zostały skoncentrowane głównie na inżynierii powierzchni. Dzięki zastosowaniu nowoczesnych metod modyfikacji powierzchni można podwyższyć odporność na korozję biologiczną, a dzięki temu wyeliminować, względnie ograniczyć szkodliwe dla organizmu zjawisko przechodzenia składników stopu do tkanek. Drugim równie istotnym aspektem jest podwyższenie odporności na zużycie przez tarcie, a także kontrolowanie biogodności i biofunkcjonalności. Zastosowanie metod inżynierii powierzchni umożliwia optymalizację biochemiczną i biomechaniczną takich wszczepów. Jednakże, o ile stosowanie technik obróbki powierzchniowej implantów, czy narzędzi chirurgicznych wykonanych z takich materiałów jak stopy tytanu, kobaltu czy stali nierdzewnej nie nastręcza większych trudności, to w przypadku stopów NiTi muszą one dodatkowo uwzględniać ich specyficzne właściwości funkcjonalne. Wszystkie rodzaje obróbki powierzchniowej prowadzone w podwyższonych temperaturach mogą, na skutek zmian strukturalnych, ograniczyć lub nawet wyeliminować występujący w tych stopach efekt pamięci kształtu. Ponadto, w większości przypadków, zmodyfikowana powierzchnia powinna być odporna na kilkuprocentowe odkształcenia mechaniczne związane z indukowaniem tych efektów.

Celem obecnego opracowania jest dostarczenie zainteresowanym stopami NiTi z pamięcią kształtu, wiedzy w zakresie możliwości poprawy ich właściwości użytkowych poprzez zastosowanie nowoczesnych technik inżynierii powierzchni. Monografia niniejsza oparta jest na bogatej literaturze światowej, ale zawiera również wyniki własnych doświadczeń autorów. Szczególny nacisk położono w niej na budowę strukturalną wytworzonych różnymi technikami warstw, odporność korozyjną (głównie pod kątem zastosowań medycznych) oraz konsekwencje procesu wytwarzania warstw dla efektu pamięci kształtu stopów NiTi.

Józef Lelątko, Tomasz Goryczka

Surface modification of NiTi shape memory alloys

Abstract

NiTi shape memory alloys reveal very good mechanical and plastic properties. In comparison to other metallic materials, they show lower density and elasticity modulus as well as damping of mechanical vibrations. Moreover, they reveal relatively high corrosion resistance and biocompatibility. These unique properties were the reason for numerous practical applications such as: production of surgical tools and medical implants.

However, the alloys medical applications as long-term implants can be limited. This is due to presence of nickel which is considered to be toxic to human body. It was a reason for studies focusing on surface engineering during last decade. Application of modern techniques for surface modification can improve the alloy corrosion resistivity. Moreover, harmful migration of alloying element to the tissue is also limited. Another important factors are: the increase of resistivity to abrasive wear and control of biocompatibility and biofunctionality.

This book provides knowledge about possibilities of NiTi shape memory alloys properties improvement when surface modification is applied. Elaboration is based on worldwide literature data and own experience gathered by the authors. Special attention was put for structure of the layers produced with use of various techniques, corrosion resistivity and influence of the production processes on the shape memory effect in NiTi alloys. The structure and properties of the surface layer, produced with use of passivation, nitriding and nitriding/oxidation, carburizing and other coatings was discussed in details. The collected knowledge allows the reader to choose the proper deposition technique and its parameters for surface modification, when the main goal is biocompatibility improvement in the range of cytotoxicity, cancerogeneity, thrombogeneity and osteointegration.