

文章编号: 1004-0609(2006)03-0412-05

氮离子注入 TiNi 形状记忆合金表面改性^①

冷崇燕¹, 浅岡照夫², 周 荣³

(1. 昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 昆明 650093;

2. 东京电机大学 智能机械工学科, 鳩山, 埼玉, 日本 350-0394;

3. 昆明理工大学 机电工程学院, 昆明 650093)

摘 要: 采用 1×10^{16} ions/cm² 的注入剂量对 TiNi 形状记忆合金进行氮离子注入, 注入加速电压为 50 keV。采用 X 射线衍射和 X 射线光电子能谱对氮离子注入前后 TiNi 形状记忆合金表面的物相以及化学成分进行了分析。结果表明, 氮离子注入前后 TiNi 合金表面都被氧化。氮离子注入前 TiNi 形状记忆合金表面存在少量 TiO₂、Ti₃O₅ 和 Ti₂O₃。氮离子注入后的 TiNi 形状记忆合金表面有 TiN 新相生成, 且在氮离子注入后的 TiNi 形状记忆合金表面还存在少量 TiO₂、Ti₃O₅。

关键词: TiNi 形状记忆合金; 表面分析; 氮离子注入

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

Surface modification of TiNi shape memory alloy by nitrogen ion implantation

LENG Chong-yan¹, ASAKA Teruo², ZHOU Rong³

(1. Faculty of Materials and Metallurgical Engineering,

Kunming University of Science and Engineering, Kunming 650093, China;

2. Department of Intelligent Mechanical Engineering, Tokyo Denki University, Hatoyama, Hiki-Gun Saitama, Japan 350-0394;

3. Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Kunming University of Science and Engineering, Kunming 650093, China)

Abstract: TiNi shape memory alloy samples were nitrogen ion implanted with the implantation dose of 1×10^{16} ions/cm² and the acceleration voltages of 50 keV. X-ray diffraction analysis and X-ray photoelectron spectroscopy analysis were used to characterise the phase, the chemical composition and chemical state of the surface layer of the TiNi alloy samples and nitrogen ion implanted TiNi alloy samples. The results show that the surfaces of the TiNi alloy and nitrogen ion implanted TiNi alloy are all oxidized. TiO₂, Ti₂O₃ and Ti₃O₅ exist on the TiNi sample surface. New phase TiN is produced on the surface of the nitrogen ion implanted TiNi sample, and there also exist small amounts of TiO₂ and Ti₃O₅ on the nitrogen ion implanted TiNi sample surface.

Key words: TiNi shape memory alloy; surface analysis; nitrogen ion implantation

TiNi 形状记忆合金具有奇特的形状记忆效应、超弹性、抗疲劳性能、耐腐蚀等优点。在 20 世纪 80 年代初期, TiNi 形状记忆合金成功用于骨科临床,

支架、导管、血过滤器等医疗器件也越来越广泛地采用形状记忆合金制作^[1-3]。尽管如此, 目前 TiNi 形状记忆合金在临床推广应用方面尚存在一些问

① 收稿日期: 2005-09-05; 修订日期: 2005-11-29

作者简介: 冷崇燕(1972-), 女, 博士研究生

通讯作者: 冷崇燕; 电话: 0871-5136755; 传真: 0871-5136755; E-mail: lengchongyan22@yahoo.com.cn

题, 其主要原因是: TiNi 形状记忆合金含有镍, 镍对身体有毒害作用, 容易引起过敏性反应, 是金属植入材料在人体内诱发癌变的主要因素。随着植入体植入时间的增长, 镍会溶解进入体液, 如何减少 TiNi 形状记忆合金镍离子释放, 对于 TiNi 形状记忆合金种植体长期行使临床功能具有重要意义^[4-7]。

离子注入是将某种元素的原子进行电离, 并使其在电场中加速, 在获得较高的速度后射入固体材料表面, 以改变材料表面的物理、化学及力学性能的一种离子束技术。利用这种表面处理技术可以获得与基体材料没有明显界面的改性层, 不存在其它表面改性技术中存在的粘附性问题, 同时注入的剂量、加速电压、和注入深度可以控制, 注入后植入体形状和尺寸不会改变。由于具有以上优点, 离子注入在生物材料表面改性中被广泛采用。用离子注入改善钛合金植入体耐磨性的研究报道比较多^[8-11], 但用离子注入对 TiNi 形状记忆合金进行表面改性的研究相对较少。德国 Mändi 等^[11]利用氧等离子体浸没注入对 TiNi 进行表面改性, 使其表面形成 TiO₂ 扩散阻挡层, 从而阻止 Ni 的向外扩散, 提高了 TiNi 合金的生物相容性。而钙离子注入 TiNi 合金表面后, 加快了 TiNi 合金表面磷酸钙的形成^[12, 13]。浅岡教授课题组^[14-16]用离子注入对 TiNi 形状记忆合金进行表面改性, 发现氮离子注入可以减少镍离子的释放量。对氮离子注入前后 TiNi 形状记忆合金表面性质进行深入研究有利于 TiNi 形状记忆合金作为生物材料的进一步推广应用。

1 实验

实验中使用的 TiNi 形状记忆合金材料具有近等原子比组成, 即为 Ti49.8-Ni50.2(摩尔分数, %)合金, 试样尺寸为 10 mm × 3 mm × 2 mm。注入氮离子时的加速电压为 50 keV, 注入剂量为 1×10^{16} ions/cm², 注入时的真空度为 2.666×10^{-4} Pa。利用 X 射线衍射、X 光电子能谱表面分析对氮离子注入前后的 TiNi 合金表面进行分析。

利用 RINT 2200H 型 X 射线衍射仪测定试样表面的物相组成, XPS 光电子能谱的测定采用的是 JPS-9010MC 型光电子能谱仪, 采用 Mg K_α 射线为激发源, 在宽程扫描试验中采用 8 kV 的加速电压和 8 mA 的阳极电流, 深度扫描分析中用 10 kV 的加速电压和 10 mA 的阳极电流。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析结果和讨论

图 1 所示为 TiNi 合金的 XRD 谱, 图 2 所示为氮离子注入后 TiNi 合金的 XRD 谱。在氮离子注入前后的合金表面没有探测出和钛、镍氧化物相对应的峰, 其原因可能是其含量太少, 低于 X 射线衍射仪的探测最低极限。在图 2 中很难区分 TiNi 和氮化物的峰。TiNi 合金和氮离子注入的 TiNi 合金试样所得 XRD 谱形状不同, 氮离子注入后的 TiNi 合金试样所得谱强度与 TiNi 合金试样相比也发生了变化。

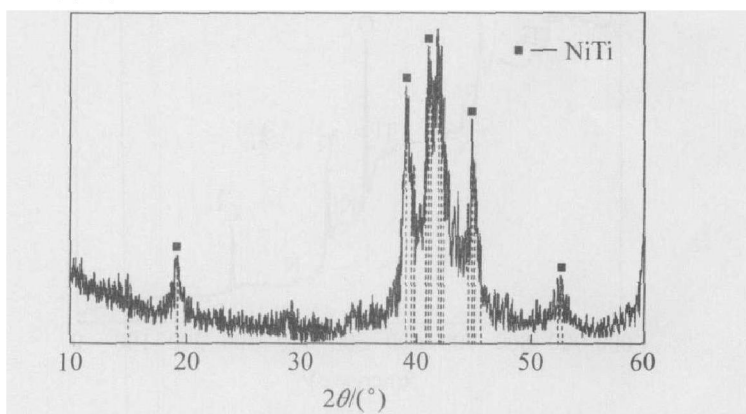


图 1 TiNi 形状记忆合金试样的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of TiNi alloy specimen

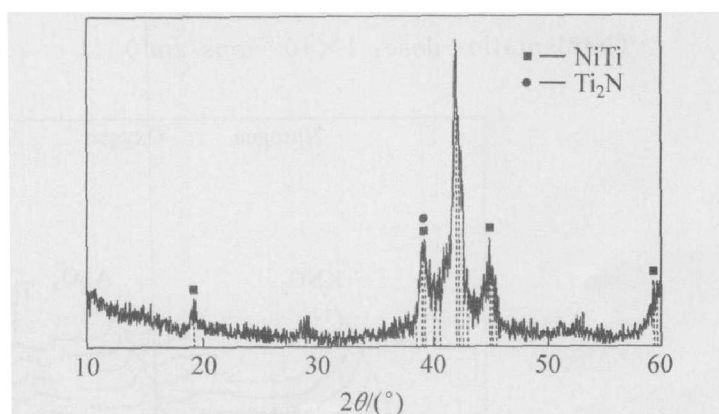


图 2 氮离子注入的 TiNi 形状记忆合金试样的 XRD 谱
(注入剂量: 1×10^{16} ions/cm²)

Fig. 2 XRD pattern of TiNi alloy implanted with nitrogen (implantation dose: 1×10^{16} ions/cm²)

2.2 XPS 分析结果和讨论

图 3 和 4 所示为氮离子注入前后的 TiNi 合金表面的 XPS 宽程扫描能谱图 (0~1 000 eV), 显示氮离子注入前后的 TiNi 形状记忆合金表面主要是

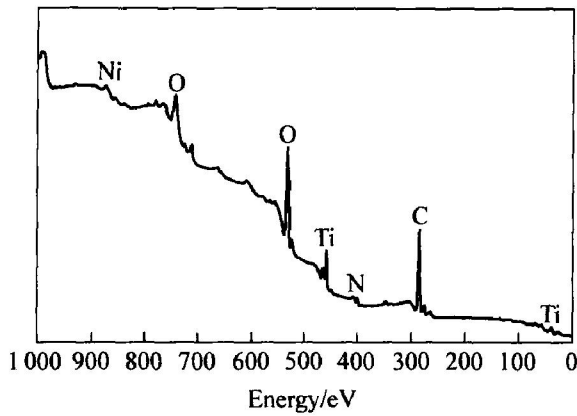
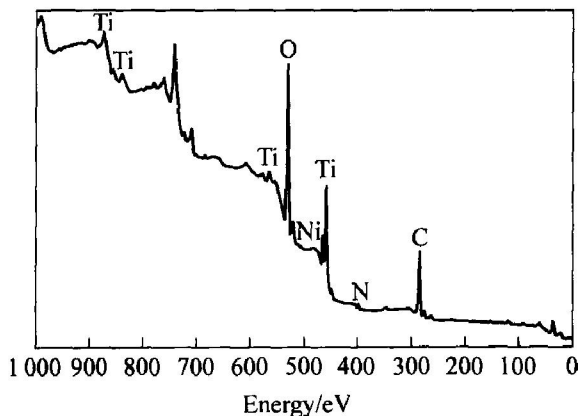


图 3 TiNi 形状记忆合金试样的 XPS 宽程扫描图

Fig. 3 XPS wide scan profile of TiNi alloy specimen

图 4 氮离子注入的 TiNi 形状记忆合金试样的 XPS 宽程扫描图(注入剂量: 1×10^{16} ions/cm²)Fig. 4 XPS wide scan profile of TiNi alloy implanted with nitrogen (implantation dose: 1×10^{16} ions/cm²)

氮、氧、钛、镍、碳的信号。同时用氩离子对氮离子注入前后的 TiNi 合金表面进行溅射, 得到每种元素的深度扫描图。

图 5 和 6 所示为氮离子注入前后 TiNi 合金表面 N1s、O1s、Ti2p、Ni2p、C1s 的 XPS 谱。此 XPS 谱表示的是从试样表面到内部的谱图, 所得谱图对应于不同的氩离子刻蚀时间, 也即对应于不同的深度, 总的刻蚀时间为 150 s。

由图 5 和 6 所示 N1s 谱可以看出, 在氩离子刻蚀前, 表面 N1s 信号很弱, 而氩离子刻蚀 10 s 后, 图 6 所示低结合能的一端出现了一弱峰, 其峰位和 TiN 的 N1s 标准结合能(396.9 eV)一致, 而图 5 中没有出现与 TiN 的 N1s 对应的峰。氩离子刻蚀 10 s 后, 图 5 和 6 所示 N1s 谱中都出现了和 KNO₃ 的 N1s 对应的峰位, 其原因有待于进一步分析。

由图 5 和 6 所示的 O1s 谱可见, O1s 的主峰位与 Al₂O₃ 的 O1s 标准结合能相近, 此氧化物对应的峰来源于试验中使用的 Al₂O₃ 基板。

由图 5 所示 Ti2p 谱可知, 在氩离子刻蚀前, Ti2p 的主峰位与 TiO₂ 的 Ti2p_{3/2} 标准结合能(458.7 eV)一致。氩离子刻蚀 10 s 后, TiNi 形状记忆合金表面 Ti2p 谱的主峰位发生了移动, 主峰位移至与 Ti₂O₃ 的 Ti2p_{3/2} 标准结合能(457.8 eV)相近的位置。随溅射时间的增加, Ti2p 发展为双峰结构, Ti2p 的两个峰位分别和 Ti 和 Ti₃O₅ 的 Ti2p_{3/2} 标准结合能一致。由图 6 所示 Ti2p 谱可知, 在氩离子刻蚀前, Ti2p 的主峰位与 TiO₂ 的 Ti2p_{3/2} 标准结合能(458.7 eV)一致, 因此可以判断氮离子注入后

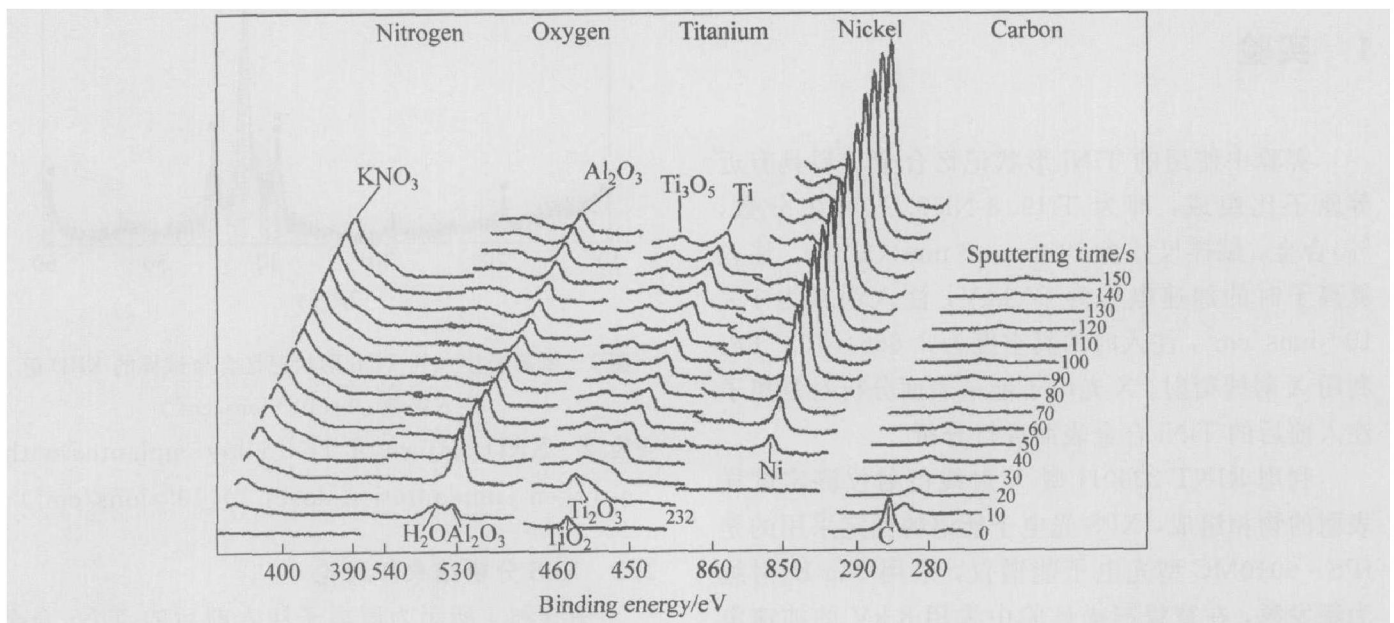


图 5 TiNi 形状记忆合金试样表面中 N1s、O1s、Ti2p、Ni2p 和 C1s XPS 谱

Fig. 5 N1s, O1s, Ti2p, Ni2p and C1s spectra of TiNi alloy specimen

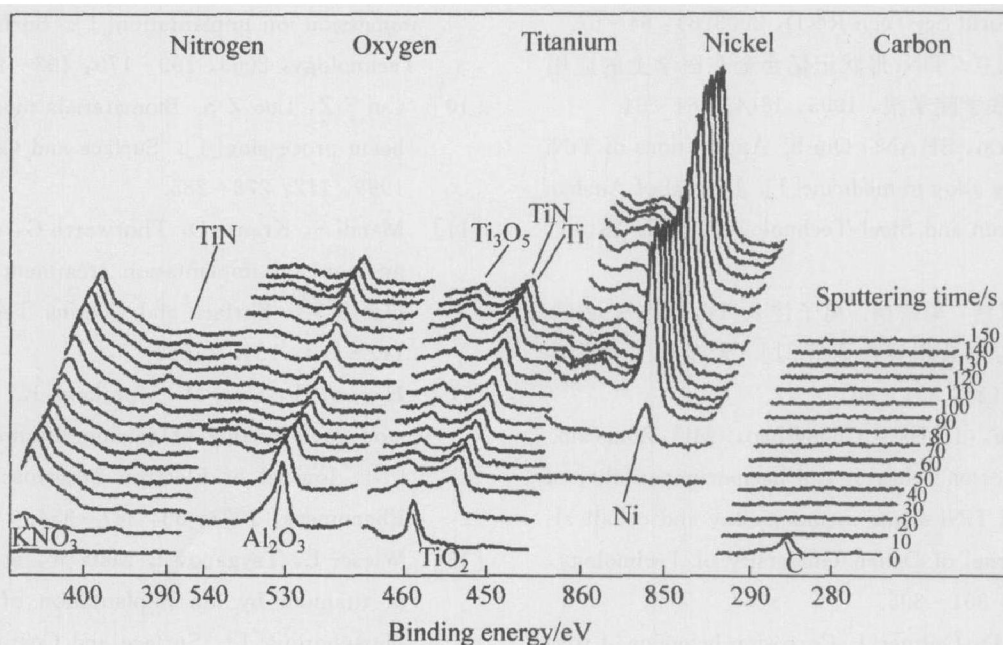


图 6 氮离子注入后 TiNi 形状记忆合金试样表面中 N1s、O1s、Ti2p、Ni2p 和 C1s XPS 谱图

Fig. 6 N1s, O1s, Ti2p, Ni2p and C1s spectra of TiNi alloy implanted with nitrogen ions

TiNi 合金的表面被氧化了。在氮离子溅射时间为 10 s 时, Ti2p 谱中又出现了另外两个峰, 其峰位在对应于 Ti_3O_5 和钛的 $Ti2p_{3/2}$ 标准结合能相近的位置。随氮离子溅射时间增加至 20 s 时, 对应于 TiO_2 的 $Ti2p_{3/2}$ 标准结合能处的 Ti2p 峰消失, 变为双峰结构。在低结合能的一侧, 出现了明显的对应于 TiN 的 $Ti2p_{3/2}$ 标准结合能处的峰, 与图 6 所示 N1s 谱结合分析, 可以判断氮离子注入 TiNi 合金后主要以 TiN 的形式存在于氮离子注入的 TiNi 合金表面。而在注入前 TiNi 合金的表面不存在 TiN。氮离子注入后溅射时间达到 150 s 时, 氮离子注入前后 TiNi 合金表面仍然有钛的氧化物存在, 这是因为即使在高真空环境下, 仍然存在氧, 钛很容易与氧结合。而在离子注入过程中样品温度的升高, 离子注入造成的辐射损伤等都会促进材料表面的氧化。

在图 5 和 6 所示 Ni2p 谱中没有检测到镍的化合物的存在。C1s 谱中碳来源于 XPS 测试中的污染。

把经氮离子注入的 TiNi 合金、未经氮离子注入的 TiNi 合金分别浸入 Hank's 模拟体液中, 溶液温度保持 310 K (37 °C), 浸泡 30 d 后取出合金, 得到溶液样品。用 P-6000 MIP-mass 微波诱导等离子质谱仪测定溶液样品中镍离子的浓度, 发现经氮离子注入的 TiNi 合金在 Hank's 溶液中释放的镍离子量明显低于 TiNi 合金在 Hank's 溶液中释放

的镍离子量, 氮离子注入的 TiNi 合金表面生成的 TiN 层形成了扩散阻挡层, 阻挡镍离子向外扩散, 从而减少镍离子的释放量。氮离子注入提高了 TiNi 合金的生物相容性, 而 TiNi 合金表面氧化物的生成也有利于其生物相容性的提高。

3 结论

1) 氮离子注入后 TiNi 合金的表面有 TiN 新相生成, 而氮离子注入前 TiNi 合金的表面没有检测到 TiN 的存在。

2) 氮离子注入前后 TiNi 合金表面都被氧化。氮离子注入前 TiNi 合金表面存在少量 TiO_2 、 Ti_3O_5 和 Ti_2O_3 , 而在氮离子注入的 TiNi 合金表面还存在少量 TiO_2 、 Ti_3O_5 。

REFERENCES

- [1] 姜 左. 形状记忆合金的非线性与医学应用研究[J]. 金属功能材料, 2001, 8(4): 13-14.
JIANG Zuo. Research on the non-linearity of shape memory alloy and its application in medicine[J]. Metallic Functional Materials, 2001, 8(4): 13-14.
- [2] 张高会, 张平则, 崔彩娥, 等. 钛合金及其表面处理的现状与展望[J]. 世界科技研究与发展, 2003(8): 64-67.

- ZHANG Gao-hui, ZHANG Ping-ze, CUI Cai-e, et al. Status and prospect of surface treatment for titanium alloys[J]. World Sci Tech R&D, 2003(8): 64 - 67.
- [3] 陈万才, 尚秋立. TiNi 形状记忆合金在医学上的应用[J]. 鞍山钢铁学院学报, 1995, 18(4): 61 - 64.
- CHEN Wan-cai, SHANG Qiu-li. Applications of TiNi shape memory alloy in medicine[J]. Journal of Anshan Institute of Iron and Steel Technology, 1995, 18(4): 61 - 64.
- [4] 郭海霞, 梁成浩, 牟宗信. 离子注入 TiNi SMA 及 Co 合金耐蚀性与血液相容性研究[J]. 大连理工大学学报, 2002, 42(3): 301 - 305.
- GUO Hai-xia, LIANG Cheng-hao, MU Zong-xin. Study of corrosion behavior and haemocompatibility of ion-implanted TiNi shape memory alloy and cobalt alloys[J]. Journal of Dalian University of Technology, 2002, 42(3): 301 - 305.
- [5] Starosvetsky D, Gotman I. Corrosion behavior of titanium nitride coated NiTi shape memory surgical alloy[J]. Biomaterials, 2001, 22: 1853 - 1859.
- [6] Takao H. In vivo metallic biomaterials and surface modification[J]. Materials Science and Engineering, 1999, A267: 260 - 266.
- [7] Wu S K, Lin H C, Lee C Y. Gas nitriding of an equi-atomic TiNi shape memory alloy II: hardness, wear and shape memory ability[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 133: 13 - 16.
- [8] Itoh Y, Itoh A, Azuma H, et al. Improving the tribological properties of Ti6Al4V alloy by nitrogen ion implantation[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 111: 172 - 176.
- [9] Ueda M, Silva M M, Otani C, et al. Improvement of tribological properties of Ti6Al4V by nitrogen plasma immersion ion implantation[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 169 - 170: 408 - 410.
- [10] Cui F Z, Luo Z S. Biomaterials modification by ion beam processing[J]. Surface and Coatings Technol, 1999, 112: 278 - 285.
- [11] Mändi S, Krause D, Thorwarth G, et al. Plasma immersion ion implantation treatment of medical implants[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 142 - 144: 1046 - 1050.
- [12] Hanawa T, Ukai H, Murakami K. X-ray photoelectron spectroscopy of calcium-ion implanted titanium[J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1993, 63: 347 - 354.
- [13] Wieser E, Tsyganov I, Matz W, et al. Modification of titanium by ion implantation of calcium and/or phosphorous[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 111: 103 - 109.
- [14] Asaoka T, Nakazawa S. Effect of calcium ion implantation and of immersion in Hank's solution on shape memory properties of TiNi alloy[J]. Phys IV France, 2003, 112: 1121 - 1124.
- [15] Asaoka T, Nakazawa S. Surface properties of Ca ion implanted TiNi shape memory alloy[J]. Materials Science Forum, 2003, 426 - 432: 3097 - 3102.
- [16] Asaoka T, Mitsuo A. Effect of aluminum ion implantation on shape memory properties of titanium-nickel alloy[J]. Materials Transactions, 2000, 41(6): 739 - 744.

(编辑 何学锋)