

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

二氧化鈦完整披覆後 NiTi 形狀記憶合金表面之腐蝕行為

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2216-E-009-023-

執行期間：92年08月01日至93年07月31日

執行單位：國立交通大學材料科學與工程學系

計畫主持人：涂肇嘉

計畫參與人員：林勝結，陳世忠、王寶明

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 11 月 2 日

摘要：

鎳鈦形狀記憶合金由於表面容易形成主含二氧化鈦的氧化層，所以具有良好的抗腐蝕性及生物兼容性，因此在生醫領域有很多的應用範圍。而這幾年來，最主要的應用領域則在於血管疾病方面的治療。利用鎳鈦合金的形狀記憶及擬彈性特性可以製作：冠狀及周邊動脈血管再造及血液重新協調的新型血管自我擴張支架材料。但由於其表面天然生成的氧化層可能有純度及厚度不夠等缺陷存在，如果當成生醫材料植入，氧化層仍然會崩潰，而因腐蝕致鎳離子釋放到人體內造成嚴重傷害。在多種研究中也指出，鎳離子釋放到人體裡可能會有過敏、中毒、致癌等的危機。因此本研究主要利用射頻磁控濺鍍的方式，改變濺鍍參數來成長氧化鈦薄膜於鎳鈦合金表面，相較於其他薄膜成長方式(蒸鍍、濃膠凝膠法、化學法、陽極氧化法)，有厚度均勻、成分穩定、純度高的特點，另外更具有低溫成長金紅石相二氧化鈦的優勢，可避免因高溫製程所形成缺陷之存在。本研究利用 AES, ESCA, AFM, SEM 等表面及成分分析方法來判定二氧化鈦薄膜的特性，亦使用電化學檢測其在人工體液中的電化學特性以瞭解其對人體植入相容性的影響。實驗結果顯示利用射頻磁控濺鍍的方法成功的在合金表面成長高純度的氧化鈦，濺鍍薄膜後的材料能有效提高其抗腐蝕性，減低鎳離子釋出的機會。

關鍵詞： 二氧化鈦披覆, NiTi 形狀記憶合金, 心血管支架, 射頻磁控濺鍍, 腐蝕行為

Nickel-titanium (NiTi) alloy usually possesses good biocompatibility and corrosion resistance due to the inherent homogeneous oxide layer composed mainly of TiO_2 , with a low NiO content; this characteristic made the NiTi alloy useful in many biomedical applications. Indeed, the thermoelastic properties of NiTi allow the design of new self-expanding stent for peripheral and coronary revascularization intervention. Many studies have reported that metallic implant alloy ions can be released into body owing to the related corrosion processes. Because released metallic ions such as nickel may cause toxic, allergic, and potentially carcinogenic effects, specific concerns have been raised regarding the corrosion behavior of nickel containing alloys such as NiTi and stainless steel. The purpose of this work is to grow compact and pure TiO_2 thin film on the outermost surface of NiTi, using RF-sputtering. It is expected that the corrosion resistance and biocompatibility can be improved to a great extent. The effects of TiO_2 coating on the corrosion behavior of NiTi are investigated using methods of anodic polarization, cyclic voltammetry, ICP-AES trace analysis and SEM/TEM/EDX/XRD microstructure analyses. Results show that the RF-sputtering TiO_2 on NiTi substrate possesses thicker and higher purity characteristics than that of as-received alloy, rendering less opportunity for Ni^{++} release and hence increasing its corrosion resistance.

Keyword: TiO₂ coating, NiTi shape memory alloy, stent, RF-sputtering, corrosion behavior

前言

鎳鈦合金近年來為熱門研究的材料之一，其具有形狀記憶及擬彈性的特性，因此廣泛的應用在航太、工業及生醫等各領域。特別由於表面易生成緻密二氧化鈦層而具有優於不銹鋼的抗腐蝕性，在一些應用範圍可以取代不銹鋼成為新一代的人體植入材料。利用鎳鈦合金的形狀記憶及擬彈性特性可以製作冠狀及周邊動脈血管再造及血液重新協調的新型血管自我擴張支架材料【1-3】。但由於其表面天然生成的氧化層可能有純度及厚度不足等缺陷存在，如果當成生醫材料植入，氧化層仍然會崩潰而因腐蝕造成鎳離子釋放到人體裡的疑慮。在多種研究中也指出，鎳離子釋放到人體裡可能會有過敏、中毒、致癌等的危機【4,5,6】。通常 NiTi 合金都會經過熱處理，鈍化、機械拋光或電解拋光等方法來提升其抗腐蝕性。而利用 TiO₂ 覆層在材料表面的方法卻還未有學者提出過，因此本研究主要利用射頻磁控濺鍍各種搭配不同的參數濺鍍氧化態薄膜於鎳鈦合金表面，相較於其他薄膜成長方式(蒸鍍、濃膠凝膠法、化學法、陽極氧化法)，有厚度均勻、成分穩定、純度高的特點，另外更具有低溫成長金紅石相二氧化鈦的優勢，避免高溫過程所造成基材缺陷產生。有很多文獻探討射頻磁控在矽晶圓上濺鍍二氧化鈦，主要為得到其優良的介電性質以應用在光電半導體產業【7】。射頻磁控影響濺鍍膜特性的主

要參數為濺鍍功率、工作溫度及氬氧比例，在不同設備上所使用的參數均不盡相同，要得到適用的二氧化鈦薄膜必須嘗試各種不同參數的搭配，探討不同參數得到的薄膜性質亦是本研究重點。基本上在文獻研究中所提到，高的濺鍍功率及高溫度(600 度)可以增加濺鍍速率並容易形成金紅石相的二氧化鈦，但也容易造成結晶顆粒粗大影響表面粗糙度，而過高溫度有可能影響到本實驗中的鎳鈦合金基材性質，在較低溫下調配參數成長二氧化鈦是本研究主要目的。

實驗方法：

本研究採用 Ni/Ti 原子比例 50:50 的合金原材分別切割至 20x20x5mm 及 10x10x5mm 尺寸的試片，並將試片表面利用機械研磨的方式鏡面拋光至以立體顯微鏡觀察無刮痕的程度。經由純水-乙醇-丙酮超音波震盪清洗潔淨後，使用射頻磁控濺鍍機及二氧化鈦靶材將各種不同的參數濺鍍薄膜於試片表面。射頻磁控濺鍍主要控制參數為工作壓力、工作溫度、濺鍍時間、氬氧比例、射頻磁控功率等。其中濺鍍時間跟工作壓力主要影響鍍層的厚度，因此本實驗將濺鍍時間固定 1 小時，工作壓力固定在 5×10^{-3} torr 另外工作溫度、氬氧比例、射頻磁控功率為影響薄膜的結構的主要參數，理論上來說在高的工作溫度及射頻磁控功率容易得到金紅石相的二氧化鈦，但由於本研究旨在相較於其他薄膜成長

方式(蒸鍍、濃膠凝膠法、化學法、陽極氧化法)更低溫形成金紅石相二氧化鈦，因此把最高溫度設定在 300°C，最高工作功率方面設定為 300W。為配合成長非晶形的二氧化鈦，則需使用低功率及低工作溫度，因此將最低功率設定在 70W，最低工作溫度為室溫。另外由於本研究基材為鎳鈦合金，在濺鍍過程中容易與游離的鈦離子競爭氧離子造成氧缺乏的現象而無法形成純正二氧化鈦，利用通入氬氧比例的控制可以適當補充氧，而氬氧比例則會影響薄膜中結構的價數變化，氬氧比例多寡能形成何種型態的鍍層也是值得注意的。因此本研究中也針對氬氧比例做調整，以得知氬氧比對薄膜結構的影響。下述表格為本次實驗濺鍍參數的配置

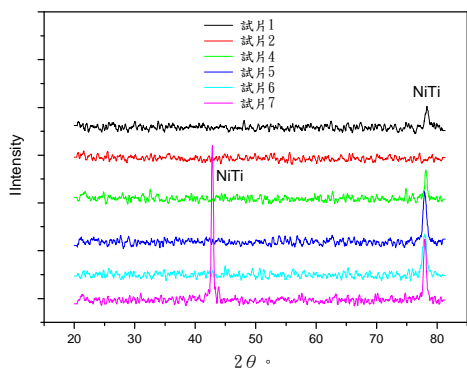
表一、濺鍍參數的配置
工作壓力皆為 5×10^{-3} torr

編號	瓦數 (W)	溫度 (°C)	Ar (sccm)	O ₂ (sccm)
1	200	300	20	0
2	200	300	20	1.5
3	200	室溫	20	1.5
4	200	300	40	1.5
5	200	300	40	0
6	70	300	40	1.5
7	70	室溫	40	1.5
8	300	300	40	1.5

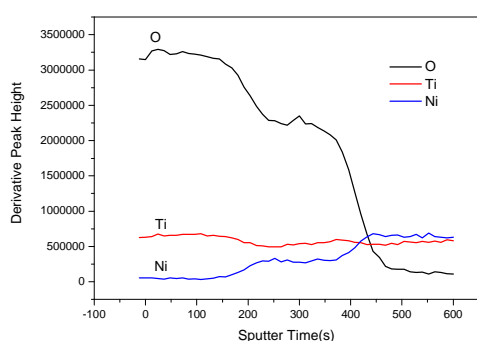
經由以上不同參數濺鍍上薄膜的試片後，利用 X 光薄膜繞射、歐傑電子等分析來觀察薄膜的成分組成。並以電化學分析來檢測其在 Hanks' 溶液的腐蝕行為進而模擬出在人體內的腐蝕情況。

結果與討論：

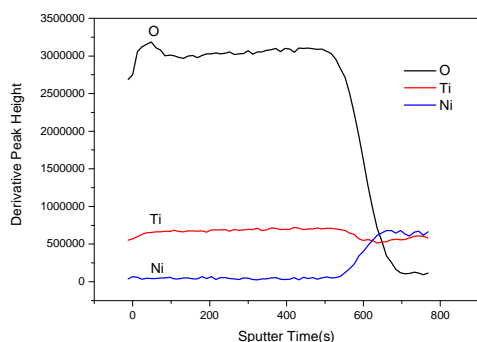
濺鍍後的試片在不同參數下明顯可以觀察出表面薄膜有成功濺鍍上 NiTi 基材表面，薄膜也隨參數變化顏色有明顯的變化。顏色的改變除了薄膜結構的不同外，也有可能隨這薄膜厚度造成不同的光線折射率，是不是結構的改變必須要靠成分分析的方法來達到。因此經由 X 光超低掠角(1°)薄膜繞射檢測後，發現在各種參數得倒的薄膜均無法測得二氧化鈦的繞射峰，有可能薄膜皆為非晶型所以才沒有繞射峰出現，但由於超低掠角繞射對於參數的限制及試片厚度要求比較嚴格，因此不排除因為參數設定不當造成的影響。為確定薄膜為鈦的氧化物，本研究利用歐傑電子對未濺鍍基材及濺鍍薄膜後的表面做縱深成分分析(圖二)，在相同的濺蝕速率下，發現 NiTi 原材試片表面在 200s 後 O 比例開始下降，而 Ni 跟 Ti 比例提升漸趨近於 1:1，而在 400s 後 O 比例開始下降趨近於零，而 Ni 及 Ti 比例也隨之提升。這代表在 200s 前皆為 Ti 的氧化物，在 200s~400s 間可能為 Ni、Ni 氧化物、Ti、Ti 氧化物共存的區域，450s 後才是完整的 NiTi 合金。而在濺鍍薄膜的試片(圖三)更可明顯發現表面以 Ti 及 O 元素為主且呈現穩定的比例存在，一直到 600s 後 O 的比例才陡降至零，Ni 及 Ti 比例趨近 1:1。因此初步證明濺鍍上的薄膜為鈦的氧化物且其厚度也比未濺鍍的基材表面來的厚且組成比例相當穩定。



圖一、X 光繞射分析



圖二、NiTi 原材之歐傑電子表面縱深分析

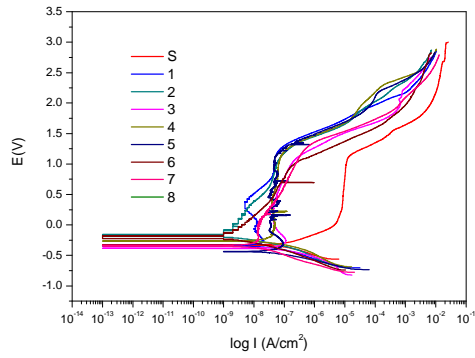


圖三、NiTi 原材經濺鍍後之歐傑電子表面縱深分析

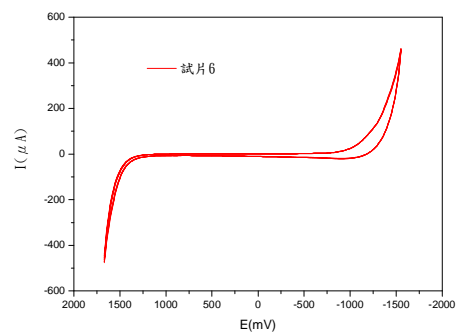
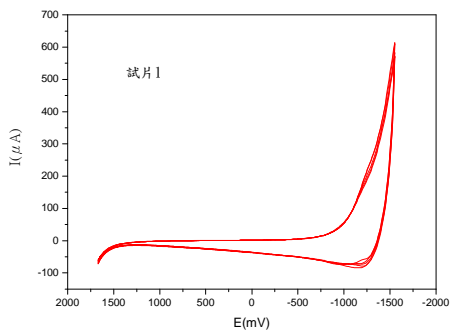
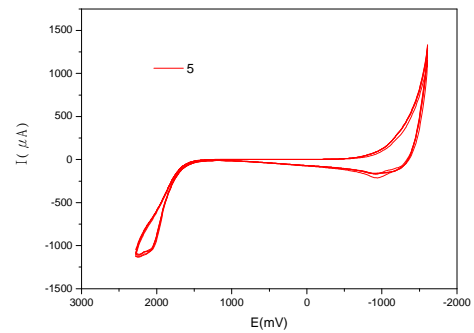
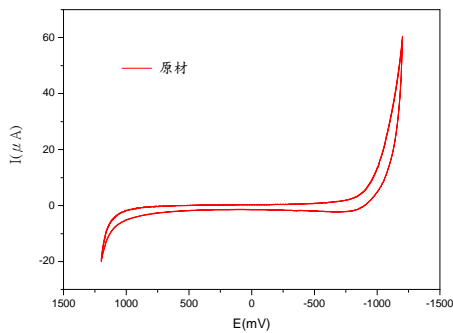
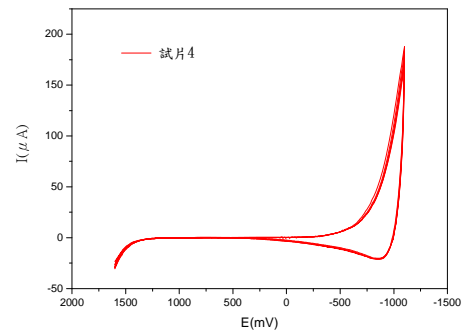
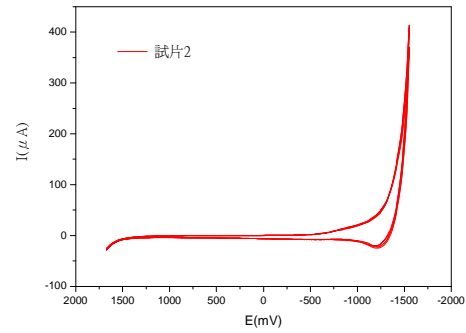
經由歐傑電子的縱深分析可以發現 NiTi 原材表面雖有 Ti 的氧化物存在，但是厚度並不足，且在 Ti 的氧化物之下還有 Ni、Ti、O 的混合層，推測為鎳及鈦的氧化物。這代表若表面

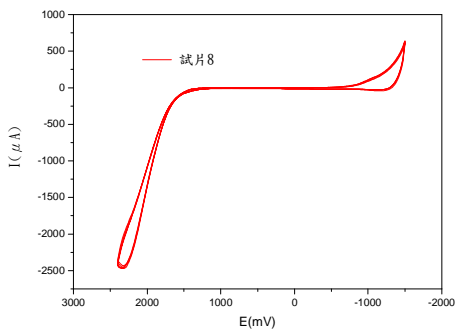
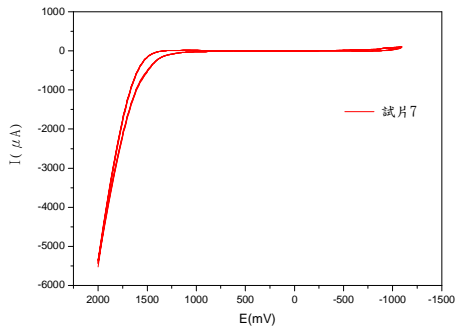
氧化鈦被侵蝕崩潰後，極有可能造成內部 Ni 離子的釋出，若當成人體植入材料可能造成對人體不利的影響。本研究亦利用 Hanks' 生理溶液來模擬試片在人體環境內之行為，將試片至入其中做電化學測試以得知其腐蝕行為。在陽極極化測試結果(圖四)顯示未濺鍍薄膜的 NiTi 原材其電流密度最大，離子解離速度最快，這也代表在 Hanks' 生理溶液裡相較於濺鍍薄膜後的試片其抗腐蝕性是最差的。試片 4 跟 5 在 0~1V 間形成鈍態區，由於此兩組試片濺鍍參數差異在於試片 4 有通 1.5sccm 氧及 40sccm 氬而試片 5 只通 40sccm 的氬而無氧氣，這或許代表著此兩組參數的薄膜結構及組成相當接近。另外試片 1、2、4、5 在 1V 以後的極化行為相當接近且電流密度略小於 3、6、7 的試片，由於其皆是在高瓦數(200W)及高溫度(300°C)之下完成，相較於 3、6、7 的低功率 (70W) 或低溫度(室溫)，代表在高瓦數(200W)及高溫度(300°C)下形成的薄膜具有較佳抗腐蝕性，推測是因為高瓦數及高溫度的濺鍍參數下較易形成結晶型的二氧化鈦的原因。但整體來說濺鍍過薄膜的試片其抗腐蝕性皆明顯優於未處理過的 NiTi 合金原材。在循環伏安法(CV)測試中，不同參數的試片均得到不同的結果(圖五)，循環伏安的結果主要取決於不同材料所具有的不同電子傳遞能力，因此可以判定在類似結構的薄膜會有比較接近的 CV 圖，如試片 1、2、4 的結果都蠻類似的，其濺鍍參數設定差異不大，有可能其表面結構也比較相似。圖五所有試片都顯示一個共同的結果:無論有無濺鍍薄膜，其電子傳遞的效率都不佳。

由於二氧化鈦屬於半導體材料，因此由 CV 的結果也間接印證這個特性。但由於 Hanks' 溶液含有許多跟人體體液接近的電解質，我們無法從 CV 圖上判定單一離子的傳遞效率。



圖四、原材及多種參數下濺鍍薄膜的試片於 Hanks' 生理溶液裡的陽極極化測試





圖五、原材及多種參數下濺鍍薄膜的試片於 Hanks' 生理溶液裡的循環電位測試

結論：

在歐傑電子的縱深掃瞄發現未處理過的合金原材表面含有鈦及鎳共存的氧化物，減低其抗腐蝕性及人體相容性，經由濺鍍薄膜後可得到高純度的鈦氧化物並可有效隔絕原材與外界接觸，相對也減低 Ni 離子釋出的機會，減少對人體不良的影響。經由電化學測試證明，濺鍍薄膜後的 NiTi 合金有效降低其在 Hanks' 溶液的電流密度，相對來說也大大提高其抗腐蝕性，這也驗證了濺鍍薄膜有其實質的效果，提供給醫學界一種新的製程方式。但由於設備的關係目前無法判定表面薄膜之結構，在後續的研究中會繼續往這個方向邁進，瞭解薄膜結構與其電化學行為的關連性，並利用細胞培養方式來檢測其生物相容性。

參考文獻：

1. Thierry B, Merhi Y, Trepanier C, Bilodeau L, Yahia L'H, Tabrizian M. J Am Coll Cadr.(to be published)
2. Sheth S, Litvack F, Dev V, Fishbein MC, Forrester JS, Eigler N. Circulation 1996;94:1733-1740.
3. Carter AJ, Scott D, Laird JR, Bailey L, Kovach JA, Hoopes TG, et al. Cathet Cardiovasc Diagn 1998;44:193-201.
4. Köster R, Vieluf D, Kiehn M, Sommerauer M, Kä J, Meinertz T, Hamm CW. XXIst Congress of the European Society of Cardiology. Eur Heart J 1999;20:605.
5. Wataha JC, Lockwood PE, Marek M, Ghazi M. J Biomed Mater Res 1999;45:251-257.
6. Wang JY, Wicklund BH, Gustilo RB, Tsukayama DT. Biomaterials 1996;17:2233-2240.
7. J. V. Grahn and M. Linder, J. Vac. Sci. Technol. A, 1998, 16(4), 2495-2500