تأثير إضافة الزركونيوم والكوبلت على سلوك التآكل والبلي الانزلاقي الجاف لسبيكة "نحاس ألومنيوم نيكل" التي تتذكر شكلها

عبد الرحيم كاظم عبد علي و زهير طالب خليف الطائي

كلية الهندسة و كلية هندسة المواد، جامعة بابل، العراق

المستخلص. البحث الحالي يتضمن دراسة تأثير إضافة الزركونيوم والكوبلت في السلوك التآكلي والبلي الانزلاقي الجاف للسبيكة ($\text{Cu}+13\%\text{Al}+3.8\%\text{Ni}$) التي تتذكر شكلها. تمت دراسة اختبار التآكل باستخدام طريقة استكمال منحني تافل ووسط التآكل المستخدم هو المحلول الملحي (3.5NaCl). وتمت دراسة اختبار البلي الانزلاقي الجاف باستخدام الترتيب المسماري إلى القرص. كما تمت دراسة السبيكة بحالات مختلفة: السبيكة بعد المعاملة المحلولية والإخماد، والسبيكة بعد إضافة الزركونيوم بنسب مختلفة ($0.4, 0.8$ and $1.2\text{wt}\%$)، والسبيكة بعد إضافة الكوبلت بنسب مختلفة ($0.4, 0.8$ and $1.2\text{wt}\%$)، تم تحضير جميع السبائك بنفس الأسلوب وباستخدام ميتالورجيا المساحيق.

أظهرت نتائج التآكل أن زيادة نسبة الزركونيوم والكوبلت عملت على زيادة معدل التآكل في الوسط الملحي. كذلك أظهرت نتائج اختبار البلي الانزلاقي الجاف أن زيادة نسبة الزركونيوم

والكوبلت المضافة عملت على زيادة مقاومة السبيكة للبلي الانزلاقي الجاف.

الكلمات المفتاحية: التآكل، البلي الانزلاقي الجاف، السبائك التي تتذكر شكلها، الزركونيوم، الكوبلت، ميثالورجيا المساحيق.

١. المقدمة

تعتبر السبائك التي تتذكر شكلها من المواد الذكية المهمة والتي توجد لها تطبيقات مهمة جدا لعل أبرزها التطبيقات الطبية مثل أسلاك تقويم الأسنان والأسلاك التي تستخدم في إجراء العمليات الجراحية في قلب ودماع الإنسان ولعل من أبرز هذه السبائك هي سبائك (نيكل - تيتانيوم) وكذلك (نحاس - ألومنيوم - نيكل) وسبيكة (نحاس - ألومنيوم - باريوم). ويعتبر التآكل من المشاكل المهمة التي تتعرض لها أغلب المعادن والسبائك، بما فيها السبائك التي تتذكر شكلها^[٥-١].

ظهرت عدة دراسات في موضوع التآكل والبلي للسبائك التي تتذكر شكلها في الفترة الأخيرة، ومن هذه الدراسات، دراسة لباحثين^[٦] (Rondelli and Vicentini) قاما بدراسة تأثير إضافة النحاس على التآكل للسبيكة (Ni Ti) ضمن محلول (0.9% NaCl) وتوصلا إلى أن إضافة النحاس تقلل من معدل التآكل⁽⁶⁾، ودرس الباحث هيانج (HuanG)^[٧] وجماعته سلوك التآكل في محلول (3.5% NaCl) في السبيكة (Fe 25Mn 6Si 5Cr) التي تتذكر شكلها وتأثير إضافة نسب قليلة من العناصر الأرضية النادرة مثل (La, Ce)، واستخدم الباحثون طريقة (Potentiodynamic) لقياس معدل التآكل. وتوصل الباحثون إلى أن إضافة كمية قليلة من العناصر النادرة يكون لها تأثير بالغ على مقاومة التآكل للسبيكة في محلول (3.5% NaCl)، وإن السبيكة الحاوية 0.16 wt% من العناصر النادرة تمتلك أفضل سلوك تآكلي للسبائك التي تذكر شكلها ذات أساس من الحديد. وقد درس

الباحث بوجدانسكي (Bogdanski) وجماعته^[٨] طلاء سبيكة (Ni Ti) بطبقة من فوسفات الكالسيوم الحياتي لغرض منع إذابة أيون النيكل داخل دم الإنسان وتحسين مقاومة التآكل للسبيكة وتوصل الباحثون إلى أن طبقة فوسفات الكالسيوم الحياتي تكون متوافقة مع خلايا الجسم سيما عند الكسور، وهذه الطبقة تمنع تحرر أيون النيكل في الدم عند منطقة الإصابة. أما الباحث لي (Li) وجماعته^[٩] فقد درسوا التآكل الكهروكيميائي لسبيكة (Ti44 Ni47 Nb9) ضمن محلول (0.9% NaCl) وعند درجات حامضية مختلفة تراوحت (pH= 2.4, 5.4 and 7.4)، وتوصل الباحثون إلى وجود استقطاب خطي للسبيكة في المحلول ناشئ من حصول خمول جزئي، كذلك إن جهد التآكل ينخفض إلى حدود دنيا في اللعاب الصناعي كما توصل الباحثون إلى أن إضافة عنصر Nb تؤدي إلى تحسين مقاومة التآكل الكهروكيميائي لسبيكة NiTi، في حين قدم الباحث يان (Yan)^[١٠] دراسة نظرية حول ميكانيكية مقاومة البلي لسبائك (Ni Ti) بشكل عام، حيث استخدم طريقة العناصر المحددة في الدراسة، وتوصل إلى أن زيادة ضغط التماس يؤدي إلى حصول معدل بلي عالي لنفس المادة او للمواد التي تمتلك مطيلية متشابهة. تأثير خشونة السطح على معدل التآكل الكهروكيميائي للسبيكة (Ni Ti) في محلول فسيولوجي تم دراسته من قبل الباحث كازماريك (Kaczmarek) وجماعته^[١١] حيث توصل الباحثون إلى أن المعاملات السطحية تزيد من مقاومة التآكل في الموائع الفسلوجية، درس الباحث كيو (Kuo) وجماعته^[١٢] سلوك التآكل لسبيكة من (Cu + Al) و (Cu Al Be) في وسط (0.5M) من حامض الكبريتيك (H₂SO₄) توصل الباحثون إلى أن كثافة التيار الأنودي تتناقص مع زيادة تركيز البرليوم، بالإضافة إلى أن زيادة تركيز البرليوم في السبيكة تؤدي إلى نقصان الفعالية الكيميائية في محلول حامض الكبريتيك، في حين قام الباحث بوهل (Pohl) وجماعته^[١٣] بدراسة تأثير عمليات التعقيم والصلل الكهربائي على تيار وفولتية التآكل، كذلك تمت دراسة تأثير خشونة السطح وطبوغرافية السطح للسبيكة (Ni Ti)، واتضح من

خلال الدراسة أن طبوغرافية وخشونة السطح تؤثر على معدل التآكل بالإضافة إلى تأثير المعاملات السطحية للانتهاء تؤثر في معدل التآكل.

أما الباحثان سن ووانج (Sun and Wang)^[١٤] فقد درسا تأثير تكوين طبقة مركبة من أوكسيد التيتانيوم والأبيتايت كطبقة طلاء على تأكل السبيكة (Ni Ti) ، حيث تحسن طبقة الطلاء من مقاومة التآكل في المحاليل الفسيولوجية، من ناحية أخرى تم استخدام تقنية تحسين السطح والطلاء بأوكسيد الزركونيوم (ZrO_2) بواسطة الليزر ودراسة تأثير هذا الطلاء على مقاومة البلي والتآكل لسبيكة (Ni Ti) من قبل الباحث نج (Ng) وجماعته^[١٥]، وجد أن تكوين غشاء من أوكسيد الزركونيوم على السبيكة باستخدام تقنية الليزر تكون فعالة وناجحة لسبائك NiTi، إن عملية الأكسدة الانتقائية وتكوين طبقة حامية مكونة من (TiO_2) على سطح سبيكة (Ni Ti) ودراسة تأثير هذه الطبقة على عملية التآكل في محاليل حيائية مشابهة إلى محلول دم الإنسان تم دراستها من قبل الباحث (Pohl) وجماعته^[١٦] توصل الباحثون إلى أن الأكسدة الكيميائية الانتقائية تؤدي إلى تكوين طبقات من TiO_2 بنقاوة عالية والتي تجعل السبيكة ذات خصائص حيائية ملائمة، دراسة خصائص السطح وسلوك البلي في سبيكة (Ni Ti) المعاملة ب (ion implantation) ودراسة تأثير هذه المعاملة على خصائص استعادة الشكل تم توضيحها من قبل الباحثين زاينتس وكيوشارسكي (Kucharski & Zayonts)^[١٧] وقد توصلا إلى أن القذف بالأيونات يؤدي إلى حصول عدة تاثيرات منها تقليل محتوى النيكل من السطح وزيادة الصلادة السطحية بالإضافة إلى تحسين مقاومة البلي الانزلاقي، كذلك تم دراسة تأثير تركيب السطح من خلال استخدام عدة معاملات حرارية لسبيكة (Ni Ti) القياسية على مقاومة التآكل وباستخدام (SEM) و(EDX) وتمت من خلال الباحث فوجتش (Vojtech) وجماعته^[١٨] وتوصلوا إلى حصول أكاسيد سطحية بسمك يتراوح من 15-50 nm عندما تتعرض السبيكة إلى المعاملة الحرارية عند 500 درجة مئوية في الهواء. أما الباحثان عبدعلي و تاي

(Abid Ali and Al- Tai) [١٩] فقد درسا تأثير إضافة الحديد على مقاومة البلي الانزلاقي، وكذلك سلوك التآكل لسبيكة (Cu Al Ni) في محلول (5wt%) من هيدروكسيد الصوديوم وباستخدام منحنى تافل وجد أن زيادة نسب الحديد المضافة سوف يزداد تيار التآكل وجهد التآكل كذلك معدل البلي الانزلاقي للسبيكة المحضرة، درس الباحث فوجتش (Vojtech) وجماعته [٢٠] تأثير المعاملات الحرارية بالإضافة إلى المعاملات الكيماوية للسطح على المقاومة الميكانيكية وسلوك التآكل للأسلاك التي تستخدم في العمليات الجراحية المصنعة من (Ni Ti)، وتوصل الباحثون إلى أن المعاملة الحرارية حتى ٥١٠ درجة مئوية لا تؤثر على مقاومة الشد للأسلاك، في حين تتأثر مقاومة الكلال والتآكل بالمعاملة الحرارية المطبقة على السطح. كذلك اتضح أن مقاومة الكلال تتحسن بزيادة درجة حرارة المعاملة الحرارية.

البحث الحالي هو محاولة لدراسة تأثير زيادة نسبة الزركونيوم، الكوبلت المضاف في مقاومة البلي وسلوك التآكل لسبيكة (Cu Al Ni) في المحلول الملحي (3.5 wt% NaCl).

٢. الجزء العملي

يوضح الجدول ١ التركيب الكيميائي للسبائك المستخدمة، تم إنتاج السبائك بنفس الأسلوب وباستخدام ميتالورجيا المساحيق حيث تم تحضيرها بالأسلوب التالي: تم استخدام مساحيق (النحاس، والألومنيوم، والنيكل، والزركونيوم، والكوبلت) النقاوة والحجم الحبيبي للمساحيق المستخدمة موضحة في الجدول ٢، تم إجراء عملية الخلط والمجانسة للمساحيق المستخدمة من أجل إنتاج السبائك باستخدام طاحونة كروية ولمدة ست ساعات بوجود الأسيتون كوسط مانع للأكسدة بفعل الحرارة المتولدة واستخدمت كرات من الألومينا لغرض الخلط والمجانسة، بعد إكمال الفترة الزمنية اللازمة لعملية الخلط والمجانسة تم إجراء عملية الكبس، وذلك باستخدام مكبس هيدروليكي تحت ضغط (850MPa) وباستخدام قالب مصنوع من

فولاذ العدد. بعد إكمال عملية الكبس تم إجراء المعاملات الحرارية اللازمة لإكمال عملية إنتاج السبائك، حيث تم إجراء معاملة التلييد بدرجة حرارة (850°C) ولفترة زمنية مقدارها ثلاث ساعات بعد ذلك تم تبريده داخل الفرن، والذي هو عبارة عن فرن كهربائي أنبوبي (tube furnace) ويجو حامل بوجود غاز الأرجون. بعد إجراء معاملة التلييد تم إجراء معاملة الإخماد للسبائك الثلاثة، حيث سخنت العينات إلى درجة (800°C) والمكوث في هذه الدرجة لفترة زمنية مقدارها ساعة كاملة، بعد ذلك تم الإخماد للسبائك في وسط الإخماد، وهو عبارة عن ماء مثليج درجة حرارته تراوحت خلال فترة الدراسة ($4-7^{\circ}\text{C}$)، بعد ذلك تم تحضير مجموعتين من السبائك:

المجموعة الأولى: على هيئة أقراص بسمك (2mm) وبقطر (15mm) وقد استخدمت هذه النماذج من أجل اختبار التآكل بالطريقة الكهروكيميائية استكمالاً منحنى تافل.

المجموعة الثانية: هذه العينات كانت على هيئة أسطوانة ارتفاعها (20mm) وقطرها (10mm).

الجدول (١) التكوين الكيميائي للسبائك المستخدمة في الدراسة.

Al wt%	Ni wt%	Zr wt%	Co wt%	Cu wt%
13	3.5	---	---	Balance
13	3.5	0.4	---	Balance
13	3.5	0.8	---	Balance
13	3.5	1.2	---	Balance
13	3.5	---	0.4	Balance
13	3.5	---	0.8	Balance
13	3.5	---	1.2	Balance

الجدول (٢) النقاوة والحجم الحبيبي ومصدر المساحيق المستخدمة.

المساحيق	النقاوة %	الحجم الحبيبي (μm)	المصدر
Cu	99.98	68	Merck Co.
Al	99.99	80	Merck Co.
Ni	99.90	38	Merck Co.
Co	99.90	38	Merck Co.
Zr	99.9	63	Merck Co.

تحضير سطوح العينات

جرت عمليات التحضير بصورة كاملة وشملت التنعيم (grinding) بأوراق السفرة بالتدرج الآتي: (222,240,400,600,800,1000,1200) بعد انتهاء كل مرحلة كانت النماذج تغسل بالماء المقطر والكحول وتجفف، ثم بعد ذلك صقلت النماذج، وتمت عمليات التنعيم والصقل باستخدام جهاز الصقل والتجليخ العام نوع (Hergon-mp200V).

اختبار التآكل (الطريقة الكهروكيميائية استكمال منحنى تافل)

تم إجراء الاختبار باستخدام جهاز من نوع (Mlab 200 Potentistat Banch Elektronik GMP, Germany, 2008 with SIC electrochemical sonfnat calculation). يتكون الجهاز من خلية القياس وأقطابها، حيث تصنع الخلية من مواد غير قابلة للتآكل من الزجاج، وتكون بشكل كروي سعتها واحد لتر، وتحتوي على فوهات مختلفة لوضع الأقطاب، فالخلية تشتمل على ثلاثة أقطاب هي: القطب العامل والذي شمل عينات من السبائك، والقطب المساعد قطب البلاتين (Auxiliary Electrode) والقطب الثالث هو القطب المرجع (reference) وهو قطب الكالوميل المشبع (saturated calomelk). أجريت التجارب في المحلول الملحي كلوريد الصوديوم (3.5wt% NaCl) حيث تم وضع (750ml) من المحلول في خلية القياس، ثم توضع الأقطاب المساعدة وقطب المرجع المملوء بمحلول الخلية، وبعدها يهيأ القطب العامل بغسله بالكحول ثم يغمر في خلية القياس، ثم يتم فتح الدائرة الكهربائية ويتم رسم منحنيات الاستقطاب المصعدي والمهبطي آليا باستخدام الكمبيوتر المتصل مع جهاز المجهود الساكن (potentionstat) والمجهز من شركة (Mlab Sci-Electwchemica)، حيث نقوم باستخدام برنامج - Bank (elechtionies)، لرسم هذه المنحنيات.

اختبار البلي الانزلاقي الجاف

تم إجراء هذا الاختبار باستخدام جهاز قياس البلي ذي الترتيب المسماري إلى القرص، ويتكون الجهاز من محرك كهربائي نوع (AEGAM80FY6R3, 220v; 25A; 2) ذي سرعة (860rpm)، وقرص من حديد الزهر بقطر (23cm) ذي صلادة (55HRC)، ويمثل سطح الاحتكاك القرص الذي يدور بسرعة (6.4m/sec)، كذلك يتكون من ماسك للينة توضع فيه الأثقال المطلوبة، والحمل المسلط على العينة أثناء الاحتكاك كان (14N). وتم الاختبار للسيبكية في درجة حرارة المختبر.

إذ تم قياس الوزن الابتدائي بواسطة الميزان الحساس، ثم قيست أبعاد العينة المقابلة للسطح الاحتكاكي وحساب المساحة المحتكة، وثبت العين في الماسك، ووضعت مكانها في الجهاز، ثم وضعت الأثقال وشغل الجهاز، وبعد فترات زمنية مختلفة أخرجت العينة وقيس وزنها ثم أعيدت لإتمام الاختبار، ورسمت العلاقة بين الوزن المفقود لوحدة المساحة وزمن التعرض للبلي.

اختبار طبيعة السطح

تم هذا الاختبار لدراسة طبيعة سطح العينات وباستخدام مجهر ضوئي نوع (Union ME-3154) المجهز بكاميرا رقمية مرتبطة بالكمبيوتر، وأمكن من خلالها التقاط الصور للسطح بقوة تكبير (750X) بعد مشاهدتها على شاشة العرض الخاصة بالكمبيوتر.

٣. النتائج والمناقشة

اختبار التآكل (استكمال منحني تافل)

يوضح الشكل ١ منحنيات الاستقطاب للسيبكية (بعد إجراء عملية الإخماد) بعد إجراء اختبار التآكل في الوسط الملحي (3.5wt%NaCl)، ويلاحظ من خلال

الشكل أن قيمة كثافة تيار التآكل وجهد التآكل للسبيكة بعد إجراء عملية الإخماد كالآتي:

$$I_{corr.}=7.39\mu A/cm^2$$

$$E_{corr.}=-197.7mv$$

توضح الأشكال ٢-٤ منحنيات الاستقطاب لمعرفة تأثير إضافة الزركونيوم في السلوك التآكلي للسبيكة الأساس وبنسب مختلفة (0.4, 0.8 and 1.2wt%Zr) على التوالي، ويلاحظ من خلال الأشكال أن إضافة الزركونيوم عملت على زيادة تيار التآكل للسبيكة، حيث بلغت قيمة كثافة تيار التآكل وجهد التآكل للسبيكة بعد إضافة 0.4wt% Zr كالآتي:

$$I_{corr.}=6.97 \mu A/cm^2$$

$$E_{corr.}=-260.5 mv$$

الشكل (١). منحنيات الاستقطاب لعينة من السبيكة بعد الإخماد في الوسط الملحي (3.5wt%NaCl).

الشكل (٢). منحنيات الاستقطاب لعينة من السبيكة بعد إضافة (0.4wt% Zr) في الوسط الملحي (3.5wt%NaCl).

الشكل (٣). منحنيات الاستقطاب لعينة من السبيكة بعد إضافة (0.8wt% Zr) في الوسط الملحي (3.5wt%NaCl).

الشكل (٤) منحنيات الاستقطاب لعينة من السبيكة بعد إضافة (1.2wt% Zr) في الوسط الملحي (3.5wt%NaCl).

أما عند إضافة 0.8wt% Zr فكان تيار التآكل وجهد التآكل كالآتي :

$$I_{corr.}=9.39 \mu A/cm^2$$

$$E_{corr.}=-408.6 \text{ mv}$$

في حين عند زيادة نسبة الزركونيوم المضاف إلى 1.2wt% Zr فإن قيم تيار التآكل وجهد التآكل كانت كالآتي:

$$I_{corr.}=15.78 \mu A/cm^2$$

$$E_{corr.}=-431.2 \text{ mv}$$

إن زيادة تيار التآكل وبالتالي زيادة عملية التآكل عند زيادة نسبة الزركونيوم يمكن أن تعود إلى جهد القطب القياسي الذي يمتلكه الزركونيوم مقارنة مع جهد القطب القياسي للعنصر الأساس المكون للسبيكة، وهو النحاس وكذلك مقارنة مع النيكل، حيث يلاحظ من خلال السلسلة الكهروكيميائية أن الزركونيوم لديه جهد قطب قياسي مقداره ($E^0=+1.530 \text{ V}$) في حين النحاس والنيكل لديه جهد قطب

قياسي مقداره ($E^0 = -0.521 \text{ V}; +0.250$) على التوالي، وعلى هذا الأساس فإن الزركونيوم سيكون بمثابة الأنود إلى النحاس الذي يعتبر كاثود بالنسبة إلى الزركونيوم، لذلك من الممكن أن تتكون خلايا جلفانية مختلفة، حيث سيتصرف الزركونيوم المضاف كأنود. ومن خلال النتائج يلاحظ أن جهد التآكل للسبيكة يزداد بالانحراف بالاتجاه الأكثر سالبة أي إن زيادة نسبة الزركونيوم المضاف عمل على جعل السبيكة تكون غير نبيلة، وهذا ما يلاحظ من خلال قيم جهد التآكل، حيث يلاحظ أن قيم جهد التآكل حسب إضافة الزركونيوم كانت كالآتي (-260.5 mv) عند نسبة 0.4 في حين أصبح جهد التآكل (-408.6 mv) عند نسبة 0.8 أما عند زيادة نسبة الزركونيوم إلى 1.2 زادت قيمة جهد التآكل إلى (-431.2 mv)، الزركونيوم سيعمل على تكوين مركبات شبه معدنية هذه المركبات ستكون أطواراً أخرى تمتلك الجهد الكهربائي الخاص بها، والذي سيختلف عن جهد المارتنسايت المتكون، وبالتالي سيؤدي إلى تكوين خلايا جلفانية بسبب تعدد الأطوار مقارنة مع السبيكة المتكونة من طور واحد، وهو طور المارتنسايت، والتي أبدت مقاومة أفضل للتآكل، أي إنها تكون أكثر استقراراً مقارنة بالسبائك الأخرى.

توضح الأشكال ٥-٧ منحنيات الاستقطاب الأنودية والكاثودية لمعرفة تأثير، إضافة إلى الكوبلت في السلوك التآكلي للسبيكة الأساس وبنسب مختلفة ($0.4, 0.8$ and $1.2 \text{ wt\%Co}$) على التوالي، حيث بلغت قيمة كثافة تيار التآكل وجهد التآكل للسبيكة بعد إضافة $0.4 \text{ wt\% Co}$ كالآتي:

$$I_{\text{corr.}} = 2.79 \mu\text{A/cm}^2$$

$$E_{\text{corr.}} = -297.6 \text{ mv}$$

أما عند إضافة $0.8 \text{ wt\% Co}$ فكان تيار التآكل وجهد التآكل كالآتي:

$$I_{\text{corr.}} = 8.80 \mu\text{A/cm}^2$$

$$E_{\text{corr.}} = -446.7 \text{ mv}$$

الشكل (٥). منحنيات الاستقطاب لعينة من السبيكة بعد إضافة (0.4wt% Co) في الوسط الملحي (3.5wt% NaCl).

الشكل (٦). منحنيات الاستقطاب لعينة من السبيكة بعد إضافة (0.8wt% Co) في الوسط الملحي (3.5wt% NaCl).

الشكل (٧). منحنيات الاستقطاب لعينة من السبيكة بعد إضافة (1.2wt% Co) في الوسط الملحي (3.5wt% NaCl).

في حين عند زيادة نسبة الكوبلت المضافة إلى 1.2wt% Co فإن قيم تيار التآكل وجهد التآكل كانت كالاتي:

$$I_{corr} = 24.97 \mu A/cm^2$$

$$E_{corr} = -369.2 mV$$

ويلاحظ من خلال النتائج السابقة أن زيادة نسبة الكوبلت عملت على زيادة معدل التآكل للسبيكة في الوسط الملحي، حيث يلاحظ من خلال القيم التي تم الحصول عليها أن زيادة نسبة الكوبلت إلى (0.8wt% Co) عمل على زيادة معدل التآكل بمقدار (3.15) مرة في حين زيادة نسبة الكوبلت إلى (1.2wt% Co) زاد معدل التآكل بمقدار (8.94) مرة، أن سبب زيادة معدل التآكل عند زيادة نسبة الكوبلت المضاف إلى السبيكة يمكن أن يعود إلى زيادة احتمالية وجود أكثر من طور داخل السبيكة، على الرغم من إجراء معاملة الإخماد للسبائك، حيث من الممكن تكون أطوار شبه معدنية بالإضافة إلى المارتنسايت وجود هذه الأطوار ومن الناحية الكهروكيميائية وجود جهد خاص لكل طور يختلف عن الأطوار

الأخرى، هذا يعني وجود أنود وكاثود، مما يؤدي عند توفر محلول التآكل إلى تكوين خلية كهروكيميائية، وهذه الخلية تسبب زيادة في معدل التآكل كلما زادت احتمالية التكوين للأطوار المحتمل وجودها داخل السبيكة، أي إن السبيكة ستكون من الناحية الكيميائية غير مستقرة كيميائياً وعدم الاستقرار هذه تزداد مع زيادة نسبة الكوبلت المضاف، وهذا ما يلاحظ من خلال النتائج، حيث يلاحظ انحراف جهد التآكل بالاتجاه الأكثر سالبية بوجود الكوبلت المضاف، حيث بلغت قيمة جهد التآكل -297.6mv عند نسبة 0.4 في حين زاد جهد التآكل إلى -446.7mv عند نسبة 0.8 من الكوبلت أما عند النسبة 1.2 من الكوبلت ازداد جهد التآكل إلى -369.2mv ، مما يؤكد أن زيادة نسبة الكوبلت المضاف عمل على جعل جهد السبيكة أكثر سالبية، مما يؤدي إلى زيادة معدل التآكل، وهذا ما يلاحظ من خلال قيم كثافة تيار التآكل.

يوضح الشكل ٨ طبيعة سطح السبيكة المعاملة بمعاملة الإخماد قبل وبعد إجراء اختبار التآكل في الوسط الملحي، ويلاحظ من خلال طبيعة السطح للسبيكة أن السبيكة المخدعة تعرضت للتآكل بصورة أقل من السبائك الأخرى، وهذا ما يتضح من خلال وجود الفجوات على السطح للسبيكة بعد الاختبار مقارنة بالمسامات الموجودة على السطح قبل الاختبار.

الشكل (٨). طبيعة السطح للسبيكة بعد الإخماد (750X): (a) قبل اختبار التآكل في الوسط الملحي، (b) بعد اختبار التآكل في الوسط الملحي.

توضح الأشكال ٩-١١ طبيعة سطح السبيكة قبل إجراء اختبار التآكل في الوسط الملحي وبعد إجراء اختبار التآكل في الوسط الملحي للسبيكة عند نسب الزركونيوم المضافة (0.4 , 0.8 and 1.2wt%Zr) على التوالي. ويلاحظ من خلال الأشكال الفرق الواضح في تعرض سطح السبيكة للمهاجمة من قبل الوسط الملحي حيث إن سطح السبيكة ذات نسبة الزركونيوم (0.4wt%Zr) يحتوي على فجوات أقل مقارنة بالسبيكة المحتوية على نسبة زركونيوم (1.2wt%Zr)، وهذا يؤكد أن وجود الزركونيوم عمل على زيادة تعرض السبيكة الأساس إلى التآكل.

الشكل (٩). طبيعة السطح للسبيكة بعد إضافة (0.4wt% Zr) (750X): (a) قبل اختبار التآكل في الوسط الملحي، (b) بعد اختبار التآكل في الوسط الملحي.

الشكل (١٠). طبيعة السطح للسبيكة بعد إضافة (0.8wt% Zr) (750X): (a) قبل اختبار التآكل في الوسط الملحي، (b) بعد اختبار التآكل في الوسط الملحي.

الشكل (١١). طبيعة السطح للسبيكة بعد إضافة (1.2wt% Zr) (750X): (a) قبل اختبار التآكل في الوسط الملحي، (b) بعد اختبار التآكل في الوسط الملحي.

طبيعة سطح السبيكة بعد إضافة الكوبلت بنسبة 0.4wt% قبل إجراء اختبار التآكل وبعد اختبار التآكل في المحلول الملحي موضحة في الشكل ١٢ ، أما طبيعة سطح السبيكة بعد إضافة 0.8wt% قبل اختبار التآكل وبعد إجراء اختبار التآكل يوضحها الشكل ١٣ ، في حين الشكل ١٤ يوضح طبيعة السطح للسبيكة 1.2wt% قبل وبعد إجراء اختبار التآكل في المحلول الملحي (3.5wt%NaCl). ويلاحظ من خلال الأشكال الفرق في طبيعة سطح السبائك قبل وبعد إجراء اختبار التآكل، حيث يلاحظ أن السبائك بعد الغمر في المحلول قد تعرض سطحها إلى التآكل، ويتبين من خلال الأشكال حدوث التآكل التنقري على السطح بفعل أيونات الكلوريد التي لها القابلية على التغلغل وإحراق التلف بـسطح السبائك. كذلك يلاحظ من خلال الأشكال حصول تآكل للسبائك وظهور النقر بشكل عشوائي على سطح العينات الثلاثة.

اختبار البللي الانزلاقي

يوضح الشكل ١٥ مخطط العلاقة بين الوزن المفقود لوحدة المساحة مع زمن التعرض لاختبار البللي الانزلاقي للسبيكة بعد إضافة الزركونيوم. ويلاحظ من خلال الشكل أن زيادة نسبة الزركونيوم المضافة عملت على زيادة مقاومة البللي الانزلاقي

الجاف للسبيكة. ومن خلال مقارنة النتائج التي تم التوصل إليها من هذا الاختبار مع نتائج أخرى قام بها باحثون آخرون في حساب مقاومة البلى الانزلاقي الجاف للسبيكة الأساس بعد إجراء المعاملة المحلولية والإخماد وتحت نفس الظروف، تم التوصل إلى أن زيادة الزركونيوم المضاف عمل على زيادة مقاومة السبيكة الأساس للبلى الانزلاقي الجاف، ويمكن أن يعزى سبب هذا التحسن في مقاومة البلى الانزلاقي الجاف عند إضافة الزركونيوم إلى زيادة الصلادة لهذه السبائك بسبب تكون المركبات شبه المعدنية، بالإضافة إلى تكون المارتنسايت، مما يؤدي إلى زيادة مقاومة البلى لهذه السبائك.

الشكل (١٢). طبيعة السطح للسبيكة بعد إضافة (Co) 0.4wt% (750X): (a) قبل اختبار التآكل في الوسط الملحي، (b) بعد اختبار التآكل في الوسط الملحي.

الشكل (١٣). طبيعة السطح للسبيكة بعد إضافة (Co) 0.8wt% (750X): (a) قبل اختبار التآكل في الوسط الملحي، (b) بعد اختبار التآكل في الوسط الملحي.

الشكل (١٤). طبيعة السطح للسبيكة بعد إضافة (Co) (1.2wt%) (750X): (a) قبل اختبار التآكل في الوسط الملحي، (b) بعد اختبار التآكل في الوسط الملحي.

الشكل (١٥). يوضح تأثير زمن التعرض للبلبي على الوزن المفقود للسبيكة تحت إضافة الزركونيوم بنسب مختلفة.

يبين الشكل ١٦ سلوك البلبي الانزلاقي الجاف للسبيكة بعد إضافة الكوبلت وبنسب مختلفة، ويلاحظ من خلال الشكل أن زيادة نسبة الكوبلت ضمن مدى الدراسة عمل على تحسن كبير للسبيكة في مقاومة البلبي الانزلاقي الجاف. ومن خلال مقارنة النتائج التي تم التوصل إليها من هذا الاختبار مع نتائج أخرى قام

بها باحثون آخرون في حساب مقاومة البلي الانزلاقي الجاف للسبيكة الأساس بعد إجراء المعاملة المحلولية والإخماد وتحت نفس الظروف. إن حصول ذلك التحسن يمكن أن يعود إلى زيادة الصلادة ولو بشكل قليل عند زيادة نسبة الكوبلت، والذي بدوره كوّن مركبات شبه معدنية عملت على زيادة الصلادة، بالإضافة إلى وجود طور المارتنسايت الصلب الذي جاء من معاملة الإخماد، وهذه الأطوار الصلدة من الممكن أن تعمل على زيادة مقاومة البلي للسبيكة.

الشكل (١٦). يوضح تأثير زمن التعرض للبلي على الوزن المفقود للسبيكة تحت إضافة الكوبلت بنسب مختلفة.

يوضح الشكل ١٧ طبيعة السطح للسبيكة المضاف إليها الزركونيوم بنسب مختلفة بعد اختبار البلي، في حين يوضح الشكل ١٨ طبيعة السطح للسبيكة المضاف إليها الكوبلت بنسب مختلفة بعد اختبار البلي. ويلاحظ من خلال الأشكال تعرض سطح العينات إلى آثار الاحتكاك الناتجة من اختبار البلي الانزلاقي الجاف، حيث يلاحظ تعرض كامل مساحة سطح العينات إلى تأثير الاحتكاك الناجم بين قرص الجهاز وسطح العينة. ومن خلال مقارنة الأشكال والموضح عليها خطوط التعرض إلى عملية الاحتكاك والبلي الانزلاقي الجاف

يلاحظ أن سطح السبيكة بعد عملية التآكل هو أكثر تعرضاً إلى للبلي مقارنة بالعينات الأخرى. الفرق في طبيعة سطح السبائك يؤكد تأثير إضافة الزركونيوم والكوبلت بنسب مختلفة في مقاومة البلي الانزلاقي الجاف للدراسة.

الشكل (١٧). طبيعة السطح للسبيكة بعد اختبار البلي (750X): (a) بعد إضافة (0.4wt%Zr)، (b) بعد إضافة (0.8wt% Zr)، (c) بعد إضافة (1.2wt% Zr).

الشكل (١٨). طبيعة السطح للسبيكة بعد اختبار البلي (750X): (a) بعد إضافة (0.4wt%Co)، (b) بعد إضافة (0.8wt% Co)، (c) بعد إضافة (1.2wt% Co).

٤. الاستنتاجات

- ١- زيادة نسبة الزركونيوم والكوبلت أظهرت زيادة معدل التآكل للسبيكة التي تتذكر شكلها قيد الدراسة في الوسط الملحي.
- ٢- زيادة نسبة الزركونيوم والكوبلت أعطت تحسناً جيداً في مقاومة البلي الانزلاقي الجاف للسبيكة التي تتذكر شكلها.

المراجع

- [١] Addington, M. and Schodek, D." *Smart Materials and New Technologies for Architecture and Design Professions*", P. 8 (2005).
- [٢] Miyazaki, S., " *Shape Memory Alloys* ", *Inst. Mater. Scie.* (1999).
- [٣] Otsuka, K. and Kakeshita, T., " Science and Technology of Shape Memory Alloys: New developments", *MRS Bulletin*, Feb. (2002).
- [٤] Sampath, V., " Effect of Zr addition on the micro structure and transformation temperatures of Cu Al Ni shape memory alloys ", *Int. Conf. Smart Materials, Structures and Systems, Bang Alove, In dia*, July, 28-30 (2005).
- [٥] Souni, M. and Brandies, H.F., " On the properties of Two Binary Ni Ti shape memory alloys, effect of surface finish on the corrosion behavior and in vitro bio compatibility", *Biomaterials*, **23**: 28-87(2002).
- [٦] Rondelli, G. and Vicentini, B." Effect of copper on the localized corrosion resistance of Ni-Ti shape memory alloy", *Biomaterials*, **23**: 639 (2002).
- [٧] Huan, G. X., Chen, S., Hsu, T.Y. and Zuyao, X., " Corrosion behavior of Fe 25 Mn 6Si 5Cr shape memory alloys modified with rare earth in a NaCl solution", *J. Material Science*, **39**: 6857 (2004).
- [٨] Bogdanski, D., Esenwein, S.A., Prymak, O., Eppe, M., Muhr, G. and Koller, M., " Inhibition of PMN apoptosis after adherence to dip-coated Calcium phosphate surface on a Ni Ti shape memory alloy ", *Biomaterials*, **25**: 4627 (2004).
- [٩] Li, C., Zheng, Y.F. and Zhao, L.C., " Electrochemical corrosion behavior of Ti₄₄ Ni₄₇ Nb₉ alloy in simulated body fluids ", *Mat. Science and Eng.*, **A 438- 440**:504 (2006).
- [١٠] Yan, W." Theoretical investigation of wear – resistance mechanism of super elastic shape memory alloy Ni Ti", *Mat. Science and Eng.*, **A 427**:348 (2006).
- [١١] Kaczmarek, M., Simka, W., Baron, A., Szewczenko, J. and Marciniak, J., " Electrochemical behavior of Ni-Ti alloy after surface modification", *J. Achievements in Materials and Manufacturing Eng.*, **18**(1-2)(2006).
- [١٢] Kuo, H.H., Wang, W.H., Hsu, Y.F. and Huang, C.A., " The corrosion behavior of Cu – Al and Cu –Al – Be shape memory alloys in 0.5 M H₂SO₄ solution", *Corrosion Science* **48**: 4352 (2006).
- [١٣] Pohl, M., Heboing, C. and Frenzel, " Electrolytic Processing of Ni Ti shape memory alloys", *J. Material Science and Engineering*, **A378**:191 (2008).

- Sun, T. and Wang, M.,** " Low temperature biomimetic formation of apatite/ TiO_2 composite coatings on Ti and Ni Ti shape memory alloy and their characterization", *Applied Surface Science*, **255**: 396 (2008). [١٤]
- Ng, K.W., Man, H.C. and Yue, T.M.,** " Corrosion and wear properties of laser surface modified Ni Ti with Mo and ZrO_2 ", *Applied Surface Science*, **254**:6725 (2008). [١٥]
- Pohl, M., Glogowski, T., Kuhn, S., Hessing, C. and Unterums Berger, F.,** " Formation of titanium oxide coating on Ni Ti shape memory alloys by selective oxidation", *J. Material Science and Engineering*, **A4881**:123 (2008). [١٦]
- Zayonts, N.L and Kucharski, S.,** "Surface Characterization and wear behavior of ion implanted Ni Ti shape memory alloy", *J. Vacuum*, **83**:220 (2009). [١٧]
- Vojtech, D., Voderova, M., Fojt, J., Novak, P. and Kubasek, T.,** " Surface structure and corrosion resistance of short time heat treated Ni Ti shape memory alloy", *Applied Surface Science*, **257**: 1573 (2010). [١٨]
- Abid Ali, A.K. and Al- Tai, Z.T.K.,** "The effect of Iron addition on the dry sliding wear and corrosion behavior of Cu Al Ni shape memory alloy", *Eng. & Tech. Journal*, **28** (24) (2010). [١٩]
- Vojtech, D., Voderova, M., Kubasek, J., Novak, P., Seda, P., Michal Cova, A., Fojt, J., Hanus, J. and Mestek, O.,** " Effect of short time heat treatment and subsequent chemical surface treatment on the mechanical properties, low – cycle fatigue behaviour and corrosion resistance of a Ni Ti biomedically alloy wire used for manufacture of stents ", *Mat. Scie. Eng., A*. **528**:1864 (2011). [٢٠]

The Effect of Zirconium and Cobalt Addition on the Dry Sliding Wear and Corrosion Behavior of Cu Al Ni Shape Memory Alloy

Abdul Raheem K . Abid Ali and Zuheir T . Khulief Al-Tai

Babylon University, Babylon University, Iraq

Abstract. This paper is a study on the effect of zirconium and cobalt addition on the corrosion and dry sliding wear behavior of (Cu, Al, Ni) shape memory alloy, the alloy was used in different compositions; alloy after solution and quenching treatment, alloy after addition of Zr as 0.4,0.8&1.2wt%, alloy after addition of Co as 0.4,0.8&1.2wt%; all alloys were prepared by powder metallurgy. Corrosion test has been studied by using electrochemical method (potentiostatic tafel) in 3.5 wt% NaCl solution, dry sliding wear has been studied by using a pin on a disk. The result shows when the zirconium & cobalt content increases the corrosion rate of alloy increases. The result of dry sliding wear test shows when the zirconium and cobalt content increases the dry sliding wear resistances of alloy increases.

Keyword: Corrosion, Dry sliding wear, Shape memory alloy, Zirconium, Cobalt, Powder metallurgy.