

STABILNOŚĆ AZOTOWANO-UTLENIANEJ POWIERZCHNI STOPU NiTi WYKAZUJĄCEGO EFEKT PAMIĘCI KSZTAŁTU

T. GORYCZKA, J. LELAŃKO*, T. WIERZCHOŃ, E. RÓWIŃSKI, K. PRUSIK, H. MORAWIEC

UNIWERSYTET ŚLĄSKI, INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ, UL. BANKOWA 12, 40-007 KATOWICE, POLSKA

* E-MAIL: JLELATKO@US.EDU.PL

[*Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 28-30*]

Wstęp

Stopy NiTi o składzie chemicznym zbliżonym do równoatomowego wykazujące efekt pamięci kształtu są znane z licznych zastosowań w medycynie. Takie właściwości jak efekt pamięci kształtu, a w szczególności pseudosprężystość, otwierają szerokie możliwości ich zastosowania jako biomateriału w ortopedii, stomatologii czy chirurgii naczyń bądź narządów wewnętrznych [1]. Jednakże zastosowanie stopów NiTi na długoterminowe implanty budzi wątpliwości ze względu na ich odporność korozyjną oraz obecność niklu.

W celu ograniczenia korozji i równoczesnego zwiększenia biokompatybilności powierzchnia stopów pokrywana jest warstwami ochronnymi. Zarówno tlenki jak i azotki tytanu okazały się być dobrymi kandydatami na warstwy, które skutecznie chronią ludzki organizm [2,3]. Dodatkowo na polepszenie biokompatybilności i odporności korozyjnej wpływa sekwencja tworzonych warstw [4,5].

W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki badań warstw azotowano-utlenianej powierzchni stopu NiTi. Oprócz struktury i sekwencji tworzących się warstw również zbadano, w podwyższonej temperaturze, stabilność składu chemicznego powierzchni.

Część eksperymentalna

Stop NiTi o składzie zbliżonym do równoatomowego poddano azotowaniu w temperaturze 380°C metodą jarzeniową. Pod koniec tego procesu wprowadzono dodatkowo tlen.

Strukturę warstw badano stosując dyfrakcję rentgenowską przy stałym kącie padania wiązki pierwotnej (SKP). Grubość, chropowatość oraz gęstość warstw obliczono z rentgenowskich krzywych reflektometrycznych.

Możliwość dyfuzji atomów niklu do powierzchni była badana za pomocą pomiaru składu chemicznego stosując spektrometr elektronów Augera (SEA 02). Badania przeprowadzono na powierzchni próbki, która wynosiła 0.8cm² przy próżni rzędu 10⁻⁹hPa. Próbkę wygrzewano w komorze pomiarowej spektrometru w temperaturze 42°C przez 10 tygodni. Jakościową analizę chemiczną przeprowadzono w oparciu o różniczkowe widma elektronów Augera otrzymane z powierzchni próbki przy energii wiązki pierwotnej 3keV i prądzie 1.4nA.

Wyniki i ich dyskusja

Sekwencja tworzących się warstw tlenowo-azotkowych na powierzchni stopu NiTi była wyznaczona z pomiarów dyfrakcyjnych techniką SKP. Dyfraktogramy mierzono przy stałych kątach padania wiązki pierwotnej w zakresie od 0.8 do 0.3°. Zmniejszanie kąta padania pozwoliło na

STABILITY OF NITRIDED / OXIDIZED SURFACE OF NiTi SHAPE MEMORY ALLOY

T. GORYCZKA, J. LELAŃKO*, T. WIERZCHOŃ, E. RÓWIŃSKI, K. PRUSIK, H. MORAWIEC

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

* E-MAIL: JLELATKO@US.EDU.PL

[*Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 28-30*]

Introduction

NiTi shape memory alloy with chemical composition close to equiatomic has been known from its numerous applications in medicine. Unique properties of the shape memory effect, especially superelasticity, open possibility to use them as an excellent biomaterial for orthopedics, dental application, vascular and organ surgeries [1]. However, their applications as a long term implants are limited by corrosion resistance and possibility of nickel release.

In order to reduce corrosion of nickel-titanium alloy and simultaneously increase biocompatibility its surface has been covered by protective layers. Titanium oxide and nitride has been found as a good candidate for layers, which sufficiently protect human body [2,3]. Additionally, combining the sequence of the layers increases corrosion resistance and biocompatibility [4,5].

In the present work the nitride-oxide layers covering the NiTi alloy were investigated. The studies were focused on layers structure and the stability of the chemical composition in elevated temperature.

Experimental procedure

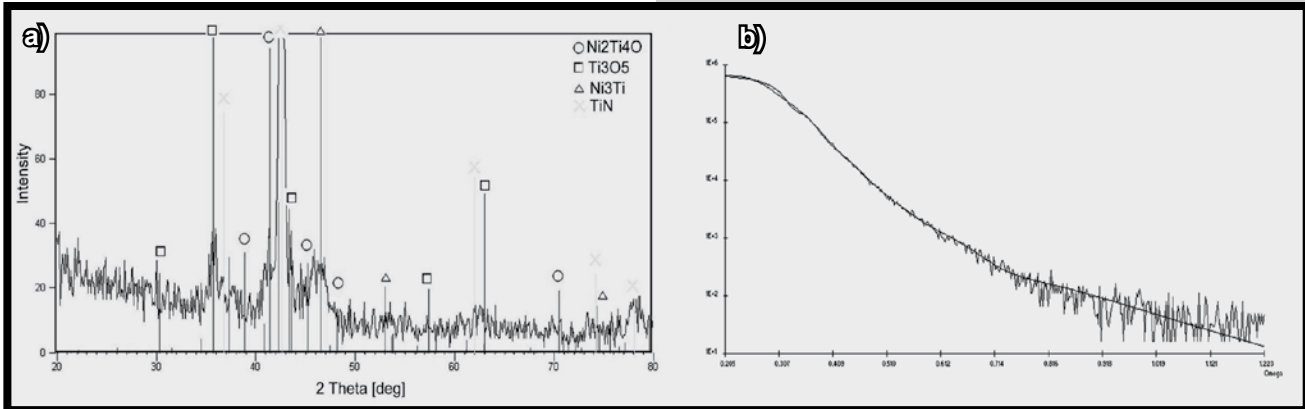
The nearly-equiatomic NiTi (50.6at.%Ni) alloy was nitrided at temperatures: 380°C using glow discharge method. At the end of the process some amount of oxygen was added.

The structure of the layers were studied using the grazing X-ray diffraction technique (GIXD). The thickness, surface roughness, interface roughness and density of the layers and the metal matrix were calculated from X-ray reflectivity measurement (XRR).

The atom diffusion was studied by means of chemical analysis using Auger electron spectrometer (SEA 02). Studied area of the sample surface was 0.8cm² at a vacuum of 10⁻⁹hPa. Inside of the spectrometer sample was heated up to 42°C and kept for 10 weeks. Chemical analysis was carried out on the base of derivative Auger's spectra obtained from measurement using energy of the electron primary beam of 3keV and current of 1.4nA.

Results and discussion

Sequence of the layers, which were formed during nitriding/oxidizing process on the NiTi surface, was determined from GIXD measurements. The X-ray diffraction patterns were collected at constant angle of primary beam, which ranged from 0.8 down to 0.3°. Such procedure allowed to decrease deepness of penetration of X-ray beam revealing the diffraction lines from phases, which form the layers. An example of the X-ray diffraction pattern taken at incidence angle of 0.35° is shown in FIGURE 1a. It was found that at



RYS. 1. Dyfraktogram otrzymany przy stałym kącie padania wiązki pierwotnej 0.3° (a) oraz krzywa reflektometryczna (b).

FIG. 1. X-ray diffraction pattern taken at incidence angle of 0.35° (a) and reflectivity curve (b).

zmniejszanie głębokości penetracji wiązki rentgenowskiej ujawniając na dyfraktogramach linie pochodzące od faz tworzących poszczególne warstwy. Przykładowy dyfraktogram zarejestrowanego pod kątem 0.35° padania wiązki pierwotnej przedstawiono na rysunku 1a. W oparciu o wyniki identyfikacji fazowej ustalono następującą kolejność warstw utworzonych z faz, licząc od powierzchni próbki. Pierwsza została wytworzona warstwa składająca się z tlenku tytanu Ti_3O_5 . Pod nią stwierdzono obecność azotku tytanu, a następnie fazy Ni_2Ti_4O . Faza Ni_3Ti tworzyła warstwę przejściową pomiędzy TiN a osnową NiTi. Szczegóły dotyczące grubości, gęstości oraz chropowatości podwarstw uzyskano z przeprowadzonych obliczeń na podstawie zarejestrowanej krzywej reflektometrycznej (RYS. 1b). Otrzymane wyniki zestawiono w TABELI 1. Całkowita grubość warstwy składającej się z tlenku oraz azotku tytanu wyniosła około 20nm. Warto podkreślić, że fazy te są pozbawione obecności atomów niklu. W warstwach leżących głębiej nikiel wchodzi zarówno w skład zidentyfikowanej fazy Ni_2Ti_4O jak i fazy Ni_3Ti . Względnie niska wartość chropowatości wskazuje na dobrą jakość otrzymanych warstw.

Powszechnie znany jest fakt, że po umieszczeniu implantu w organizmie ludzkim następuje lokalne podwyższenie temperatury, która może prowadzić do procesów dyfuzji lub segregacji pierwiastków a zwłaszcza toksycznego niklu. W tym celu szczególnie zwrócono uwagę na badania obecności niklu na powierzchni próbki. Temperaturę próbki podwyższono do $42^\circ C$ w komorze pomiarowej spektrometru SEA 02 i następnie przetrzymywano ją przez 10 tygodni. Wyniki pomiarów spektralnych przedstawiono na RYS. 2. Przeprowadzona jakościowa analiza chemiczna wykazała, że powierzchnia próbki w stanie wyjściowym pokryta jest dodatkową warstwą węgla. Szczegółowa analiza kształtu głównej linii spektralnej węgla wykazała, że warstwę ma strukturę podobną do grafitu (RYS. 2a). Pomimo wygrzania próbki przez 10 tygodni nadal obserwowano warstwę grafitu. W celu zbadania obecności niklu w warstwie tlenkowo-azotkowej usuwano kolejne warstwy grafitu poprzez trawienie jonami argonu przy energii 4 keV aż do 120 minut (RYS. 2b). Po tym trawieniu na powierzchni zaobserwowano pojawienie się dodatkowych linii spektralnych pochodzące od takich pierwiastków jak azot, tlen i tytan pochodzący od warstwy tlenkowo-azotkowej. Nie stwierdzono w tych warstwach, tj. grafitowej i tlenkowo-azotkowej, obecności niklu. Można zatem stwierdzić, że wytworzone warstwy tlenkowo-azotkowe stanowią, w badanych warunkach, dobrą „barierę” dla dyfuzji czy segregacji niklu z wewnętrznych warstw uformowanych przez fazy Ni_2Ti_4O i Ni_3Ti .

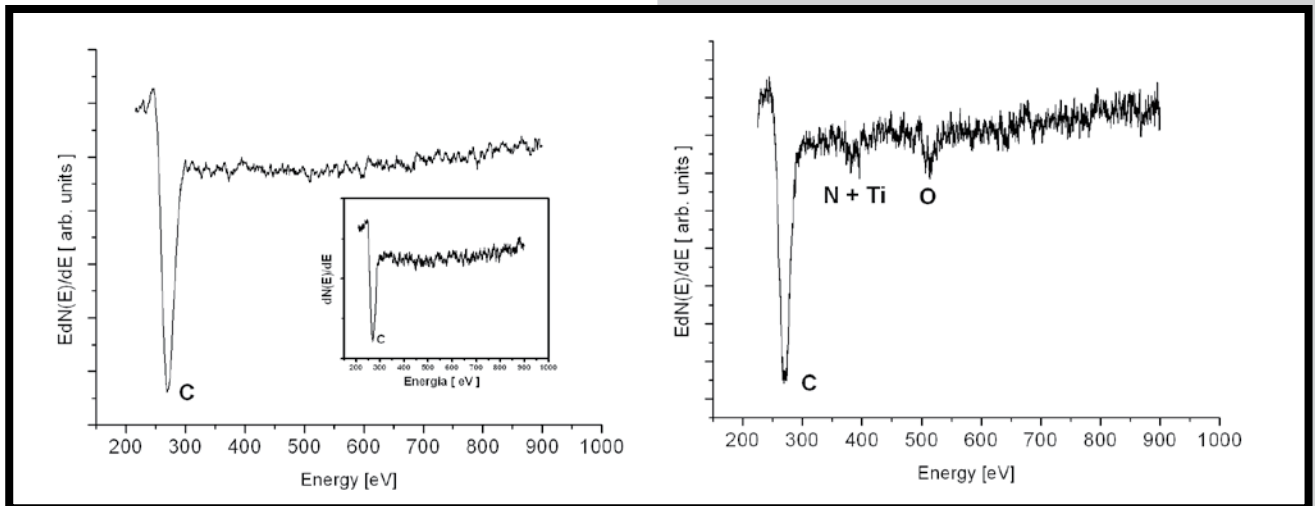
TABELA 1. Wyniki obliczeń uzyskanych z pomiarów reflektometrycznych.

TABLE 1. The results obtained from the XRR measurements.

Warstwa Layer	Grubość Thickness [nm]	Chropowatość Surface roughness [nm]	Gęstość Density [$g\ cm^{-3}$]
Ni_3Ti	---	4.66	7.181
Ni_2Ti_4O	19.17	3.44	4.172
TiN	9.48	2.89	5.406
Ti_3O_5	9.72	0.91	2.743

the top Ti_3O_5 thin layer was created. Further, the TiN and Ni_2Ti_4O phases were formed. Finally, the Ni_3Ti phase was found between the outer layer and the NiTi matrix. More details of the layers were obtained from the X-ray reflectivity measurement (FIG. 1b). Using registered reflectivity curves thickness, roughness and density were calculated. Obtained values are presented in TABLE 1. Total thickness of the layer, which is formed from the TiN and Ti_3O_5 phases, was about 20nm. This thickness is free from nickel atom. Below these layers nickel is present as a one of the components in the Ni_2Ti_4O as well as the Ni_3Ti phase. The relatively low value of the surface roughness obtained for the layers proves their high quality.

It has been known that human body locally increase the temperature in the area around implant. In order to check possibility of nickel diffusion, from the inner sub-layers to top of the protective layer, chemical analysis was carried out using Auger spectroscopy. The temperature was increased to $42^\circ C$ and kept for 10 weeks. The results are shown in FIGURE 2. Qualitative analysis revealed that on the top of layers in as-received sample additional layer, made from carbon, was formed. Shape of the main spectral line indicates that layer can consist of a few mono-layer of graphite (Inset in FIG. 2a). For the sample in state as-received the top of layer was free from nickel. After 10 weeks of annealing mono-layers of carbon were still present. In aim to get information about possibility of nickel release from the Ni_2Ti_4O and/or the Ni_3Ti phase the sample was argon ion etching at 4keV during 120 minutes. Such procedure allowed to etch the carbon mono-layers and reveal nitrated/oxidized surface (FIG. 2b). It can be clearly seen that only nitrogen, oxygen and titanium peaks were registered. No nickel peak was observed.



RYS. 2. Różniczkowe widma Augera otrzymane z powierzchni próbki wygrzewanej w temperaturze 42°C przez 10 tygodni: a - bez trawienia argonową wiązką jonową, wstawka przedstawia spektrogram dla wyjściowej próbki, b - z trawieniem argonową wiązką jonową przez 120 minut.

FIG. 2. Derivative Auger's spectra obtained from sample surface after annealing at temperature of 42°C for 10 weeks: a - without argon ion beam bombardment, b - with argon ion beam bombardment after 120 min.

Wnioski

- Proces jarzeniowego tleno-azotowania, prowadzony w temperaturze 380°C, pozwala na otrzymanie warstwy wierzchniej, która składa się z fazy TiN pokrytej fazą Ti_3O_5 .
- Powierzchnia w stanie wyjściowym nie wykazuje obecności atomów niklu.
- Wygrzewanie przez 10 tygodni w warunkach symulujących podwyższenie temperatury ciała ludzkiego nie powoduje uwolnienia niklu na azotowano-utlenianą powierzchnię stopu NiTi.

Podziękowanie

Badania zostały sfinansowane z grantu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (N N507 4587 33).

Conclusions

- The nitriding/oxidizing glow discharge process carried out at temperature of 380°C allowed to obtain the surface layer, which consists of the TiN phase with the Ti_3O_5 phase on its top.
- The surface in the as-received state does not reveal the presence of nickel atoms.
- Annealing of the surface at condition reminding elevation temperature in human body for 10 weeks does not cause nickel release to the surface of nitrated/oxidized layer of NiTi alloy.

Acknowledgement

This work was supported financially by the Ministry of Science and High Education (project no. N N507 4587 33).

Piśmiennictwo

- [1] C.M. Wayman, J. Met., 6 (1980), p. 129.
- [2] D. Starosvetsky, I. Gotman, Surf. and Coat. Tech., 148 (2001), p. 268.
- [3] Ying Fu, Xingfang Wu, Yue Wang, Bin Li, Si-ze Yang, App. Surf. Sci., 157 (2000), p. 167.

References

- [4] H. Morawiec, J. Lelatko, G. Stergioudis, T. Goryczka, A. Winiarski, P. Paczkowski, Engin. of Biomat., 37 (2004), p. 32.
- [5] J. Lelatko, P. Paczkowski, T. Goryczka, T. Wierzchoń, Z. Paszen-da, H. Morawiec, Engin. of Biomat., 47-53 (2005), p. 133.