

Corrosion Behavior of Shape Memory Ni-Ti Alloys in the Physiological Environment Simulated by Body Fluids for Medical Application

M. Zare¹, J. Khalil-Allafi^{2*}, B. Amin-Ahmadi³, S.M.M Hadavi⁴

¹ M.Sc Graduated, School of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran, mehrnoushzare@hotmail.com

² Associate professor, Research Center for Advance Materials, School of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

³ M.Sc Graduated, School of Materials Science and Technology, Sharif University of Technology, Tehran, Iran, behnam.aminahmadi@gmail.com

⁴ Associate professor, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran, mehdihadavi@gmail.com

Abstract

Ni-Ti shape memory alloys display unique properties such as high corrosion resistance, biocompatibility, super elasticity and shape memory behavior. They also are suitable materials for medical applications. In spite of high Ni content (above 50%) of Ni-Ti shape memory alloys, these materials represent good biocompatibility due to formation of Titanium oxide (TiO₂) passive layer. Although TiO₂ passive layer in these alloys can prevent releasing nickel to the environment, high nickel content and stability of passive layer in these alloys are very debatable subjects. In this study a Ni-Ti shape memory alloy with nominal composition of 50.7 atom% Ni was produced by vacuum induction melting (VIM) process. Homogenization treatments of samples were performed at 1050°C for 24 hours. Microstructure and chemical composition of specimens were analyzed. Electrochemical tests were performed in two physiological environments of Ringer solution and NaCl 0.9% solution. In order to determine the amount of released Ni, the solution after potentiostatic tests was analyzed by atomic absorption spectroscopy. The samples after corrosion tests were investigated using Scanning Electron Microscopy (SEM). Furthermore corrosion products were analyzed by X-Ray Diffraction (XRD). Results indicate that the breakdown potential of the Ni-Ti alloy in NaCl 0.9% solution is higher than that in ringer solution. Topographical evaluations show that corrosion products are nearly the same in all samples.

Keywords: Ni-Ti shape memory alloy, Potentiostatic, Potentiodynamic, Nickel release, NaCl and Ringer solution.

* Corresponding author

Address: Jafar Khalil-Allafi, Research Center for Advance Materials, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technolog, Tabriz, Iran
Tel: +98 412 3459454
Fax: +98 412 3444333
E-mail: allafi@sut.ac.ir

بررسی رفتار خوردگی آلیاژ حافظه‌دار نیکل - تیتانیم در محیط‌های فیزیولوژیکی شبیه‌سازی شده با بدن برای کاربردهای پزشکی

مهرنوش زارع^۱، جعفر خلیل علافی^{۲*}، بهنام امین احمدی^۳، سید محمد مهدی هادوی^۴

^۱ کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز mehrnoushzare@hotmail.com

^۲ دانشیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته و فراوری مواد معدنی، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز

^۳ کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران behnam.aminahmadi@gmail.com

^۴ دانشیار، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران mhadavi@noavar.com

چکیده

امروزه آلیاژهای حافظه‌دار نیکل - تیتانیم به دلیل برخورداری از ویژگی‌هایی نظیر زیست‌سازگاری بسیار خوب، مقاومت به خوردگی بالا، رفتار ابرکشسان و حافظه‌داری، در صنعت پزشکی بسیار مورد توجه‌اند. در آلیاژهای نیکل - تیتانیم لایه سطحی غیرفعال اکسید تیتانیم از آزاد شدن نیکل به محیط جلوگیری می‌کند، با این حال وجود درصد بالای نیکل در این آلیاژها و حالت پایداری لایه سطحی غیرفعال موضوعی است که نظر محققان را به خود جلب کرده است. در این تحقیق رفتار خوردگی آلیاژ حافظه‌دار دوتائی نیکل - تیتانیم تولید شده با ترکیب اسمی ۵۰/۷٪ اتمی نیکل پس از انجام عملیات همگن کردن در ۱۰۵۰°C به مدت ۲۴ ساعت مورد بررسی قرار گرفت. آزمون‌های الکتروشیمیایی پتانسیو دینامیک و پتانسیو استاتیک در دو محیط فیزیولوژیکی شبیه‌سازی شده با محیط بدن (محلول نمک طعام ۰/۹٪ وزنی و محلول رینگر) روی این آلیاژ انجام شد. پس از آزمون‌های خوردگی بررسی‌های ریزساختاری به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام گرفت. نتایج حاصل از جذب اتمی محلول باقیمانده از آزمایش پتانسیو استاتیک نشان داد که نیکل رها شده از این آلیاژ بسیار کمتر از میزان مجاز است. نتایج آزمایش‌های پتانسیو دینامیک میزان خوردگی حفره‌ای بیشتری در محلول رینگر نسبت به محلول نمک طعام ۰/۹٪ وزنی نشان دادند، ولی مشاهدات آزمون‌های پتانسیو استاتیک حاکی از آن است که میزان خوردگی حفره‌ای در محلول نمک طعام ۰/۹٪ وزنی نسبت به محلول رینگر بیشتر است.

کلیدواژگان: آلیاژ حافظه‌دار نیکل - تیتانیم، پتانسیو استاتیک، پتانسیو دینامیک، آزاد شدن نیکل، محلول نمک طعام، محلول رینگر.

*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: تبریز، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، دانشکده مهندسی مواد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته و فراوری مواد معدنی

تلفن: ۰۴۱۲-۳۴۵۹۴۵۴، دورنگار: ۰۴۱۲-۳۴۴۳۳۳۳، پیام نگار: allafi@sut.ac.ir

۱- مقدمه

در مطالعه حاضر مقاومت خوردگی آلیاژ دوتائی نیکل-تیتانیوم با ۵۰/۷٪ اتمی نیکل در محیط‌های آبی شبیه‌سازی شده با محیط بدن مورد بررسی قرار گرفته است.

آلیاژ حافظه‌دار نیکل-تیتانیوم از خواص منحصر به فردی نظیر ابرکشسانی^۱ و حافظه‌داری برخوردار است و ماده‌ای مناسب برای کاربردهای پزشکی به‌شمار می‌رود. زیست‌سازگاری این آلیاژ به علت تشکیل لایه سطحی اکسید تیتانیوم، با وجود درصد بالای نیکل (بیش از ۵۰٪) در آن، بسیار مناسب بوده و قابل مقایسه با آلیاژهای تیتانیوم است [۱-۳]. از مهمترین مزایای این آلیاژ شباهت آن به مواد بیولوژیکی است. این ماده دارای انعطاف‌پذیری خوب و قابل مقایسه‌ای با بافت‌های بدن نظیر استخوان و تاندون است، در حالی که آلیاژهایی نظیر تیتانیوم، فولاد زنگ نزن و این قبیل آلیاژها که به‌عنوان بیومواد شناخته می‌شوند، بسیار صلب‌تر از مواد بیولوژیکی هستند.

خوردگی آلیاژهای حافظه‌دار و آزادسازی یون نیکل به محیط بدن به کاهش زیست‌سازگاری این مواد منجر می‌شود. از سوی دیگر تحقیقات زیادی طول عمر بالای کاشتنی‌های نیکل-تیتانیوم را تأیید می‌کنند [۱-۶]. بنابراین این آلیاژها باید مقاومت خوردگی کافی در محیط بدن داشته باشند. مقاومت به خوردگی که عواملی نظیر کیفیت سطح نهایی، مقادیر عناصر باقیمانده در سطح و درجه همگن بودن میکروساختار بر آن اثر دارند، می‌تواند معرف خوبی برای زیست‌سازگاری باشد [۷]. بنابراین به منظور ارزیابی آن، ابتدا رفتار خوردگی بیومواد در محیطی تا حد امکان شبیه به محیط بدن بررسی می‌شود. سیال موجود در بدن محلول هوادار حاوی تقریباً ۱٪ کلرید سدیم به همراه مقادیر جزئی نمک‌ها و ترکیبات آلی دیگر در ۳۷°C است. بدین ترتیب خوردگی بدن انسان شبیه آب دریای گرم و اکسیژن دار است. آب دریا سبب خوردگی موضعی، خوردگی شیاری، حفره‌دار شدن و خوردگی گالوانیکی می‌شود.

در مطالعات اخیر مقاومت خوردگی آلیاژهای نیکل-تیتانیوم تقریباً بالا و قابل مقایسه با Ti-6Al-4V و تیتانیوم خالص تجاری گزارش شده است [۸-۱۰]. از آنجاکه مقاومت به خوردگی به‌جز در فلزات نجیب به اکسیدهای محافظ بستگی دارد، در این آلیاژ نیز تشکیل این لایه سطحی اهمیت به‌سزایی دارد [۲].

۲- مواد و روش

آلیاژ حافظه‌دار نیکل-تیتانیوم با ۵۰/۷٪ اتمی نیکل در یک کوره القائی با اتمسفر کنترل شونده (گاز آرگون) ذوب و ریخته‌گری شد. شمش به ابعاد اولیه ۵cm×۱۰cm×۱۵cm ریخته شد و سپس تا ضخامت ۱/۵mm نورد گردید و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۵۰°C همگن‌سازی شد. ترکیب آلیاژ به‌گونه‌ای انتخاب شده که در دمای محیط خاصیت ابرکشسان بروز دهد، یعنی دمای پایان استحاله آستنیتی^۲ (A_f) آن کمتر از ۲۵°C باشد. برای بررسی ریزساختار و اندازه دانه‌ها، ابتدا عملیات سنباده‌زنی و صیقل تا حد آینه‌ای شدن سطح نمونه‌ها انجام گرفت و سپس نمونه‌ها به‌وسیله محلول ۱HF، ۲HNO₃، ۲H₂O اچ^۳ شدند. سطح نمونه با میکروسکوپ نوری نوع PMB3 (شرکت المپوس^۴) مورد بررسی ریزساختاری قرار گرفت و اندازه دانه متوسط هر نمونه مطابق استاندارد ASTM E112 محاسبه شد.

آزمایش DSC^۵ برای اندازه‌گیری دماهای استحاله به‌وسیله دستگاه DSC مدل 822° (متلر تلدو^۶، سوئیس) انجام شد. وزن نمونه مورد استفاده ۴۸/۲ mg بود. حین آزمایش DSC ابتدا درجه حرارت از دمای محیط با سرعت ثابت ۱۰°C/min تا ۱۲۰°C بالا برده شد و نمونه در آن دما به مدت ۵ دقیقه ثابت ماند تا تعادل حرارتی برقرار شود. سپس با همان سرعت تا دمای ۱۰۰°C سرد شد و به‌منظور برقراری تعادل حرارتی با کوره در آن دما به مدت ۵ دقیقه نگه داشته شد و سپس مجدداً تا دمای ۱۲۰°C با سرعت ثابت ۱۰°C/min گرم شد.

۲-۱- آزمون‌های خوردگی

آزمون‌های خوردگی پتانسیواستاتیک^۷ و پتانسیودینامیک^۸ در دو محیط فیزیولوژی مختلف شبیه‌سازی شده با محیط بدن طبق استاندارد ISO ۱۰۹۹۳-۱۵ انجام گرفت. الکترولیت

^۱ Superelasticity^۵ Differential Scanning Calorimetry^۲ Austenite finish temperature^۶ Mettler Toledo^۳ Etch^۷ Potentiostatic^۴ Olympus^۸ Potentiodynamic

آزمایش پتانسیودینامیک برای حصول منحنی پلاریزاسیون سیکی با نرخ اسکن $0.001V/s$ انجام شد. مقادیر پتانسیل/چگالی جریان، روی منحنی تا بیشینه $2000mV$ و بیشینه چگالی جریان $1 mA/cm^2$ ثبت گردید. برای اطمینان از پایداری، شرایط اسکن در جهت عکس و پیوسته به عقب تا پتانسیل محافظ ادامه یافت. محلول باقی مانده از آزمون پتانسیوستاتیک برای تخمین میزان رهایش نیکل به روش جذب اتمی به وسیله دستگاه پراکین المر 152100 آنالیز گردید. تمامی محلول‌های آزمون‌های پتانسیوستاتیک و پتانسیودینامیک قبل و بعد از انجام آزمایش به وسیله دستگاه pHسنج متروم 692 با تیرانس ± 0.5 اندازه‌گیری شد.

پس از انجام هر آزمون خوردگی نمونه مربوط به آن برای بررسی ریخت‌شناسی سطح و تحلیل محصولات خوردگی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۱۶} (SEM) نوع فیلیپس^{۱۷} ساخت هلند XL30 مورد مشاهده و بررسی قرار گرفت. توسط روش P.V.D^{۱۸} یک لایه طلا روی سطح نمونه‌ها نشانده شد. نام دستگاه لایه نشانی طلای استفاده شده اسپاتر کوتر^{۱۹} مدل اسکدس^{۲۰} (BAL-TEC، سوئیس) بود. برای تحلیل محصولات خوردگی از روش XRD استفاده شد. برای این کار از دستگاه نوع دی ۸ ادونس^{۲۱} (بروکر^{۲۲}، آلمان) استفاده شد. اسکن بین ۵ تا ۴۵ درجه (زاویه θ) با گام 0.05° انجام پذیرفت. طول موج اشعه مورد استفاده 1.54 \AA بوده و همچنین ولتاژ $40KV$ و جریان $40 mA$ اعمال شد.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی محلول رینگر

NaCl	KCl	CaCl ₂ ·2H ₂ O	Na ⁺
0.86	0.03	0.033	147 mEq/l
100g/ml	100g/ml	100g/ml	
Ca ⁺⁺	K ⁺	Cl ⁻	
4/5 mEq/l	4 mEq/l	156 mEq/l	

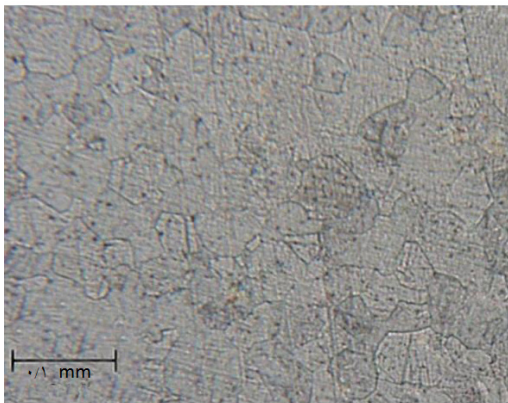
اول محلول سرم فیزیولوژی استاندارد بسته‌بندی شده سدیم کلراید و الکترولیت دوم محلول قابل تزریق رینگر^۹ (زیرنویس) (انفوزیون) استریل در بسته‌بندی استاندارد انتخاب گردید. ترکیب نمک‌های موجود در این محلول در جدول ۱ آمده است. شایان ذکر است pH محلول‌های فوق قبل از آزمایش به وسیله دستگاه pHسنج متروم^{۱۰} 692 با تیرانس ± 0.5 اندازه‌گیری شد.

برای این کار از دستگاه پتانسیوگالوانواستات PGSTAT30 (اتولب^{۱۱}، هلند) استفاده شد و نرم‌افزار GPES^{۱۲} برای تحلیل داده‌ها و رسم نمودارهای خوردگی مورد استفاده قرار گرفت. محلول الکترولیت ابتدا به وسیله گاز نیتروژن با دبی جریان 0.3 lit/min به مدت ۱۰ دقیقه گاززدایی شد و بی‌درنگ وارد سلول آزمایش شد. نمونه‌های آلیاژ حافظه‌دار آماده سازی شده با صیقل‌دهی مکانیکی تا حد آینه‌ای شدن، ورق‌های با ضخامت $1/5mm$ ، طول $2cm$ و عرض $1/5 cm$ بودند که تمامی سطوح آنها به جز یک سطح $1cm^2$ در مرکز آنها برای تماس نداشتن با محلول الکترولیت لاک گرفته شده بود. سطح نمونه‌ها به منظور چربی‌زدایی با استون تمیز گردید و مستقیماً وارد محیط آزمایش شد. برای انجام این آزمایش‌ها یک پیل الکتروشیمیایی تهیه شد که در آن الکترود کاری نمونه آزمایشی، الکترود مرجع الکترود کالومل اشباع^{۱۳} (زیرنویس) (Ag/AgCl) و الکترود کمکی پلاتین بود. الکترودها همگی در یک ظرف گذاشته شدند؛ بنابراین نیازی به استفاده از پل نمکی نبود. پیل مطابق استاندارد G5 کالیبره شد. دمای الکترولیت در طول آزمایش $37^\circ C$ مطابق با دمای بدن، ثابت نگه داشته شد. پس از رسیدن دمای محلول به دمای مورد نظر و قرار دادن الکترودها در محلول، دستگاه پتانسیواستات روشن و ابتدا به مدت ۱۰ دقیقه پتانسیل بر حسب زمان به صورت مدار باز^{۱۴} (OCP) ثبت شد. سپس،

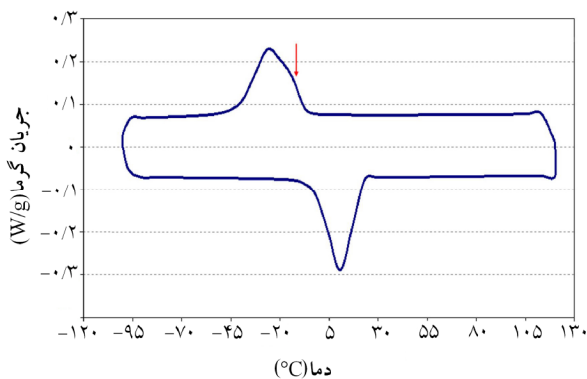
⁹ Ringer¹² General Purpose of Electrochemical Software¹⁵ Perkin Elmer 2100 spectrometer¹⁸ Physical Vapor Deposition²¹ D8- Advance¹⁰ Metrohm¹³ Saturated Calomel Electrode¹⁶ Scanning Electron Microscopy¹⁹ Sputter Coater²² Broker¹¹ Autolab¹⁴ Open Circuit Potential¹⁷ Philips²⁰ Scdoos

۳- نتایج و بحث

برگشت را ادامه می‌دهند تا در حلقه پسماند در جهت عکس اسکن نمودار را قطع کند، که نقطه تقاطع پتانسیل حفاظتی را معرفی می‌کند. عموماً خوردگی موضعی در پتانسیل‌هایی بالاتر از این پتانسیل انتشار می‌یابد و بنابراین هرچه این پتانسیل بالاتر باشد، مقاومت در برابر خوردگی نیز بالاتر خواهد بود. مقادیر این پتانسیل برای این آلیاژ در محیط‌های مختلف در جدول ۲ آمده است. ضمناً هر چه مساحت حلقه پسماند بیشتر باشد، خوردگی حفره‌ای شدیدتر خواهد بود. همان‌طور که مشاهده می‌شود پتانسیل خوردگی آلیاژ منفی بوده و این امر نشان‌دهنده قابلیت بالای خوردگی در آن است. اما به دلیل ایجاد لایه غیرفعال و جریان غیرفعال بسیار کم، مقاومت خوردگی مطلوبی برای این آلیاژ مشاهده می‌شود. چگالی جریان برای قبل از پتانسیل حفره‌ای شدن تقریباً پایدار است، بعد از آن به شدت افزایش می‌یابد.



شکل ۱- ریزساختار آلیاژ حافظه دار Ni-Ti با ۵۰٪ اتمی نیکل



شکل ۲- منحنی DSC مربوط به آلیاژ Ni-Ti با ۵۰٪ اتمی نیکل

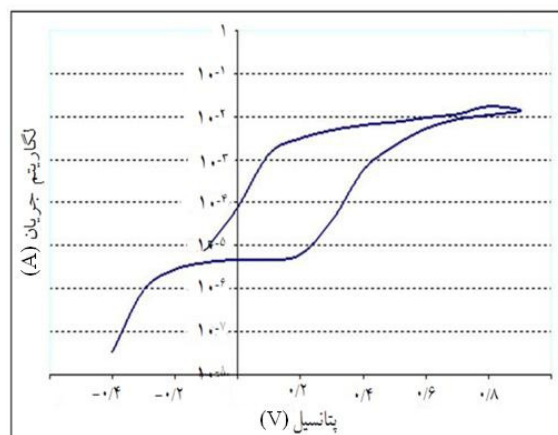
ساختار آستینیتی هم‌محور در آلیاژ تولید شده در شکل ۱ ملاحظه می‌شود. همچنین عدد اندازه دانه به دست آمده در این آلیاژ به طور متوسط ۴ است که برای کاربردهای پزشکی عدد مناسبی محسوب می‌شود. نتایج آزمایش DSC برای آلیاژ نیز در شکل ۲ ملاحظه می‌شود، دمای A_f در این آلیاژ کمتر از دمای محیط است، بنابراین در دمای محیط آلیاژ از خود ویژگی ابرکشسانی نشان می‌دهد و ساختار آن آستینیتیست که نتایج بررسی‌های ریزساختاری نیز این امر را تأیید می‌کند.

۳-۱- خواص خوردگی

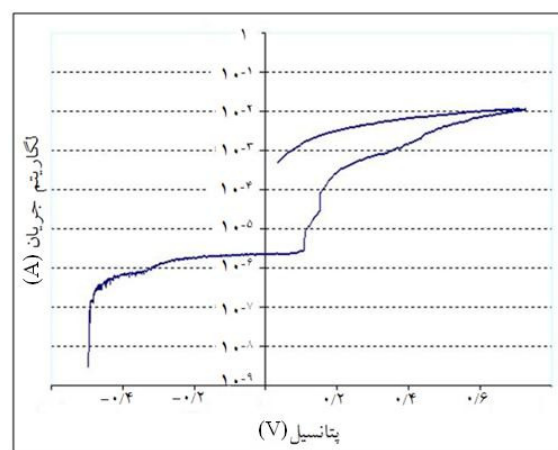
در شکل ۳ نمودارهای پلاریزاسیون سیکلی یا پتانسیو دینامیک برای این آلیاژ در محلول نمک طعام ۰/۹٪ وزنی و محلول رینگر نشان داده شده است، که در تمامی آنها تقریباً رفتار مشابهی دیده می‌شود. با افزایش پتانسیل، جریان ابتدا با شیب متوسطی افزایش می‌یابد و سپس شیب افزایش جریان آندی نزول پیدا کرده و آلیاژ وارد ناحیه غیرفعال می‌گردد. در این ناحیه افزایش جریان بسیار ناچیز است. جایی‌که دوباره سرعت افزایش جریان تشدید می‌گردد، پتانسیل حفره‌ای شدن یا پتانسیل نابودی را به ما نشان می‌دهد، که در این منطقه آلیاژ از حالت غیرفعال خارج شده و نمودار در منطقه انتقال از ناحیه غیرفعال قرار می‌گیرد. در پتانسیل‌های بالاتر احتمال ایجاد دوباره لایه غیرفعال وجود دارد، که به این حالت غیرفعال‌سازی^{۳۳} مجدد گفته می‌شود. در چرخه برگشت و روبش معکوس پتانسیل نمودار در پتانسیل‌های ثابت در جریان‌های بالاتری قرار گرفته است. همان‌طور که در شکل ۳ دیده می‌شود، خط نمودار در چرخه برگشت بالاتر از چرخه رفت قرار دارد. این موضوع نشان از خوردگی حفره‌ای آلیاژ در دو محیط دارد. در واقع در هنگام برگشت لایه غیرفعال قابلیت خود ترمیمی ندارد. در غیر این صورت خط برگشت در زیر نمودار رفت قرار می‌گرفت، که این حالت معمولاً در تیتانیم خالص دیده می‌شود. بنابراین در این حالت خط

مقایسه کلی اعداد مربوط به خوردگی در جدول ۲ نشان می‌دهد که مقاومت به خوردگی کلی آلیاژ در محلول نمک طعام ۰/۹٪ وزنی بهتر از محلول رینگر بوده است. زیرا پتانسیل نابودی و پتانسیل محافظ که نشان‌دهنده میزان مقاومت به خوردگی هستند در محلول رینگر کمتر از محلول نمک طعام است. علت این امر را باید در ترکیب محلول رینگر جستجو کرد. محلول رینگر علاوه بر کلرید سدیم دارای کلرید پتاسیم و کلرید کلسیم نیز هست. یون کلر در محلول رینگر بیشتر است و این یون از مهمترین عوامل خوردگی به‌شمار می‌رود. طبق محاسبات انجام شده، یون کلر در محلول رینگر به میزان ۰/۳۳g/lit بیشتر از محلول نمک طعام ۰/۹٪ وزنی است. از سوی دیگر در محلول رینگر هم پتانسیل غیرفعال‌سازی مجدد کمتر است. این نشان می‌دهد که آلیاژ در محلول رینگر سریع‌تر غیرفعال شده که می‌تواند به دلیل بالا بودن درصد اکسیژن موجود در این محلول باشد.

در شکل ۴ نمودارهای پتانسیواستاتیک آلیاژ حافظه دار Ni-Ti با ۵۰/۷٪ اتمی نیکل در محلول نمک طعام ۰/۹٪ وزنی و محلول رینگر نشان داده شده است. در هر دو محلول الکترولیت برای آزمون پتانسیواستاتیک ابتدا یک افزایش جریان با سرعت بسیار بالا و سپس پایداری نسبی جریان مشاهده می‌شود. این موضوع نشان از قابلیت ایجاد لایه غیرفعال پایدار برای آلیاژ در هر دو محلول دارد. اگر از جریان اولیه صرف‌نظر کنیم و متوسط جریان پایدار را برای دو محلول در نظر بگیریم، این مقدار برای محلول رینگر حدوداً ۲ تا ۲/۵ برابر بوده است. بنابراین بدون شک سرعت خوردگی در محلول رینگر بالاتر از محلول نمک طعام است و این موضوع نتیجه‌گیری حاصل از آزمایش‌های پتانسیواینامیک را تأیید می‌کند. با وجود این، پایداری شدت جریان در نمودارهای مربوط به محلول رینگر بهتر است، زیرا شدت جریان بعد از افزایش جریان روند ثابت یا نزولی داشته است.



الف



ب

شکل ۳- نمودارهای پتانسیواینامیک آلیاژ حافظه دار Ni-Ti با ۵۰/۷٪ اتمی نیکل در محلول نمک طعام ۰/۹٪ وزنی (الف) و محلول رینگر (ب)

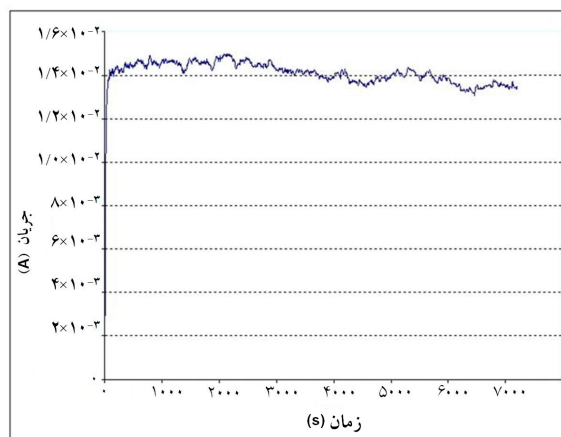
جدول ۲- اعداد مربوط به خوردگی پتانسیواینامیک برای آلیاژ دوتائی نیکل-تیتانیوم با ۵۰/۷٪ اتمی نیکل در دو محلول الکترولیت نمک طعام ۰/۹٪ وزنی و محلول رینگر (پتانسیل بر حسب میلی ولت و جریان لگاریتم آمپر)

متغیرهای خوردگی	محلول رینگر	محلول نمک طعام ۰/۹٪ وزنی
جریان خوردگی I_{corr}	$5/1 \times 10^{-8}$	$3/357 \times 10^{-8}$
پتانسیل خوردگی E_{corr}	-۴۹۲	-۴۰۴
پتانسیل غیرفعال E_{pass}	-۴۸۱/۸	-۲۷۰
جریان غیرفعال I_{pass}	$2/12 \times 10^{-6}$	$4/7 \times 10^{-6}$
پتانسیل حفره‌ای شدن E_{trans}	۱۰۴/۵	۲۳۰
پتانسیل غیرفعال‌سازی مجدد E_{rp}	۱۵۹/۱	۴۶۵
پتانسیل حفاظتی E_x	-۲۰۰	-۱۳۵

همچنین با افزایش pH، خوردگی از نوع یکنواخت، می‌تواند به خوردگی حفره‌ای موضعی بسیار شدید تبدیل شود [۴]. هرچه pH بیشتر باشد، پتانسیلی که در آن احتمال ایجاد حفره بالا می‌رود کمتر می‌شود، و بنابراین خطر خوردگی حفره‌ای در پتانسیل‌های کمتر وجود خواهد داشت [۱۱]. در محلول رینگر اختلاف کمتری بین pH اولیه محلول با pH بعد از آزمایش، نسبت به محلول نمک طعام ۰/۹٪ وزنی مشاهده می‌شود. این موضوع می‌تواند بیانگر میزان خوردگی حفره‌ای کمتر در محلول رینگر نسبت به محلول نمک طعام ۰/۹٪ وزنی در آزمایش‌های پتانسیوستاتیک باشد، که در ادامه با مشاهدات میکروسکوپی درباره آن بحث خواهد شد.

با توجه به نتایج جذب اتمی که در پتانسیل‌های بالا و زمان کم انجام گرفت. میزان رهایش نیکل به‌طور متوسط برای آلیاژ Ni-Ti با ۵۰/۷٪ اتمی نیکل در محلول نمک طعام و محلول رینگر به ترتیب ۰/۳۵ و ۱/۶۷ به‌دست آمد. میزان رهایش نیکل در مقایسه با میزان نیکل دریافتی روزانه انسان از مسیرهای گوارشی و تنفسی و تماسی بسیار ناچیز (در حدود $207-315 \mu\text{g/day}$ [۵]) است. ملاحظه می‌شود که عدد فوق با وجود اینکه تحت شرایط خاص در پتانسیل بالا به‌دست آمده بود، قابل مقایسه با میزان نیکل دریافتی روزانه انسان است. مقایسه نتایج به‌دست آمده با میزان نیکل دریافتی مجاز روزانه بدن نشان می‌دهد که رهایش نیکل از این آلیاژ در این محلول بسیار ناچیز است.

مشاهدات SEM نمونه‌ها پس از انجام آزمون پتانسیودینامیک ایجاد حفرات در سطح نمونه‌ها را کاملاً تأیید می‌کند. شکل ۵ تصاویری با دو بزرگ‌نمایی متفاوت از سطوح حفره‌دار شده، برای نمونه آلیاژ حافظه‌دار پس از انجام آزمایش پتانسیودینامیک در محلول نمک طعام ۰/۹٪ وزنی را نشان می‌دهد. در شکل ۶ تصاویر SEM از نمونه آلیاژ حافظه‌دار پس از انجام آزمون پتانسیوستاتیک در دو محلول نمک طعام ۰/۹٪ وزنی و محلول رینگر نشان داده شده است. مشاهدات SEM برای نمونه در محلول نمک طعام ۰/۹٪ وزنی خوردگی حفره‌ای را نشان می‌دهد ولی در محلول رینگر تقریباً خوردگی حفره‌ای مشاهده نشد.



الف



ب

شکل ۴- نمودارهای پتانسیوستاتیک آلیاژ حافظه‌دار Ni-Ti با ۵۰/۷٪ اتمی نیکل در الف) محلول نمک طعام ۰/۹٪ وزنی؛ ب) محلول رینگر

در جدول ۳ نتایج حاصل از pH سنجی محلول‌های باقیمانده از آزمایش‌های خوردگی ملاحظه می‌شود. اولین نکته حائز اهمیت این است که pH برای تمامی محلول‌ها و آزمون‌ها بعد از انجام آزمایش افزایش یافته و به سمت محیط قلیایی پیش رفته است. این امر نشان می‌دهد که غلظت یون هیدروژن در همه محلول‌ها پس از انجام آزمایش کاهش یافته است. بنابراین در طول آزمون، هیدروژن موجود در محلول مصرف شده است، که برای اثبات صحت این امر می‌توان به وجود محصولات هیدریدی در آنالیز XRD اشاره کرد.

جدول ۳- جمع‌بندی نتایج حاصل از pH سنجی محلول‌های باقیمانده از آزمایش‌های خوردگی

محلول	pH اولیه	پتانسیودینامیک	پتانسیوستاتیک
نمک طعام	۶/۸	۷/۵	۹/۹
رینگر	۶/۹	۹/۱	۸

در محلول رینگر اختلاف کمتری بین pH اولیه محلول با pH بعد از آزمایش، نسبت به محلول نمک طعام ۰/۹٪ وزنی مشاهده می‌شود. این موضوع بیانگر میزان خوردگی حفره‌ای کمتر در محلول رینگر نسبت به محلول نمک طعام ۰/۹٪ وزنی در آزمایش‌های پتانسیواستاتیک است، که مشاهدات میکروسکوپی آن را تأیید می‌کند. همچنین در نمودارهای پتانسیواستاتیک نمونه‌ها در محلول رینگر جریان پایداری بیشتری داشته است، و این امر می‌تواند شاهدهی برای میزان بسیار کم خوردگی حفره‌ای در این محلول باشد.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این مقاله در موارد ذیل خلاصه شده‌اند:

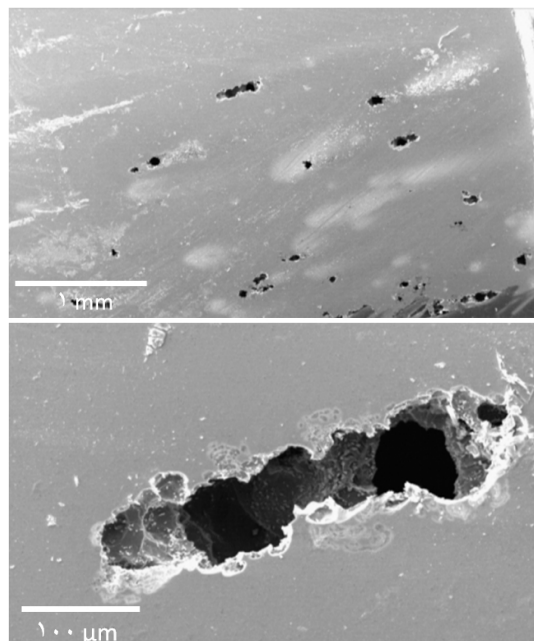
۱. در آزمایش‌های پتانسیو دینامیک میزان خوردگی حفره‌ای در محلول رینگر نسبت به محلول نمک طعام ۰/۹٪ وزنی بیشتر بوده است.

۲. در محلول رینگر اختلاف کمتری بین pH اولیه محلول با pH بعد از آزمایش پتانسیو استاتیک نسبت به محلول نمک طعام ۰/۹٪ وزنی مشاهده شد که میزان خوردگی حفره‌ای کمتر در محلول رینگر نسبت به محلول نمک طعام ۰/۹٪ وزنی در تصاویر SEM تأیید این مطلب است. در محلول رینگر جریان پایدار نشان‌دهنده ایجاد لایه غیرفعال و پایداری آن است و مشخص می‌کند که آلیاژ قابلیت ایجاد لایه غیرفعال در پتانسیل بالا و در مدت زمان طولانی دارد.

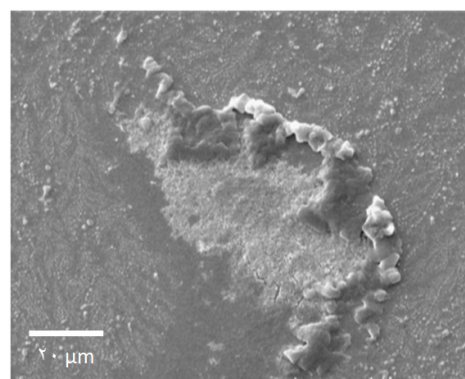
۳. نتایج حاصل از جذب اتمی نشان داد که نیکل رها شده از این آلیاژ بسیار کمتر از میزان مجاز است. جریان غیرفعال کم این آلیاژ نیز نشان‌دهنده سرعت خوردگی پایین و در نتیجه سرعت پایین آزادسازی نیکل به محیط است.

مراجع

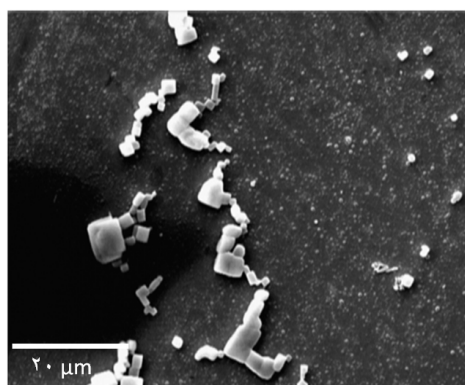
- [1] Cui Z.D., Chen M.F., Zhang L.Y., Hu R.X., Zhu S.L., Yang X.J., Improving the biocompatibility of Ni-Ti alloy by chemical treatments: An in vitro evaluation in 3T3 human fibroblast cell, *Materials Science and Engineering C*, 2008; 28: 1117-1122.
- [2] Figueira N., Silva T.M., Carmezim M.J., Fernandes J.C.S., Corrosion behaviour of Ni-Ti alloy, *Electrochimica Acta*, 2009; 54:921-926.
- [3] Shabalovskaya S.A., Surface, corrosion and biocompatibility aspects of Ni-Tinol as an implant



شکل ۵- تصاویر SEM از سطوح حفره دار شده با بزرگنمایی‌های متفاوت از نمونه آلیاژ حافظه‌دار پس از انجام آزمون پتانسیو دینامیک در محلول نمک طعام ۰/۹٪ وزنی



الف



ب

شکل ۶- تصاویر SEM از نمونه آلیاژ حافظه‌دار پس از انجام آزمون پتانسیو استاتیک در محلول نمک طعام ۰/۹٪ وزنی (الف) و محلول رینگر (ب)

- [8] Bogdanski D., Köller M., Müller D., Muhr G., Bram M., Buchkremer H.P., Stöver D., Choi J., Epple M., Easy assessment of the biocompatibility of Ni-Ti alloys by in vitro cell culture experiments on a functionally graded Ni-Ni-Ti-Ti material, *Biomaterials*, 2002; 23: 4549-4555.
- [9] Medawar L. E., Rocher P., Hornez J. -C., Traisnel M., Breme J., Hildebrand H. F., Electrochemical and cytocompatibility assessment of Ni-TiNOL memory shape alloy for orthodontic, *Biomolecular Engineering*, 2002; 19: 153-160.
- [10] Pelton A.R., Stöckel D., Duerig T.W., Medical uses of Ni-Tinol, *Materials Science Forum*, 2000; 327-328:63-70.
- material, *Bio-Medical Materials and Engineering*, 2002; 12:69-109.
- [4] Rocher P., Medawar L. El, Hornez J.-C., Traisnel M., Breme J., Hildebrand H.F., Biocorrosion and cytocompatibility assessment of Ni-Ti shape memory alloys, *Scripta Materialia*, 2004; 50: 255-260.
- [5] Duerig T. W., The use of superelasticity in modern medicine, *MRS bulletin*, 2002; 27:101-104.
- [6] Duerig T., Pelton A., Stöckel D., An overview of Ni-Tinol medical applications, *Materials Science and Engineering A*, 1999; 273-275: 149-160.
- [7] Es-Souni M., Es-Souni Ma., Fischer-Brandies H., On the properties of two binary Ni-Ti shape memory alloys effects of surface finish on the corrosion behaviour and in vitro biocompatibility, *Biomaterials*, 2002; 23: 2887-2894.