

اثر همگن سازی بر ریزساختار و خواص حافظه داری آلیاژ نیکل-تیتانیوم

ناهید حسن زاده نعمتی^۱، سید خطیب الاسلام صدرنژاد^۲، شایگان ریاضتی^۳

دانشکده مهندسی پزشکی، دانشگاه آزاد اسلامی (واحد علوم و تحقیقات)

Hasanzadeh@sr.iau.ir

چکیده

توزیع ناهمگن فازهای ثانویه و ناخالصی ها در ساختار اولیه آلیاژ حافظه دار که حین فرآیند ساخت اتفاق می افتد اثر حافظه داری پیچیده و غیریکنواختی را در آلیاژ بوجود می آورد. تحقیقات نشان می دهد که داشتن یک ساختار یکنواخت برای رسیدن به خواص متنوع حافظه داری لازم و ضروری است. عملیات آنیل انحلالی به همراه کوئنچ نمودن قطعه آلیاژی در آب باعث ایجاد ساختار همگن در آلیاژ می گردد. در تحقیق حاضر ریز ساختار و ویژگیهای حافظه داری آلیاژ قبل و بعد از عملیات آنیلینگ انحلالی توسط میکروسکوپ نوری، XRD و DSC مورد مطالعه قرار گرفت.

واژه های کلیدی: آلیاژ حافظه دار، آنیل انحلالی، همگن سازی، ریزساختار، دماهای استحاله

مقدمه

آلیاژهای حافظه دار پایه NiTi به لحاظ فنی بدلیل برخورداری از خواص مهندسی برجسته ای مانند اثر حافظه داری، سوپرالاستیسیته و زیست سازگاری جزء دسته مواد مهم محسوب می شوند. این آلیاژها در صنایع فضایی، هواپیمایی، پزشکی و دیگر صنایع پیشرفته روز دنیا کاربرد دارند [۱ و ۲]. اثر حافظه داری به استحاله فازی ترموالاستیکی برگشت پذیری اتلاق می گردد که طی آن فاز آستنیت (A) با ساختار کریستالی CsCl و پایدار در دمای بالا به فاز مارتنزیت (M) با ساختار کریستالی مونوکلینیک پایدار در دمای پایین تبدیل می شود. علاوه بر

۱- دانشجوی دکتری مهندسی پزشکی (بیومواد) و عضو هیات علمی دانشگاه

۲- استاد، دکتری مواد

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد

فازهای آستنیت و مارتنزیت در بعضی از ترکیبات آلیاژی و بعد از فرآیندهای عملیات حرارتی و ساخت فاز میانه ای به نام فاز R ایجاد می گردد که ساختار کریستالی تری گونال دارد. خاصیت مهم دیگری که آلیاژهای حافظه دار از خود نشان می دهند اثر سودوالاستیسیته می باشد. آلیاژهای حافظه دار تحت تاثیر این ویژگی می توانند در یک سیکل باربرداری در یک دمای خاص شکل اولیه خود را بازیابی نمایند. این خاصیت مربوط به یک مکانیزم برگشت پذیر تغییر شکل ریزساختار می باشد که طی آن فاز آستنیت به فاز مارتنزیت نوع SIM^۴ (مارتنزیت القا شده توسط تنش) تغییر حالت می دهد [۳]. این خواص به ترکیب آلیاژ (مانند مقدار نیکل)، حضور ناخالصی ها، چگونگی عملیات ترمومکانیکی، پیرسازی و نیز همگن بودن ترکیب در آلیاژ بسیار حساس می باشد [۵ و ۴]. ناهمگنی میکروسکوپی در ساختار می تواند باعث تنوع ماکروسکوپی در رفتارهای تغییر حالت شود. مثلا حضور غیریکنواخت فاز بین فلزی Ni₄Ti₃ در ساختار می تواند استحاله مارتنزیتی را در جهت تولید فاز R هدایت کند [۷ و ۶]. ساختار ماکروسکوپی ناهمگن ایجاد شده بوسیله نورد سرد می تواند به صورت صفحه SMA^۵ با سطح موجدار نمود پیدا کند که در نواحی مختلف ضخامت های متفاوت دارد بنابراین نورد سرد می تواند باعث ایجاد درجات مختلف تغییر شکل در نواحی مختلف شود. مثلا مناطقی هستند که دچار بیشترین تغییر شکل شده اند (قابلیت ضعیف بازیابی شکل دارند) و نواحی وجود دارند که کمترین تغییر شکل را پیدا کرده اند (قابلیت بالاتری برای بازیابی شکل دارند) [۸]. پس غیر همگنی در آلیاژ می تواند باعث رفتارهای پیچیده حافظه داری در قطعه آلیاژی NiTi شود [۸]. در تحقیق حاضر برای ایجاد ساختاری همگن در آلیاژ، عملیات آنیل انحلالی بر آلیاژ انجام شد تا با گرفتن تصاویر میکروسکوپی و اندازه گیری دماهای استحاله قبل و بعد از آنیلینگ اثرات آن مورد بررسی قرار گیرد.

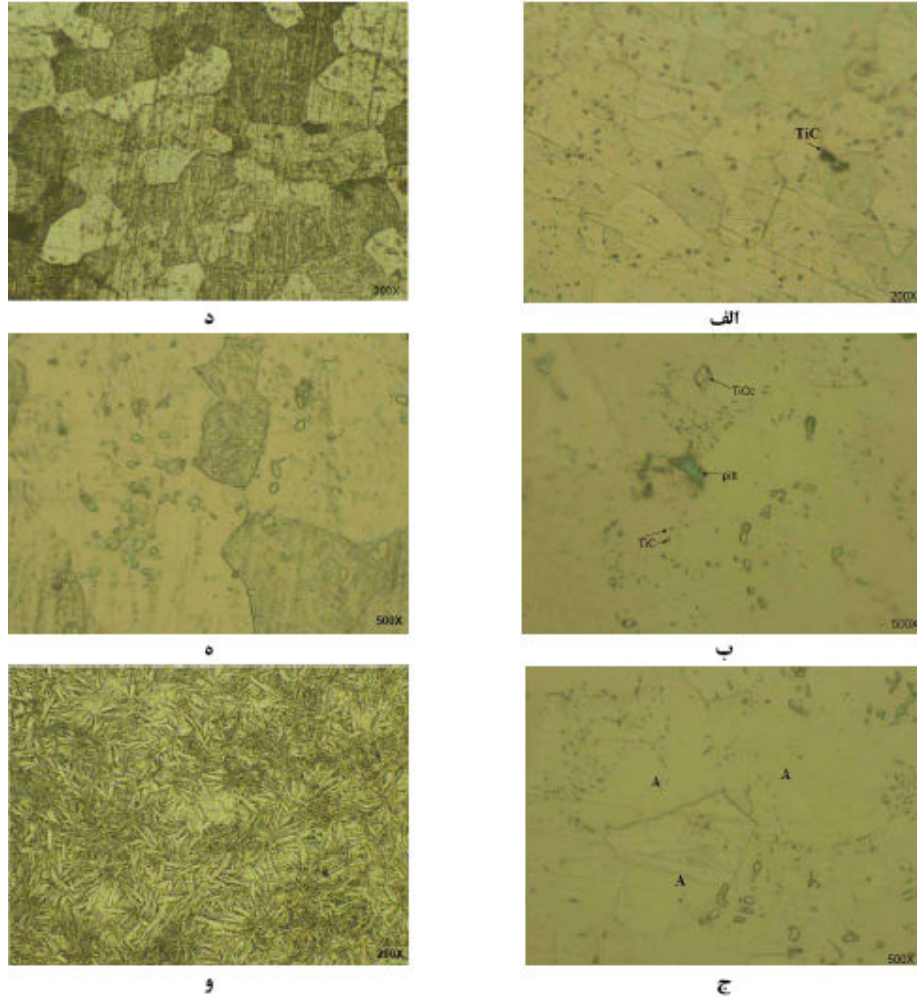
آزمایشات

نمونه های آلیاژی NiTi با ابعاد ۳×۳×۰/۹ mm^۳ از صفحه آلیاژی اولیه توسط کاتر (Struer) ۱۲۹۵rpm و ۵۰Hz) ساخت دانمارک بریده شد. قطعات بعد از برش توسط استون شستشو داده شد تا از هر گونه آلودگی عاری گردد. سپس برای عملیات حرارتی آنیل انحلالی در لوله کوارتزی با خلا ۵×۱۰^{-۶} torr جای گرفتند. لوله کوارتزی حاوی نمونه ها در کوره عملیات حرارتی ATBIN به مدت یک ساعت در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد حرارت دید و پس از خارج سازی از کوره در آب با دمای ۶۰ C کوئنچ گردید. قطعات قبل و بعد از عملیات حرارتی برای متالوگرافی با کاغذهای سنباده پولیش گردید و به وسیله محلول اچ ۵H₂O+۴HNO₃+۱HF گردید. تصاویر میکروسکوپی بوسیله میکروسکوپ نوری Olympus CK40M گرفته شد. شناسایی فازها با استفاده از پراش اشعه ایکس انجام گردید. دستگاه SEIFERT مدل 3003PTS ساخت

کشور آلمان برای گرفتن طیف XRD مورد استفاده قرار گرفت. در این آزمایش پرتو X با طول موج 1.540598 \AA از آند $\text{Cu-K}\alpha$ با فیلتر نیکلی با ولتاژ 40 kv و جریان 30 mA به نمونه دیسکی شکل به قطر 1 cm تهیه شده از آلیاژ تابانده شد. محدوده زاویه تابش (2θ) زوایای 20° و 80° درجه و سرعت اسکن دستگاه $0.1^\circ/\text{S}$ تعیین گردید. دماهای استحاله فازی این نمونه ها بوسیله تکنیک آنالیز حرارتی توسط دستگاه DSC-NETSCH اندازه گرفته شد. سرعت سرد و گرم کردن 10° c/min تنظیم گردید.

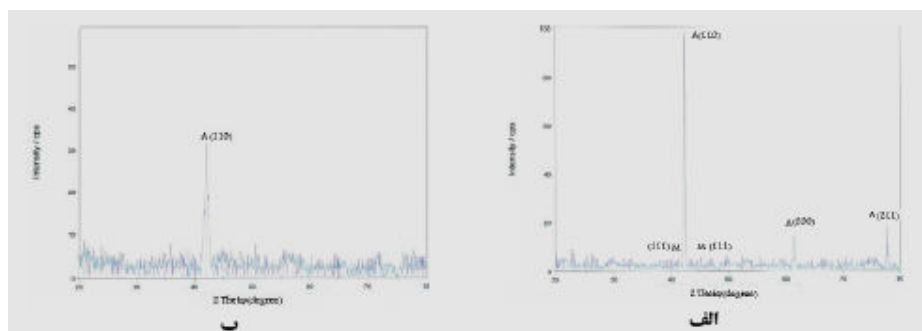
نتایج و بحث

آلیاژ استفاده شده در این تحقیق در بوته گرافیتی و بوسیله روش ذوب القایی تحت خلاء (VIM) تولید شده است [۹]. لذا حضور ناخالصی های کربن و اکسیژن که از طریق بوته و محیط وارد آلیاژ شده اند در ترکیب آن محتمل می باشد. این ناخالصی ها بدلیل قابلیت پایین انحلال در آلیاژ به صورت ذرات TiC ، $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ و TiO_2 در ریزساختار همانطور که در تصویر میکروسکوپی تهیه شده از آلیاژ (شکل ۱-الف وب) نشان داده شده است، مشاهده می شوند [۱۰ و ۱۱]. اندازه این ذرات با افزایش دمای عملیات حرارتی افزایش می یابد و به آسانی در ریز ساختار قابل شناسایی هستند [۱۰]. علاوه بر ناخالصیها به وسیله تصاویر میکروسکوپی می توان حضور فازهای ثانویه Ti_2Ni ، Ti_3Ni_4 و TiNi_3 را در ساختار بررسی نمود. حضور این فازها در ساختار تاثیر مستقیم روی دماهای استحاله دارد [۱۲]. بررسی ریز ساختار و نیز استفاده از روش پراش اشعه ایکس (XRD) [۱۳] از جمله تکنیکهایی است که در شناسایی نوع فازها و تعیین ساختار کریستالی آنها استفاده می شوند. شکل (۱-ج) نشان می دهد که آلیاژ اولیه ساختار آستنیتی دارد که رسوبات غنی از نیکل را بویژه در مرزدانه ها در بر گرفته است. نتایج حاصله از XRD نیز تایید کننده این مدعا است (شکل (۲-الف)). پیک موجود در طیف در زاویه (2θ)، $42/12^\circ$ درجه متعلق به فاز آستنیت ($(110)A$) می باشد [۱۳ و ۱۷]. نرم افزار دستگاه حضور فازهای TiC ، TiO_2 ، Ti_2Ni و TiNi_3 را در ساختار تایید می نماید.



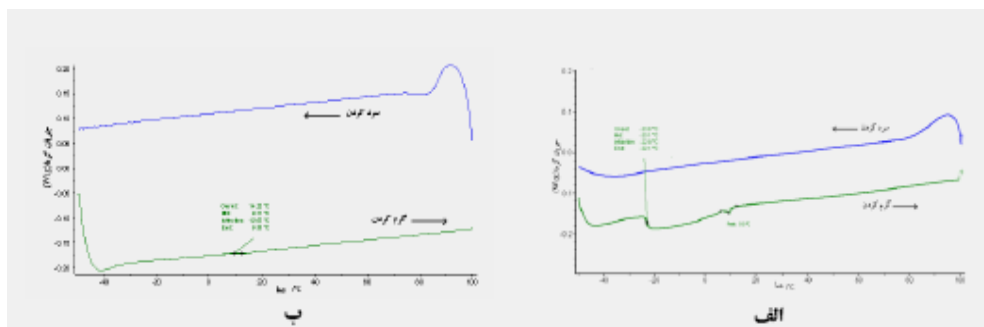
شکل ۱- (الف) و (ب) و (ج): ریزساختار آلیاژ خام اولیه، (د) و (ه) و (و): ریزساختار آلیاژ بعد از آنیلینگ انحلالی

آنالیز طیف XRD نشان می دهد به غیر از ترکیب کاربید تیتانیم که در روی پیک اصلی خودنمایی می کند، حضور بقیه ناخالصی ها کم رنگتر می باشد. مقادیر فازهای ثانویه Ti_2Ni ، Ti_3Ni_4 و $TiNi_3$ نیز کم و ناچیز است.



شکل ۲- طیف XRD از آلیاژ: (الف) قبل و (ب) بعد از عملیات همگن سازی

روشهایی مانند سنجش مقاومت الکتریکی [۳] و آنالیز حرارتی (DSC) [۱۴] نیز به طور اعم برای بدست آوردن دماهای M_s (شروع استحاله مارتنزیتی)، M_f (اتمام استحاله مارتنزیتی)، A_s (شروع استحاله آستنیتی)، A_f (اتمام استحاله آستنیتی) استفاده می گردد. در این تحقیق از تکنیک DSC استفاده شد. در نمودار شکل (۳-الف) در منحنی سرد کردن پیک مشخصی قابل شناسایی نمی باشد اما در منحنی گرم کردن می توان فهمید که استحاله دو مرحله ایست و فاز R نیز سر راه تشکیل آستنیت از مارتنزیت بوجود می آید و دماهای A_p ، A_s و A_f به ترتیب ۹، ۷ و ۱۲ درجه سانتیگراد می باشد. با توجه به پایین بودن دماهای استحاله آستنیتی و نتایج تحقیقات Otubo و همکارانش [۲] که دماهای A_p و M_p را برای آلیاژهای حاوی مقادیر مختلف نیکل سنجیده است می توان پی برد که آلیاژ مورد استفاده غنی از نیکل (حدود ۵۰/۹ درصد اتمی نیکل) بوده است. دمای آنیلینگ انحلالی برای آلیاژهای غنی از نیکل در تحقیقات متعددی مثل تحقیق [۱۵ و ۱۶]، ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد پیشنهاد شده بود این دما برای عملیات حرارتی مذکور مناسب تشخیص داده شد. طیف XRD گرفته شده از آلیاژ بعد از اعمال حرارت (۲-ب) نشان می دهد که ساختار ترکیب NiTi آلیاژ از نوع آستنیتی می باشد اما جهت های مختلف کریستالی باعث گردیده تا ریزساختار آلیاژ به شکل کندوی زنبور عسل دیده شود (شکل ۱-د). با آنالیز طیف می توان دریافت که فاز $TiNi_3$ در زمینه وجود دارد اما حضور بقیه فازهای ثانویه بسیار کم و قابل چشم پوشی است. عملیات آنیلینگ انحلالی همچنین باعث شده است تا ترکیب TiC به شدت کم شود زیرا هنگام اعمال حرارت مقداری از ناخالصی کربن بصورت دوده به دیواره داخلی لوله کوارتزی چسبید و مابقی به صورت آمورف و همگن در آلیاژ پراکنده شده است تا بدین صورت توسط XRD قابل رهگیری نشود. انتظار می رود بدین ترتیب از تردی آلیاژ کاسته شود. فاز مارتنزیت هم به مقدار کم در طیف دیده می شود حضور این فاز بدلیل اعمال پولیش مجدد با اعمال فشار بر روی قطعه و تشکیل مارتنزیت SIM بوده است که در تصویر میکروسکوپی نیز می توان آن را مشاهده نمود (شکل ۱-و). پیک کوچکی در منحنی گرم کردن نمودار DSC بعد از عملیات آنیلینگ انحلالی وجود دارد که نشان می دهد دمای به مقدار کمی افزایش یافته است که این مساله در اثر رشد رسوبات غنی از نیکل و کم شدن مقدار آن از زمینه آلیاژ می باشد (شکل ۳-ب).



شکل ۳- نمودار DSC؛ (الف): آلیاژ اولیه، (ب): آلیاژ بعد از آبیلینگ

مراجع

- 1-Liu,A.L.,Gao,Z.Y.,Gao,L.,Cai,W.,W U,Y., "Effect of Dy Addition on the Microstructure and Martensitic Transformation of A Ni-rich TiNi Shape Memory Alloy", Journal of alloys and Compounds,Vol.437,pp.339-343,2007.
- 2-Otubo,J.,Rigo,O.D.,Moura Neto,C., Mei , P.R .,"The Effects of Vacuum Induction Melting and Electron Beam Melting Techniques on the Purity of NiTi Shape Memory Alloys",Materials Science and Engineering, Vol.A 438-440,pp.679-682,2006.
- 3-Antonucci, V.,Faiella,G.,Giordano,M.,Mennella,F.,Nicolais,L.,"Electrical Resistivity Study and Characterization during NiTi Phase Transformations", Thermochemica Acta,Vol.462,pp.64-69,2007.
- 4-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, Vol.A 378,pp.148-151,2004.
- 5-Yeung,K. W.K.,Cheung,K.M.C.,Lu, W. W.,Chung,C. Y.,"Optimization of Thermal Treatment Parameters to Alter Austenitic Phase Transition Temperature of NiTi Alloy for Medical Implant", Materials Science and Engineering, Vol.A 383,pp.213-218,2004.
- 6-Wang,Z.G.,Zu,X.T.,Feng,X.D.,Mo,H.Q.,Zhou,J.M.,Mater.lett,Vol.58,pp.3141.2004, cited by Zheng, Yanjun,Li,Juntao,Cui,Lishan, "Martensitic Transformations and Thermal Expansion Behaviors of Structural Heterogeneous NiTi Alloys", Materials Science and Engineering, Vol.A 438-440,pp.567-570,2006.
- 7-Holec,D.,Bojda,O.,Dlouhy,A.,"NiTi Precipitate Structures in Ni-rich NiTi Shape Memory Alloys", Materials Science and Engineering,Vol A xxx,pp.xxx-xxx,2007.
- 8- Zheng, Yanjun,Li,Juntao,Cui,Lishan,"Martensitic Transformations and Thermal Expansion Behaviors of Structural Heterogeneous NiTi Alloys", Materials Science and Engineering, Vol.A 438-440,pp.567-570,2006.
- ۹-احمدی،نفات، "ترمودینامیک و سینتیک تشکیل ترکیبات و فازهای بین فلزی در سیستم آلیاژی Ni-Ti"، پایان نامه کارشناسی ارشد مواد،دانشگاه صنعتی شریف،۱۳۸۳.
- 10-Mentz,Juliane,Bram,Martin,Buchkremer,Hans Peter,Stöver,Detlev, "Influence of Heat Treatments on the Mechanical Properties of High-quality Ni-rich NiTi Produced by Powder Metallurgical Methods",Materials Science and Engineering,Vol.A xxx,pp.xxx-xxx,2007.
- 11-Mehrabi,K.,Bahmanpour,H.,Shokuhfar,A.,Kneissl,A.,"Influence of Chemical Composition and Manufacturing Conditions on Properties of NiTi Shape Memory Alloys", Materials science and Engineering,Vol.A xxx,pp.xxx-xxx,2007.
- 12-Bram , M. and etal, "powder metallurgical Fabrication Processes for NiTi Shape Memory Alloy", Materials Science and Engineering, Vol 337,pp:254-262,2002.;
- 13-Uchil,J.,Braz Fernandes,F.M.,Mahesh,K.K.,"X-ray Diffraction Study of the Phase Transformations in NiTi Shape Memory Alloy",Materials Characterization,Vol.58,pp.243-248, 2007.

- 14-Liu,N.,Huang,M.,"DSC Study on Temperature Memory Effect of NiTi Shape memory Alloy",
Trans.Nonferrous Met.Soc.China,Vol.16,pp.s37-s41,2006.
- 15-Peltonen,Marjaana,Lindroos,Tomi,Kallio,Marke,"Effect of Ageing on Transformation Kinetics and
Internal Friction of Ni-rich Ni-Ti Alloys", Journal of Alloys and Compounds,Vol.xxx,pp.xxx-
xxx,2007.
- 16-Fan,G.,Zhou,Y.,Chen,W.,Yang,S.,Ren,X.,Otsuka,K.,"Precipitation Kinetics of Ti_3Ni_4 in
Polycrystalline Ni-rich TiNi Alloys and Its Relation to Abnormal Multi-stage Transformation
Behavior", Materials Science and Engineering, Vol.A 438-440,pp.622-626,2006.

Effect of Homogenization on The Microstructure and Shape Memory Properties of Ni-Ti Alloy

N.Hassanzadeh Nemati, S.K.Sadrnezhaad and S.Riazati

Biomedical engineering faculty, Islamic Azad University (Science and Research branch)
Hasanzadeh@sr.iaui.ir

Abstract

The heterogeneous dispersion of secondary phases and impurities in a shape memory alloy that is occurred in fabrication process causes the shape memory effect of the alloy complicated and irregular. Researches show that it's necessary to have homogenous structure for having distinct properties. After a solution treatment (1000°C, 1hr) followed by quenching into water, the specimen become homogeny. In this paper microstructure and shape memory characterizations were studied before and after annealing solution treatment by optical microscopy, X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC).

Keywords: Shape memory alloy, Solution treatment, Microstructure, Transformation temperatures.