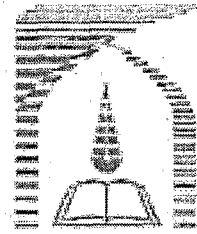


بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ



دانشگاه تربیت مدرس

دانشکده فنی و مهندسی

بخش مهندسی مواد

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد- خوردگی و حفاظت مواد

## بررسی رفتار خوردگی لایه نازک آلیاژ حافظه دار NiTi

احسان صائب نوری

استاد راهنما:

دکتر محمد تقی شهرابی فراهانی

استاد مشاور:

دکتر سهراب سنجابی

شهریورماه ۱۳۸۶

۹۵۱۹۹

وزارت اطلاعات مرکز علمی و پژوهشی  
کتابخانه مرکزی

۱۳۸۷ / ۲ / ۵



بسمه تعالی

## تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان

آقای احسان صائب نوری پایان نامه ۶ واحدی خود را با عنوان بررسی رفتار خوردگی لایه نازک آلیاژ حافظه دار NiTi در تاریخ ۱۳۸۶/۶/۲۰ ارائه کردند. اعضای هیات داوران نسخه نهایی این پایان نامه را از نظر فرم و محتوا تایید کرده و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه کارشناسی ارشد مهندسی مواد - خوردگی پیشنهاد می کنند.

عضو هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضا
استاد راهنما	دکتر تقی شهرابی فراهانی	دانشیار	
استاد مشاور	دکتر سهراب سنجابی	استاد	
استاد ناظر	دکتر علیرضا صبور روح اقدام	استادیار	
استاد ناظر	دکتر ابوالقاسم دولتی	استادیار	
مدیر گروه (یا نماینده گروه تخصصی)	دکتر علیرضا صبور روح اقدام	استادیار	

۹۳ ۱۹۹

## دستور العمل حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهشهای علمی دانشگاه

### تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست های پژوهشی دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران لازم است اعضای هیات علمی دانشجویان دانش آموختگان و دیگر همکاران طرح در مورد نتایج پژوهشهای علمی که تحت عناوین پایان نامه رساله و طرحهای تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است موارد ذیل را رعایت نمایند:

ماده ۱: حقوق مادی و معنوی پایان نامه ها / رساله های مصوب دانشگاه متعلق به دانشگاه است و هر گونه بهره برداری از آن باید با ذکر نام دانشگاه و رعایت آیین نامه ها و دستورالعمل های مصوب دانشگاه باشد.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان نامه / رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی می باید به نام دانشگاه بوده و استاد راهنما نویسنده مسئول مقاله باشند. تبصره: در مقالاتی که پس از دانش آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان نامه / رساله نیز منتشر می شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب حاصل از نتایج پایان نامه / رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با مجوز کتبی صادره از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه و بر اساس آیین نامه های مصوب انجام می شود. ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه در جشنواره های ملی، منطقه ای و بین المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان نامه / رساله و تمامی طرح های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این دستورالعمل در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۱۳۸۴/۴/۲۵ در شورای پژوهشی دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب لازم الاجرا است و هر گونه تخلف از مفاد این دستورالعمل، از طریق مراجع قانونی قابل پیگیری خواهد بود.

## چکیده

آلیاژ حافظه دار NiTi دارای خصوصیات منحصر به فردی نسبت به آلیاژهای دیگر چون حافظه‌داری و سوپرالاستیسیته می‌باشد که باعث کاربرد زیاد این آلیاژ در علم مهندسی پزشکی برای تولید ابزارها، استنتها، کاشتنی‌ها و سیمهای ارتودنسی و کاربرد ویژه آنها در سیستمهای میکرو الکترومکانیکی در کاربردهای بیولوژیکی (BioMEMS) می‌باشد.

اگرچه تا به حال تحقیقات زیادی بر روی رفتار بیولوژیکی و کاشت سلول و بررسی الکتروشیمیایی مکانیزمهای خوردگی این آلیاژ در شکلهای کپهای (Bulk) انجام گرفته است اما این بررسیها با توجه به تغییر ریزساختار آن در حالت لایه نازک نیازمند مطالعات سیستماتیک جدیدی است.

هدف از انجام این تحقیق به دست آوردن رفتار خوردگی آلیاژ حافظه دار نایتینول که به صورت لایه نازک تهیه شده است، می‌باشد. برای این منظور به روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی سیکلی و طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی در محلولهای شبیه سازی شده بدن (محلول هنک و محلول رینگر) تستهای الکتروشیمیایی انجام شده و اثر پارامترهای دمای محیط و زمان مجاورت در محلول و نیز ترکیب الکتروولیت بر رفتار خوردگی هر یک از نمونه‌ها بررسی شده است. نتایج آزمایشها نشان می‌دهد که افزایش دما باعث کاهش مقاومت به خوردگی شده و نمونه‌های لایه نازک با گذشت زمان با تشکیل فیلم اکسیدی تا چندین برابر نرخ خوردگی را کاهش می‌دهند. فیلم اکسیدی تشکیل شده از نوع نیمه هادی p تشخیص داده شد. همچنین خوردگی حفره‌دار شدن تا پتانسیلهای بالا نیز مشاهده نشد که نشانگر مقاومت بالای آن نسبت به خوردگی موضعی می‌باشد.

**کلمات کلیدی :** نایتینول، پلاریزاسیون سیکلی، خوردگی، محلول شبیه‌سازی شده بدن، فیلم

اکسیدی، طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی.

چکیده.....	۵
مقدمه.....	۱
<b>۱- فصل اول</b> .....	۴
<b>تئوری و مروری بر منابع</b> .....	۴
۱-۱-۱- زیست مواد.....	۵
۲-۱-۱- خواص نایتینول.....	۷
۲-۱- تستهای خوردگی برای ارزیابی آلیاژ حافظه دار NiTi.....	۷
۱-۲-۱- طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی.....	۸
۲-۲-۱- پلاریزسیون آندی پتانسیودینامیکی.....	۱۶
۳-۱- شناخت آلیاژ حافظه دار نیکل-تیتانیم.....	۱۸
۱-۳-۱- تاریخچه آلیاژهای حافظه دار.....	۱۸
۲-۳-۱- خواص مکانیکی NiTi.....	۲۵
۳-۳-۱- تاثیر ترکیب آلیاژ، عملیات حرارتی و کار مکانیکی بر روی خواص NiTi.....	۲۶
۴-۱- لایه نازک NiTi.....	۲۶
۱-۴-۱- لایه نشانی با روش پراکنش جهت تولید لایه های نازک [۱۱].....	۲۶
۲-۴-۱- لایه های نازک حافظه دار NiTi و کاربرد در MEMS.....	۲۷
۳-۴-۱- ریز پمپ و ریز والو.....	۲۸
۴-۴-۱- ریز چنگک.....	۲۹
۵-۱- خوردگی آلیاژ NiTi.....	۳۰
۱-۵-۱- مقاومت به خوردگی آلیاژهای NiTi.....	۳۰
۲-۵-۱- حساسیتهای سطحی نایتینول.....	۳۳
۳-۵-۱- سطح اصلاح شده توسط منابع انرژی و بخارات شیمیایی.....	۳۳
۴-۵-۱- سطوح زیست فعال.....	۳۴
۵-۵-۱- سطوح اکسید شده در هوا/اکسیژن جو.....	۳۴
۶-۵-۱- سطوح اکسید شده در بخار یا آب جوش.....	۳۵
۷-۵-۱- سطوح منتج از پسیواسیون شیمیایی یا الکتروشیمیایی.....	۳۸
۸-۵-۱- رفتار خوردگی نایتینول در شرایط آزمایشگاهی و شرایط واقعی بدن.....	۳۹
۹-۵-۱- بررسی های سیستماتیک پتانسیودینامیکی و پتانسیواستاتیکی در شرایط آزمایشگاهی.....	۴۰
<b>۲- فصل دوم</b> .....	۴۳
<b>روش تحقیق</b> .....	۴۳
۱-۲- تهیه و آنالیز نمونه ها.....	۴۴
۱-۲- مشخصات نمونه ها.....	۴۴

۴۵	۲-۲- تهیه محلولها .....
۴۶	۳-۲- آزمایش پلاریزاسیون سیکنی .....
۴۹	۴-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز (EDS) .....
۵۰	۵-۲- اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) .....
۵۱	<b>۳- فصل سوم .....</b>
۵۱	<b>نتایج و بحث .....</b>
۵۲	۱-۳- پتانسیل مدار باز (OCP) .....
۵۴	۲-۳- پلاریزاسیون سیکنی پتانسیودینامیکی (CP) .....
۶۲	۳-۳- آزمایشهای الکتروشیمیایی امپدانس .....
۷۲	۱-۳-۳- فیلم پسیو اکسیدی .....
۹۶	<b>۴- فصل چهارم .....</b>
۹۶	<b>نتیجه گیری .....</b>
۹۸	مراجع .....

جدول ۱-۱- تعدادی از کاربردهای زیست مواد [۲].	۶
جدول ۲-۱- خواص نایتینول [۳].	۷
جدول ۳-۱- تستهای ارزیابی خوردگی زیست مواد در ASTM	۸
جدول ۴-۱- تعدادی از عناصر مدار	۱۰
جدول ۵-۱- عناوین ASTM مورد استفاده برای تستهای خوردگی	۱۸
جدول ۱-۲- آنالیز شیمیایی محلولهای شبیه سازی شده بدن مورد استفاده در این تحقیق.	۴۶
جدول ۱-۳- پارامترهای خوردگی نمونه های نایتینول در محلولهای هنک و رینگر در دمای $37^{\circ}\text{C}$	۵۹
جدول ۲-۳- پارامترهای حاصل از فیت کردن نمودارهای شکل ۳-۱۳ با مدار پیشنهاد شده.	۶۸
جدول ۳-۳- اطلاعات مربوط به فیلمهای پسیو برگرفته از مرجع [۵۰].	۷۷
جدول ۴-۳- پارامترهای حاصل از فیت کردن نمودارهای شکل ۳-۲۶ با مدار پیشنهاد شده.	۸۵
جدول ۵-۳- پارامترهای حاصل از فیت کردن نمودارهای شکل ۳-۳۵ با مدار پیشنهاد شده.	۹۲



- شکل ۱-۱- شکل موجی برای یک پتانسیل AC و جریان ناشی از آن ..... ۹
- شکل ۲-۱- مدار معادل برای سل الکتروشیمیایی ساده ..... ۱۲
- شکل ۳-۱- مدار معادل برای یک فلز پوشش داده شده با فیلم نارسانا ..... ۱۲
- شکل ۴-۱- نمودار نایکوئیس برای یک سیستم الکتروشیمیایی ساده ..... ۱۳
- شکل ۵-۱- نمودار نایکوئیس برای فلز پوشش داده شده با یک فیلم نارسانا ..... ۱۴
- شکل ۶-۱- نمودار نایکوئیس برای رفتار امپدانس واربرگ ..... ۱۵
- شکل ۷-۱- نمودار بد برای یک سیستم الکتروشیمیایی ساده ..... ۱۶
- شکل ۸-۱- منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی ..... ۱۷
- شکل ۹-۱- تغییر حالت مارتنزیتی و هیستریزیس در یک سیکل دمایی.  $M_d$  بالاترین دما برای «مارتنزیت حاصل از تنش» بوده و منطقه خاکستری نشان دهنده منطقه ای است که آلیاژ نایتینول بهینه ترین میزان سوپرالاستیسیته را داراست [۷]. ..... ۲۰
- شکل ۱۰-۱- نشانگر رفتار تنش- کرنش برای فازهای مختلف آلیاژ نایتینول می باشد [۷]. ..... ۲۱
- شکل ۱۱-۱- نشانگر تغییر فاز آلیاژ نایتینول از آستنیت به مارتنزیت و اثر حافظه داری می باشد. وقتی که دما پایین آورده می شود، ساختار آستنیتی به یک ساختار دوقلویی تغییر می یابد که این ساختار دوقلویی، مارتنزیت نامیده می شود. در اثر اعمال تنش خارجی، ساختار مارتنزیت به راحتی تغییر شکل داده و ساختار کریستالی آن نیز به شکل خاصی تغییر پیدا می کند. در این حالت اگر آلیاژ حرارت داده شود، مارتنزیت تغییر شکل یافته، شکل آستنیتی خود را باز یافته و پدیده حافظه داری در مقیاس میکروسکوپی دیده می شود [۷]. ..... ۲۳
- شکل ۱۲-۱- نشانگر تصویر شماتیکی از تغییرات شبکه کریستالی فولاد زنگ نزن و آلیاژ نایتینول در اثر اعمال تنش خارجی می باشد. در فولاد زنگ نزن، تنش خارجی ابتدا باعث تغییرات برگشت پذیر از نوع هوک در منطقه الاستیک شده و در منطقه پلاستیک، تغییر شکل به وسیله مکانیزمی که لغزش نامیده می شود اتفاق می افتد. این نوع تغییر شکل غیر قابل بازگشت است. در آلیاژ سوپر الاستیک NiTi، تنش خارجی باعث ایجاد یک نوع تطابق از نوع دوقلویی در شبکه کریستالی می شود که با برداشتن تنش قابل بازیابی است [۷]. ..... ۲۴
- شکل ۱۳-۱- یک ریز چنگک برای کاربرد در بدن [۱۲] ..... ۳۰
- شکل ۱۴-۱- ک پروفایل عمقی نمونه NiTi اچ شیمیایی شده و در آب اتوکلاو شده. ضخامت فیلم اکسیدی در هر نقطه به این صورت تعریف شده که غلظت اکسیژن در آنجا با توان ۲ کاهش یافته است که حدوداً ۱۴ nm می باشد [۲۹]. ..... ۳۶
- شکل ۱۵-۱- تصاویر سطوح NiTi آمورف (الف) و بلورین (ب) بدست آمده توسط میکروسکوپ الکترون برگشتی در ۵ kV برای الف و ۲۵ kV نمونه ب. الگوی روی قسمت ب متناظر با شبکه مکعبی است [۳۰]. ..... ۳۷
- شکل ۱۶-۱- تست اصلاح شده ASTM F746 روی سطح پولیش مکانیکی شده در محلول ۰/۹ % NaCl در دمای ۳۷ °C [۳۰]. ..... ۴۲
- شکل ۱-۲- تصویر متالوگرافی نمونه شاهد در بزرگنمایی ۱۰۰ برابر. ..... ۴۵
- شکل ۲-۲- سل آزمایش ..... ۴۷
- شکل ۳-۲- نگهدارنده الکتروود کار در تستهای الکتروشیمیایی ..... ۴۸
- شکل ۴-۲- دستگاه پتانسیواستات ..... ۴۹
- شکل ۱-۳- نمودار پتانسیل-زمان لایه نازک NiTi در محلول رینگر و دمای ۳۷ °C ..... ۵۳
- شکل ۲-۳- نمودار پتانسیل-زمان لایه نازک NiTi در محلول هنک و دمای ۳۷ °C ..... ۵۳
- شکل ۳-۳- نمودار پتانسیل-زمان ورق NiTi در محلول رینگر و دمای ۳۷ °C ..... ۵۴
- شکل ۴-۳- نمودار پتانسیل-زمان ورق NiTi در محلول هنک و دمای ۳۷ °C ..... ۵۴

- شکل ۳-۵- نمودار پلاریزاسیون سیکنی پتانسیودینامیکی آلیاژ NiTi به صورت لایه نازک و ورق در محلول هنک در دمای ۳۷ °C ..... ۵۵
- شکل ۳-۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی سطح الف) لایه نازک و ب) ورق آلیاژ حافظه دار NiTi قبل از خوردگی ..... ۵۶
- شکل ۳-۷- نمودار پلاریزاسیون سیکنی پتانسیودینامیکی آلیاژ NiTi به صورت لایه نازک و ورق در محلول رینگر در دمای ۳۷ °C ..... ۵۷
- شکل ۳-۸- نمودار پلاریزاسیون سیکنی پتانسیودینامیکی لایه نازک آلیاژ NiTi در دو محلول هنک و رینگر در دمای ۳۷ °C ..... ۵۸
- شکل ۳-۹- تصاویر میکروسکوپ الکترونی سطح الف) لایه نازک و ب) ورق آلیاژ حافظه دار NiTi بعد از آزمایش پلاریزاسیون سیکنی ..... ۶۰
- شکل ۳-۱۰- آنالیز EDS میکروسکوپ الکترونی سطح لایه نازک آلیاژ حافظه دار NiTi بعد از آزمایش پلاریزاسیون سیکنی در محلول رینگر ..... ۶۱
- شکل ۳-۱۱- نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی لایه نازک آلیاژ حافظه دار نایتینول در محلول رینگر و در دمای ۲۵ °C ..... ۶۳
- شکل ۳-۱۲- مدار معادل پیشنهاد شده برای خوردگی نایتینول در این تحقیق ..... ۶۴
- شکل ۳-۱۳- اثر زمان بر نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی لایه نازک آلیاژ حافظه دار نایتینول در محلول رینگر و در دمای ۲۵ °C ..... ۶۷
- شکل ۳-۱۴- اثر زمان بر پارامتر R2 بدست آمده از تست امپدانس مربوط به لایه نازک آلیاژ حافظه دار نایتینول در محلول رینگر و در دمای ۲۵ °C ..... ۶۹
- شکل ۳-۱۵- اثر زمان بر پارامتر R3 بدست آمده از تست امپدانس مربوط به لایه نازک آلیاژ حافظه دار نایتینول در محلول رینگر و در دمای ۲۵ °C ..... ۶۹
- شکل ۳-۱۶- زمان بر پارامتر CPE1-T بدست آمده از تست امپدانس مربوط به لایه نازک آلیاژ حافظه دار نایتینول در محلول رینگر و در دمای ۲۵ °C ..... ۶۹
- شکل ۳-۱۷- اثر زمان بر پارامتر CPE2-T بدست آمده از تست امپدانس مربوط به لایه نازک آلیاژ حافظه دار نایتینول در محلول رینگر و در دمای ۲۵ °C ..... ۷۰
- شکل ۳-۱۸- اثر زمان بر پارامتر CPE1-P بدست آمده از تست امپدانس مربوط به لایه نازک آلیاژ حافظه دار نایتینول در محلول رینگر و در دمای ۲۵ °C ..... ۷۰
- شکل ۳-۱۹- اثر زمان بر پارامتر CPE2-P بدست آمده از تست امپدانس مربوط به لایه نازک آلیاژ حافظه دار نایتینول در محلول رینگر و در دمای ۲۵ °C ..... ۷۰
- شکل ۳-۲۰- توجیه فیزیکی مدار معادل پیشنهاد شده ..... ۷۱
- شکل ۳-۲۱- دیاگرام پوربه عنصر Ti در محیط آبی و دمای ۲۵ °C [۴۹] ..... ۷۳
- شکل ۳-۲۲- دیاگرام پوربه عنصر Ni در محیط آبی و دمای ۲۵ °C [۴۹] ..... ۷۴
- شکل ۳-۲۳- نمودار تیتانیوم پسیو شده [۵۰] ..... ۷۷
- شکل ۳-۲۴- ارائه شماتیک ساختار کریستالی ( سمت چپ) و ساختار باند فیلم پسیو در حالت‌های آمورف، اکسید کریستاله و اکسید دپ شده ، CB و VB باند هدایت و ظرفیت ، E<sub>g</sub> انرژی فاصله باند، D و A حالت گیرنده و دهنده و SS حالت سطح می باشند [۵۰] ..... ۸۰
- شکل ۳-۲۵- شکل شماتیک افت پتانسیل در عرض یک فیلم اکسیدی نوع n [۵۰] ..... ۸۱
- شکل ۳-۲۶- اثر پتانسیل بر نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی لایه نازک آلیاژ حافظه دار نایتینول در محلول رینگر و در دمای ۲۵ °C ..... ۸۴

- شکل ۳-۲۷- اثر تغییر پتانسیل بر پارامتر R2 بدست آمده از تست امپدانس مربوط به لایه نازک آلیاژ حافظه دار نایتینول در محلول رینگر و در دمای ۲۵ °C ..... ۸۵
- شکل ۳-۲۸- اثر تغییر پتانسیل بر پارامتر R3 بدست آمده از تست امپدانس مربوط به لایه نازک آلیاژ حافظه دار نایتینول در محلول رینگر و در دمای ۲۵ °C ..... ۸۶
- شکل ۳-۲۹- اثر تغییر پتانسیل بر پارامتر CPE1-T بدست آمده از تست امپدانس مربوط به لایه نازک آلیاژ حافظه دار نایتینول در محلول رینگر و در دمای ۲۵ °C ..... ۸۶
- شکل ۳-۳۰- اثر تغییر پتانسیل بر پارامتر CPE2-T بدست آمده از تست امپدانس مربوط به لایه نازک آلیاژ حافظه دار نایتینول در محلول رینگر و در دمای ۲۵ °C ..... ۸۶
- شکل ۳-۳۱- اثر تغییر پتانسیل بر پارامتر CPE1-P بدست آمده از تست امپدانس مربوط به لایه نازک آلیاژ حافظه دار نایتینول در محلول رینگر و در دمای ۲۵ °C ..... ۸۷
- شکل ۳-۳۲- اثر تغییر پتانسیل بر پارامتر CPE2-P بدست آمده از تست امپدانس مربوط به لایه نازک آلیاژ حافظه دار نایتینول در محلول رینگر و در دمای ۲۵ °C ..... ۸۷
- شکل ۳-۳۳- اثر تغییر پتانسیل بر پارامتر CPE2-P بدست آمده از تست امپدانس مربوط به لایه نازک آلیاژ حافظه دار نایتینول در محلول رینگر و در دمای ۲۵ °C ..... ۸۹
- شکل ۳-۳۴- نمایش شماتیک ساختار الکترونی فیلم پسیو نوع p (الف) باند انرژی بدون خمش و ب) انرژی باند با خمش [۵۲]. ..... ۹۰
- شکل ۳-۳۵- اثر دما بر نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی لایه نازک آلیاژ حافظه دار نایتینول در محلول رینگر و در دمای ۲۵ °C ..... ۹۱
- شکل ۳-۳۶- اثر تغییر دما بر پارامتر R2 بدست آمده از تست امپدانس مربوط به لایه نازک آلیاژ حافظه دار نایتینول در محلول رینگر. .... ۹۲
- شکل ۳-۳۷- اثر تغییر دما بر پارامتر R3 بدست آمده از تست امپدانس مربوط به لایه نازک آلیاژ حافظه دار نایتینول در محلول رینگر. .... ۹۲
- شکل ۳-۳۸- اثر تغییر دما بر پارامتر CPE1-T بدست آمده از تست امپدانس مربوط به لایه نازک آلیاژ حافظه دار نایتینول در محلول رینگر. .... ۹۳
- شکل ۳-۳۹- اثر تغییر دما بر پارامتر CPE2-T بدست آمده از تست امپدانس مربوط به لایه نازک آلیاژ حافظه دار نایتینول در محلول رینگر. .... ۹۳
- شکل ۳-۴۰- اثر تغییر دما بر پارامتر CPE1-P بدست آمده از تست امپدانس مربوط به لایه نازک آلیاژ حافظه دار نایتینول در محلول رینگر. .... ۹۳
- شکل ۳-۴۱- اثر تغییر دما بر پارامتر CPE2-P بدست آمده از تست امپدانس مربوط به لایه نازک آلیاژ حافظه دار نایتینول در محلول رینگر. .... ۹۴
- شکل ۳-۴۲- نمودار آرنیوس برای خوردگی لایه نازک آلیاژ حافظه دار نایتینول در محلول رینگر. .... ۹۵

# مقدمه

آلیاژ نایتینول نسل جدیدی از کاشتنی‌های پزشکی است که خواص سوپرا الاستیسیته و حافظه‌داری دارد. این خواص به همراه مقاومت به خوردگی خوب این آلیاژ را برای کاربردهای پزشکی بسیار جذاب کرده است. لایه نازک نایتینول به علت سطح بسیار تمیز و کم نقص که حین عملیات کند و پاش تولید می‌شود، مقاومت خوردگی و زیست سازگاری بهتری را داراست. اگر چه تا به حال مطالعات زیادی درباره خوردگی این آلیاژ به صورت توده ای<sup>۲</sup> با عملیات سطحی متفاوت انجام شده است، اما مطالعه خوردگی این آلیاژ به صورت لایه نازک نیازمند تحقیقات ویژه ای است. از اولین اقدامات در بررسی خوردگی یک کاشتنی در بدن انجام تست‌های الکتروشیمیایی آنها در محلول‌های شبیه‌سازی شده بدن است. پارامتر مهم مورد بررسی در روش‌های الکتروشیمیایی سطح نمونه است که در تماس با محلول است.

در آلیاژ نایتینول مشابه کاشتنی‌های پایه تیتانیوم دیگر، لایه  $TiO_2$  در سطح تشکیل می‌شود. علاوه بر  $TiO_2$ ، اکسیدها و هیدروکسیدهای نیکل نیز امکان تشکیل و رشد را دارند که تشکیل لایه‌ای را می‌دهند که در مقابل انتقال الکترون و یونها و در کل انحلال فلز مقاومت کند. این لایه ترکیبی، در این دسته مطالعات مورد بررسی قرار می‌گیرد. این لایه به شدت بر روی پاسخ‌های به‌دست آمده از آزمون‌های الکتروشیمیایی اثرگذار است.

هدف اصلی این تحقیق تعیین مقاومت به خوردگی لایه نازک آلیاژ حافظه دار NiTi به وسیله پلاریزاسیون آندی پتانسیودینامیکی<sup>۳</sup> (PAP) برای تعیین قابلیت استفاده این آلیاژ به عنوان یک زیست مواد فلزی و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی<sup>۴</sup> (EIS) برای تعیین نحوه عملکرد سیستم خوردگی و تا حد امکان تعیین مکانیزم خوردگی این آلیاژ است.

اهداف ویژه این کار به قرار زیر است:

---

<sup>1</sup> Impelants

<sup>2</sup> Bulk shape

<sup>3</sup> Potentiodynamic Anodic Polarisation

<sup>4</sup> Electrochemical Impedance Spectroscopy

۱. تعیین رفتار خوردگی NiTi در الکترولیت های مختلف مانند محلول رینگر<sup>۱</sup>، هنک<sup>۲</sup>.
۲. ارزیابی مقایسه‌ای آلیاژ به عنوان یک زیست ماده .
۳. تعیین اثر دما بر رفتار خوردگی آلیاژ در دمای بدن (۳۷ °C) و دماهای دیگر.
۴. آنالیز نتایج به وسیله روشهای تشخیص مواد مانند میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).
۵. تهیه مکانیزم خوردگی ممکن برای این ماده در محلول رینگر به کمک تکنیکهای AC.

---

1 Ringer's solution  
2 Hank's solution

# فصل اول

## تئوری و مروری بر منابع

داشتن مقاومت به خوردگی برای آلیاژهای فلزی برای تعیین قابلیت کاربرد ویژه خود اهمیت به سزایی دارد. فولاد زنگ نزن احتمالاً شناخته‌شده‌ترین و پرکاربردترین ماده برای سازه‌های مقاوم به خوردگی است. برای سالها این آلیاژ تنها ماده‌ای بود که هر درجه‌ای از مقاومت به حملات خوردگی را داشت. بیش از ۷۰ نوع استاندارد برای فولادهای ضد زنگ وجود دارد. تعدادی از فلزات و آلیاژهای مطرح در مقاومت به خوردگی نیکل و آلیاژهای نیکل بالا، مس و آلیاژهای آن، آلیاژهای آلومینیوم، تانتالوم، زیرکونیوم و آلیاژهای تیتانیوم می‌باشند. یکی از این آلیاژها که در هر دو دسته آلیاژهای نیکل و تیتانیوم می‌گنجد آلیاژ حافظه دار نیکل-تیتانیوم است. در این تحقیق به ارزیابی مقاومت به خوردگی این آلیاژ در چند محیط خورنده پرداخته خواهد شد.

### ۱-۱-۱- زیست مواد

#### تعریف

مواد زیستی خواص بسیار ویژه‌ای دارند که مقاومت به خوردگی از جهت تماس مستقیم با بافت زنده و سیالات بدن حائز اهمیت است یک زیست ماده به عنوان وسیله ای خنثی عمل می‌کند که هدف اصلی از آن جایگزینی با بافت بدن و یا عملی در تماس مستقیم با سیال بدن است. این تعریف شامل مواد مورد استفاده در جراحی یا کاربردهای دندان‌پزشکی و نیز پروتزهای خارجی نمی‌شود. زیرا در موارد اول با وجود اینکه ابزارها در معرض سیال بدن هستند جایگزین عمل بافت بدن نمی‌شوند و مورد آخر نیز به طور مستقیم در معرض سیال بدن نیست.

#### خواص زیست مواد

برای تعیین یک زیست ماده ایده آل سه خاصیت مهم لازم است. زیست سازگاری، خواص مکانیکی مناسب و سهولت ساخت. مهمترین ویژگی لازم برای یک زیست ماده، زیست سازگاری آن است که در تماس با بافت، خواص مکانیکی، شیمیایی و فیزیکی آن تغییر نکند. به طور کل روشهای ساخت، انطباق و سازگاری و هزینه تولید از جمله ویژگی های مهم برای انتخاب یک زیست ماده می‌باشند.



زیست سازگاری شامل تعامل بین ماده و بافت زنده می‌باشد و امکان آزاد شدن یونها یا مولکولها و حرکت آنها در بدن عبارتی هستند که به طور مستقیم به مقاومت خوردگی مربوط می‌گردند [۱].

در حال حاضر، مواد متعددی به عنوان زیست ماده شناخته می‌شوند زیرا می‌توانند برای کاربردهای مورد نظر شرایط لازم را داشته باشند. این مواد را می‌توان در دسته‌های فلزات، پلیمرها، سرامیک ها و کامپوزیت ها خلاصه نمود. جدول ۴-۱ تعدادی از مواد و کاربردهای پزشکی و دندانانی آنها را نشان می‌دهد.

جدول ۴-۱- تعدادی از کاربردهای زیست مواد [۲].

	کاربرد	ماده
فلزات و آلیاژها	پیچهای استخوان ، پروتزهای مفاصل ، سیمها	فولاد زنگ نزن 316L
	کاشتنیهای دندانانی، تعویض استخوان و مفصل، پروتز مفصل لگن	Co-Cr Mo Co-Ni-Cr-W- Mo
	کاشتنیهای دندانانی، کاشتنیهای ارتوپدی، تعویض مفصل و استخوان	Ti-6Al4V, CP Ti Ti-13Nb-13Zr
پلیمرها	سیمان استخوان، دندان مصنوعی، مواد دندانانی، لنز تماسی سخت و نرم	Polymethyl methacrylate
	مفصل زانو و اتصالات	پلی اتیلن
	پروتزهای صورت	پلی استر، سیلیکون، PVC
	مفصل انگشت	سیلیکون، PVC، نایلون
سرامیکها	کاربردهای نیرو-لغزشی ارتوپدی، کاشتنیهای دندانانی	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> هیدروکسی آپاتایت
	وسایل تثبیت ارتوپدی	فیبر کربنی، فیبر پایه فسفات کلسیم

## ۱-۱-۲- خواص نایتینول

برخی از خواص مهم آلیاژ نایتینول در جدول ۲-۴ زیر آورده شده است:

جدول ۲-۴- خواص نایتینول [۳].

واحد آمریکایی	واحد متریک	خاصیت
$0.233 \text{ lb/in}^3$	$6/45 \text{ g/cc}$	دانسیتة
$109-139 \text{ Ksi}$	$754-960 \text{ MPa}$	استحکام کششی نهایی
$14/5 \text{ Ksi}$	$100 \text{ MPa}$	مدول الاستیسیتة
$15/5 \%$	$15/5 \%$	درصد تغییر طول در شکست
$0/3$	$0/3$	ضریب پوآسون
$4060 \text{ Ksi}$	$28 \text{ GPa}$	مدول برشی
$0.0765 \text{ BTU/lb}^\circ\text{F}$	$0.32 \text{ J/g}^\circ\text{C}$	ظرفیت حرارتی
$69/4 \text{ BTU-in/hrft}^2^\circ\text{F}$	$10 \text{ W/mK}$	هدایت حرارتی
$3/7 \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}$	$6/6 \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}$	ضریب انبساط حرارتی

## ۱-۲- تستهای خوردگی برای ارزیابی آلیاژ حافظه دار NiTi

آزمایشهای استاندارد شده ای برای ارزیابی رفتار خوردگی مواد کاشتنی/ابزارها مانند آنچه در

جدول ۳-۴ نشان داده شده است توسعه یافته است [۲].

در این تحقیق، دو تکنیک بنیادی الکتروشیمیایی برای ارزیابی رفتار خوردگی آلیاژ NiTi مورد استفاده قرار گرفته است که طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون سیکلی پتانسیودینامیکی<sup>۱</sup> می باشد.

جدول ۳-۴- تستهای ارزیابی خوردگی زیست مواد در ASTM

عنوان	کد ASTM
خوردگی حفره دار شدن و شیارهای مواد فلزی کاشتنی جراحی	F746
خوردگی سایشی صفحات استخوان مصنوعی و پیچها	F897
تست خودگی خستگی مواد کاشتنی فلزی	1801
ارزیابی مدول اجزا مفاصل زانو و ران	1814
خوردگی سایشی سطح کاشتنیهای دارای قطعات کوچک	1875

### ۱-۲-۱- طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) یک تکنیک جریان متناوب (AC) می باشد که برای ارزیابی پسیواسیون خود به خودی فلزات در الکترولیت به کار گرفته میشود. همچنین ابزاری سودمند برای تشخیص سیستم الکتروشیمیایی به شکل یک مدار الکترونیکی معادل است. روش EIS سه مزیت نسبت به تکنیک DC دارد:

۱- اندازه کم، با استفاده از یک تحریک کوچک در رنج ۵ تا ۱۰ میلی ولت قله تا قله، موجب حداقل آشفته گی و در نتیجه کاهش خطا می گردد.

1 Cyclic Potentiodynamic Polarisation

۲- اجازه تحلیل مکانیزم را می‌دهد، داده‌هایی را مهیا می‌کند که ظرفیت خازنی و سینتیک انتقال بار الکتروود از آن مشخص می‌گردد.

۳- در محلولهای با مقاومت پایین در غیاب یک روبش پتانسیل اندازه گیری ها صحیح می‌باشند.

تئوری روش امپدانس الکتروشیمیایی

در جریان متناوب (ac) فرکانس غیر صفر می‌باشد و رابطه ای مشابه رابطه اهم وجود دارد:

$$E=IZ$$

که  $E$ ،  $I$  و  $Z$  به ترتیب پتانسیل، جریان و امپدانس مدار می‌باشند. مقاومت‌ها و خازن‌ها و القاگرها

مانع حرکت راحت الکترون‌ها در یک مدار AC می‌گردند و می‌توان در مقایسه با نفوذ واکنشهای

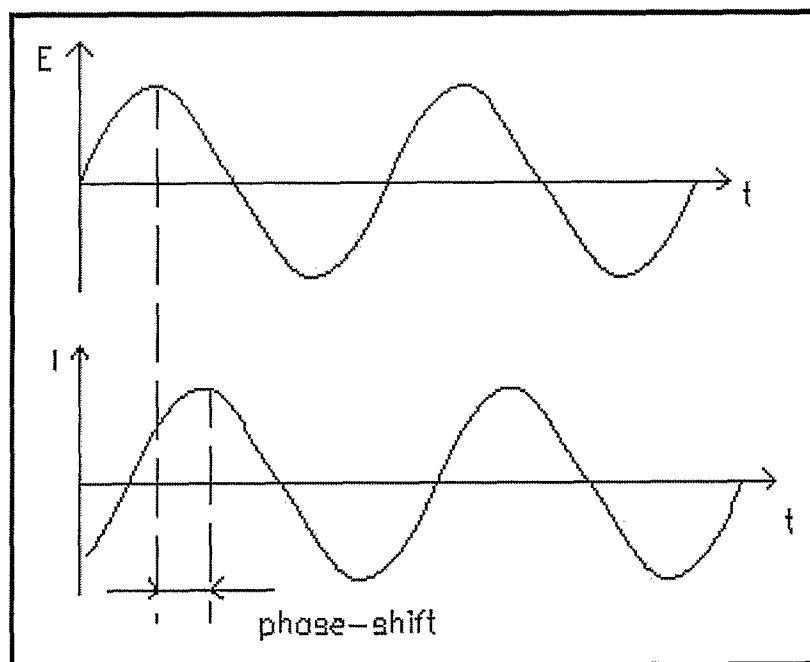
شیمیایی آهسته و سینتیک آهسته در یک سلول الکتروشیمیایی در نظر گرفته شوند.

در این تکنیک یک ولتاژ یا جریان روی دامنه وسیعی از فرکانسها اعمال می‌گردد و پاسخ ولتاژ و

جریان سیستم الکتروشیمیایی اندازه‌گیری می‌شود. اگر یک تحریک پتانسیل سینوسی اعمال گردد،

پاسخ یک جریان AC در همان فرکانس می‌باشد اما فاز آن جا به جا شده است. شکل ۱-۱ این رفتار را

نشان می‌دهد.



شکل ۱-۴- شکل موجی برای یک پتانسیل AC و جریان ناشی از آن