

ساخت قطعات حافظه دار NiTi به روش متالورژی پودر جهت کاربرد های پزشکی

سید علیرضا حسینی^۱، دکتر سید خطیب الاسلام صدرنژاد^۲

در سالیان اخیر استفاده از ترکیب NiTi جهت ساخت قطعات جایگزین استخوان مورد توجه قرار گرفته است. در این تحقیق ساخت این قطعات به روش متالورژی پودر با استفاده از پودرهای عنصری نیکل و تیتانیم انجام شده است. استفاده از تفجوشی در فاز مایع و پودرهای تیتانیم هیدروژن دار باعث ایجاد ترکیب NiTi بسیار همگن و عاری از ترکیبات ناخواسته شده است. همچنین خواص قطعات جهت کاربردهای پزشکی بررسی شده است. مدول الاستیک قطعه ی تولیدی $3/8 \text{ GPa}$ محاسبه شده است که نزدیک به مدول الاستیک استخوان (زیر 20 GPa) می باشد. نشان داده شده است که قطعات ساخته شده دارای خواص حافظه داری بوده و قابلیت بازیابی کرنش تا 2 در صد را براحتی دارا هستند.

واژه های کلیدی: ترکیب NiTi، متالورژی پودر، ایمپلنت، رفتار حافظه داری

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی شریف

^۲ استاد دانشگاه صنعتی شریف و پژوهشگاه مواد و انرژی

خواص حافظه داری، سوپرالاستیسیته و خاصیت جذب انرژی بالا باعث شده است، ترکیب NiTi به سرعت در بعد تجاری مورد استفاده قرار گیرد. همچنین این ترکیب به خاطر سازگاری عالی در محیط های بیولوژیکی، مقاومت به خستگی و خوردگی بالا به عنوان یکی از مهمترین مواد پزشکی در تولید ایمپلنت ها، پروتزها، تجهیزات و لوازم جانبی پزشکی مورد توجه است. برای مثال NiTi در تولید سیم های ارتودنسی، ریشه های دندانی، ایمپلنت های استخوانی، استنت ها جهت بازگشایی رگ ها و ... مورد استفاده قرار گرفته است [۴-۱].

روش های متالورژی پودر، با تولید قطعات با اشکال پیچیده و بدون نیاز به ماشینکاری یکی از روش های تولید قطعات NiTi می باشد. با استفاده از این روش ها برخی مشکلات اساسی روش های ذوبی در تولید قطعات NiTi حافظه دار را می توان حل کرد. غیرهمگن بودن ساختار، ایجاد رسوبات و ترکیبات بین فلزی ناخواسته، جذب گاز و ناخالصی های کربنی ناشی از بوته های گرافیتی از جمله این مشکلات هستند. بهمین سبب درسالان اخیر، ساخت ایمپلنت به روش تف جوشی در فاز مایع^۱ مورد توجه قرار گرفته است. آلیاژهای حافظه دار متخلخل تمام خواص نمونه های بالک را نشان می دهند با این مزیت که چگالی پایین داشته و قبل از شکست می توانند تغییر فرم بیشتری را تحمل کنند. آلیاژ NiTi قابلیت سازگاری^۲ زیادی با بافت بدن نشان می دهد که ساختار متخلخل این آلیاژ به افزایش خصوصیات مکانیکی - پزشکی کمک می کند. در سال های اخیر NiTi متخلخل برای تولید ایمپلنت های بافت های سخت بدن نظیر بافت استخوانی، ریشه های دندانی و ... مورد توجه قرار گرفته است [۵-۸]. ساختار متخلخل در حالت تخلخل باز، امکان رشد بافت استخوانی و انتقال مایعات حیاتی را فراهم می کند. بدین ترتیب ارتباط مستحکمی بین ایمپلنت و بافت های استخوانی و غیر استخوانی مجاور ایجاد می شود که احتمال پس زدن ایمپلنت را توسط بدن کاهش می دهد [۹]. همچنین در مقایسه با آلیاژ NiTi به صورت بالک، خواص مکانیکی NiTi متخلخل را می توان به آسانی برای مطابقت دادن با بافت استخوانی کنترل کرد. این عمل به وسیله ی تغییر تخلخل ساختار، دانسیته و سائز حفرات، در شرایط سنتز نمونه انجام می شود. یکی از مهمترین مشکلات در زمینه ایمپلنت های فلزی مورد استفاده در ارتوپدی، عدم تطابق مدول الاستیسیته ی استخوان و ایمپلنت می باشد. به طور کلی، مدول الاستیسیته ی اکثر فلزات بیومتریال بالاتر از مدول الاستیسیته ی بافت استخوانی می باشد. مدول الاستیسیته ی بافت استخوانی زیر ۲۰ GPa می باشد، در حالیکه برای مثال آلیاژهای تیتانیم دارای مدول الاستیسیته ی ۱۱۰ GPa، فولادهای زنگ نزن ۲۱۰ GPa و ترکیب NiTi به صورت بالک ۴۸ GPa

¹ Liquid Phase Sintering

² Compatibility

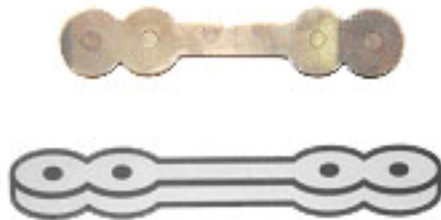
می باشد. به همین جهت برای تولید ایمپلنت‌ها، مدول الاستیک پایین تر مورد نیاز می باشد. با ایجاد ساختار متخلخل در آلیاژهای NiTi این امر محقق شده است و مدول الاستیسته این آلیاژها در حالت متخلخل به زیر ۲۰ GPa می رسد [۹].

در این تحقیق قطعاتی با شکل ایمپلنت های مورد استفاده در بدن و قابل استفاده در تست های مکانیکی تولید شده است. با انجام مطالعات ساختاری و مکانیکی قابلیت کاربرد آن بعنوان ایمپلنت مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از پودر های عنصری فلزات تیتانیم و نیکل استفاده شده است. پودر تیتانیم با خلوص ۹۹/۹۹ درصد با سایز زیر ۵۰ میکرون ساخته شده توسط شرکت Jonhson Matthey و پودر نیکل با خلوص بالای ۹۹/۵ و با سایز زیر ۱۰ میکرون از شرکت Merck تهیه شده است.

پودرها با نسبت اتمی ۵۰-۵۰ بمدت ۱ ساعت در میکسر دوار مخلوط گشته اند تا یکنواختی در ترکیب ایجاد شود. پودر ها بوسیله ی پرس هیدرولیک تحت فشار ۷۵۰ MPa و حداکثر فشار قابل اعمال که ۹۳۰ MPa بود، فشرده شده اند. طراحی شکل نمونه ها بصورتی است که با آن رفتار فیکسچرهای مورد استفاده برای ترمیم بافت سخت استخوان را بتوان شبیه سازی نمود. همچنین نمونه‌ها قابلیت انجام تست کشش را دارا می باشند(شکل ۱).

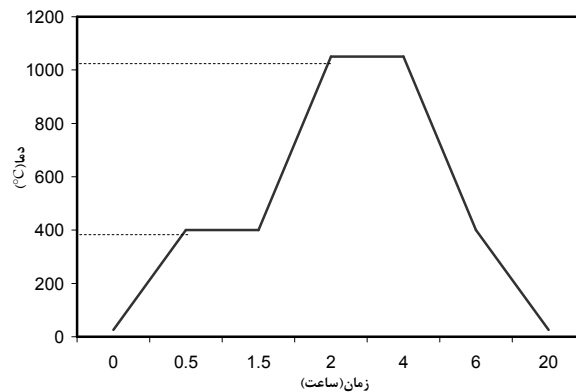


شکل ۱ نمونه تهیه شده از ترکیب NiTi

عملیات تفجوشی در دمای 1050°C بمدت ۲ ساعت در خلاء 10^{-6} torr انجام و نمونه ها در کوره سرد شدند. در دمای 400°C نیز نمونه ها بمدت ۱ ساعت نگهداری شده اند تا تجزیه TiH_2 بطور کامل انجام

گیرد. در شکل ۲ سیکل عملیات تفجوشی رسم گردیده است. سپس جهت بهینه ساختن رفتار حافظه داری، نمونه در 500°C بمدت ۱ ساعت تحت اتمسفر آرگون تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. پس از عملیات تفجوشی، ساختار توسط روش XRD بررسی گردید تا ایجاد فاز NiTi مورد بررسی قرار گیرد. همچنین نمونه جهت انجام عملیات متالوگرافی، پس از پولیش، بوسیله ی محلول اچ با ترکیب HF ۱۰٪، HNO_3 ۱۵٪ و H_2O ۷۵٪ حک کاری شد. جهت تعیین میزان تخلخل موجود در ساختار و سایز حفره ها از نرم افزار Image Tool استفاده شد. در هر مرحله از داده های بدست آمده از ۵ نمونه میانگین گرفته شده است.

تست کشش روی نمونه ها در دمای محیط (25°C) انجام گرفته است. سرعت کرنش مورد استفاده 1 mm.min^{-1} است. در پایان توسط تست خمش، رفتار حافظه داری و میزان کرنش بازیابی مورد بررسی قرار گرفت.

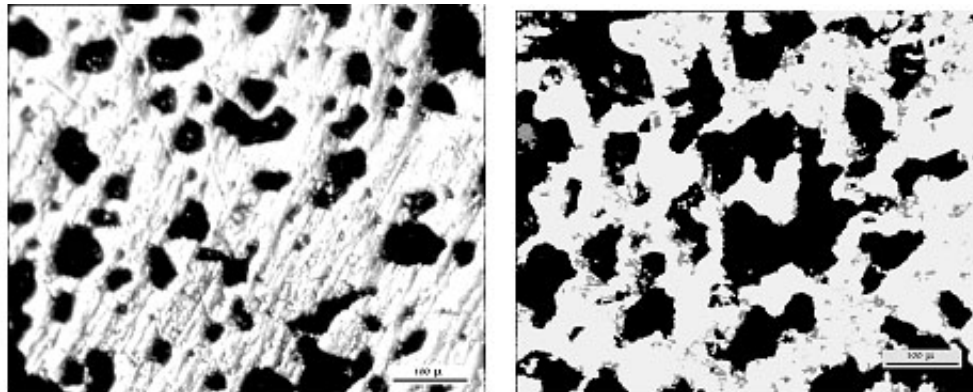


شکل ۲ سیکل عملیات تفجوشی

یافته ها و بحث

در شکل ۳ ساختار قطعات تولید شده در فشار 750 MPa و 930 MPa در بزرگنمایی پایین نشان داده شده است. در هر دو حالت، تخلخل های موجود در ساختار دارای شکل تقریباً منظم و کروی می باشند. این ساختار تاثیر مثبتی روی خواص مکانیکی و حافظه داری قطعه می گذارد. در قطعه با تخلخل ۴۱٪، حفره ها دارای ابعاد بزرگتر هستند و حفرات بهم پیوسته نیز در ساختار دیده می شوند. با افزایش فشار، تخلخل به ۳۲٪ کاهش یافته است. همچنین سایز حفرات کاهش یافته و حفرات

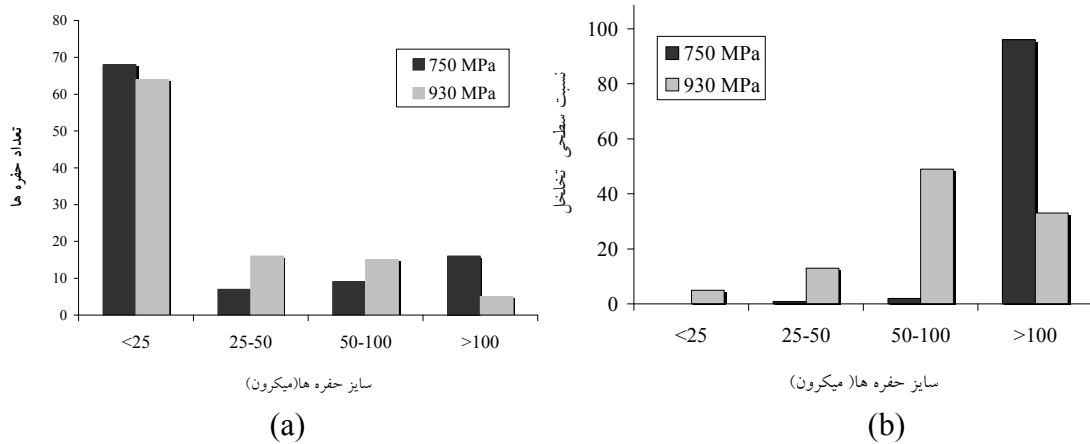
همگی کروی بوده و کاملاً از هم جدا می باشند. همچنین توزیع حفرات در قطعه یکنواخت تر شده است. در واقع با افزایش فشار کرنش پلاستیک ایجاد شده بین ذرات پودر افزایش یافته و سطح تماس ذرات جهت نفوذ افزایش می یابد.



شکل ۳ تصویر قطعات تهیه شده در (a) فشار ۷۵۰ MPa (b) فشار ۹۳۰ MPa

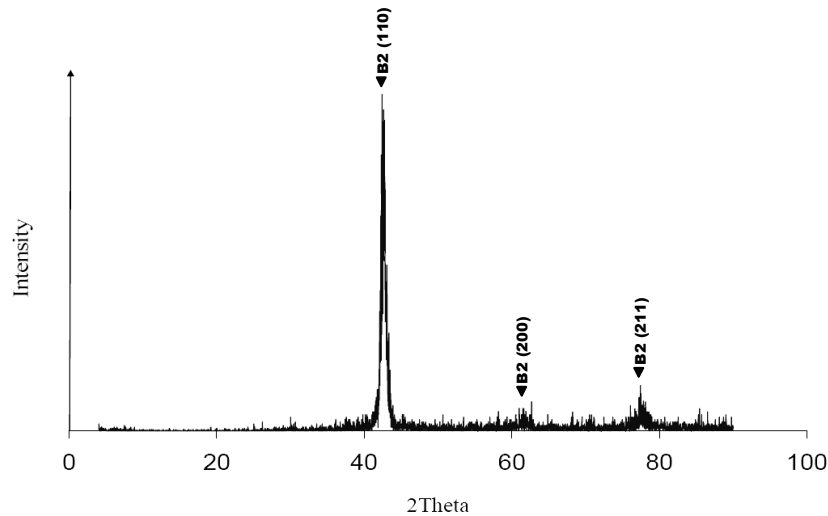
همچنین وجود گاز هیدروژن در ساختار پودرها باعث شده است مقداری گاز بین ذرات حبس شوند که در ادامه ی فرآیند تفجوشی باعث ایجاد حفرات با شکل کروی در ساختار گردند. همچنین گزارش شده است که وجود هیدروژن انقباض ناشی از تفجوشی را کاهش می دهد [۱۱].

در شکل ۴ توزیع حفره ها برحسب نسبت سطحی حفره ها به سطح کل و تعداد حفره ها آمده است. نتایج نشان می دهد در هر دو فشار اعمالی اکثر حفره ها ی ایجاد شده دارای ابعاد ریز هستند که با افزایش فشار توزیع حفره ها نسبتاً منظم تر شده است. اما همانطور که در شکل (b) ۴ مشاهده می شود نسبت سطحی تخلخل ها مربوط به نمونه با فشار بالا توزیع مناسب تری دارد. پس جهت رسیدن به خواص دلخواه، با کنترل فرآیند تولید می توان قطعات با توزیع تخلخل مناسب را ایجاد نمود.



شکل ۴ نمودار توزیع حفره ها بر حسب (a) تعداد (b) نسبت سطحی حفره ها

شکل ۵ آنالیز XRD قطعه بعد از عملیات تفجوشی را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود فقط پیک های فاز آستنیتی NiTi با شبکه ی B₂ در ساختار دیده می شود و سایر بین فلزی ها تشکیل نشده اند. با توجه به اینکه در تحقیقات گذشته [۱۰ و ۱۲] وجود این فازهای بین فلزی حتی در زمان های بسیار طولانی (۲۴ ساعت) تفجوشی گزارش شده است، عدم وجود این ترکیبات در ساختار این نمونه را به فرآیند فروپاشی TiH₂ در حین تفجوشی می توان نسبت داد. وجود هیدروژن در ساختار پودرهای تیتانیم باعث جذب پایین اکسیژن در سطح پودرها می گردد.

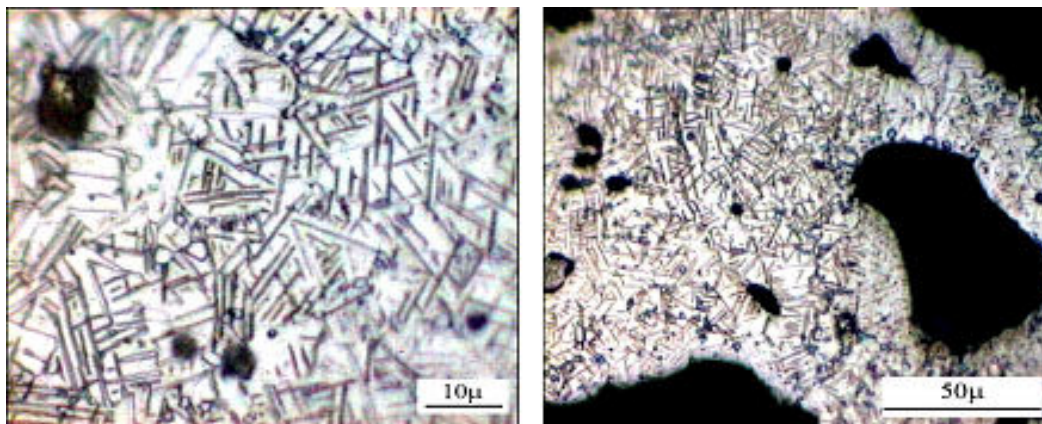


شکل ۵ الگوی پراش اشعه ی X برای نمونه متخلخل NiTi

همچنین با تجزیه ی این ترکیب، سطوح پودر تیتانیم بسیار فعال بوده و نفوذ بسیار سریع تر و کامل تر انجام می گیرد. بطوریکه در فاز NiTi در زمان بسیار کوتاه ایجاد شده است. علاوه بر این تفجوشی در دمای بالای

۹۲۴ °C باعث ایجاد فاز مذاب با ترکیب یوتکتیک شده است. ایجاد فاز مذاب باعث افزایش سرعت نفوذ و ایجاد ساختار یکنواخت تر می شود [۸].

در شکل ۶ تصاویر متالوگرافی نمونه پس از پیرسازی در بزرگنمایی های مختلف آمده است. همانطور که مشاهده می شود در دمای اتاق ساختار تماماً از تیغه‌های مارتنزیتی تشکیل یافته است و ساختار آستنیتی اولیه با افزایش دماهای استحاله ناشی از پیرسازی تبدیل به فاز مارتنزیت شده اند. این تیغه های بصورت گروه های مختلف (variant) در کنار یکدیگر بصورت خودجایگیری^۱ قرار گرفته اند. این نوع مارتنزیت، مارتنزیت ترمو الاستیک نامیده می شود که ایجاد کننده رفتار حافظه داری در مواد است. با وجود این ساختار مارتنزیتی در دمای اتاق، رفتار حافظه داری را می توان در قطعه انتظار داشت. نقاط تیره رنگ در تصاویر حفره های موجود در ساختار را نشان می دهند.

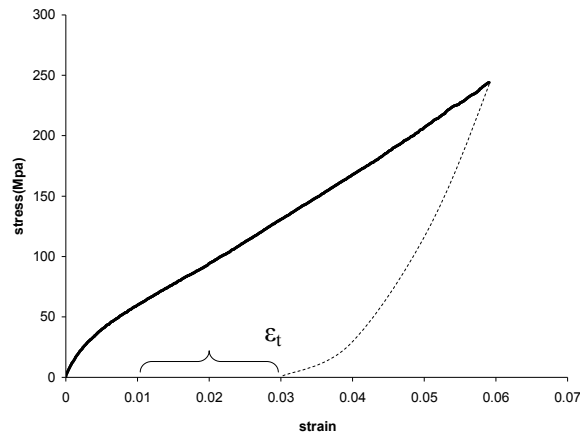


شکل ۶ تصاویر تیغه های مارتنزیتی در ساختار نمونه های NiTi در بزرگنمایی مختلف (a) (b)

در شکل ۷ نمودار تنش- کرنش برای نمونه ها رسم شده است. مدول الاستیک اندازه گیری شده ۳/۸ GPa است که بسیار نزدیک به مدول الاستیک استخوان می باشد. مدول الاستیک استخوان اکثرآ در مقالات زیر ۲۰ GPa گزارش شده است [۱۰]. البته مدول الاستیک در ترکیبات حافظه دار به علت وجود رفتار سوپرالاستیک متفاوت با مدول الاستیک فلزات عادی می باشد. به همین خاطر یک مدول الاستیک ظاهری برای کل نمودار محاسبه شده است.

¹ Self-Accommodating

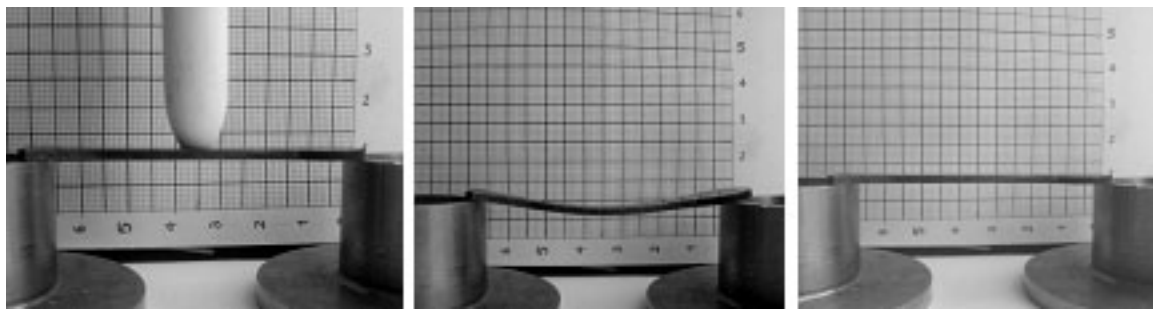
در دمای محیط، قطعه پس از بار برداری میزان ۳ درصد بازیابی کرنش دارد که به رفتار سوپراالاستیک ترکیب NiTi نسبت داده می شود. همچنین با افزایش دما تا 50°C تقریباً ۲ درصد کرنش بازیابی شده است که رفتار حافظه داری قطعه را نشان می دهد. رفتار حافظه داری در ادامه با تست خمش بصورت ماکروسکوپیک نشان داده شده است.



شکل ۷ نمودار تنش- کرنش برای ترکیب متخلخل NiTi

بررسی رفتار حافظه داری

برای بررسی رفتار حافظه داری، نمونه تولید شده مطابق شکل ۸ تحت عملیات خمش به روش سه نقطه قرار گرفته است. میزان ۲ درصد کرنش در دمای محیط به قطعه اعمال شده است. بطوریکه در نقطه ی مرکز ۴ mm جابجایی داریم. در ادامه با افزایش دما تا 45°C این مقدار کرنش بازیابی شده است.



(a)

(b)

(c)

شکل ۷ بررسی رفتار حافظه داری در نمونه های NiTi با استفاده از تست خمش سه نقطه (a) قبل از بارگذاری (b) پس از اعمال نیرو (c) گرم کردن تا دمای 45°C

تشکر و قدردانی

در پایان لازم است از زحمات آقایان مهندس عزیزی و سلیمانی در پژوهشگاه مواد و انرژی و همچنین آقای احمدیان از دانشگاه صنعتی شریف که در انجام آزمایشات و ساخت تجهیزات ما را یاری نمودند، کمال سپاسگذاری را داشته باشیم.

مراجع

- [1] T. Duerig, A. Pelton, and D. Stockel, "An overview of Nitinol medical applications," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 273–275, 1999, pp. 149–160.
- [2] M. Thier, "Shape-memory alloys for implants, instruments, and external applications in medicine; uses and chances in the future," *Metall. (Berlin)*, vol. 44, no. 1, 1990, pp. 29–33.
- [3] S. Miyazaki, "Medical and dental applications of shape memory alloys," in *Shape Memory Alloys*, K. Otsuka and C. M. Wayman, Eds. Cambridge: Cambridge University Press, 1999, ch. 12, pp. 267–281.
- [4] Y.Y. Chu and Zhao, "Shape Memory Materials and Applications, Proceeding of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies and Shape Memory Materials (SMST-SMM 2001)", held in Kunming, China, September 2 to 6, 2001, pp. 177-184.
- [5] Christian Greiner, Scott M. Oppenheimer, David C. Dunand, *The Potential of Powder Metallurgy for the Fabrication of Biomaterial on the Basis of Nickel-Titanium: A Case Study with a Staple Showing Shape Memory Behaviour*, *Advanced Engineering Materials*, No.7,2007,p 7.
- [6] L. Krone, E. Schüller, M. Bram, O. Hamed, H.-P. Buchkremer, D. Stöver, Mechanical behaviour of NiTi parts prepared by powder metallurgical methods, *Materials Science and Engineering A* 378, 2004, p 185–190.
- [7] Christian Greiner, Scott M. Oppenheimer, David C. Dunand, *High strength low stiffness porous NiTi with superelastic properties*, *Acta Biomaterialia*, Vol 1, 2005, p 705–716.
- [8] Sayed Khatiboleslam Sadrnezhad and Omid Lashkari, "Property Change During Sintering of NiTi Memory Alloy," *Materials and Manufacturing Processes*, Vol 21,2006, pp.87-96.
- [9] [20] Svetlana A. Shabalovskaya, "Surface, corrosion and biocompatibility aspects of Nitinol as an implant material," *Bio-Medical Materials and Engineering*, Vol 12, 2002, pp.69–109.
- [10] S.L. Zhu, X.J. Yang, D.H. Fu, L.Y. Zhang, C.Y. Li, Z.D. Cui, "Stress-strain behavior of porous NiTi alloys prepared by powders sintering," *Materials Science and Engineering A*, Vol 408, 2005, pp.264–268.
- [11] B. Y. Tay, M. H. Myint, H. Xie and F. L. Ng, *Porous NiTi by sintering of elemental components*, *SIMTech technical reports*, Volume 6, Number 3, Oct-Dec 2005, pp. 18-21.
- [12] B Yuan, C Y Chung, X P Zhang, MQZeng and M Zhu, "Control of porosity and superelasticity of porous NiTi shape memory alloys prepared by hot isostatic pressing," *Smart Mater. Struct.*, Vol 14, pp. S201–S206, 2005.

Fabrication of NiTi-SMA parts by powder metallurgy for biomedical application

S. A. Hoseini¹, Dr. S. Kh. Sadrnezhad²

arh293@yahoo.com
sadrnezh@yahoo.com

Porous NiTi shape memory alloy (SMA) is a promising biomedical material applied as a human implant. In this work, Porous NiTi – SMAs have been successfully prepared by powder metallurgy method from elemental Ni and Ti powders. The use of liquid phase sintering and hydrided titanium powders, cause to production of homogenous NiTi without undesirable compounds. It has a low Young's modulus (3.8 GPa), which is similar to natural bones and can meet the mechanical property demands of hard tissue implants for heavy load-bearing applications. Also, the samples exhibit good shape memory effect at room temperature and capability of 2% strain recovery in room temperature.

Key words: NiTi, Powder Metallurgy, Implant, Shape memory effect

¹ M.S. student of Sharif University of Technology

² Professor of Sharif University of Technology & Materials and Energy Research Center