



MATFORM'81

دانشگاه صنعتی شریف بهار ۱۳۸۱

بررسی تاثیر متقابل میان ریزساختار و فرآیند نورد گرم و سرد آلیاژهای حافظه‌دار Ni-Ti تولید شده به روش ذوب و ریخته‌گری تحت خلاء

صادق بدخشانی راز^(۱)، سید حامد میرابوالقاسمی^(۱)، دکتر سید خطیب‌الاسلام صدرنژاد^(۲)

دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

Sbadakhshan@yahoo.com

چکیده

در این تحقیق سعی شده است تاثیر متقابل میان ریزساختار و فرآیند نورد گرم و سرد آلیاژهای حافظه‌دار Ni-Ti تولید شده به روش ذوب و ریخته‌گری تحت خلاء، مورد بررسی قرار بگیرد. به منظور ساخت آلیاژ از روش ذوب و ریخته‌گری در کوره القائی تحت خلاء استفاده شد. پس از ذوب نمونه‌ها در کوره القائی تحت خلاء، این نمونه‌ها در خلاء 10^{-4} در قالب فولادی ریخته‌گری شدند. سپس نمونه‌ها تحت عملیات نورد گرم در دمای 1000°C و سپس نورد سرد در دمای محیط قرار گرفتند. در این تحقیق مشخص شد که ریزساختار و پارامترهای موثر بر آن مانند ترکیب شیمیائی آلیاژ، نوع مواد شارژی و فشار خلاء در هنگام فرآیند ذوب و ریخته‌گری تاثیر زیادی بر ریزساختار و در نتیجه بر خواص شکل پذیری آلیاژ دارند. بطور متقابل نتایج تصاویر متالوگرافی و میکروسکپ الکترونی روبشی و آزمایشات مکانیکی نشان داد که فرآیند نورد سرد بدلیل سرعت بالای کارسختی در آلیاژ، باعث افزایش زیاد در استحکام و سختی آلیاژ و تمایل ساختار آن از فاز مارتنزیت به سمت فاز استنیت و در نتیجه افت خواص کارپذیری سرد آلیاژ می‌شود، در حالی که در فرآیند نورد گرم به دلیل فرآیند بازیابی و تبلور مجدد این پدیده اتفاق نمی‌افتد و آلیاژ از رفتار شکل پذیری گرم خوبی برخوردار است.

کلمات کلیدی: آلیاژهای حافظه‌دار، آلیاژ نایتینول، فرآیند نورد گرم و سرد، فازهای اکسیدی

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف

۲- استاد دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف

مقدمه

در سال ۱۹۶۲ در آزمایشگاه توپخانه نیروی دریائی ایالات متحده آمریکا در حین عملیات حرارتی یک میل به از جنس آلیاژ نیکل - تیتانیوم با درصد اتمی برابر توسط بهلر، پدیده حافظه‌داری در این آلیاژها کشف گردید [۱]. منظور از خاصیت حافظه‌داری این است که اگر یک آلیاژ دارای خاصیت حافظه‌داری را در دمای پائین تغییر شکل دهیم، هنگامیکه آنرا تا بالای دمای استحاله مارتنزیت به فاز مادر (فاز استنیت) حرارت دهیم، این آلیاژ به شکل اولیه قبل از تغییر شکل باز می‌گردد [۲]. خانواده آلیاژهای حافظه‌دار نیکل-تیتانیوم کاربردهای زیادی در صنایع مختلف از جمله صنایع هوافضا [۳ و ۴] و پزشکی [۵] یافته‌اند. این آلیاژها از خواص کارپذیری گرم خوبی برخوردارند و با موفقیت توسط فرایندهای نظیر نورد گرم، آهنگری و اکستروژن شکل داده شده‌اند [۶] ولی متأسفانه جزئیات بسیار اندکی از فرایندهای ساخت و شکل‌دهی این آلیاژ منتشر شده است و اطلاعات مربوط به فرایندهای ساخت آلیاژ در انحصار شرکتهای بزرگ سازنده این آلیاژ قرار دارد. در مقاله حاضر سعی شده است رفتار نورد گرم و سرد این آلیاژ و تاثیر متقابل آن بر ریزساختار آلیاژ مورد بررسی قرار بگیرد.

روش تحقیق

برای ذوب، آلیاژسازی و ریخته‌گری نمونه‌ها از کوره القائی فرکانس متوسط تحت خلا متعلق به سازمان انرژی اتمی ایران استفاده گردید. مشخصات این کوره به قرار زیر می‌باشد.

جدول ۱- مشخصات کوره القائی فرکانس متوسط تحت خلا

Lebold AG	شرکت سازنده
۴ KHz	فرکانس اسمی خروجی
۵۰۰ V	ولتاژ اسمی خروجی
۶۰ kW	توان اسمی خروجی
۱۰ Kg	حداکثر ظرفیت
دارد	قابلیت ریخته‌گری در خلا
گرافیت	بوته
Pt - Pt 10 Rh	ترموکوپل
آلومینا با خلوص تجاری ۹۹٪	عایق دور کوره
۱۹۸۸	سال ساخت

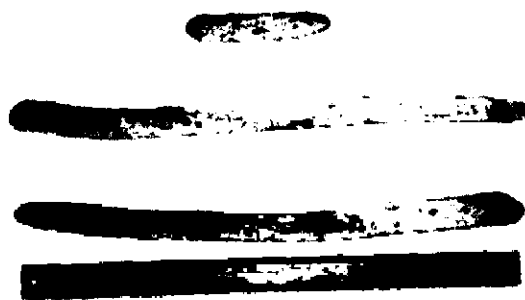
از مشخصات بسیار خوب این کوره می‌توان به خلا مناسب تا حداکثر 10^{-5} میلی بار در هنگام فرآیند ذوب و ریخته‌گری و زمان کوتاه ذوب اشاره کرد. همچنین فرکانس متوسط کوره (۳۱۰۰ هرتز) که موجب به هم خوردن مذاب می‌شود، باعث ایجاد یک ترکیب شیمیائی یکنواخت در نمونه‌های ریخته‌گی می‌شود. در مجموع تعداد ۴ شمش نایتینول با شماره‌های ۱ تا ۴ با مقطع مستطیل شکل، با وزن متوسط ۲۰۰ گرم، توسط این کوره ذوب و آلیاژسازی شدند و در قالب فولادی و تحت خلا متوسط 10^{-2} * ۵ میلی بار و در دمای متوسط 1450°C ریخته‌گری گردیدند. در فرآیند ذوب از تیتانیوم اسفنجی ساخت آمریکا با خلوص ۹۹/۹۵٪ استفاده شد. همچنین از دو نوع نیکل الکترولیتی با خلوص ۹۹/۹٪ و نیکل ساچمه‌ای با خلوص ۹۹/۷٪ ساخت شرکت INCO کانادا استفاده شد. ورقه‌های نیکل قبل

از شارژ برای زدایش آلودگیها و لایه‌های اکسیدی سطحی سنگ زده شدند و سپس با استون شستشو داده شدند. بعد از این کار نمونه‌ها با یک ترازوی دقیق با دقت ۳ رقم اعشار برای بدست آوردن مقدار نسبت دقیق تیتانیوم و نیکل وزن شدند. سپس درون کوره و در دمای 150°C رطوبت‌زدای شدند و برای جلوگیری از جذب دوباره رطوبت درون فویل آلومینیومی پیچیده شده و آماده شارژ شدند. پس از شارژ و اعمال خلا تا حد $10^{-3} \cdot 8$ میلی‌بار فرآیند ذوب شروع می‌شد. مواد شارژی پس از رسیدن به دمای در حدود 1100°C با هم واکنش داده و به صورت آبی ذوب می‌شدند. این واکنش با مقدار کمی پاشش ذوب همراه بود. پس از طی زمان متوسط ۴ دقیقه از ابتدای ذوب، عملیات ریخته‌گری درون قالب فولادی انجام می‌شد. در ذوب شماره ۱ علاوه بر تیتانیوم اسفنجی از میله‌های منالورزی بود. زینتر شده نایتینول نیز استفاده شد و در بقیه ذوبها فقط از تیتانیوم اسفنجی استفاده شد. شمشهای ریخته‌گری شده تحت فرآیند نورد گرم در دمای 1000°C قرار گرفتند. فرآیند نورد بر روی نمونه شماره ۱ بدلیل ایجاد ترکهای زیاد در نمونه متوقف شد، ولی ضخامت نمونه‌های ۲، ۳ و ۴ با استفاده از فرآیند نورد گرم از حدود ۱۰ میلی‌متر به ۱۰/۵ میلی‌متر کاهش داده شد. سپس توسط نورد سرد در دمای محیط ضخامت این نمونه‌ها به حدود ۱/۱ میلی‌متر کاهش داده شد.

نتایج و بحث

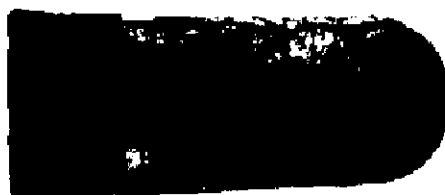
تأثیر ریز ساختار نمونه‌های ریخته‌گی بر فرآیند نورد گرم و سرد

در حین فرآیند نورد گرم نمونه‌های ریخته‌گی مشاهده شد که بعضی از نمونه‌ها با موفقیت نورد شده و بعضی از نمونه‌ها دچار ترکهای زیادی در حین فرآیند نورد می‌شدند بطوریکه ادامه فرآیند نورد بر روی آنها غیر ممکن بود. در شکل ۱ تصویر شمشهای نورد شده شماره ۲، ۳ و ۴ آورده شده است. این نمونه‌ها بدون ایجاد ترک توسط فرآیند نورد گرم با کرنش متوسط ۰/۶۵ تغییر شکل داده شدند.



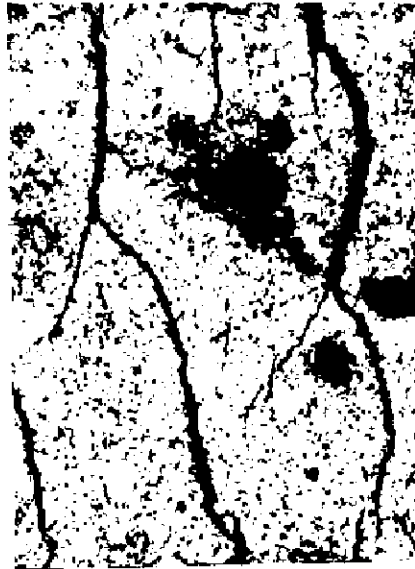
شکل ۱- تصویر شمشهای نورد شده ۲، ۳ و ۴ که تغییر شکل با کرنشی معادل ۰/۶۵ توسط فرآیند نورد گرم

ولی نمونه ۱ در اولین پاس نورد گرم با ترکهای عرضی زیادی مواجه شد. در شکل شماره ۲ تصویر شمش شماره ۱ بعد از اولین پاس نورد آورده شد.



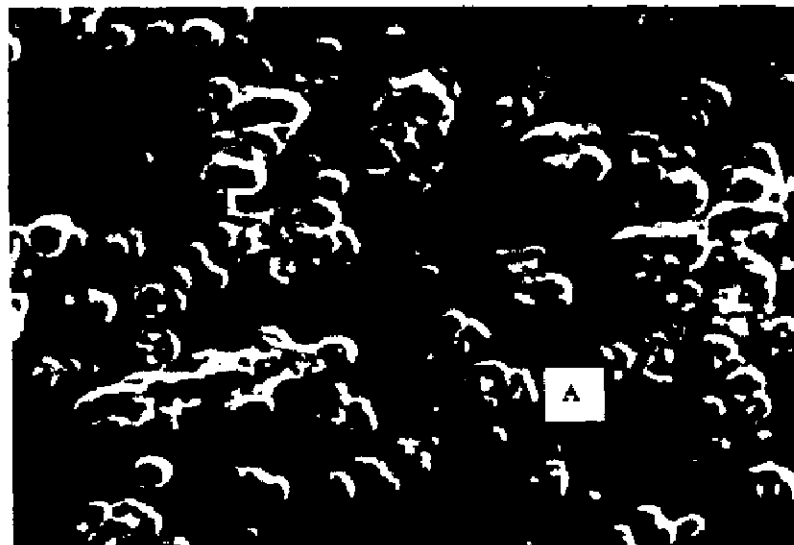
شکل ۲- شمش شماره ۱ پس از اولین پاس نورد، ترکها ایجاد شده در حین فرآیند نورد گرم با فلش مشخص شده‌اند

برای پی بردن به علل بوجود آمدن این ترکها بر روی نمونه ۱ آزمایشات متالوگرافی و تصویربرداری توسط میکروسکپ الکترونی بعمل آمد. در شکل ۳ تصویر متالوگرافی ترکهای بوجود آمده در شمش شماره ۱ بعد از اولین مرحله نورد گرم دیده می‌شود آورده شده است



شکل ۳- تصویر متالوگرافی نمونه ۱ پس از نورد گرم. در این شکل ترکهای ایجاد شده پس از اولین پاس نورد گرم نشان داده شده است. بزرگنمایی ۵۰×، محلول اچ اسید نیتریک، اسید فلئوئوریدریک، اسید استیک با نسبت ۵/۵/۱.

برای پی بردن به منشا ایجاد این ترکها در نمونه شماره ۱ توسط میکروسکپ الکترونی جاروبی از نمونه عکسبرداری شد. همانطور که در شکل ۴ دیده می‌شود منشا عمده پیدایش این ترکها از کنار فازهای با مورفولوژی بصورت چهار ضلعی‌های نامنظم می‌باشد. با مراجعه به مراجع ۷ و ۸ و با توجه به مورفولوژی استاندارد فازهای موجود در



نمونه‌های شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی از نمونه شماره یک پس از نورد گرم، در این تصویر فاز اکسیدی (در تصویر با حرف A مشخص شده است) و ترک ایجاد شده بین این فاز و زمینه دیده می‌شود. بزرگنمایی ۱۲۰۰×، محلول اچ اسید نیتریک، اسید فلئوئوریدریک، اسید استیک با نسبت ۵/۵/۱.

ریخته‌گی NiTi ارائه شده در این مراجع مشخص شد که این فازها، فاز اکسیدی Ti_3Ni_2O می‌باشد. این فاز در نمونه‌های ۲، ۳ و ۴ که با موفقیت توسط فرآیند نورد شکل داده شده‌اند مشاهده نشد. برای پی بردن به علل ایجاد فازهای اکسیدی در نمونه فرآیند ساخت این نمونه‌ها مورد بازبینی قرار گرفت. که در قسمت بحث در این مورد توضیح داده شد.

تأثیر متقابل فرآیند نورد بر ریزساختار نمونه‌های ریخته‌گی

نمونه‌های شماره ۲، ۳ و ۴ که با موفقیت توسط نورد گرم از ضخامت ۱۰۰ میلیمتر به ضخامت ۱۰ میلیمتر رسانده شده بودند، تحت نورد سرد قرار گرفتند. برای بررسی تأثیر فرآیند نورد بر ریزساختار این الیاژ آزمایشات متالوگرافی و تست کشش قبل و بعد از فرآیند نورد بر روی نمونه‌ها بعمل آمد. در شکل ۵ تصویر متالوگرافی نمونه ۳ پس از عملیات نورد گرم و سپس نورد سرد دیده می‌شود.

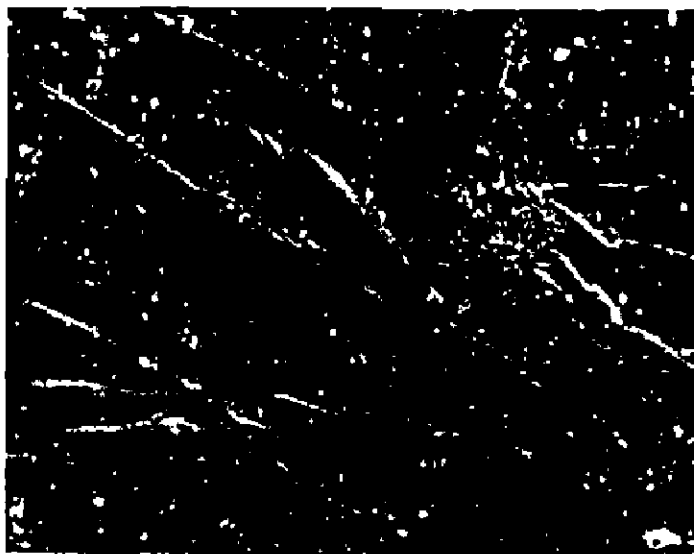


شکل ۵- تصویر متالوگرافی نمونه ۳ در حالت ریخته‌گی، در این تصویر بسته‌های مارتنزیتی در زمینه الیاژ دیده می‌شود. بزرگنمایی $\times 500$ ، محلول اچ اسید نیتریک، اسید فلوئوریدریک، اسید استیک با نسبت ۵/۵/۱، نور پلاریزه.

پس از اینکه عملیات نورد گرم و سپس نورد سرد بر روی نمونه‌ها انجام شد، نیز از نمونه‌ها تصاویر متالوگرافی و تست کشش بعمل آمد. در شکل شماره ۶ تصویر متالوگرافی نمونه ۳ پس از آنکه ضخامت آن از ۱/۵ میلیمتر به ۱/۱ میلیمتر رسانده شد دیده می‌شود. همچنین در شکل ۷ تصویر گرفته شده توسط میکروسکپ الکترونی جاروبی از این نمونه دیده می‌شود.



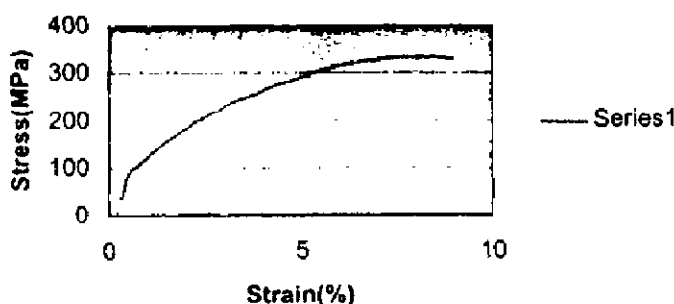
شکل ۶- تصویر متالوگرافی نمونه ۳ پس از نورد گرم و سپس نورد سرد. در این تصویر بسته‌های مارتنزیتی در زمینه استنیتی دیده می‌شود، بزرگنمایی $\times 500$ محلول اچ اسید نیتریک، اسید فلئوریدریک، اسید استیک با نسبت ۵/۵/۱ /۵ نور پلاریزه



شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه شماره ۳ پس از نورد گرم و نورد سرد. در این تصویر برجستگی‌های سطحی بر اثر وجود بسته‌های مارتنزیتی در زمینه استنیت نشان داده شده است. بزرگنمایی $\times 750$ محلول اچ اسید نیتریک، اسید فلئوریدریک، اسید استیک با نسبت ۵/۵/۱

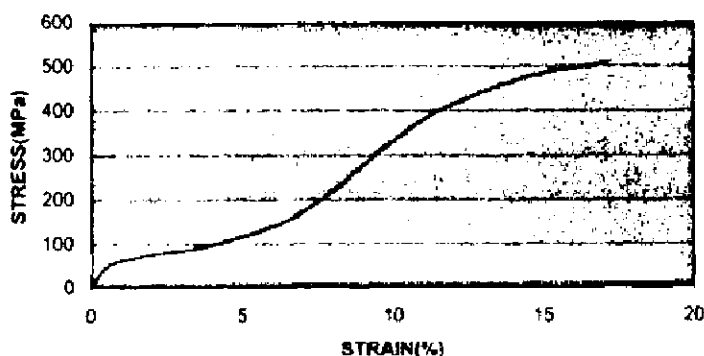
همانطور که در شکل‌های ۶ و ۷ در مقایسه با شکل ۵ دیده می‌شود، فاز مارتنزیت در نمونه ریخته‌گی تمام زمینه را پوشانده است ولی پس از فرآیند نورد سرد مقدار آن در نمونه کاهش یافته و بر مقدار فاز استنیت در نمونه افزوده شده است. همچنین تست کشش انجام شده بر روی این نمونه‌ها نشان داد که ناحیه مسطح تنش از نمودار تنش - کرنش حذف شده است. که این موضوع نیز اثبات کننده تمایل زمینه به سمت فاز استنیت می‌باشد. زیرا در هنگامی که زمینه آلیاژ شامل فاز استنیت می‌باشد، ناحیه مسطح تنش در نمودار تنش - کرنش آلیاژ دیده نمی‌شود [۳]

در شماره ۸ نمودار تنش- کرنش این آلیاژ پس از مراحل نورد آورده شده است.



شکل ۸- نمودار تنش - کرنش نمونه ۳ پس نورد سرد، ناحیه مسطح تنش از نمودار تنش-کرنش نمونه حذف شده است.

برای بازیابی تغییرات ایجاد شده در نمونه ناشی از نورد سرد، نمونه را به مدت ۱ ساعت و در دمای 600°C آنیل شد و سپس نمونه تحت تست کشش قرار گرفت. (شکل ۹)



شکل ۹- نمودار تنش - کرنش نمونه ۳ نورد سرد و سپس در دمای 600°C و بمدت ۱ ساعت در بستر پودر آهن آنیل شده و در آب کوئنچ گردید.

بحث

خواص شکل‌پذیری آلیاژهای NiTi به مقدار زیادی از ریزساختار آلیاژ که آن نیز متأثر از تاریخچه ساخت آلیاژ می‌باشد، تأثیر می‌پذیرد. اگر شرایط خلا در هنگام ذوب آلیاژ مناسب نباشد و مقدار آن در هنگام ذوب به زیر مقدار تقریبی 10^{-3} میلی‌بار افت کند، این موضوع می‌تواند باعث اکسیداسیون مذاب و تشکیل فاز اکسیدی $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ در آن گردد. همچنین اگر تیتانیوم اسفنجی شارژ شده نیز اکسیژن و رطوبت جذب کرده باشد، می‌تواند باعث تشکیل فازهای اکسیدی در آلیاژ گردد. در نمونه ۱ این اتفاق افتاد و به علت اینکه از تیتانیوم اسفنجی که چندین ماه خارج از جعبه اصلی آن نگهداری شده بود و در نتیجه مقداری گاز در آن جذب شده بود استفاده شد، فازهای اکسیدی در نمونه شماره یک تشکیل گردید. در هنگام نورد گرم آلیاژ در این نمونه در پاس اول ترک‌های عرضی زیادی ایجاد شد که در شکل‌های ۲ ملاحظه می‌شود. فاز اکسیدی $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ بدلیل کوهیرنسی و اتصال

ضعیفی که با زمینه NiTi دارند [۷ و ۸] به عنوان منابعی برای جوانه‌زنی ترک در هنگام فرایند نورد مطرح می‌باشند. بر اثر تغییر شکل، اتصال بین این فازها و زمینه از بین رفته و حفره‌ای در کنار این فازها ایجاد می‌شود. با افزایش تغییر شکل، این حفره‌ها اشاعه پیدا کرده و ترکها را به وجود می‌آورد. این موضوع در تصویر میکروسکپ الکترونی جاروبی که از نمونه یک پس از اولین پاس نورد گرم گرفته شده است، بخوبی مشاهده می‌شود (شکل ۴). ولی در نمونه‌های که فازهای اکسیدی در آن تشکیل نشده است، یعنی نمونه‌های ۲، ۳ و ۴ نورد گرم به راحتی انجام شد و ضخامت نمونه‌ها از حدود ۱۰ میلیمتر به ۱/۵ میلیمتر کاهش پیدا کرد. بعد از نورد گرم این نمونه‌ها تحت نورد سرد قرار گرفتند. تصاویر ۵ و ۶ و ۷ تصاویر ریزساختار نمونه‌های ۲ و ۳ را بعد از نورد سرد نشان می‌دهد. همانطور که در این تصاویر دیده می‌شود، حجم بسته‌های مارتنزیتی نسبت به نمونه‌های As - Cast کاهش پیدا کرده است. این پدیده بخاطر این است که بر اثر کار سرد دمای شروع استحاله مارتنزیت کاهش پیدا می‌کند [۱۰ و ۱۱] و این باعث می‌شود که حجم بسته‌های مارتنزیتی در زمینه کاهش پیدا کند. همچنین این موضوع از نمودار تنش - کرنش آلیاژ در شکل ۸ نیز استنتاج می‌شود. همانطور که در این تصویر مشاهده می‌شود، ناحیه تنش مسطح در نمودار تنش - کرنش آلیاژ که از شاخصه‌های آلیاژ در بین دماهای شروع و خاتمه استحاله مارتنزیتی می‌باشد، مشاهده نمی‌گردد و این نیز بدلیل میل کردن آلیاژ به سمت ناحیه استنیت بر اثر کار سرد می‌باشد. البته بدلیل اینکه دمای بازیابی این آلیاژ در حدود 600°C می‌باشد، [۹ و ۱۰] با آنیل کردن آلیاژ در این دما تغییرات ایجاد شده ناشی از کار سرد در نمونه بازیابی شده و دوباره ناحیه مسطح تنش در نمودار تنش - کرنش آلیاژ مشاهده می‌گردد، که این موضوع در شکل ۹ بخوبی دیده می‌شود.

نتیجه‌گیری

- ۱- رفتار تغییر شکل آلیاژ Ni - Ti تاثیر زیادی از ریز ساختار آلیاژ که آن نیز متأثر از تاریخچه ساخت این آلیاژها می‌باشند، می‌پذیرد. برای مثال اکسیداسیون آلیاژ در حین ذوب باعث ایجاد فاز اکسیدی $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ در آلیاژ می‌شود که تاثیر منفی بر خواص کارپذیری آلیاژ دارد.
- ۲- فازهای اکسیدی با ترکیب $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ بدلیل عدم کوهیرنسی و پیوند مستحکم با زمینه، در فرایند نورد گرم به عنوان منابعی برای تولید جوانه‌های ترک عمل می‌کنند.
- ۳- در صورت عدم وجود فازهای اکسیدی، آلیاژ Ni - Ti از خواص بسیار خوب شکل پذیری گرم برخوردار است و به راحتی تحت عملیات نورد گرم قرار می‌گیرد.
- ۴- بدلیل فرایند نورد سرد دمای شروع استحاله مارتنزیتی در آلیاژ کاهش یافته و این موضوع باعث کاهش درصد حجمی فاز مارتنزیت در زمینه آلیاژ و حذف ناحیه تنش مسطح از نمودار تنش - کرنش آن می‌گردد.

مراجع

- 1-I.Kufman, "Shape memory effect in alloy", Plenum press, 1975
- 2-Glossary of terms used in shape memory alloys, JIS-H-7001, 1989
- 3-W.Van Moorleghem, M.Chandrasekaran, "Design element for shape memory alloys", Advanced material' 93, elsevier science, 1994, p1143
- 4-Jan Van Humbeeck, "Non medical applications of shape memory alloys", Mat. Sci. Eng., A, Vol. 273,1999, P137
- 5-T.W.Duering, A.PELTON, "An overview of nitinol medical applications" Mat. Sci. Eng., A, Vol. 273,1999, P149
- 6-T.W.Duering, R.A.Pelton, " Ni-Ti Shape Memory Alloy", Material Properties Handbook: Titanium Handbook, ASM International, USA, 1994
- 7-M. Their, et al, "Microstructure of As- cast NiTi alloy", Material Characterization No. 27, 1991, P140
- 8- A.G.Rozner, et al "Effect of addition oxygen, Nitrogen and Hydrogen on microstructure and hardness of cast TiNi intermetallic compound", Trans. ASM, VOL.58, 1965, 415
- 9- Ya. XU, S. Shimizu, Y. Suzuki, K. Otsuka, T. Ueki, K.Mitose, Acta mater. vol 45 No .4 . 1997, P. 1503
- 10- Y. Xu, K. otsuka, "C .J SMA'97" proceedings of china bilateral symposium on shape memory alloys, edited by CHV. Youyi, K. Ostuka, 1997
- 11- K.Otsuka, K.Shimizu, "Pseudoelasticity and shape memory effects in alloys", International Material Reviews, Vol. 31, No. 3, 1986, P93