بررسی اثر متغیرهای فرآیند عملیات حرارتی بر خواص مکانیکی و ریزساختار آلیاژ Ni-40%Ti

جلال ناصحی[1]، حمیدرضا قاسمی منفردراد[2]، سید محمدمهدی هادوی[3]

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران

۲- دانشیار، دانشگاه تهران

۳- دانشیار، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

Jalal373@yahoo.com

چکیده

در تحقیق حاضر، تأثیر عملیات حرارتی پیرسازی در زمان‌ها و دماهای مختلف بر سختی و ریزساختار نایتینول ۶۰ (آلیاژ نیکل- تیتانیم با ۶۰ درصد وزنی نیکل) مورد بررسی قرار گرفته‌است. نمونه‌ها پس از کارگرم، در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۶ ساعت تحت عملیات آنیل انحلالی قرار گرفته‌اند. سپس در دماهای بین ۴۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و بین ۳۰ تا ۴۸۰ دقیقه پیرسازی شده‌اند. نتایج این بررسی نشان می‌دهد که با افزایش زمان پیرسازی در دمای ثابت تغییر محسوسی در سختی نمونه‌ها مشاهده نمی‌شود. ولی در زمان ثابت، با افزایش دمای پیرسازی ابتدا سختی افت کرده و سپس رو به‌افزایش می‌گذارد. این نتیجه در مورد تمامی زمان‌های پیرسازی صادق می‌باشد. در دمای ثابت با افزایش زمان پیرسازی رسوب‌های ایجاد شده در ساختار درشت می‌شوند. با افزایش دمای پیرسازی اندازه رسوبات ابتدا زیاد شده و سپس کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی:

نایتینول ۶۰، دمای پیرسازی، زمان پیرسازی، سختی.

۱- مقدمه

نایتینول ترکیب بین فلزی از نیکل و تیتانیم می‌باشد که دارای خواص منحصر به‌فردی است. برای اولین بار در سال ۱۹۶۰ در آزمایشگاه نیروی دریایی آمریکا به‌خواص منحصر به‌فرد آن پی برده‌شد. بیشتر کاربردهای نایتینول مربوط به‌آلیاژ نایتینول ۵۵ است که دارای ۵۵ درصد وزنی نیکل می‌باشد و به‌آلیاژ هم‌اتمی نیکل- تیتانیم معروف است. این آلیاژ دارای خواص منحصر به‌فردی همچون سوپرالاستیسیته و حافظه‌داری است[۱].

نایتینول ۶۰ یکی از آلیاژهای نیکل- تیتانیم با ۶۰ درصد وزنی نیکل می‌باشد که دارای خواص مفیدی است که هنوز به‌خوبی شناخته نشده‌است. برای مثال این آلیاژ را می‌توان تا صافی سطح (rms) یک میکروواینچ ماشین‌کاری کرد. همچنین این آلیاژ را می‌توان تا مقادیر بسیار بالای سختی (۶۲ راکول‌سی) سخت کرد. از خواص دیگر آن می‌توان به‌مقاومت سایشی و مقاومت خوردگی آن اشاره کرد[۱].

در این تحقیق تأثیر پیرسازی بر ریزساختار و سختی آلیاژ نایتینول ۶۰ مورد بررسی قرار گرفته‌است و دما و زمان مناسب برای رسیدن به‌حداقل و حداکثر سختی مورد مطالعه قرار گرفته‌است.

۲- روش تحقیق

آلیاژ نایتینول ۶۰ با استفاده از نیکل و تیتانیم خالص ریخته‌گری شد. عملیات ذوب در کوره ذوب در خلأ (VIM) انجام گرفت. از بوته گرافیتی و قالب مسی آبگرد برای ذوب و ریخته‌گری استفاده گردید. شمش ریخته‌گری شده ابتدا تحت ۳۰ درصد کارگرم در ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. سپس عملیات آنیل انحلالی به‌مدت ۶ ساعت در همین دما بر روی آن انجام پذیرفت. عملیات پیرسازی در محدوده دمایی ۹۰۰-۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۱۰ تا ۴۸۰ دقیقه بر روی نمونه‌ها اعمال گردید. پس از عملیات آنیل انحلالی و پیرسازی، نمونه‌ها در آب سریعاً سرد شدند. برای بررسی ریزساختاری نمونه‌ها، تمامی نمونه‌ها مانت گرم شده و تا مش ۱۲۰۰ سنباده زده‌شده و سپس پالیش گردیدند. برای حکاکی نمونه‌ها از محلول حکاکی $3.2\%HF, 14.6\%HNO_3$ and $82.2\%H_2O$ استفاده شد[۲].

سختی‌سنجی نمونه‌ها پس از پالیش‌کاری با استفاده از روش سختی‌سنجی راکول‌سی انجام گرفت. تمامی اعداد گزارش شده میانگین حداقل سه بار سختی‌سنجی می‌باشد. برای بررسی دقیق‌تر ریزساختار نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ریزساختار

ریزساختار نمونه‌های پیرسازی شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت زمان ۳۰ و ۴۸۰ دقیقه در شکل (۱)، نشان داده شده‌است. در این شکل دیده می‌شود که نه‌تنها در زمان‌های کم، بلکه در زمان‌های زیاد (۸ ساعت) هم هیچ رسوبی مشاهده نمی‌شود.

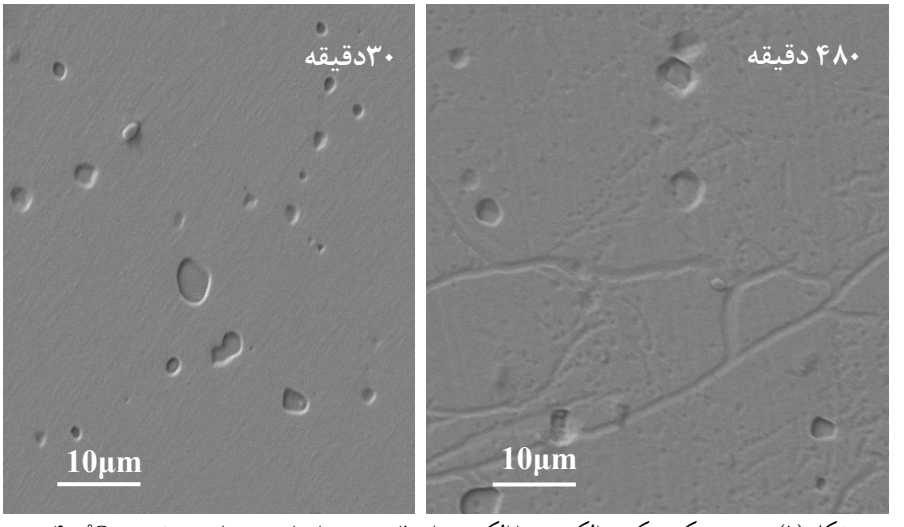
ریزساختار نمونه‌های پیرسازی شده در ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت زمان ۳۰ و۴۸۰ دقیقه در شکل (۲)، نشان داده شده‌است. در زمان پیرسازی ۳۰ دقیقه هیچ رسوبی مشاهده نمی‌شود. با افزایش بیشتر زمان پیرسازی تا ۴۸۰ دقیقه رسوب‌هایی با اندازه کمتر از یک میکرون در داخل و اطراف مرز دانه‌ها دیده می‌شود. ریزساختار نمونه‌های پیرسازی شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۳۰ و ۲۱۰ دقیقه در شکل (۳)، نشان داده شده‌است. همان‌طورکه در شکل دیده می‌شود در این دما نیز رسوبات بیشتر تمایل دارند در مرز دانه‌ها تشکیل شوند. البته پیرسازی به‌مدت ۳۰ دقیقه هیچ رسوب قابل مشاهده‌ای نه در مرز دانه و نه در داخل دانه ایجاد نکرده‌است. افزایش زمان تا ۲۱۰ دقیقه باعث ایجاد رسوبات بزرگی در حد ۶ میکرون در مرز دانه شده‌است، در حالی‌که هنوز در داخل دانه‌ها رسوبات کمتر از یک میکرون می‌باشند. در شکل (۴)، ریزساختار نمونه‌های پیرسازی شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌گردد. پیرسازی در این دما باعث تشکیل رسوبات درشتی در حد ۱۰ میکرون، هم در داخل دانه و هم در مرز دانه شده‌است. در زمان‌های کم رسوب‌ها به‌صورت سوزنی و در زمان‌های زیاد کرمی‌شکل و تقریباً به‌هم پیوسته هستند. در دمای پیرسازی ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد توزیع رسوبات در زمان ۳۰ دقیقه به‌صورت غیریکنواخت و در زمان ۲۱۰ دقیقه کاملاً یکنواخت می‌باشد.

در شکل (۵)، ریزساختار نمونه‌های پیر شده در دمای پیرسازی ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود. دو نوع رسوب در ریزساختار قابل مشاهده است.

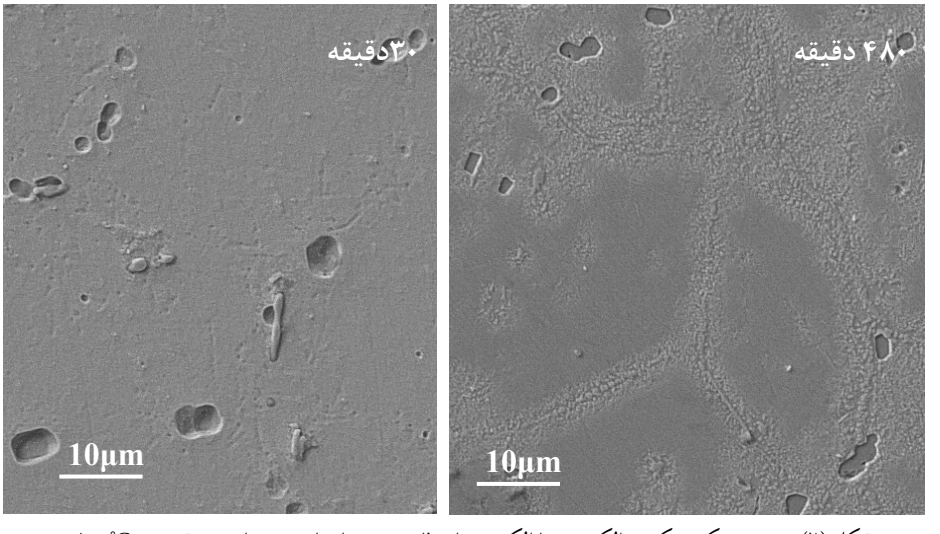
یک نوع از آنها رسوب بلوکی‌شکل و نسبتاً پیوسته در مرز دانه‌ها است. نوع دیگر به‌صورت سوزن‌های ریز و درشت بوده که در داخل دانه‌ها ایجاد شده‌است. اندازه این رسوبات بین ۱ تا ۶ میکرون می‌باشند.

۳-۲- سختی

جدول (۱)، نتایج آزمایش سختی‌سنجی نمونه‌های پیرسازی شده در دماها و زمان‌های مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طورکه در این جدول دیده می‌شود در دمای ثابت با افزایش زمان پیرسازی سختی چندان تغییر نمی‌کند. این موضوع در تمام دماهای



شکل (۱): تصویر میکروسکوپ الکترونی با الکترون‌های ثانویه ریزساختار نمونه‌های پیر شده در ۴۰۰°C.



شکل (۲): تصویر میکروسکوپ الکترونی با الکترون‌های ثانویه ریزساختار نمونه‌های پیر شده در ۵۰۰°C.

پیرسازی صادق است. از این‌رو در ردیف آخر جدول، میانگین سختی‌ها در هر دما محاسبه شده‌است. در شکل (۶)، منحنی تغییرات سختی میانگین بر حسب دمای پیرسازی رسم شده‌است. با افزایش دمای پیرسازی تا ۶۷۵ درجه سانتی‌گراد، سختی کاهش می‌یابد. ولی با افزایش دما تا۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، سختی زیاد می‌شود. در شکل (۷)، دیاگرام تعادلی Ni-Ti نشان داده شده‌است. طرف غنی از نیکل قسمت تک فاز NiTi دارای خط حد حلالیت می‌باشد.

به‌عبارت دیگر در این قسمت با کاهش دما حد حلالیت نیکل در فاز NiTi کاهش می‌یابد. اگر آلیاژ نایتینول ۶۰ تا دمایی در حدود ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد (که همان دمای آنیل انحلالی استفاده شده در این تحقیق است) گرم شود، همه نیکل و تیتانیم به‌حالت محلول جامد در می‌آیند و در صورت سرد کردن سریع آلیاژ، فرصتی برای انجام تبدیل نخواهد بود، به‌طوری‌که بخش عمده محلول جامد تا دمای اتاق بدون تغییر باقی می‌ماند. اما محلول با نیکل اشباع شده‌است و نیروی رانشی برای

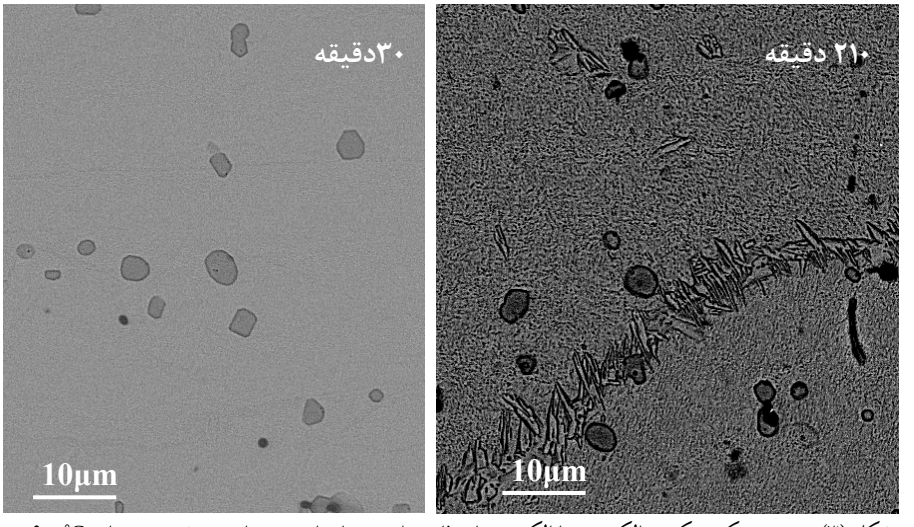
جدول (۱): تأثیر دما و زمان پیرسازی بر سختی.

زمان (min) / دما (°C)	۱۰	۲۰	۳۰	۸۰	۱۲۰	۲۱۰	۴۸۰	سختی میانگین در هر دما (HRC)
۴۰۰	–	–	۶۴/۳	–	۶۴/۶	۶۴/۶	۶۴	۶۴/۴
۵۰۰	۶۲/۴	۶۳/۵	۶۴/۳	–	۶۳/۲	۶۴/۱	۶۳/۵	۶۳/۵
۶۰۰	–	–	۵۸/۷	۵۹	۵۹/۵	۵۹/۸	–	۵۹/۲
۶۵۰	–	–	۴۶	–	–	–	–	۴۶
۶۷۵	–	–	۴۳/۸	–	–	–	–	۴۳/۸
۷۰۰	۴۶/۴	۵۰/۵	۴۷/۲	۴۵/۵	۴۵/۴	۴۵/۵	–	۴۶
۸۰۰	–	–	۵۵/۹	۵۵/۳	۵۶	۵۶/۱	–	۵۶/۲
۹۰۰	–	–	۵۶/۸	–	–	–	–	۵۶/۸

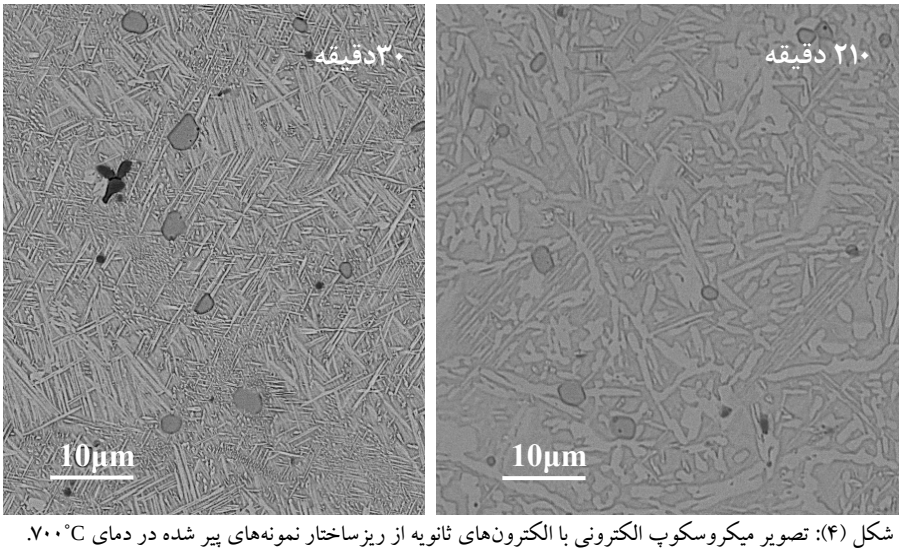
رسوب‌گذاری فازهای رسوبی ناپایدار مانند Ti_3Ni_4 و Ti_2Ni_3 وجود دارد. اگر در این حالت آلیاژ با نگهداری در دماهای متوسط (کمتر از ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد) پیر شود رسوب‌گذاری در فاز انجام می‌شود[۳]. می‌توان گفت به‌دلیل پایین بودن دمای پیرسازی در ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، نفوذ اتم‌های نیکل به‌کندی صورت می‌گیرد. از این‌رو اندازه رسوبات در شکل (۱)، احتمالاً بسیار ریز بوده و قابل مشاهده با SEM نمی‌باشند. در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان‌های کوتاه (۳۰ دقیقه) نیز نفوذ اتم‌های نیکل فوق اشباع به‌قدری کم بوده که رسوب‌ها به‌اندازه‌ای درشت نشده‌است که با میکروسکوپ الکترونی قابل مشاهده باشد (شکل ۲). با افزایش زمان پیرسازی به ۴۸۰ دقیقه رسوب‌هایی با اندازه یک میکرون تشکیل شده‌اند (شکل ۲).

مطابق شکل (۲) در دمای پیرسازی ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد رسوبات در اطراف و داخل مرز دانه‌ها تشکیل می‌شوند. علت این امر این است که اطراف و داخل مرز دانه مکان‌های پر انرژی برای جوانه‌زنی می‌باشند. به‌عبارت دیگر جوانه‌زنی رسوبات در این مکان‌ها، انرژی آزاد کل را بیشتر از جوانه‌زنی در داخل دانه‌ها کاهش می‌دهد. از این‌رو در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۴۸۰ دقیقه رسوبات بیشتر در اطراف و داخل مرز دانه‌ها تشکیل می‌شوند.

علت اختلاف در اندازه رسوب‌های موجود در مرز دانه و داخل دانه در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۳) این است که جوانه‌زنی در مرز دانه سریعتر از داخل دانه صورت می‌گیرد[۳]. در نتیجه در یک زمان پیرسازی ثابت رسوبات موجود در مرز دانه مدت زمان رشد بیشتری خواهند داشت. رسوبات تشکیل شده در ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۵) در مقایسه با رسوبات ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۴) حدود ۴۰ درصد ریزترند. احتمال می‌رود که در ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد رسوبی غیر از رسوب‌های موجود در ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد ایجاد شود. مطالعات بر روی آلیاژ نایتینول ۵۷ نشان داده‌است که سه نوع رسوب با ترکیب Ti_3Ni_4، Ti_2Ni_3 و $TiNi_3$ در این آلیاژ تشکیل می‌شود. در دماها و زمان‌های کم رسوب Ti_3Ni_4، در دماها و زمان‌های متوسط رسوب Ti_2Ni_3 و در دماها و زمان‌های بالا، $TiNi_3$ تشکیل می‌شود. علاوه بر این، در این مطالعات دریافته‌اند که با افزایش دما و زمان، رسوب‌های Ti_3Ni_4 در زمینه حل شده و رسوب‌های Ti_2Ni_3 تشکیل می‌شوند. با افزایش بیشتر دما و زمان، رسوب Ti_2Ni_3 در زمینه حل شده و رسوب‌های $TiNi_3$



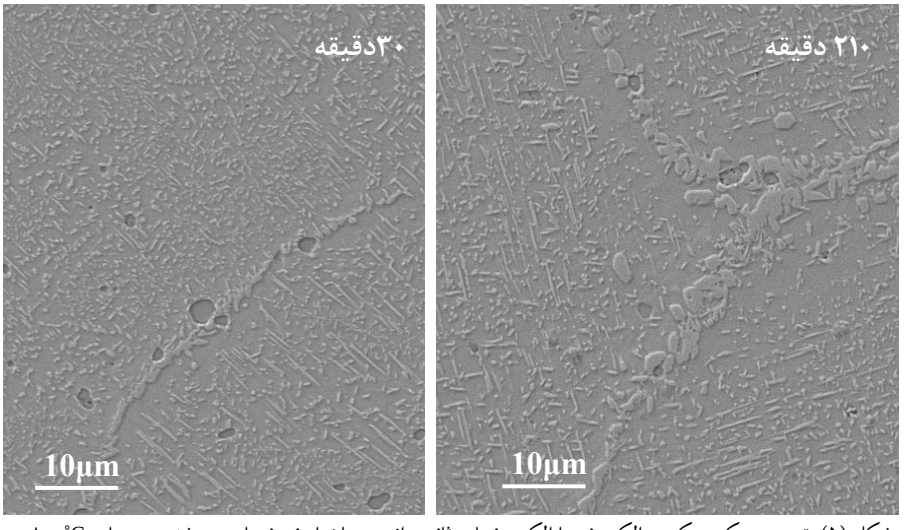
شکل (۳): تصویر میکروسکوپ الکترونی با الکترون‌های ثانویه از ریزساختار نمونه‌های پیر شده در دمای ۶۰۰°C.



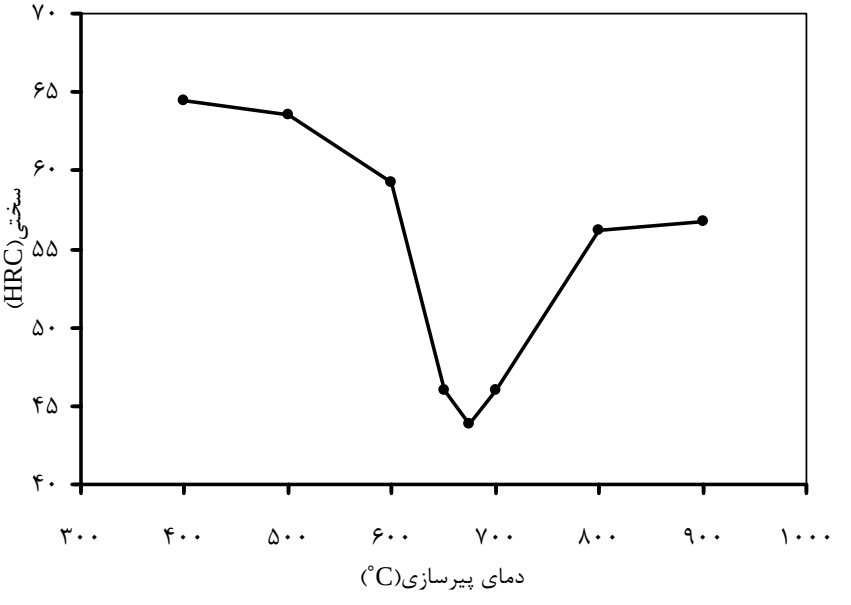
شکل (۴): تصویر میکروسکوپ الکترونی با الکترون‌های ثانویه از ریزساختار نمونه‌های پیر شده در دمای ۷۰۰°C.

تشکیل می‌شود[۴]. مطابق شکل (۵)، با افزایش زمان پیرسازی در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد اطراف مرز دانه از رسوب خالی می‌شود، در عوض رسوبات تشکیل شده در مرز دانه‌ها درشت‌تر می‌شوند. علاوه بر این هیچ تغییر محسوسی در مقدار و اندازه رسوبات داخل دانه‌ای دیده نمی‌شود. می‌توان گفت به‌علت وجود دمای زیاد امکان رسیدن به‌حالت تعادل حتی در زمان کم ۳۰ دقیقه نیز فراهم شده‌است.

از این‌رو افزایش زمان تأثیری در ریزساختار نداشته‌است. بر خلاف دمای پیرسازی ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد که رسوبات سوزنی در مرز دانه‌ها ایجاد می‌شدند (شکل ۳)، در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد رسوب‌هایی که در مرز دانه‌ها ایجاد می‌شوند بلوکی می‌باشد (شکل ۵). این رسوبات در زمان‌های پیرسازی زیاد به‌هم چسبیده و به‌صورت خطی پهن در مرز دانه‌ها ایجاد می‌شوند. مقایسه اندازه رسوبات نشان می‌دهد هر چه اندازه رسوبات افزایش یابد سختی افت می‌کند. مطابق شکل (۶)، حداقل سختی (حدود RC ۴۴) نزدیک دمای پیرسازی ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌دست آمده‌است. در این دما اندازه رسوبات در حد ۱۰ میکرون می‌باشند. با کاهش اندازه رسوبات به ۶-۱

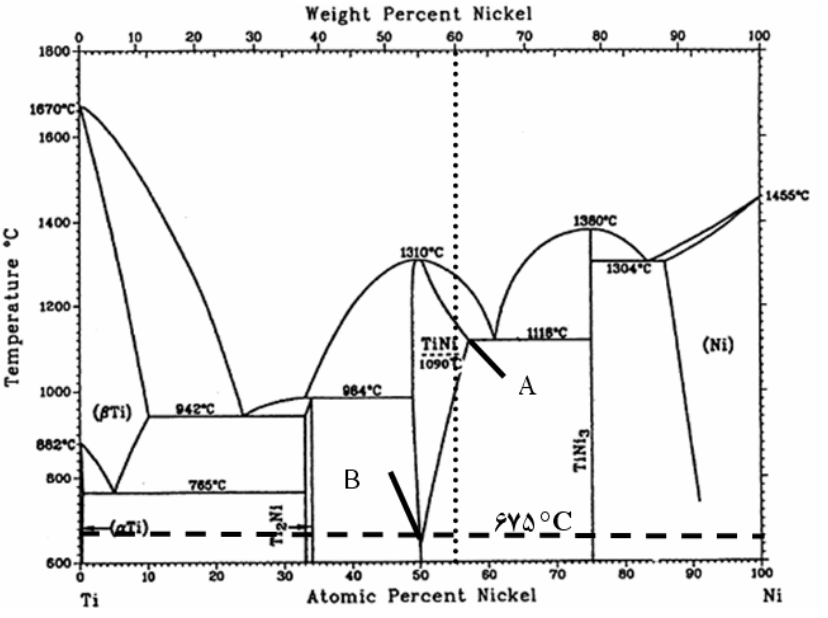


شکل (۵): تصویر میکروسکوپ الکترونی با الکترون‌های ثانویه از ریزساختار نمونه‌های پیر شده در دمای ۸۰۰°C.



شکل (۶): نمودار سختی میانگین بر حسب دمای پیرسازی برای نمونه‌های پیر شده.

میکرون در ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد سختی به RC ۵۵ و با کاهش اندازه آنها به‌کمتر از یک میکرون در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، سختی به RC ۵۹ افزایش می‌یابد. با کاهش دمای پیرسازی به ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد اندازه رسوبات کاهش یافته و باعث افزایش سختی به‌حدود RC ۶۴ می‌گردد. ریزساختار نمونه‌های نایتینول ۶۰، به‌دلیل قابلیت پیرسازی دارای فاز زمینه NiTi با ترکیب بین ۵۵ تا ۶۰ درصد وزنی نیکل و فازهای رسوبی غیرتعادلی مانند Ti_3Ni_4 و Ti_2Ni_3 و فاز رسوبی تعادلی $TiNi_3$ می‌باشند. از این‌رو می‌توان گفت سختی نایتینول ۶۰ توسط سه عامل مقدار نیکل زمینه، نوع رسوبات و مقدار هم‌سیمایی رسوبات با زمینه کنترل می‌شود. نگاهی به‌دیاگرام فازی نیکل- تیتانیم شکل (۷) نشان می‌دهد که در حالت تعادل،



شکل (۷): دیاگرام فازی نیکل- تیتانیم[۵].

با افزایش دمای پیرسازی از دمای محیط تا دمای ۶۷۵ درجه سانتی‌گراد فاز زمینه NiTi دارای ۵۵ درصد وزنی نیکل می‌باشد. بالاتر از این دما نیکل زمینه بر روی خط AB افزایش می‌یابد. مثلاً در ۶۷۵ درجه سانتی‌گراد مقدار نیکل زمینه ۵۵ درصد وزنی است ولی در ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد این مقدار به ۵۷/۵ درصد وزنی می‌رسد. در حالت آنیل انحلالی هیچ رسوبی در ساختار وجود ندارد، از این‌رو زمینه دارای ۶۰ درصد وزنی نیکل است. هنگام پیرسازی تشکیل رسوبات باعث کاهش نیکل زمینه می‌شود. از طرف دیگر در دماهای پایین هم‌سیمایی بین رسوب و زمینه وجود دارد، ولی با افزایش دما هم‌سیمایی کاهش می‌یابد. می‌توان گفت در ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌دلیل وجود هم‌سیمایی و همچنین نیکل زیاد زمینه سختی بالا رفته‌است. با افزایش دما مقدار نیکل زمینه و هم‌سیمایی رسوبات با زمینه کاهش می‌یابد. در نتیجه از ۴۰۰ تا ۶۷۵ درجه سانتی‌گراد سختی افت می‌کند. بالاتر از دمای ۶۷۵ درجه سانتی‌گراد همان‌طورکه قبلاً گفته شد نیکل زمینه رو به‌افزایش می‌گذارد در حالی‌که هم‌سیمایی رسوبات به‌دلیل درشت‌شدن آنها بسیار ناچیز است. از این‌رو می‌توان گفت افزایش نیکل زمینه باعث افزایش سختی شده‌است. بنابراین، در دماهای پایین، تشکیل رسوبات سختی بالایی ایجاد می‌کند که به‌دلیل وجود هم‌سیمایی با زمینه می‌باشد و با افزایش دمای پیرسازی تا ۶۷۵ درجه سانتی‌گراد رفته رفته هم‌سیمایی رسوبات از بین می‌رود. از این‌رو سختی از ۴۰۰ تا ۶۷۵ درجه سانتی‌گراد افت می‌کند. در دماهای بالاتر از ۶۷۵ درجه سانتی‌گراد افزایش مقدار نیکل زمینه باعث افزایش دوباره سختی می‌شود.

٤- نتیجه‌گیری

۱- در دمای پیرسازی ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد، اندازه رسوبات با افزایش زمان پیرسازی بزرگتر می‌شود.

۲- افزایش زمان در ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، تأثیری بر اندازه رسوبات و مقدار آنها در داخل دانه نداشته‌است.

۳- با افزایش اندازه رسوبات سختی افت می‌کند.

۴- در یک دمای پیرسازی مشابه، با افزایش زمان سختی تغییر نمی‌کند.

۵- با افزایش دمای پیرسازی از ۴۰۰ تا ۶۷۵ درجه سانتی‌گراد سختی افت کرده و پس از آن با افزایش دما تا ۹۰۰ درجه

سانتی‌گراد سختی افزایش پیدا می‌کند.

۶- با افزایش دمای پیرسازی در ساختار نایتینول ۶۰ دو اتفاق می‌افتد، یکی تغییر نیکل زمینه و دیگری کاهش هم‌سیمایی رسوبات. رقابت بین این دو مورد سختی نمونه‌ها را به‌صورت متفاوتی تغییر می‌دهد.

۷- حداقل سختی برای نایتینول ۶۰، در ۶۷۵ درجه سانتی‌گراد و حداکثر سختی در ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد.

۵- مراجع

[1] G. J. Julien, "Shape Memory Parts of 60 Nitinol", United States Patent No. 7005018, 2006.

[2] S. W. Robertson, X. Y. Gong and R. O. Ritchie, "Effect of Product form and Heat Treatment on the Crystallographic Texture of Austenitic Nitinol", Journal of Material Science, No. 41, pp. 621–630, 2006.

[۳] دی. ای. پورتر و کی. ای. ایسترلینگ، "استحاله فازها در فلزات و آلیاژها"، تهران، مرکز نشر دانشگاهی، ۱۳۷۹.

[4] M. Nishida, CM. Wayman and T. Honma, "Precipitation Processes in Near-equiatomic TiNi Shape Memory Alloys", Metall Trans., 17A, pp. 1505-1518, 1986.

[5] K. Otsuka and X. Ren, "Physical Metallurgy of Ti-Ni-Based Shape Memory Alloys", Progress in Materials Science, 50, pp. 511-678, 2005.