

Lokalny efekt pamięci kształtu w stopie NiTi przed i po implantacji jonowej

WPROWADZENIE

Badania naukowe ostatniej dekady świadczą o nieustającym zainteresowaniu stopami z pamięcią kształtu (SMA – *Shape Memory Alloy*), jak również o tym, że nie zostały jeszcze w pełni poznane i wyjaśnione zjawiska i procesy w nich zachodzące [1÷3]. Ze względu na unikatowe własności stopy z osnową NiTi są zaliczane do nowej generacji materiałów. Pomimo braku zadowalających teoretycznych modeli ich zachowania, należą do grupy najlepszych materiałów z pamięcią kształtu i mają dzisiaj znaczenie komercyjne jako implanty, stenty, luki ortodontyczne, czynniki robocze w silnikach Iwanagi'ego, Tobushi'ego, siłowniki, filtry blokujące skrzepy krwi, klamry ortopedyczne, elementy mikronarzędzi w chirurgii małoinwazyjnej i aparatury medycznej, a także stosowane w protetyce i robotyce medycznej aktywatory [4÷6]. Wykorzystanie SMA ma jednak pewne ograniczenia. Szczególnie w przypadkach, gdy elementy konstrukcyjne i akcesoria medyczne są stosowane w warunkach obciążeń termocyklicznych czy tarcia. Wymagania stawiane materiałom SMA ze względu na ich wykorzystanie to między innymi wzrost biouzgodności, odporności na korozję (w tym biologiczną, co oznacza wyeliminowanie szkodliwych dla organizmu zjawisk przechodzenia składników stopu do tkanek), zwiększenie odporności na zużycie i zmęczenie. Dużą zawartość niklu (stop NiTi jest stopem rdznoatomowym), będącego metalem alergio- i rakotwórczym, wzbudza obawy lekarzy przed stosowaniem implantów z tych stopów [3, 6]. Sprawia to, że problem wytwarzania na ich powierzchni specjalistycznej warstwy, która może poprawić własności eksploatacyjne stopu NiTi, staje się szczególnie ważny. Takie możliwości dają metody inżynierii powierzchni modyfikujące obszary przypowierzchniowe, na przykład zwiększenie twardości, modułu sprężystości, odporności na zużycie i korozję itp. [7, 8]. Stosowana metoda powinna zapewnić poprawę własności w strefie przypowierzchniowej materiału SMA przy jednoczesnym zachowaniu efektu pamięci kształtu (EPK) czy pseudosprężystości. Metoda implantacji jonowej powoduje powstawanie modyfikowanej warstwy wierzchniej o odmiennych od rodzimego materiału (rdzenia) własnościach fizycznych i mechanicznych [9]. Obecnie obserwuje się wzrost liczby publikacji opisujących zastosowanie technik wiązkowych, w tym implantacji jonowej, do modyfikacji własności stopów z pamięcią kształtu [10, 11]. Prace badawcze na implantowanych SMA w większości są prowadzone pod kątem ich biouzgodności czy odporności na korozję. Szereg doświadczeń prowadzono na takich stopach, jak: $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$, $Ti_{50}Ni_{44}Zr_6$, $Ti_{40}Ni_{50}Zr_{10}$, $Ti_{50}Ni_{50-x}Au_x$ ($x = 1, 5, 10, 15, 20\%$ at.), $Ti_{50}Ni_{50-x}Pd_x$ ($x = 2, 6, 10\%$ at.), Ni-50,8% at. Ti, $Ni_{54,5}Ti_{45,5}$, $Ni_{55,8}Ti_{44,2}$, Ti-50,6% at. Ni, $Ni_{49,5}Ti_{50,5}$. Stwierdzono, że po implantacji jonowej Mo^+ , Cu^+ , Ti^+ , N^+ , O^+ , a także podwójnej implantacji $N^+ + Ar^+$ zwiększa się odporność korozyjna i biouzgodność implantowanych elementów. W implantowanych obszarach uzyskano multiwarstwy zawierające podwarstwy, całkowicie lub częściowo pozbawione Ni. Implantowane warstwy na SMA są także badane pod względem zmian składu, struktury i zawartości faz

(metody XRD – *X-ray Diffraction*, GIXRD – *Grazing Incidence X-ray Diffraction*, AES – *Auger Elektron Spectroscopy*, RBS – *Rutherford Backscattering Spectrometry*) [12÷14]. W pracy [14] po implantacji azotem (5×10^{17} j/cm²) stopu NiTi uzyskano implantowaną warstwę o grubości około 500 nm, która zawierała ~40% at. azotu w strefie o głębokości około 55 nm, a po podwójnej implantacji $N^+ + Ar^+$ ($Ar^+ 3 \times 10^{17}$ j/cm², $N^+ 5 \times 10^{17}$ j/cm²) 35% at. w strefie o głębokości 75 nm. Implantacja jonowa spowodowała również zmianę rozmieszczenia (*redistribution*) bazowych pierwiastków materiału – w warstwie o grubości 50÷70 nm zauważono brak Ni, natomiast w ten pierwiastek są wzbogacone obszary rzędu 80÷100 nm, a nawet 500 nm.

Eksperymentalne badania mechanicznych własności SMA po implantacji jonowej N^+ , B^+ , Ar^+ (1×10^{16} ÷ 5×10^{18} j/cm²), a także Mo^+ , Cu^+ , Ti^+ , Al^+ (1×10^{21} j/cm²) [15÷19] pokazują wpływ warstwy implantowanej na mikrotwardość oraz przebieg krzywych siła-zaangażowanie podczas testu nanoindentacji. Zaobserwowano również wpływ jonowo modyfikowanej warstwy na wyniki testu skręcania i rozciągania. W pracy [16] badano efekt pamięci kształtu stopu NiTi, stosując złożoną sekwencję rozciągania i grzania obciążonych próbek po implantacji dużą dawką jonów Al^+ (1×10^{21} j/cm², 3×10^{21} j/cm²). Po implantacji otrzymano modyfikowaną warstwę o grubości 500÷600 nm. Stwierdzono zmniejszenie sztywności stopu NiTi w stanie martenzytycznym. Autorzy wnioskują, że charakter krzywych rozciągania implantowanych próbek może wskazywać na występowanie mieszaniny faz: martenzytycznej, austenicyzacyjnej i R-fazy w temperaturze pokojowej.

Badania własności mechanicznych stopu NiTi (w postaci austenicyzacyjnej) po implantacji jonowej azotem i borem (1×10^{16} , 5×10^{16} i 1×10^{17} j/cm², 150 keV) przedstawiono w pracy [17]. Uzyskano warstwę modyfikowaną o grubości 300 nm i 400 nm odpowiednio dla jonów N^+ i B^+ . Wyniki testu nanoindentacji wgłębniakiem Berkovicha wskazują na polepszenie własności mechanicznych: maksymalny moduł Younga $E = 110$ GPa i maksymalną twardość $H = 7,7$ GPa osiągnięto po implantacji B^+ dawką 1×10^{17} j/cm², a w przypadku implantacji azotu największe wartości modułu Younga (104 GPa) i twardości (7,55 GPa) osiągnięto przy dawce 5×10^{16} j/cm². Dla materiału wyjściowego $E = 65$ GPa, a $H = 4,2$ GPa. Zdaniem autorów utwardzenie powierzchni NiTi występuje na skutek powstania warstwy, która zawiera tlenki, borki i azotki tytanu. Ponadto w warstwie implantowanej występuje zmiana zawartości faz B2 i B19'' oraz rozwinięty system defektów siatki krystalicznej.

Wpływ podwójnej implantacji jonami Cu^+ ($0,7 \times 10^{17}$, $1,4 \times 10^{17}$, $2,1 \times 10^{17}$ j/cm²) i Ti^+ (1×10^{17} j/cm²) na przebieg EPK i własności mechaniczne stopu $Ni_{49,5}Ti_{50,5}$ -austenit przedstawiono w pracach [18, 19]. Próbkę były skręcane w temperaturze powyżej A_f , a następnie w stanie obciążonym schładzane poniżej M_f , wtedy odciążane i znowu nagrzewane powyżej A_f . Jako parametry EPK autorzy przedstawili dwa parametry: kąt skręcania po obciążeniu i schłodzeniu γ_{total} (*torsion strain*) i po odciążeniu $\gamma_{B2-B19'}$. W implantowanych próbkach kąty γ_{total} i $\gamma_{B2-B19'}$ są większe niż w nieimplantowanych. Zdaniem autorów taki efekt występuje na skutek większej liczby płytek martenzytu o uprzywilejowanej orientacji (w porównaniu z materiałem nieimplantowanym), powstających podczas przemiany fazowej

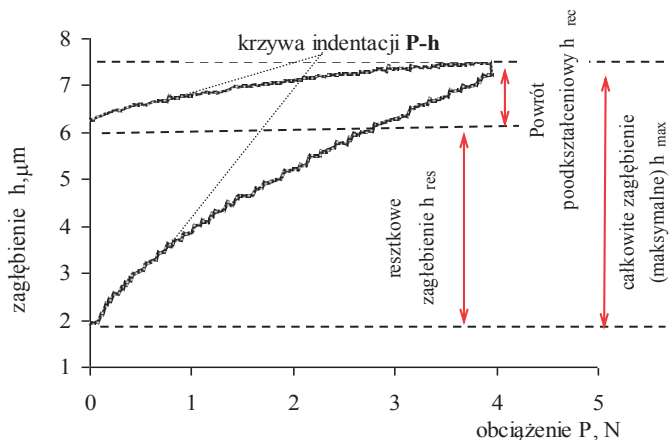
spowodowanej obciążeniem. Stwierdzono też, że po implantacji jonowej $\text{Cu}^+ + \text{Ti}^+$ uległy zmianie wartości temperatury przemiany martenzytycznej. Na przykład dla nieimplantowanej próbki wielkość pętli histerezy temperatury $\Delta T = 32 \text{ K}$, a dla implantowanej jonami Cu ($2,1 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$) $\Delta T = 15 \text{ K}$, w obu przypadkach przy obciążeniu 100 MPa. W pracy [19] po podwójnej implantacji stopu $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{50,5}$ jonami Cu^+ ($0,7 \times 10^{17}$, $1,4 \times 10^{17}$, $2,1 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$) i Ti^+ ($1 \times 10^{17} \text{ j/cm}^2$) uzyskano warstwę o grubości około 200 nm. Dla głębokości mniejszej niż 25 nm od powierzchni zaobserwowano całkowity brak Ni, a następnie na głębokości około 30÷40 nm od powierzchni zaobserwowano bardzo małą zawartość Ni. W zakresie do 50 nm przeważa występowanie TiO_2 . Analiza krzywych naprężenie-odkształcenie dla implantowanego i nieimplantowanego NiTi wykazała, że materiał implantowany jest mniej sztywny niż nieimplantowany. Na przykład przy odkształceniu $\varepsilon = 8\%$ naprężenie wynosiło 600 MPa w materiale wyjściowym i 500 MPa dla materiału implantowanego. Stwierdzono większy zakres odkształceń plastycznych implantowanych próbek w porównaniu z materiałem wyjściowym. W cytowanych pracach pokazano zmiany własności stopów SMA po implantacji jonowej, stwierdzono wpływ zmian mikrostruktury, powstałych po implantacji nowych faz i związków chemicznych na polepszenie właściwości mechanicznych, odporności na korozję czy zużycie. Warto zauważyć, że w wymienionych pracach badane są na ogół własności elementów warstwa + rdzeń, a nie własności wyodrębnionej warstwy implantowanej.

W prezentowanym artykule przedstawiono badania wpływu implantacji jonowej azotem na zjawisko lokalnego EPK w obszarze przypowierzchniowym na stopie NiTi, a także na charakterystyczne wartości temperatury. Badania własne dotyczą opisu wybranych charakterystyk funkcjonalnych, głównie zmian odkształceń trwałych i odzyskiwanych na stopie NiTi po implantacji, otrzymanych z testów mikroindentacji i profilometrii skaningowej.

BADANY MATERIAŁ I OPIS EKSPERYMENTU

Badania lokalnego EPK wykonano na stopie z pamięcią kształtu NiTi o strukturze martenzytycznej (Nitinol, Shape Memory Corporation, Japan) o składzie Ni 51% at.-Ti. Próbkę (0,25×5×22 mm) NiTi cięto piłą tarczową na paski z taśmy walcowanej. W załączonej przez producenta liście danych technicznych stopu NiTi zaznaczono temperaturę wyżarzania 530°C. Powierzchnie próbek dla badań przygotowywano przez chemiczne płukanie w roztworze 10 ml HF + 30 ml HNO_3 + 50 ml H_2O , a potem mycie spirytusem i gorącym acetonem. Implantację jonową azotem przeprowadzono na półprzemysłowym implantatorze jonów IMJON (IPPT). Stosowano dawkę jonów $1 \times 10^{18} \text{ j/cm}^2$, a energia wiązki jonowej wynosiła 65 keV. Wartości charakterystyczne temperatury (M_s , M_f , A_s , A_f) stopu NiTi przed i po implantacji jonowej wyznaczono metodą kalorymetrii różnicowej (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*, TA Instruments). Test DSC przeprowadzono w atmosferze helu, z prędkością chłodzenia (grzania) 20°C/min w zakresie temperatury od –180°C do +300°C.

W badaniach lokalnego EPK na materiale NiTi stosowano metodę wgniatania węgelnika kulistego (test mikroindentacji). Jest to jedna z niewielu metod wyznaczenia, praktycznie jednocześnie, zmian sprężystych i plastycznych właściwości w głąb warstwy. Test wykonano na mikroindenterze, gdzie diamentowa końcówka węgelnika – indentera – kulki o średnicy 400 μm (analogicznie jak w teście twardości Brinella) jest wciskana w powierzchnię badanego materiału z regulowaną siłą. W miarę wzrostu obciążenia węgelnika zagłębienie kulki powiększa się na skutek sprężystego i plastycznego odkształcenia materiału tuż pod nią. W wyniku testu mikroindentacji otrzymuje się zależność zagłębienia h (μm) kulki w funkcji zadanej siły P (N) – krzywa P - h (rys. 1). Analiza krzywej P - h umożliwia określenie właściwości mechanicznych materiału. W teście mikroindentacji zagłębienie kulki h_{max} nie przekraczało kilku mikrometrów, a zatem, otrzymana krzywa P - h może być miarą lokalnych własności materiału w strefie przypowierzchniowej.

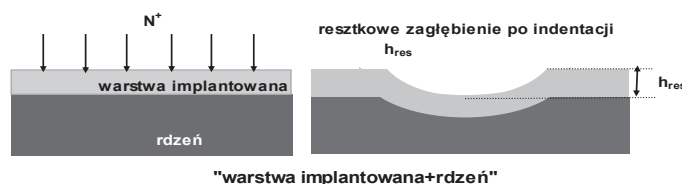


Rys. 1. Zależność zagłębienia kulki h , μm , w funkcji zadanej siły P , N – krzywa P - h otrzymana w teście mikroindentacji

Fig. 1. General view of indentation P - h curve during microindentation test

Z literatury [20] wiadomo, że wpływ sztywnej warstwy na krzywe penetracji P - h ujawnia się nawet wtedy, gdy grubość t tej warstwy jest dużo mniejsza od promienia R końcówki indentera. W pracy [20] stwierdzono, że dla $t/R = 1/150$ krzywe indentacji P - h materiału ze sztywną warstwą różnią się od takich krzywych wyznaczonych dla podłoża. W badanym przypadku, zakładając, że grubość warstwy implantowanej $t \leq 1 \mu\text{m}$, a $R = 200 \mu\text{m}$, to wartość $t/R = 1/200$, tzn. jest porównywalna z wartością, podaną w pracy [20]. Zatem wykorzystanie metody wgniatania węgelnika kulistego uznano za metodę identyfikacji lokalnych własności materiałów, w szczególności bardzo cienkich warstw. W przeprowadzonych badaniach wykorzystanie węgelnika kulistego ($R = 200 \mu\text{m}$) umożliwiło zaobserwowanie wpływu warstwy na przebieg krzywej P - h , co pozwala zastosować metodę mikroindentacji do badań mechanicznych właściwości charakterystycznego układu warstwa implantowana + rdzeń materiału (rys. 2). Można przypuszczać, że wpływ warstwy implantowanej na przebieg indentacji będzie bardziej wyraźny przy małych obciążeniach. Powierzchnie próbek NiTi nieimplantowanych i implantowanych zostały poddane testowi wgniatania węgelnika z zastosowaniem siły indentacji: 4, 7, 10, 13, 16 i 20 N.

Metodę mikroindentacji powierzchni NiTi zastosowano w celu wytworzenia odcisku trwałego w miejscu indentacji. Następnie ogrzewano próbkę NiTi w temperaturze stopniowo zbliżającej się do A_s (początku przemiany fazy martenzytycznej w austenit) i A_f (temperatury, powyżej której macierzysta faza jest w stanie stabilnym), co powodowało stopniowy „powrót” trwałego odcisku do początkowego kształtu, tzn. do wyrównania powierzchni. Jest to tak zwany lokalny efekt pamięci kształtu, a wykonanie pomiarów profilometrycznych umożliwiło obserwację ewolucji trwałych odcisków po kontrolowanym ogrzewaniu próbki NiTi, tzn. zbadania lokalnego EPK. Jako miarę odcisków trwałych przyjęto ich głębokość h_{res} (residual depth) wyznaczaną za pomocą pomiarów profilo-



Rys. 2. Schematyczna ilustracja obiektu badań – materiału warstwa implantowana + rdzeń

Fig. 2. Investigated specimen: implanted layer + bulk of material

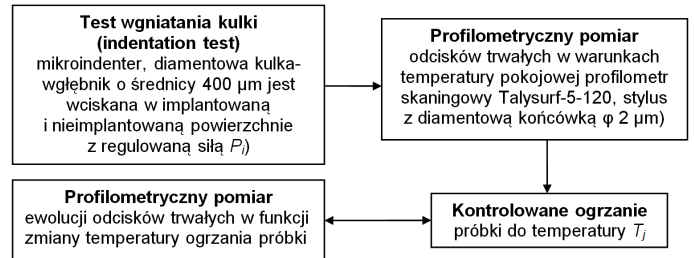
metrycznych (profilometr skaningowy TALYSURF 5M-120, Taylor Hobson). W wyniku pomiaru profilometrycznego powierzchni ścieżki ze śladami indentacji (odciskami trwałymi o różnych rozmiarach) otrzymuje się mapy warstwowe z powierzchni ze śladami indentacji, a także profile odcisków trwałych. Po implantacji jonowej rozpatruje się układ warstwa implantowana + rdzeń materiału NiTi (rys. 2). Metodę mikroindentacji połączono z metodą profilometrii skaningowej. Badanie lokalnego EPK przeprowadzono według schematu podanego na rysunku 3. Dalsze kroki badań lokalnego EPK to kontrolowane ogrzewanie próbek po indentacji do temperatury T_j (25, 45, 55, 65, 75°C) i kolejne profilometryczne pomiary ewolucji odcisków trwałych w funkcji zmiany temperatury ogrzania próbek. Pierwszy pomiar profilometryczny tuż po indentacji wykonano w temperaturze pokojowej (25°C), a każdy następny po ogrzaniu w temperaturze T_j . Ogrzewanie próbek odbywało się w wodzie, gdzie niezbędną temperaturę utrzymywano za pomocą grzałki i termoregulatora.

Mikrostrukturę stopu NiTi obserwowano metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej TEM, (Tecna G², FIB, Focused Ion Beam System, FEI QUANTA 3D). Badania warstwy modyfikowanej jonowo na NiTi przeprowadzono metodą RBS (*Rutherford Backscattering Spektrometry*, akcelerator JINR). W stosowanej metodzie do analizy są wykorzystywane wiązki protonów o energii od 1 MeV do 2,5 MeV lub jonów He⁺ o energii od 1 MeV do 2,4 MeV. Podczas analizy wykorzystano wiązkę jonów helu o energii 2,035 MeV i protonów o energii 2,012 MeV, energetyczna rozdzielczość detektora wynosiła 20 keV. Metoda charakteryzuje się doskonałą zdolnością rozdzielczą (rzędu kilku nanometrów) i umożliwia określenie profili koncentracji w głąb materiału praktycznie wszystkich pierwiastków, z których jest zbudowana warstwa wierzchnia analizowanej substancji.

WYNIKI I Dyskusja

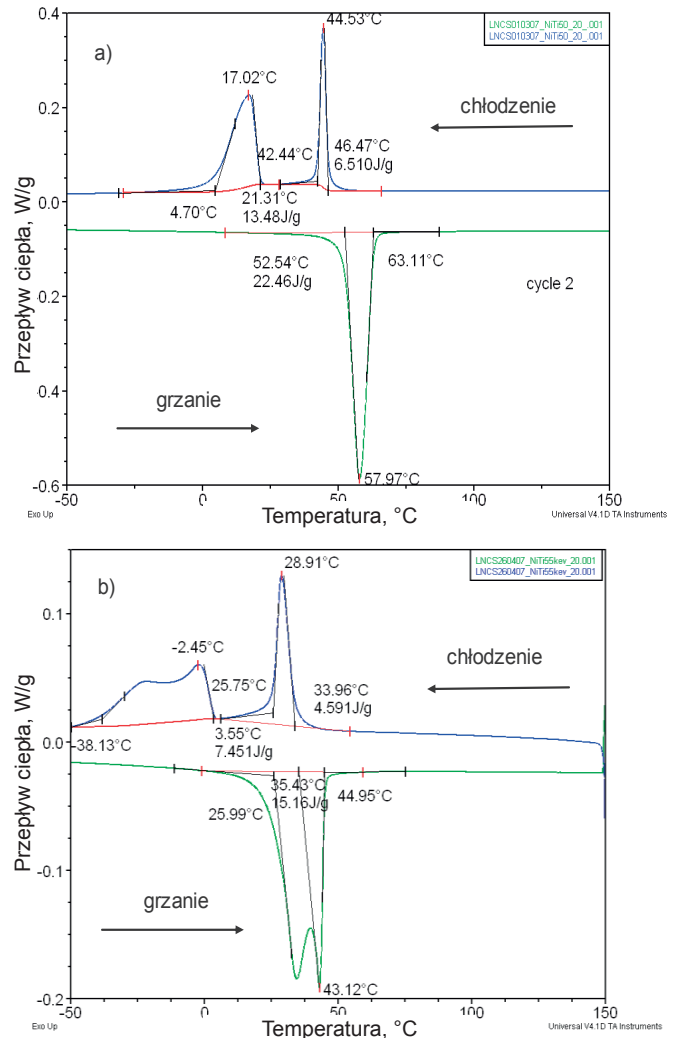
Dla stopów wykazujących pamięć kształtu czy pseudosprężystość istotną rolę odgrywają charakterystyczne wartości temperatury (krytyczne), przy których zachodzi przemiana martenzytyczna (wprost czy odwrotna). Przebieg przemiany fazowej jest bardzo wrażliwy na najmniejszą zmianę krytycznych wartości temperatury (M_s , M_f , A_s , A_f), a każda z powstałych na skutek przemiany faz ma inne własności mechaniczne. Krzywe DSC demonstrujące sekwencję przemian fazowych w stopie NiTi dla materiału wyjściowego i po implantacji jonowej azotem 1×10^{18} j/cm², 65 keV, pokazano na rysunku 4. Dla nieimplantowanych próbek NiTi (rys. 4a) podczas cyklu chłodzenie-grzanie zaobserwowano dwa piki egzotermiczne i jeden endotermiczny. Podczas chłodzenia występują dwie przemiany fazowe typu A → R, R → M w następujących wartościach temperatury: $R_s = 46,7^\circ\text{C}$, $R_f = 42,44^\circ\text{C}$, $M_s = 21,31^\circ\text{C}$, $M_f = 4,7^\circ\text{C}$. Oznacza to, że w warunkach temperatury pokojowej ma się do czynienia z mieszaniną fazy R i fazy martenzytycznej. Typowe dla stopów NiTi płytki martenzytu (rys. 5) obserwowano za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) w specjalnie preparowanych próbkach badanego stopu NiTi – cienkich foliach. Podczas grzania w nieimplantowanych próbkach NiTi zachodzi przemiana fazowa typu M → A w temperaturze: $A_s = 52,54^\circ\text{C}$, $A_f = 63,11^\circ\text{C}$. Krzywe DSC dla implantowanego NiTi zamieszczono na rysunku 4b. Jak widać, sekwencja przemian fazowych podczas chłodzenia została bez zmiany, ale temperaturowy zakres występowania obu faz jest znacznie szerszy niż dla NiTi nieimplantowanego. Wartości temperatury przejść fazowych podczas chłodzenia w materiale NiTi po implantacji są następujące: $R_s = 33,95^\circ\text{C}$, $R_f = 25,75^\circ\text{C}$, $M_s = 3,55^\circ\text{C}$, $M_f = -38,13^\circ\text{C}$, a podczas grzania $A_s = 25,99^\circ\text{C}$, a $A_f = 44,95^\circ\text{C}$. Podobnie jak w materiale nieimplantowanym w warunkach temperatury pokojowej ma się do czynienia z mieszaniną fazy R i fazy martenzytycznej z przewagą fazy martenzytycznej.

Z rejestrowanych w temperaturze pokojowej krzywych siła-zagłębienie z testu mikroindentacji porównano wartości całkowitego h_{\max} i reszkowego h_{res} zagłębienia, odpowiadające stosowa-



Rys. 3. Schemat przeprowadzenia eksperymentu – badanie lokalnego EPK w NiTi

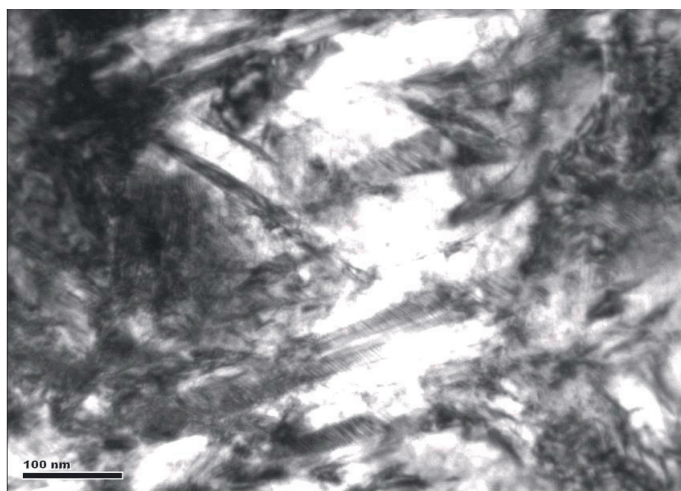
Fig. 3. Diagram of experiment: investigation of local Shape Memory Effect in NiTi



Rys. 4. Krzywe DSC dla stopu NiTi: a) nieimplantowany, b) implantowany azotem 1×10^{18} j/cm², 65 keV

Fig. 4. Results of DSC analysis for: a) non-implanted NiTi, b) nitrogen 1×10^{18} j/cm², 65 keV ion implanted NiTi

nym siłom wciskania węglębniaka-kulki dla powierzchni przed i po implantacji jonowej (tab. 1). Z otrzymanych krzywych indentacji wynika, że dla wszystkich sił obciążenia charakter krzywych $P-h$ tak dla implantowanej, jak i dla nieimplantowanej powierzchni jest podobny. W przypadku mniejszych sił indentacji (tab.1 i rys. 6a) dla powierzchni implantowanej reszkowe zagłębienie jest mniejsze niż dla powierzchni nieimplantowanej. Dla siły 4 N h_{res} wynosi



Rys. 5. Mikrostruktura martenzytu rdzenia materialu NiTi (TEM, Tecnai G², FEI Company)

Fig. 5. Martensite microstructure of bulk NiTi alloy (TEM, Tecnai G², FEI Company)

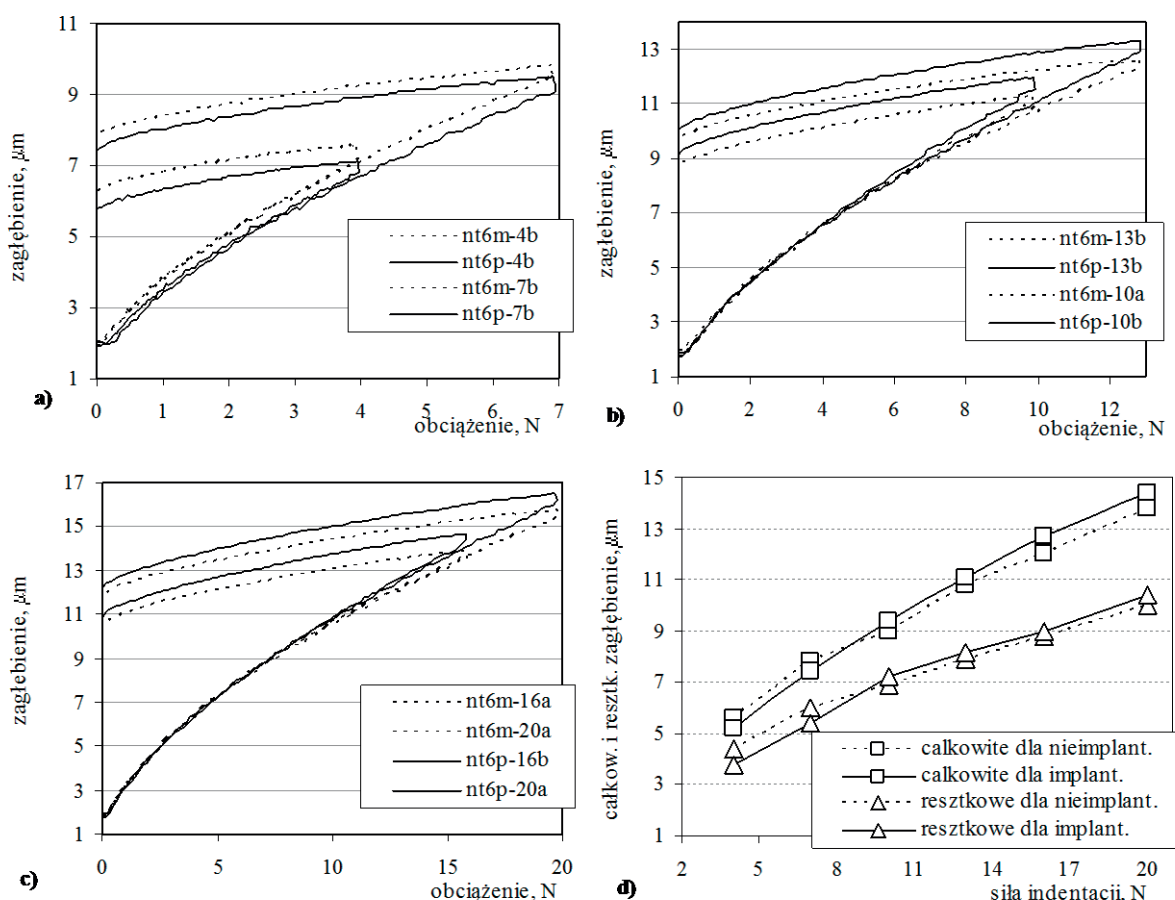
odpowiednio 3,9 μm i 4,5 μm , a dla siły 7 N – 5,6 μm i 6,1 μm . Analogicznie jest dla wielkości zagłębienia całkowitego h_{max} . Dla powierzchni implantowanej h_{max} wynosi 4,9 μm , a dla nieimplantowanej 5,4 μm . W przypadku obciążenia 7 N dla próbki implantowanej całkowite zagłębienie wynosi 7,3 μm , a dla nieimplantowanej – 7,5 μm . Taki przebieg krzywych przy obciążeniach 4 N i 7 N

Tabela 1. Całkowite i resztkowe zagłębienie dla powierzchni NiTi przed i po implantacji jonowej (1×10^{18} j/cm², 65 keV)

Table 1. Total and residual depth for non-implanted and ion implanted (1×10^{18} j/cm², 65 keV) NiTi surface

Siła N	Całkowite zagłębienie h_{max} μm		Resztkowe zagłębienie h_{res} μm		Powrót podkształceniowy $h_{\text{rec}} = h_{\text{max}} - h_{\text{res}}$ μm	
	nieimplant.	implant.	nieimplant.	implant.	nieimplant.	implant.
4	5,4	4,9	4,5	3,9	0,9	1,0
7	7,5	7,3	6,1	5,6	1,4	1,7
10	8,9	9,8	7,0	7,4	1,9	2,4
13	10,3	11,2	7,8	8,2	2,5	3
16	11,7	12,8	8,8	9,2	2,9	3,6
20	13,6	14,3	9,9	10,2	3,7	4,1

wskazuje na to, że implantacja jonowa spowodowała niewielkie usztywnienie NiTi. W przypadku większych obciążeń (10 N, 13 N, 16 N, 20 N) (tab. 1 i rys. 6b, c) odwrotny efekt, a mianowicie: wartości h_{max} i h_{res} są większe dla powierzchni implantowanej niż dla nieimplantowanej. Na rysunku 6d pokazano wielkości całkowitych h_{max} i resztkowych h_{res} zagłębień po indentacji z różnymi siłami przed i po implantacji jonowej NiTi. Zarówno h_{max} , jak i h_{res} podczas indentacji siłą 4 N i 7 N dla powierzchni implantowanej są mniejsze niż dla powierzchni nieimplantowanej. Natomiast dla większych sił indentacji (10 N, 13 N, 16 N i 20 N) resztkowe i całkowite zagłębienie



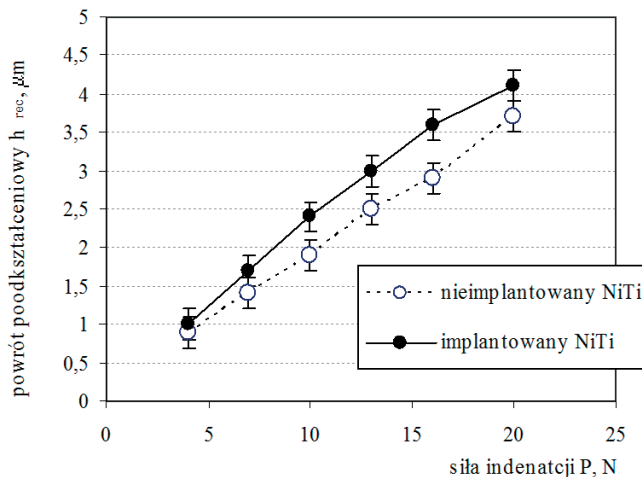
Rys. 6. Krzywe siła-zagłębienie dla różnej siły indentacji (a-c) NiTi przed i po implantacji jonowej (1×10^{18} j/cm², 65 keV) (implantowane – p, nieimplantowane – m), d) całkowite i resztkowe zagłębienia względem siły indentacji

Fig. 6. Indentation curves for different indentation load (a-c) of NiTi before and after ion implantation (1×10^{18} j/cm², 65 keV) (implanted – p, non-implanted – m), d) total and residual depth versus indentation load

bień na powierzchni po implantacji azotem jest większe w porównaniu z powierzchnią nieimplantowaną.

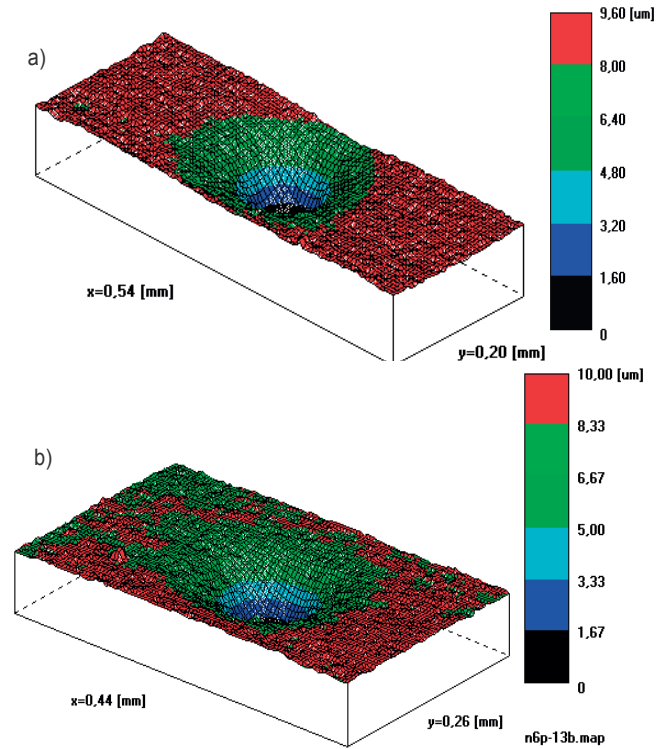
Wiadomo, że powstający pod wpływem obciążenia na wgłębnik odcisk jest efektem odkształceń sprężystego i plastycznego. Dla układów warstwa + rdzeń udział każdego z tych odkształceń jest większy lub mniejszy w porównaniu z materiałem jednorodnym, bez warstwy. Po zdjęciu obciążenia wgłębnika w zakresie odkształcenia sprężystego następuje stosunkowo szybki, tak zwany poodkształceniowy powrót odcisku (*elastic recovery*), który jest definiowany jako różnica: $h_{rec} = h_{max} - h_{res}$. Wyznaczone wartości h_{rec} dla próbek przed i po implantacji jonowej azotem podano w tabeli 1 i na rysunku 7. Wartości odkształceń sprężystych dla próbek po implantacji są nieco większe niż dla NiTi nieimplantowanego, aczkolwiek dla mniejszych sił indentacji wartości h_{rec} nieimplantowanego i implantowanego NiTi są bliskie.

Dla stopów NiTi w fazie martenzytycznej trwałe odkształcenia znikają w wyniku spowodowanej podwyższeniem temperatury powyżej A_s przemiany martenzytu w austenit. Jest to lokalny efekt pamięci kształtu. W przypadku odkształcenia powierzchni w postaci odcisków trwałych pełny powrót do początkowego kształtu oznacza wyrównanie powierzchni – czyli całkowite zniknięcie odcisków. W praktyce, w zależności od wielkości odkształcenia i zadanej temperatury przy ogrzaniu próbki, całkowity odzysk kształtu może nie nastąpić. Wtedy w próbce pozostaną odciski trwałe o mniejszej głębokości niż głębokość początkowa (przed ogrzaniem). Wykonanie profilometrycznych pomiarów i analiza ewolucji kształtu odcisków trwałych po kontrolowanym ogrzewaniu próbki posłużyło do zbadań EPK. Wartości stosowanej temperatury ogrzewania T_j podano w tabeli 2. Z profilometrycznych pomiarów odcisków trwałych po każdym kolejnym ogrzewaniu otrzymano mapy warstwicowe powierzchni ze śladami indentacji (rys. 8, 9). Pierwszy pomiar profilometryczny wykonano bezpośrednio po indentacji, w temperaturze pokojowej, a każdy następny – po ogrzewaniu próbek w kolejnej temperaturze T_j . W tabeli 2 przedstawione są głębokości odcisków trwałych h_{res}^T na badanych powierzchniach dla różnych sił indentacji, zmierzonych po ogrzaniu próbek w temperaturze T_j . Porównując głębokości odcisków trwałych h_{res}^T (resztkowe zagłębienie po ogrzaniu) na implantowanej i nieimplantowanej powierzchni NiTi po kolejnym ogrzewaniu próbki w temperaturze T_j , można zauważyć, że w temperaturze 45°C, 55°C – bliskiej temperaturze A_s – początku powstawania fazy austenitycznej, niezależnie od siły wgniatania kulki, powierzchnia odcisku trwałego nie „wraca” do kształtu pierwotnego. W dodatku różnica pomiędzy h_{res}^T dla implan-



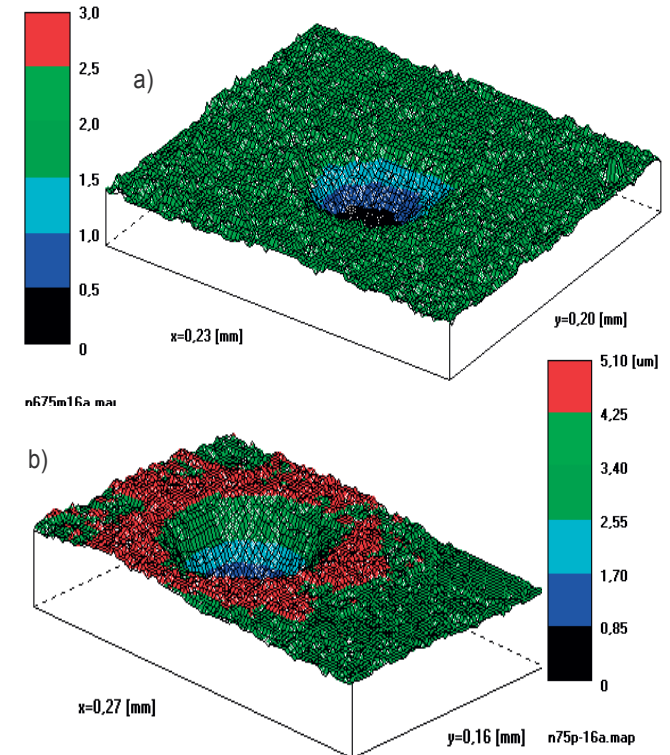
Rys. 7. Poodkształceniowy powrót h_{rec} odcisku trwałego względem siły indentacji dla stopu NiTi przed i po implantacji jonowej azotem (1×10^{18} j/cm², 65 keV)

Fig. 7. Elastic recovery h_{rec} of imprint for NiTi before and after nitrogen ion implantation (1×10^{18} j/cm², 65 keV)



Rys. 8. Profilogramy odcisków trwałych po indentacji siłą 13 N na powierzchni NiTi (temperatura pokojowa): a) próbka nieimplantowana, b) próbka implantowana (1×10^{18} j/cm², 65 keV)

Fig. 8. Scanning profilometry measure of indentation-imprint (13 N) at room temperature for: a) non-implanted NiTi surface, b) ion implanted (1×10^{18} j/cm², 65 keV) NiTi surface



Rys. 9. Profilogramy odcisków trwałych po indentacji (16 N) na powierzchni NiTi, po ogrzaniu próbki w temperaturze 75°C: a) próbka nieimplantowana, b) próbka implantowana (1×10^{18} j/cm², 65 keV)

Fig. 9. Scanning profilometry measure of indentation-imprint (16 N) evolution after heating up to 75°C: a) non-implanted NiTi surface; b) ion implanted (1×10^{18} j/cm², 65 keV) NiTi surface

Tabela 2. Głębokość odcisków trwałych h_{res}^T na powierzchni implantowanej (1×10^{18} j/cm², 65 keV) i nieimplantowanej dla różnej stosowanej siły indentacji po kolejnych ogrzaniach próbki

Table 2. Thermal residual depth h_{res}^T (after heating in temperature T_j) for non-implanted and ion implanted (1×10^{18} j/cm², 65 keV) NiTi surface

T_j °C	Resztkowe zagłębienie h_{res}^T , μm , po ogrzaniu w temperaturze T_j dla stosowanych obciążeń											
	nieimplantowana powierzchnia						implantowana powierzchnia					
	4 N	7 N	10 N	13 N	16 N	20 N	4 N	7 N	10 N	13 N	16 N	20 N
25	4,5	6,1	7,0	7,8	8,8	9,9	3,9	5,6	7,4	8,2	9,2	10,2
45	4,4	6,1	6,8	7,9	8,0	9,8	4,1	6,0	7,1	8,3	8,9	10,0
55	3,8	5,5	6,5	7,4	7,3	9,5	3,9	5,8	6,9	7,6	8,7	9,9
65	3,0	4,2	2,0	2,7	3,0	3,2	3,5	4,6	5,1	6,0	7,5	8,8
75	-	-	-	-	2,8	3,3	-	-	-	-	4,2	5,5

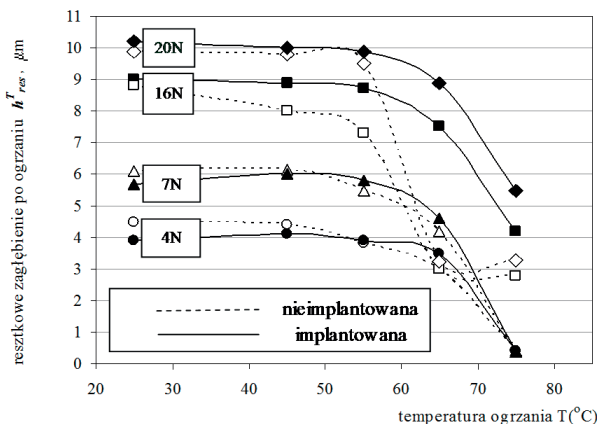
powierzchni jest nieznaczna i wynosi $0,1 \pm 0,8 \mu\text{m}$ (tab. 2). Natomiast podwyższenie temperatury nagrzewania T_j próbek do wartości bliskiej A_s prowadzi do następującego efektu. Po ogrzaniu próbki w temperaturze 65°C dla mniejszych sił indentacji (4 N i 7 N) różnica głębokości odcisków trwałych między implantowaną i nieimplantowaną powierzchnią wynosi około $0,4 \pm 0,5 \mu\text{m}$ (tab. 2), natomiast dla większych sił ta różnica znacznie wzrasta. Na przykład dla sił 10 N i 13 N wynosi ona odpowiednio $3,1 \mu\text{m}$ i $3,3 \mu\text{m}$ (tab. 2). Przy większych obciążeniach efekt staje się bardziej widoczny, dla sił 16 N i 20 N różnica między h_{res}^T dla próbki nieimplantowanej i implantowanej wynosi odpowiednio $4,5 \mu\text{m}$ i $5,7 \mu\text{m}$ (tab. 2). Ogrzewanie próbki do temperatury 75°C spowodowało całkowite zniknięcie odcisków trwałych po indentacji siłą 4 N, 7 N, 10 N i 13 N zarówno dla nieimplantowanej, jak i dla implantowanej powierzchni NiTi. Dlatego w tabeli 2 dla próbek ogrzanych w temperaturze 75°C przedstawiono wartości h_{res}^T po indentacji siłami tylko 16 N i 20 N. Różnica między nimi wynosi odpowiednio $1,4 \mu\text{m}$ i $2,2 \mu\text{m}$. Zmiana głębokości odcisku trwałego h_{res}^T dla różnej siły indentacji po ogrzewaniu w temperaturze T_j implantowanych i nieimplantowanych próbek podana jest na rysunku 10. W zakresie temperatury niższej od A_s resztkowe zagłębienie h_{res}^T po indentacji mniejszą siłą (4 N i 7 N) implantowanej powierzchni jest generalnie płytsze w porównaniu z nieimplantowaną. Natomiast dla większych sił indentacji, szczególnie 16 N i 20 N, dla powierzchni implantowanej wartość h_{res}^T jest większa w porównaniu z nieimplantowaną. Dla największych wartości siły indentacji (16 N i 20 N) obserwuje się przekroczenie zakresu od-

kształceń, przy których występuje zjawisko pamięci kształtu. Dla NiTi implantowanego ten efekt jest bardziej wyraźny.

Na rysunku 11a przedstawiono energetyczne widma wsteczne rozproszonych protonów (metoda RBS) dla implantowanej (1×10^{18} j/cm², energia 65 keV) powierzchni NiTi. Analizę spektrów energetycznych wykonaną za pomocą specjalistycznych modeli i odpowiednich programów komputerowych (M. Mayer, SIMNRA Sears Guide Technical Report IPP 9/113 Max-Planck – Institute für Plasma Physic, Garching, Germany, 1997) przedstawiono na rysunku 11b w postaci wykresów koncentracji pierwiastków (% at.) w zależności od głębokości od powierzchni. Po implantacji jonowej azotem powierzchni NiTi koncentracja azotu wynosi 41% at. na głębokości 50 nm od powierzchni, stopniowo zmniejsza się w głąb warstwy i zanika na głębokości 225 nm od powierzchni. Rozmieszczenie pierwiastków Ni i Ti po implantacji jonowej także uległo zmianie. Charakter krzywej koncentracji Ni świadczy o tym, że na głębokości do około 50 nm od powierzchni występuje znikoma ilość tego pierwiastka. Dalej koncentracja Ni stopniowo zwiększa się i na głębokości 75–100 nm od powierzchni wynosi 59–60%, a następnie następuje stopniowe zmniejszanie do ilości odpowiadającej koncentracji Ni w materiale bazy ~50% at. (rdzenia). Natomiast zawartość Ti zmieniała się od 30 do 52% at. na głębokości około 150 nm od powierzchni. Z analizy RBS można wnioskować, że powstała po implantacji jonowej warstwa modyfikowana wynosi około 250–300 nm.

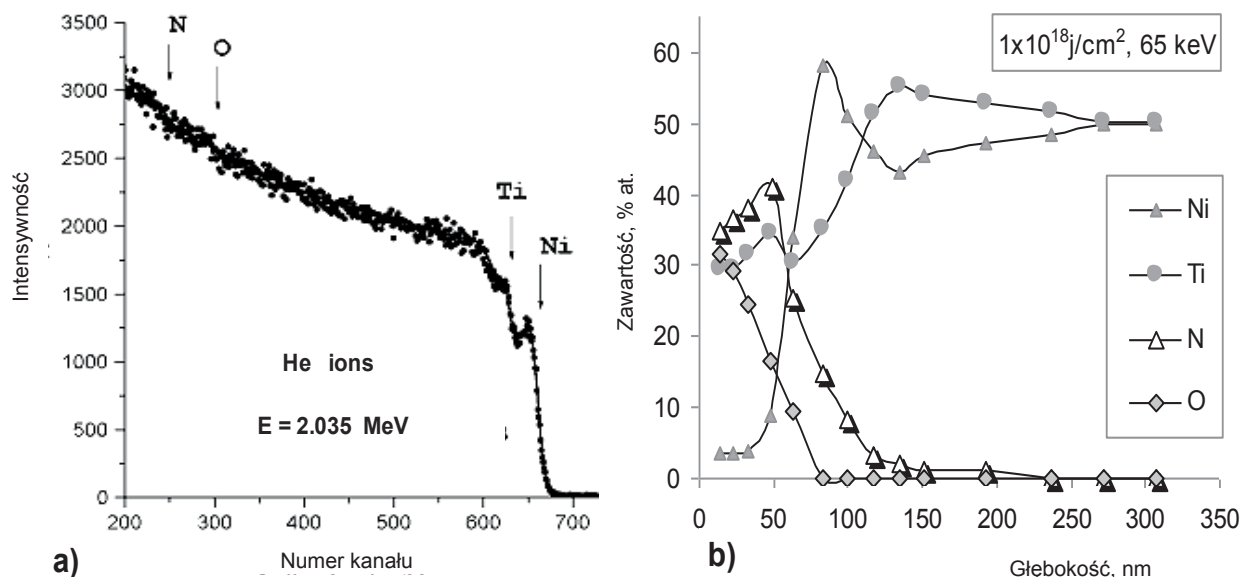
Właściwa interpretacja i analiza wyników indentacji materiałów z pamięcią kształtu, w dodatku po implantacji jonowej, jest zadaniem złożonym z powodu wielu możliwych rodzajów odkształcenia w tego typu materiale. Istota problemu polega na niejednorodnym polu naprężeń i odkształceń w strefie wpływu wglębniaka i możliwości wywołania lokalnej przemiany fazowej po przekroczeniu odpowiedniego poziomu naprężenia w pewnych obszarach. Test indentacji powierzchni z warstwą implantowaną (~300 nm) obejmuje obszar kompozytu warstwa implantowana + rdzeń materiału. Dlatego reakcja materiału próbki NiTi na obciążenie podczas indentacji, jak również na zmiany temperatury podczas ogrzewania (powrotu odcisków trwałych do początkowego kształtu – wyrównania) stanowi zarówno reakcję warstwy, jak i podłoża NiTi.

Badania warstw implantowanych na stopie NiTi pod względem zmian składu fazowego i mikrostruktury (XRD, TEM) zostały już przedstawione przez autorów w pracy [11], gdzie pokazano, że integralnie związana z podłożem warstwa modyfikowana przedstawia rozległy obszar zdefektowania, z wyodrębnioną strefą zamorfizowaną. Skład chemiczny tego obszaru stopniowo zmienia się w głąb próbki [11]. Spowodowane implantacją zmiany mikrostruktury i składu chemicznego w obszarze przypowierzchniowym przyczyniły się do zmian własności kompozytu warstwa implantowana + rdzeń materiału NiTi. Istotnym jest przeprowadzenie badań warstwy implantowanej z wykorzystaniem testu nanoindentacji, co umożliwi otrzymanie krzywych siła-zagłębienie z obszarów nie przekraczających grubości warstwy modyfikowanej.



Rys. 10. Zmiana profilometrycznie mierzonej głębokości odcisku trwałego h_{res}^T (resztkowe zagłębienie po ogrzaniu) NiTi nieimplantowanej i implantowanej (1×10^{18} j/cm², 65 keV) w funkcji temperatury T_j dla różnej siły indentacji

Fig. 10. Thermal residual depth h_{res}^T (after heating in temperature T_j) for non-implanted and ion implanted (1×10^{18} j/cm², 65 keV) NiTi surface



Rys. 11. Wyniki badań RBS: a) energetyczne widma jonów He wstecznie rozpraszonych dla powierzchni NiTi implantowanej azotem (1×10^{18} j/cm², 65 keV), b) profile koncentracji pierwiastków w warstwie implantowanej na NiTi, otrzymane z energetycznych spektrum wstecznego rozpraszania protonów

Fig. 11. RBS energy spectrum: a) obtained from the NiTi sample for the ion implanted (1×10^{18} j/cm², 65 keV) NiTi surface, b) chemical components distribution of implanted layer according to RBS spectrum

PODSUMOWANIE

Analizy wyników badań lokalnego EPK dla implantowanego i nieimplantowanego stopu NiTi pozwala sformułować następujące wnioski:

- implantacja jonowa spowodowała powstanie warstwy modyfikowanej o grubości około 250–300 nm;
- dla powrotu do poprzedniego kształtu (wyrównania) zagłębienia reszkowego na implantowanej powierzchni wymagana jest wyższa temperatura niż dla powierzchni nieimplantowanej. Może to być spowodowane zanikiem EPK w cienkiej strefie o grubości kilkuset nanometrów (mniejszej niż zagłębienie reszkowe);
- przy mniejszych obciążeniach indentacji próbka implantowana wykazuje mniejsze zagłębienia reszkowe, a przy większych siłach – zagłębienia większe niż próbka nieimplantowana, ponadto przy większych siłach zaobserwowano nieznaczne zmniejszenie sztywności próbek po implantacji. Może to świadczyć o tym, że w wyniku implantacji zmienia się nie tylko warstwa, ale i rdzeń materiału SMA (np. wskutek temperatury podczas procesu). Należy podkreślić, że przy różnych siłach indentacji udział cienkiej zmodyfikowanej warstwy w deformowanej objętości materiału NiTi jest różny;
- indentacja przy obciążeniu 16 N i 20 N spowodowała, że w części strefy odkształconej pod kulką nastąpiło uplastycznienie martenzytu, stąd powrót trwałego odcisku po ogrzaniu nie jest całkowity zarówno w materiale nieimplantowanym, jak implantowanym. Można wnioskować, że test wgniatania wgłębniaka kulistego w powierzchnię może posłużyć do identyfikacji lokalnych własności materiałów, w szczególności własności strefy przypowierzchniowej, a także do identyfikacji implantowanej warstwy. W pracy potwierdzono również, że zachowanie materiału NiTi zależy od temperatury. W celu zapewnienia jednorodności fazowej należy konsekwentnie dotrzymywać warunków temperaturowych podczas przeprowadzenia eksperymentu.

PODZIĘKOWANIE

Autorzy dziękują prof. Aleksandrowi Pogrebnjakowi z Instytutu Obróbki Powierzchni Narodowej Akademii Nauk Ukrainy (NANU, Sumy) za współpracę i pomoc w wykonaniu pomiarów RBS.

LITERATURA

- [1] Podstawy termomechaniki materiałów z pamięcią kształtu. Pod redakcją W. Nowackiego. IPPT PAN, Ośrodek Mechaniki, Współczesne trendy w mechanice materiałów (1996).
- [2] Naval Research Laboratory website: <http://mstd.nrl.navy.mil>.
- [3] Machado L. G., Savi M. A.: Medical application of shape memory alloys. J. Of Medical and Biological Research 36 (2003) 683.
- [4] Stróż D.: Oddziaływanie zniekształceń sieciowych na przebieg przemiany martenzytycznej w stopach NiTi. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice (2005).
- [5] Van Humbeeck J.: Non-medical applications of shape memory alloys. Material Science and Engineering A273-275 (1999) 134.
- [6] Pelton A. R., Stckel D., Duerig T. W.: Medical uses of Nitinol. Mater. Sci. Forum 327-328 (2000) 63.
- [7] Xingke Zhao, Wei Cai, Liancheng Zhao: Corrosion behaviour of phosphorus ion-implanted NiTi shape memory alloy. Surface and Coatings Technology 155 (2002) 236–238.
- [8] Levintant-Zayonts N., Kucharski S.: Analiza zmian pseudosprężystych własności stopu NiTi z pamięcią kształtu spowodowanych implantacją jonową. Inżynieria Materiałowa 1 (2009) 45.
- [9] Hirvonen J. K.: Ion implantation. Academic Press. 1980.
- [10] Shabalovskaya S., Anderegg J., Van Humbeeck J.: Critical overview of Nitinol surfaces and their modifications for medical applications. Acta Biomaterialia 4 (2008) 447.
- [11] Czeppe T., Levintant-Zayonts N., Swiatek Z., Michalec M., Bonchuk O., Savitskij G.: Inhomogeneous structure of near-surface layers in the ion-implanted NiTi alloy. Vacuum 83 (2009) 214.
- [12] Green S., Grant D., Wood J.: XPS-characterization of surface modified Ni-Ti shape memory alloy. Materials Science and Engineering A224 (1997) 21.
- [13] Mandl S., Gerlach J., Rauschenbach B.: Surface modification of NiTi for orthopedic braces by plasma immersion ion implantation. Surface & Coatings technology 196 (2005) 293.
- [14] Shevchenko N., Pham M. T., Maitz M. F.: Studies of surface modified NiTi alloy. Applied Surface Science 235 (2004) 126.
- [15] Ju X., Dong H.: Plasma surface modification of NiTi shape memory alloy. Surface and Coatings Technology 201 (2006) 1542.
- [16] Asaoka T., Mitsuo A.: Effect of ion implantation Al on the shape memory properties of NiTi alloy. Materials Transactions Jim 41 (6) (2000) 739–744.
- [17] Pelletier H., Muller D., Mille P., Grob J.: Structural and mechanical characterization of boron and nitrogen implanted TiNi shape memory alloy. Surface and Coatings Technology 158-159 (2002) 309–317.
- [18] Meisner L., Sivokha V., Lotkov A., Barmina E.: Effect of ion implantation into shape memory characteristics of NiTi alloy. J. Phys. IV France 112 (2003) 663.
- [19] Meisner L., Sivokha V., Lotkov A., Derevyagina L.: Surface morphology and plastic deformation of the ion-implanted TiNi alloy. Physica B 307 (2001) 251.
- [20] Montmitonnet P., Edlinger M. L., Felder E.: Finite element analysis of elastoplastic indentation: part II – application to hard coatings. Trans. ASME. Journal Tribology 115 (1993) 1015.