استحاله‌های مارتنزیتی چندمرحله‌ای در تک‌کریستال آلیاژ $Ni_{51}Ti_{49}$ بااستفاده‌از آزمایش‌های DSC

جعفر خلیل علافی[*1] و بهنام امین احمدی

دانشگاه صنعتی سهند تبریز، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته و فرآوری مواد معدنی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۷/۴/۹، **تاریخ دریافت نسخهٔ اصلاح‌شده:** ۱۳۸۷/۹/۴، **تاریخ پذیرش قطعی:** ۱۳۸۷/۱۰/۵

چکیده در تحقیق حاضر استحاله‌های چندمرحله‌ای مارتنزیتی در تک‌کریستال آلیاژ $Ni_{51}Ti_{49}$ با روش کالریمتری تفرقی روبشی مطالعه‌شده است. نمونه‌ای از آلیاژ مذکور پس‌از عملیات آنیل محلولی تحت پیرسازی در ۴۰۰°C به‌مدت ۱۰ دقیقه تا ۵۰ ساعت قرار گرفت. بلافاصله پس‌از هر مرحله، عملیات پیرسازی و آزمایش DSC روی نمونه انجام شد. نتایج نشان داد که استحاله مارتنزیتی در زمان‌های پیرسازی کم (۱۰ تا ۴۵ دقیقه) در دو مرحله، متوسط در ۷۵ تا ۲۴۰دقیقه و زیاد در سه مرحله، به‌مدت بیش‌از ۸ ساعت انجام می‌شود. درواقع تک‌کریستال‌ها مانند پلی‌کریستال‌های آلیاژ NiTi در رابطه با استحالهٔ چندمرحله‌ای مارتنزیتی مورد تحقیق‌به وسیلهٔ DSC براثر زمان پیرسازی، رفتار ۲_۳_۲ از خود نشان می‌دهند.

کلمات کلیدی آلیاژهای حافظه‌دار نیکل_تیتانیم، استحاله‌های مارتنزیتی چندمرحله‌ای، آزمایش DSC، تک‌کریستال NiTi، عملیات پیرسختی، رسوبات Ni_4Ti_3.

DSC Studies of Multi Step Martensitic Transformations in a Single Crystal of $Ni_{51}Ti_{49}$ Alloy

J. Khalil-Allafi* and B. Amin Ahmadi

Research Center for Advance Materials and Mineral Processing, Sahand University of Technology

Abstract In the present work multi step martensitic transformations of $Ni_{51}Ti_{49}$ single crystal has been investigated by differential scanning calorimetric (DSC). The sample with the mass of 77 mg after solution annealing treatment was aged at 400°C for different aging times between 10 minutes and 50 hours. DSC experiments have been performed on the sample after each aging treatment. Results show that for low aging times (10 to 45 minutes) martensitic transformations occur in two steps, for middle aging times (75 minutes to 4 hours) in three steps and higher aging times (more than 8 hours) martensitic transformations occur in two steps again. Indeed, the multi step martensitic transformations in single crystals of NiTi alloys indicate 2-3-2 behavior in DSC curves with aging times like polycrystals. In the present investigation proposed mechanism related to the multi step martensitic transformation in single crystals and polycrystals such as heterogeneity of composition in both microscopic and macroscopic scale and existence of stress fields around the Ni_4Ti_3 particles have been discussed.

Keywords Niti Shape Memory Alloys, Multi Step Martensitic Transformations, Differential Scanning Calorimetry (DSC), Niti Single Crystal, Aging Treatment, Ni_4Ti_3 Precipitation.

***عهده‌دار مکاتبات**

نشانی: تبریز، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته و فرآوری مواد معدنی.

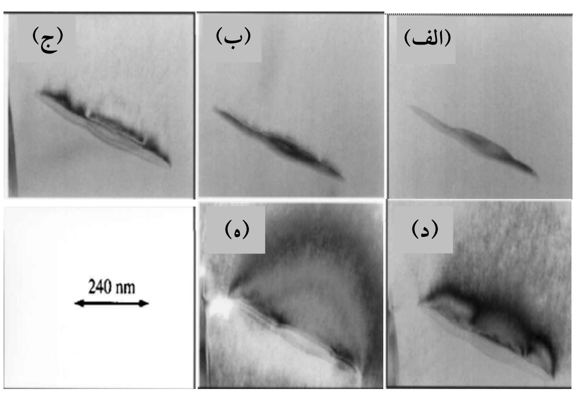
تلفن: ۰۴۱۲_۳۴۵۹۴۵۴، **دورنگار:** ۰۴۱۲_۳۴۴۴۳۳۳، **پیام‌نگار:** allafi@sut.ac.ir

۱_ مقدمه

آلیاژهای NiTi با مقادیر تقریباً مساوی از اتم‌های Ni و Ti دارای خصوصیات سوپرالاستیکی و حافظه‌داری دارند. این ویژگی ها در ارتباط با استحالهٔ فاز B2 به فاز R و استحالهٔ مارتنزیتی B19′ هستند. فاز B2 به‌منزلهٔ فاز دمای بالای آستنیت ساختاری ازنوع کلریدسریم دارد. ساختار فاز R و B19′ به‌ترتیب رمبوهدرال و منوکلینیک است [۱_۳]. فاز R درآلیاژهای NiTi غنی از نیکل که حاوی رسوبات Ni_4Ti_3 است، به منزلهٔ فاز میانی بین دو فاز B2 و B19′ ظاهر می‌شود؛ ولی اگر آلیاژ در حالت آنیل محلولی باشد در اثر سرد کردن، فاز B2 در یک استحالهٔ تک‌مرحله‌ای به‌فاز B19′ تبدیل می‌شود که دراین‌صورت در منحنی DSC آن فقط یک پیک مشاهده می‌شود. فاز B19′ از لحاظ ترمودینامیکی پایدارتر از فاز R است. تشکیل فاز B19′ باعث ایجاد کرنش استحاله‌ای زیادی درحدود ۱۰٪ می‌شود. به همین دلیل رسوبات و نابجایی های تشکیل شده در نتیجهٔ عملیات کار سرد یا عملیات پیرسازی، تشکیل فاز B19′ را با مشکل روبرو می کند. پس با انجام عملیات پیرسازی که رسوبات Ni_4Ti_3 تشکیل می شوند، استحالهٔ مارتنزیتی به جای یک مرحله در چند مرحله انجام می‌گیرد؛ زیرا تشکیل فاز R از فاز B2 با کرنش استحاله‌ای کم (حدود یک درصد) همراه است؛ بنابراین تحت این شرایط انجام استحالهٔ B2→R از لحاظ انرژی نیز امکانپذیر است [۱_۷].

محققان دلایل و مکانیزم های مختلفی ذکر کرده اند که چرا استحاله های مارتنزیتی در چند مرحله اتفاق می افتند. Miyazaki و همکارانش علت این امر را به اتمسفر عملیات حرارتی مورد استفاده، نسبت دادند [۸]. مکانیزم های ارائه شده در رابطه با استحالهٔ مارتنزیتی چند مرحله ای را می توان در سه گروه طبقه‌بندی کرد:

۱. هر دو فاز R و B19′ ابتدا در کنار رسوبات Ni_4Ti_3 جوانه‌زده و سپس به داخل زمینه رشد می کنند. اگرچه نحوهٔ رشد این دو فاز متفاوت است، فاز R به صورت آرام و بدون وقفه رشد می‌کند؛ ولی فاز B19′ به‌صورت ناگهانی جوانه‌زده و به‌سرعت تا اندازه نهایی رشد می‌کند؛ بنابراین به فوق تبرید زیادی نیاز دارد. Bataillard و همکارانش مکانیزمی براساس وجود تنش‌های کوهرنسی در اطراف رسوبات Ni_4Ti_3 برای استحالهٔ نیاز چند مرحله ای مارتنزیتی، پیشنهاد کردند که تحقیقاتی که به وسیلهٔ TEM با بزرگ‌نمایی بالا انجام‌شده، وجود میدان‌های تنشی اطراف رسوبات را تأیید می کند. شکل ۱ تصاویر TEM و حضور تنش های کوهیرنسی در اطراف یک رسوب Ni_4Ti_3 به صورت مناطق تیره رنگ در شرایط مختلف تفرق را آشکارا نشان می دهد [۹]. دماهای استحاله در نواحی نزدیک ذرات که در این مناطق تنش‌های کوهیرنسی اهمیت زیادی دارند، متفاوت با نواحی دور از ذرات اند که در این نواحی تنش های کوهیرنسی اهمیتی ندارند؛ بنابراین این دو منطقه در دماهای بالا (نزدیک ذرات) و دماهای پایین (دوراز ذرات) استحاله می‌کنند. Gall و همکارانش نیز به‌این نتیجه رسیدند که



شکل ۱. تصاویر TEM و حضور تنش‌های کوهرنسی در اطراف یک رسوب Ni_4Ti_3 به‌صورت مناطق تیره‌رنگ در شرایط مختلف تفرق [۹].

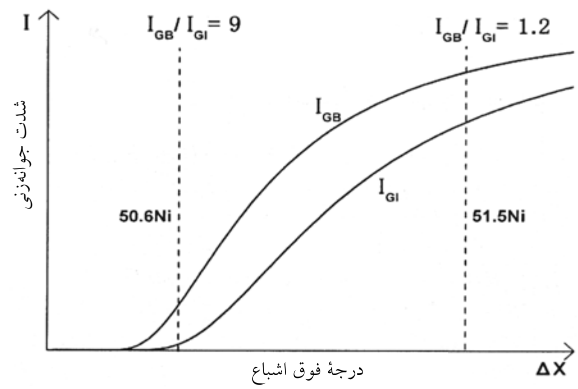
میدان های تنشی اطراف رسوبات Ni_4Ti_3 به انجام استحالهٔ مارتنزیتی کمک می کند. با توجه به این مکانیزم سه پیک مشاهده‌شده در منحنی DSC را می توان این گونه توضیح داد که مرحلهٔ اول استحالهٔ مربوط به تبدیل فاز B2 به فاز R در فصل مشترک رسوب / زمینه است. مرحلهٔ دوم استحاله مربوط به استحالهٔ فاز R به B19′ فقط در مناطقی است که تحت تأثیر میدان های تنشی اطراف رسوبات است. مرحلهٔ سوم مربوط به تشکیل فاز B19′ از فاز R در زمینه است که در این مناطق میدان‌های تنشی ناشی‌از رسوبات وجود ندارد [۱۰،۵].

۲. دکتر علافی و همکارانش انجام چندمرحله ای استحالهٔ مارتنزیتی را به ترکیبی از عوامل (i) کاهش نیکل در زمینه، به علت تشکیل و رشد رسوبات Ni_4Ti_3 با افزایش زمان پیرسازی و (ii) تفاوت در موانع موجود برای جوانه زنی فاز R (۱٪ کرنش برشی) و برای فاز B19′ (۱۰٪ کرنش برشی) دانسته اند. آنها همچنین براساس مشاهدات ریز ساختاری توسط TEM نظریهٔ دیگری را بر مبنای جوانه زنی غیر همگن در مرز دانه ها بیان کردند و نشان دادند که رسوبات Ni_4Ti_3 در اطراف مرز دانه ها و ناخالصی ها تشکیل می شوند و قسمت عمده ای از دانه بدون رسوب است. بنابراین انجام استحالهٔ مارتنزیتی به این صورت است که ابتدا فاز R در منطقه شامل رسوبات تشکیل می شود. سپس فاز B19′ از فاز R در منطقهٔ شامل رسوبات تشکیل می شود. سومین مرحله تشکیل فاز B2 به B19′ در مناطق عاری‌از رسوب است [۱۰،۵،۴].

۳. Fan و همکارانش نیز مکانیزمی براساس نظریه های دکتر علافی و Battaillard پیشنهاد کردند که براساس غیرهمگنی در مقیاس کوچک به دلیل تشکیل رسوبات با فاصلهٔ کم در زمینه می باشد. آنها آزمایش هایی را بر روی تک کریستال و بعدها روی پلی کریستال که عملیات کارسرد و تبلور مجدد روی آن انجام شده بود، انجام دادند و استحالهٔ سه مرحله‌ای را فقط در پلی‌کریستال مشاهده کردند و به‌این نتیجه رسیدند که تأثیر مرزدانه در این مکانیزم زیاد است. مراحل مربوط به استحاله به‌این‌صورت است:

۱. تشکیل فاز R در نواحی مرزدانه حاوی رسوبات.
۲. تشکیل فاز B19′ در نواحی مرزدانه حاوی رسوبات.
۳. تشکیل فاز B19′ در مناطقی از داخل دانه که عاری‌از رسوب است [۱۰،۵].

Fan و همکارانش انجام استحالهٔ چندمرحله‌ای مارتنزیتی را با بررسی سینتیک جوانه‌زنی ذرات Ni_4Ti_3 در پلی کریستال آلیاژ NiTi توجیه کردند. دراثر پیرسازی آلیاژهای NiTi غنی‌از نیکل ذرات Ni_4Ti_3 در زمینهٔ فاز B2 تشکیل می شوند و مقدار نیکل زمینه را کم می‌کنند تاحدی‌که مقدار نیکل به‌مقدار تعادلی خود برسد. برای این منظور باید محلول جامد، فوق اشباع باشد. به عبارت دیگر غلظت عنصر حل شونده باید بیشتر از محدودهٔ حلالیت آن در محلول جامد باشد که این شرایط در حالت کوئنچ کردن آلیاژ NiTi به دست می آید. با افزایش مقدار فوق اشباع مقدار منفی ΔG_V به منزلهٔ نیروی محرکه برای تشکیل رسوبات افزایش می یابد بنابراین در فوق اشباع های کم سد جوانه‌زنی بی‌نهایت است که درحقیقت سرعت جوانه‌زنی صفر خواهد شد. در درجهٔ فوق اشباع خیلی بالا حالت عکس پیش می آید؛ سد جوانه زنی صفر می شود که در این حالت سرعت جوانه زنی به حداکثر مقدار خود می رسد. با توجه به این توضیحات شکل متداول سرعت جوانه‌زنی به‌صورت تابعی از درجهٔ فوق اشباع یا نیروی محرکه به صورت منحنی پله ای در شکل۲ آمده است. لازم به‌ذکر است که در شکل۲ درجهٔ فوق‌اشباع



شکل ۲. شدت جوانه‌زنی به صورت تابعی از درجهٔ فوق اشباع نیکل در آلیاژهای NiTi برای مناطق داخل‌دانه و مرزدانه.

به‌صورت تقسیم مقدار نیکل در آلیاژ به‌حد حلالیت نیکل در آن دما تعریف می‌شود. باتوجه‌به‌شکل ۲ ملاحظه می‌شود که در درجات فوق اشباع کم، سرعت جوانه‌زنی در مرزدانه (I_{GB}) بسیار بیشتر از داخل‌دانه (I_{GI}) است؛ ولی در درجهٔ فوق‌اشباع بالا تفاوت زیادی بین سرعت جوانه‌زنی در مرزدانه و داخل دانه وجود ندارد. بااستفاده‌از شکل ۲ می‌توان به‌این سؤال پاسخ داد که چه موقع جوانه‌زنی در مرزدانه خواهیم داشت و چه موقع جوانه‌زنی به‌صورت همگن انجام می‌شود. درحالتی‌که مقدار نیکل کم است (۵۰/۶ درصد اتمی) سرعت جوانه‌زنی پایین و جوانه‌زنی رسوبات Ni_4Ti_3 به‌مرزدانه حساس است. در این حالت سرعت جوانه‌زنی در مرزدانه خیلی بیشتر از داخل دانه است که در شکل ۲ هم مشاهده می‌شود. درنتیجه رسوبات در مرزدانه تشکیل می‌شود و داخل دانه رسوبی وجود ندارد. وقتی مقدار نیکل در آلیاژ به ۵۱/۵ درصد اتمی افزایش می‌یابد، اختلاف بین سرعت جوانه‌زنی در مرزدانه و داخل‌دانه کاهش می‌یابد که‌دراین حالت جوانه‌زنی و تشکیل رسوب به‌صورت یکنواخت و بدون تأثیر مرزدانه انجام می‌شود. درنتیجه درجهٔ فوق‌اشباع بالا یا درصد نیکل زیاد منجر به‌توزیع یکنواخت رسوبات می‌شود [۱۲].

مکانیزم‌های انجام سه‌مرحله‌ای استحالهٔ مارتنزیتی با مقدار نیکل کم در آلیاژ NiTi به‌این‌صورت است:

۱. انجام استحالهٔ فاز B2 به R در مناطق مرزدانه که چگالی ذرات Ni_4Ti_3 بالاست.
۲. انجام استحالهٔ فاز B2 به‌فاز B19′ در داخل دانه که عاری‌از رسوبات Ni_4Ti_3 است.
۳. انجام استحالهٔ فاز R به‌فاز B19′ در مناطق مرزدانه‌ای [۱۲].

در تحقیق حاضر استحالهٔ چندمرحله‌ای مارتنزیتی در تک کریستال آلیاژ NiTi با ۵۱٪ نیکل مطالعه شده است.

۲_ نحوهٔ انجام آزمایش

در این تحقیق تک‌کریستال NiTi با ۵۱٪ اتمی نیکل استفاده شده است. این تک‌کریستال به‌روش بریجمن در دانشگاه تومسک روسیه تهیه شده است. مراجع [۱۴،۱۵] اطلاعات بیشتر را دررابطه‌با این تک‌کریستال ارائه می‌دهند. آزمایش‌های DSC برای نمونه‌ای به‌وزن ۷۷ میلی‌گرم از این آلیاژ پس‌از اعمال عملیات آنیل محلولی و عملیات پیرسازی با زمان‌های متفاوت در کورهٔ موفلی انجام شد. بدین‌ترتیب که ابتدا نمونه تحت عملیات آنیل محلولی در دمای ۸۵۰°C به‌مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت و در آب کوئنچ شد. آزمایش DSC روی این نمونه انجام شد. عملیات پیرسازی در دمای ۴۰۰°C با زمان‌های متفاوت، از ۱۰ دقیقه تا ۵۰ ساعت، و بلافاصله انجام آزمایش DSC روی نمونه بعداز هر مرحله پیرسختی انجام شد. برای تعیین دماهای تغییرحالت و بررسی استحالهٔ چندمرحله‌ای مارتنزیتی از آزمایش‌های DSC ازنوع TA instrument 2920CE استفاده‌شده است. درابتدا نمونه تا دمای ۱۲۰°C گرم می‌شود و ۳ دقیقه برای رسیدن به حالت تعادل در این دما نگهداری می‌شود.

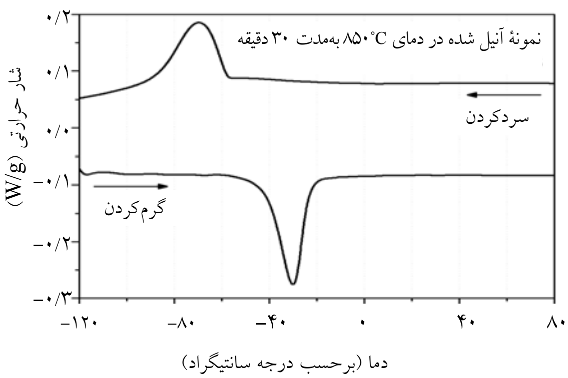
با سردکردن نمونه با سرعت ۱۰˚C/min تا دمای۱۲۰˚C_ اندازه‌گیری DSC شروع می‌شود. نمونهٔ سردشده تا دمای ۱۲۰˚C_، ۳ دقیقه در این دما نگهداری می‌شود و دوباره تا دمای ۱۲۰˚C گرم می‌شود. سرعت گرم‌کردن نمونه ۱۰˚C/min است.

۳_ نتایج و بحث

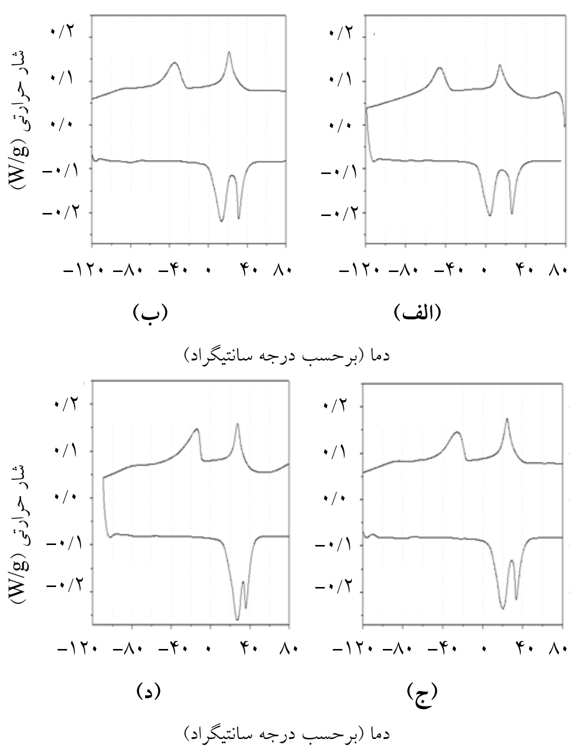
شکل۳ منحنی DSC برای نمونهٔ آنیل‌شده در دمای ۸۵۰˚C به‌مدت ۳۰ دقیقه را نشان می‌دهد. که در منحنی DSC درحین سردکردن‌و درحین گرم‌کردن نمونه، یک پیک مشاهده می‌شود. درحین‌سردکردن، آستنیت با ساختار کریستالی B2 به مارتنزیت با ساختار کریستالی B19′ تبدیل می‌شود. درحین گرم‌کردن استحالهٔ معکوس انجام می‌شود. دماهای استحاله عبارت‌اند از:

M_s=−۵۸˚C, M_f=−۸۹˚C, A_s=−۵۲˚C, A_f=−۱۸˚C

شکل۴ منحنی‌های DSC را برای نمونه‌ای نشان می‌دهد که در دمای ۴۰۰˚C برای زمان‌های ۴۵،۳۰،۲۰،۱۰ دقیقه تحت عملیات پیرسازی قرارگرفته‌است.استحالهٔ‌مارتنزیتی‌برای‌تک‌کریستال $Ni_{51}Ti_{49}$ هم در حین سردکردن و هم حین گرم‌کردن، در دو مرحله انجام می‌شود. دراثر عملیات پیرسازی رسوبات کوهیرنت Ni_4Ti_3 تشکیل می‌شوند که مقاومت زیادی در مقابل برش و تغییرات واریانت شبکه‌ای فاز B19′، ایجاد می‌کنند. اما با توجه به اینکه تشکیل فاز R با تغییرشکل شبکه‌ای کوچک‌تری (حدود ۱٪) همراه است رسوبات Ni_4Ti_3 به جوانه‌زنی فاز R کمک می‌کنند. به‌این‌ترتیب که دراثر تشکیل رسوبات کوهرنت عدسی‌شکل Ni_4Ti_3 در فاز مادر، تنش‌های کوهرنسی در اطراف رسوب ایجاد می‌شود و آستنیت را درجهت <۱۱۱> تحت تنش‌های کششی قرار می‌دهد. این امر باعث‌جوانه‌زنی راحت‌تر فاز R در اطراف رسوبات Ni_4Ti_3 می‌شود؛ زیرا تشکیل فاز R در تطابق کریستالوگرافیکی با فاز مادر است و باعث خنثی‌شدن تنش‌های



شکل۳. منحنی DSC نمونهٔ آنیل محلولی شده‌در‌دمای ۸۵۰˚C به مدت ۳۰دقیقه.

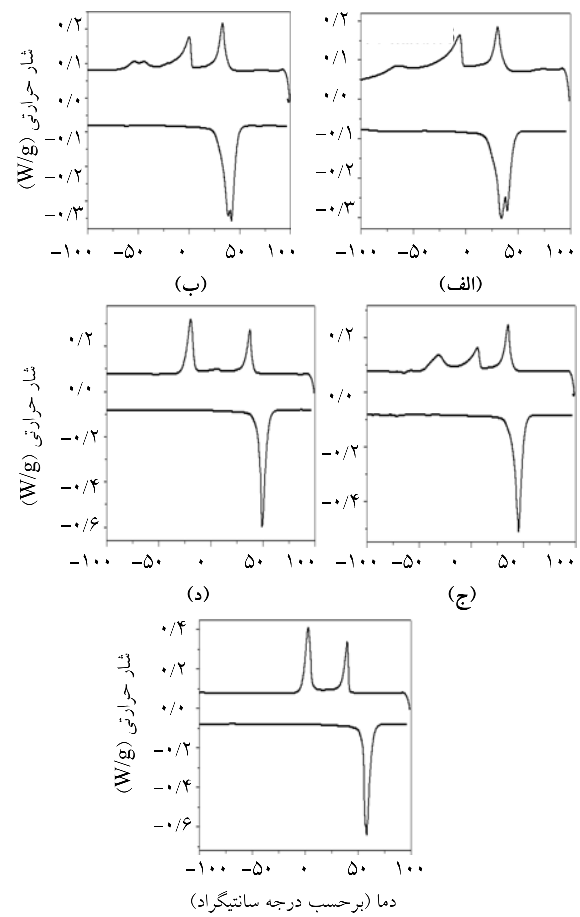


شکل۴. منحنی‌های DSC برای نمونه‌ای که دردمای ۴۰۰˚C برای زمان‌های، (الف) ۱۰، (ب) ۲۰، (ج) ۳۰ و (د) ۴۵ دقیقه تحت عملیات پیرسازی قرار گرفته است.

کوهرنسی اطراف رسوبات می‌شود. بنابراین وجود رسوبات Ni_4Ti_3 به ایجاد فاز R کمک می‌کند و انرژی کل سیستم را

کاهش می دهد [۱۳]. همچنین درحین گرم کردن فاز مارتنزیت با ساختار $B19'$ ابتدا به فاز R و سپس با ادامهٔ گرم کردن به فاز آستنیت تبدیل می شود. با افزایش زمان عملیات پیرسازی، پیک مربوط به استحالهٔ $B19'$ به R درحین گرم کردن به پیک مربوط به استحالهٔ R به B2 نزدیک تر می شود و در زمان پیرسازی، ۴۵ دقیقه دو پیک روی هم قرار می گیرند.

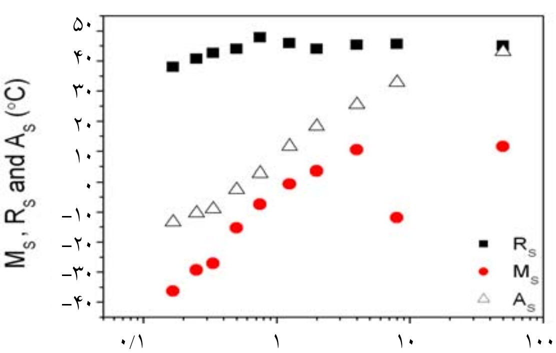
درشکل ۵ نیز منحنی های DSC برای نمونه ای که در دمای ۴۰۰°C برای زمان های ۱/۲۵، ۲، ۴، ۸، ۵۰ ساعت تحت عملیات پیرسازی قرار گرفته، ملاحظه می شود. شکل های ۵



شکل ۵. منحنی های DSC برای نمونه‌ای که دردمای ۴۰۰°C برای زمان‌های، (الف) ۱/۱۵، (ب) ۲،(ج) ۴،(د) ۸ و(ه) ۵۰ ساعت تحت عملیات پیرسازی قرار گرفته است.

(الف) و ۵ (ب) و۵ (ج) نشان می‌دهند که انجام عملیات پیرسازی در دمای ۴۰۰°C برای زمان‌های ۱/۲۵، ۲، ۴ ساعت باعث می‌شود که‌درحین سردکردن تغییرحالت در ۳ مرحله رخ دهد. درحین گرم‌کردن نیز ابتدا در ۲ مرحله که پیک مربوط به استحاله $B19'$ به R و R به B2 روی هم قرار گرفته‌اند و در زمان پیرسازی۴ ساعت کاملاً درهم ادغام شده اند؛ یعنی استحالهٔ معکوس در یک مرحله انجام می شود؛ یعنی بدون تشکیل فاز R، مستقیماً فاز $B19'$ به فاز B2 تبدیل می‌شود. با افزایش زمان پیرسازی به زمان‌های ۸ و ۵۰ ساعت درهمان دمای ۴۰۰°C، ازروی منحنی DSC شکل های ۵ (د) و ۵ (ه) ملاحظه می شود که استحالهٔ مارتنزیتی درحین‌سردکردن در دو مرحله و درحین‌گرم‌کردن در یک مرحله انجام می‌شود.

درشکل ۶ منحنی تغییرات دمای M_S، R_S و A_S به‌صورت تابعی از زمان پیرسازی ملاحظه می شود. با افزایش زمان پیرسازی درابتدا تغییرات افزایشی M_S و A_S سریع است و بعد روند افزایشی کاهش می‌یابد. باتوجه‌به اینکه آلیاژ از نیکل غنی (۵۱٪ درصد اتمی نیکل) است، انتظار می‌رود که حین عملیات پیرسازی در ۴۰۰°C رسوبات شبه‌پایدار کوهرنت عدسی‌شکل Ni_4Ti_3 درزمینه به‌وجود آید. تشکیل این رسوبات دو تأثیر



شکل ۶. منحنی تغییرات دمای M_S، R_S، A_S به صورت تابعی از زمان پیرسازی در دمای ۴۰۰°C.

عمده در ریزساختار ایجاد می‌کند. (الف) به‌دلیل غنی بودن این رسوبات از نیکل، زمینه کاسته می‌شود. کاهش میزان نیکل در زمینه با افزایش زمان پیرسازی در اثر رشد رسوبات، موجب افزایش دماهای تغییرحالت‌ها ازجمله M_S و A_S می‌شود. (ب) به‌دلیل کوهرنت‌بودن این رسوبات میدان‌های تنشی موضعی در اطراف رسوبات درزمینه ایجاد می‌شود که هر دوی این عوامل بر ترتیب انجام تغییرحالت‌ها و همچنین‌بر دماهای‌تغییرحالت‌ها تأثیر می گذارد. علت کاهش دمای M_S در زمان پیر کردن ۸ ساعت به این دلیل است که دراین زمان پیرکردن، پیک دوم و سوم استحالهٔ مارتنزیتی حین سردکردن به‌یک پیک تبدیل می‌شوند و برای انجام استحالهٔ مارتنزیتی در یک مرحله به‌جای دو مرحله به نیروی محرکهٔ بیشتر یا M_S کمتری نیاز است. با افزایش زمان پیرسازی ملاحظه می‌شود که‌دمای R_S درزمان‌های پیرسازی کم افزایش می‌یابد و به مقدار ثابتی می‌رسد دلیل ثابت‌ماندن R_S با افزایش زمان پیرسازی را می توان این‌گونه توضیح داد که با افزایش زمان پیرسازی، کاهش دمای R_S به‌دلیل‌کاهش‌میدان‌های تنشی اطراف‌رسوبات‌دراثر‌کاهش کوهیرنسی رسوبات، با افزایش دمای R_S به‌دلیل کاهش نیکل زمینه، به‌تعادل رسیده و دمای R_S تقریباً ثابت باقی می‌ماند [۵،۱].

نتایج ارائه‌شده در این تحقیق نشان می‌دهد که برخلاف یافته‌های Fan و همکارانش، در زمان‌های متوسط پیرسازی، استحالهٔ مارتنزیتی در سه مرحله انجام می گیرد. علت اینکه Fan و همکارانش استحالهٔ سه‌مرحله‌ای را در تک‌کریستال NiTi مشاهده نکردند، این است که زمان پیرسازی مناسب یعنی زمان‌های متوسط برای آلیاژ خود، انتخاب نکردند که این زمان پیرسازی مناسب شدیداً تابعی از میزان نیکل آلیاژ و دمای پیرسازی است.

Dlouhy و همکارانش استحاله‌های‌مارتنزیتی‌چندمرحله‌ای را در تک‌کریستال NiTi مشاهده کردند. آنها برای تشریح این پدیده در تصاویر TEM فاصلهٔ بین رسوبات Ni_4Ti_3 را مطالعه کردند و به این نتیجه رسیدند که با افزایش زمان پیرسازی فاصلهٔ متوسط بین رسوبات افزایش می یابد و وقتی فاصلهٔ متوسط بین رسوبات از یک مقدار بحرانی افزایش یابد، استحالهٔ مارتنزیتی در سه مرحله حین سردکردن انجام می‌شود [۱۴،۱۰].

با توجه به موارد ذکر شده می توان نتیجه گرفت که استحاله‌های مارتنزیتی چندمرحله‌ای می‌تواند در تک‌کریستال NiTi غنی از نیکل انجام شود تحت عملیات پیرسختی قرارگرفته و با توزیع یکنواخت رسوبات Ni_4Ti_3 وبدون‌وجودغیرهمگنی میکروساختار در مقیاس بزرگ همراه است. که برای انجام استحالهٔ چند مرحله ای مارتنزیتی در این حالت، فاصلهٔ بین رسوبات باید از یک مقدار متوسط بیشتر شود که در تحقیق Dlouhy و همکارانش این مقدار حدود ۲۰۰ nm گزارش‌شده است. یافته های Fan و همکارانش مبنی بر اینکه غیر همگنی میکروساختاردر مقیاس‌کوچک نمی‌تواند استحالهٔ‌چندمرحله‌ای مارتنزیتی را در تک کریستال NiTi توجیه کند، با نتایج Dlouhy و همکارانش مغایرت دارد [۱۰].

Dlouhy و همکارانش به این نتیجه رسیدند که آلیاژهای NiTi که استحالهٔ دو مرحله‌ای مارتنزیتی درحین سردکردن از خود نشان می‌دهند، فضای بین ذره‌ای کمتر از ۲۰۰nm دارند. مطالعات TEM انجام‌شده به‌دست Dlouhy و همکارانش نشان می‌دهد که ابتدا فاز R در فصل مشترک تمام رسوبات با زمینه تشکیل می‌شود و به‌طور پیوسته به داخل فاز مادر رشد می‌کند. درعوض فاز B19′ در فصل مشترک تمام رسوبات با زمینه تشکیل نمی شود؛ بلکه به‌طور ناگهانی از یک فصل مشترک رسوب با زمینه شروع می‌شود و فاز B19′ از اطراف رسوب رشد می کند و به‌صورت هاله ای آن را در بر می گیرد. این اختلاف در جوانه‌زنی و رشد فاز R و B19′ به مانع جوانه‌زنی کم و کرنش استحاله‌ای پایین فاز R (۱٪) درمقایسه‌با فاز B19′ (۱۰٪) مربوط می‌شود که برای تشکیل فاز B19′ نیاز به تحت تبرید بالایی داریم [۱۰].

بنابراین با افزایش زمان پیرسازی که باعث درشت‌شدن رسوبات می‌شود و به تبع‌آن فاصلهٔ بین‌رسوبات افزایش می‌یابد و هنگامی که از مقدار بحرانی (حدود ۲۰۰nm) تجاوز کند، استحالهٔ مارتنزیتی در تک کریستال آلیاژ NiTi در سه مرحله انجام می‌شود. در مرحلهٔ‌اول و درحین سردکردن، استحالهٔ B2 به فاز R در اطراف رسوبات Ni_4Ti_3 انجام می‌شود. سپس استحالهٔ R به B19′ در دو مرحله انجام می‌شود که اولین مرحله از این استحاله دراطراف فصل مشترک رسوب با زمینه انجام می‌شود (پیک دوم). دومین مرحله از استحالهٔ R به B19′ در زمینه و دورتر از فصل مشترک رسوب با زمینه انجام می‌شود (سومین‌پیک).

با توجه به این توضیحات با افزایش زمان عملیات پیرسازی، اندازه رسوبات بزرگ‌می‌شود و تا قبل‌از اینکه فاصلهٔ بین رسوبات Ni_4Ti_3 به مقدار بحرانی خود برای انجام استحالهٔ سه‌مرحله‌ای مارتنزیتی برسد، استحالهٔ مارتنزیتی در دومرحله انجام می‌شود. با افزایش فاصلهٔ بین رسوبات دراثر افزایش زمان عملیات پیرسازی، استحاله مارتنزیتی در سه‌مرحله انجام می‌شود. با درشت‌شدن بیش‌ازحد رسوبات دراثر افزایش زیاد زمان پیرسازی (۸ ساعت)، رسوبات کوهرنسی خود را ازدست می‌دهند و به رسوبات غیرکوهرنت تبدیل می‌شوند. از این به‌بعد انجام چندمرحله‌ای استحالهٔ مارتنزیتی مستقل از فاصلهٔ متوسط رسوبات خواهدبود و دوباره تغییرحالت در دو مرحله انجام می‌شود.

۴ـ نتیجه‌گیری

۱. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که استحاله‌های مارتنزیتی سه‌مرحله‌ای در آلیاژهای NiTi در تک‌کریستال‌ها نیز می‌ تواند مانند پلی کریستال ها به وجود آید که تأییدی بریافته‌های Dlouhy و همکارانش است.

۲. انجام آزمایش‌های DSC روی تک‌کریستال NiTi با ۵۱ درصد اتمی نیکل که تحت عملیات پیرسازی در دمای ۴۰۰°C در زمان‌ های مختلف قرار گرفته است، نشان می‌دهد که استحالهٔ مارتنزیتی در زمان‌های پیرسازی کم (۱۰تا ۴۵ دقیقه) در دو مرحله انجام می‌شود در زمان‌های پیرسازی متوسط (۷۵ دقیقه تا ۴ ساعت) در سه مرحله و در زمان‌های پیرسازی زیاد (۸ و۵۰ ساعت) نیزدر دو مرحله انجام می شود. ملاحظه می شود که استحالهٔ چندمرحله‌ای مارتنزیتی در تک‌کریستال‌ها مانند پلی‌کریستال‌ها در آلیاژهای NiTi، رفتار ۲–۳–۲ با زمان پیرسازی دارد.

۳. با انجام عملیات پیرسازی در دمای ۴۰۰ °C با افزایش زمان پیرسازی دمای استحاله‌ها A_S و M_S افزایش می‌یابد که این امر ناشی از کاهش میزان نیکل زمینه دراثر تشکیل و رشد رسوبات Ni_4Ti_3 غنی از نیکل با افزایش زمان پیرسازی است. در زمان پیرسازی ۸ ساعت مشاهده شد که دمای M_S کاهش می یابد. این ناشی‌از مرحلهٔ گذر از استحالهٔ مارتنزیتی سه مرحله ای به دومرحله‌ای است. بعد با افزایش دوبارهٔ زمان پیرسازی M_S روند افزایشی خود را به‌دلیل کاهش میزان نیکل در زمینه ادامه می دهد. دمای R_S ابتدا افزایش و سپس ثابت باقی می ماند؛ به‌عبارت‌دیگر دمای R_S مستقل از زمان پیرسازی است.

مراجع

1. Kim, J.I., Liu, Y. and Miyazaki, S., "Ageing-Induced Two-Stage R-Phase Transformation in Ti-50.9at. %Ni", ***J. of Acta Materialia***, Vol. 52 (2004) 487-499.
2. Nishida, M., et al. "Experimental Consideration of Multistage Martensitic Transformation and Precipitation Behavior in Aged Ni-Rich Ti-Ni Shape Memory Alloys", ***J. of Materials***, Trans. 12 (2003) 2631-2636.
3. Kurumada, M., Kimura, Y., Suzuki, H., Kido, O., Saito, Y. and Kaito, C., "TEM Study of Early Ni_4Ti_3 Precipitation

10. Michutta, J., Somsen, Ch., Yawny, A., Dlouhy, A. and Eggeler, G., “Elementary Martensitic Transformation Processes in Ni-Rich Niti Single Crystals with Ni4Ti3 Precipitate”, ***J. of Acta Materialia***, Vol. 54 (2006) 3525-3542.
11. Khalil-Allafi, J., Eggeler, G., Schmahl, W.W. and Sheptyakov, D., “Quantitative Phase Analysis in Microstructures which Display Multiple Step Martensitic Transformations in Ni-Rich Niti Shape Memory Alloys”, ***J. of Materials Science and Engineering:A***, Vol. 438-440 (2006) 593-596.
12. Otsuka, K. and Ren, X., “Physical Metallurgy of Ti-Ni-Based Shape Memory Alloys”, ***J of Progress in Materials Science***, Vol. 50 (2005) 511-678.
13. Tadaki, T., Nakata, Y., Shimizu K. and Otsuka K., “Crystal Structure, Composition and Morphology of A Precipitate in an Aged Ti-51 At. %Ni Shape Memory Alloys”, ***Trans. JIM***, Vol. 27 No. 10 (1986) 731.
14. Kroeger, A. Dziaszyk, S., Frenzel, J., Somsen, Ch., Dlouhy, A. and Eggeler, G., “Direct Transmission Electron Microscopy Observations of Martensitic Transformations in Ni-Rich Niti Single Crystals During In Situ Cooling And Straining”, ***J. of Materials Science and Engineering:A***, Vol. 481-482 (2008) 452-456.
15. Michutta, J., Carroll, M.C, Yawny, A., Somsen, Ch., Neuking, K. and Eggeler, G., “Martensitic Phase Transformation in Ni-Rich Niti Single Crystals with One Family of Ni4Ti3 Precipitates”, ***J. of Materials Science and Engineering***, A 378 (2004) 152-156.

and R-Phase in Ni-Rich Niti Nanoparticles”, ***J. of Scripta Materialia***, Vol. 50 (2004) 1413-1416.
4. Eggeler, G., Khalil-Allafi, J., Gollerthan, S., Somsen. Ch., Schmahl, W., Sheptyakov, D., “On the Effect of Aging on Martensitic Transformation in Ni-Rich NiTi Shape Memory Alloys”, ***J. of Smart Mater. Struct***., Vol. 14 (2005) S186-S191.
5. FAN, G., Studies of the Martensitic Transformation in Aged Ti-51.5at%Ni Single Crystals, Multi-disciplinary Materials Research Center Xi’an Jiaotong University (2003) 1-37.
6. Carroll, M.C., Somsen, Ch., Eggeler, G., “Multiple-step Martensitic Transformation in Ni-Rich NiTi Shape Memory Alloys”, ***J. of Scripta Materialil***, Vol. 50 (2004) 187-192.
7. Zhoua, Y., Fan, G., Zhang, J., Ding, X., Ren, X., Sun, J., Otsuka, K., “Understanding of Multi-Stage R-Phase Transformation in Aged Ni-Rich Ti-Ni Shape Memory Alloys”, ***J. of Materials Science and Engineering:A***, Vol. 438-440 (2006) 602-607.
8. Nishida, M., Hara, T., Ohba, T., Yamaguchi, K., Tanaka, K., Yamauchi, K., Experimental Consideration of Multistage Martensitic Transformation and Precipitation Behavior in Aged Ni-Rich Ti-Ni Shape Memory Alloys ***J. of Mater. Trans***., Vol. 44 (2003) 2631-2636.
9. Bataillard, L., Bidaux, J.E. and Gotthardt, R., Interaction Between Microstructure and Multiple-Step Transformation in Binary Niti Alloys Using In-Situ Transmission Electron Microscopy Observations, Philosophical Magazine**,** Vol. 78 No. 2 (1998) 327-344.