

اندازه‌گیری خاصیت حافظه داری در آلیاژ ریختگی نایتینول و تأثیر چرخه‌های حرارتی بر بازگشت کرنش

دکتر سید خطیب‌الاسلام صدرنژاد، دانشگاه صنعتی شریف
دکتر سید تقی نعیمی و مهندس علیرضا نوری، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

Measurement of Memory Properties in Cast Nitinol Alloy and Influence of Thermal Cycling on its Strain Recovery

Prof. S.K. Sadrnezhaad, Sharif University of Technology
Dr. S.T. Naimi, Amirkabir University of Technology
Eng. A.Nuri, Atomic Energy Organization

چکیده

آلیاژ حافظه‌دار نایتینول (نیکل - تیتانیوم) ماده‌ای است که با اعمال حرارت به شکل از پیش تعیین شده خود برمی‌گردد. این ماده به لحاظ دارا بودن خواص مکانیکی مطلوب، خصوصیت حافظه‌داری بی‌نظیر، درصد سوپرالاستیسیته بالا، مقاومت خوردگی قابل قبول و عدم ایجاد واکنش با بافت، از اهمیت روز افزونی در صنعت و پزشکی برخوردار است؛ بطوریکه حجم تحقیق درباره روش تولید و خواص آلیاژ به سرعت در حال گسترش است. خواص حافظه‌داری و سوپرالاستیسیته این آلیاژ وابسته به تغییر ساختارهای مختلف از قبیل مارتنزیت به آستنیت، آستنیت به رمبوهدرال و رمبوهدرال به مارتنزیت است که به شدت تابع دماهای شروع و خاتمه تغییر حالت می‌باشند. نتیجه آخرین تحقیق در رابطه با ساخت آلیاژ نایتینول ۵۰-۵۰، اندازه‌گیری خاصیت حافظه‌داری و تعیین قابلیت شکل‌دهی به فرم بست اتصال استخوان برای دست و مجسمه همراه با تأثیر عملیات حرارتی بر خصوصیات حافظه‌داری و دماهای تغییر حالت در این مقاله بحث شده است.

واژه‌های کلیدی: نیکل - تیتانیوم، چرخه‌های حرارتی، نایتینول، بست حافظه‌دار، استحاله مارتنزیت، آستنیت، بازگشت کرنش

Abstract:

Nitinol (Ni-Ti) memory alloy is a material that returns to its predefined shape when heated up to the temperature of stability of the austenite phase. This alloy is nowadays considered to be an important industrial material as well as a desirable medical substance that reveals desirable mechanical properties, exceptional memory effects, large percentages of superelasticity, acceptable corrosion resistance and great biocompatibility effects. These factors have resulted in a growing research effort on both methods of production and properties of the Ni-Ti alloy. Shape memory and superelastic properties of the alloy depend on martensite to austenite, austenite to rhombohedral and rhombohedral to martensite phase transformation effects. These effects are on the other hand related to the start and finish transformation temperatures of the alloy. This paper is to discuss the results of the most recent investigations made on the production method of a 50-50 Nitinol alloy, measurement of the memory properties and determination of the alloy formability. The alloy may be deformed into an orthopedic joint staple usable for hand and skull surgical treatments. The heat treatment effects on the memory properties and transformation temperatures of the Ni-Ti alloy are also discussed within the text.

Key words: Ni - Ti , Thermal cycling, Nitinol, memory staple, Martensite transformation, Austenite, Strain Recovery

مقدمه

تا امروز، آلیاژها، سرامیکها، پلیمرها و ژلهای متعددی پیدا شده‌اند که رفتار حافظه‌داری از خود نشان می‌دهند. از جمله مهمترین این مواد، آلیاژهای حافظه‌دار نایتینول می‌باشند که در صورت تغییر شکل، با اعمال حرارت، قادر به بازگشت به شکل اولیه خود هستند. این آلیاژها هنگامی که سرد هستند (در دمای پایداری مارتنزیت قرار دارند)، استحکام تسلیم بسیار پایینی داشته و به راحتی به هر شکل درمی‌آیند. ولی با حرارت دادن آنها تا بالاتر از دمای تشکیل آستنیت، ساختار کریستالیشان تغییر کرده و به شکل اولیه خود باز می‌گردند [۱].

هنگامی که نایتینول مارتنزیتی گرم می‌شود، شروع به تغییر فرم به آستنیت می‌کند. دمایی که این پدیده آغاز می‌شود، دمای شروع آستنیت (A_s) و دمایی که این پدیده پایان می‌یابد، دمای پایان آستنیت (A_f) نام دارد. نایتینول آستنیتی، با سرد شدن شروع به تغییر فاز به مارتنزیت می‌کند. دمای شروع مارتنزیت (M_s) و دمایی که در آن مارتنزیت به طور کامل تولید شده، دمای پایان مارتنزیت (M_f) نامیده می‌شود [۱]. در برخی از آلیاژها، آستنیت قبل از تبدیل به مارتنزیت، به یک فاز میانی دارای ساختار رمبوهدرال به نام فاز آر تبدیل شده و سپس به مارتنزیت تبدیل می‌شود.

در یک چرخه حرارتی کامل، آلیاژ از دمایی بالاتر از دمای خاتمه تحول آستنیتی ($T > A_f$) تا زیر دمای خاتمه تحول مارتنزیتی ($T < M_f$) سرد می‌شود؛ درحالی‌که طی یک چرخه ناقص، آلیاژ ممکن است تا زیر دمای شروع تحول مارتنزیتی ($T < M_s$) سرد شود؛ ولی این سرد شدن تا زیر دمای خاتمه تحول مارتنزیتی ($T < M_f$) ادامه پیدا نکرده و آلیاژ از دمایی بین دو دمای گفته شده ($M_f < T < M_s$) در طی چرخه معکوس تنها تا بالای دمای شروع تحول آستنیتی حرارت داده شود؛ بدون آنکه تا بالای دمای خاتمه تحول آستنیتی این گرم شدن ادامه یابد [۲].

روش تحقیق

در این تحقیق از روش ذوب و ریخته‌گری تحت خلاء (VIM) برای ساخت آلیاژ استفاده شد. شارژ شامل تیتانیوم اسفنجی و نیکل الکترولیتی با خلوص به ترتیب ۹۹/۹۵ و ۹۹/۹۴ بود. به علت تفاوت نسبتاً زیاد چگالی دو فلز، تیتانیوم در زیر و نیکل در روی آن و هر دو درون بوته گرافیتی بار شدند (۵۵٪ وزنی نیکل و ۴۵٪ وزنی تیتانیوم). میزان خلاء به هنگام ریخته‌گری، 8×10^{-3} torr و دمای نهایی اندازه‌گیری شده مذاب 1415°C بود که ریخته‌گری نیز در این دما انجام گردید. جزئیات روش ساخت در مرجع ۳ ذکر شده است.

برای بررسی خاصیت حافظه‌داری و تأثیر چرخه‌های حرارتی بر خواص ۰/۲ آلیاژ، پوسته نازکی از آلیاژ ریخته شده ۳ [۴] به ضخامت تقریبی ۰/۲ mm انتخاب و به قطعاتی به عرض ۳ mm بریده شد. برای تثبیت شکل جدید (بست اتصال استخوان [۵]) و تربیت کردن آلیاژ، نمونه توسط سنبه و قالب با بستر لاستیکی به شکل بست با پایه‌های حدوداً 90°C در آمده و بمنظور محافظت از اکسیداسیون به هنگام عملیات حرارتی درون لوله کوچک چدنی قابل مسدود شدن از هر دو طرف، قرار داده شد. قبل از قرارگیری نمونه در کوره، به اندازه نصف حجم محفظه داخلی لوله، پودر آهن ریخته شد تا بدین ترتیب محیطی احیایی حاصل گردد. نمونه از ابتدا در کوره گذاشته شده و با رسیدن به دمای 500°C یا 700°C به مدت ۱۵ دقیقه در کوره نگهداشته شد. سپس مجموعه مورد نظر از کوره بیرون آورده شد و در دمای محیط سرد گردید.

برای بررسی اثر حافظه‌داری، نمونه با اعمال نیروی دست به شکل تقریباً صاف درآمده و سپس به درون یک بشر پر از آب دارای دماهای مختلف گذاشته شد و میزان تغییر برگشتی آن در هر دما توسط یک دستگاه اسکرن ثبت گردید (جدول ۱). وسایل مورد استفاده

جدول ۱- زاویه برگشت پایه‌های بست حافظه‌دار (عملیات حرارتی شده در $15, 500^{\circ}\text{C}$ دقیقه) در دماهای مختلف

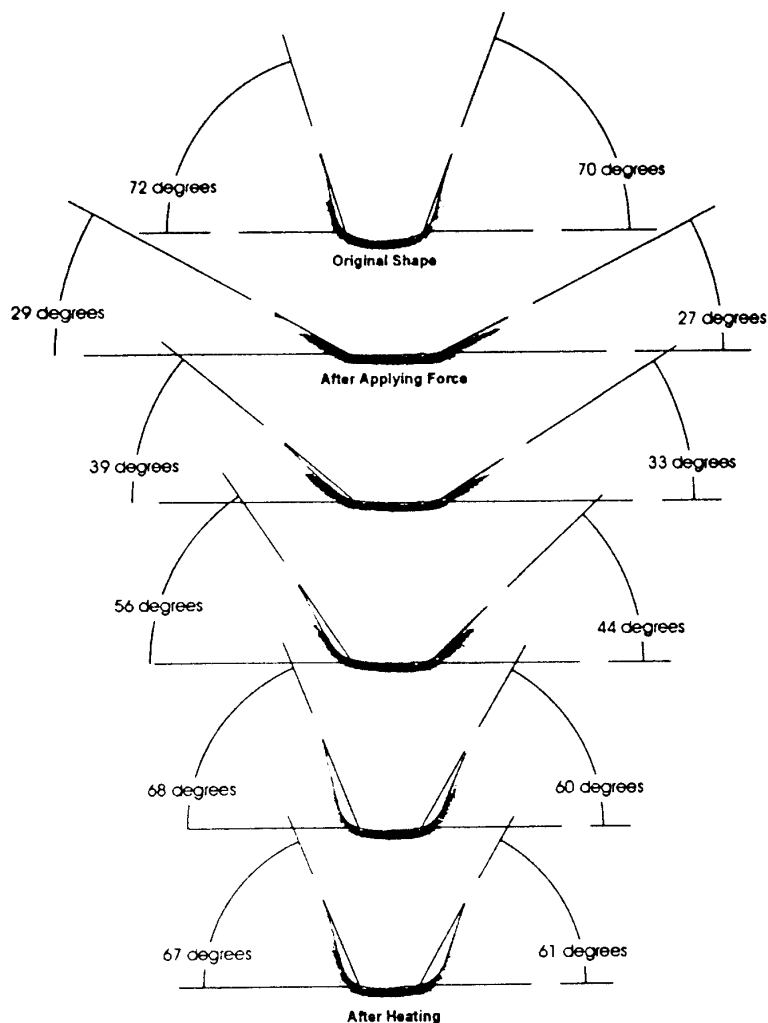
زاویه برگشتی (درجه)		دما ($^{\circ}\text{C}$)
پایه چپ	پایه راست	
۲۱	۲۳	۲۴/۵
۲۶	۲۶	۳۵
۴۰	۴۰	۴۰
۷۲	۴۸	۴۵
۸۴	۷۶	۵۰

در این آزمایش عبارت بودند از: دماسنج دیجیتالی، بشر به حجم ۲۵۰ ml با همزن مغناطیسی و گرم‌کننده الکتریکی.

به منظور بررسی اثر چرخه‌های حرارتی بر دماهای تغییر حالت، نمونه (عملیات حرارتی شده در دمای 500°C) درون بشر محتوی آب با دماهای بالاتر از دمای خاتمه تحول آستنیتی ($T > A_f$) (که در اینجا آب با دمای 50°C استفاده گردید) گذاشته شد و سپس بلافاصله در دمایی پایین‌تر از دمای خاتمه تحول مارتنزیتی ($T < M_f$) سرد گردید (آب با دمای 4°C) و از این دما، مجدداً به دمای قبلی رسانده شد. این مراحل به تعداد ۲، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ بار انجام شد. نمونه بصورت تقریباً صاف درآمده و از دمای 4°C تدریجاً دمای آب افزایش داده شد. شروع تغییر زاویه پایه‌های بست به عنوان دمای A_f و دمایی که دیگر در آن تغییری در زاویه پایه‌های بست مشاهده نمی‌شد بعنوان دمای A_f ثبت و نتایج بدست آمده با هم مقایسه گردید.

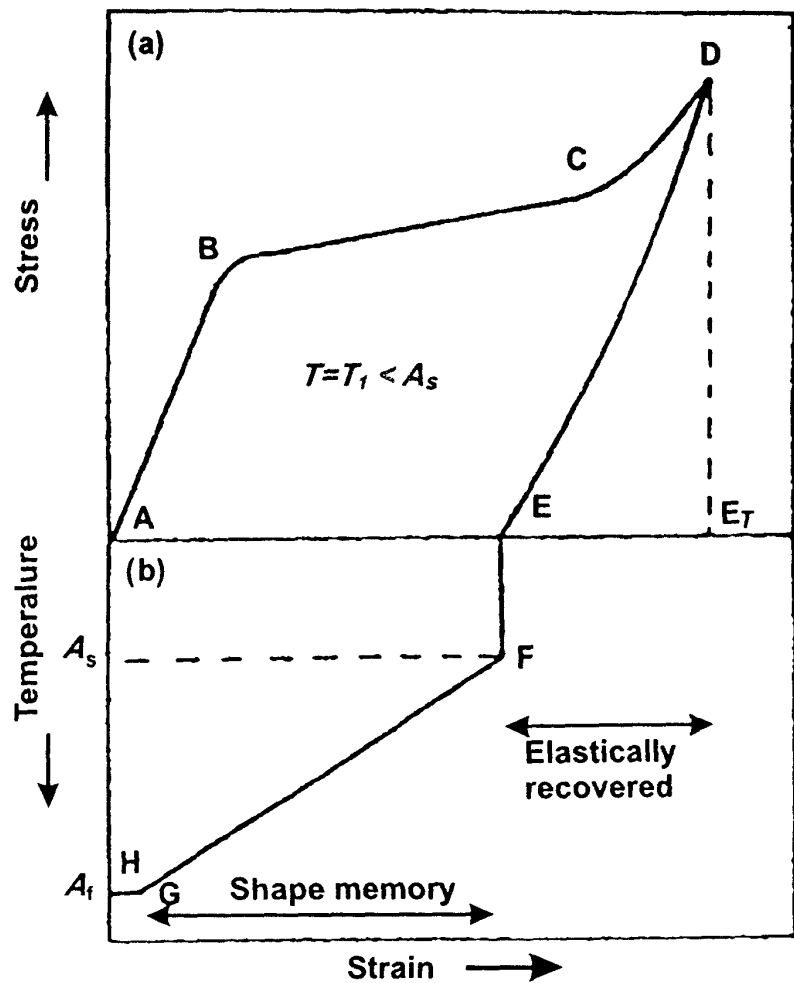
سگالش

شکل ۱ مراحل تغییر زاویه نمونه نایتینول را با افزایش دما نشان می‌دهد (نمونه عملیات حرارتی شده در دمای 500°C به مدت ۱۵ دقیقه). اثر حافظه‌داری بوسیله تغییر شکل یک نمونه در یک دمای معین ($T < M_f$) و حرارت دادن آن تا بالاتر ($T > A_f$) ظاهر می‌شود. تحت



شکل ۱- بررسی اثر حافظه‌داری (نمونه عملیات حرارتی شده در دمای 500°C و زمان ۱۵ دقیقه).

چنین شرایطی نمونه شکل اولیه خود را طی حرارت دادن بازیابی خواهد کرد. چنانچه مشخص است، این آلیاژ دارای شکل بست با پایه‌های خم شده به میزان حدوداً 70° درجه نسبت به خط افق در فاز مادر یا آستنیتی خود می‌باشد که با افزایش دما، سعی در بازیابی آن یا به عبارت دیگر، برگشت به شکل اولیه خود را دارد. بواسطه تغییر شکل آلیاژ به صورت تقریباً صاف، مارتنزیت ناشی از تنش ایجاد می‌گردد و منحنی تا نقطه D از خود رفتار صعودی نشان می‌دهد (شکل ۲). بعد از باربرداری این آلیاژ کمی از تغییر شکل خود را در همان دما باز می‌یابد و این همان کرنشی است که به صورت الاستیک بازیابی می‌شود (خط DE). کرنش باقیمانده که سبب ماندن پایه‌های بست به حالت تقریباً صاف می‌شود، کرنش برگشت‌پذیری است که با حرارت دادن بست و بروز اثر حافظه‌داری، بازیابی می‌شود. علت چنین پدیده‌ای، تغییر حالت یا آرایش مجدد ساختار کریستالی از فاز مارتنزیت به فاز آستنیت است. در صورت حرارت دادن به این نمونه، فرایند بازیابی در دمای A (نقطه F) شروع شده و تا نقطه G ادامه خواهد یافت. بازیابی کرنش هیچگاه کامل نخواهد شد (خط GH). در حین تغییر شکل و اعمال نیرو به نمونه، ممکن است نقایص غیرقابل برگشتی مانند نابجایی در نمونه ایجاد شده باشند که با



شکل ۲- منحنی تنش- کرنش آلیاژ حافظه‌دار در دمای ($T < A_s$) و بررسی اثر حافظه‌داری [۶].

حذف بارگذاری در داخل نمونه باقیمانده و موجب کرنش باقیمانده در نمونه کردند. برگشتن کامل نمونه به حالت اولیه و باقی ماندن مقداری از تغییر شکل به علت وجود همین کرنش باقیمانده می‌باشد. اگر به هنگام گرم کردن نمونه، دما در جایی بین شروع تغییر حالت آستنیتی و خاتمه آن ($A_s < T < A_f$) متوقف گردد، تمام کرنش بازیابی نخواهد شد.

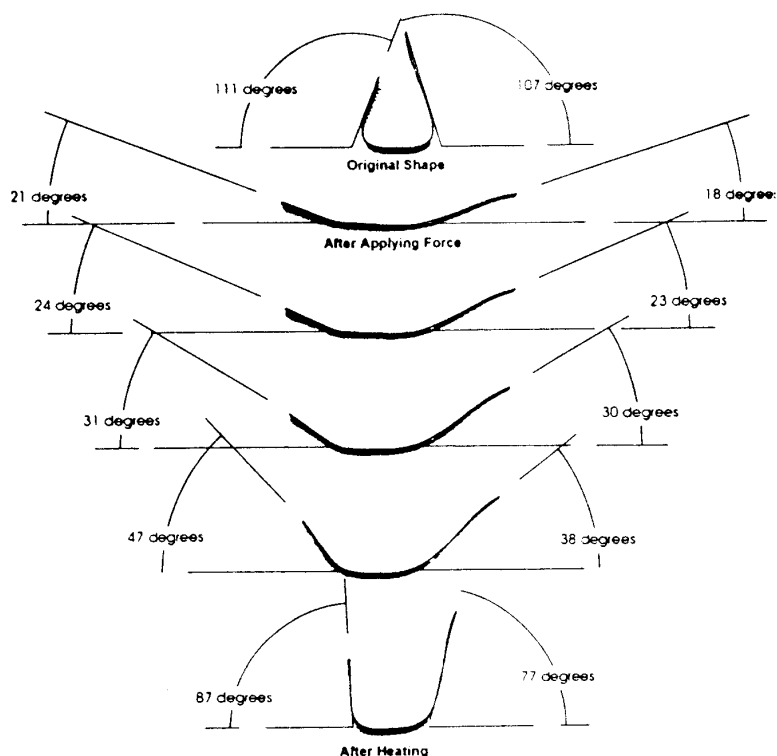
چنانچه در شکل ۱ مشخص است، با افزایش دما تغییری در شکل (زاویه) نمونه پیش می‌آید که این تغییر زاویه یا بسته‌شدگی تا دمای معینی ادامه یافته و از آن پس دیگر تغییری دیده نمی‌شود و یا حداقل بسیار کم می‌باشد. این دما A_f آلیاژ است.

اصولاً دماهای تغییر حالت به شدت تابع ترکیب شیمیایی آلیاژ می‌باشند [۷]. انحراف موضعی از حالت استوکیومتری سبب تغییرات چشمگیر این دماها که M_s و M_f را نیز در بر می‌گیرند می‌گردد. بطور کلی هرچه نسبت Ni/Ti در منطقه‌ای از قطعه بیشتر باشد تمامی این دماهای تغییر حالت کم می‌شوند که البته مقدار این کاهش در آنها متفاوت است. تشکیل شدن رسوبات بین فلزی در قسمت‌هایی از قطعه و یا عدم یکنواختی ترکیب شیمیایی آلیاژ به هنگام ذوب، سبب ایجاد موضعی غنی از نیکل یا غنی از تیتانیوم و تغییر در دماهای تغییر حالت آلیاژ می‌گردد.

از طرفی کار سرد با کرنش برگشتنی نسبت معکوس دارد. یکسان نبودن توزیع تنش روی سطح مقطع نمونه در دو نقطه مختلف سبب پدید آمدن دماهای مختلف تغییر حالت در

آن دو نقطه می‌شود. این اثر از متوازن نبودن نیرو به هنگام خم کردن نمونه نیز حاصل می‌شود. می‌توان گفت که تغییر زاویه شدیدتر پایه چپ بست در مقایسه با پایه راست نمونه نشان داده شده در شکل ۱ به علت وجود ناحیه غنی از نیکل در آن منطقه و کار سرد اعمال شده کمتر به آن می‌باشد.

در آزمایش دیگر انجام شده بر روی نمونه‌ای مشابه که در دمای عملیات حرارتی بالاتر (700°C ، ۱۵ دقیقه) مشخص گردید که این افزایش دما سبب پاسخ حرارتی سریعتر (کاهش فاصله دمایی A_2 تا A_3) می‌گردد (شکل ۳). بدیهی است که دستیابی به پاسخ حرارتی



شکل ۳- بررسی اثر حافظه‌داری (نمونه عملیات حرارتی شده در دمای 700°C و زمان ۱۵ دقیقه).

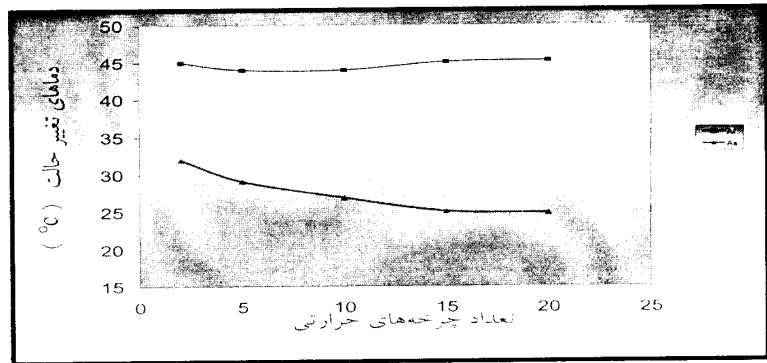
سریعتر، علاوه بر عوامل فوق، تلفیقی از این دماها و زمانهای عملیات حرارتی می‌باشد. همچنین در نمونه عملیات حرارتی شده در دمای 700°C کدرشدگی در سطح مشاهده گردید که بعلت تشکیل قشر اکسیدی بر روی آن می‌باشد.

برای بررسی تأثیر چرخه‌های حرارتی بر دماهای تغییر حالت، نمونه نایتینولی مورد استفاده از دمای 50°C گرم گردید. این مراحل ۲، ۵، ۱۰ و ۲۰ بار تکرار گردید و در هر مرحله

جدول ۲- دماهای A_2 و A_3 در چرخه‌های حرارتی مختلف

A_3	A_2	تعداد چرخه‌های حرارتی
۳۲	۲۵	۲
۲۹/۱	۲۴	۵
۲۶/۹	۲۴	۱۰
۲۵/۱	۲۵/۱	۱۵
۲۴/۹	۲۵/۳	۲۰

دمای شروع بسته شدگی پایه بست (پایه چپ به صورت اختیاری انتخاب گردید) به عنوان A_8 و دمایی که دیگر تغییری در زاویه بست رخ نمی‌داد به عنوان A_7 ثبت گردید. جدول ۲ دماهای بدست آمده را در چرخه‌های حرارتی مختلف نشان می‌دهد. شکل ۴ نیز اثر چرخه‌های حرارتی بر دمای تغییر حالت را نشان می‌دهد.



شکل ۴- اثر چرخه‌های حرارتی بر روی دماهای تغییر حالت A_7 و A_8 .

چنانچه در شکل ۴ مشخص است، اعمال چرخه‌های حرارتی (کامل یا ناقص) موجب ایجاد تغییراتی در دماهای تغییر حالت آلیاژ خواهد شد. اثر چرخه‌های حرارتی بر روی شاخص‌های تغییر حالت یک آلیاژ مرتبط به عواملی چون ترکیب شیمیایی آلیاژ، تاریخچه عملیات حرارتی و همچنین نوع چرخه اعمالی (کامل یا ناقص) می‌باشد [۸]. علاوه بر عوامل فوق، تعداد سیکل‌های اعمالی نیز بر خواص یک آلیاژ حافظه‌دار تأثیرگذار هستند [۹].

در اثر اعمال چرخه‌های حرارتی، نقایصی از قبیل نابجایی در زمینه ایجاد می‌شوند که میزان تنش اطراف رسوبها را تحت تأثیر قرار داده و سبب از بین رفتن بخشی از این تنشها می‌شوند. کاهش دماهای تغییر حالت در اثر از بین رفتن این میدان‌های تنش است. ایجاد نابجایی از بعد دیگر نیز مفید است؛ زیرا که تغییر حالت مارتنزیتی با تغییر حجم نسبتاً بزرگی توأم می‌باشد و اعمال چرخه‌های حرارتی در هر بار که سبب تشکیل شدن و از بین رفتن مارتنزیت می‌گردد، باعث ایجاد مقادیر زیادی نابجایی در زمینه می‌شود [۹].

با افزایش تعداد سیکلها، A_8 به تدریج کاهش می‌یابد (شکل ۴) این کاهش در ۱۰ سیکل اول مشهودتر است. با افزایش تعداد سیکلها حساسیت A_8 به میدان‌های تنش کمتر شده و نمودار تقریباً به حالت صاف درمی‌آید. مقایسه بین دماهای A_7 و A_8 در شکل ۴ نشان از آن دارد که A_7 از حساسیت کمتری به میدان‌های تنش برخوردار است.

نتیجه‌گیری

۱- القای شکل معین یا تربیت کردن آلیاژ (تغییر اثر حافظه‌داری) باید توسط عملیات حرارتی در دمای حدود 500°C و زمانهایی بالاتر از ۵ دقیقه انجام شود. عدم وجود اتمسفر کنترل شده به هنگام عملیات حرارتی سبب اکسید شدن و متعاقباً از بین رفتن حافظه‌داری و شکست نمونه می‌گردد.

۲- افزایش دما و زمان عملیات حرارتی برای تربیت کردن آلیاژ، سبب پاسخ حرارتی سریعتر و همچنین کدرشدگی آلیاژ می‌گردد.

۳- با اعمال چرخه‌های حرارتی (کامل یا ناقص)، دماهای شروع یا خاتمه حالت بخصوص در ۱۰ سیکل اول کاهش می‌یابند که این کاهش در مورد A_8 بیشتر از A_7 است. چرخه‌های حرارتی، نقایصی از قبیل نابجایی در زمینه ایجاد می‌کنند که این نقایص سبب از بین رفتن میدان تنش اطراف رسوبها و در نتیجه کاهش دماهای تغییر حالت می‌گردد.

حساسیت A_f به میدان‌های تنش‌ی بیشتر از A_f است. در تعداد سیکل‌های بالا این حساسیت کاهش می‌یابد.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از آقای صادق بدخشان به سبب تولید نمونه‌های ریخته شده و تکنیسین‌های آزمایشگاه‌های دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف، سازمان انرژی اتمی ایران و پژوهشگاه صنایع دفاعی به سبب همکاری در آماده‌سازی نمونه‌ها قدردانی می‌شود.

مراجع

- 1-J. Ryhonen; "Biocompatibility Evaluation of NiTi Shape Memory Metal Alloy"; *Internet Search Engines: Oulo University, Finland*, (1999)
- 2- C. M. Wayman and I. Correlis; "Transformation Behavior and the Shape Memory in Thermally Cycled TiNi"; *Script. Metal.*, 6, (1972), pp 115-122.
- ۳- س. خ. صدرنژاد، "ساخت آلیاژ حافظه‌دار نایتینول به روش ذوب القایی تحت خلأ برای استفاده در مهندسی پزشکی"، دوازدهمین کنفرانس سالانه جامعه ریخته‌گران ایران، تهران، (۱۳۷۹)، ص. ۲۳۹-۲۴۸.
- ۴- س. بدخشان راز، "بررسی پارامترهای مؤثر در ساخت آلیاژهای حافظه‌دار نیکل - تیتانیوم به روش ذوب ریخته‌گری"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد، (۱۳۸۰).
- ۵- س. خ. صدرنژاد، ر. شرقی، ع. نوری و ب. دارابی، "ساخت و کاربرد بستهای حافظه‌دار نایتینول برای اتصال استخوان میچ و قوزک پا"، مجموعه مقالات نهمین کنفرانس مهندسی پزشکی ایران، ۱۰-۱۲ اسفند ۱۳۷۸، دانشگاه علم و صنعت ایران، (۱۳۷۸)، ص. ۱۶-۱۲.
- 6- R. V. Krishnan et al., Thermoplasticity, Pseudoelasticity and Memory Effects Associated with Martensitic Transformation", *J. Mater. Sci.*, No.9, (1974), pp 1536-1544.
- 7- K. N. Melton, "NiTi Based SMA's", *Proceeding of SMA Tech.*, Michigan State University; (1988), p21.
- 8- S. Miyazaki, Y. Igo and K. Otsuka, "Effect of Thermal Cycling on the Transformation Temperature of TiNi Alloys", *Acta Metal.*, 34 (10), (1986), pp 2045-2051.
- 9- T. Todoki, Y. Nakata and K. Shimizu, "Thermal Cycling Effects in an Aged Ni-riched TiNi SMA", *Trans. J. I. M.*, 28 (11), (1987), pp 883-890.