

بررسی اثر زمان تفجوشی در خواص ساختاری و مکانیکی آلیاژ Ni-Ti

علیرضا صادقی اول شهر^۱، اکرم صالحی^{۲*}، حسن مستجاب الدعوه^۳، محمدصادق ابروی^۴، ابوالفضل باباخانی^۵، سید مجتبی زبرجد^۶

۱- کارشناس ارشد مهندسی پزشکی و عضو گروه پژوهشی مواد جهاد دانشگاهی مشهد، مشهد، (sadeghi_av@ymail.com)

۲- کارشناس ارشد مهندسی مواد و عضو گروه پژوهشی مواد جهاد دانشگاهی مشهد، مشهد، (am_salehi85@yahoo.com)

۳- دانشجوی دکتری مهندسی مواد، دانشگاه سمنان، (hassan.82m@gmail.com)

۴- کارشناس ارشد مهندسی مواد و عضو گروه پژوهشی مواد جهاد دانشگاهی مشهد، مشهد، (msa.metal@gmail.com)

۵- دانشیار گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی دانشگاه فردوسی، (babakhani@um.ac.ir)

۶- استاد گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی دانشگاه شیراز، (mojtabazabarjad@shirazu.ac.ir)

Investigation of sintering time effect on the structural and mechanical properties of Ni-Ti alloy

A. Sadegi Aval Shahr¹, A. Salehi^{2*}, H. Mostajab o daveh³, M. S. Abravi⁴, A. Babakhani⁵, Seyed Mojtaba Zebarjad⁶

1. Master of Biomedical Engineering, Member of Iranian Academic Center for Education, Culture and Research (ACECR), Mashhad Branch, (sadeghi_av@ymail.com)

2. Master of Materials Engineering, Member of Iranian Academic Center for Education, Culture and Research (ACECR), Mashhad Branch, (am_salehi85@yahoo.com)

3. PhD student in Materials Engineering, Semnan University, (hassan.82m@gmail.com)

4. Master of Materials Engineering, Member of Iranian Academic Center for Education, Culture and Research (ACECR), Mashhad Branch, (msa.metal@gmail.com)

5. Associate Professor of Materials Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Faculty of Engineering, (babakhani@um.ac.ir)

6. Professor of Materials Engineering, Shiraz University, Faculty of Engineering, (mojtabazabarjad@shirazu.ac.ir)

چکیده

در این تحقیق آلیاژهای نایتینول در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد و در زمان‌های ۱، ۲، ۴، ۷ و ۱۰ ساعت تفجوشی شدند. سپس نمونه‌های تفجوشی شده تحت بررسی‌های متالوگرافی، آنالیز فازی اشعه X (XRD)، آزمون‌های فشاری و گرماسنجی افتراقی (DSC) قرار گرفتند. مطالعات ساختاری نشان دادند که با افزایش زمان تفجوشی، NiTi فاز غالب خواهد شد و شدت پیک‌های فاز Ni₃Ti کم می‌شود؛ اما امکان حذف کامل آن‌ها ضعیف است. بررسی‌های فشاری و گرماسنجی افتراقی حاکی از این می‌باشند که به دلیل وجود تخلخل، رفتار تغییر شکل آستنیتی-مارتنزیتی در نمونه‌ها دیده نمی‌شود و با افزایش زمان تفجوشی از ۱ ساعت به ۱۰ ساعت، مدول یانگ از ۳/۶۴ GPa به ۴/۵۸ GPa افزایش می‌یابد. همچنین دیده شد که کرنش‌های باقی‌مانده با افزایش سیکل‌های بارگذاری-باربرداری از یک سیکل به چهار سیکل، به‌طور چشم‌گیری کاهش می‌یابند.

واژه‌های کلیدی: نایتینول، تفجوشی، XRD، DSC، فشار

Abstract

In this study nitinol alloys were sintered at 1050 °C for different times of 1, 2, 4, 7 and 10 hours. Then they were investigated by metallographic analysis, X-ray diffraction (XRD) analysis, compression and differential scanning calorimetry (DSC) tests. Structural studies revealed that NiTi become the dominant phase and Ni₃Ti peaks intensity decreases by increasing time, but the possibility of complete elimination of them is so weak. Compression investigations and DSC measurements showed that due to the presence of porosity, austenitic-martensitic transformation behavior won't be seen in the samples and by increasing sintering time from 1 h to 10 h, Young's modulus increases from 3.64 Gpa to 4.58 Gpa. It was also seen that by increasing loading-unloading cycles from one cycle to four cycles, residual strains significantly reduce.

Keywords: nitinol, sinter, XRD, DSC, compression

مقدمه

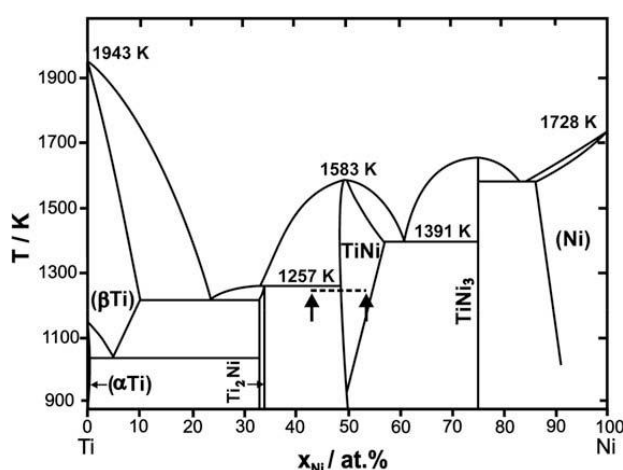
آلیاژ نایتینول به دلیل برخورداری از خواص منحصر به فردی نظیر حافظه‌داری، سوپرالاستیسیته، مقاومت به خوردگی، مقاومت سایشی، استحکام مکانیکی و زیست‌سازگاری مناسب، اهمیت زیادی در حوزه پزشکی یافته است. از جمله کاربردهای آن می‌توان به فایل‌های درمان ریشه، سیم‌های ارتودنسی، ابزارهای جراحی پیشرفته نظیر آندوسکوپ و لاپاروسکوپ، بست‌های ارتوپدی، قطعات کاشتنی^۱، فیلترهای مورد استفاده در عروق کرونر، میله‌های راهنمای کاتترها، اسفنکترهای مصنوعی مورد استفاده در اورولوژی و استنت‌های مورد استفاده در آنژیوگرافی اشاره نمود [۵-۱].

شکل ۱ نمودار فازی دوتایی نیکل-تیتانیوم را نشان می‌دهد. آلیاژهای نایتینول دو ساختار کریستالی رایج دارند: ساختار دمای بالا (آستنیتی) که B_2 نامیده می‌شود و ساختار دمای پایین (مارتنزیتی) که به آن $B19'$ گفته می‌شود. رفتارهای حرارتی و مکانیکی در آلیاژهای نایتینول، به تغییر ساختار آن از فاز آستنیت به مارتنزیت وابسته است. اثر حافظه‌داری (SME)^۲ با سرد کردن آلیاژ تا دمایی کمتر از دمای تغییر شکل مارتنزیتی و یا با اعمال یک نیروی خارجی، ایجاد می‌شود که در واقع ناشی از تشکیل ساختار $B19'$ می‌باشد [۶-۸].

خواص عملکردی مناسب و استحکام مکانیکی عالی آلیاژ نایتینول، سبب شده است که این آلیاژ یکی از موفق‌ترین مواد در زمینه آلیاژهای حافظه‌دار باشد. خواص عملکردی آلیاژهای حافظه‌دار به ریزساختار آن‌ها وابسته است، از این رو عملیات مکانیکی و حرارتی مختلفی جهت کنترل دمای تغییر شکل آستنیتی به مارتنزیتی و همچنین بهبود تنش‌ها و کرنش‌ها در فرایند بازیابی، اعمال می‌شود. برخی روش‌های رایج جهت ساخت آلیاژ نایتینول شامل ذوب القایی تحت خلأ^۳ و ذوب قوس الکتریکی^۴ می‌باشد؛ اما جدایش، جذب آلودگی از بوته و همچنین جذب گاز از جمله مشکلات رایج در این روش‌هاست [۹، ۱۰]. در سال‌های اخیر، روش‌های متالورژی پودر به دلیل نیاز کمتر به ماده اولیه، کنترل بهتر ترکیب شیمیایی و تخلخل‌های نهایی بیشتر، مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. برخی از این روش‌ها شامل فشار هیدرواستاتیک گرم (HIP)^۵، تف جوشی پودرهای اولیه^۶،

سنتز دمای بالای خود پیش رونده (SHS)^۷، قالب‌گیری تزریقی فلز^۸ و آلیاژسازی مکانیکی (MA)^۹ می‌باشد [۱۱].

متالورژی پودر، یکی از روش‌های مرجع جهت ساخت نمونه‌های با شکل دقیق می‌باشد که در آن از بسیاری فرایندهای ترمومکانیکی و ماشین‌کاری اجتناب می‌شود؛ اما سنتز آلیاژ نایتینول با روش‌های متالورژی پودر به خاطر شرایط ترمودینامیکی نامساعد حین فرایند، بسیار پیچیده و دشوار می‌باشد. بررسی‌ها نشان می‌دهد که احتمال حضور برخی فازهای نیمه پایدار در محصول نهایی حاصل از تف‌جوشی پودرهای نیکل و تیتانیوم وجود دارد، از این رو بدست آوردن یک ساختار تک فاز NiTi نیازمند کنترل دقیق ویژگی‌های ساختاری آن‌ها حین فرایند بوده که همچنان مورد بحث و بررسی می‌باشد [۱۲-۱۴].



شکل ۱. دیاگرام فازی سیستم دوتایی Ni-Ti [۸].

در ایمپلنت‌های استفاده شده جهت کاربردهای استخوانی، مدول یانگ نقش کلیدی دارد. مدول یانگ استخوان در محدوده ۱۷-۲۰ GPa است، در حالیکه بهترین ایمپلنت فلزی غیرمتخلخل، مدول یانگی در حدود ۱۱۰ GPa دارد. این عدم هماهنگی بین مدول یانگ استخوان و ایمپلنت باعث ایجاد اثر سپر تنش^{۱۱} می‌شود و شل شدن ایمپلنت را در پی خواهد داشت. مدول یانگ ایمپلنت‌های فلزی را می‌توان با ایجاد تخلخل در ساختار آن‌ها، کاهش داد [۱۵]. روش‌های ساخت و بررسی آلیاژهای نایتینول متخلخل توسط برخی از محققان گزارش شده است. لی^{۱۲} و همکارانش [۱۶] آلیاژ نایتینول متخلخل را با روش متالورژی پودر تولید کرده و نشان

دادند که در منحنی‌های فشاری نمونه‌های بدست آمده با این روش، منطقه پلاتو وجود ندارد و نمونه‌های آلیاژی بدست آمده، همچنان ترد هستند.

بررسی‌ها نشان می‌دهد که تحقیقات مختلفی در زمینه سنتز و بررسی ترکیبات بین فلزی نایتینول صورت گرفته است اما هیچ یک از آن‌ها به طور جامع، به بررسی تغییرات ساختاری و فشاری در اثر تغییر زمان تف جوشی نپرداخته‌اند. از این‌رو در تحقیق حاضر آلیاژهای ۵۰٪ اتمی نیکل-۵۰٪ اتمی تیتانیوم پس از زمان‌های مختلف تف جوشی تا ۱۰ ساعت، تولید و سپس از طریق بررسی‌های ساختاری و فشاری مورد مطالعه قرار گرفتند.

مواد و روش تحقیق

در این پژوهش، پودرهای نیکل و تیتانیوم با نسبت اتمی برابر با هم مخلوط شدند. برای این منظور، از پودر تیتانیوم عنصری با اندازه میانگین $35 \mu\text{m}$ و خلوص ۹۹/۵٪ و پودر نیکل با اندازه میانگین $1 \mu\text{m}$ و خلوص ۹۹/۹٪ استفاده شد. عملیات مخلوط سازی توسط یک آسیاب گلوله‌ای کم انرژی به مدت ۱۰ دقیقه و به صورت خشک انجام گرفت. پس از فرایند مخلوط‌سازی، پودرها در یک قالب استوانه‌ای با قطر داخلی ۱ cm، با فشار ۶۰۰ MPa فشرده شدند. نمونه‌های خام بدست آمده، در کوره با اتمسفر آرگون، در زمان‌های ۱، ۲، ۴، ۷ و ۱۰ ساعت و در دمای 1050°C تف جوشی شدند.

جهت بررسی‌های فازی از دستگاه پراش اشعه ایکس با تابش اشعه $\text{CuK}\alpha$ در ولتاژ ۴۰ kV و جریان الکتریکی ۳۰ mA استفاده شد. تغییرات ساختاری پودرهای نیکل و تیتانیوم در اثر فرایند تف جوشی، با استفاده از میکروسکوپ نوری Olympus مورد بررسی قرار گرفت، برای این منظور نمونه‌های تولید شده در محلول $\text{HF-H}_2\text{O}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ اچ شدند. محاسبه درصد تخلخل نمونه‌های تف جوشی شده، با کمک نرم‌افزار آنالیز تصویر Clemex صورت گرفت.

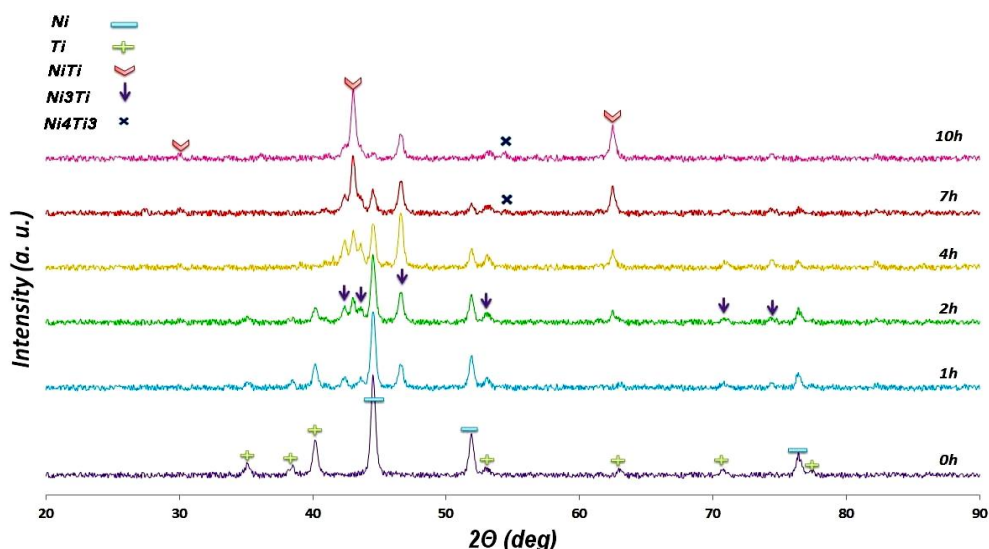
پس از انجام بررسی‌های ساختاری، آزمون فشار با استفاده از دستگاه ZWICK (Z250) بر روی هر نمونه انجام گرفت. تمام آزمون‌ها در دمای 25°C انجام شد و نرخ کرنش 0.2 mm/min انتخاب شد. آزمون فشارش تا تنش ثابت ۱۰۰ MPa و به صورت

چهار مرحله بارگذاری و باربرداری انجام گرفت. سپس به منظور بررسی دمای شروع و پایان استحاله‌های آستنیتی و مارتنزیتی در نمونه‌های ۷ ساعت و ۱۰ ساعت تف جوشی شده، از دستگاه گرماسنجی افتراقی (^1DSC) مدل Shimadzu استفاده شد. برای این منظور، ابتدا نمونه‌ها با نرخ 10°C/min تا دمای 250°C گرم و سپس تا دمای 100°C سرد شدند.

نتایج و بحث

شکل ۲ نمودار XRD نمونه‌های تف جوشی شده در زمان‌های ۱، ۲، ۴، ۷ و ۱۰ ساعت و همچنین مخلوط پودر اولیه را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، با گذشت زمان شدت پیک مواد اولیه کاهش یافته و پیک محصولات حاصل از واکنش بین نیکل و تیتانیوم (Ni_3Ti ، NiTi و Ni_4Ti_3) پدیدار شده و ارتفاع می‌گیرد. در مخلوط پودر اولیه با توجه به درصد اتمی برابر نیکل و تیتانیوم انتظار می‌رفت پیک مربوط به هر دو عنصر، ارتفاع مشابهی داشته باشند ولی نتایج XRD نشان‌دهنده تفاوت زیاد میان شدت پیک‌های نیکل و تیتانیوم است که ناشی از سنگین‌تر بودن هسته‌ی نیکل نسبت به تیتانیوم می‌باشد. همان‌طور که دیده می‌شود با گذشت زمان، پیک مربوط به تیتانیوم به سرعت محو شده در حالیکه پیک مربوط به نیکل تا زمان هفت ساعت تف-جوشی همچنان حضور دارد.

تیتانیوم سرعت نفوذ به مراتب بیشتری از نیکل در زوج نفوذی دارد، به همین دلیل به سرعت در نیکل نفوذ می‌کند و شدت پیک مربوط به آن سریع‌تر از نیکل کاهش می‌یابد. مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که امکان حذف پودر عنصری نیکل حتی در زمان‌های بالای تف جوشی دشوار می‌باشد [۱۷-۱۹]. به عنوان مثال ژو^{۱۴} و همکارانش [۲۰] وجود نیکل را بعد از هشت ساعت تف جوشی در دمای 980°C گزارش کردند. برام^{۱۵} و همکارانش [۱۴] پیک‌های مربوط به پودر عنصری نیکل را در الگوهای XRD پودرهای آلیاژی نیکل-تیتانیوم، پس از پنج ساعت تف جوشی در دمای 1050°C مشاهده کردند. McNeese و همکارانش [۲۱] نیز نشان دادند که پس از ۱۰ ساعت تف جوشی (950°C) پودرهای نایتینول تولید شده به روش HIP در فشار ۲۲۵ MPa، نمی‌توان پودر عنصری نیکل را به‌طور کامل حذف کرد.



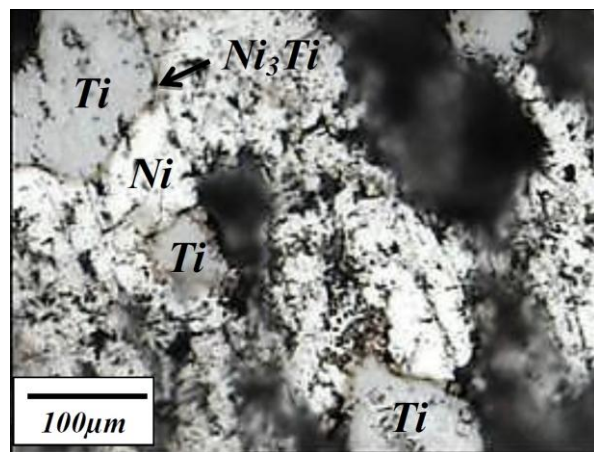
شکل ۲. الگوی XRD نمونه‌های تف جوشی شده در زمان‌های ۰، ۱، ۲، ۴، ۷ و ۱۰ ساعت.

دیاگرام فاز Ni-Ti به صورت یک خط دیده می‌شود و تحمل هیچ‌گونه تغییر در ترکیب خود را ندارد [۲۲]. به همین دلیل عبور اتم‌های تیتانیوم از داخل این فاز به مراتب سخت‌تر از نفوذ در نیکل است و با گذشت زمان و زیاد شدن ضخامت فاز Ni_3Ti ، فرایند نفوذ مشکل‌تر خواهد شد.

اولین پیک‌های مربوط به NiTi، پس از گذشت ۲ ساعت از زمان تف‌جوشی ظاهر می‌شوند اما به دلیل حضور Ni_3Ti ، روند کاهش شدت پیک‌های نیکل و افزایش شدت پیک‌های نایتینول در نمونه‌ها به کندی انجام می‌شود. با گذشت زمان تف‌جوشی و نفوذ تیتانیوم در نیکل، لایه سطحی ذرات نیکل به تدریج از تیتانیوم غنی شده و هنگامی که درصد تیتانیوم در نیکل به بیشتر از ۲۵٪ اتمی می‌رسد، نایتینول بر روی سطح ذرات نیکل جوانه زنی می‌کند. جوانه‌های نایتینول اولیه دارای ترکیب غنی از نیکل هستند ولی با گذشت زمان و افزایش نفوذ تیتانیوم، ترکیب آن از حالت غنی از نیکل به سمت ترکیب ۵۰٪ اتمی نیکل-۵۰٪ اتمی تیتانیوم تغییر می‌کند [۷ و ۲۳].

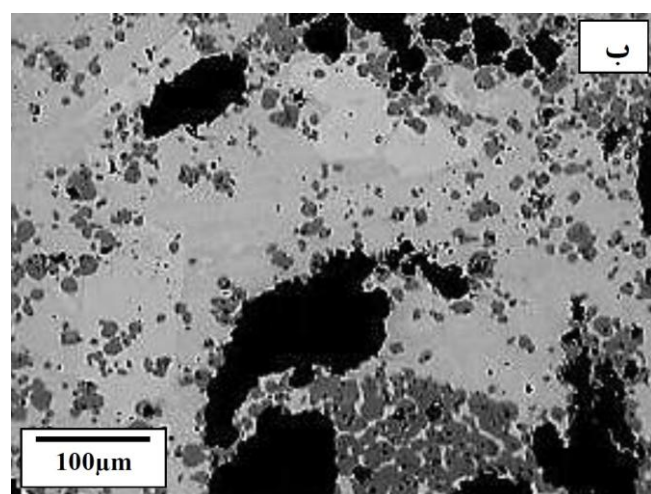
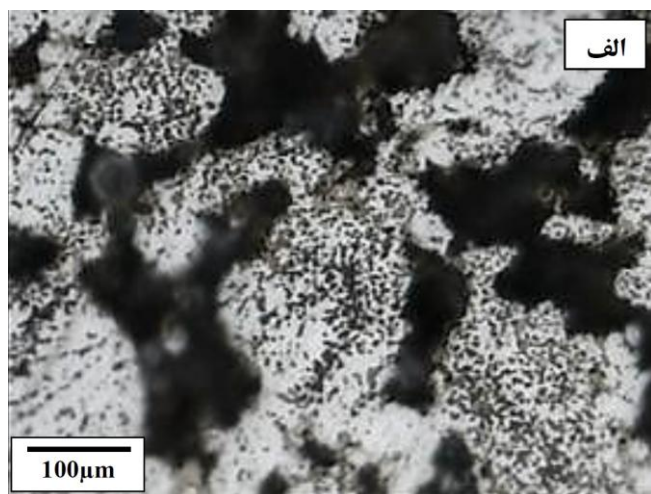
بررسی الگوهای XRD نشان می‌دهد که در تمام زمان‌های تف‌جوشی، فاز Ni_3Ti حضور دارد؛ هرچند که با شروع تشکیل نایتینول و افزایش درصد آن، مقدار این فاز در نمونه‌ها کاهش پیدا می‌کند. با توجه به غیر حافظه‌دار بودن Ni_3Ti ، حضور این فاز باعث کاهش خواص حافظه‌داری محصول نهایی می‌شود، همچنین

سرعت بالای نفوذ تیتانیوم در نیکل سبب می‌شود که اولین محصول ظاهر شده در الگوهای XRD حاصل از گذشت زمان تف جوشی، Ni_3Ti باشد (۱ ساعت تف جوشی). شکل ۳، ساختار نمونه ۱ ساعت تف جوشی شده را نشان می‌دهد. در این شکل، فازهای خاکستری روشن نشان‌دهنده تیتانیوم و فازهای سفیدرنگ نشان‌دهنده نیکل هستند. در مرز این دو فاز نیز Ni_3Ti به صورت نواری دیده می‌شود که با فلش مشخص شده است.



شکل ۳. تصویر میکروسکوپ نوری نمونه ۱ ساعت تف‌جوشی شده.

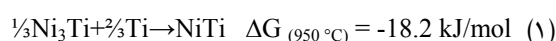
با ایجاد فاز Ni_3Ti در فصل مشترک نیکل و تیتانیوم، اتم‌های تیتانیوم برای رسیدن به ذره‌ی نیکل باید از میان فاز Ni_3Ti عبور کنند. Ni_3Ti یک فاز بین فلزی با نظم بسیار زیاد است که در



شکل ۴. ساختار نمونه: الف) ۷ ساعت تف جوشی شده، ب) ۱۰ ساعت تف جوشی شده.

اولیه و محصولات، شیب دمایی در نمونه، تفاوت در سرعت نفوذ بین مواد اولیه، ایجاد گاز در اثر واکنش بین مواد اولیه و یا تبخیر آلودگی‌های سطح ذرات پودر. در مراحل اولیه تف جوشی، حفرات بزرگ موجود در نمونه، ناشی از حفرات نمونه خام است اما با گذشت زمان، حفرات بزرگ جای خود را به حفرات ریزتری می‌دهند که در اثر اختلاف سرعت نفوذ نیکل و تیتانیوم به وجود آمده‌اند. با ادامه فرایند تف جوشی، پدیده اجتماع^{۱۶} حفرات اتفاق می‌افتد. در اثر این پدیده، حفرات ریز به سمت سطح نمونه و یا حفرات بزرگ‌تر حرکت می‌کنند و سعی می‌کنند با پیوستن به هم، سطح تماس بین گاز و جامد را کاهش دهند تا انرژی آزاد سیستم

فاز Ni_3Ti به علت نظم ساختاری بالایی که دارد، ترد بوده و باعث افزایش سختی و کاهش انعطاف‌پذیری ماده می‌شود، به همین دلیل یک فاز نامطلوب به شمار می‌آید. انرژی آزاد فاز Ni_3Ti در تمام محدوده‌های دمایی از انرژی آزاد فاز نایتینول کمتر است و مطالعات نشان می‌دهد که در دمای $1050^{\circ}C$ که فرایند تف جوشی صورت گرفته است، انرژی آزاد Ni_3Ti دو برابر منفی‌تر از $NiTi$ است [۲۴]. بر اساس ملاحظات استوکیومتری، با افزایش همگنی ساختار، فاز Ni_3Ti با فاز غنی از تیتانیوم واکنش داده و تولید نایتینول می‌کند (معادله ۱) [۱۷].



انرژی آزاد تشکیل Ni_3Ti ($-۱۱۲/۹۰ \text{ kJ/mol}$) به تنهایی از انرژی آزاد تشکیل $NiTi$ ($-۵۵/۸۵ \text{ kJ/mol}$) کمتر است اما سیستم Ni_3Ti و تیتانیوم انرژی آزاد بیشتری نسبت به نایتینول دارند. همین امر سبب می‌شود که در زمان‌های بالای تف جوشی، $NiTi$ فاز غالب باشد اما به سبب حضور موانع نفوذی، واکنش تشکیل $NiTi$ از طریق نفوذ حالت جامد آهسته می‌باشد و به خاطر پایداری بالای Ni_3Ti ، امکان حذف کامل آن وجود ندارد [۱۷]. بررسی الگوهای XRD نشان می‌دهد که با افزایش زمان تف-جوشی تا چهار ساعت، شدت پیک‌های Ni_3Ti افزایش می‌یابد ولی در زمان‌های ۷ ساعت و ۱۰ ساعت تف جوشی، شدت آن‌ها کاهش یافته و فاز $NiTi$ فاز غالب خواهد شد.

با افزایش زمان تف جوشی از ۷ ساعت به ۱۰ ساعت و کاهش شدت پیک‌های Ni_3Ti ، شکل ساختاری آن‌ها نیز تغییر می‌کند (ساختارهای خاکستری رنگ در شکل ۴). همان‌طور که دیده می‌شود، با افزایش زمان، جهت کاهش انرژی آزاد مرزخانه‌ها، ذرات کرویت بیشتری پیدا کرده و ذرات کوچک Ni_3Ti به هم پیوسته و بزرگ‌تر می‌شوند.

تصاویر متالوگرافی بدست آمده از نمونه‌های تف جوشی شده در زمان‌های مختلف، حضور حفرات در زمینه را نشان دادند. بررسی الگوی تغییر درصد تخلخل‌ها با زمان نشان می‌دهد که با گذشت زمان، نه تنها میزان تخلخل‌ها بلکه نرخ کاهش تخلخل‌ها نیز کمتر شده است (شکل ۵). حضور تخلخل در نمونه‌های تولید شده به روش متالورژی پودر دلایل مختلفی می‌تواند داشته باشد، از جمله؛ وجود تخلخل در نمونه خام، تفاوت بین حجم مولی مواد

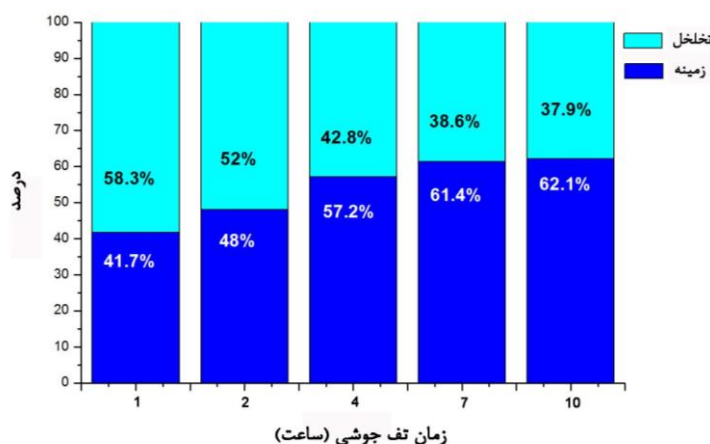
دوقلویی‌ها فرصت تشکیل و رشد داده نشود و در نتیجه نمونه‌ها نتوانند رفتار تغییر شکل آستنیتی-مارتنزیتی را که در نمونه‌های آلیاژی بالک به وضوح دیده می‌شود، از خود نشان دهند [۲۸]. Guo و همکارانش [۲۶] نیز نشان دادند که در منحنی‌های تنش-کرنش آلیاژ Ni-Ti متخلخل (۶۴٪ تخلخل)، مراحل انتقال فازی نرمال را که در نمونه‌های بالک و یا نمونه‌های با درصد تخلخل کم دیده می‌شوند، نمی‌توان دید.

با اینکه فشار اعمال شده در نمودارهای نشان داده شده در شکل ۶، کمتر از تنش تسلیم ماده است (۵۰۰ MPa) برای نمونه بدون تخلخل)، وقوع تمرکز تنش در اطراف حفرات سبب می‌شود که تنش به صورت موضعی بیشتر از تنش تسلیم ماده شده و حفرات دچار یک تغییر شکل دائمی شوند و در اثر سیکل‌های بارگذاری و باربرداری، پدیده کرنش باقی مانده را از خود نشان دهند. همان‌طور که در شکل ۷ دیده می‌شود با افزایش زمان تف جوشی، کرنش باقی مانده در مراحل اول اعمال بار کاهش قابل توجهی یافته و از ۰/۰۳۵٪ به ۰/۰۱۶٪ می‌رسد که عمدتاً ناشی از کاهش درصد تخلخل (شکل ۵) می‌باشد. با افزایش سیکل‌های بارگذاری، حفرات کوچک و یا له شده و در نتیجه به سختی بازیابی می‌شوند. با توجه به اشکال ۶ و ۷ دیده می‌شود که در سیکل‌های سوم و چهارم باربرداری، منحنی‌های تنش-کرنش فشاری پایدار می‌شوند و تغییرات کرنش باقی مانده به صفر می‌رسد [۲۷].

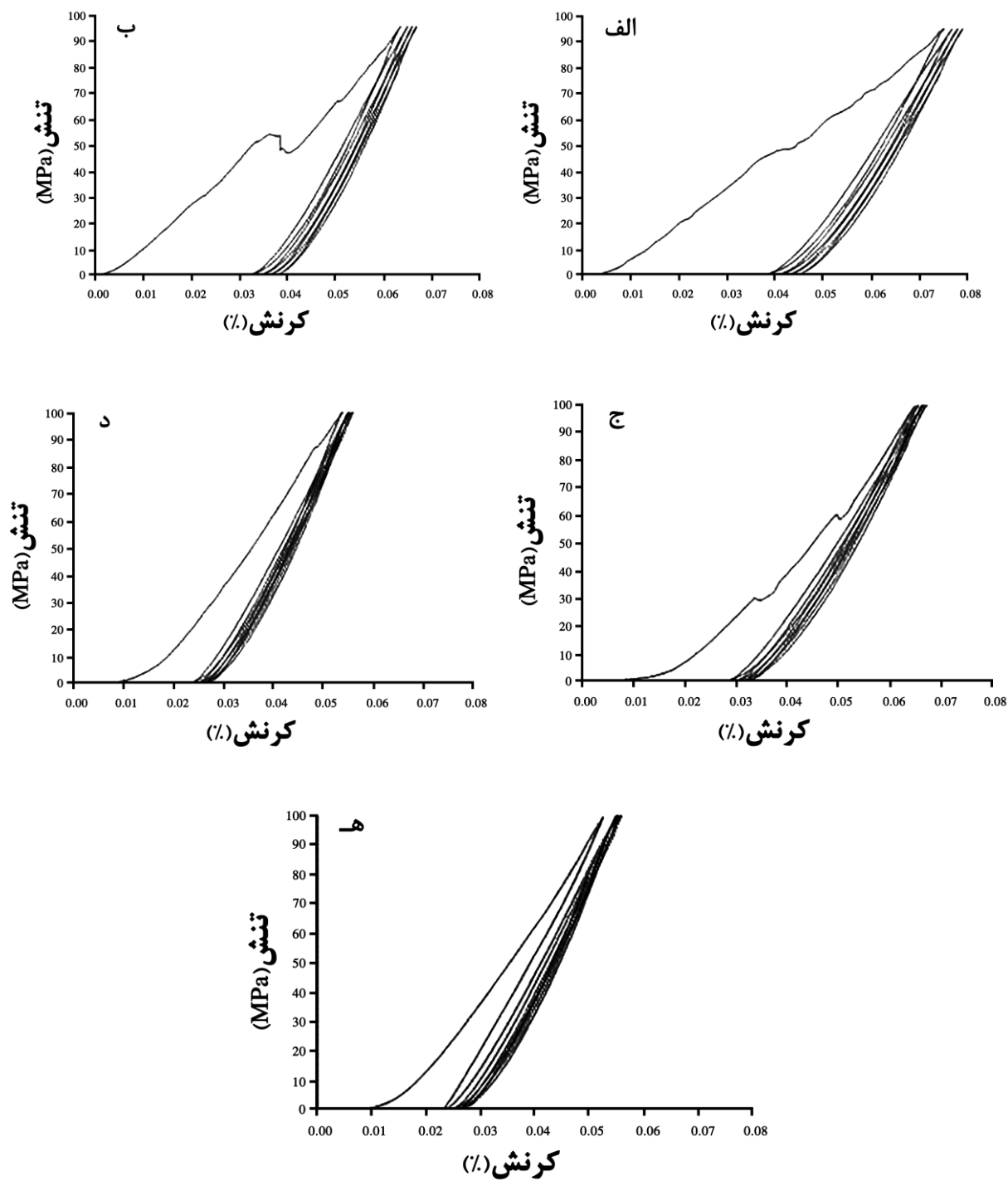
کاهش یابد. این مرحله تأثیر زیادی در کاهش میزان تخلخل نمونه ندارد و بیشتر، موقعیت و شکل حفرات را تغییر می‌دهد. پس از این مرحله، انقباض^{۱۷} حفرات رخ می‌دهد که منجر به کاهش انرژی آزاد سیستم و توزیع یکنواخت آن‌ها می‌شود [۲۳ و ۲۵].

آزمون فشار نمونه‌های سنتز شده، به صورت چهار مرحله بارگذاری و باربرداری و در دمای محیط، انجام شد (شکل ۶). با افزایش نیروی فشاری، میکروتک‌های بسیاری در گوشه‌های حفرات ایجاد شده و گسترش می‌یابند که منجر به تخریب ریزساختار می‌شوند. تخریب ایجاد شده، منجر به شکل‌گیری تعداد زیادی سطح جدید در ریزساختار خواهد شد که با افزایش نیرو به هم برخورد کرده و بنابراین می‌توانند تنش‌های بیشتری را تحمل کنند. در فرایند باربرداری، زمانی که فشار کاهش می‌یابد، فشار بین سطوح تازه ایجاد شده نیز کاهش خواهد یافت و در نهایت زمانی که فشار صفر می‌شود سطوح از هم جدا می‌شوند، همین امر سبب می‌شود که منحنی در پایان مرحله باربرداری، غیرخطی شود [۲۶].

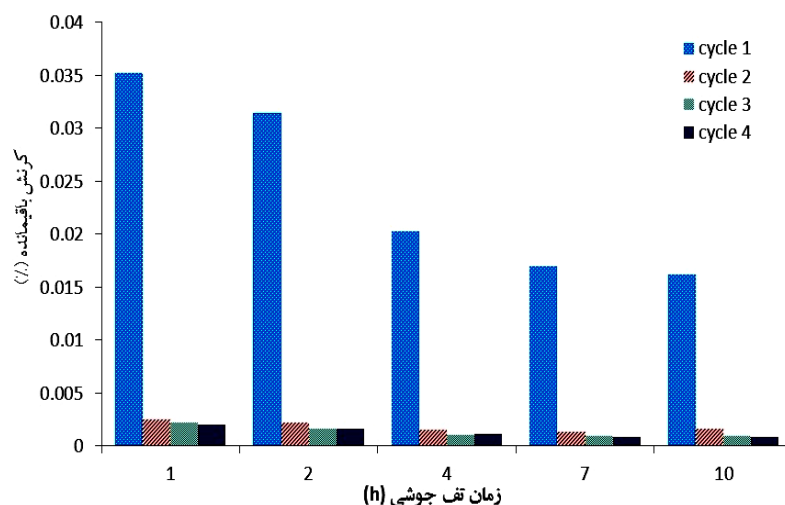
تغییر شکل مواد متخلخل در طول بارگذاری مکانیکی یکنواخت نیست، در این مواد، کرنش‌های تغییر شکل پلاستیک به طور همزمان با کرنش‌های تغییر فاز مارتنزیتی اتفاق می‌افتند [۲۷]. در نمونه‌های متخلخل، وقوع پدیده تمرکز تنش در اطراف حفرات سبب می‌شود که لغزش در تنش‌های پایین‌تر اتفاق بیفتد. سهولت انجام فرایند لغزش در چنین نمونه‌هایی سبب می‌شود که به



شکل ۵. تغییرات درصد تخلخل نمونه‌های تف جوشی شده در زمان‌های مختلف.



شکل ۶. نمودار تنش-کرنش نمونه‌های تف‌جوشی شده در زمان‌های: الف) یک، ب) دو، ج) چهار، د) هفت، ه) ده ساعت.



شکل ۷. تغییرات کرنش باقی مانده در سیکل‌های مختلف بارگذاری-باربرداری برای نمونه‌های تف‌جوشی شده در زمان‌های مختلف.

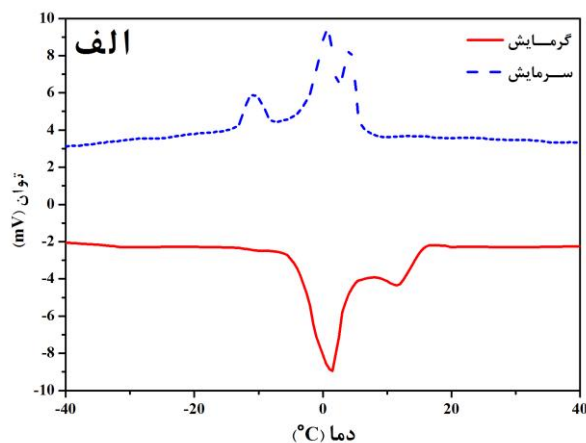
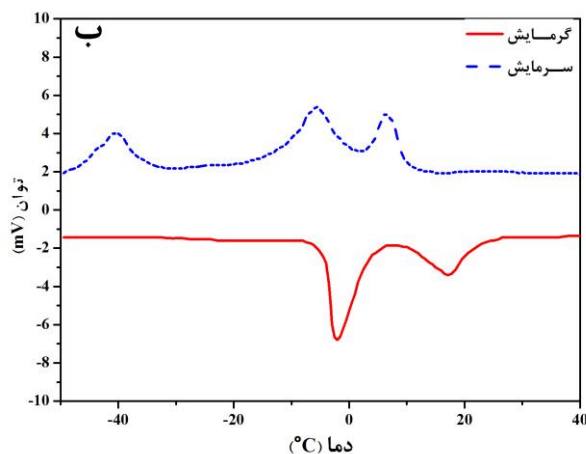
جدول ۱. دمای شروع و پایان استحاله‌های آستنیتی و مارتنزیتی در نمونه‌های ۷ و ۱۰ ساعت تف‌جوشی شده.

زمان تف جوشی (ساعت)	فرایند سرد کردن		فرایند گرم کردن	
	M_s (°C)	M_f (°C)	A_s (°C)	A_f (°C)
۷	۷	-۱۷	-۵	۱۷
۱۰	۱۱/۸	-۴۹/۷	-۸	۲۴

شکل ۹ نمودار تغییرات مدول کشسان نمونه‌ها بر حسب زمان تف‌جوشی را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود با افزایش زمان تف‌جوشی مدول کشسان نمونه‌ها افزایش می‌یابد و در فاصله زمان تف جوشی ۱ تا ۱۰ ساعت، مدول یانگ بین ۳/۶۴ تا ۴/۵۸ GPa تغییر خواهد کرد که بسیار نزدیک به مدول یانگ استخوان اسفنجی است. دو عامل فازهای تشکیل شده در نمونه و ساختار تخلخل‌ها بر مدول کشسان اثر می‌گذارد. در زمان‌های اولیه تف جوشی، تشکیل ترکیبات بین فلزی و گلوئی‌های تف جوشی بین ذرات مختلف منجر به افزایش مدول یانگ می‌شود، اگرچه کاهش درصد تخلخل نیز اثرگذار است. با افزایش زمان تف جوشی، کاهش درصد تخلخل‌ها و انقباض حفرات نقش اصلی را ایفا می‌کنند و سبب افزایش مدول یانگ می‌شوند [۲۶].

نتایج حاصل از بررسی اثر زمان تف جوشی در رفتار تغییر فازی نمونه‌های ۷ ساعت و ۱۰ ساعت تف جوشی شده، در شکل ۸ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، دمای شروع استحاله مارتنزیتی (M_s) در هر دو نمونه کمتر از دمای محیط می‌باشد (جدول ۱). همان‌طور که دیده می‌شود، با افزایش زمان تف جوشی از ۷ ساعت به ۱۰ ساعت و کاهش میزان نیکل عنصری، دمای شروع استحاله مارتنزیتی افزایش می‌یابد. به خاطر حضور رسوبات Ni_4Ti_3 در نمونه‌های ۷ ساعت و ۱۰ ساعت تف جوشی شده، مارتنزیت نوع R به وجود می‌آید. از این رو در هنگام گرم کردن، تغییرات فاز به صورت دو مرحله‌ای انجام می‌شود که مطابق است با استحاله‌های $R \rightarrow B_2$ و $B_{19}' \rightarrow R$ که پیک بلندتر مربوط به استحاله $B_{19}' \rightarrow R$ با انرژی بیشتر و پیک کوتاه‌تر مربوط به استحاله $R \rightarrow B_2$ می‌باشد [۲۲].

در نمودارهای DSC در هنگام سرد شدن، سه پیک دیده می‌شود که ناشی از حضور ترکیبات Ni_4Ti_3 در آلیاژهای نایتینول تولید شده، می‌باشد. حضور رسوبات Ni_4Ti_3 سبب می‌شود که در هنگام انجام استحاله مارتنزیتی، ابتدا آستنیت در مناطق دارای رسوب زیاد به فاز R تبدیل شود (پیک اول) و با کمتر شدن دما، فاز R به مارتنزیت B_{19}' تبدیل شود (پیک دوم)، سپس با کاهش بیشتر دما مناطق بدون رسوب به مارتنزیت B_{19}' تبدیل می‌شوند (پیک سوم) [۲۹].



شکل ۸. نمودار DSC نمونه های الف (۷ ساعت و ب) ۱۰ ساعت تف جوشی شده.

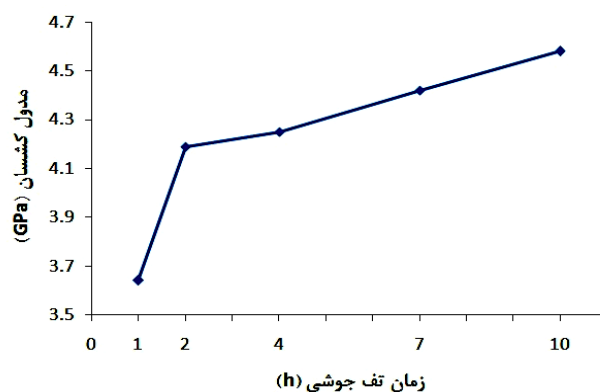
تف جوشی، میزان کرنش باقی مانده در نمونه ها کاهش می یابد، به طوریکه مقدار آن برای اولین سیکل بارگذاری-باربرداری از ۰/۰۳۵٪ (در نمونه ۱ ساعت تف جوشی شده) به ۰/۰۱۶٪ (در نمونه ۱۰ ساعت تف جوشی شده) خواهد رسید.

۴. با افزایش تعداد سیکل های بارگذاری-باربرداری در آزمون های فشاری، میزان کرنش باقی مانده به طور چشمگیری کاهش خواهد یافت و در سیکل های سوم و چهارم تغییرات کرنش باقی مانده به صفر نزدیک می شود.

۵. نتایج حاصل از بررسی منحنی های DSC در دو نمونه ۷ ساعت و ۱۰ ساعت تف جوشی شده، نشان دادند که دمای شروع استحاله های مارتنزیتی به ترتیب 7°C و $11/8^{\circ}\text{C}$ می باشد که منجر به عدم مشاهده رفتار حافظه داری در دمای اتاق خواهد شد.

پی نوشت ها

- 1- Implants
- 2- Sphincter
- 3- Shape memory effect
- 4- vacuum induction melting
- 5- electric arc melting
- 6- hot isostatic pressing
- 7- elementary powder sintering
- 8- self-propagating high temperature synthesis
- 9- metal injection molding
- 10- mechanical alloying
- 11- Stress shielding



شکل ۹. تغییرات مدول کشسان بر حسب زمان تف جوشی.

نتیجه گیری

این تحقیق جهت تولید و بررسی آلیاژ ۵۰٪ اتمی نیکل-۵۰٪ اتمی تیتانیوم صورت گرفت و در این راستا نتایج ذیل بدست آمد:

۱. با توجه به سینتیک و ترمودینامیک واکنش های صورت گرفته جهت سنتز آلیاژ NiTi، ملاحظه می شود که حذف کامل فازهای بین فلزی Ni_3Ti و Ni_4Ti_3 و حصول NiTi خالص، حتی در زمان های بالای تف جوشی تا ۱۰ ساعت، امکان پذیر نمی باشد.

۲. بررسی های ساختاری نشان داد که با افزایش زمان تف جوشی، درصد تخلخل از ۵۸/۳٪ به ۳۷/۹٪ کاهش می یابد که باعث افزایش مدول یانگ از $3/64\text{ GPa}$ به $4/58\text{ GPa}$ خواهد شد.

۳. آزمون های فشاری انجام شده نشان دادند که با افزایش زمان

- memory alloys", *Acta Materialia*, vol. 53, pp. 2703-2714, 2005.
- [10] M. H. Elahinia, M. Hashemi, M. Tabesh, and S. B. Bhaduri, "Manufacturing and processing of NiTi implants: A review", *Progress in Materials Science*, vol. 57, no. 5, pp. 911-946, 2012.
- [11] A. Sadeghi, A. Babakhani, S. M. Zebarjad, and H. Mostajabodaveh, "Use of grey relational analysis for multi-objective optimisation of NiTiCu shape memory alloy produced by powder metallurgy process", *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, vol. 25, no. 16, pp. 2093-2101, 2014.
- [12] J. Mentz, J. Frenzel, M. F. X. Wagner, K. Neuking, G. Eggeler, H. P. Buchkremer, and D. Stöver, "Powder metallurgical processing of NiTi shape memory alloys with elevated transformation temperatures", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 491, no. 1-2, pp. 270-278, 2008.
- [13] J. M. Dutkiewicz, W. Maziarz, T. Czeppe, L. Lityńska, W. K. Nowacki, S. P. Gadaj, J. Luckner, and E. A. Pieczyska, "Powder metallurgy technology of NiTi shape memory alloy", *The European Physical Journal Special Topics*, vol. 158, no. 1, pp. 59-65, 2008.
- [14] M. Bram, A. Ahmad-Khanlou, A. Heckmann, B. Fuchs, H. P. Buchkremer, and D. Stöver, "Powder metallurgical fabrication processes for NiTi shape memory alloy parts", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 337, no. 1-2, pp. 254-263, 2002.
- [15] C. Greiner, S.M. Oppenheimer and D.C. Dunand, "High strength, low stiffness, porous NiTi with superelastic properties", *Acta Biomaterialia*, vol. 1, pp. 705-716, 2005.
- [16] B. Li, L. Rong and Y. Li, "Stress-strain behavior of porous Ni-Ti shape memory intermetallics synthesized from powder sintering", *Intermetallics*, vol. 8, pp. 643-646, 2000.
- [17] J. Laeng, Z. Xiu, X. Xu, X. Sun, H. Ru, and Y. Liu, "Phase formation of Ni-Ti via solid state reaction", *Physica Scripta*, vol. T129, pp. 250-254, 2007.
- [18] R. Gupta, M. Gupta, S. K. Kulkarni, S. Kharrazi, A. Gupta, and S. M. Chaudhari, "Thermal stability of nanometer range Ti/Ni multilayers", *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 4, pp. 2213-2219, 2006.
- [19] J. C. Hey, and A. P. Jardine, "Shape memory TiNi synthesis from elemental powders", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 188, no. 1-2, pp. 291-300, 1994.
- [20] S. L. Zhu, X. J. Yang, D. H. Fu, L. Y. Zhang, C. Y. Li, and Z. D. Cui, "Stress-strain behavior of porous NiTi alloys prepared by powders sintering", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 408, no. 1-2, pp. 264-271, 2005.
- 12- Li
- 13- Differential Scanning Calorimetry (DSC)
- 14- Zhu
- 15- Bram
- 16- Collection
- 17- Shrinkage
- ### منابع و مراجع
- [1] M. Kaya, N. Orhan, B. Kurt, and T. I. Khan, "The effect of solution treatment under loading on the microstructure and phase transformation behavior of porous NiTi shape memory alloy fabricated by SHS", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 475, pp. 378-382, 2009.
- [2] L. Petrini, and F. Migliavacca, "Biomedical Applications of Shape Memory Alloys", *Journal of Metallurgy*, vol. 2011, pp. 1-15, 2011.
- [3] S. M. Seyyed Aghamiri, M. N. Ahmadabadi, and S. Raygan, "Combined effects of different heat treatments and Cu element on transformation behavior of NiTi orthodontic wires", *J Mech Behav Biomed Mater*, vol. 4, no. 3, pp. 298-302, 2011.
- [4] R. Piquard, A. D'Acunto, P. Laheurte, and D. Dudzinski, "Micro-end milling of NiTi biomedical alloys, burr formation and phase transformation", *Precision Engineering*, vol. 38, no. 2, pp. 356-364, 2014.
- [۵] حمید بهادریان پاریزی، غلامحسین اکبری، محمد حبیبی پارسا، "بررسی رفتار فشار گرم آلیاژ سوپر الاستیک و حافظه دار نایتینول NiTi"، *مجله مهندسی متالورژی* ۵۲، ۳-۷، ۱۳۹۲.
- [6] M. C. Carroll, C. Somsen, and G. Eggeler, "Multiple-step martensitic transformations in Ni-rich NiTi shape memory alloys", *Scripta Materialia*, vol. 50, pp. 187-192, 2004.
- [7] S. K. Sadrnezhad, and A. R. Selahi, "Effect of Mechanical Alloying and Sintering on Ni-Ti Powders", *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 19, pp. 475-486, 2004.
- [۸] شهریار اکبری نیا، سید خطیب الاسلام صدرنژاد، سید علیرضا حسینی، فرزاد اکبری نیا، "تولید ترکیب NiTi نانوساختار با استفاده از فرآیند آلیاژسازی مکانیکی و نانوکریستالیزاسیون فاز آمورف"، *فصل نامه علمی-پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد*، سال ۶، شماره ۴، ۱-۹، ۱۳۹۱.
- [9] S. D. Prokoshkin, I. Y. Khmelevskaya, S. V. Dobatkin, I. B. Trubitsyna, E. V. Tatyannin, V. V. Stolyarov, and E. A. Prokofiev, "Alloy composition, deformation temperature, pressure and post-deformation annealing effects in severely deformed Ti-Ni based shape

mechanism and anisotropy in pore structure”, *Acta Materialia*, vol. 48, no. 15, pp. 3895-3904, 2000.

- [26] Z. Guo, H. Xie, F. Dai, H. Qiang, L. Rong, P. Chen and F. Huang, “Compressive behavior of 64% porosity NiTi alloy: An experimental study”, *Materials Science and Engineering A*, vol. 515, pp. 117–130, 2009.
- [27] J. L. Xu, L. Z. Bao, A. H. Liu, X. F. Jin, J. M. Luo, Z. C. Zhong, Y. F. Zheng, “Effect of pore sizes on the microstructure and properties of the biomedical porous NiTi alloys prepared by microwave sintering”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 645, pp. 137-142, 2015.
- [28] X. P. Zhang "Superelasticity decay of porous NiTi shape memory alloys under cyclic strain-controlled fatigue conditions", *Materials Science and Engineering A*, vol. 481–482, pp. 170–173, 2008.
- [29] W. C. Genlian fan "Origin of abnormal multi-stage martensitic transformation behavior in aged ni-rich Ti–Ni shape memory alloys", *Acta Materialia*, vol. 52, pp. 4351-4362, 2004.
- [20] 268, 2005.
- [21] M. D. McNeese, D. C. Lagoudas, and T .C. Pollock, “Processing of TiNi from elemental powders by hot isostatic pressing”, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 280, no. 2, pp. 334-348, 2000.
- [22] J. Frenzel, E.P. George, A. Dlouhy, Ch. Somsen, M.F.-X. Wagner and G. Eggeler, “Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys”, *Acta Materialia*, vol. 58, pp. 3444–3458, 2010.
- [23] S. L. Zhu, X. J. Yang, F. Hu, S. H. Deng, and Z. D. Cui, “Processing of porous TiNi shape memory alloy from elemental powders by Ar-sintering”, *Materials Letters*, vol. 58, no. 19, pp. 2369-2373, 2004.
- [24] A. M. Locci, R. Orrù, G. Cao, and Z. A. Munir, “Field-activated pressure-assisted synthesis of NiTi”, *Intermetallics*, vol. 11, no. 6, pp. 555-571, 2003.
- [25] B. Y. Li, L. J. Rong, Y. Y. Li, and V. E. Gjunter, “Synthesis of porous Ni–Ti shape-memory alloys by self-propagating high-temperature synthesis: reaction