

1. Proszki węglowe oglądane w mikroskopie optycznym i skaningowym różnią się strukturą ziaren.

2. Proszki diamentowe wytwarzane metodą plazmochemiczną mają 23% wiązań sp^3 w porównaniu z proszkami diamentowymi wytwarzanymi metodą detonacyjną, które mają 80% wiązań sp^3 mierzonych metodą XPS.

3. W badaniach biologicznych obserwujemy różnice w aktywności i żywotności ludzkich neutrofilów w obecności proszków diamentowych wytwarzanych różnymi metodami. Proszek grafitowy jest prawdopodobnie obojętny dla ludzkich leukocytów.

1. Carbon Powders Particles have different shapes and structures on SEM picture and optical microscope.

2. RF PACVD Diamond Powders Particles have less sp^3 bondings (about 23%), than Detonation Diamond Powder Particles (about 80 %) measuring by XPS method.

3. In biological research we observed differences between activity and viability of neutrophils in presence Diamond Powder Particles manufacturing by various methods. Graphite powder is probably neutral for human neutrophils.

Piśmiennictwo

[1] K.Bakowicz: Bioaktywność diamentu, Praca Doktorska, Politechnika Łódzka 2003.

[2] P.Niedzielski, E.Mitura, S.Mitura, P.Przymusiela, S.Der-Sahagian, E.Strayga, J.Żak, A.Sokołowska, J.Szmidt, A.Stanishevsky, J.J.Moll, J.A.Moll: Comparison of the surface structure of carbon films deposited by different methods, J Diamond and Related Materials 6, 721-724 (1997).

References

[3] Y.Taki, O. Takai: XPS structural characterization of hydrogenated amorphous carbon thin films prepared by shielded arc ion plating, Thin Solid Films, vol.316, Issues 1-2, 21 March 1998, Pages 45-50.

[4] J.Kantorski, H.J.Tchórzowski: Biolumines. Chemilumines. 7, 1992, 37-45.

STRUKTURA WARSTW WĘGLOWYCH WYTWORZONYCH NA STOPACH NiTi WYKAZUJĄCYCH PAMIĘĆ KSZTAŁTU

J. LELĄTKO, T. GORYCZKA, E. RÓWIŃSKI, P. PAĆKOWSKI,
A. DRDZEŃ, H. MORAWIEC

UNIWERSYTET ŚLĄSKI, INSTYTUT NAUKI O MATERIAŁACH,
40-007 KATOWICE, UL. BANKOWA 12, POLSKA
E-MAIL: JLELATKO@US.EDU.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 63-64, (2007), 34-36]

Wstęp

Charakterystyczne własności stopu NiTi takie jak efekt pamięci kształtu, nadspężystość i dobra biokompatybilność powodują, iż jest on doskonałym materiałem medycznym do zastosowań w ortopedii, technice dentystycznej, chirurgii naczyniowej i organów. Jednakże duża zawartość niklu w stopie NiTi oznacza możliwość uwalniania toksycznych dla człowieka jonów niklu [1]. Aby zmniejszyć to zagrożenie i poprawić biologiczną odporność, powierzchnię stopu NiTi pokrywano warstwą ochronną. Warstwy węglowe, zwłaszcza warstwy diamentopodobne (DLC), są dobrym materiałem na tego rodzaju pokrycia ochronne, które wystarczająco dobrze ochronią ludzkie ciało [2,3]. Badania dowodzą, iż warstwy DLC mają lepszą biokompatybilność niż warstwy składające się z grafitu [4].

W niniejszej pracy badania skoncentrowane były na określeniu struktury fazowej warstw węglowych osadzonych na podłożu NiTi metodą chemicznego osadzania z par wspomaganego wyładowaniami plazmowymi o radiowej częstotliwości (RFPECVD).

STRUCTURE OF THE CARBON LAYERS ON NiTi SHAPE MEMORY ALLOY

J. LELĄTKO, T. GORYCZKA, E. RÓWIŃSKI, P. PAĆKOWSKI,
A. DRDZEŃ, H. MORAWIEC

UNIVERSITY OF SILESIA, INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE,
40-007 KATOWICE, UL. BANKOWA 12, POLAND
E-MAIL: JLELATKO@US.EDU.PL

[Engineering of Biomaterials, 63-64, (2007), 34-36]

Introduction

The characteristic properties of NiTi alloy like shape memory effect, superelasticity and good biocompatibility, make possible to use it as an excellent biomaterial for orthopaedics, dental application, vascular and organ surgeries. However, high nickel content in NiTi alloy and potential nickel ions, causing toxic reactions in humans [1]. To decrease this menace and improve the biological resistance, surface of NiTi alloy has been covered by a protective layer. Carbon covers has been found as a good candidate for the layer, which sufficiently protect human body, especially, a diamond-like carbon layer (DLC) [2,3]. The investigations show that DLC layer have better biocompatibility than graphite-like carbon layer [4].

In the present work the studies were focused on structure of the carbon layers deposited on the NiTi alloy using radio frequency plasma enhanced chemical vapour process.

Experimental

The Ni(50.6at%)Ti shape memory alloy was used as a substrate for the carbon layer deposition. First, a surface of NiTi plates was mechanically polished to ensure good adhesive properties of the layers. Part of the samples was passivated by autoclaving in water steam at 130°C for 30 minutes.

Materiał i metodyka badań

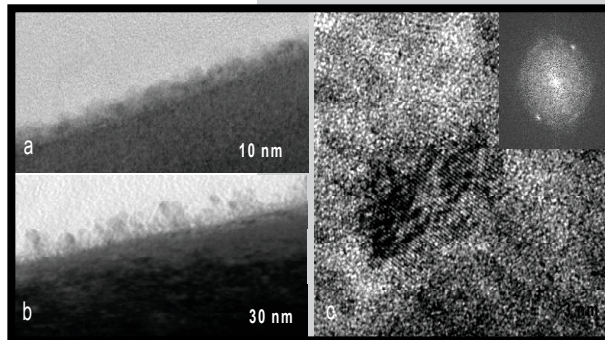
Jako podłoże dla warstw węglowych użyto stopu z pa-
mięcią kształtu Ni(50.6at%)Ti. Najpierw powierzchnię płytek
NiTi wypolerowano mechanicznie, aby zapewnić dobrą ad-
hezję warstw. Część próbek została wstępnie spasywowana
w autoklawie przy użyciu strumienia pary wodnej o tempera-
turze 130°C w czasie 30 minut. Warstwy osadzono metodą
chemicznego osadzania z par wspomaganego wyładowa-
niami plazmowymi o radiowej częstotliwości (RFPECVD)
w średniej temperaturze 150°C w czasie 5 i 20 minut
w Instytucie Technologii Eksploatacji w Radomiu.

Grubość, chropowatość powierzchni i granicy międzyfa-
zowej, gęstość warstwy węglowej jak również fazy macie-
rzystej podłoża wyliczono z pomiarów reflektometrycznych
promieniowania rentgenowskiego. Do analizy składu
chemicznego użyto spektroskopii Augera. Identyfikację fa-
zową przeprowadzono przy pomocy wysokorozdzielczego
mikroskopu elektronowego JEM 3010.

Wyniki badań

W celu obserwacji struktury otrzy-
many warstw oraz ich połączenia
z podłożem z NiTi preparaty do badań
mikroskopowych wykonywano metodą
przekrojów poprzecznych. Obserwa-
cje mikroskopowe wykazały dużą chropowatość warstw (RYS. 1).
Strukturę warstw tworzą nanocząstki o wielko-
ści kilku nanometrów rozmieszczone
w amorficznej osnowie. Na podstawie
odległości między płaszczyznowych
obliczonych przy pomocy transformaty
Fouriera z obrazów wysokorozdziel-
czych, dokonano identyfikacji fazowej
(FIG. 1c). Wykazano, iż nanocząstki
te tworzą: diament, TiC oraz TiO₂ [6].
Zwiększenie czasu osadzania warstw
węglowych wpływa na ich grubość
oraz wielkość nanocząstek. Warstwy
węglowe zawierają w dalszym ciągu
dużą ilość fazy amorficznej.

Badania przeprowadzone przy
pomocy reflektometrii rentgenowskiej
potwierdzają i uzupełniają wyniki
uzyskane przy pomocy
transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TABELA 1).
Wyniki te ukazują, iż cienka warstwa tlenku tytanu po-
wstała podczas procesu pasywacji na wypolerowanej
powierzchni zwiększa grubość osadzonej warstwy. Konse-
kwencją tego jest większa bariera dla dyfuzji jonów niklu.



RYS.1. Obrazy TEM warstw węglowych osadzanych: a) w czasie 5 minut na wypolerowanej powierzchni; b,c) w czasie 20 minut na powierzchni spasywowanej.

FIG.1. TEM images of carbon layer deposited for 5 minutes on mechanically polished surface (a) and deposited for 20 minutes on previously passivated surface (b,c).

The layers were deposited using radio frequency plasma enhanced chemical vapour process (RFPECVD) at average temperature 150°C for 5 and 20 minutes (the layers were deposited in Institute for Sustainable Technologies, National Research Institute in Radom).

The thickness, surface roughness, interface roughness and density of the carbon layers as well as the metal matrix were calculated from the X-ray reflectivity measurement. The Auger spectroscopy was used for chemical analyses. The phase identification of the layers was done using the high resolution electron microscopy JEM 3010.

Results

In order to observe the structure of the layers and their coherency with the NiTi matrix thin foils for TEM were prepared from the cross-section of the flat specimens. The TEM images show the high roughness of the layers (FIG.1). Inside the layers the nanocrystalline particles were observed in the amorphous matrix. The size of those particles is several nanometers. Basing on the inter-planar distances calculated from the FFT pattern obtained from

the high resolution image (FIG.1c), the phase identification was carried out. It has been found that the nanoparticles were created from the diamond, TiC and TiO₂ phases [6]. The increase of deposition time of the carbon layer influences on the thickness and size of the nanoparticles. Inside the carbon layer, there is still large amount of the amorphous phase.

The TEM observations are compatible with the results obtained from the X-ray reflectivity measurements (TABLE 1). These results show that the thin titanium oxide layer created during passivation

process on the mechanically polished surface [5] increases the thickness of the deposited carbon layer. In consequence, it creates thicker barrier against of nickel ions diffusion. Lower amount of the nickel ions in the bottom part of the carbon layer deposited on the passivated surface were found basing on the Auger spectroscopy (TABLE 2).

Powierzchnia NiTi / Surface of NiTi		Grubość / Thickness [nm]	Chropowatość / Surface roughness [nm]	Gęstość / Density [g/cm ³]
polerowana mechanicznie / mechanical polished	NiTi	-	13.4	6.147
	Warstwa węglowa / Carbon layer	32.1	8.2	3.245
polerowana mechanicznie oraz pasywowana / mechanical polished and passivated	NiTi	-	9.44	6.413
	Warstwa węglowa / Carbon layer	57.33	49.14	4.826

TABELA 1. Wyniki reflektometrii dla warstw węglowych osadzanych w czasie 20 minut.
TABLE 1. The results of the XRR measurements of carbon layers deposited for 20 min.

Powierzchnia NiTi / Surface of NiTi	Trawienie jonowe / Ion sputtering	Skład chemiczny / Chemical composition, % at.				
		Cl	C	Ti	O	Ni
polerowana mechanicznie / mechanical polished	I	1,1	77,9	2,5	18,3	-
	II	1,6	49,8	6,8	25,7	15,8
polerowana mechanicznie oraz pasywowana / mechanical polished and passivated	I	0,8	55,6	12,8	30,6	-
	II	-	58,9	6,8	25	9

TABELA 2. Skład chemiczny warstw węglowych osadzanych w czasie 20 minut.
TABLE 2. Chemical composition of the carbon layers deposited for 20 minutes.

Niższa zawartość jonów niklu w dolnej części warstwy węglowej osadzonej na pasywowanej powierzchni została potwierdzona przy pomocy spektroskopii Augera (TABELA 2). Wyniki wykazują również zwiększoną zawartość tytanu i tlenu pod powierzchnią warstwy węglowej. Stosunek składu atomowego tych pierwiastków wskazuje na zawartość TiO_2 w strukturze tej części warstwy. Dalsze trawienie jonowe wykazuje obecność atomów niklu w dolnej części warstwy. Metoda przygotowania powierzchni przed procesem osadzania warstwy węglowej wpływa, więc na ilość niklu w jej dolnej części. Obecność warstwy tlenkowej, otrzymanej w wyniku procesu autopasywacji po mechanicznym polerowaniu, odgrywa w tym mechanizmie pomniejszą rolę.

Szczegółowa analiza głównych pików węgla na spektrach Augera pokazuje, iż dla górnej części warstwy dominujące są stany energetyczne świadczące o konfiguracji elektrony typowej dla wiązania sp^3 . Zidentyfikowana, tą metodą, warstwa diamentopodobna (DLC) zawiera dodatkowo grafit i diament.

Wnioski

- Warstwy węglowe osadzone na powierzchni NiTi przy pomocy metody chemicznego osadzania z par wspomaganego wyładowaniami plazmowymi o radiowej częstotliwości (RFPECVD), posiadają strukturę nano-kompozytu. W osnowie warstwy DLC stwierdzono obecność nanocząstek diamentu i grafitu.
- Wysokie stężenie tlenu i tytanu w środkowej części warstwy, uzyskanej na spasywowanej w autoklawie powierzchni, skutkuje obecnością w tej części warstwy nanocząstek TiO_2 oraz TiC .
- Warstwy węglowe pokrywające stop NiTi eliminują obecność jonów niklu na powierzchni.
- Cienkie amorficzne warstwy tlenku tytanu powstałe podczas pasywacji w autoklawie w strumieniu pary wodnej zmniejszają migrację jonów niklu do dolnej części warstwy węglowej.

Podziękowanie

Praca współfinansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (PBZ-4/RJP3/06).

These results show the higher amount of titanium and oxygen under the surface of the carbon layer produced on the passivated layer. The ratio of the atomic concentration of these elements indicates that the TiO_2 oxides are present in the structure of this part of the layer. Further ion etching shows the presence of nickel atoms in the bottom part of the layer. The method of surface preparing before the deposition of carbon layer influence the quantity of the nickel in the layer. The presence of oxide layer, as an effect of autopassivation process after mechanical polishing, plays in this process minor role.

The detailed analysis of the main peaks of carbon on the Auger spectra revealed that the electronic states of the layer top has the DLC type with the dominant electron configuration sp^3 type bounding [6]. The identified DLC layer is inhomogeneous in respect of the phase. Moreover, in the DLC structure the diamond and graphite phases appear simultaneously.

Conclusions

- The carbon layers deposited on NiTi surface, applying radio frequency plasma enhanced chemical vapour deposition process (RFPECVD), possess the nano-composite structure. In the diamond-like (DLC) matrix the nanoparticles of diamond and graphite were identified.
- The layer obtained on the passivated surface by autoclaving contains, in the middle part, high amount of titanium and oxygen. Due to that the nano-particles of the TiO_2 and TiC phase were created.
- The carbon layers covering the NiTi alloy eliminate the presence of the nickel ions on the surface.
- The thin amorphous layer of titanium oxides created during passivation by autoclaving in water steam reduces migration of nickel atoms to the bottom part of the carbon layer.

Acknowledgements

This work was supported financially by the Ministry of Science and High Education (project PBZ-4/RJP3/06).

Piśmiennictwo

- [1] Kapanen A., Ilvesaro J., Denilov A., Rychänen J., Lehenkari P., Tukkanen J., *Biomaterials*, 23 (2002) 645-650
- [2] Fyta M.G., Mathioudakis C., Kopidakis G., Kelires P.C., *Thin Solid Films*, 473 (2005) 56-62
- [3] Yanga W. J., Sekino T., Shim K. B., Niihara K., Auh K. H., *Thin Solid Films*, 473 (2005) 252-258

References

- [4] LaVana D. A., Paderab R. F., Friedmann T. A., Sullivand J. P., Langere R., Kohanef D. S., *Biomaterials*, 26 (2005) 465-473
- [5] H. Morawiec, J. Lełaćko, G. Stergioudis, T. Goryczka, A. Winiarski, P. Pączkowski, *Inżynieria Materiałowa*, 37 (2004) 32-35
- [6] J. Lełaćko, T. Goryczka, E. Rówiński, P. Pączkowski, A. Drdzeń, H. Morawiec, *Inżynieria materiałowa*, (2007) (w druku)