

Influence of Hf Solute Addition on the Shape Memory and Superelastic Behavior of NiTi Alloy

Sepideh Sadat Hosseini Noorabadi¹, *Mahmoud Nili-Ahmadabadi²

1- Student of M.Sc., School of Metallurgy and Materials Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

2- Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

Citation: Sadat Hosseini Noorabadi S, Nili-Ahmadabadi M. Influence of Hf Solute Addition on the Shape Memory and Superelastic Behavior of NiTi Alloy. Metallurgical Engineering 2019; 22 (3):168-177 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2019.104593.1235>

 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2019.104593.1235>

ABSTRACT

NiTi alloys (SMAs) are unique alloys, which have two attractive properties, shape memory effect and superelastic behaviour. Each property strongly depends on the composition, temperature and structure. The microstructure was investigated by optical microscopy, and chemical composition was analyzed using line scan analysis with energy dispersive X-ray spectroscopy. X-ray Diffraction (XRD) analysis of the bulk samples was conducted. The transformation temperatures were measured by Dilatometry. The shape memory and superelastic behavior of material were investigated using loading-unloading test and in-situ thermal cycling by applying electrical current at the end of sample and the shape changes of the bi-layers were recorded using a digital camera. The solute addition of Hf to NiTi alloy, led to a Two-way shape memory effect after tensile deformation. The Hf solute additions on NiTi alloy provides bell-curve shape memory behavior during stress-free thermal cycling after 12 percent tensile deformation which demonstrates the acute influence of Hf additions on the material's properties.

Keywords: NiTiHf alloy, Shape memory, Superelasticity, Solute Addition, Hafnium.

Received: 2 March 2019 | Accepted: 26 May 2019

■ ■

* *Corresponding Author:*

Mahmoud Nili-Ahmadabadi, Prof

Address: School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

Tel: +98 (21) 82084078

E-mail: nili@ut.ac.ir

تأثیر عنصر هافنیم به مقدار سه درصد بر رفتار استحاله و خواص سوپرالاستیک آلیاژ حافظه‌دار NiTi غنی از نیکل

سپیده سادات حسینی نورآبادی^۱، *محمود نیلی احمدآبادی^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.
 ۲- استاد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

چکیده

آلیاژهای حافظه‌دار نیکل - تیتانیوم به دلیل دارا بودن دو خاصیت ویژه‌ی حافظه‌داری و سوپرالاستیک بسیار مورد توجه قرار گرفته و کاربردهای گسترده‌ای در صنایع مختلف مانند پزشکی، هوافضا و به‌عنوان حسگر در سیستم‌های میکرو الکترومکانیکی پیدا کرده‌اند. رفتار حافظه‌داری و سوپرالاستیک به شدت وابسته به ترکیب شیمیایی دما و ساختار آلیاژ می‌باشد. در این پژوهش تأثیر عنصر هافنیم به مقدار سه درصد اتمی بر روی ریزساختار، دماهای استحاله، خواص حافظه‌داری و خواص سوپرالاستیک آلیاژ نیکل تیتانیوم با ترکیب اسمی $2\text{at.Ti}-3\text{at.Hf}/\text{Ni}-47$ بررسی گردیده است. نتایج نشان می‌دهند که حضور هافنیم می‌تواند مکانیسم تغییر شکل حین بارگذاری را تغییر دهد و در نتیجه منجر به بروز رفتار حافظه‌داری دوطرفه در نمونه می‌گردد. رفتار حافظه‌داری دوطرفه در این نمونه تنها پس از ۱۲ درصد کشش ساده دیده شد. نمونه پس از باربرداری، حین بازیابی حرارتی از خود رفتاری زنگوله‌ای نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: آلیاژ نیکل - تیتانیوم - هافنیم، حافظه‌داری، سوپرالاستیسیت، هافنیم، میکرو آلیاژسازی.

دریافت: ۱۳۹۷/۱۲/۱۱ | پذیرش: ۱۳۹۸/۳/۵

۱. مقدمه

در آلیاژهای نیکل تیتانیوم گردد [۵]، همچنین افزودن عنصر سوم بسته به مقدار، اندازه اتمی و نحوه اندرکنش آن با ساختار اتمی ماده می‌تواند خواص حافظه‌داری و سوپرالاستیک آلیاژ را به شدت تغییر دهد. آلیاژهای حافظه‌دار NiTiHf به دلیل خواصی چون دماهای استحاله بالا، استحکام زیاد و خاصیت حافظه‌داری و طرفه مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند. عنصر سوم علاوه بر اینکه دماهای استحاله را بالا می‌برد، خواص مکانیکی و حافظه‌داری ماده را نیز حفظ می‌کند. افزودن عناصری همچون هافنیم، زیرکونیم، پالادیم، پلاتین و طلا می‌تواند دماهای استحاله این آلیاژ را افزایش دهد [۶، ۷]. از بین عناصر مطرح شده پالادیم، پلاتین و طلا بسیار گران‌قیمت می‌باشند و امکان استفاده از این مواد را در صنایع هوافضا به صورت گسترده تحت تأثیر قرار می‌دهند. از طرفی، زیرکونیم تمایل زیادی به واکنش با اکسیژن دارد، اما هافنیم به دلیل قیمت پایین‌تر، شکل‌پذیری متوسط و کارپذیری مناسب بهترین گزینه می‌باشد [۶، ۸، ۹].

با توجه به تحقیقات صورت گرفته بر روی آلیاژهای

در بین آلیاژهای حافظه‌دار، آلیاژهای نیکل - تیتانیوم به دلیل بازیابی تحمل نیرو به وزن بالا، خواص مکانیکی عالی و عمر خستگی بالا، مقاومت خوردگی و سایش بالا، زیست‌سازگاری، نسبت به سایر آلیاژهای حافظه‌دار مورد استقبال و توجه بیشتری قرار گرفته است [۱]. بروز اثر حافظه‌داری و سوپرالاستیسیت در این آلیاژها ناشی از استحالهٔ مارتنزیتی ترموالاستیک از فاز دما بالا (آستنیت - ساختار CsCl) به فاز دمای پایین (مارتنزیت - ساختار مونوکلینیک)، می‌باشد [۲]. این استحاله هم در اثر حرارت و هم با اعمال تنش رخ می‌دهد. اثر حافظه‌داری از استحالهٔ حرارتی نشأت گرفته می‌شود در صورتی که در خاصیت سوپرالاستیک این استحاله تحت تنش رخ می‌دهد [۳].

عملکرد آلیاژهای نیکل - تیتانیوم به شدت وابسته به دماهای استحاله و مقدار کرنش قابل بازیابی، می‌باشد و این دو عامل به شدت وابسته به ترکیب شیمیایی می‌باشند [۴]. افزایش عنصر نیکل می‌تواند منجر به کاهش دماهای استحاله

* نویسنده مسئول:

دکتر محمود نیلی احمدآبادی

نشانی: تهران، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد.

تلفن: ۰۲۱ ۸۲۰۸۴۰۷۸ (۲۱) ۰۹۸

پست الکترونیکی: nili@ut.ac.ir

مس در ولتاژ ۵۰ kV و جریان لوله 30 mA استفاده گردید. دامنه 02 مورد بررسی ۱۲۰-۲۰ و شامل دریافت پرتو پراش یافته با بازه‌های ۰/۰۰۲ درجه بر ثانیه بوده است. برای مطالعه رفتار حرارتی و تعیین دماهای شروع و پایان استحاله‌های مارتنزیتی و آستنیتی از ابزار دیلاتومتری (AdameIDT 1000) استفاده گردید. برای این منظور استوانه‌هایی به قطر ۲ میلی‌متر و ارتفاع ۱۰ میلی‌متر از ورق‌های ۲/۵ میلی‌متری نورد سرد و سپس آنیل شده، توسط وایرکات تهیه و پس از قرار دهی در دستگاه و اعمال خلأ نمونه‌ها با نرخ ۲ کلین بر دقیقه تا دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شدند و در این دما تحت شرایط هم دما به مدت ۱۰ دقیقه قرار گرفتند و سپس به وسیله نیتروژن مایع تا دمای ۲۰- درجه سانتی‌گراد با نرخ ۱۰ کلین بر دقیقه سرد شدند. برای بررسی رفتار حافظه‌داری و سوپرالاستیک نمونه‌ها از آزمون بارگذاری - باربرداری، با دستگاه کشش SANTAM با سلول نیرویی ۲۰۰۰ kgf بهره گرفته شد. به منظور بررسی خواص حافظه‌داری نمونه‌ها پس از کشش، از دو روش بهره گرفته شد. در روش اول نمونه‌ها داخل فک به صورت درجا به روش مقاومتی گرم شدند و میزان تغییر شکل ناشی از بازیابی حرارتی بررسی شد. در روش دوم، پس از اعمال بار و باربرداری توسط دستگاه کشش، نمونه از دستگاه کشش باز شده و نمونه‌ها به صورت مقاومتی توسط سیم و جریان الکتریکی گرم شدند و رفتار نمونه حین بازیابی حرارتی توسط دوربین دیجیتال ثبت شد.

۳. نتایج و بحث

به منظور اطمینان از ترکیب شیمیایی آلیاژ پس از عملیات ذوب، آنالیز عنصری نمونه توسط EDS صورت گرفت. آنالیز به صورت نیمه کمی صورت گرفته است و نتایج حاصل با دقت ۰/۴٪ ارائه شده است. نتایج آنالیز عنصری در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. آنالیز عنصری EDS از نمونه NiTiHf

عنصر	درصد وزنی	درصد اتمی
Ti	۳۹/۵۷	۴۷/۷۷
Ni	۴۹/۴۰	۴۸/۶۵
Hf	۱۱/۰۳	۳/۵۷

نتایج به دست آمده از آنالیز فازی برای نمونه هافنیم دار توسط آنالیز پراش اشعه ایکس در دمای محیط در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به جدول پیک‌های مربوط به نمونه‌های NiTiHf و نتایج به دست آمده از آنالیز فازی نمونه‌ها می‌توان گفت که الگوی حاصل می‌تواند مربوط به مارتنزیت B19' نیکل-تیتانیوم-هافنیم باشد که در تطابق با تحقیقات گذشته در این زمینه است [۱۶]. بنابراین می‌توان گفت نمونه در دمای محیط مارتنزیتی هست.

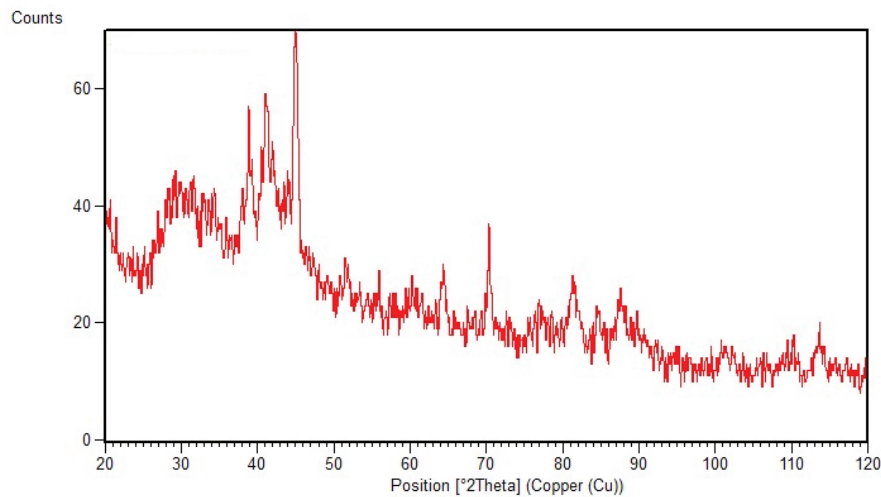
سه تایی NiTiHf برای مقادیر هافنیم کمتر از ۸ درصد اتمی تغییرات چندانی در دماهای استحاله صورت نمی‌گیرد و به همین علت عمده بررسی‌های ریزساختاری و مکانیکی بر روی آلیاژهای NiTiHf برای مقادیر هافنیم بیشتر از ۸ درصد صورت گرفته است [۱۲-۱۰]. اطلاعات چندانی در زمینه خواص مکانیکی آلیاژهای نیکل تیتانیوم هافنیم برای مقادیر هافنیم کمتر از ۸ درصد اتمی در دست نیست. نتایج تحقیقات پیشین که بر روی تأثیر عنصر هافنیم بر آلیاژ نیکل تیتانیوم صورت گرفته است برای مقادیر بالای هافنیم (بیشتر از ۱۵ درصد اتمی) حاکی از تشکیل فازهای ثانویه پیچیده‌ای همچون فاز H است [۱۵-۱۳]. هدف اصلی از این پژوهش‌ها طراحی یک ریزساختار با خواص مکانیکی قابل قبول برای استفاده از آلیاژ نیکل تیتانیوم در دماهای بالا بوده است.

در این پژوهش تأثیر عنصر هافنیم به مقدار سه درصد اتمی بر روی ریزساختار، دماهای استحاله، خواص حافظه‌داری و خواص سوپرالاستیک آلیاژ نیکل تیتانیوم بررسی شده است.

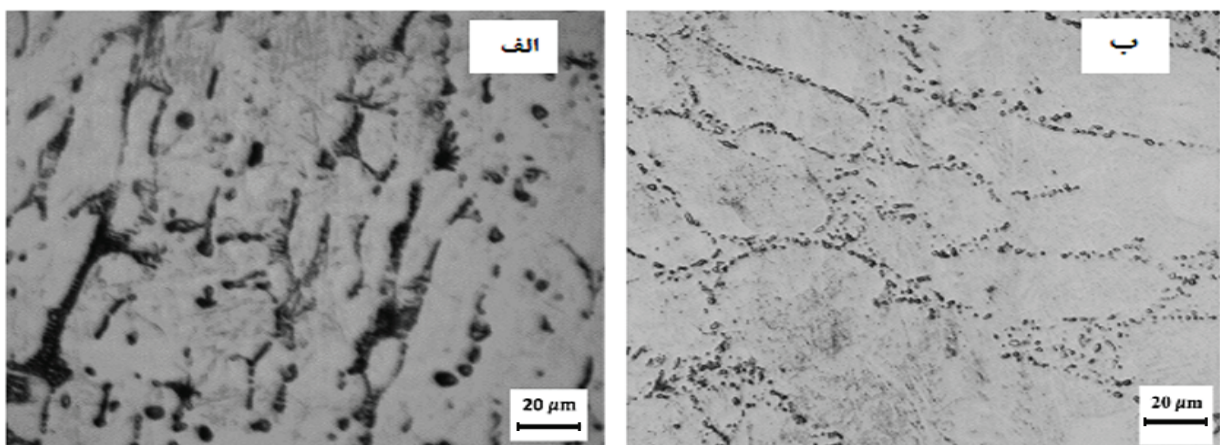
۲. مواد و روش تحقیق

در این پژوهش، آلیاژ مورد استفاده با ترکیب Ni-47/2%at. Ti-3%at. Hf به روش ذوب مجدد قوسی تحت خلأ با الکتروود غیر مصرفی تنگستن و با استفاده از بوته مس آبگرد فراوری شدند. تلفات تیتانیوم حین ذوب به این روش قابل صرف نظر است. برای جذب اکسیژن موجود در محفظه کوره از شمش‌های تیتانیوم استفاده شد و عملیات ذوب تیتانیوم جاذب اکسیژن، پیش از ذوب آلیاژ صورت پذیرفت. پس از عملیات ذوب، عملیات همگن سازی به منظور یکنواخت سازی ساختار و ترکیب شیمیایی در سرتاسر نمونه انجام شد. به منظور همگن سازی، نمونه‌ها در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت در کوره تیوبی با خلأ $10^{-4} \times 1$ میلی‌بار قرار گرفتند، سپس نمونه‌ها در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد فورج^۱ گرم شدند. به منظور رسیدن به ضخامت مطلوب نمونه‌ها نورد شدند. تا ضخامت ۴ میلی‌متر، نمونه‌ها تحت پاس‌های متوالی نورد گرم (در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد) قرار گرفتند و برای کاهش ضخامت از ۴ میلی‌متر به ۱/۵ میلی‌متر از نورد سرد استفاده شد. نمونه‌های مستطیلی با ابعاد 20×10 میلی‌متر مربع از ورق‌های با ضخامت ۱/۵ میلی‌متر، بریده شد. به منظور بررسی ریزساختار از میکروسکوپ نوری (مدل ZEISS) استفاده شد. بدین منظور، نمونه‌ها تحت عملیات سنباده و پولیش با خمیر الماسه یک میکرون قرار گرفتند. عملیات حکاکی نمونه‌ها با محلول $5H_2O-4HNO_3-HF$ انجام پذیرفت. آنالیز فازی نمونه در دمای محیط با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) انجام شد. در این آزمون از پرتو $K\alpha$

1. Forge



شکل ۱. آنالیز فازی نمونه نیکل-تیتانیوم-هافنیم.



شکل ۲. ریزساختار آلیاژ نیکل-تیتانیوم-هافنیم پس از (الف) ریخته‌گری، (ب) همگن‌سازی و نورد گرم.

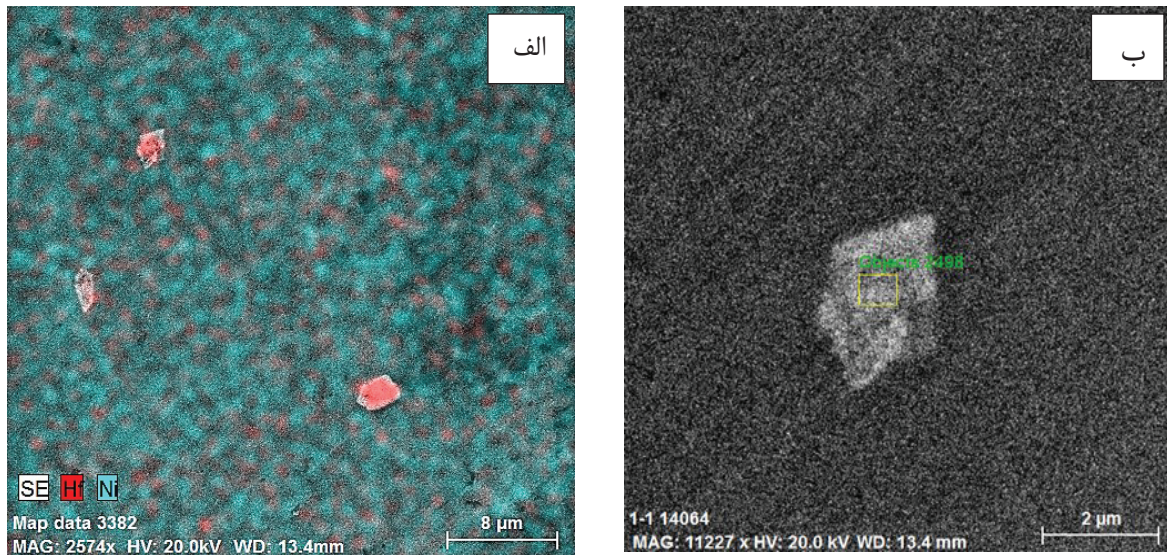
فاز دوم موجود در زمینه توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۴ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که فاز دوم غنی از هافنیم می‌باشد.

دماهای استحاله نقش مهمی را در خواص آلیاژهای حافظه‌دار ایفا می‌نمایند. نتایج حاصل از آزمون دیلاتومتری برای نمونه‌های مارتنزیتی آنیل شده در شکل ۵ آمده است. همان‌طور که مشخص است نمونه در دمای محیط به‌طور کامل مارتنزیتی است. با توجه به نمودار دماهای استحاله برای این ترکیب به شرح جدول ۲ می‌باشد.

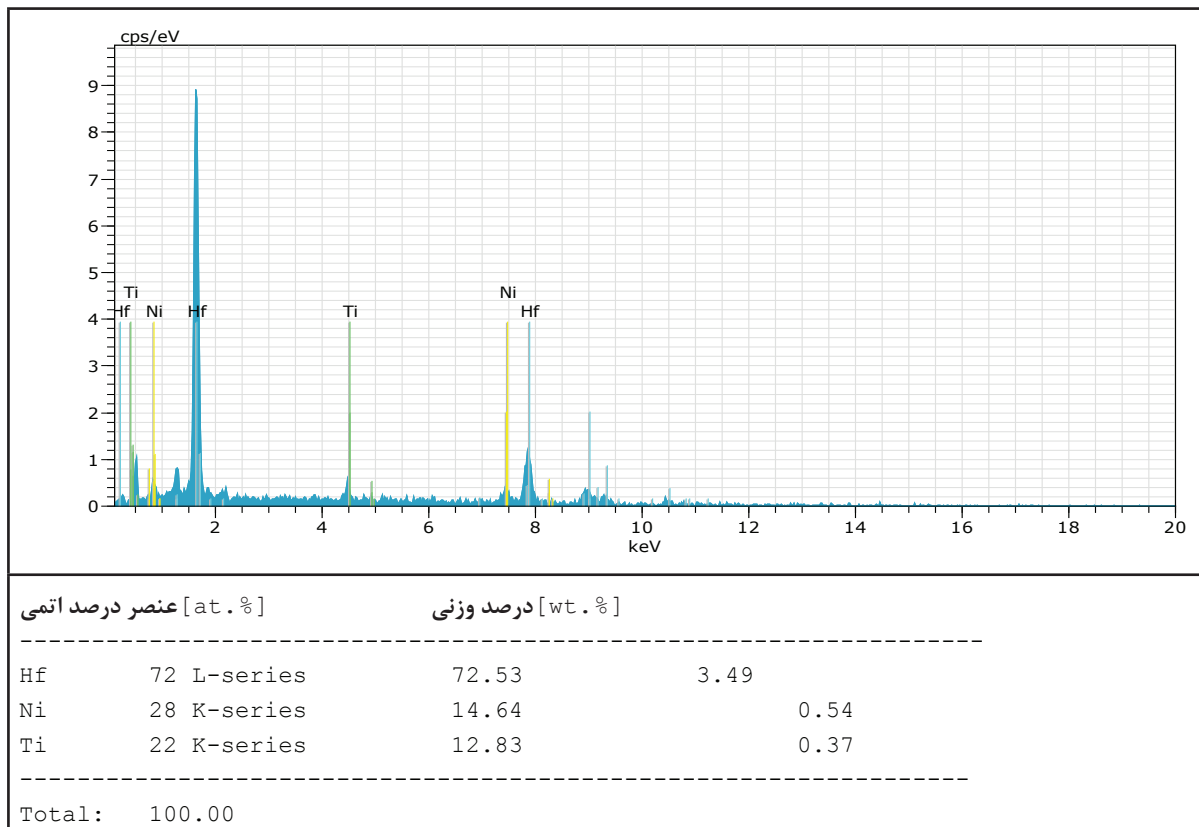
منحنی‌های تنش-کرنش مهندسی نمونه‌ها پس از عملیات کار سرد و آنیل، تحت بارگذاری و باربرداری در کرنش‌های متفاوت در شکل ۶ نشان داده شده است. نمونه‌ها به ترتیب تا کرنش‌های ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲، ۱۵ و ۱۸ درصد تحت کشش قرار گرفته و سپس تا رسیدن به تنش صفر باربرداری شده‌اند. شکل ۷ منحنی‌های بارگذاری-باربرداری نمونه ۸ درصد به

شکل ۲ ریزساختار نمونه‌ها را پس از ذوب‌ریزی و همچنین پس از عملیات همگن‌سازی و نورد گرم نشان می‌دهند. شکل ۲ الف ساختار رز شکل^۲ به‌خوبی مشهود است. پس از همگن‌سازی و نورد گرم، ریزساختار از حالت دندریتی خارج شده و یکنواختی ریزساختاری بهبود پیدا کرده است. با مقایسه تصاویر نمونه‌های ریخته‌گری و نورد گرم شده مشخص است که نورد گرم منجر به کاهش اندازه ذرات فاز دوم و توزیع یکنواخت این ذرات در زمینه شده است. در واقع در اینجا شاهد توزیع یکنواخت ذرات در زمینه‌ی مارتنزیتی هستیم که مطابق با مطالعات گذشته در این زمینه هست [۱۷]. شکل ۳ الف نقشه گرفته شده از نحوه توزیع عناصر نیکل، تیتانیوم و هافنیم در آلیاژ توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی را نشان می‌دهد. شکل ۳ ب تصویر گرفته شده از ذره فاز دوم موجود در زمینه نیکل-تیتانیوم-هافنیم می‌باشد. نتایج آنالیز عنصری

2. Rose-like



شکل ۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف) نقشه گرفته شده از نحوه توزیع عناصر نیکل، تیتانیوم و hafnium، (ب) تصویر گرفته شده از ذره فاز دوم موجود در زمینه آلیاژ NiTiHf.



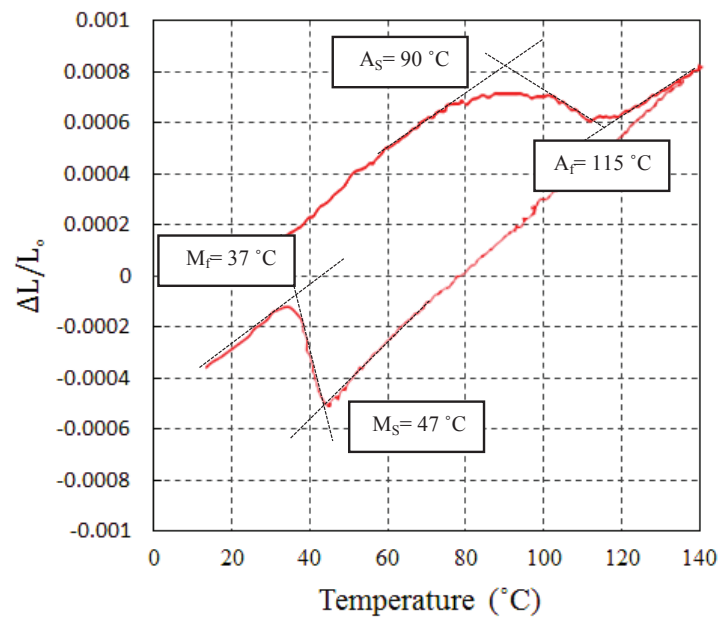
شکل ۴. نتایج به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی از رسوبات موجود در زمینه آلیاژ NiTiHf توسط آنالیز نقطه‌ای ترکیب شیمیایی.

۱. تغییر شکل الاستیک مارتنزیت
 ۲. بازآرایی واریانتهای مارتنزیت با لغزش نابجایی‌ها
 ۳. تغییر شکل پلاستیک مارتنزیت
 این رفتار تغییر شکلی به طور کامل متفاوت با آلیاژهای معمول NiTi هست و با توجه به پژوهش‌های صورت گرفته

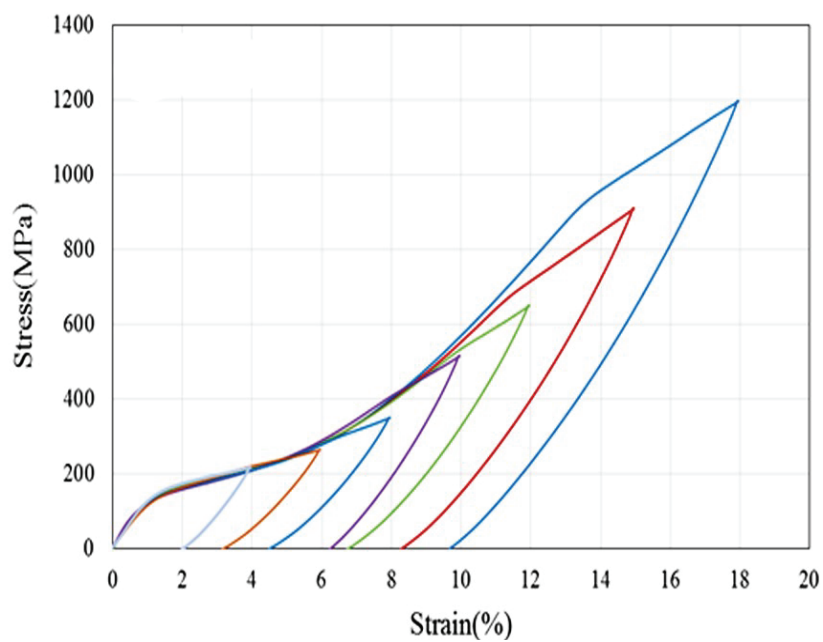
همراه مماس شیب الاستیک باربرداری و تفکیک میزان کرنش الاستیک و سوپرالاستیک از کرنش باربرداری را نشان می‌دهد. منحنی تنش-کرنش این آلیاژ یک ناحیه پلاتوران نشان نمی‌دهد، همان طور که مانگ و همکارانش [۱۸] منحنی تنش-کرنش آلیاژ NiTiHf شامل ۳ بخش هست که در شکل ۸ مشخص شده‌اند:

جدول ۲. دماهای پایان و شروع استحاله‌های استثنیتی و مارتنزیتی (Mf, Ms, As, Af)

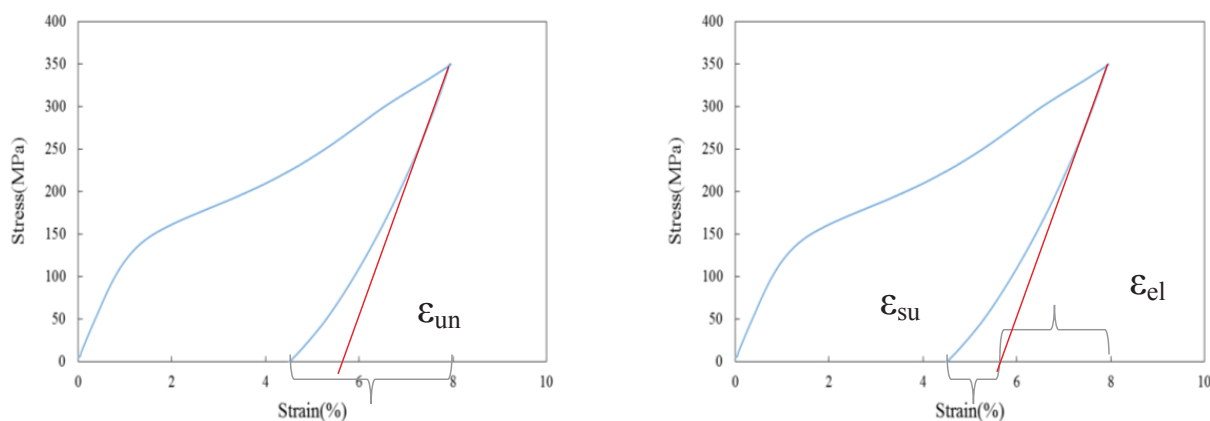
دماهای استحاله	درجه حرارت (سانتی‌گراد)
M _f	۳۷
M _s	۴۷
A _s	۹۰
A _f	۱۱۵



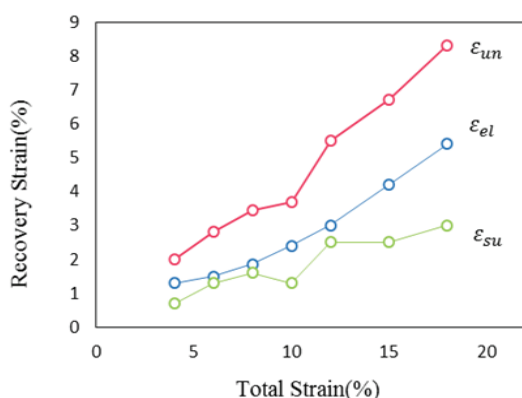
شکل ۵. نتایج حاصل از آنالیز حرارتی نمونه TiNiHf توسط دستگاه دیلاتومتری و دماهای استحاله این آلیاژ.



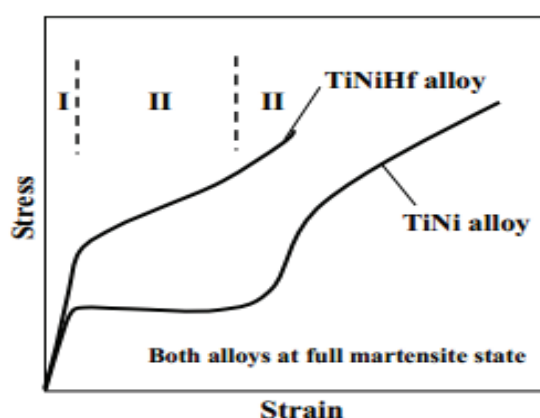
شکل ۶. منحنی بارگذاری-باربرداری نمونه مارتنزیتی هافنیم دار با کرنش‌های متفاوت.



شکل ۷. منحنی‌های بارگذاری-باربرداری نمونه ۸ درصد به همراه مماس شیب الاستیک باربرداری و تفکیک میزان کرنش الاستیک و سوپرالاستیک از کرنش باربرداری.



شکل ۹. منحنی تغییرات کرنش‌های بازیابی باربرداری، الاستیک و سوپرالاستیک برحسب کرنش کل.



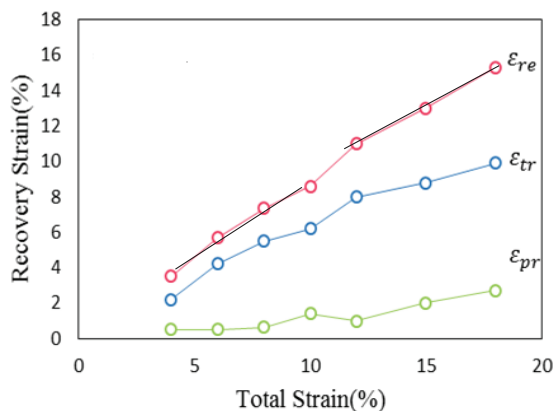
شکل ۸. طرح‌واره‌ای از منحنی‌های تنش-کرنش آلیاژهای NiTi و NiTiHf [۱۸].

درصد و تنش حدود ۹۰۰ MPa ادامه می‌یابد و سپس ناحیه چهارم آغاز می‌شود که با کاهش شیب همراه است. حین باربرداری از نمونه‌ها نیز تنش در منحنی‌ها طی یک تغییر شکل غیرخطی تا رسیدن به مقدار صفر کاهش می‌یابد. مشخص است که منحنی در ابتدای ناحیه باربرداری تقریباً خطی هست و حاکی از بازیابی الاستیک در نمونه است و در ادامه منحنی از حالت خطی انحراف پیدا کرده و غیرخطی می‌شود که نشان‌دهنده بازیابی با سازوکار استحاله هست.

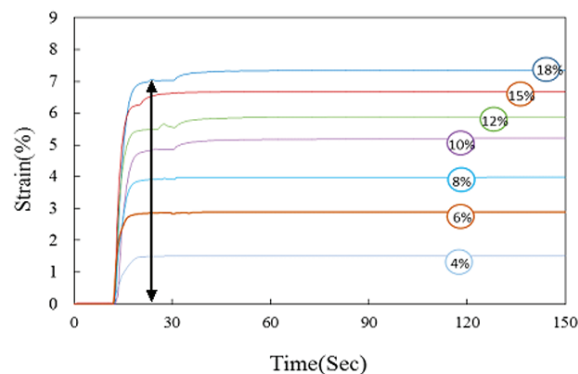
شکل ۹ روند تغییرات کرنش‌های بازیابی باربرداری، کرنش الاستیک و کرنش سوپرالاستیک را برحسب کرنش کل اعمال شده بر نمونه (ϵ_{total}) نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هر سه کرنش فوق با افزایش کرنش کل اعمال شده افزایش می‌یابند. نکته حائز اهمیت تشابه روند تغییرات کرنش باربرداری و کرنش سوپرالاستیک هست. در کرنش ۱۰ درصد میزان کرنش سوپرالاستیک کاهش یافته است که می‌تواند به علت ورود آلیاژ به منطقه پلاستیک باشد و با افزایش درصد کشش و تولید نابجایی‌ها مجدد در کرنش‌های

توسط مانگ و همکارانش [۱۸] تفاوت اصلی مربوط به مرحله دوم تغییر شکل است که در این مرحله بازآرایی واریانت‌های مارتنزیت و همچنین لغزش نابجایی‌ها در کنار هم وجود دارند درحالی‌که آلیاژهای NiTi تنها شامل بازآرایی واریانت‌های مارتنزیت هست.

در ناحیه دو، کرنش سختی ناشی از لغزش نابجایی‌ها اتفاق می‌افتد. علت این مسئله هم به این موضوع برمی‌گردد که تنش بحرانی لازم برای فعال شدن مکانیسم تغییر شکل از طریق نابجایی برابر با تنش لازم برای بازآرایی واریانت‌های مارتنزیت هست. بنابراین این دو پدیده به‌طور هم‌زمان اتفاق می‌افتند [۱۹]. در ابتدا منحنی‌ها با یک ناحیه تغییر شکل یکنواخت و غیرخطی الاستیک آغاز و سپس در کرنش ۱/۶ درصد به ناحیه پلاتو شبیه به تغییر شکل موضعی لودرز با سطح تنش ۱۶۰ MPa می‌رسند. ناحیه مسطح در حدود کرنش ۶ درصد و تنش حدود ۲۷۰ MPa پایان می‌یابد و سپس منحنی‌ها وارد ناحیه تغییر شکل یکنواخت با افزایش شدید کرنش-سختی می‌شوند. این ناحیه تا کرنش حدود ۱۲



شکل ۱۱. منحنی تغییرات کرنش بازیابی کل و کرنش ناشی از استحاله و کرنش باقی مانده برحسب کرنش کل.



شکل ۱۰. منحنی بازیابی حرارتی کرنش بعد از باربرداری.

بالتر کرنش سوپرالاستیک روند صعودی را پیش گرفته است. روابط بین کرنش‌ها در روابط ۱ تا ۴ آورده شده است. که در این روابط ϵ_{un} کرنش بازیابی شده ناشی از باربرداری، ϵ_{el} مجموع کرنش الاستیک، ϵ_{su} کرنش سوپرالاستیک، ϵ_{re} میزان کل کرنش بازیابی شده، ϵ_{tr} میزان کل کرنش بازیابی شده ناشی از استحاله و ϵ_{pr} میزان کرنش باقی مانده می باشد.

$$\epsilon_{total} = \epsilon_{re} + \epsilon_{pr} \quad (1)$$

$$\epsilon_{re} = \epsilon_{tr} + \epsilon_{el} \quad (2)$$

$$\epsilon_{tr} = \epsilon_{su} + \epsilon_{th} \quad (3)$$

$$\epsilon_{un} = \epsilon_{su} + \epsilon_{el} \quad (4)$$

شکل ۱۰ منحنی‌های بازیابی حرارتی کرنش-زمان نمونه‌ها را بعد از تغییر شکل طی کرنش‌های مختلف نشان می‌دهد. با مقایسه نمودارهای بارگذاری- باربرداری شکل ۶ و نتایج حاصل از گرم کردن نمونه مشخص است که با گرم کردن نمونه مقدار قابل توجهی از کرنش باقی مانده در نمونه بازیابی می‌گردد. میزان کل کرنش بازیابی شده (ϵ_{re})، میزان کل کرنش بازیابی شده ناشی از استحاله (ϵ_{pr}) و میزان کرنش باقی مانده (ϵ_{pr}) در نمونه برحسب کرنش کل اعمال شده در شکل ۱۱ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که کرنش بازیابی کل و همچنین کرنش باقی مانده با افزایش کرنش کل اعمالی افزایش می‌یابند، اما کرنش بازیابی ناشی از استحاله در کرنش کل ۱۸ درصد به حداکثر مقدار خود، برابر با ۹/۸ درصد می‌رسد. نکته جالب این است که شیب تغییرات کرنش از ۴ تا ۱۰ درصد بیشتر از شیب تغییرات کرنش از ۱۲ تا ۱۸ درصد است که نشان دهنده تفاوت در مکانیسم تغییر شکل و یا تفاوت در نرخ کرنش-سختی این دو بخش می‌باشد.

با توجه به شکل ۱۲ مشاهده می‌شود که نمونه پس از باربرداری خم می‌شود (که در شکل با علامت Un مشخص شده است). پس از آن نمونه به صورت مقاومتی گرم شده و نحوه تغییر انحنای نمونه حین گرمایش توسط دوربین ثبت



شکل ۱۲. تصاویر نمونه پس از باربرداری (Un) و پس از حرارت دهی (H(1)) و (H(2)).

گردیده است. مشخص است که هنگام گرمایش نمونه رفتاری زنگوله‌ای [۲۰]، از خود نشان می‌دهد، به گونه‌ای که با افزایش دما ابتدا انحنای نمونه افزایش (H(1)) و سپس کاهش (H(2)) می‌یابد. نکته جالب این است که با شروع منطقه تغییر شکل پلاستیک مارتنزیت (ناحیه III در شکل ۵) میزان حافظه‌داری دوطرفه بیشینه می‌گردد. در توضیح علت ایجاد حافظه‌داری دوطرفه با توجه به مطالعات صورت گرفته برای سایر ترکیبات NiTiHf می‌توان گفت میدان تنش داخلی ایجاد شده حین تغییر شکل هم جهت با واریانتهای مارتنزیتی مرجحی که هنگام تغییر شکل ایجاد می‌شوند هست، لذا همین پدیده می‌تواند مسئول ایجاد حافظه‌داری دوطرفه در آلیاژهای NiTiHf باشد [۱۸].

درواقع در این آلیاژ حضور نابجایی‌های حاصل از تغییر شکل یک عامل مؤثر و کمک کننده جهت ایجاد حافظه‌داری

هافنیم حتی به مقدار کم، بر خواص حافظه‌داری مواد حافظه‌دار نیکل - تیتانیوم می‌باشد.

References

- [1] G. Brook, "Applications of Titanium-Nickel Shape Memory Alloys", *Materials and Design*, 4, 835-840, 1983.
- [2] M. H. Elahinia, M. Hashemi, M. Tabesh, and S. B. Bhaduri, "Manufacturing and Processing of NiTi Implants", *A Review Progress in Materials Science*, 57, 911-946, 2012.
- [3] S. Miyazaki and K. Otsuka, "Development of Shape Memory Alloys", *ISIJ International*, 29, 353-377, 1989.
- [4] M. Mohri, M. Nili-Ahmadabadi, J. Ivanisenko, R. Schwaiger, H. Hahn and V. Sai Kiran Chakravadhanula, "Microstructure and Mechanical Behavior of a Shape Memory Ni-Ti Bi-layer Thin film", *Journal of Thin Solid Films*, 583, 245-254, 2015.
- [5] J. Khalil-allafi, A. Dlouhy, and G. Eggeler, "Ni 4 Ti 3 -precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations," vol. 50, pp. 4255-4274, 2002.
- [6] J. Ma, I. Karaman, and R. Noebe, "High temperature shape memory alloys," *Int. Mater. Rev.*, 2010.
- [7] G. Firstov and J. Van Humbeeck, "High temperature shape memory alloys", *problems and prospects*, "J. Intell.", 2006.
- [8] D. Angst, P. Thoma, and M. Kao, "The Effect of Hafnium Content on the Transformation Temperatures of Ni₄₉Ti_{51-x}Hf_x Shape Memory Alloys," *J. Phys. IV*, 1995.
- [9] D. Abujudom, M. Kao, P. Thoma, and D. Angst, "High transformation temperature shape memory alloy," *Pat. Number EP 0484805*, 1992.
- [10] X. Meng, Y. Zheng, Z. Wang, and L. Zhao, "Shape memory properties of the Ti 36 Ni 49 Hf 15 high temperature shape memory alloy," *Mater. Lett.*, 2000.
- [11] X. Meng, W. Cai, Y. Zheng, Y. Tong, and L. Zhao, "Stress-induced martensitic transformation behavior of a Ti-Ni-Hf high temperature shape memory alloy," *Mater. Lett.*, 2002.
- [12] P. Olier, J. Brachet, and J. Bechade, "Investigation of transformation temperatures, microstructure and shape memory properties of NiTi, NiTiZr and NiTiHf alloys," *Phys. IV*, 1995.
- [13] F. Yang, D. R. Coughlin, P. J. Phillips, L. Yang, A. Devaraj, L. Kovarik, R. D. Noebe, and M. J. Mills. "Structure analysis of a precipitate phase in a Ni-rich high-temperature NiTiHf shape memory alloy." *Acta Materialia* 61 (2013) 3335-3346.
- [14] X. D. Han, R. Wang, Z. Zhang, and D. Z. Yang. "A new precipitate phase in a TiNiHf high temperature shape memory alloy." *Acta materialia* 46 (1998) 273-281.
- [15] R. Santamarta, R. Arróyave, J. Pons, A. Evirgen, I. Karaman, H. E. Karaca, and R. D. Noebe. "TEM study of structural and microstructural characteristics of a precipitate phase in Ni-rich Ni-Ti-Hf and Ni-Ti-Zr shape memory alloys." *Acta Materialia* 61 (2013) 6191-6206.
- [16] X. Meng, Y. Zheng, Z. Wang, and L. Zhao, "Effect of aging on the phase transformation and mechanical behavior of Ti 36 Ni

دوطرفه هست که نیاز به مطالعات ریزساختاری دقیق‌تری دارد. با توجه به تحقیقات صورت گرفته توسط شاکری و همکارانش [۲۱] تشکیل و جهت‌گیری ذرات فاز دوم نقش مهمی در میزان حافظه‌داری داشته و می‌تواند روی انحنای ایجادشده حین گرمایش تأثیر بسزایی داشته باشد، لذا مطالعه ذرات فاز دوم در این آلیاژها از اهمیت بالایی برخوردار است. نکته حائز اهمیت این است که رفتار زنگوله‌ای حین گرمایش تنها برای مواد لایه‌نازک^۳ نیکل تیتانیوم با ساختار تابعی^۴ و گرادینانی مشاهده شده بود [۴ و ۲۰] اما در این پژوهش برای یک ماده با ساختار یکنواخت مارتنزیتی دیده شد که نشان‌دهنده اهمیت حضور عنصر هافنیم حتی به مقدار کم، بر خواص حافظه‌داری مواد حافظه‌دار نیکل - تیتانیوم می‌باشد.

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش ریزساختار، خواص حافظه‌داری و سوپرالاستیک آلیاژ با ترکیب اسمی Ni-47/2%at.Ti-3%at.Hf بررسی گردید و نتایج ذیل حاصل گردید:

۱. نتایج به‌دست‌آمده از آنالیز فازی توسط آنالیز پراش اشعه ایکس در دمای محیط و نتایج به‌دست‌آمده از آنالیز فازی نمونه‌ها می‌توان گفت که ساختار ماده مارتنزیت B19' می‌باشد.
۲. با توجه به تصاویر ریزساختاری، ساختار نمونه پس از ریخته‌گری ساختاری رز شکل بوده و با اعمال فرایندهای همگن‌سازی و نورد گرم ساختار دندردیتی شکسته شده و زمینه‌ای مارتنزیتی با ذرات فاز دوم غنی از هافنیم تشکیل شده است.
۳. دماهای استحاله برای این ترکیب به ترتیب عبارت‌اند از: $A_f=73^{\circ}\text{C}$ و $A_s=63^{\circ}\text{C}$ ، $M_s=47^{\circ}\text{C}$ ، $M_f=26^{\circ}\text{C}$
۴. منحنی‌های تنش-کرنش مهندسی نمونه‌ها پس از عملیات کار سرد و آنیل، تحت بارگذاری و باربرداری در کرنش‌های متفاوت نمایانگر حضور ۴ ناحیه حین تغییر شکل می‌باشند که در این نواحی به ترتیب تغییر شکل الاستیک مارتنزیت، بازآرایی واریانت‌های مارتنزیت با لغزش نابجایی‌ها و تغییر شکل پلاستیک مارتنزیت برای کرنش‌های بالا دیده می‌شود.
۵. رفتار حافظه‌داری دوطرفه در این نمونه تنها پس از ۱۲ درصد کشش ساده دیده شد. نمونه پس از باربرداری، حین بازبایی حرارتی از خود رفتاری زنگوله‌ای نشان می‌دهد. در پژوهش حاضر آلیاژ NiTiHf با ساختار یکنواخت مارتنزیتی رفتار زنگوله‌ای حین گرمایش از خود نشان داده است که نشان‌دهنده اهمیت حضور عنصر

3. Thin Film

4. Functionally Graded Materials

- 49 Hf 15 high temperature shape memory alloy," *Scr. Mater.*, 2000.
- [17] M. Javadi, M. Belbasi, and M. Salehi, "Effect of aging on the microstructure and shape memory effect of a hot-rolled NiTi-Hf alloy," *J. Mater.*, 2011.
- [18] X. Meng, Y. Zheng, W. Cai, and L. Zhao, "Two-way shape memory effect of a TiNiHf high temperature shape memory alloy," *J. Alloys Compd.*, 2004.
- [19] X. Meng, W. Cai, Y. Zheng, Y. Tong, and L. Zhao, "Stress-induced martensitic transformation behavior of a Ti-Ni-Hf high temperature shape memory alloy,"
- [20] B. S. Shariat et al., "Functionally graded shape memory alloys: Design, fabrication and experimental evaluation," *Mater. Des.*, vol. 124, pp. 225-237, 2017.
- [21] M.S. Shakeri; J. Khalil-Allafi; V. Abbasi-Chianeh; Arash Ghabchi, "The influence of Ni₄Ti₃ precipitates orientation on two-way shape memory effect in a Ni-rich NiTi alloy," *Journal of Alloys and Compounds*, volume 485, issue 1-2, 2009.