

تاثیر عملیات ترموشیمیایی آلیاژ سوپرالاستیک نایتینول روی پایداری عملکرد آن در محیط بیولوژیک

محمدرضا اطمینان فر^{۱*}، مهدی خضوعی^۲، امیررضا ابدالی^۳

۱ استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

۲ دانشجو، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

۳ دانشجو، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

*نویسنده مسئول: etminanfar@sut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۲/۰۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۱/۲۸

چکیده

آلیاژ نیکل-تیتانیوم به علت خاصیت حافظه داری حرارتی و سوپرالاستیسیته در کاربردهای پزشکی مورد توجه واقع شده است. یکی از نگرانی ها در مورد این آلیاژ خوردگی در محیط بدن و عدم ثبات عملکردی آن است. در این پژوهش آلیاژ نیکل-تیتانیوم با گرید پزشکی تحت عملیات سطحی مختلف قرار گرفت و خواص آن با آلیاژ تجاری عرضه شده برای کاربرد سیم ارتودنسی مقایسه شد. برای بررسی نمونه ها، آزمونهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، پلاریزاسیون چرخه ای، خمش سه نقطه ای و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شدند. نتایج نشان دادند که مجموع فرایندهای اسید شویی و عملیات حرارتی موجب ایجاد سطح مقاوم به خوردگی موضعی می شود؛ در مقابل نمونه های دریافتی و یا صرفاً عملیات حرارتی شده مستعد خوردگی موضعی هستند. همچنین در شرایط سطحی اشاره شده کمترین تغییرات سطوح تنش پلاتو سوپرالاستیک در طول زمان غوطه وری در محلول رینگر به مدت دو ماه حاصل شد. به نظر می رسد مجموع عملیات اسید شویی و عملیات حرارتی تحت محیط کنترل شده به دلیل حذف نیکل از سطح نمونه و ایجاد لایه اکسیدی پایدار موجب ثبات عملکردی نمونه در کاربرد داخل بدن می شود.

کلیدواژه: آلیاژ نایتینول؛ سوپرالاستیسیته؛ عملیات سطحی؛ پلاریزاسیون سیکلی؛ محلول رینگر

Thermochemical Surface Treatment of Nitinol Alloys and the Functional Stability in Biological Environment

M.R. Etminanfar^{1*}, M. Khozoei², A.R. Abdali

1. Assistant Professor, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

2. Student, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

3. Student, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

* Corresponding Author: etminanfar@sut.ac.ir

Submission: 2019, 02, 26 Acceptance: 2019, 04, 17

Abstract

Nitinol alloys have been used in biomedical applications because of their superior properties like shape memory and superelasticity. One of the concerns in these alloys is corrosion and degradation of the alloys in human body environment. In this work, surface treatments were applied on medical grade Nitinol alloy and the superelasticity was monitored during two months soaking in Ringer's solution for commercial orthodontic arch wires. Cyclic potentiodynamic polarization results show that the combination of chemical etching and heat treatment in controlled atmosphere improve the corrosion and pitting resistance of the alloy. The superelastic test results indicated that the plateau stress levels of the alloy was changed during soaking in corrosive medium in as received alloy; while the surface treated sample demonstrated relatively constant values. It seems that depletion of the alloy's surface from Ni during chemical treatment and subsequent heat treatment result in a stable oxide formation on the surface of the alloy which protect the alloy inside the human body environment.

Keywords: Nitinol; Superelasticity; Surface modification; Cyclic-polarization; Ringer's solution

۱- مقدمه

واژه بیومواد به ترکیباتی اطلاق می‌شود که یا منشأ بیولوژیکی دارند و یا به طور مصنوعی ساخته شده و در درمان بیماری‌های بدن انسان مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. نایتینول نام تجاری آلایژی با درصدهای اتمی تقریباً برابر از اتم‌های نیکل و تیتانیم است. این آلایژ به دلیل داشتن خواص منحصربفردی همچون حافظه‌داری حرارتی و سوپرالاستیسیته، برای کاربردهای مختلف صنعتی مورد توجه واقع شده است. همچنین در چند دهه اخیر آلایژ نایتینول بطور گسترده در زمینه‌های پزشکی از جمله استنت‌های عروقی، کاربردهای ارتوپدی و ایمپلنت‌های دندانانی استفاده شده است [۲-۵]. این آلایژ در کنار خواص حافظه‌داری و سوپرالاستیسیته دارای مدول الاستیک پایینی نیز است (۷۵-۸۰ گیگاپاسکال در حالت آستیتی و ۳۰-۴۰ گیگاپاسکال در حالت مارتنزیتی) [۶-۷]. نزدیکی مدول الاستیک و خواص مکانیکی این آلایژ با ویژگی‌های استخوان انسانی آن را به گزینه مناسبی برای کاربردهای ارتوپدی تبدیل کرده است [۸]. با این وجود باید در نظر داشت که به دلیل وجود حدود ۵۰ درصد اتمی نیکل در ترکیب آلایژ، نگرانی‌هایی از بابت رهائش آن در بدن و تاثیرات منفی آن روی سلول‌ها و بافتهای مجاور وجود دارد. هرچند رهائش نیکل همواره امکان پذیر است ولی مقدار آن به ویژه در زمان‌های ابتدایی قرارگیری بیشتر است [۹]. همچنین مقدار نیکل رها شده، بسیار وابسته به میزان غلظت آن در سطح نمونه است. غلظت عنصر نیکل در سطح سیم‌های نایتینول در بازه ۰/۴ تا ۱۵ درصد اتمی گزارش شده است [۱۰].

برای کاربردهای داخل بدن پیامدهای بیولوژیکی ناشی از خوردگی کمتر شناخته شده‌اند. یون‌های فلزی ممکن است با جریان خون جابجا شده و به درون بافت‌های اطراف نفوذ کرده و در آنجا مستقر شوند. عوارض خوردگی آلایژ می‌تواند به شکل پاسخ التهابی سلولی بروز کند [۱۱ و ۱۲]. بعلاوه، این موضوع می‌تواند باعث بروز مشکلاتی همچون واکنش‌های آلرژیکی، مسمویت کلیوی و سرطان زایی شود [۱۶-۱۳]. با توجه به تاثیرات رهائش نیکل در بدن، ضروری است تا با اعمال اصلاحاتی روی سطح آلایژ نایتینول تجمع عنصر نیکل را در

سطح کاهش داد. بدین منظور روش‌های مختلف اصلاح سطح از جمله عملیات حرارتی، اچ شیمیایی، تابش لیزری و کاشت یون را می‌توان روی سطح آلایژ به کار برد [۱۰ و ۱۷]. ایجاد لایه اکسیدی روی سطح یکی از راه‌های اصلاح سطح است که موجب افزایش مقاومت به خوردگی آلایژ می‌شود. اثر بخشی لایه اکسیدی ایجاد شده در برابر رهائش نیکل به مواردی همچون ترکیب شیمیایی لایه اکسیدی، ساختار، و ضخامت لایه بستگی دارد. تاثیر ضخامت لایه اکسیدی در میزان رهائش نیکل بحث برانگیز است. هرچند تصور عمومی بر این است که ضخامت بیشتر لایه اکسیدی مقاومت بیشتری در برابر رهائش یون خواهد داشت اما در این حالت لایه به وجود ترک حساس خواهد شد که تحت این شرایط حتی ممکن است به آزادسازی یون‌ها شتاب بیشتری دهد [۱۸].

عملیات حرارتی در آلایژ نایتینول بنا به دلایل مختلف نظیر همگن سازی، بهبود رفتار سوپرالاستیسیته، ایجاد حافظه‌ی شکلی و غیره انجام می‌شود. هرچند در حین عملیات حرارتی اتمسفر کوره کنترل می‌شود ولی به هر حال این فرایند موجب تشکیل لایه اکسیدی در سطح می‌شود. با انجام اسید شویی آلایژ و سپس عملیات حرارتی می‌توان میزان نیکل سطحی آلایژ را به میزان زیادی کاهش داد و لایه پایدار اکسیدی در سطح ایجاد نمود [۴ و ۱۷]. هرچند تا کنون پژوهش‌هایی در زمینه تاثیر فرایندهای مختلف سطحی بر رفتار خوردگی و آزادشدن یون‌های نیکل آلایژ نایتینول صورت گرفته است [۱۹]، ولی تاثیر حضور لایه های اکسیدی روی تغییرات رفتار مکانیکی آلایژ در حین قرارگیری در محیط‌های خورنده گزارش نشده است.

در این پژوهش نمونه‌های آلایژ نایتینول در شرایط دریافتی، بعد از انجام عملیات حرارتی، و بعد از انجام اسیدشویی و عملیات حرارتی در محیط خورنده شبیه ساز بدن به مدت یکماه و دوماه قرار گرفته و آزمونهای پلاریزاسیون تافل، امپدانس الکتروشیمیایی، پلاریزاسیون سیکلی جهت بررسی مقاومت خوردگی روی نمونه‌ها انجام شدند. همچنین با استفاده از آزمون خمش سه نقطه‌ای چرخه‌ای، رفتار سوپرالاستیک نمونه‌ها بعد از قرارگیری در معرض محیط خورنده بررسی شد.

۲- مواد و روش آزمایش

نمونه‌های مورد بررسی در این پژوهش از آلیاژ نایتینول (Ti-Ni 50.9 at%) با گرید پزشکی تهیه شدند. برای این منظور سیمهای ارتودنسی با قطر ۰/۳۶ میلی‌متر به طول مورد نظر برش داده شدند و به وسیله محلول استون و در دستگاه التراسونیک به مدت زمان حداقل سه دقیقه چربی زدایی شدند. نمونه‌های تحت آزمون به سه دسته تقسیم بندی شدند. در دسته اول نمونه ها پس از چربی گیری بدون هیچگونه عملیات بعدی تحت بررسی قرار گرفتند (نمونه‌های دریافتی). در دسته دوم نمونه‌ها بعد از چربی گیری داخل لوله‌ی شیشه‌ای قرار گرفتند و برده‌های تیتانیم حاصل از ماشینکاری نیز به داخل شیشه اضافه شد. در ادامه بعد از دمیدن گاز آرگون (خلوص ۹۹/۹۹۹٪) و تخلیه آن، شیشه با مشعل به طور کامل آب‌بند شد. در نتیجه‌ی این عملیات اتمسفر داخل محفظه اکثراً حاوی آرگون و با فشار کمتر از اتمسفر بود. عملیات حرارتی نمونه‌ها با قرار دادن محفظه آب‌بند شده مستقیماً در دمای ۴۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت نیم ساعت انجام شد (نمونه‌های عملیات حرارتی). در دسته سوم نمونه‌ها پس از چربی گیری، به وسیله محلول اسید نیتریک - اسید هیدروفلوئوریک (نسبت حجمی چهار به یک و اضافه کردن آن به پنج واحد آب مقطر) اسید شویی شدند و سپس به مدت ۳۰ دقیقه درون آب مقطر در حال جوش قرار گرفتند. در ادامه نمونه‌ها درون تیوب شیشه‌ای قرار داده شده و مشابه شرایط نمونه‌های سری دوم عملیات حرارتی شدند (نمونه‌های اسیدشویی + عملیات حرارتی).

برای انجام آزمونهای خوردگی، مساحت سطح در معرض محیط خورنده بعد از عایق کردن سایر قسمتهای نمونه محاسبه شد و در تمامی نمونه ها مساحت سطح نسبتاً یکسانی (۱۲ ~ میلی‌متر مربع) ایجاد شد. اندازه گیری پتانسیل مدار باز نمونه‌ها (OCP) در دمای 37 ± 0.5 درجه سانتی‌گراد و در محلول رینگر به مدت زمان ۱۸۰۰ ثانیه انجام شد. ترکیب محلول رینگر در جدول ۱ آورده شده است. آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول رینگر و در همان دما در سلول الکتروشیمیایی سه الکترودی توسط دستگاه -BHP 2061 C انجام شد. در این آزمون الکترو پلاتین و الکترو کالومل به ترتیب به عنوان الکترو د مقابل و الکترو د مرجع استفاده شدند. آزمون با نرخ روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه و در بازه پتانسیل ۳۰۰ میلی ولت کمتر از OCP تا ولتاژ ۸۰۰ میلی ولت نسبت به الکترو د کالومل انجام شد. جهت تعیین مقاومت به خوردگی حفره‌ای آزمون پلاریزاسیون سیکیلی نیز روی نمونه‌ها انجام شد. آزمون امپدانس الکتروشیمیایی توسط دستگاه Origaflex-France در پتانسیل مدار باز و با اعمال موج سینوسی با دامنه موج ۵ میلی ولت و در بازه فرکانس ۰/۱ هرتز تا ۱۰۰ کیلوهرتز انجام شد. خواص مکانیکی نمونه‌ها بعد از نگهداری آنها در محلول رینگر به مدت یک و دو ماه و در دمای 37 ± 0.5 درجه سانتی‌گراد مقایسه شد. برای این منظور از هر دسته از نمونه ها نمونه هایی با طول ۳ سانتی متر بریده شد و تست خمش سه نقطه‌ای سیکیلی طبق استاندارد BS EN ISO 15841:2014 توسط دستگاه STM50 روی نمونه‌ها انجام شد.

جدول ۱- مشخصات ترکیب سرم رینگر استفاده شده در آزمون‌ها

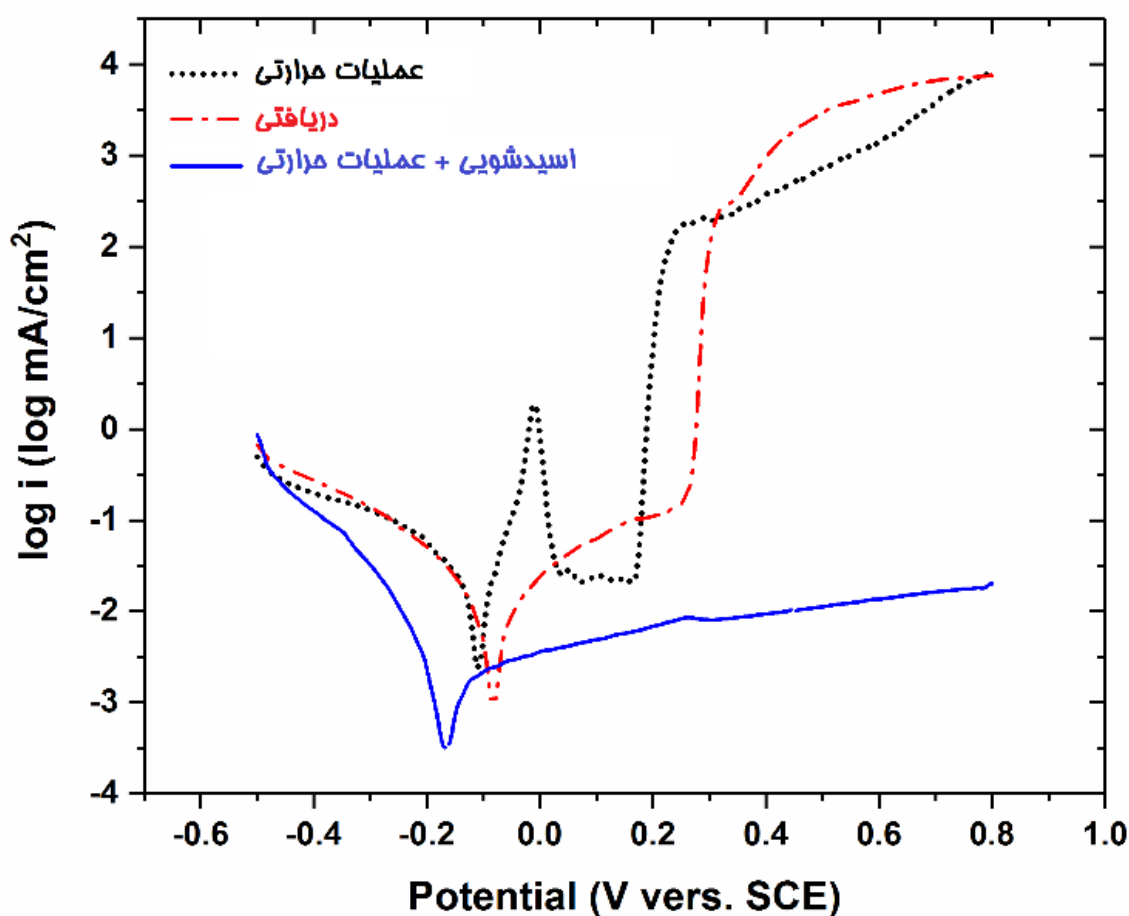
غلظت ترکیبات در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر (g)	
NaCl	۸/۶
KCl	۰/۳
CaCl ₂	۰/۳۳

۳- نتایج و بحث

نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای نمونه‌های NiTi در شرایط سطحی مختلف در شکل ۱ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهند که با انجام عملیات حرارتی دانسیته جریان خوردگی در مقایسه با مقادیر مربوط به شرایط دریافتی افزایش یافته است (جدول ۲). این موضوع می‌تواند نشانگر عدم پوشش یکنواخت لایه اکسیدی حاصل از عملیات حرارتی باشد. در مقابل نمونه‌ی (اسیدشویی + عملیات حرارتی) کمترین دانسیته جریان خوردگی را در مقایسه با سایر نمونه‌ها به خود اختصاص داده است. احتمالاً حضور لایه اکسیدی پایدار در سطح این نمونه و تخلیه یونهای نیکل از سطح این نمونه قبل از عملیات حرارتی موجب افزایش مقاومت خوردگی آن نسبت به سایر نمونه‌ها

شده است. نشان داده شده است که در حین غوطه‌وری در محلول‌های شبیه ساز بدن میزان آزادسازی یون نیکل برای نمونه‌های عملیات حرارتی و اسیدشویی + عملیات حرارتی در حد استاندارد است با این وجود این مقدار برای نمونه اسیدشویی + عملیات حرارتی بسیار کمتر بوده و بعد از یکماه آزادشدن نیکل تقریباً متوقف می‌شود [۸].

با توجه به نمودارهای شکل ۱، لایه اکسیدی روی این نمونه در شاخه آندی پایدار بوده و در حین اکسیداسیون آندی از نمونه محافظت می‌کند. در نمونه‌های دریافتی یا صرفاً عملیات حرارتی شده هرچند در شاخه آندی لایه پسیو تشکیل می‌شود، ولی این لایه برای نمونه‌های فوق تا پتانسیل‌های به ترتیب ۰/۳ و ۰/۲ ولت (نسبت به الکتروود کالومل) پایدار است و بعد از این مقادیر شکست در فیلم اکسیدی به وجود می‌آید.



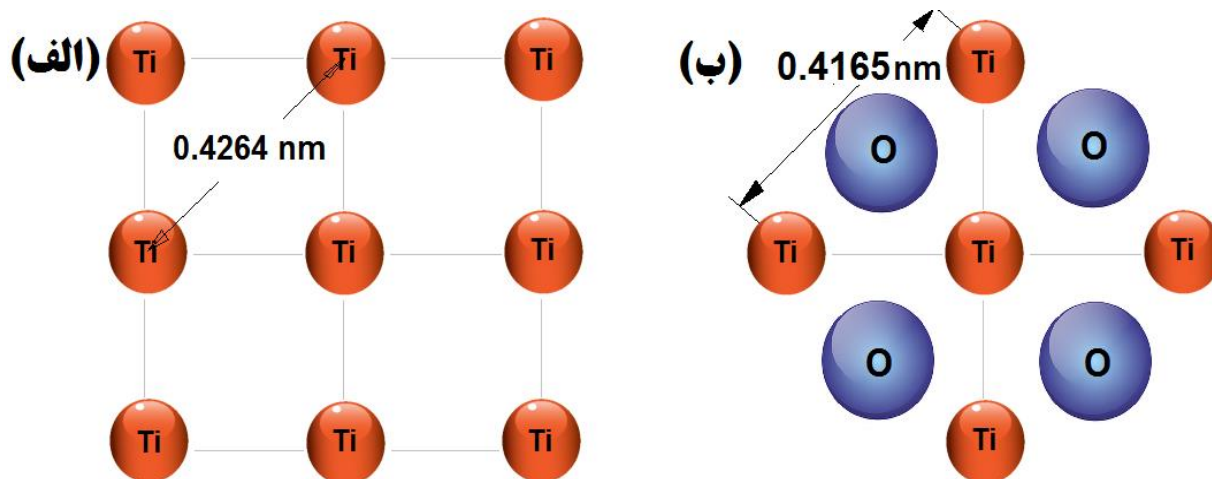
شکل ۱- ریز ساختار میکروسکوپ نوری نمونه‌های کامپوزیتی $\text{Cu-1\%Al}_2\text{O}_3$ تهیه شده با استفاده از ذرات مس، (a) ۶۳ میکرومتر و (b) ۱۵۰ میکرومتر

جدول ۲- مقادیر پتانسیل و جریان خوردگی حاصل از آزمون پلاریزاسیون تافل در نمونه های مورد بررسی

نمونه	جریان خوردگی (mA/cm^2)	پتانسیل خوردگی (mV vers. SCE)
دریافتی	۰/۰۰۳۸	-۸۷
عملیات حرارتی	۰/۷۸۳۴	-۱۰۶
اسیدشویی+عملیات حرارتی	۰/۰۰۰۴	-۱۶۰

در کارهای قبلی این گروه نشان داده شده است که در آلیاژ سوپرالاستیک نایتینول بعد از انجام عملیات حرارتی فاز اکسیدی غالب در سطح، فاز اکسید تیتانیم آناناز است و در نمونه های (اسیدشویی+عملیات حرارتی) فاز اکسید تیتانیم روتایل در سطح وجود دارد [۷]. از نظر ترمودینامیکی فاز روتایل پایدارترین فاز در بین فازهای مختلف دی اکسید تیتانیم محسوب می شود و آناناز فاز نیمه پایداری است که در دماهای بالا با کسب انرژی فعالسازی لازم به فاز روتایل تبدیل می شود. ایجاد لایه اکسیدی پایدارتر در نمونه های (اسیدشویی+عملیات حرارتی) می تواند در اثر ایجاد ساختارهای اکسیدی اولیه در حین اسیدشویی صورت گرفته

باشد. در حین فرایند اسیدشویی اتمهای نیکل از ساختار آلیاژ نایتینول خارج می شوند و تیتانیم به علت میل ترکیبی بالا با اکسیژن واکنش می دهد. در صورتی که در ساختار ابرشبه نایتینول اتمهای نیکل خارج شوند و اتمهای اکسیژن در شبکه جای گیرند، با انبساط در جهت [۰۰۱] ساختار TiO (با ساختار نمک طعام) می تواند شکل گیرد (شکل ۲). مشخص شده است که بعد از عملیات اسیدشویی فازهای نیمه پایداری نظیر TiO می توانند در سطح آلیاژ نایتینول تشکیل شوند [۲۰]. هرچند لایه اکسیدی حاصل از اسیدشویی پایدار نیست ولی به نظر می رسد که در حین عملیات حرارتی بعدی راحت تر می تواند به فاز روتایل تبدیل شود.

شکل ۲- نمایش صفحه (۱۰۰) برای بلورهای الف) Nitinol، ب) TiO .

حایز اهمیت است و می‌تواند دوام آلیاژ را در حین کاربرد در بدن تضمین نماید.

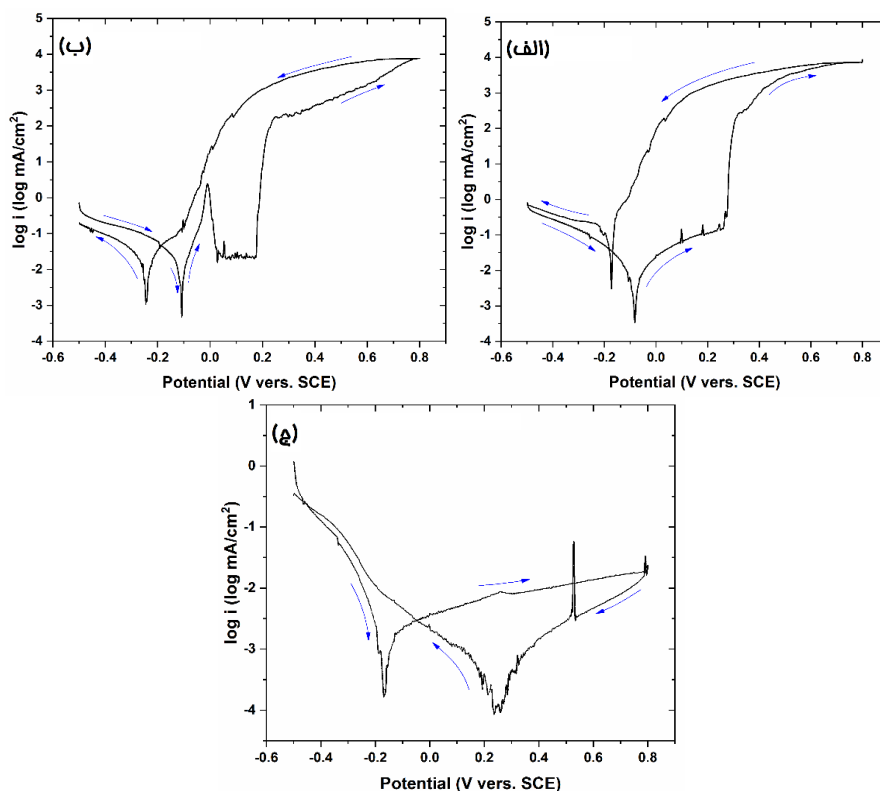
در شکل ۴ منحنی‌های تنش کرنش آلیاژ در شرایط مختلف سطحی و بعد از نگهداری در محلول رینگر در دمای ۳۷ درجه سانتی گراد و به مدت یک و دو ماه آورده شده است. لازم به ذکر است که در نمودارها جهت تبدیل نیروی خمشی به تنش و همچنین محاسبه میزان کرنش در اثر خم شدن به ترتیب از روابط ۱ و ۲ استفاده شده است [۲۲].

$$\sigma = \frac{FL}{\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3} \quad \text{رابطه ۱:}$$

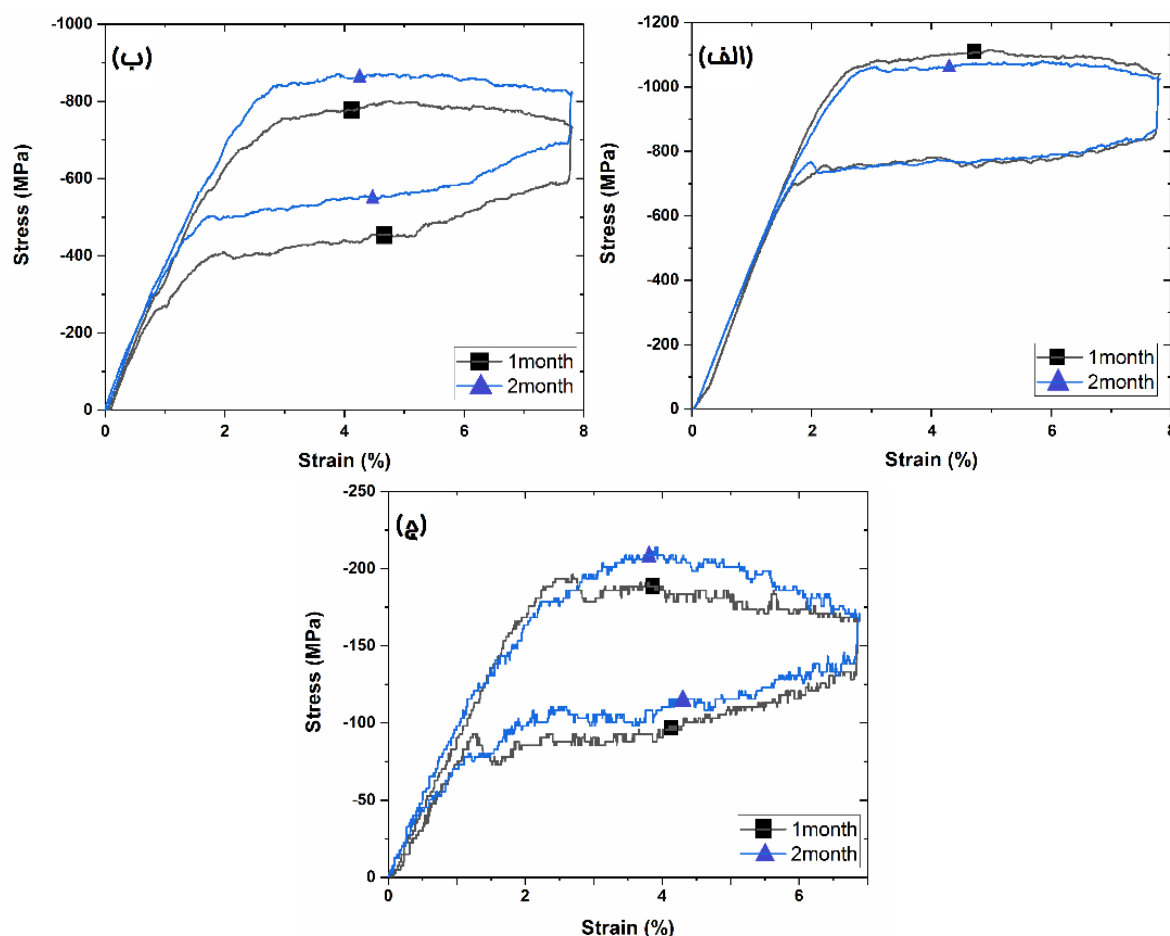
$$\varepsilon = \frac{6Dd}{L^2} \quad \text{رابطه ۲:}$$

در این روابط F نیروی خمشی، L فاصله تکیه گاه ها، d قطر سیم، و D میزان جابجایی در حین خمش است.

به منظور بررسی استعداد به خوردگی حفره دار شدن آزمون پلاریزاسیون چرخه‌ای روی نمونه‌های آلیاژ NiTi انجام شد و نتایج حاصل در شکل ۳ ارایه شده اند. با در نظر گرفتن نمودارهای پلاریزاسیون در شکل ۳، نمونه‌ی (اسید شویی + عملیات حرارتی) پسماند منفی و دو نمونه دیگر (نمونه دریافتی و نمونه‌ی عملیات حرارتی) پسماند مثبت نشان می‌دهند. پسماند منفی در صورتی مشاهده می‌شود که جریان خوردگی در شاخه‌ی روبش معکوس کمتر از جریان روبش مستقیم باشد. تحت این شرایط فیلم‌های آسیب دیده سطح دوباره می‌توانند تشکیل شوند و خوردگی موضعی در سطح ایجاد نمی‌شود. در مقابل در پسماند مثبت فیلم شکسته شده دوباره شکل نمی‌گیرد و در این حالت امکان حفره دار شدن زیاد است. با توجه به این نتیجه می‌توان گفت که انجام اسید شویی و عملیات حرارتی حساسیت به خوردگی حفره دار شدن را در نمونه آلیاژ مورد بحث کاهش داده است [۲۱]. این موضوع در سیم‌های نازک آلیاژ که در بدن کاربرد دارند



شکل ۳- منحنی پلاریزاسیون چرخه‌ای برای نمونه‌های (الف) دریافتی، (ب) عملیات حرارتی، و (ج) نمونه اسیدشویی + عملیات حرارتی.



شکل ۴- نتایج آزمون سوپرالاستیک برای نمونه های (الف) دریافتی، (ب) عملیات حرارتی، و (ج) اسید شویی+عملیات حرارتی بعد از غوطه وری در محلول رینگر به مدت یک و دو ماه.

حذف اثرات کارسرد استحکام زمینه آستنیتی کاهش می یابد. به علاوه باید در نظر داشت که در صورت انجام عملیات سطحی نظیر اسید شویی و یا عملیات حرارتی، علاوه بر عوامل فوق، خروج نیکل از سطح آلیاژ، زبر شدن سطح و ایجاد حفرات در سطح نمونه نیز می تواند موجب تغییر سطح تنش های پلاتو شود.

نکته دیگر در ارتباط با نتایج موجود در شکل ۴، تغییرات سطوح پلاتو با گذشت زمان غوطه وری در محلول رینگر است. در نمونه های دریافتی (شکل ۴- الف) بعد از غوطه وری سطح تنش پلاتو بالایی در نمونه دو ماه نگهداری شده در محلول رینگر به میزان ۲/۵ درصد کمتر از نمونه یک ماه نگهداری شده است. در حالی که برای نمونه عملیات حرارتی

با توجه به شکل ۴ تمامی نمونه ها بعد از آزمون خمش سیکلی برگشت پذیری کامل نشان می دهند که نشانگر رفتار سوپرالاستیک در نمونه ها است. با این وجود سطح تنش های پلاتو در نمونه ها، که شرایط سطحی مختلفی دارند، متفاوت است. مشخص شده است که با انجام عملیات حرارتی دو فرایند در تغییر تنش های پلاتو تاثیر گذار هستند. از یک نظر با انجام عملیات حرارتی و حذف اثرات کارسرد، تنش های پلاتو کاهش می یابند و از سوی دیگر عملیات حرارتی می تواند با تشکیل رسوبات بین فلزی موجب افزایش استحکام زمینه شود [۶]. با توجه به اینکه در سیمهای دریافتی خاصیت سوپرالاستیک کامل مشاهده می شود در نتیجه قبلا عملیات رسوب سختی روی آنها انجام گرفته است و با ادامه یافتن عملیات حرارتی به علت درشت تر شدن رسوبات و

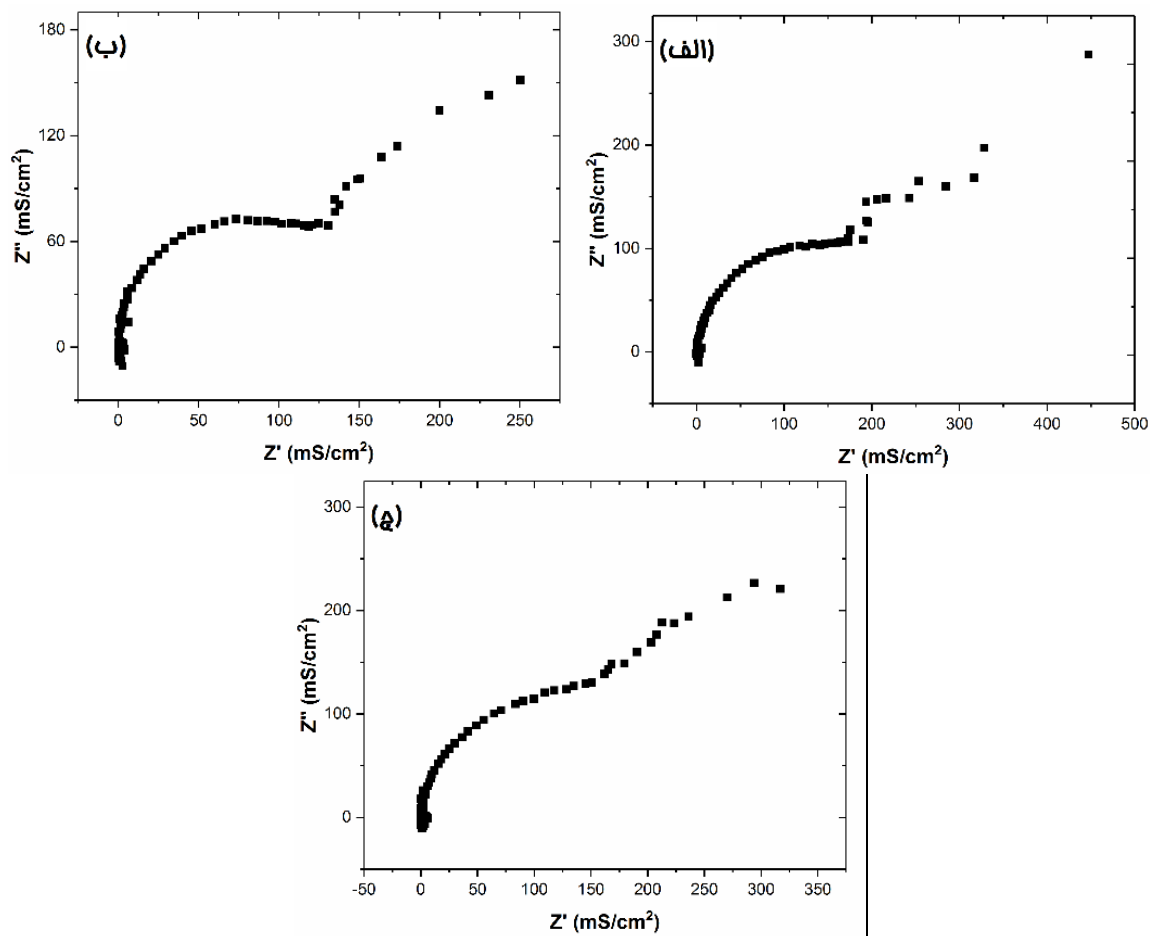
شده این مقدار ۷/۵٪ بیشتر (شکل ۴ ب) و برای نمونه اسیدشویی و عملیات حرارتی مقدار فوق حدود ۱٪ بیشتر است. یکی از دلایل کاهش استحکام در طول زمان غوطه وری تشکیل حفرات در سطح نمونه می تواند باشد. با توجه به اینکه نتایج پلاریزاسیون سیکلی مشخص نمود که نمونه دریافتی مستعد خوردگی حفره ای می باشد، این موضوع می تواند کاهش تنشهای پلاتو را در طول زمان غوطه وری توجیه نماید. از طرفی در این نمونه لایه اکسیدی پایدار وجود ندارد که در حین زمان نگهداری ضخامت آن تغییر کند. در مقابل در نمونه های دیگر لایه های اکسیدی سطحی در طول زمان می توانند شکل گرفته و یا ضخیم تر شوند که این موضوع موجب افزایش تنش های پلاتو می شود. از آنجاییکه نرخ خوردگی در نمونه عملیات حرارتی نسبت به نمونه اسیدشویی+عملیات حرارتی بیشتر است، میزان افزایش تنش پلاتو در نمونه عملیات حرارتی بیشتر بوده است. در کل می توان نتیجه گیری کرد که نمونه اسید شویی+عملیات حرارتی در طول زمان غوطه وری ثبات بیشتری از نظر تنش های پلاتو نشان می دهد و این موضوع می تواند قابلیت اطمینان بیشتری را برای کاربرد این آلایژ در موارد حساس نظیر کاربرد در بدن داشته باشد.

در شکل ۵ نمودار نایکویست در محلول رینگر برای نمونه های مورد بحث نشان داده شده است و در شکل ۶ مدار الکتریکی معادل در اندازه گیری امپدانس نشان داده شده است. در این نمودار R_s نشانگر مقاومت الکتریکی محلول رینگر، R_{oxide} و C_{oxide} به ترتیب نشانگر مقاومت و خازن لایه اکسیدی سطحی و R_{ct} و C_{dl} به ترتیب نشانگر مقاومت فصل مشترک آلایژ و خازن لایه دوگانه الکتریکی هستند [۲۳-۲۴]. با توجه به این نمودارها برای هر سه نمونه دو ثابت زمانی در نمودار نایکویست تشخیص داده می شود که این اثر

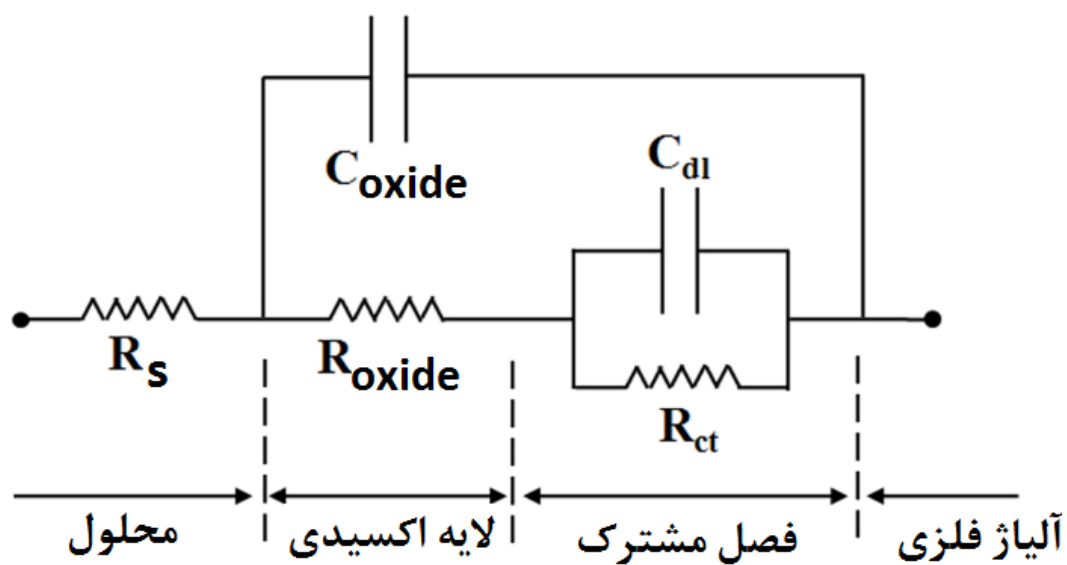
می تواند به خاطر وجود لایه های سطحی نمونه ها باشد. تحت این شرایط نیم دایره مربوط به فرکانس های بزرگ مربوط به لایه سطحی و نیم دایره به فرکانس های کوچک مربوط به انتقال بار در فصل مشترک لایه اکسیدی سطح و آلایژ فلزی است که معیاری از مقاومت خوردگی آلایژ را مشخص می کند [۲۱].

با استفاده از برازش داده های حاصل مقادیر مربوط به مقاومت خوردگی لایه اکسیدی برای نمونه های دریافتی، عملیات حرارتی و اسید شویی+عملیات حرارتی به ترتیب برابر با ۲/۸، ۵/۷ و ۳/۴ اهم سانتی متر مربع است. بالا بودن مقاومت لایه سطحی در نمونه عملیات حرارتی می تواند به دلیل ضخامت بیشتر و زبری کمتر آن در مقایسه با لایه سطحی در نمونه ی اسیدشویی+عملیات حرارتی باشد. با این وجود نتایج پلاریزاسیون تافل مقاومت خوردگی نمونه عملیات حرارتی شده را حتی کمتر از نمونه دریافتی نشان دادند. احتمالاً در این نمونه در صورت وجود عیب در لایه اکسیدی و از بین رفتن آن مقاومت خوردگی پایین بوده و در غیراینصورت لایه اکسیدی باعث افزایش مقاومت خوردگی می شود.

مقاومت خوردگی فصل مشترک آلایژ فلزی برای نمونه های دریافتی، عملیات حرارتی و اسید شویی+عملیات حرارتی به ترتیب برابر با ۰/۸۷، ۱/۴ و ۱/۸ اهم سانتی متر مربع محاسبه شد. بالا بودن مقاومت خوردگی در نمونه اسید شویی+عملیات حرارتی به دلیل تخلیه اتمهای نیکل از سطح آلایژ می تواند باشد. با توجه پایین بودن نرخ خوردگی در این نمونه، در حین غوطه وری در محلولهای خورنده ضخامت لایه اکسیدی تغییر چندانی نمی کند، و در نتیجه ثبات سطح تنش های پلاتو در طول دوره کارکرد آلایژ در این نمونه نسبت به نمونه عملیات حرارتی شده بیشتر خواهد بود.



شکل ۵- نمودار نایکویست آلیاژ نیکل تیتانیم برای نمونه های الف) دریافتی، ب) عملیات حرارتی، و ج) اسید شویی+عملیات حرارتی در محلول رینگر.



شکل ۶- مدار الکتریکی معادل در اندازه گیری نمونه های مورد بررسی.

نتیجه گیری

با توجه به نتایج حاصل از این پژوهش می توان موارد زیر را جمع بندی نمود:

استفاده از فرایند اچ شیمیایی و عملیات حرارتی تحت اتمسفر کنترل شده برای آلیاژ سوپرالاستیک نیکل-تیتانیم، می تواند موجب تشکیل لایه اکسیدی در سطح شود که تحت این شرایط مقاومت خوردگی در مقایسه با نمونه های صرفاً عملیات حرارتی شده بالاتر است. نمونه دریافتی آلیاژ نیکل-تیتانیم و نمونه عملیات حرارتی شده در شرایط خورنده مشابه بدن، مستعد خوردگی موضعی بوده در حالی که نمونه اسید شویی و عملیات حرارتی شده در برابر خوردگی موضعی مقاوم است. بعد از انجام عملیات اسید شویی و عملیات حرارتی روی نمونه آلیاژ سوپرالاستیک نایتینول میزان سطوح تنش های پلاتو با گذشت زمان غوطه وری کمترین مقدار تغییر را در مقایسه با نمونه های دریافتی و عملیات حرارتی دارد.

مراجع

- [1] L.G. Griffith, Polymeric Biomaterial, Acta materials, Vol. 48, 2000, Pp. 263-277.
- [2] S.M. Toker, D. Canadinc, H.J. Maier, O. Birer, Evaluation of passive oxide layer formation-biocompatibility relationship in NiTi shape memory alloys: geometry and body location dependency, Mater. Sci. Eng. C, Vol. 36, 2014, Pp. 118-129.
- [3] G. Andreasen, T. Hilleman, An evaluation of 55 cobalt substituted Nitinol wire for use in orthodontics, J. Am. Dent. Assoc., Vol. 82, 1971, Pp. 1373-1375.
- [4] S. Shabalovskaya, J. Anderegg, J. Van Humbeeck, Critical overview of Nitinol surfaces and their modifications for medical applications, Acta Biomater., Vol. 4, 2008, Pp. 447-467.
- [5] C.D.J. Barras, K.A. Myers, Nitinol-its use in vascular surgery and other applications, Eur. J. Endovascular Surg., Vol. 19, 2000, Pp. 564.
- [6] K. Otsuka, C.M. Wayman, Shape Memory Materials, Cambridge University Press, New York, 1998.
- [7] C.H. Fu, M.P. Sealy, Y.B. Guo, X.T. Wei, Austenite-martensite phase transformation of biomedical Nitinol by ball burnishing, J. Mater. Process. Tech., Vol. 214 (2014) Pp. 3122-3130.
- [8] M.R. Etminanfar, J. Khalil-Allafi, A. Montaseri, R. Vatankhah-Barenji, Endothelialization and the bioactivity of Ca-P coatings of different Ca/P stoichiometry electrodeposited on the Nitinol superelastic alloy, Mater. Sci. Eng. C, Vol. 62, 2016, Pp. 28-35.
- [9] S.A. Shabalovskaya, Physicochemical and biological aspects of Nitinol as a biomaterial, Int. Mater. Rev., Vol. 46(5), 2001, Pp. 1-18.
- [10] S. Shabalovskaya, J. Anderegg, F. Laabs, P. Thiel, G. Rondelli, Surface conditions of Nitinol wires, tubing, and as-cast alloys: the effect of chemical etching, aging in boiling water, and heat treatment. J Biomed Mater Res, Vol. 65B, 2003, Pp. 193-203.
- [11] M. Santin, L. Mikhlovskaya, A.W. Lloyd, S. Mikhlovsky, L. Sigfrid, S.P. Denyer, S.N. Field, D. Teer, In vitro host response assessment of biomaterials for cardiovascular stent manufacture, J. Mater. Sci. Mater. Med., Vol. 15, 2004, Pp. 473-477.
- [12] J.C. Wataha, N.L. O'Dell, B.B. Singh, M. Ghazi, G.M. Whitford, P.E. Lockwood, Relating nickel-induced tissue inflammation to nickel release in vivo, J. Biomed. Mater. Res., Vol. 58, 2001, Pp. 537-544.
- [13] J.P. Thyssen, A. Linneberg, T. Menne, J.D. Johansen, The epidemiology of contact allergy in the general population - prevalence and main findings, Contact Dermatitis, Vol. 57, 2007, Pp. 287-299.
- [14] K. Straif, L. Benbrahim-Tallaa, R. Baan, Y. Grosse, B.A. Secretan, F. El Ghissassi, V.R. Bouvard, N. Guha, C. Freeman, L. Galichet, V. Coglian, A review of human carcinogens--part C: metals, arsenic, dusts, and fibres, The Lancet. Oncology, Vol. 10(5), 2009, Pp. 453.
- [15] P.H. Gitlitz, F.W. Sunderman Jr, P.J. Goldblatt, Aminoaciduria and proteinuria in rats after a single intraperitoneal injection of Ni (II), Toxicology and applied pharmacology, Vol. 34(3), 1975, Pp. 430-440.
- [16] M.C. Pereira, M.L. Pereira, J.P. Sousa, Evaluation of nickel toxicity on liver, spleen, and kidney of mice after administration of high-dose metal ion, J. Biomed. Mater. Res., Vol. 40, 1998, Pp. 40-47.
- [17] S.A. Shablovskaya, H. Tian, J.W. Anderegg, D.U. Schyrers, W.U. Carroll, J.V. Humbeeck, The influence of surface oxides on the distribution and release of nickel from Nitinol wires, Biomaterials, Vol. 30, 2009, Pp. 468-477.

- [18] S.M. Toker, D. Canadinc, H.J. Maier, O. Birer, Evaluation of passive oxide layer formation-biocompatibility relationship in NiTi shape memory alloys: geometry and body location dependency, Mater. Sci. Eng. C, Vol. 36, 2014, Pp. 118-129.
- [19] I. Milošev, B. Kapun, The corrosion resistance of Nitinol alloy in simulated physiological solutions: Part 1: The effect of surface preparation, Materials Science and Engineering C, Vol. 32(5), 2012, Pp. 1087-1096.
- [20] M.R. Etmianfar, J. Khalil-Allafi, On the Electrodeposition of Ca-P Coatings on Nitinol Alloy: A Comparison between Different Surface Modification Methods, JMEPEG, Vol. 25, 2016, Pp. 466-473.
- [21] حسینی، م.ق.، احدزاده، ا.، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مبانی و کاربردها، انجمن خوردگی ایران، تهران، ۱۳۸۹.
- [22] F.P. Beer, Mechanics of Materials, New York: McGraw-Hill Higher Education, 2009.
- [23] X. Wang, F. Liu, Y. Song, Enhanced corrosion resistance and in vitro bioactivity of NiTi alloys modified with hydroxyapatite-containing Al₂O₃ coatings, Surf Coat Tech., Vol. 344 (2018) Pp. 288-294.
- [24] M. Chembath, J.N. Balaraju, M. Sujata, Effect of anodization and annealing on corrosion and biocompatibility of NiTi alloy, Surf Coat Tech., Vol. 302 (2016) Pp. 302-309.