

تأثیر ناخالصی‌های گازی بر ساختار میکروسکوپی و سختی آلیاژ حافظه‌دار نایتینول

- دکتر سید خطیب‌الاسلام صدرنژاد^۱، دکتر سید تقی نعیمی و مهندس ناهید حسن‌زاده نعمتی^۲
- ۱- دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد، قطب تحقیقات فرآیندهای پیشرفته تولید و شکل‌دهی مواد
- ۲- دانشکده مهندسی پزشکی دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات

Effect of Gaseous Impurities on Microstructure and Hardness of Nitinol Shape Memory Alloy

Dr. S.K. Sadrnezhad¹, Dr. S.T. Naimi and Eng. N. Hassanzadeh Nemati²

1- Center of Excellence for Advanced Processes of Production and Forming of Materials

Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

2- Department of Bioengineering, Researches and Sciences Unit, Azad University

چکیده

آلیاژ نایتینول از دو عنصر نیکل و تیتانیم با درصد اتمی مساوی یا نزدیک به هم درست شده است. این آلیاژ به سبب داشتن خواص منحصر به فردی هم چون حافظه‌داری، زیست سازگاری، نرمی و سفتی انتخابی مورد توجه مهندسین صنایع جدید و متخصصین رشته‌های پزشکی و بیو مواد قرار گرفته است. لازمه تولید آلیاژ نایتینول با خواص مطلوب، دقت در انتخاب ماده اولیه و بهینه‌سازی فرآیند ساخت است. به هم خوردن ترکیب شیمیایی و یا جذب ناخالصی از محیط، تاثیرات عمده‌ای بر خواص آلیاژ می‌گذارند. این مقاله به تاثیر تغییر ترکیب شیمیایی و نفوذ ناخالصی‌های گازی بر خواص آلیاژ پرداخته و اهمیت این تاثیرات هنگام به کارگیری آلیاژ را مورد بحث قرار داده است. در نتیجه معلوم شده که حضور گازهایی همچون نیتروژن، اکسیژن، هیدروژن و آرگن در هنگام ذوب آلیاژ سبب افزایش سختی، کاهش کارپذیری و تغییر ویژگی‌های حافظه‌داری آلیاژ می‌گردد. تصاویر میکروسکوپی آموزنده‌ای از مورفولوژی رسوبات حاصل از ترکیب شدن گازها با آلیاژ نیز در مقاله ارائه شده‌اند.

کلمات کلیدی: نایتینول، حافظه‌داری شکلی، مورفولوژی، سختی، ناخالصی، گاز

Abstract

Nitinol is a shape memory alloy containing nickel and titanium with equal or close to each other atomic percentages. Because of desirable properties such as shape memory effect, biocompatibility, selective stiffness or softness and mechanical strength, its use in such advanced systems as intelligent technologies, biomaterials and automatic equipments is now seriously considered. Special care must be taken into account for selection of the raw materials and the optimal manufacturing processes used to produce an acceptable Ni-Ti alloy. Presence of impurities in or absorption from surroundings has substantial effects on properties of the alloy. This paper reports on the most recent findings obtained on properties of the SMA when affected by such impurities as oxygen, nitrogen, hydrogen and argon. These impurities undesirably affect on hardness, workability, microstructure and transformation temperatures of the material. Instructive photomicrographs of the impurity phases produced by combination of the gases with the constituents of the alloy are presented in the paper.

Key Words: Hardness, Gaseous Impurities, Morphology, Nitinol, Shape Memory.

مقدمه

آلیاژ نایتینول ماده کاشتنی^۱ تقریباً جدیدی است که دارای خواص حافظه‌داری، سوپر الاستیسیته و میرایی بالایی می‌باشد. مدلول الاستیسیته نایتینول از سایر فلزات به استخوان نزدیکتر است [۱]. بنابراین استفاده از آن برای ساخت ایمپلنت‌های ارتوپدی مناسب تشخیص داده شده است. از دیگر کاربردهای پزشکی آلیاژ حافظه‌دار نایتینول، به استفاده از آن در ساخت سیم‌های ارتوپدنی [۲] گیره اناستوموسیزکولونی [۴]، میخ داخل مغزی [۵]، سیم راهنمایی [۶] و بست ارتوپدی [۷] می‌توان اشاره کرد. نایتینول خواص خوب دیگری مانند داکتیلیته بالا در دمای پایین، توانایی تبدیل مستقیم حرارت به کار مکانیکی، زیست سازگاری و مقاومت به خوردگی بالا نیز از خود نشان داده است [۸]. علاوه بر ابزار پزشکی، از این آلیاژ در ساخت قطعاتی از ماهواره، هواپیما و خودروهای امروزی نیز استفاده شده است [۹].

آلیاژ نایتینول ماده‌ای هوشمند است؛ زیرا با داشتن امکان تشخیص و قابلیت بازگشت به شکل مشخص، امکان اقدام خودکار در شرایط ضروری را دارد می‌باشد. ساختار این ماده در دمای پایین، مارتزیت و در دمای بالا آستنیت است. نایتینول مارتزیتی نرمی فوق العاده، تنش تسلیم پایین و شکل‌پذیری قابل توجهی دارد. با تبدیل ساختار آلیاژ به آستنیت در اثر افزایش دما، شکل قبلی آلیاژ بازیابی می‌شود. آستنیت استحکام تسلیم بالای داشته و بسیار سفت تر از مارتزیت است [۱۰]. برای استحاله آستنیت به مارتزیت یا بالعکس درجه حرارت شروع و پایان استحاله باید تعیین شود. مقدار این دما با توجه به نوع کاربرد مهم می‌باشد.

چگونگی ساخت، عملیات حرارتی، کار سرد و ترکیب شیمیایی تاثیرات بسزایی بر خواص آلیاژ و ساختار میکروسکوپی دارند. ناخالصی‌ها می‌توانند از طریق بدنه کوره، بوته، قالب، مواد اولیه و اتمسفر کوره وارد آلیاژ شده و آن را آلوده سازند. ورود عنصری مانند اکسیژن و نیتروژن، سختی را به شدت افزایش داده و آلیاژ را ترد می‌کند. بدین ترتیب شکل‌پذیری آلیاژ و حافظه‌دار شدن آن با مشکل مواجه می‌شوند. حضور ناخالصی‌ها در مرز دانه‌ها منجر به ترک برداشتن قطعه و شکستن آن در هنگام نورده، چکشکاری و کشش می‌شود. مشاهده ساختار میکروسکوپی، راه ساده‌ای است برای تشخیص حضور ناخالصی‌ها؛ زیرا هر ناخالصی شکل ویژه‌ای دارد.

روش تحقیق

مواد اولیه مورد نیاز

از تیتانیم اسفنجی و شمش نیکل با مشخصات داده شده در جدول ۱ برای ساخت آلیاژ نایتینول استفاده گردید. بوته ذوب از جنس آلومینا و قالب از جنس مس بود. برای مشاهده ساختار میکروسکوپی از محلول اج دارای سه ترکیب $\text{HNO}_3+0.5\text{HF}+0.5(\text{COOH})\text{CH}_3$ موجود در مرکز تحقیقاتی متالورژی رازی (RMRC) و دستگاه Micro Hardness مارک Nickon Melt-3300 (Applied research Laboratories) ARL میکروسکوپ نوری انعکاسی ساخت شرکت Matrizaura MXT30 (ARL) موجود در مراکز تحقیقاتی متالورژی رازی (RMRC) و دستگاه مصالح واحد علوم و تحقیقات استفاده شد.

آزمایش‌ها

ماده اولیه مورد استفاده باید از هر نوع آلودگی مبرا باشد. بنابراین قطعات نیکل قبل از بار کردن در کوره با استن شستشو داده شد تا سطحی تمیز داشته باشند. تیتانیم اسفنجی نیز درون محفظه در بسته نگهداری شد. تیتانیم اسفنجی ابتدا در داخل بوته آلومینایی بار شد و سپس قطعات نیکل روی آن قرار داده شدند. این کار بدان سبب انجام گردید که اختلاط بهتری به واسطه نقطه ذوب کمتر و دانسیته بیشتر فلز نیکل به هنگام ذوب انجام گیرد. محفظه کوره را قبل از شروع به کار با گاز آرگن دارای دبی

و فشار ۲۰۰ bar lit/hour اشستشو دادیم تا هوا موجود در کوره خارج گردد. عملیات ذوب و ریخته‌گری تحت کاز آرگن موجود در کارگاه انجام شد. قطعه حاصل با دستگاه کاتر Haups Chalter برش داده شده و ساختار متالوگرافی آن بررسی شد.

نتایج

تصویر میکروسکوپی قطعه منجمد شده در آزمایش اول در شکل (۱) آمده است. رسوبات گوشیدار موید ورود اکسیژن به قطعه است. بنابراین گاز آرگن مصرفی حاوی اکسیژن بوده است. زمینه NiTi همراه با دانه‌های کشیده و زنجیرهای Ti_2Ni نیز در شکل (۱) دیده می‌شوند. ذرات ابری شکل حاوی TiO_2 می‌باشند. همانطور که از تصاویر مشخص است آلیاژ حاوی مقادیر بالای اکسیژن است. حضور این عنصر در آلیاژ سختی آن را به شدت افزایش می‌دهد. میانگین سختی این قطعه برای مثال $98/9$ ویکرز بود، در حالی که سختی فاز زمینه $126/3$ ویکرز بدست آمد.

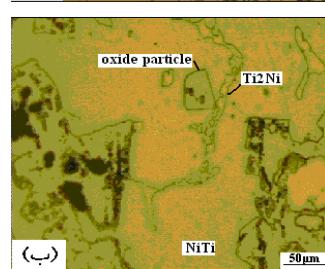
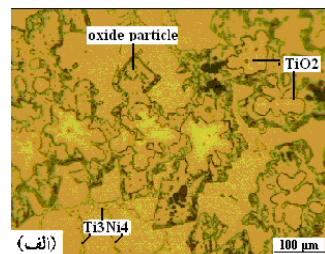
ترکب شیمیایی مواد مورد استفاده در نمونه دوم، ۵۲ درصد وزنی نیکل و ۴۷ درصد وزنی تیتانیم بود (جدول ۱). نیکل مورد استفاده از نوع ساچمه‌ای با خلوص ۹۹/۹۹٪ و تیتانیم از نوع شمش با خلوص ۹۹/۹۷٪ بود. عملیات تحت جریان آرگن صنعتی انجام شد. میانگین سختی در بخش زمینه قطعه، ۱۶۰ ویکرز بود که با توجه به نزدیکی آن به سختی نیکل، غنی بودن زمینه از نیکل را بیان می‌داشت. تصویر میکروسکوپی گرفته شده (شکل ۲) حاکی از وجود اکسیژن و غیر همگن بودن ساختار آلیاژ از نظر ترکب شیمیایی است. دانه‌های روشن فاز Ni_3Ti هستند که دارای ذرات نامشخصی (احتمالاً فاز R) می‌باشند.

در ذوب شماره سه، نیکل ساچمه‌ای و شمش Ti با مشخصات مندرج در جدول ۱ در بوته قرار گرفتند. فلز تیتانیم به قطعه‌های کوچک برش داده شد و سپس در بوته بار شد. از گاز آرگن برای محافظت مواد هنگام ذوب شدن استفاده گردید. نمونه حاصل دارای ساختاری متفاوت با نمونه آزمایش (۱) بود. فازهای نیتریدی به صورت دندربیتی و فاز Ti_2Ni که به دلیل شباهت ساختاری از فاز Ti_4NiO قابل تمیز نیست [۱۱]، دیده می‌شد (شکل ۲). فاز Ti_4NiO به شکل دانه‌های کشیده و زنجیرهای و فازهای اکسیدی به صورت اشکال گوشیدار در ساختار میکروسکوپی ظاهر شدند. سختی فازهای نیتریدی $591/2$ و $663/9$ و $591/6$ اندازه گرفته شد. اما فاز زمینه دارای سختی $161/6$ و $166/6$ ویکرز بود.

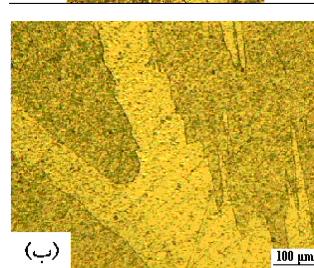
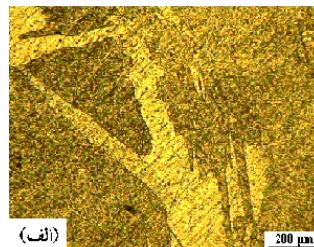
جدول ۱- مشخصات مقداری عناصر مورد استفاده در ساخت آلیاژ.

شماره ذوب	مواد اولیه	(gr)	درصد وزنی
۱	Ni	10/6162	55/0799
	Ti	8/6579	44/9200
۲	Ni	23/3	53
	Ti	20/7	47
۳	Ni	15/4	53
	Ti	13/7	47

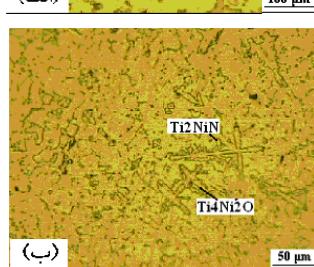
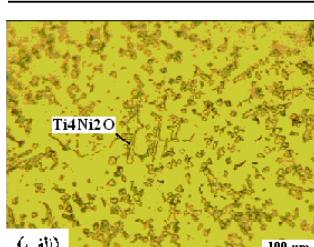
ذوب چهارم در کوره القایی موجود در شرکت ساپکو انجام شد. این کوره دارای سیستم خلاء بود. ذوب در بوته‌های آلومنیایی خلوص بالا انجام شد. حدود ۲۰ گرم نیکل و تیتانیم با نسبت ۵۰:۵۰ در بوته قرار گرفته و ذوب شد دیواره بوته پس از ذوب و ریخته‌گری نارک گردیده و مقداری از آن خورده شده بود. در نتیجه معلوم شد که ناخالصی‌هایی از طریق بوته و قالب وارد فلز مذاب شده‌اند. یک علت این امر فعال بودن تیتانیم است که با بدنه بوته واکنش می‌دهد. قالب مسی مورد استفاده نیز مقداری خورده شده بود که بنا به بررسی‌های انجام شده معلوم شد که قالب مسی استفاده شده حاوی ناخالصی بریلیم بوده است و واکنش آن با آلیاژ مذاب باعث آسیب‌دیدگی قالب گردیده است. طی بررسی‌های انجام شده بر قطعه به این نتیجه رسیدیم که مقداری از مواد موجود



شکل ۱ - تصویر میکروسکوپی نوری از آلیاژ اول: (الف) (۵۰۰X) و (ب) (۱۰۰۰X)



شکل ۲ - تصویر میکروسکوپی نوری از آلیاژ دوم: (الف) (۲۰۰ μm) و (ب) (۱۰۰ μm)

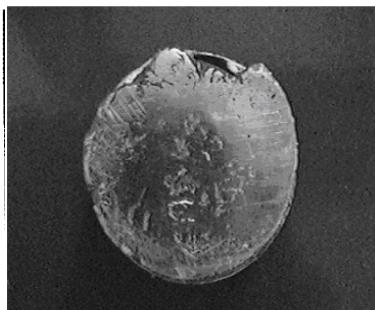


شکل ۲ - تصویر میکروسکوپی آلیاژ سوم در بزرگنمایی: (الف) (۲۰۰X) و (ب) (۱۰۰X)

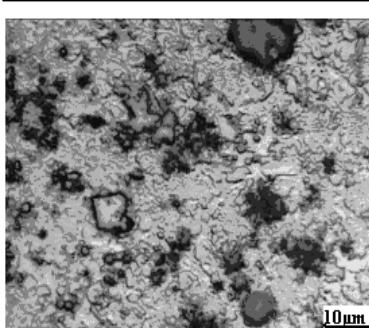
در بوته وارد آلیاژ شده است. ناخالصی‌های وارد و ناهمگنی ترکیب شیمیابی هر دو موجب افزایش سختی قطعه حاصل شدند. این موضوع از داده‌های جدول (۲) و شکل (۴) قابل رویت است.

جدول ۲- مقادیر سختی قطعه ساخته شده در آزمایش چهارم.

سختی (ویکرز)	$D_1^4 (\mu\text{m})$	$D_2^5 (\mu\text{m})$
۷۱۳	۱۱/۶	۱۱/۲
۶۴۳/۸	۱۲/۹	۱۲/۹



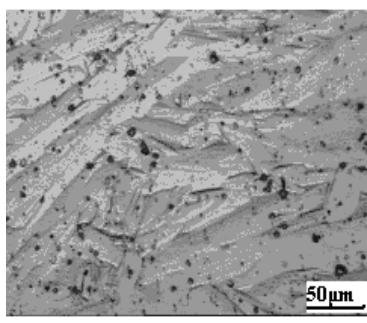
شکل ۴- تصویر یک نمونه قطعه ریخته شده طی این تحقیق.



شکل ۵- تصویر میکروسکوپی از قطعه ریخته شده در آزمایش چهارم (X ۱۰۰۰)



(الف)



(ب)

شکل ۶- تصویر میکروسکوپی نوری از ساختار مارتزیتی با مقیاس (الف) ۲۰۰ μm و (ب) ۵۰ μm

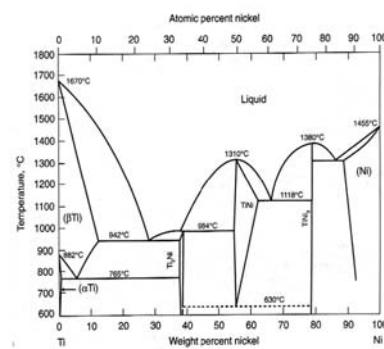
علی‌رغم استفاده از خلاء در هنگام ذوب آلیاژ چهارم، فازهای اکسیدی در تصاویر شکل (۵) قابل مشاهده است. ناهمگنی آلیاژ و ورود ناخالصی‌ها همچنین باعث افزایش سختی آلیاژ گردیده است (جدول ۲). از مطالعات انجام گرفته می‌توان نتیجه گرفت که بررسی تصاویر میکروسکوپی ما را در شناسایی ناخالصی‌های حضور یافته در آلیاژ یاری می‌نماید. همچنین این تصاویر برای تشخیص فازهای آستنتیت و مارتزیت قابل استفاده هستند. مارتزیت معمولاً به شکل پر و آستنتیت به صورت بلوك دیده می‌شوند [۱۲]. در تصویر شماره (۶) آلیاژ با ساختار مارتزیتی حاوی ناخالصی گرافیت دیده می‌شود. ذرات گرافیت از طریق بوته ذوب وارد آلیاژ شده و اعداد سختی ۷۹/۱، ۳۸۵/۹ و ۶۶۵/۹ و ۸۷/۷ ویکرز را باعث شده است. اعداد بزرگتر معرف حضور اکسیژن و نیتروژن می‌باشد و اعداد کوچکتر از ۱۰۰ وجود حفره و ذرات گرافیت را نشان می‌دهند.

بحث

دیاگرام دوجزئی Ti-Ni (شکل ۷) درجه حرارت‌ها و غلظت‌های پایداری فازهای مختلف را نشان می‌دهد. فاز TiNi در محدوده دماهای تغییر حالت آستنتی به مارتزیت و بالعکس از خود خاصیت حافظه داری بروز می‌دهد. تبدیل فاز آستنتی به مارتزیت از طریق تشکیل دوقلویی در ساختار کربیستالی انجام می‌شود. نمایش میکروسکوپی فاز مارتزیت و دوقلویی‌های تشکیل دهنده آن در شکل (۸) آمده است. صفحات دوقلویی مرتبه به هم با حروف B، C و D در شکل مشخص شده‌اند. این دو قلویی‌ها با ایجاد تغییر شکل در قطعات ایجاد شده‌اند. با بالا بردن دما تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد، اگر چه تعدادی از صفحات دوقلویی باقی می‌مانند، اما اکثر آنها از بین می‌روند. اما با کاهش دما شاهد حضور مجدد این صفحات خواهیم بود. شکل ۸-A مارتزیت تغییر شکل یافته را نشان می‌دهد. در این ناحیه پیوندهای موازی در صفحات موازی B، C و D هنوز از نوع دوم (۱۱) می‌باشد که به صورت دوقلویی به هم مربوط شده‌اند [۱۴].

فازهای پایدار دیگر مانند Ti_3Ni و Ti_2Ni نیز می‌توانند در کنار فاز TiNi وجود داشته باشند (شکل ۷). این فازها ممکن است در زمینه آلیاژ رسوب کرده و رفتار حافظه‌داری را تحت تاثیر قرار دهند. رسوب Ti_3Ni ، برای مثال، ترکیب زمینه نایتینول را به سمت تیتانیم سوق داده و دماهای تبدیل فاز را افزایش می‌دهد [۹]. کاهش حلالت نیکل در اثر کاهش دما منجر به رسوب فاز شبیه پایدار Ti_3Ni به صورت پراکنده در زمینه آلیاژ می‌شود. آنلینک در فاصله ۴۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد باعث رشد فاز Ti_3Ni_4 و سرانجام تبدیل آن به فاز پایدار TiNi_3 می‌گردد. رسوب Ti_3Ni_4 تاثیرات شدیدی بر تبدیل مارتزیت به آستنت و بر عکس دارند [۹].

فاز Ti_3Ni_4 معمولاً در مرز دانه‌ها به صورت ناهمگن رسوب کرده و با افزایش زمان پیری درشت گشته و منجر به افزایش دماهای استحالة می‌گردد. افزایش دمای پیری تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، نتیجه‌ای مشابه را به همراه خواهد داشت (شکل ۹). اما در دماهای بالاتر این رسوب رو به محو شدن خواهد گذاشت [۱۵]. با استفاده از تصاویر میکروسکوپی و نیز به کارگیری دستگاه‌های آنالیزکننده مانند DSC، EDX و XRD می‌توان این فازها را شناسایی کرد. هر دو فاز Ti_2Ni و Ti_3Ni_4 در هنگام ساخت آلیاژ به روش‌های پرس ایزوساستاتیک داغ (HIP)، اسپاترینگ Sputtering و ذوب و Rixtene کوئی تحت خلاء توسط محققین قبلی گزارش شده است [۱۶ و ۱۷]. این رسوبات روی



شکل ۷- دیاگرام فاز آلیاژ [Ni-Ti]

تصاویر نشان داده شده در شکل (۱۰) با رنگ سفید اسمگذاری شده است. حفره های تخلخل به صورت لکه های سیاه و فاز Ti_3Ni به صورت لکه های تیره و زنجیر مانند و فاز Ni_3Ti در مرزدانه ها به رنگ روشن مشاهده می شوند [۱۷].

وجود عنصر سوم و نیز به هم خوردن ترکیب شیمیایی می توانند بر نوع و دمای تشکیل فاز ثانویه موثر باشند. تغییر در مقدار نیکل تا /۱۰ درصد اتمی، برای مثال، دمای تبدیل فاز را تقریباً ۱۰ درجه سانتیگراد تغییر می دهد [۱۹]. افزایش تا ۴٪ نیکل بیش از مقدار هم اتمی Ti_3Ni ، دمای تبدیل آستینیت به مارتنتزیت را به $125^{\circ}C$ منتقل می کند. این رخداد مؤید ضرورت دقت در باره ترکیب شیمیایی آلیاژ است. بنابراین آلیاژ های نایتینول باید از هرگونه ناخالصی اکسیژن، نیتروژن و کربن عاری باشند تا دماهای استحاله و کارپذیری آنها تحت تاثیر قرار نگیرد. کربن به صورت ناخواسته از دیواره بوته گرافیتی به درون آلیاژ مذاب نفوذ کرده و تشکیل کاربید می دهد. علاوه بر تشکیل کاربید، حضور کربن با به هم زدن توازن دو عنصر مهم تشکیل دهنده آلیاژ می تواند خواص آلیاژ را تضعیف کند. ذرات کاربید تیتانیم در زمینه نایتینول در شکل (ج - ۱۱) دیده می شوند.

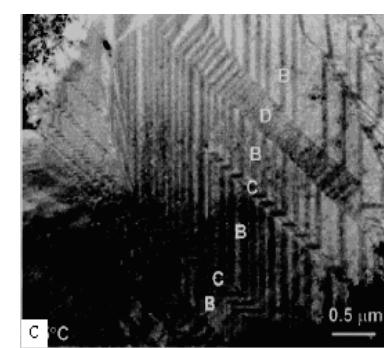
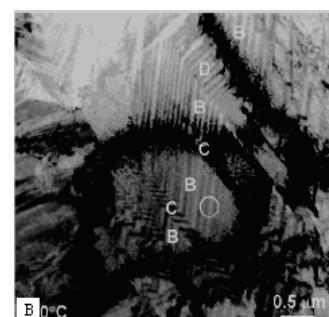
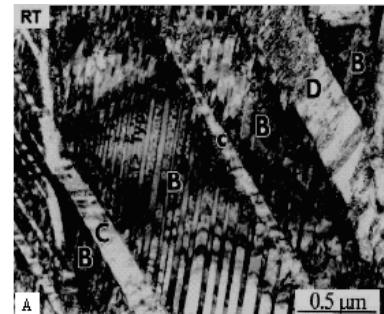
رسیدن به دماهای استحاله بالا مستلزم استفاده از آلیاژ دارای تیتانیم بیشتر از نیکل است. نحوه جایگیری دو عنصر سازنده در بوته در ریز ساختار آلیاژ حاصل موثر خواهد بود. اگر نیکل تحت تماس با بوته باشد کربن بیشتری را در آلیاژ مشاهده خواهیم کرد. ولی در صورت تماس تیتانیم با بوته، حضور کربن ترکیب نشده با توجه به جذب آن توسط تیتانیم، کمتر گشته و درصد نیکل کاهش می یابد. در نتیجه دماهای استحاله بالا می رود [۱۸].

آزمایش های انجام شده قبلی، افزایش سختی در اثر حضور گازها بویژه اکسیژن، نیتروژن و حتی هیدروژن را تایید می کنند [۱۸]. نفوذ عناصر نیتروژن یا بوته به سطح آلیاژ Ti_3Ni موجب افزایش سختی می گردد. گاز هیدروژن سبب تغییر دماهای استحاله آلیاژ Ti_3Ni می گردد و بدین ترتیب خاصیت حافظه داری را مختل می نماید. اگر چه تشکیل فاز جدید هیدرید در اثر حضور هیدروژن تاکنون بطور کامل محرز نگردیده، اما معلوم شده است که حضور هیدروژن منجر به تضعیف نیروهای پیوندی شبکه و تضعیف ماده می شود [۱۹].

آلیاژ های Ti_3Ni علیرغم دارا بودن خواصی مطلوب مانند الاستیسیته بالا و تنفس کثشی نهایی بالا، دارای محدودیت هایی از قبیل کم بودن مقاومت خستگی خمشی و سایشی می باشند. کاشت یون از جمله روش های مورد استفاده برای تصحیح این خصوصیات است برخی از محققین با کاشت یون های نیتروژن و بوته، سعی کرده اند مقاومت به خستگی و سایش آلیاژ نایتینول را اضافه کنند [۲۰]. اگر آلیاژ بتواند با این شیوه اصلاح شود، مدت زمان مفید استفاده از ابزار آندوونتیک افزایش خواهد یافت [۲۰]. برای دور پایین تر بوته، مثلاً کاشتن 10^{-17} at.cm^2 در نواحی نزدیک سطح، افزایش خواص مکانیکی مانند سختی و مدول یانگ (GPa) و $110 GPa$ به دست داده است [۲۰]. ناخالصی نیتروژن با ایجاد فاز های دندریتی Ti_3Ni حضور خود را در تصاویر میکروسکوپی نشان می دهد. مرجع [۲۱] سختی زمینه را 251 نوب (HK) و فاز ثانویه را $HK 625$ نوب ذکر کرده است.

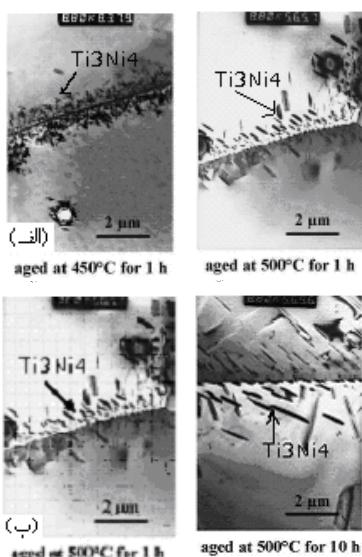
یکی از دلایلی که موجب گردیده است تا واکنش بین اتم های هیدروژن و آلیاژ های پایه Ti_3Ni مورد توجه قرار گیرد تفسیر تصاویر میکروسکوپی TEM است. در تصویر TEM به اشتباہ محصول الکتروپولیش به عنوان فاز جدید مارتنتزیتی با ساختار منو کلینیک تفسیر می گردد [۱۹]. سختی ایجاد شده در آلیاژ $HK 226$ نزدیک گردیده و گفته شده است که نایتینول حاوی ناخالصی هیدروژن در دمای $600\text{--}900^{\circ}C$ قابلیت نورد گرم دارد. این در حالی است که دمای نورد گرم در حضور ناخالصی نیتروژن بالای $900^{\circ}C$ می باشد [۲۱].

در شکل (۱۲) یک نمونه تصویر متلارگرافی نمونه حاوی هیدروژن نشان داده شده است. آلیاژ نایتینول قابلیت اکسیداسیون بالای به ویژه در حالت مذاب دارد. بنابراین در هنگام ساخت آلیاژ از اتمسفر گاز آرگون یا خلاء استفاده می نمایند. وجود اکسیژن در نایتینول سختی و تردی را افزایش داده و درجه حرارت های استحاله را کاهش می دهد. مثلاً یک

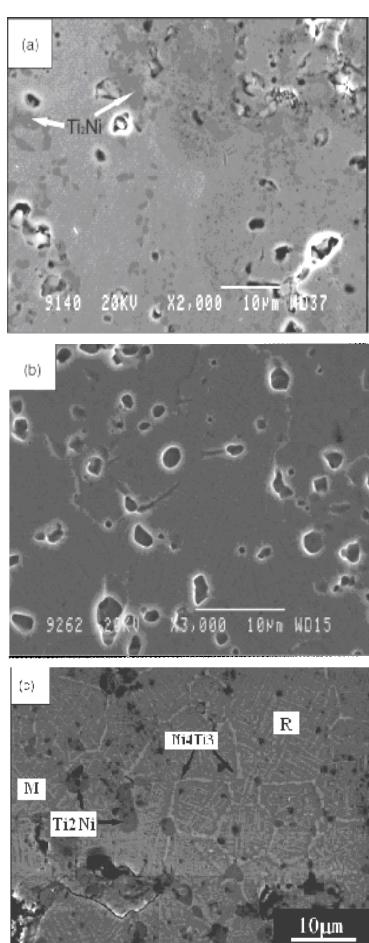


شکل ۸- تصویر TEM از یک نمونه نایتینول با نسبت اتمی نیکل به تیتانیم یکسان:
 (A) ۴٪ پیش کرنش شده قبل از حرارت دیدن.
 (B) بعد از حرارت دیدن در $200^{\circ}C$ و $250^{\circ}C$.
 (C) سرد شده تا $25^{\circ}C$ [۱۴] حروف C, B, و D.

صفحات دوقلویی مرتبط به هم را نشان می دهد.



شکل ۹- تصویر TEM از آلیاژ پرینیک (۷٪ نیکل / ۵۰٪ آنی نیکل) در دههای پیرسازی (الف) ۴۵۰ درجه سانتگراد و (ب) پیرسازی در ۵۰۰ درجه سانتگراد در زمانهای ۱ و ۱۰ ساعت [۱۵]



شکل ۱۰- تصویر SEM از نمونه های HIP (A) شده، (B) پیرشده به مدت یک ساعت در ۷۷۳K (C) پیرشده بعد از فرآیند HIP [۱۷]

درصد اتمی اکسیژن دمای تبدیل مارتنتزیت را تا $92/6^{\circ}\text{K}$ کاهش می دهد و فاز ترد مادر را ایجاد می کند [۲۲]. فازهای اکسیدی در تصاویر میکروسکوپی به صورت ذرات گوشیده دار، کروی و بعضی ابری شکل دیده می شوند. اندازه سختی نایتینول حاوی اکسیژن در مرجع [۲۱] عدد ۷۹۰ HK در فاز ثانویه و ۵۲۰ HK در زمینه ذکر گردیده است. ناخالصی آرگن نیز استحکام و سختی آلیاژ را افزایش می دهد [۱۱]. در جدول (۳) این خواص آورده شده است. این ناخالصی در تصاویر میکروسکوپی شکل (۱۲) به صورت نقاط سیاه قابل مشاهده است. در مرجع [۲۱] سختی آلیاژ نایتینول حاوی گاز آرگن HK ۲۱۱ در اندازه گرفته شده است.

جدول ۳- مقادیر سختی و مدول الاستیستیته آلیاژ ۴۶٪ آنی نیکل و ۵۴٪ آنی تیناتیم بر اساس

مقدار آرگن کاشته شده [۱۸]

مدول الاستیستیته (Gpa)	سختی (Gpa)	غلظت (at.%)	دوز آرگن (at. Cm ⁻²)
65	4/2	0	0
136	9/1	0/37	10^{16}
125	8/4	1/85	5×10^{16}
129	8/5	3/63	10^{17}

نتیجه گیری

وجود ناخالصی های گازی در ساختار نایتینول منجر به تغییر خواص و از جمله افزایش سختی می شود. میزان سختی، به ترتیب حضور، توسط گازهای هیدروژن، آرگن، نیتروژن و اکسیژن افزایش می یابد. مطالعه تصاویر میکروسکوپی نشان می دهد که جزایر ابری شکل و ماری شکل معرف حضور اکسیژن می باشند. ناخالصی نیتریدی نیز به شکل صلبی و دندربیتی در ساختار میکروسکوپی حضور می یابند. از آنجا که هیدروژن دارای نشانه خاصی نیست، لذا گاهی با مارتنتزیت اشتباه گرفته می شود.

با توجه به تاثیر عناصر ناخالصی موجود در محیط ذوب، به ویژه گازهای اتمسفری، بهترین روش برای ساخت آلیاژ نایتینول استفاده از کوره القایی با فرکانس بالا تحت خلاء است. اگر چه ورود کربن به داخل آلیاژ نامطلوب است، اما به لحاظ سهولت بهره برداری و هزینه پایین استفاده از بوته گرافیتی و قالب مسی با خلوص بالا یا فولاد زنگ نزن برای استفاده در فرآیند ذوب، ریخته گری و عملیات میانی مانند نگهداری، جابجایی و انجماد فلز مناسب می باشد. برای پی بردن به نوع ناخالصی های جذب شده توسط آلیاژ، اندازه گیری سختی و مشاهده تصاویر میکروسکوپی آلیاژ کاملاً راه گشای خواهد بود.

پاورقی:

۱- Implant

۲- Anastomosis (اتصال یافتن دو عضوی که در حالت طبیعی از هم جدا هستند و از طریق جراحی یا به علت بیماری [۲۳]

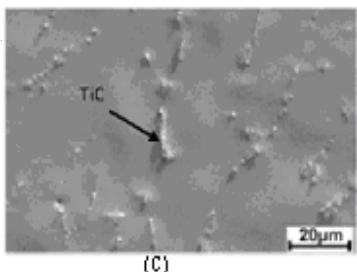
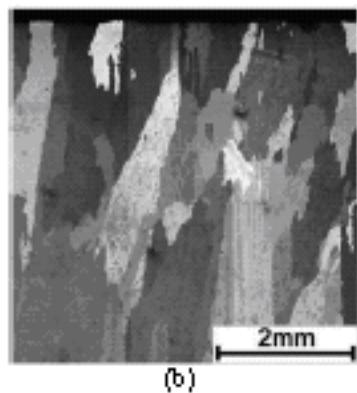
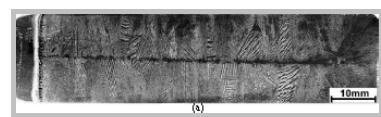
۳- Intramedullary nail

۴- مقادیر D_1 و D_2 قطر اثر سننه دستگننه سختی سنجه می باشد.

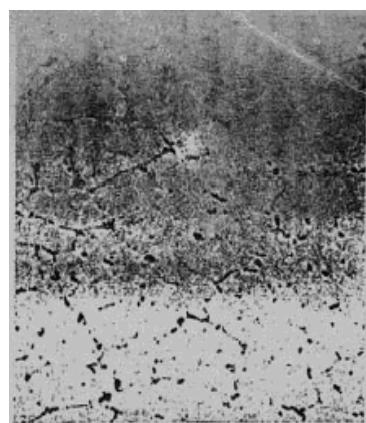
مراجع

- 1- Kapanen, A., Ryhanen, J., Danilov, A., Tuukkanen, (Effect of Nickel-Titanium Shape Memory Metal Alloy on Bone Formation). *Biomaterials* , 22, (2001), 2475-2480.
- 2- Iijima , M. , Ohno , H. , Kawashima , I. , Endo , K. , Misoguchi , I. , (Mechanical Behavior at Different Temperatures and Stresses for Superelastic Nickel-Titanium Orthodontic Wires Having Different Transformation Temperatures) ,*Dental Materials* , 18 , (2002) , 88-93.
- 3- م. هوشمند، "فرهنگ پزشکی انگلیسی - فارسی" ، نشر کلسه، تهران، (۱۳۷۰).
- 4- L.Nodelman ,I. Fuko , V. , Grief , F. , Leluck , Shlomo , (Colonic Anastomosis with the Nickel-Titanium Temperature-Dependent Memory-Shape Device) .*The American Journal of Surgery* , 183 , (2002), 697-701
- 5- Kugala , S. , Ryhanen , J. , Jamsa , T. , Danilov , A., Saaranen , J. , Pramila , A. , Tuukkanen , J. ,(Bone Modelling Controlled by a Ni-Ti Shape Memory Alloy Intramedullary Nail).*Biomaterials* , 23, (2002) , 2535-2543.

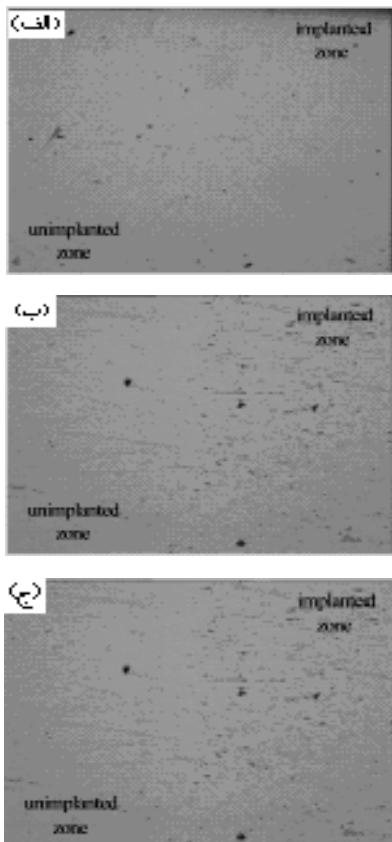
- 6- Mineta , Takashi , Mitsui , Toshiaki , Watanebe , Yushiyuki , Kobayashi , Seiya , Haga , Youichi , Esashi , Masayoshi ,(An Active Guide Wire with Shape Memory Alloy Bending Actuator Fabricated by Room Temperature Process), Sensors and Actuatores , A 97-98 , (2002) , 632-637.
- 7- صدر نژاد, خ., نعیمی, ت., فتحی, م., حسن‌زاده نعمتی, ن. " تاثیر راویه خم شدگی بر عملکرد بستهای حافظه دار در کاربردهای پزشکی", هشتمین کنگره مهندسی متالورژی, اصفهان, ۲۱-۲۲ مهرماه ۱۳۸۲
- 8- Brailovski , V. , Trochu , F. , (Review of Shape Memory Alloys Medical Applications in Russia) , Bio-Medical of Materials and Engineering) , Vol.6 , No.4 , (1996) . 291-298.
- 9- Bram, M., Ahmad-khanlo, A., Hekmamm, A., Fuchs, B., Bochkremer, H.P., Stover, D., (Powder Metallurgical Fabrication Processes for NiTi Shape Memory Alloy Parts), Materials Science and Engineering, A337, (2002), 254-262.
- 10- Davis, S.T., Harvey, E.C., Jin, H., Heyes, J.P., Ghantasala, M.K., Roch,I., Chaillot, I., (Characterization of Micromachining Processes during KrF Eximer Laser Ablation of TiNi Shape Memory Alloy Thin Sheets and Films), Smart Mater. Struct., 11, (2002), 708-714.
11. Melton , K.N. , (Ni-Ti Based Shape Memory Alloys) , Engineering Aspects of Shape Memory Alloys , (Ed. T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stockel and C.M. Wayman) , (1990) , Butterworth-Heinman , London , 21-35.
12. Es-Souni, M., Es-Souni, M., Fischer-Brandies, H., (On the Properties of Two Binary NiTi Shape Memory Alloys Effects of Surface Finish on the Corrosion Behavior and In Vitro Biocompatibility), Biomaterials, 23, (2002). 2887-2894.
13. http://www.orst.edu/cgi-bin/mailto?to=warnesw@engr.orst.edu&sub=ME481&nexturl=http://www.orst.edu/instruct/me481/ME481WhatsNew.html&nexturl_txt=ME481+What's+New+Page , last updated November 22, 1999.
14. Liu , Yong , Xie , Zeliang , (TEM in situ Study of the Pre-Strained NiTi Shape Memory Alloy-Driving Force for Shape Recovery?), Materials Science and Engineering , A361 , (2003) , 185-190.
15. Khalil-Allafi , J. , Eggeler , G., Dlouhy , A., Schmahl , W.W. , Somsen , Ch. , (On the Influence of Heterogeneous Precipitation on Martensitic Transformations in a Ni-rich NiTi Shape Memory Alloy) , Materials Science and Engineering , A 378, (2004) , 148-151.
16. . J. Vestel , Michael , S. Grummon , David , (Precipitates and Lamellar Microstructures in NiTi Films), Materials Science and Engineering , A 378 , (2004) , 437-442.
17. Yuan , B., Chung , C.Y. , Zhu , M. ,(Microstructure and Martensitic Transformation Behavior of Porous NiTi Shape Memory Alloy Prepared by Hot Isostatic Pressing Processing), Materials Science and Engineering , A 382 , (2004) , 181-187
18. Frenzel , J. , Zhang , Z. , Neuking , K. , Eggeler , G. ,(High Quality Vacuum Induction Melting of Small Quantities of NiTi Shape Memory Alloys in Graphite Crucibles) , Journal of Alloys and Compounds , xxx , (2004) , In press.
19. Leu , Ching - Chich , Vokoun , D. , Ti Hu , Chen ,(Two - Way Shape Memory Effect of TiNi Alloys Induced by Hydrogenation), Metallurgical and Materials Transactions , Vol 33A, (Jan. 2002), 17-23.
20. Pelletier , H. , Muller , D. , Mille , P. , Grob , J.J. (Structural and Mechanical Characterisation of Boron and Nitrogen Implanted NiTi Shape Memory Alloy), Surface and Coating Technology , 158-159,(2002) , 309-317.
21. Rozner , R.G. , and et al , (Effect of Addition of Oxygen , Nitrogen and Hydrogen on Microstructure and Hardness of Cast TiNi Intermetallic Compound) , Transactions of



شکل ۱۱ - مورفولوژی (a) قطعه ریخته شده در بوته گرافیتی پس از ذوب القایی ، (b) دانه های درشت شمش و (c) تصویر SEM از آبیاز Ti-C [۱۸]



شکل ۱۲ - تصویر میکروسکوپی نمونه نایتینول حاوی هیدروژن در بزرگنمایی ۵۰۰ [۲۲]



ASM , Vol 68 , (1965) , 415-418.

22.Pelletier , H. , Muller , D. , Mille , P. , Grob , J.J .(Effect of High Energy Argon Implantation into NiTi Shape Memory Allo) , Surface and Coatings Technology , 158 159 , (2002) , 301-30

شکل ۱۲ - تصویر میکروسکوپ نوری از مورفولوژی سطح بر حسب مقدار دز کاشته شده آرگون در آلیاژ Ni/Ti (۴۶٪Ni و ۵۴٪Ti) انتی نیکل و انتی تیتانیم :
 (الف) $10^5 \times$ (ب) $10^6 \times$ (ج) $10^7 \times$ آرگون [cm]