

## بررسی خواص نانومکانیکی آلیاژ NiTi کربن دهی شده به وسیله فرایند کاشت یونی پلاسمایی

علی شانقی<sup>۱</sup>، زهرا احمدیان<sup>۱</sup>، علیرضا سوری<sup>۱\*</sup>

<sup>۱</sup>گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۰۳/۰۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۱۰/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۰۲/۲۰

**چکیده** آلیاژ نایتینول (NiTi) به دلیل در برداشتن خواصی همانند انعطاف پذیری فوق العاده با کرنش زیاد قابل بازگشت، اثر حافظه داری، ویژگی های میرایی بالا، مقاومت خوردگی و زیست سازگاری خوب، دارای کاربرد وسیعی در ساخت قطعات پزشکی و بایومواد، همانند استنت ها، ایمپلنت های ارتوپدی و ابزارهای جراحی است. اما یکی از مهم ترین مشکلات آلیاژ نایتینول، آزاد شدن یون های نیکل ناشی از تخریب سطح نمونه است که این یون می تواند به عنوان بازدارنده در فرایندهای آنزیمی موثر در سنتز پروتئین و تکثیر سلول دخالت نماید. اعمال پوشش و کاشت یونی از مهم ترین روش ها جهت بهبود سطحی و رفتار زیستی آلیاژ NiTi است. در این تحقیق بهبود سطحی از طریق کربن دهی به وسیله فرایند کاشت یونی پلاسمایی (CPIII) بر روی سطح آلیاژ NiTi صورت گرفته و سپس رفتار نانومکانیکی پوشش توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و روشهای نانودندانه گذاری و نانوخرایش و رفتار خوردگی به وسیله آزمون پلاریزاسیون در محلول ۰/۵ مولار نمک طعام مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج بیانگر سطح کاملا همگن، یکنواخت و عاری از نواقص سطحی با عمق کاشت یونی کربن در حدود ۵۰ نانومتر همراه با کاهش میانگین زبری سطحی از ۳۴ به ۲۵ نانومتر است. فرایند کاشت یونی منجر به افزایش سختی و مدول الاستیک به ترتیب ۸۰/۷ و ۲۱/۸ درصد، کاهش ضریب اصطکاک متوسط از ۰/۲۱ به ۰/۱۶ و باعث غالب بودن سازوکار سایش برشی همراه با افزایش ۸۵ درصدی بازده مقاومت به خوردگی گردیده است.

**کلمات کلیدی:** کربن دهی، کاشت یونی پلاسمایی، NiTi، خواص نانومکانیکی.

## Investigation Nano-Mechanical Properties of NiTi alloy Modified by Carbon Plasma Immersion Ion Implantation

Ali Shanaghi<sup>1</sup>, Zahra Ahmadian<sup>1</sup>, Ali Reza Souri<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Malayer, Malayer, Iran.

**Abstract** Due to ultra-high flexural flexibility, shape memory effect, high damping properties, corrosion resistance and good biocompatibility, the nitinol alloys (NiTi) are widely used in the manufacture of medical and biocompatible materials, such as stent, orthopedic implants and surgical instruments. But one of the most important problems of NiTi alloy is the release of nickel ions due to the destruction of the surface, which these ions can interfere with the enzymatic processes involved in protein synthesis and cell proliferation. The applied coating and ion implantation is one of the most important methods for improving the surface and behavior of the NiTi alloy. In this study, surface of NiTi alloy was modified by carbon plasma immersion ion implantations (CPIII). Then nanomechanical properties of coating were surveyed by atomic force microscopy (AFM) with nano-indentation, nano-scratch methods, and also corrosion behavior was investigated by polarization test in 0.5 M NaCl solution. The results indicate a completely homogeneous, uniform and free surface imperfection with a carbon ion implantation depth of about 50 nm, and decreased average surface roughness from 34 to 25 nm. The ion implantation process resulted in increasing the hardness and elastic modulus of 80.7% and 21.8%, respectively, and reducing the average friction coefficient from 0.21 to 0.16, and also making dominant the shear wearing mechanism, with a 85% increase in corrosion resistance efficiency.

**Keywords:** Carbonizing, Plasma immersion ion implantation, NiTi alloy, Nano-mechanical properties.

## ۱- مقدمه

مکانیکی عالی، یکی از مهم‌ترین مشکلات آلیاژ نایتینول، آزاد شدن یون‌های نیکل ناشی از تخریب سطح نمونه است که این یون می‌تواند به عنوان بازدارنده در فرایندهای آنزیمی موثر در سنتز پروتیین و تکثیر سلول دخالت نماید. مطالعات نقش Ni در محیط انسانی نشان داده است که  $Ni^{+2}$  می‌تواند به عنوان دشمن یا رقیب برای یون‌های فلزی ضروری مانند  $Mg^{+2}$ ،  $Ca^{+2}$  و  $Zn^{+2}$  عمل نموده و در نتیجه باعث برهم زدن فرایندهای بیولوژیکی شود [۷-۱۰].

بنابراین استفاده از فرایندهایی که با بهبود سطح ایمپلنت‌ها از انتشار بیش از حد یون نیکل در داخل بدن انسان جلوگیری نماید، از اهمیت بسزایی برخوردار است. بهترین و مهم‌ترین روش اعمال حذف لایه اکسیدی غیرمحافظ آلیاژ نایتینول و اعمال پوشش‌های محافظ بر روی سطح، همانند اکسید تیتانیوم است. اما متفاوت بودن خواص مکانیکی و فیزیکی پوشش و زیرلایه می‌تواند در طولانی مدت منجر به کاهش بازده و عملکرد آنها در داخل بدن انسان گردد. در میان پوشش‌ها، اعمال پوشش‌های نفوذی و کاشت یون‌ها همانند کربن و نیتروژن بر روی سطح آلیاژ نایتینول که با ایجاد فازهای مقاوم در برابر خوردگی منجر به بهبود افزایش مقاومت به خوردگی، کاهش آزادسازی یون‌های نیکل همراه با کمترین تغییر خواص مکانیکی ذاتی آلیاژ نایتینول می‌گردد [۷-۱۰].

در میان فرایندهای اعمال پوشش نفوذی، فرایند کاشت یونی پلاسمایی<sup>۳</sup> به دلیل قابلیت اعمال بر نمونه‌ها با سطوح بسیار پیچیده از اهمیت بسزایی برخوردار است. در این فرایند نمونه‌ها به وسیله یک پلاسمای دما پایین احاطه شده، سپس یونهای تولید شده در محیط پلاسمای شتاب گرفته و مطابق با فیزیک پلاسمای در داخل سطح نمونه کاشته می‌شوند. انرژی و زاویه برخورد یون‌ها به سطح نمونه وابسته به مسیر آزاد طی شده توسط یون‌ها، فشار محفظه، ولتاژ و توپوگرافی نمونه است. همچنین به دلیل عدم وجود سازوکار نشر نوری و انتقال جرم، PIII می‌تواند با یک شار بالای یونی تهیه گردد. البته قابل ذکر است که عمق نفوذ فرایند کاشت یونی، به‌طور معمول در حدود چند نانومتر تا میکرومتر از سطح است، بنابراین PIII به‌طور عمده خواص عمده‌ای از مواد را تغییر نمی‌دهد. از این‌رو، این روش تبدیل به

آلیاژ NiTi عضوی از خانواده ترکیبات بین‌فلزی نیکل و تیتانیوم است که دارای ویژگی‌های مهمی همانند، انعطاف‌پذیری فوق‌العاده با کرنش زیاد قابل بازگشت، اثر حافظه‌داری، ویژگی‌های میرایی بالا، مقاومت خوردگی و زیست‌سازگاری خوب می‌باشد. ترکیب اثر حافظه‌داری و انعطاف‌پذیری بالا همراه با مقاومت سایشی و قابلیت سازگاری بالا منجر به کاربرد وسیع آلیاژ NiTi در ساخت قطعات پزشکی و زیست‌مواد، همانند استنت‌ها، ایمپلنت‌های ارتوپدی، فیلترها، بست‌ها و ابزارهای جراحی شده است [۶-۱]. جنس استنت‌های قلبی عروقی از نایتینول است و پیش‌بینی شده که به عنوان مثال تا سال ۲۰۲۰، ۱۳۸ میلیون آمریکایی دارای سنی بیش از ۴۵ خواهند بود، سنی که در آن میزان ابتلا به بیماری‌های قلبی افزایش می‌یابد، علاوه بر این، سالانه بیش از یک میلیون عمل رفع عروق کرونر در سراسر جهان انجام می‌شود و حدود ۵۰٪ از این بیماران تحت عمل کاشت استنت قرار می‌گیرند [۷].

استنت، لوله‌ای مش‌مانند است که با قرارگیری در رگ‌های خونی از انسداد عروق کرونر جلوگیری می‌نماید. در این عمل با تغییر شکل پلاستیک و ایجاد فاز مارتنزیت، استنت را کوچک کرده و در داخل رگ‌ها قرار می‌دهند. سپس در ادامه متناسب با دمای بدن، استنت‌ها به‌طور معمول به فاز اولیه خود که آستنیت است برگشته و با قطری همانند قطر دیواره رگ پیدا می‌کنند. حداکثر قابلیت بازیابی کرنش بعد از تغییر شکل پلاستیک حدود ۸/۵ درصد است. اما یکی از مهم‌ترین مشکلات در کاربرد استنت‌ها در داخل بدن، عدم انطباق‌پذیری آنها با بافت رگ همانند سلول‌های اندوتلیال است که با ترشح عوامل شیمیایی همانند پروستوگلاندین<sup>۱</sup> از تجمع صفحه پلاکت جلوگیری می‌کند، بنابراین عدم انطباق‌پذیری استنت‌ها و آسیب‌رسانی به بافت‌های رگ منجر به لخته شدن<sup>۲</sup> و تنگ‌تر شدن عروق و ایجاد تنگی نفس می‌شود [۷-۱۰].

مهم‌ترین هدف در مهندسی مواد، طراحی و بهبود سطح استنت‌ها است که باعث افزایش انطباق‌پذیری آنها با بافت رگ شود، به‌طوری‌که دارای حداقل اثر منفی بر روی سازوکار و ترشح ترکیبات ناشی از بافت رگ گردد. در کنار خواص

<sup>3</sup> Plasma Immersion Ion Implantation (PIII)

<sup>1</sup> Prostaglandin I2

<sup>2</sup> Thrombosis

و کاشت یونی به ترتیب ۱۲۰۰ و ۳۰۰ میکرو ثانیه در نظر گرفته شده است. علاوه بر این دمای نمونه آلیاژ NiTi در پایان فرایند کاشت یونی کمتر از ۷۵ درجه سانتی گراد اندازه گیری شده است. سپس رفتار فازی پوشش با استفاده از روش<sup>۴</sup> GIXRD (Cu,  $\lambda=1.54\text{\AA}$ ) به وسیله اشعه ایکس، (X'Pert Pro MPD) با زاویه ورودی یک درجه در محدوده زاویه پراش ۲۵ تا ۸۰ درجه مورد بررسی قرار گرفت. مورفولوژی پوشش به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۵</sup> (FESEM) و ضخامت پوشش از طریق پروفایل عمقسنجی به وسیله XPS<sup>۶</sup> مورد بررسی قرار گرفت. توپوگرافی سطحی نمونه‌ها و خواص مکانیکی پوشش همانند نانوسختی، مدول یانگ و نانوپوشش به کمک میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM (Hysitron Inc. Triboscope)، با مبدل دوبعدی به همراه نرم‌افزارهای Nanoscope III و Triboscope@3.5PL مجهز به فرورونده برکوویچ<sup>۷</sup> (منشوری با زاویه رأس ۱۴۲/۳۰) تحت بار اعمالی ۲۵۰ میکرونیوتن ارزیابی شده است. جهت کاهش خطا در نتایج خواص نانومکانیکی، عمق نفوذ ۴۰ تا ۵۰ نانومتر در سطح برای آزمون نانودندانه‌گذاری و نانوخراش متناسب با زبری سطح نمونه‌ها (که حدود ۲۵ تا ۳۰ نانومتر است) و ضخامت پوشش کاشت یونی انتخاب شده است. در این مقاله عمق نفوذ توسط نیروی ۲۵۰ میکرونیوتن متناسب با شرایط دستگاه تامین شده است. به منظور افزایش تکرارپذیری و دقت نتایج، هر آزمون نانودندانه‌گذاری و نانوخراش پنج مرتبه انجام شده و نتایج نهایی میانگین داده‌های معتبر است. هم‌چنین رفتار خوردگی پوشش به وسیله آزمون الکتروشیمیایی پلاریزاسیون در سل شامل سه الکتروود کاری، مرجع و کمکی و حاوی ۲۵۰ میلی لیتر محلول ۰/۵ مولار NaCl با استفاده از پتاسیواستات- گالوانواستات Zennium electrochemical workstation در محدوده پتانسیل ۲۵۰- میلی‌ولت تا ۱۰۰۰ میلی‌ولت نسبت به Eocp با سرعت ۰/۱ میلی‌ولت بر ثانیه مورد بررسی قرار گرفت.

یک روش مهم و موثر برای بهبود سطوح از نظر هدایت الکتریکی، مقاومت به خوردگی، مقاومت به سایش و رفتار زیستی مواد گردیده است [۱۴-۱۱].

در تحقیقات قبلی کاشت یون‌های N، O و C بر روی سطح آلیاژ NiTi با استفاده از گاز بی‌اثر و غیر سمی مانند دی‌اکسید کربن منجر به تشکیل پوشش‌های کربنی و در نهایت افزایش مقاومت به خوردگی آلیاژ NiTi گردیده است. هم‌چنین بهبود خواص سطحی از قبیل مقاومت در برابر خوردگی، خصوصیات تریبولوژی و زبری از آلیاژهای NiTi پس از کاشت یون کربن به وسیله روش پلاسمایی فرکانس رادیویی همراه با گاز C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> مشاهده شده است [۱۵-۱۶]، اما تاکنون خواص نانومکانیکی کاشت یونی کربن بر روی سطح آلیاژ NiTi به وسیله آزمون‌های نانوخراش مورد بررسی قرار نگرفته است. هم‌چنین در این تحقیق بهبود سطحی از طریق کربن‌دهی به وسیله فرایند کاشت یونی پلاسمایی (CPIII)<sup>۱</sup> بر روی سطح آلیاژ NiTi با استفاده از فرایند قوس کاتدی پالسی در دمای پایین صورت گرفته و سپس رفتار نانومکانیکی پوشش به وسیله میکروسکوپ نیروی اتمی<sup>۲</sup> (AFM) و روش‌های نانودندانه‌گذاری و نانوخراش مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- روش تحقیق

در این تحقیق نمونه‌های دیسکی شکل آلیاژ NiTi به عنوان زیرلایه در نظر گرفته شده و تحت عملیات آماده‌سازی سطحی بوسیله فرایند سمباده‌زنی از مش شماره ۶۰۰ تا ۴۰۰۰، پولیش کاری به وسیله محلول دوغابی آلومینا با اندازه ذرات یک تا سه میکرون و در نهایت چربی‌گیری و شستشوی سطحی به وسیله استون، الکل و آب مقطر قرار گرفته است. سپس سطح آلیاژهای NiTi توسط کاشت یونی پلاسمای کربن (CPIII) به مدت دو ساعت در محفظه خلأ (۴-۱۰×۸ پاسکال) با پلاسمای کربن که توسط منبع پلاسمای کاتدی تحت فرکانس تکرار ۱۰ هرتز ایجاد شده، کربن‌دهی شده است. هم‌چنین ولتاژ بایاس<sup>۳</sup> نمونه ۲۴- کیلوولت و مدت زمان پالس تخلیه الکتریکی قوس

5. Field Emission Scanning Electron Microscopy

6. X-ray photoelectron spectroscopy

7. Berkovich Indenter

1. Carbon Plasma Immersion Ion Implantation

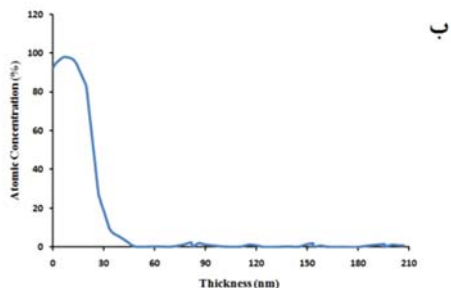
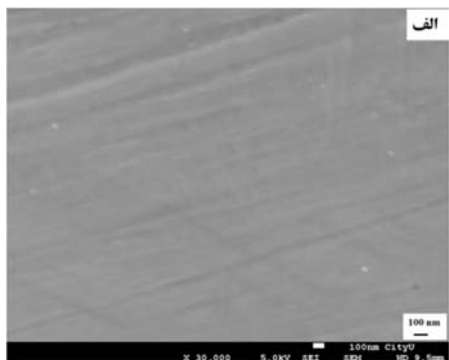
2. Atomic force microscopy

3. Bias voltage

4. Grazing Incidence X-ray Diffraction

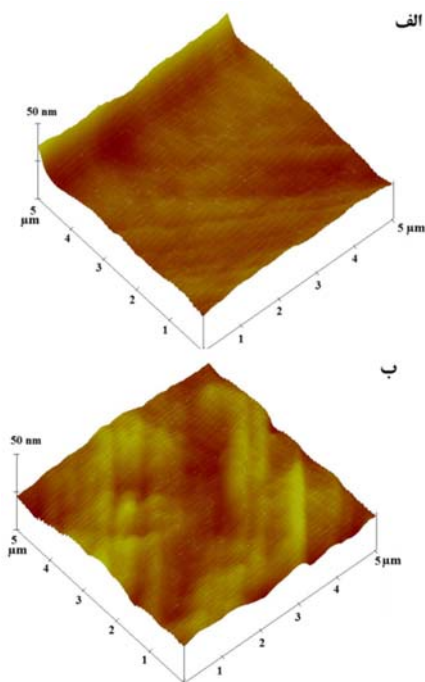
### ۳- نتایج و بحث

در شکل ۱ منحنی GIXRD با زاویه ورودی یک درجه برای سطح آلیاژ NiTi کربن‌دهی شده توسط فرایند کاشت یونی پلاسمایی نشان داده شده است. آلیاژ NiTi دارای دو فاز آستنیت و مارتنزیت است که به خوبی در منحنی شکل ۱ نشان داده شده است. فاز آستنیت در زاویه تفرق ۴۲/۱ درجه یا ساختار مکعبی (کارت استاندارد شماره ۰۴-۰۰۲-۷۲۰۱) و فاز مارتنزیت در زوایای تفرق ۴۱/۳۶، ۴۴/۹۲ و ۶۰/۱۲ درجه با ساختار مونوکلینیک (کارت استاندارد شماره ۰۰-۰۳۵-۱۲۸۱) مشاهده شده‌اند. در زوایای تفرق ۳۶/۱۵، ۷۲/۲۵ و ۷۷/۱۵ درجه فاز جدید کاربرد تیتانیوم با ساختار مکعبی (کارت استاندارد شماره ۹۶-۹۰۱-۲۵۶۵) که ناشی از نفوذ و کاشت یون کربن در ساختار است، نیز مشاهده شده است. هم‌چنین فاز غنی از نیکل که می‌تواند ناشی از فرایندهای ساخت آلیاژ NiTi باشد در زاویه تفرق ۳۷/۶۳ با ساختار رومبوهدرال (کارت استاندارد شماره ۰۰-۰۳۹-۱۱۱۳) مشاهده شده است [۱۷].

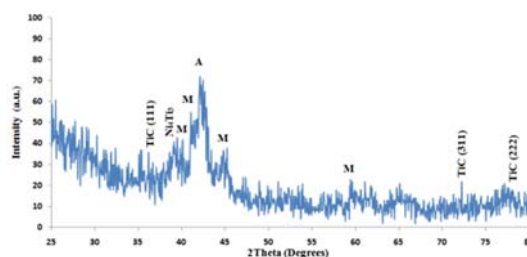


شکل ۲. الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح (ب) منحنی XPS پروفایل عمقی عنصر کربن نمونه آلیاژ NiTi کربن‌دهی شده توسط فرایند کاشت یونی پلاسمایی.

در شکل ۳ تصاویر AFM سطح نمونه آلیاژ NiTi قبل و بعد از کربن‌دهی توسط فرایند کاشت یونی پلاسمایی در مقیاس  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  نشان داده شده است.



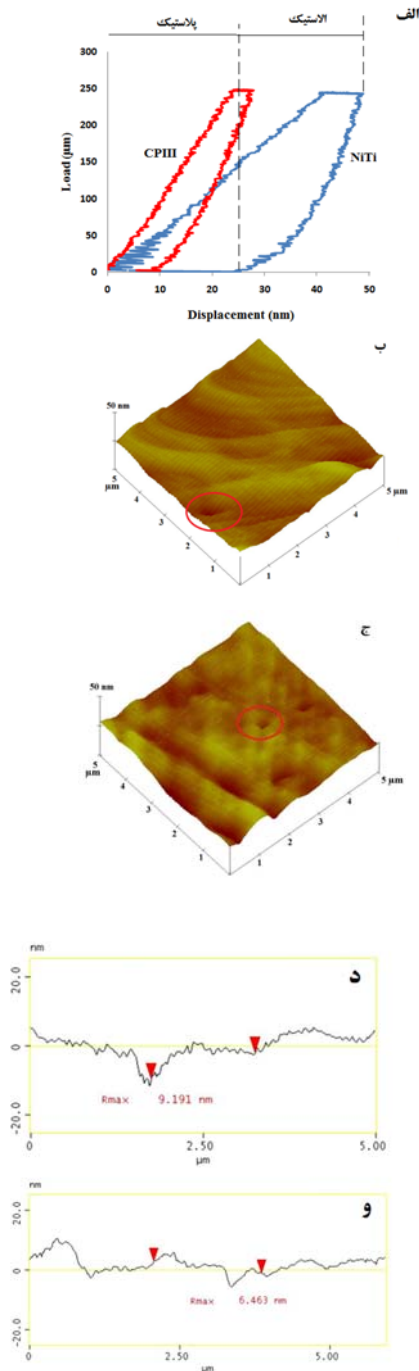
شکل ۳. تصویر AFM سطح نمونه آلیاژ NiTi، الف) قبل و ب) بعد از کربن‌دهی شده توسط فرایند کاشت یونی پلاسمایی.



شکل ۱. الگوهای GIXRD آلیاژ NiTi کربن‌دهی شده توسط کاشت یونی پلاسمایی با زاویه ورودی یک درجه.

در شکل ۲ تصویر FESEM پوشش در بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ برابر و منحنی پروفایل عمقی عنصر کربن نمونه آلیاژ NiTi کربن‌دهی شده توسط فرایند کاشت یونی پلاسمایی نشان داده شده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی به خوبی بیانگر سطح کاملاً همگن، یکنواخت و عاری از نواقص سطحی است. هم‌چنین عمق کربن نفوذ کرده در سطح حدود ۵۰ نانومتر است، که به صورت شیب غلظتی در شکل ۲-ب نشان داده شده است.

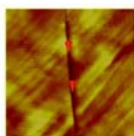
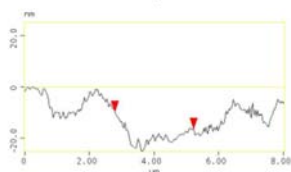
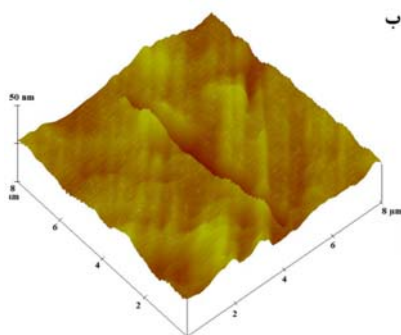
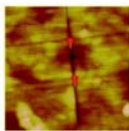
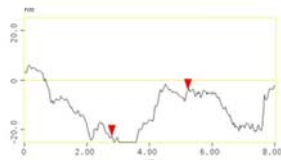
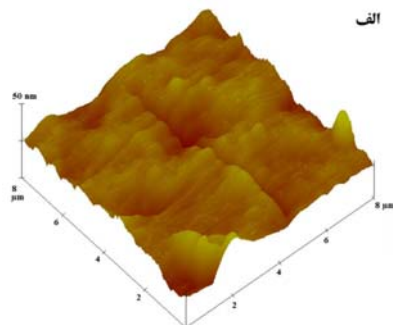
در سطح نمونه در دمای اتاق باشد، البته سطح داخلی نمونه که دارای ضخامت قابل توجهی در مقایسه با ضخامت منطقه کربن-دهی است، خواص مکانیکی حجم نمونه را می تواند تا حدودی ثابت نگه دارد.



شکل ۴. الف) منحنی نانودندانه گذاری نمونه NiTi خام و کربن دهی شده، ب) تصویر اثر فرورونده در نمونه NiTi اولیه، ج) تصویر اثر فرورونده در نمونه NiTi کاشت یونی شده، د) نمودار زبری و عمق فرورونده در نمونه NiTi اولیه و و) نمودار زبری و عمق فرورونده در نمونه NiTi کاشت یونی شده.

به صورت شماتیک در این مقیاس میزان همگنی سطح کربن دهی شده کمتر از نمونه اولیه است، اما مطابق تصویر میکروسکوپ الکترونی حاصل از الکترون ثانویه<sup>۱</sup> (SE)، شکل ۲-الف خراش های مشاهده شده در شکل به خوبی بیانگر ناهمگنی سطح نمونه خام است. هم چنین میزان میانگین زبری سطح<sup>۲</sup> (Sa) نمونه آلیاژ NiTi قبل و بعد از کربن دهی، به ترتیب ۳۴ و ۲۵ نانومتر است، در واقع با اعمال عملیات کاشت یونی میزان زبری سطحی حدود ۲۶ درصد کاهش یافته است. در ادامه خواص نانومکانیکی نمونه ها به دو روش نانودندانه گذاری و نانوخراس جهت بررسی رفتار سختی و رفتار سایشی سطح کاشت یونی شده مورد استفاده قرار گرفت. در شکل ۴ منحنی و تصاویر نانودندانه گذاری نمونه های آلیاژ NiTi، قبل و بعد از کربن دهی توسط فرایند کاشت یونی پلاسمایی در بار اعمالی ۲۵۰ میکرونیوتن نشان داده شده و نتایج آن به طور خلاصه در جدول ۱ ارائه شده است. البته قابل ذکر است که مطابق قانون یک دهم ضخامت، برای اینکه نتایج به دست آمده بیانگر خصوصیات و رفتار پوشش باشد. عمق نفوذ در آزمون نانو-دندانه گذاری و نانوخراس بایستی در محدود ۵ تا ۱۰ نانومتر باشد، اما با توجه به محدودیت دستگاهی و هم چنین مطابق زبری سطح نمونه ها، که در محدود ۲۵ تا ۳۰ نانومتر است، عمق نفوذ در روش های نانودندانه گذاری و نانوخراس در محدوده ۴۰ تا ۵۰ نانومتر انتخاب شده است که تقریباً برابر با عمق کربن دهی شده است [۱۸-۱۹]. مطابق منحنی نانودندانه گذاری و تصاویر فرورونده در سطح، سختی و مدول الاستیک نمونه های آلیاژ NiTi خام به ترتیب ۲/۵۴ GPa و ۶۴/۷ و برای نمونه آلیاژ NiTi کربن دهی شده توسط فرایند کاشت یونی پلاسمایی به ترتیب ۴/۵۹ GPa و ۷۸/۷ است. در واقع فرایند کربن دهی با ایجاد محلول جامد و هم چنین فاز فوق سخت کاربید تیتانیوم مطابق با منحنی GIXRD و پروفایل عمقی کربن منجر به افزایش سختی و مدول الاستیک به ترتیب ۸۰/۷ و ۲۱/۸ درصد شده است، کاهش نقطه اثر فرورونده و عمق نفوذ آن برای نمونه کربن دهی شده به خوبی در شکل های ۴-ج و ۴-د قابل مشاهده است. هم چنین فرایند کربن دهی منجر به کاهش قابلیت تغییر شکل الاستیک و پلاستیک سطح نمونه به ترتیب به میزان ۲۶ و ۶۰ درصد شده است. این امر می تواند باعث پایداری فاز مارتنزیتی

البته قابل ذکر است که رفتار هر دو نمونه اولیه و کاشت یونی شده تقریباً مشابه است و هر دو از سازوکار جذب انرژی فرورونده برای تغییر شکل پلاستیک استفاده نموده و سازوکار غالب برای رفتار سایشی هر دو نمونه، سایش برشی است.



شکل ۵. تصویر خراش و زبری مسیر خراش، الف) نمونه آلیاژ NiTi خام، و ب) نمونه آلیاژ کاشت یونی شده.

در شکل ۶ نمودار نیروی جانبی بر حسب زمان برای آزمون نانوخراس نمونه‌ها تحت بار ۲۵۰ میکرونیوتن نشان داده

جدول ۱. نتایج آزمایش دندان‌گذاری نمونه NiTi اولیه و کربن‌دهی شده توسط فرایند کاشت یونی پلاسمایی تحت بار اعمالی ۲۵۰ میکرونیوتن.

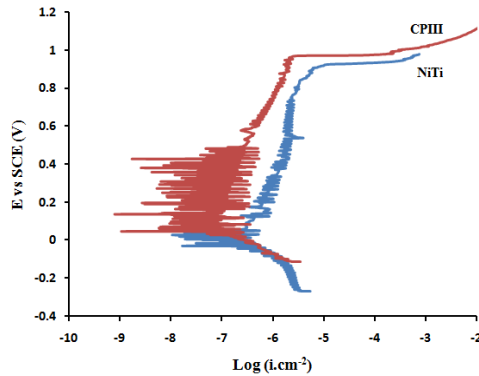
| پوشش  | مدول الاستیک (GPa) | سختی (GPa) | بیشینه عمق نفوذ (nm) |
|-------|--------------------|------------|----------------------|
| NiTi  | ۶۴٫۷               | ۲٫۵۴       | ۴۸٫۹                 |
| CPIII | ۷۸٫۷               | ۴٫۵۹       | ۲۷٫۹                 |

این امر نیازمند تحقیقات بیشتری در محدوده دمایی ۲۵ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای اتاق و ۳۷ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای بدن می‌باشد [۳-۷].

مطابق تعریف فرایند خزش که بیانگر تغییرات تدریجی طول نمونه در بار ثابت است، میزان خزش نمونه کربن‌دهی شده در بار اعمالی ۲۵۰ میکرونیوتن، حدود ۵۲٫۲۱ درصد کاهش یافته است (مطابق شکل ۴-الف). افزایش مقاومت خزشی منجر به بهبود عملکرد و افزایش بازده کاربرد ایمپلنت‌های NiTi می‌گردد. به‌طور کلی پایدار شدن فازی سطح آلیاژ NiTi منجر به بهبود عملکرد خوردگی سطح در تماس با محیط بدن می‌گردد. در واقع کاهش قسمت افقی منحنی دندان‌گذاری در هنگام بیشینه بارگذاری و عمق نفوذ می‌تواند بیانگر سخت‌تر شدن حرکت نایجایی‌ها در نمونه کربن‌دهی شده نسبت به نمونه NiTi اولیه باشد [۲۰-۲۳].

جهت بررسی دقیق‌تر اثر کاشت یونی کربن بر روی خواص مکانیکی آلیاژ NiTi از روش نانوخراس استفاده شده است. در شکل ۵ تصویر خراش و نمودار زبری سطحی قسمت خراشیده شده نمونه‌های آلیاژ NiTi اولیه و کاشت یونی شده ارائه شده است. در منحنی‌های زبری مسیر خراش تپه‌های کوچک و بزرگی در مسیر حرکت فرورونده مشاهده شده که دلیل این امر می‌تواند ناشی از تغییر شکل پلاستیک و جمع-شوندگی پوشش در طول مسیر و انتهای مسیر حرکت فرورونده، به‌خصوص برای نمونه NiTi اولیه باشد [۲۰-۲۳]. در واقع کاشت یونی با ایجاد تنش‌های داخلی به وسیله ایجاد فازهای سخت همانند کاربید تیتانیوم و همچنین قرارگیری در ساختار مونوکلینیک و رومبوهدرال فازهای سطحی منجر به افزایش استحکام به وسیله جلوگیری از حرکت نایجایی‌ها گردیده است.

فرایندهای الکتروشیمیایی همانند امیدانس الکتروشیمیایی و نویز الکتروشیمیایی صورت پذیرد.



شکل ۷. آزمون پلاریزاسیون نمونه‌های آلیاژ NiTi اولیه و کاشت یونی شده در محلول ۰/۵ مولار نمک طعام.

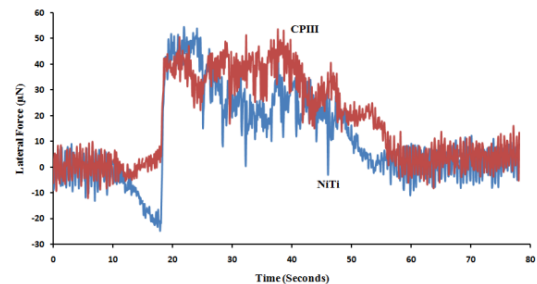
جدول ۲. نتایج آزمون پلاریزاسیون در محلول ۰/۵ مولار نمک طعام نمونه های آلیاژ NiTi اولیه و کاشت یونی شده.

| پوشش | پتانسیل خوردگی (E) | $i$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) | $i_{\text{pass}}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) |
|------|--------------------|--|--|
| NiTi | -۰/۰۱۵             | ۰/۴۳۷                                    | ۰/۸۵۱  |
| CPHI | ۰/۰۴۷              | ۰/۰۶۵                                    | ۰/۱۲۲  |

#### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق سطح آلیاژ NiTi توسط کربن دهی به وسیله فرایند کاشت یونی پلاسمایی (CPHI) تحت عملیات سطحی قرار گرفته است. نتایج بیانگر سطح کاملا همگن و یکنواخت با عمق کاشت یونی کربن در حدود ۵۰ نانومتر و میانگین زبری سطحی ۲۵ نانومتر است. هم‌چنین سختی و مدول الاستیک نمونه‌های آلیاژ NiTi اولیه به ترتیب ۲/۵۴ و ۶۴/۷ GPa و برای نمونه کاشت یونی شده به ترتیب به مقادیر ۴/۵۹ و ۷۸/۷ GPa افزایش یافته است. ضریب اصطکاک متوسط نمونه آلیاژ NiTi اولیه و کاشت یونی شده به ترتیب از ۰/۲۱ به ۰/۱۶ کاهش یافته است. رفتار سایشی هر دو نمونه تابع سازوکار سایش برشی همراه با سازوکار شخم‌زنی است، به طوری که، پدیده شخم‌زنی همراه با تغییر شکل الاستیک و پلاستیک است و با ایجاد موانعی در مسیر فرایند خراش نمونه‌ها، منجر به افزایش ضریب اصطکاک به خصوص برای نمونه آلیاژ NiTi اولیه گردیده است.

شده که به خوبی بیانگر بیشتر بودن نیروهای جانبی و مقاومت بیشتر سطح نمونه کاشت یونی شده در برابر حرکت فرورونده است.



شکل ۶. نمودار نیروی جانبی بر حسب زمان برای نمونه آلیاژ NiTi خام و نمونه آلیاژ کاشت یونی شده.

ضریب اصطکاک متوسط حاصل توسط آزمون نانوخرایش

به ترتیب برای نمونه آلیاژ NiTi اولیه و کاشت یونی شده، ۰/۲۱ و ۰/۱۶ است. مطابق نمودارهای زبری سطحی مسیر حرکت فرورونده در آزمون نانوخرایش، نشان داده شده در شکل و نمودار شکل ۶ رفتار سایشی هر دو نمونه بدون پوشش آلیاژ NiTi و نمونه آلیاژ NiTi کاشت یونی شده، تابع مکانیزم سایش برشی همراه با مکانیزم شخم‌زنی باشد. در واقع، پدیده شخم‌زنی همراه با تغییر شکل الاستیک و پلاستیک است و همین امر می‌تواند با ایجاد موانعی در مسیر فرایند خراش نمونه‌ها، منجر به افزایش ضریب اصطکاک به خصوص برای نمونه آلیاژ NiTi خام گردد [۲۰-۲۳].

در شکل ۷ منحنی پلاریزاسیون نمونه‌های آلیاژ NiTi اولیه و کاشت یونی شده در محلول ۰/۵ مولار نمک طعام نشان داده شده و نتایج آن به طور خلاصه در جدول ۲ ارائه شده است. فرایند کاشت یونی منجر به تغییر پتانسیل خوردگی به سمت ناحیه آندی (مثبت‌تر) و کاهش شدت جریان خوردگی شده که به خوبی بیانگر افزایش مقاومت به خوردگی با بازده ۸۵ درصدی است. هم‌چنین تغییرات نوسانی مشاهده شده در منطقه پسو آندی، بیشتر به خاطر وجود یون کلر در محلول و شاید حضور فازها با پتانسیل متفاوت در سطح نمونه، به خصوص نمونه کاشت یونی شده است. به هر حال بررسی و تعیین سازوکار رفتار خوردگی نمونه‌های کاشت یونی شده باید توسط

- implanted titanium, *Surface and Coatings Technology*, 2005, 191, 43-48
13. Zhang, W., Chu, P.K., Ji, J.H., Zhang, Y.H., Liu, X.Y., Fu, R.K.Y., Ha, P.C.T., Yan, Q., Plasma surface modification of poly vinyl chloride for improvement of antibacterial properties, *Biomaterials*, 2006, 27, 44-51
  14. Powles, R.C., McKenzie, D.R., Meure, S.J., Swain, M.V., James, N.L., Nanoindentation response of PEEK modified by mesh-assisted plasma immersion ion implantation, *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201, 7961-7969.
  15. Xu, R., Yang, X., Zhang, X., Wang, M., Li, P., Zhao, Y., Wu, G., Chu, P. K. , Effects of carbon dioxide plasma immersion ion implantation on the electrochemical properties of AZ31 magnesium alloy in physiological environment, *Applied Surface Science*, 2013, 286, 257- 260.
  16. Poon, R. W.Y., Ho, J. P.Y. , Luk, C. M.Y., Liu, X., Chung, J. C.Y., Chu, P. K., Yeung, K. W.K., Lu, W.W., Cheung, K M.C., Improvement on corrosion resistance of NiTi orthopedic materials by carbon plasma immersion ion implantation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2006, 242, 270-274.
  17. Swiatek, Z., Michalec, M., Levintant-Zayonts, N., Bonarski, J., Budziak, A., Bonchuk, O., Savitskij, G., Structural Evolution of Near-Surface Layers in NiTi Alloy Caused by an Ion Implantation, *Acta Physica Polonica A*, 2011, 120, 75-78.
  18. Shanaghi, A., Sabour Rouhaghdam, A. R., Ahangarani, S., Chu, P.K., Effect of plasma CVD operating temperature on nanomechanical properties of TiC nanostructured coating investigated by atomic force microscopy, *Materials Research Bulletin*, 2012, 47, 2200-2205.
  19. Le, P. H., Chiu, S.P., Jian, S. R., Luo, C.W., Lin, J. Y., Lin, J.J., Wu, K.H., Gospodinov, M., Nanomechanical, structural, and transport properties of Bi<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>Te thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 679, 350-357.
  20. Tasi, C. H., Tseng, Y. C., Jian, S. R., Liao, Y. Y., Lin, C. M., Yang, P. F., Chen, D. L., Chen, H. J., Luo, C. W., Juang, J.Y., Nanomechanical properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films by nanoindentation, *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 619, 834-838.
  21. Huang, H., Dobryden, I., Ihrner, N., Johansson, M., Ma, H., Pan, J., Claesson, P. M., Temperature-dependent surface nanomechanical properties of a thermoplastic nanocomposite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 494, 204-214.
  22. Kuru, M., Ozmetin, A.E., Ozmetin, A., Sahin, O., The role of heat treatment on the structural and nano-mechanical properties of SmCo<sub>5</sub> thin films grown by RF magnetron sputtering technique, *Ceramics International*, 2017, 43, 3893-3899.
  23. Mallikarjunachari, G., Ghosh, P., Analysis of strength and response of polymer nano thin film interfaces applying nanoindentation and nanoscratch techniques, *Polymer*, 2016, 90, 53-66.
- همچنین فرایند کاشت یونی با افزایش سختی و مدول الاستیک به ترتیب ۸۰/۷ و ۲۱/۸ درصد همراه با کاهش زبری سطحی به میزان ۲۶ درصد منجر به افزایش مقاومت به خوردگی با بازده ۸۵ درصدی شده است.
- ### مراجع
1. Shabalovskaya, S.A., Surface, corrosion and biocompatibility aspects of Nitinol as an implant material, *Bio-Medical Materials and Engineering*, 2002, 12, 69-109.
  2. Pei, Y.L., Luan, Y., Surface modification of NiTi alloys using nitrogen doped diamond-like carbon coating fabricated by plasma immersion ion implantation and deposition, *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 581, 873-876.
  3. Witkowska, J., Sowińska, A., Czarnowska, E., Płociński, T., Borowski, T., Wierzchoń, T., NiTi shape-memory alloy oxidized in low-temperature plasma with carbon coating: Characteristic and a potential for cardiovascular applications, *Applied Surface Science*, 2017, 421, 89-96.
  4. Yoneyama, T., Miyazahi, S., Shape Memory Alloys for Biomedical Applications, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, 2008.
  5. Morgan, N.B., Medical shape memory alloy applications – the market and its products, *Materials Science & Engineering. A, Structural Materials*, 2004, 378, 16-23.
  6. Elahinia, M.H., Hashemi, M., Tabesh, M., Bhaduri, S.B., Manufacturing and processing of NiTi implants: a review, *Progress in Materials Science*, 2012, 57, 911-946.
  7. Haider, W., Enhanced biocompatibility of NiTi (Nitinol) via surface treatment and alloying, PhD Thesis and dissertation, Florida International University, 2010.
  8. Es-Souni, M., Fischer-Brandies, H., Assessing the biocompatibility of NiTi shapememory alloys used for medical applications, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, 381 (3), 557-567.
  9. Armitage, D.A., Parker, T.L., Grant, D.M., Biocompatibility and hemocompatibility of surface-modified NiTi alloys, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2003, 66 (1), 129-137.
  10. Denkhau, E., Salnikow, K., Nickel essentiality toxicity, and carcinogenicity, *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, 2002, 42, 35-56.
  11. Kostov, K.G., Ueda, M., Lepiensky, A., Soares, P.C., Gomes, G.F., Silva, M.M., Reuther, H., Surface modification of metal alloys by plasma immersion ion implantation and subsequent plasma nitriding, *Surface and Coatings Technology*, 2004, 186, 204-208
  12. Liu, X.Y., Poon, R.W.Y., Kwok, S.C.H., Chu, P.K., Ding, C.X., Structure and properties of Ca-plasma-