

تأثیر نفوذ عناصر بر خواص سطحی و مکانیکی آلیاژهای حافظه‌دار

محمد بیات^۱، سید روح‌الله کاظمی بازاردهی^۲

۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، mohamadbayat.mc@gmail.com

۲ استادیار گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه گیلان، گیلان

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۱/۲۱

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۲/۲۲

چکیده

با ظهور آلیاژهای حافظه‌دار و گسترش چشمگیر کاربردهای آنها در صنعت خودرو و پزشکی، راه کارهای متنوعی برای تطبیق این آلیاژها با ملزومات کاربر به وجود آمده است. این آلیاژها چون در حالت خالص تنها در دمای معین و گستره بسیار کمی دو اثر پزودوالاستیک و حافظه‌شکلی را از خود نشان می‌دهند، برای کاربردهای صنعتی مناسب نیستند، اما در صورت افزودن عناصری چون روی و مس و زیرکونیم، می‌توان میزان دمای شروع و پایان این دو اثر را تنظیم کرد و این بازه را گسترش داد. این آلیاژها به علت داشتن میزان قابل توجهی نیکل می‌توانند در بافت‌هایی که ایمپلنت آلیاژ حافظه‌دار در آنها به کار رفته است، بافت را مسموم کنند. به همین جهت با اکسیداسیون سطح آلیاژ و ایجاد یک لایه میانی خنثی می‌توان به طور قابل ملاحظه‌ای مانع نفوذ نیکل در بافت شد. در این مقاله برخی از آثار وجود عناصر هافنیم، زیرکونیم و هیدروژن بر آلیاژهای حافظه‌دار و نیز اثر اکسیداسیون بر نیتینول مورد بررسی قرار گرفته است.

واژگان کلیدی: نیتینول^۱، هافنیم^۲، زیرکونیم^۳، هیدروژن، اکسیداسیون، آلیاژ حافظه‌دار^۴

۱. مقدمه

حافظه‌دار برخلاف آلیاژهای معمولی، رفتار متفاوتی از خود نشان می‌دهند که پیش از این توسط پژوهشگران زیادی مورد بررسی قرار گرفته است [۱]. به صورت خلاصه می‌توان گفت که در دمای پایین، یک نمونه حافظه‌دار می‌تواند تغییر شکل پلاستیک چند درصدی را تحمل کند و سپس به صورت کامل به شکل اولیه خود در دمای بالا بازگردد. چون این آلیاژها در حالت خالص تنها در دمای معین و گستره بسیار کمی دو اثر پزودوالاستیک و حافظه‌شکلی را از خود نشان می‌دهند، برای کاربردهای صنعتی مناسب نیستند، اما در صورت افزودن عناصری

آلیاژهای حافظه‌دار عنوان گروهی از مواد فعال (نسبت به محرک‌هایی چون دما، تنش، شار حرارتی و جز این‌ها) هستند که در موارد خاصی، خواص برتری نسبت به سایر آلیاژها دارند. عکس‌العمل شدید این مواد نسبت به برخی از پارامترهای ترمودینامیکی و مکانیکی و قابلیت بازگشت به شکل اولیه در اثر تغییر پارامترهای مذکور به گونه‌ای است که می‌تواند رفتار یک سیستم را بهبود بخشد. یک آلیاژ معمولی وقتی تحت تنش الاستیک بیش از حد قرار می‌گیرد، تغییر شکل می‌دهد و بخشی از این نوع تغییر شکل بعد از حذف بار باقی می‌ماند. اما آلیاژهای

چون روی و مس و زیرکونیم، می‌توان میزان دمای شروع و پایان این دو اثر را تنظیم کرد و این بازه را گسترش داد. همچنین این آلیاژها به علت داشتن میزان قابل توجهی نیکل می‌توانند در بافت‌هایی که ایمپلنت آلیاژ حافظه‌دار در آنها به کار رفته است، بافت را مسموم کنند. به همین جهت با اکسیداسیون سطح آلیاژ و ایجاد یک لایه میانی خنثی می‌توان به طور قابل ملاحظه‌ای مانع نفوذ نیکل در بافت شد. برخی از پژوهش‌ها نیز نشان داده است که استفاده از عناصری چون تیتانیوم خالص یا اصلاح‌شده با فرایندهای ویژه به جای آلیاژ حافظه‌دار، پاسخگوی نیازها خواهد بود [۳-۲]. در ادامه اثر افزودن برخی عناصر بر رفتار این آلیاژها مورد بررسی قرار گرفته است.

۲. تأثیر هافنیم و زیرکونیم بر خواص آلیاژ حافظه‌دار

برای بهبود رفتار و خواص نیتینول در دماهای بالا، که یکی از رایج‌ترین آلیاژهای حافظه‌دار محسوب می‌شود، می‌توان عناصر مشخصی به آن افزود. عناصری مثل طلا، پلاتین، پالادیم، مس، هافنیم و زیرکونیم از جمله متداول‌ترین فلزاتی هستند که افزودن آنها موجب می‌شود دایره کاربرد نیتینول به بالاتر از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد برسد. اما در این بین دو عنصر هافنیم و زیرکونیم بیشتر از انواع دیگر کاربرد دارند و دلیل اصلی را می‌توان در دسترس بودن و ارزان بودن آنها دانست. همچنین هافنیم نسبت به زیرکونیم کاربرد بیشتری دارد. دو دلیل عمده زیر را می‌توان برای این موضوع بیان کرد:

۱. در یک مقدار مشخص از هر دو عنصر، هافنیم دارای

دمای کارکرد بیشتری است

۲. افزودن هافنیم موجب افزایش بیشتر محدوده کرنش گذار می‌شود

تاکنون تحقیقات گسترده‌ای درباره نیتینول با هافنیم کمتر از ۲۰ درصد صورت گرفته، اما اطلاعات در مورد نیتینول با هافنیم بیش از ۲۰ درصد بسیار محدود است. با شروع تحقیقات در مورد نیتینول محققان دریافتند که افزودن هافنیم موجب می‌شود که دمای گذار (از مارتنزیت به آستنیت) به راحتی از ۱۰۰ به ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد برسد. این دما آلیاژ را برای بسیاری از کاربردهای صنعتی مناسب می‌نماید. همچنین افزودن هافنیم سبب افزایش چکش‌خواری آلیاژ می‌گردد. در کنار این موضوع، آنیل‌کردن، پیرسازی^۵ و فرایند نفوذ شیمیایی در اثر ریزش^۶ سبب

می‌شود که خواص آلیاژ هوشمند و تنش‌نهایی آن بهبود یابد. افزودن هافنیم سبب می‌شود که دمای گذار بین ۲۱۰ تا ۲۴۰ درجه سانتی‌گراد تغییر کند. همچنین انجام حدیله سرد و گرم روی نمونه نشان می‌دهد که دمای گذار به ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد هم می‌رسد [۴-۵].

۳. تأثیر هیدروژن بر دمای گذار و خواص نیتینول

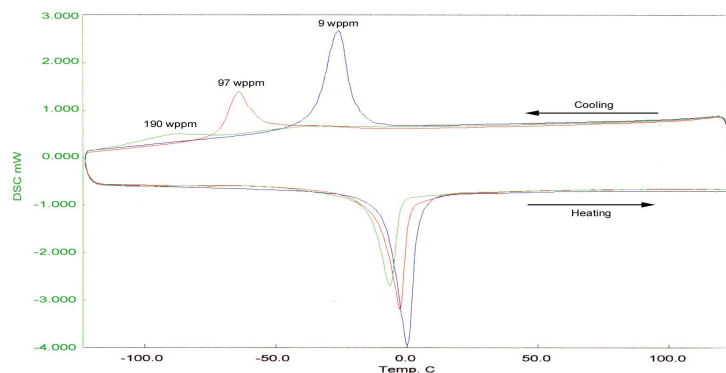
از عناصری که برای بهبود رفتار مکانیکی آلیاژهای حافظه‌دار استفاده می‌شود هیدروژن است. در تحقیقات صورت گرفته روی نیتینول، تأثیر افزودن هیدروژن بر دمای گذار، چکش‌خواری و آنتالپی فازها مورد توجه قرار گرفته است. در بررسی اثر هیدروژن بر نیتینول از روش‌های مختلفی چون پراش اشعه ایکس^۷، میکروسکوپ الکترونی پاشی^۸ و کالریمتری روبشی افتراقی^۹ استفاده شده است. در مورد نیتینول، همانند آلیاژهای تیتانیوم، افزودن هیدروژن سبب کاهش چکش‌خواری می‌شود. در حین انجام برخی تحقیقات مشخص شد که افزودن هیدروژن موجب پایداری فاز آستنیت می‌گردد [۶-۷]. در شکل ۱ دمای گذار برای ۳ نمونه آلیاژ حافظه‌دار با ۳ مقدار ۹، ۹۷ و ۱۹۰ WPPM نشان می‌دهد.^{۱۰} دمایی که در آن طی گرمایش، یک جهش وجود دارد، دمای پایانی آستنیت است. براساس این شکل کمی کاهش در مورد دمای بیشینه آستنیت و کاهش بسیار شدیدی را برای دمای بیشینه مارتنزیت در نمونه‌های دارای هیدروژن مشاهده می‌شود. براساس شکل ۱ دمای شروع و پایان آستنیت هر کدام به اندازه ۸ و ۹ درجه سانتی‌گراد و دمای شروع و پایان مارتنزیت به ترتیب ۸۰ و ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد کاهش پیدا کردند. در شکل ۲ کاهش دمای گذار با افزایش مقدار هیدروژن کاملاً دیده می‌شود [۶-۷]. نتایج بررسی‌شده توسط DSC نشان داد که تأثیر مقادیر هیدروژن روی دمای گذار آستنیت به مارتنزیت به مراتب بیشتر از تأثیر آن بر گذار مارتنزیت بر آستنیت است. شکل ۲ این موضوع را تأیید می‌کند. طبق شکل ۳ کاهش دمای پایانی گذار آستنیت به مارتنزیت بسیار بیشتر از کاهش دمای اولیه آستنیت به مارتنزیت است.

۴. تأثیر هیدروژن بر استحکام نیتینول

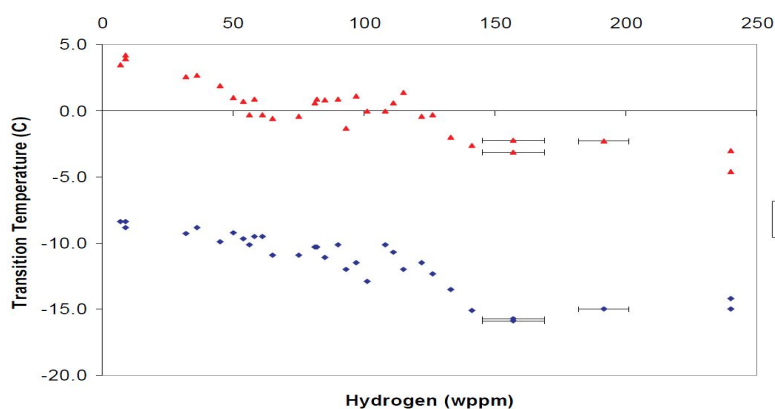
در کنار بررسی تغییرات خواص فیزیکی نیتینول در اثر افزودن هیدروژن، تحقیقاتی هم در مورد تأثیر آن بر مقاومت نیتینول

۳۳۰ مگاپاسکال با تمرکز هیدروژن ۹ WPPM به ۳۹۰ مگاپاسکال با تمرکز هیدروژن ۱۸۰ WPPM افزایش یافت. در شکل ۴ این موضوع به خوبی دیده می شود [۶].

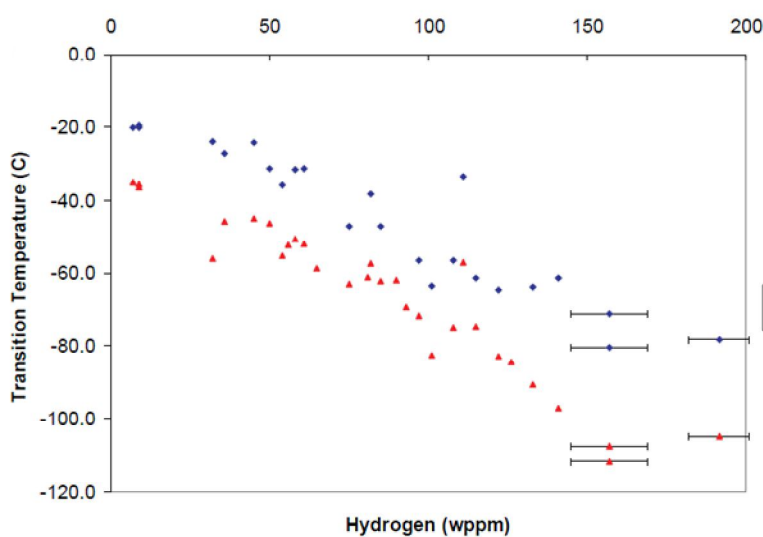
صورت گرفته است. در این بخش از تحقیقات نمونه هایی با ۵۱، ۱۰۲ و ۱۸۰ WPPM تحت تست کشش قرار گرفتند. در این بررسی ها مشخص شد که تنش در حالت پایانی مارتزیت از



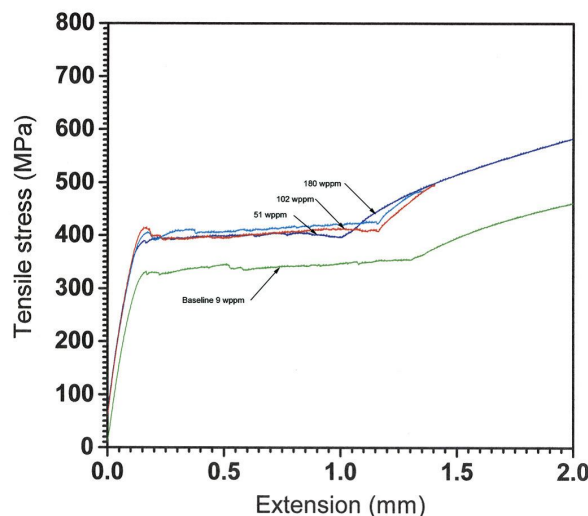
شکل ۱. نمایش تأثیر درصد هیدروژن روی دمای گذار [۶]



شکل ۲. نمودار دمای گذار - مقدار هیدروژن [۶]



شکل ۳. تأثیر هیدروژن بر دمای آغازی و پایانی گذار آستنیت به مارتزیت [۶]



شکل ۴. نمایش نمودار تنش - کرنش و تغییر با درصد هیدروژن [۶]

مفید خواهد بود. در اولین مراحل تحقیقات تأثیر دما و فشار گاز هیدروژن را در پدیده نفوذ بررسی شد [۶]. در تست‌های متعددی با تغییر پارامتر فشار و ثابت نگه داشتن دما و سپس با تغییر دما و ثابت نگه داشتن فشار و در بخش آخر با تغییر هر دو پارامتر این پدیده مورد تحلیل قرار گرفت. بازه دمایی بین ۵۲ تا ۴۲۷ درجه سانتی‌گراد و فشار بین ۰/۰۵ تا ۲ مگاپاسکال بود. در این بررسی‌ها دیده شد که میزان هیدروژن در آلیاژ به حداکثر مقدار ۱۳۰۰۰ WPPM نیز رسید. در تحقیق دیگری [۷] با اعمال فشار کم و افزایش دما (از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد) مشاهده شد که نفوذ هیدروژن کاهش می‌یابد و با درون‌یابی داده‌های به‌دست آمده این نتیجه حاصل شد که میزان نفوذ هیدروژن متناسب با جذر فشار است. همچنین در این کار اشاره شده که در فشار بسیار زیاد ۱۳ مگاپاسکال آلیاژ مطابق واکنش ۱ دچار گسیختگی اجزاء می‌شود.



مطابق بخش دیگری از این تحقیق [۷]، نمودار فازي آلیاژ TiFe-H رسم و بیان شده است که محدوده‌ای بسیار بزرگ در نمودار تعادلی این آلیاژ به‌وجود می‌آید که در دمای بالای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، هیدروژن جذب فاز آلفا می‌گردد. در ادامه آزمایش‌ها انواع عملیات حرارتی روی آلیاژ صورت گرفت و تأثیر پارامترهای مختلف بررسی شد. در این بین یکی از مهم‌ترین عوامل کاهش درصد هیدروژن در آلیاژ، عملیات حرارتی با هوا عنوان شد. در آخرین بخش عملیات اصلی؛ یعنی آنیل کردن، به‌منظور کم کردن دمای قطعه، می‌توان از انواع سیالات خنک‌کن

۵. بررسی تأثیر هیدروژن بر سطوح

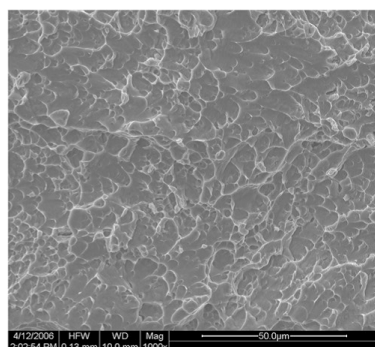
نمونه‌هایی که در تست کشش تخریب شدند، از ۹ WPPM که مقدار پایه می‌باشد تا ۴۸۳ WPPM که بیشینه مقدار است مورد بررسی قرار گرفتند. در نهایت معلوم شد که نمونه ۹ WPPM دچار شکست نرم و نمونه ۴۸۳ WPPM دچار شکست ترد شده است. این مطلب به‌خوبی از بررسی مقطع شکست نمونه‌ها در شکل ۵ مشخص می‌گردد.

۶. بررسی پدیده نفوذ هیدروژن در نیتینول

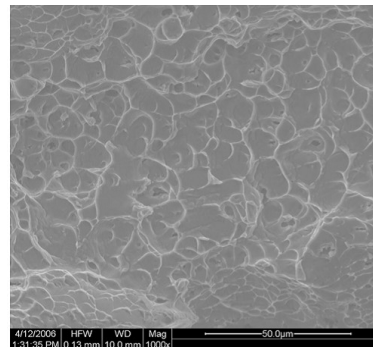
به‌طور کلی چنانچه دو ماده با جنس متفاوت در کنار هم قرار بگیرند، بسته به فاز آنها انواع نفوذ می‌تواند رخ دهد. به‌عنوان مثال نفوذ رطوبت در یک بلوک سیمانی یا نفوذ نفتالن در هوا که دو نمونه بارز از این پدیده هستند. همچنین عملیات سخت‌کاری سطحی که در چرخ‌دنده‌ها اعمال می‌گردد نیز نفوذ جامد در جامد است. اما مشهودترین نوع نفوذ می‌تواند نفوذ گاز تحت فشار در یک ماده جامد یا در یک مایع باشد. از این پدیده برای افزایش یا کاهش درصد یک گاز در یک ماده استفاده می‌شود. در تحقیقاتی که طی سال‌های اخیر صورت گرفته، سعی شده است که با تغییر میزان جزء هیدروژن در آلیاژ $NiTiH_2$ نحوه تغییر خواص آلیاژ با درصد هیدروژن بررسی شود. همچنین با استفاده از پراش اشعه ایکس می‌توان درصد نفوذ هیدروژن را در مکان‌های مختلف ماده بررسی کرد تا فرمولی جامع که درصد هیدروژن را برحسب مکان و زمان به‌دست می‌دهد، ارائه کرد. این روش معمولاً برای بررسی صحت رابطه ریاضی ارائه‌شده

مثل روغن، آب گرم و جز این‌ها استفاده کرد. اما وقتی هوا جریان می‌یابد، پدیده انتقال جرم همرفتی رخ می‌دهد که به علت کمربودن چگالی هیدروژن در هوا نسبت به چگالی آن در آلیاژ،

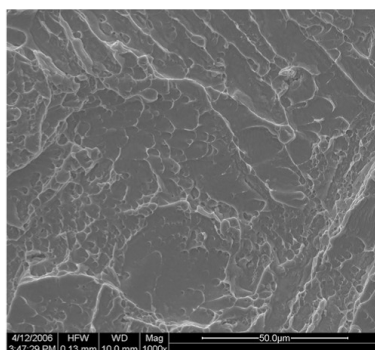
انتقال جرم (اینجا هیدروژن) از آلیاژ به هوا صورت می‌گیرد. در شکل ۶ به خوبی می‌توان دید که مقدار هیدروژن با افزایش دما و گذشت زمان کاهش می‌یابد.



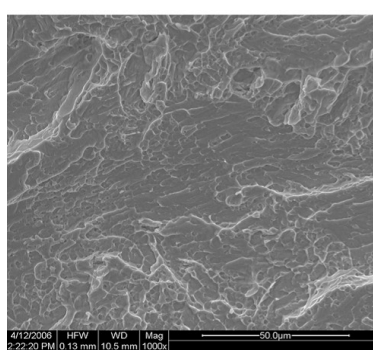
(ب)



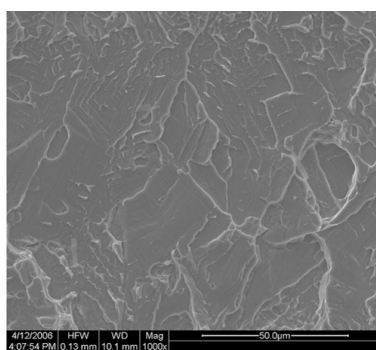
(الف)



(د)

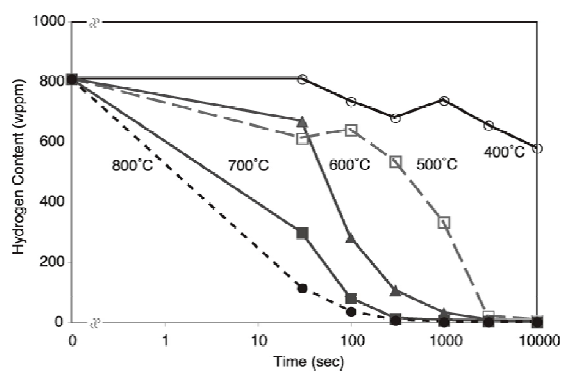


(ج)



(ه)

شکل ۵. مقطع شکست برای حالت‌های الف (۹ WPPM) ب (۵۱ WPPM) ج (۱۰۲ WPPM) د (۱۸۰ WPPM) ه (۴۸۳ WPPM)



شکل ۶. نمودار تغییرت مقدار هیدروژن با دما و زمان [۷]

همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، در دمای ۸۰۰ درجه مقدار هیدروژن در سطح آلیاژ با شیب بسیار زیادی نسبت به زمان کاهش می‌یابد که البته این شیب با توجه به لگاریتمی بودن نمودار، قابل توجه است. همچنین در دمای ۴۰۰ درجه به‌خوبی می‌توان دید که با گذشت زمان بسیار زیاد، تغییرات مقدار هیدروژن بسیار کمتر از دمای قبلی است. در شکل ۷ نیز نمودار تغییرات مقدار هیدروژن نسبت به فاصله شعاعی دیده می‌شود. در شعاع بین ۰/۸ تا ۰/۹ میلی‌متر کاهش بسیار زیادی در مقدار هیدروژن دیده می‌شود و پس از آن یک روند ثابت را طی می‌کند [۷]. مقدار نفوذ هیدروژن در آلیاژ، توسط معادله دیفرانسیل نفوذ که به قانون فیک^{۱۱} معروف است بیان می‌شود. با توجه به شکل استوانه‌ای نمونه‌ها، معادله دیفرانسیل حاکم در مختصات r, θ, z بیان شده است:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial t} \right) \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(D \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) \quad (2)$$

با توجه به وجود تقارن محوری در استوانه θ حذف می‌گردد:

$$C(\alpha, t) = C_a \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{(a\alpha_n)^2} \exp(-D\alpha_n^2 t) [1 - \exp(-D\alpha_n^2 t_0)] \quad (3)$$

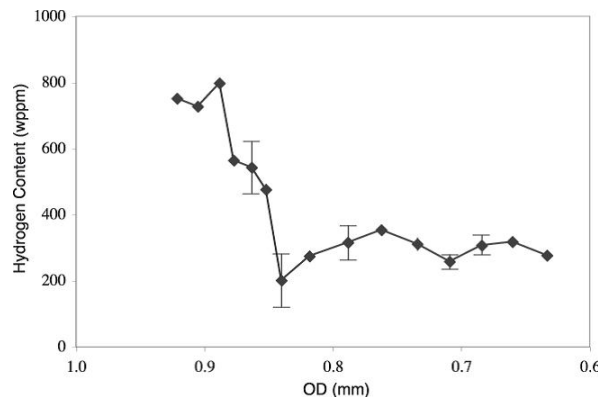
که این معادله مقدار هیدروژن را در تمامی زمان‌ها ارائه می‌دهد و کافی است که ضریب نفوذ و رابطه آن با دما مشخص باشد. نحوه تغییر ضریب نفوذ با دما به شکل زیر است:

$$D = 15.1 e^{\frac{-124.9}{R.T}} \quad (4)$$

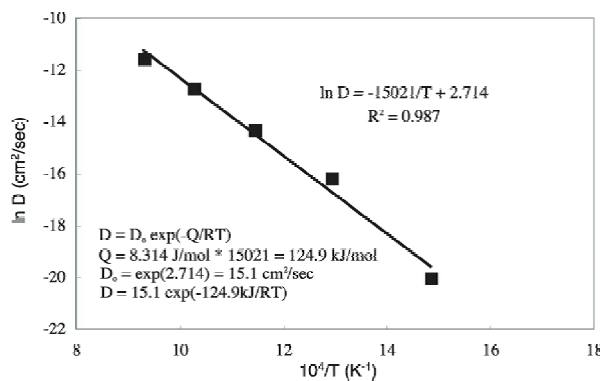
که واحد D سانتی‌متر مربع بر ثانیه است. همچنین ۱۲۴/۹ هم انرژی فعال‌سازی است و تغییرات D با دما در شکل ۸ دیده می‌شود.

۷. تأثیر اکسیداسیون بر نیتینول

به‌علت استفاده گسترده و روزافزون آلیاژ نیتینول، همواره در پزشکی این پرسش مطرح بوده که در صورت واکنش آلیاژهای به‌کار رفته در ایمپلنت‌های داخل بدن با بافت بدن یا اکسید شدن آنها، آیا ترکیبات مضر برای بدن بوجود خواهد آمد. در سال‌های اخیر استفاده از تیتانیوم در ایمپلنت‌ها رضایت‌بخش بوده است و بوجود آمدن اکسید خنثی Ti_2O مانع واکنش آن با بافت بدن یا نفوذ می‌شود. اما در صورت نفوذ نیکل در بافت‌ها ممکن است صدماتی به بافت وارد گردد [۸].

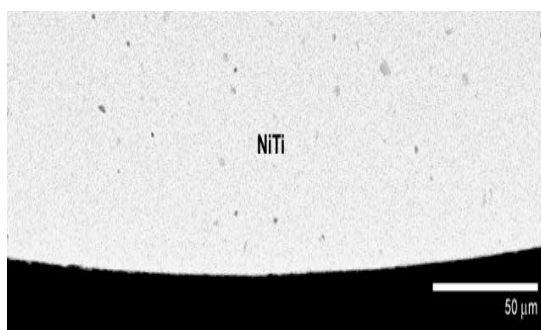


شکل ۷. نمودار مقدار هیدروژن - شعاع نمونه [۷]

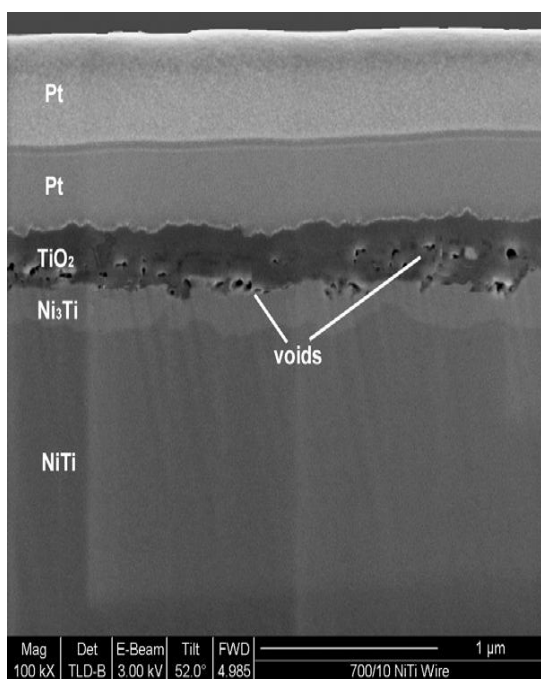


شکل ۸. نمودار ضریب نفوذ - عکس دما [۷]

اکسید شده نمایش داده شده است. در شکل ۱۱ این لایه‌های مرزی دیده نمی‌شوند، اما در شکل ۱۱ لایه خاکستری رنگ Ti_2O ، که بالای لایه روشن تر Ni_3Ti وجود دارد، دیده می‌شود [۹].



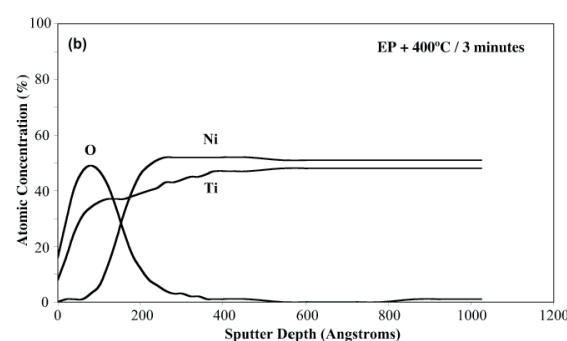
شکل ۱۰. مقطعی از مرز اکسید با بزرگ‌نمایی 500X [۹]



شکل ۱۱. مقطعی با بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰۰۰X از مرز اکسید [۹]

در واقع یک تحلیل جامع بیان می‌کند که با دور شدن از عمق آلیاژ و نزدیک شدن به سطح، میزان نیکل کاهش می‌یابد و در عمق آلیاژ به مقدار ۷۵ درصد می‌رسد. با انجام تست‌های بیشتر مشخص شد که با گذشت زمان، لایه‌ها کاملاً از هم جدا شده و به خوبی تشخیص داده می‌شوند. در شکل ۱۲، که در واقع عکس‌برداری از مرز نمونه در بازه‌های زمانی مختلف است، تفکیک و رشد لایه‌ها به وضوح مشاهده می‌شود. در آخرین گام، وقتی ضخامت اکسید به مقدار بیشینه می‌رسد، حداکثر ضخامت

به‌همین منظور در سال‌های اخیر تحقیقات زیادی در مورد اکسیداسیون نیتینول و بررسی فازهای حاصل از آن صورت گرفته است. در یکی از این تحقیقات ضخامت، ترکیب و توزیع فازهای حاصل از اکسیداسیون مورد بررسی قرار گرفت و تطابق بیومکانیکی آن با بدن تست شد [۹]. بسیاری از محققان بر این عقیده‌اند که Ti_2O دارای مقاومت بالایی نسبت به خوردگی و سایش است. در کنار این موضوع، تحقیقات جدیدی هم در مورد اکسیداسیون در دماهای بالا صورت گرفته است. در انجام یکی از این تست‌ها نمونه‌های نیتینول پس از آنیل شدن، در دماهای ۴۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد درون کوره اکسید شدند و سپس با بررسی نمونه‌ها مشاهده شد که در اکسیداسیون در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۳۰ دقیقه، ضخامت اکسید بین ۱۱۰ تا ۲۰۰ آنگستروم خواهد بود. در لایه بعدی نیز که به عمق آلیاژ پیش می‌رویم، ترکیب آلیاژ همان ۵۰-۵۰ برای نیکل و تیتانیوم خواهد بود. این موضوع در شکل ۹ به خوبی مشاهده می‌شود [۹].

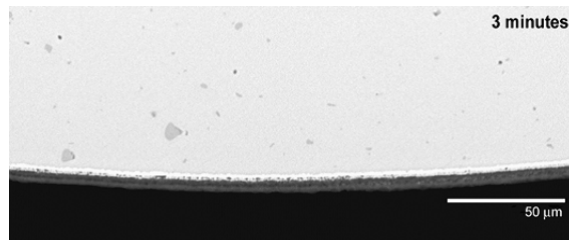


شکل ۹. نمایش مقدار عناصر موجود در لایه‌های نیتینول [۹]

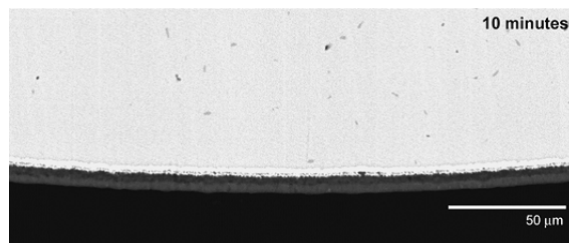
در واقع اولین لایه‌ای که روی آلیاژ را می‌پوشاند، همان Ti_2O است. در عکس‌برداری توسط طیف‌سنجی الکترونی اوژه^{۱۲} یک لایه تیره روی نیتینول که مربوط به Ti_2O است، دیده شد. با گذشت اندکی زمان لایه روشن‌تری زیر اکسید دیده شد که دارای ترکیب ۲۵ درصد تیتانیوم و ۷۵ درصد نیکل بوده و Ni_3Ti نام دارد. همچنین با گذشت زمان تعدادی حفره در اکسید به وجود آمد که علت آن را برخی به دلیل تنش‌زایی اکسیژن بیان کردند و برخی آن را نتیجه اثر کرکندال^{۱۳} بیان نمودند. در این اثر اتم‌های تیتانیوم برای واکنش با اکسیژن از جای خود بیرون رفته و مکان‌های خالی به وجود می‌آورند. این حفره‌زایی ممکن است بر اثر تفاوت در نرخ اکسیداسیون عمودی و افقی به وجود آمده باشند. در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ دو مقیاس متفاوت از مقطع

اکسید تیتانیوم ۳۰۰ میکرومتر ثبت شد. همان طور که از شکل ۱۲ برمی آید، با گذشت زمان، نرخ افزایش ضخامت کم می شود و همچنین در نزدیکی مرز آلیاژ، یک لایه با ترکیب غنی از نیکل

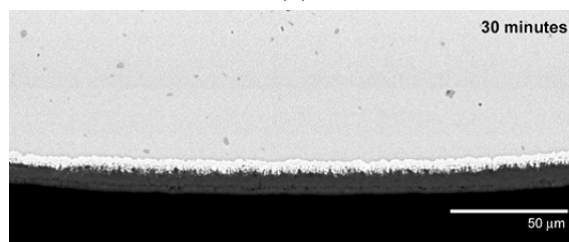
به وجود می آید که زیر Ni_3Ti قرار داشته و دارای ترکیب ۲۰ درصد تیتانیوم و ۸۰ درصد نیکل است که Ni_4Ti نمایش شیمیایی آن است.



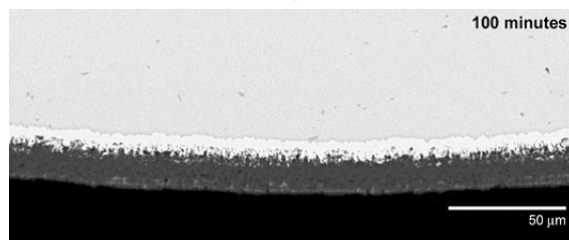
(الف)



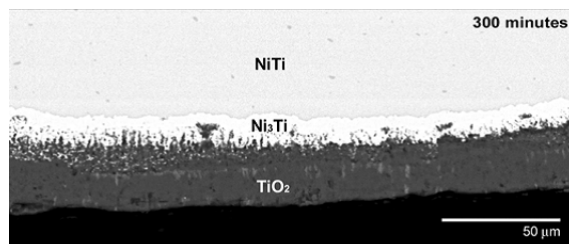
(ب)



(ج)



(د)



(ه)

شکل ۱۲. نمایش تغییر شکل مقطع مرز با گذشت زمان با بزرگنمایی ۵۰۰X توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی [۹]

در یک جمع بندی کامل می توان گفت که لایه Ti_2O که در معرض اکسیژن قرار دارد با تغذیه از تیتانیوم آلیاژ در ابتدا با سرعت زیادی تشکیل شده و به مرور زمان که با بروز پدیده

کرنکدال، تیتانیوم مورد نیاز مصرف و اکسید می شود، لایه های غنی از نیکل مثل Ni_3Ti و Ni_4Ti به وجود می آید و هرگز اکسید نمی شود و در واقع یک سپر غیرقابل نفوذ از Ti_2O به وجود

ضخامت اکسید در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد است. در شکل ۱۴ هم مقطع اکسید در سه زمان مختلف دیده می‌شود.

۸. نفوذ پلاسمایی اکسیژن و سدیم

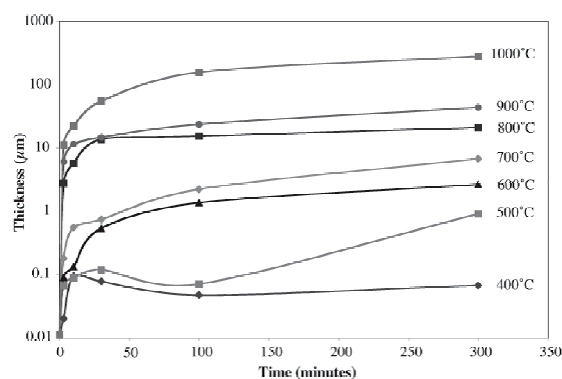
به‌علت استفاده بسیار گسترده این آلیاژ در پزشکی و ایمپلنت همواره مضر بودن تماس نیتینول با بافت بدن محل سؤال بوده است. این نگرانی از آنجا ناشی می‌شود که تماس مستقیم نیکل با بافت می‌تواند سبب آسیب شدید بافت یا بروز آلرژی شود. یک روش برای از بین بردن احتمال تماس نیکل با بافت بدن، پوشاندن آن توسط یک لایه میانی مثل اکسیژن است. در روشی موسوم به PIII^{14} بسته‌ای غنی از اکسیژن روی سطح نمونه اضافه می‌شود که خواص خوردگی آن را به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌دهد. البته برخی تحقیقات نشان می‌دهد که افزودن سدیم نیز موجب ارتقای بیشتر مقاومت خوردگی می‌شود [۱۰].

می‌آید که مانع اکسیدشدن نیکل شود. ایجاد ترکیبات غنی از نیکل در نهایت موجب کاهش نرخ ضخامت اکسید می‌شود که بسیاری از پژوهشگران تغییرات ضخامت با زمان را سهموی پیش‌بینی کرده‌اند. این رابطه به شکل زیر است:

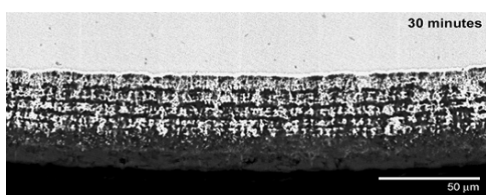
$$Thk = K_p t \quad (5)$$

$$K_p = K_0 \cdot e^{\frac{-Q}{R.T}} \quad (6)$$

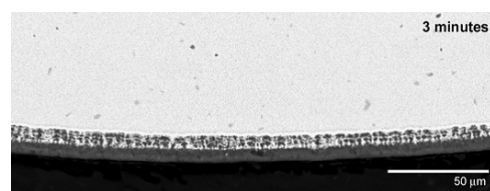
به‌طوری‌که Thk نشانگر ضخامت اکسید تیتانیوم و Q نمایشگر انرژی فعال سازی و K_p نرخ اکسیداسیون است که به دما و ثابت جهانی گازها و انرژی فعال‌سازی وابسته است. مطابق شکل ۱۳ نرخ افزایش ضخامت اکسید با گذشت زمان کاهش می‌یابد و در دماهای بالاتر اکسیداسیون با سرعت و شدت بیشتری رخ می‌دهد. به‌طوری‌که عملاً در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد ضخامت اکسید در زمان ۳۰۰ ثانیه، ۲۰۰۰ برابر



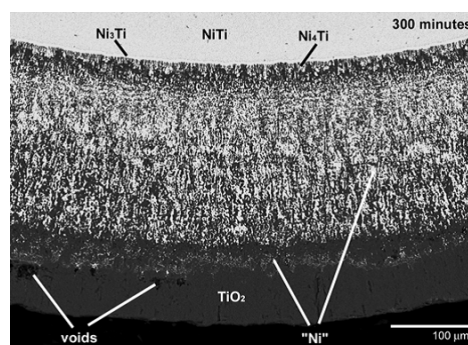
شکل ۱۳. نمایش ضخامت اکسید - زمان [۹]



(ب)



(الف)



(ج)

شکل ۱۴ (نمایش مقطع اکسید در سه زمان مختلف [۹])

۹. نتیجه گیری

با افزودن زیرکونیم موجب افزایش بازه پزودوالاستیک در دمای بالا می‌شود. برعکس افزودن هیدروژن که سبب کاهش این دماها خواهد شد. همچنین با توجه به حضور گسترده این آلیاژ در صنعت پزشکی و ایمپلنت، پوشش اکسید روی این آلیاژ از نفوذ نیکل به بافت بدن جلوگیری می‌کند و آلیاژی سازگار با بدن انسان محسوب می‌شود.

با توجه به گسترش روزافزون کاربردهای آلیاژهای حافظه‌دار روش‌های جدیدی برای مطابقت آنها با ملزومات کاربر تدوین شده است. با افزودن عناصر مختلف به آلیاژ می‌توان بازه عملکرد اثار حافظه‌شکلی و پزودوالاستیک را به‌میزان دلخواه افزایش داد. به‌طور مثال افزودن هافنیم موجب افزایش بازه و دمای خاصیت حافظه‌شکلی (مناسب برای سوئیچ‌های صنعتی) و

۱۰. مأخذ

- [۱] کاظمی بازاردی، ر.، م. بیات. "بررسی رفتار و خواص مکانیکی آلیاژهای حافظه‌دار." *مهندسی مکانیک*، ش. ۱۰۰، س. ۲۴، ۱۳۹۴.
- [2] Larsson, W. C., P. Thomsen, B. O. Aronsson, P. Tengvall, M. Rodahl, J. Lausmaa, B. Kasemo, L. E. Ericson. "Bone response to surface-modified titanium implants: studies on the early tissue response to implants with different surface characteristics." *International Journal of Biomaterial*, 2013, pp. 412-482.
- [3] Chou, L., J. D. Firth, D. Nathanson, V. J. Uitto, D. M. Brunette. "Effects of titanium on transcriptional and post-transcriptional regulation of fibronectin in human fibroblasts." *J Biomed Mater Res*, 1996, pp. 209-217.
- [4] Patriarca, L., H. Sehitoglu. "High-temperature superelasticity of Ni50.6Ti24.4Hf25.0 shape memory alloy." *Scripta Materialia*, 2015.
- [5] Duerig, T. W., J. Albrecht, G. H. Gessinge. "A shape-memory alloy for high temperature applications." *Journal of Metals*, 1982, pp.14-20.
- [6] Amanda, R., C. Chaterine, A. R. Pelton, T. Christin. "Effects of Hydrogen on phases & transition temperatures of NiTi", *proceeding of the international conference on shape memory and superelastic technologies*, 2006, pp. 185-195.
- [7] Pelton, A. R., T. Christine, G. Xiao Yang, W. Andreas, C. Katherine. "Structural & diffusional effects of Hydrogen in NiTi." *Proceeding of SMST*, 2003, pp 33-42.
- [8] Sonoda, T, A. Watazu, J. Zhu, W. Shi, K. Kato, T. Asahina. "Structure and mechanical properties of pure titanium film deposited ontoTiNi shape memory alloy substrate by magnetron DC sputtering." *Thin Solid Films*, 2004, 459, pp. 212-15.
- [9] Zhu, F., J. Pelton. "Oxidation of NiTi", *Proceeding of international conference on Shape memory and Superelastic Technology*, 2003, pp. 357-366.
- [10] Chan, Y. L, S. L. Wu, X. M. Liu, K. Chu Paul, K. W. K. Yeung, W. Lu, A. H. W. Ngan, K. Luk, D. Chan, K. Cheung. "Mechanical properties, bioactivity and corrosion resistance of oxygen and sodium plasma treated nickel titanium shape memory alloy." *Surface & Coatings Technology*, 2007, 202, pp.1308-12.

پی‌نوشت

1. Ni50Ti50
2. Hafnium
3. Zirconium
4. shape memory alloy (SMA)
5. aging
6. perciapitation
7. X-ray diffraction (XRD)
8. scanning electron microscopy (SEM)
9. differential scanning calorimetry (DSC)

10. weight parts per million
11. Fick's law
12. Auger Electron Spectroscopy
13. Kirkendalal effect
14. plasma immersion ion implantation