



**Nuevo tratamiento de oxidación en aleaciones de NiTi
para aplicaciones biomédicas. Caracterización
superficial y respuesta biológica *in vitro***

Alexandra Michiardi

Memoria de Tesis presentada para optar al grado de Doctor por la
Universitat Politècnica de Catalunya

Co-dirigida por
Profesor Francisco Javier Gil Mur
Dr. Conrado José Aparicio Bádenas

Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica
E.T.S. d'Enginyeria Industrial de Barcelona
Universitat Politècnica de Catalunya

Diciembre 2005

Conclusiones generales

- 1- El tratamiento OT, que consiste en una oxidación térmica a 400°C, bajo una presión de $2,5 \cdot 10^{-2}$ mbar, y durante 2h30 permite la formación de una capa de TiO₂ estequiométrico, liberando de Ni la superficie de las aleaciones NiTi, sin alterar las propiedades de memoria de forma del material.
- 2- El óxido formado por OT en las superficies de NiTi exhibe propiedades fisicoquímicas (composición química, energía superficial, cargas electrostáticas, y resistencia a la corrosión) muy parecidas a las del óxido que recubre de forma natural al Ti puro. Además, este óxido es distinto en función de la fase, austenítica o martensítica, de las superficies de NiTi.
- 3- El tratamiento OT tiene una influencia significativa sobre la topografía de las superficies de NiTi, aumentando su rugosidad en altura y homogenizando las diferencias topográficas de forma entre las distintas aleaciones.
- 4- El tratamiento OT incrementa el carácter hidrofílico de las superficies de NiTi, cualesquiera que sean su fase o composición química. Este incremento se explica por los cambios en la componente polar de la energía superficial del material.
- 5- El tratamiento OT reduce de manera significativa la liberación de los iones Ni al medio. La cantidad total de Ni liberada por las superficies OT al cabo de un mes de inmersión, es un 63% menor que la cantidad liberada por las superficies NT. Además, las células osteoblásticas cultivadas sobre superficies de NiTi tratadas con OT incorporan una cantidad de Ni mucho menor que cuando se cultivan sobre superficies sin tratamiento.
- 6- El tratamiento OT mejora de manera significativa la resistencia a la corrosión electroquímica de las aleaciones de NiTi, incrementando los valores de potencial de picadura, y disminuyendo la densidad de corriente máxima, en comparación con las superficies sin tratamiento. Por otra parte, el daño mecánico del óxido que recubre las superficies de NiTi tratadas con OT no afecta el comportamiento a corrosión de las aleaciones de fase auténica. Sin embargo, en el caso de las superficies OT de fase martensítica, la degradación mecánica del óxido superficial puede empeorar su resistencia a la corrosión.
- 7- El tratamiento OT incrementa la cantidad de albúmina y de fibronectina adsorbida, en comparación con las superficies de NiTi sin tratamiento. También incrementa la afinidad de la fibronectina para las superficies de NiTi, en comparación con las superficies sin tratamiento.
- 8- La adsorción de albúmina sobre superficies de NiTi es proporcional al valor de la componente polar de la energía superficial de la aleación, mientras que en el caso de la

fibronectina, otros tipos de factores tales como las cargas electrostáticas superficiales, podrían participar adicionalmente en los mecanismos de adsorción.

9- Las superficies de NiTi, NT y OT, demuestran una buena citocompatibilidad *in vitro* con los osteoblastos MG63. Asimismo, el tratamiento OT favorece la diferenciación de los osteoblastos MG63, puesto que incrementa tanto la actividad de la fosfatasa alcalina como los niveles de osteocalcina, en comparación con las superficies de NiTi sin tratamiento.

Conclusions

- 1- The OT treatment, which is a thermal oxidation at 400°C and $2,5 \cdot 10^{-2}$ mbar, during 2h30, allows the formation of a TiO₂ oxide layer, depleted of Ni, and does not affect the shape memory properties of the material.
- 2- The oxide formed by OT on NiTi surfaces exhibits physicochemical properties (chemical composition, surface energy, electrostatic charges, and corrosion resistance) very similar to the properties of the native oxide of pure Ti. However the oxide formed is different on austenitic phase surfaces and on martensitic phase surfaces.
- 3- The OT treatment significantly affects the topography of NiTi surfaces, increasing its roughness in height and homogenising the differences of topography between the different alloys.
- 4- The OT treatment increases the hydrophilicity of NiTi surfaces, whatever its phase and chemical composition. This increase is due to the changes of the polar component of the surface energy of the material.
- 5- The OT treatment significantly reduces Ni ions release to the medium. The total amount of Ni ions released by OT NiTi surfaces after one month is 63% less than the amount released by untreated ones. Moreover, the intake of Ni by osteoblasts cultured on OT NiTi surfaces is much smaller than when they are cultured on untreated NiTi surfaces.
- 6- The OT treatment significantly improves the electrochemical corrosion resistance of NiTi material, increasing the breakdown potential values and decreasing the maximum current density, in comparison with untreated NiTi surfaces. Moreover, the mechanical scratch of the oxide that covers NiTi OT surfaces does not affect the corrosion behaviour of austenitic phase materials. However, the corrosion resistance of OT martensitic phase NiTi materials can decrease, after the mechanical degradation of their oxide.
- 7- The OT treatment increases the amount of albumin and fibronectin adsorbed on NiTi surfaces, in comparison with untreated ones. Moreover, it also increases the fibronectin affinity for NiTi surfaces, in comparison with untreated NiTi surfaces.
- 8- Albumin adsorption on NiTi materials is proportional to the value of the polar component of the surface energy of the alloy, whereas other additional factors, such as surface electrostatic charges, may also influence fibronectin adsorption.
- 9- NiTi surfaces, untreated and treated with OT, show a good *in vitro* cytocompatibility with MG63 osteoblasts. Moreover, the OT treatment enhances the MG63 osteoblasts differentiation, increasing the phosphatase alkaline activity as well as the osteocalcin levels, in comparison with the untreated NiTi surfaces.

