

استحاله‌های مارتنزیتی چندمرحله‌ای در تک کریستال آلیاژ DSC با استفاده از آزمایش‌های $Ni_{51}Ti_{49}$

جعفر خلیل علافی* و بهنام امین احمدی

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

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۷/۴/۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۷/۹/۴، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۷/۱۰/۵

چکیده در تحقیق حاضر استحاله‌های چندمرحله‌ای مارتنزیتی در تک کریستال آلیاژ $Ni_{51}Ti_{49}$ با روش کالریمتری تفرقی روشی مطالعه شده است. نمونه‌ای از آلیاژ مذکور پس از عملیات آنیل محلولی تحت پیرسازی در $400^{\circ}C$ به مدت ۱۰ دقیقه تا ۵۰ ساعت قرار گرفت. بلافاصله پس از 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 ۲۴۰ دقیقه و زیاد در سه مرحله، به مدت بیش از ۸ ساعت انجام می‌شود. در واقع تک کریستال‌ها مانند پلی کریستال‌های آلیاژ NiTi در رابطه با استحاله چندمرحله‌ای مارتنزیتی مورد تحقیق به وسیله DSC بر اثر زمان پیرسازی، رفتار ۲-۳-۲ از خود نشان می‌دهند.

کلمات کلیدی آلیاژهای حافظه دار نیکل-تیتانیوم، استحاله‌های مارتنزیتی چندمرحله‌ای، آزمایش DSC، تک کریستال 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 $400^{\circ}C$ 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.

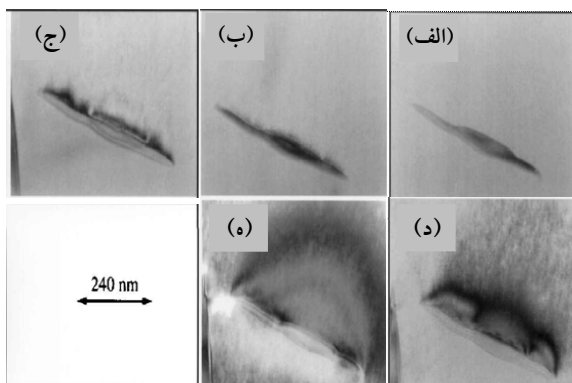
*عهده دار مکاتبات

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

تلفن: ۰۴۱۲-۳۲۵۹۴۵۴، دورنگار: ۰۴۱۲-۳۴۴۳۳۳۳، پیام نگار: allafi@sut.ac.ir

۱- مقدمه

جوانه زده و سپس به داخل زمینه رشد می کنند. اگرچه نحوه رشد این دو فاز متفاوت است، فاز R به صورت آرام و بدون وقفه رشد می کند؛ ولی فاز B19' به صورت ناگهانی جوانه زده و به سرعت تا اندازه نهایی رشد می کند؛ بنابراین به فوق تبرید زیادی نیاز دارد. Bataillard و همکارانش مکانیزمی براساس وجود تنش های کوهرنسی در اطراف رسوبات Ni_4Ti_3 برای استحاله نیاز چند مرحله ای مارتنزیتی، پیشنهاد کردند که تحقیقاتی که به وسیله TEM با بزرگ نمایی بالا انجام شده، وجود میدان های تنش اطراف رسوبات را تأیید می کند. شکل ۱ تصاویر TEM و حضور تنش های کوهرنسی 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 تنش های کوهرنسی اهمیت زیادی دارند، متفاوت با نواحی دور از ذرات اند که در این نواحی تنش های کوهرنسی اهمیتی ندارند؛ بنابراین این دو منطقه در دماهای بالا (نزدیک ذرات) و دماهای پایین (دور از ذرات) استحاله می کنند. Gall و همکارانش نیز به این نتیجه رسیدند که



شکل ۱. تصاویر TEM و حضور تنش های کوهرنسی در اطراف یک رسوب Ni_4Ti_3 به صورت مناطق تیره رنگ در شرایط مختلف تفرق [۹].

آلیاژهای NiTi با مقادیر تقریباً مساوی از اتم های Ni و Ti دارای خصوصیات سوپر الاستیکی و حافظه داری دارند. این ویژگی ها در ارتباط با استحاله فاز B2 به فاز R و استحاله مارتنزیتی B19' هستند. فاز B2 به منزله فاز دمای بالای آستنیت ساختاری از نوع کلریدسرم دارد. ساختار فاز R و B19' به ترتیب رمبوهدرال و مونوکلینیک است [۱-۳]. فاز R در آلیاژهای NiTi غنی از نیکل که حاوی رسوبات Ni_4Ti_3 است، به منزله فاز میانی بین دو فاز B2 و B19' ظاهر می شود؛ ولی اگر آلیاژ در حالت آنیل محلولی باشد در اثر سرد کردن، فاز B2 در یک استحاله تک مرحله ای به فاز B19' تبدیل می شود که در این صورت در منحنی DSC آن فقط یک پیک مشاهده می شود. فاز B19' از لحاظ ترمودینامیکی پایدارتر از فاز R است. تشکیل فاز B19' باعث ایجاد کرنش استحاله ای زیادی در حدود ۱۰٪ می شود. به همین دلیل رسوبات و نابجایی های تشکیل شده در نتیجه 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، استحاله مارتنزیتی به جای یک مرحله در چند مرحله انجام می گیرد؛ زیرا تشکیل فاز R از فاز B2 با کرنش استحاله ای کم (حدود یک درصد) همراه است؛ بنابراین تحت این شرایط انجام استحاله B2→R از لحاظ انرژی نیز امکان پذیر 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 استحاله مارتنزیتی چند مرحله ای را می توان در سه گروه طبقه بندی کرد:

۱. هر دو فاز R و B19' ابتدا در کنار رسوبات Ni_4Ti_3

برروی تک کریستال و بعدها روی پلی کریستال که عملیات کار سرد و تبلور مجدد روی آن انجام شده بود، انجام دادند و استحاله سه مرحله‌ای را فقط در پلی کریستال مشاهده کردند و به این نتیجه رسیدند که تأثیر مرزدانه در این مکانیزم زیاد است. مراحل مربوط به استحاله به این صورت 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 عاری از رسوب است [۱۰، ۵].

Fan و همکارانش انجام استحاله چند مرحله‌ای مارتنزیتی را با بررسی سینتیک جوانه‌زنی ذرات Ni_4Ti_3 در پلی کریستال آلیاژ NiTi توجیه کردند. در اثر پیرسازی آلیاژهای NiTi غنی از نیکل ذرات Ni_4Ti_3 در زمینه فاز B2 تشکیل می‌شوند و مقدار نیکل زمینه را کم می‌کنند تا حدی که مقدار نیکل به مقدار تعادلی خود برسد. برای این منظور باید محلول جامد، فوق اشباع باشد. به عبارت دیگر غلظت عنصر حل شونده باید بیشتر از محدوده حلالیت آن در محلول جامد باشد که این شرایط در حالت کوئنچ کردن آلیاژ NiTi به دست می‌آید. با افزایش مقدار فوق اشباع مقدار منفی ΔG_V به منزله نیروی محرکه برای تشکیل رسوبات افزایش می‌یابد بنابراین در فوق اشباع‌های کم سد جوانه‌زنی بی‌نهایت است که در حقیقت سرعت جوانه‌زنی صفر خواهد شد. در درجه فوق اشباع خیلی بالا حالت عکس پیش می‌آید؛ سد جوانه‌زنی صفر می‌شود که در این حالت سرعت جوانه‌زنی به حداکثر مقدار خود می‌رسد. با توجه به این توضیحات شکل متداول سرعت جوانه‌زنی به صورت تابعی از درجه فوق اشباع یا نیروی محرکه به صورت منحنی پله‌ای در شکل ۲ آمده است. لازم به ذکر است که در شکل ۲ درجه فوق اشباع

میدان‌های تنش اطراف رسوبات Ni_4Ti_3 به انجام استحاله مارتنزیتی کمک می‌کند. با توجه به این مکانیزم سه پیک مشاهده شده در منحنی DSC را می‌توان این گونه توضیح داد که مرحله اول استحاله مربوط به تبدیل فاز B2 به فاز R در فصل مشترک رسوب / زمینه است. مرحله دوم استحاله مربوط به استحاله فاز R به B19' فقط در مناطقی است که تحت تأثیر میدان‌های تنش اطراف رسوبات است. مرحله سوم مربوط به تشکیل فاز B19' از فاز R در زمینه است که در این مناطق میدان‌های تنش ناشی از رسوبات وجود ندارد [۱۰، ۵].

۲. دکتر علافی و همکارانش انجام چند مرحله‌ای استحاله 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 جوانه‌زنی فاز R (۱٪ کرنش برشی) و برای فاز B19' (۱۰٪ کرنش برشی) دانسته‌اند. آنها همچنین براساس مشاهدات ریز ساختاری توسط TEM نظریه دیگری را بر مبنای جوانه‌زنی غیر همگن در مرزدانه‌ها بیان کردند و نشان دادند که رسوبات Ni_4Ti_3 در اطراف مرزدانه‌ها و ناخالصی‌ها تشکیل می‌شوند و قسمت عمده‌ای از دانه بدون رسوب است. بنابراین انجام استحاله مارتنزیتی به این صورت است که ابتدا فاز R در منطقه شامل رسوبات تشکیل می‌شود. سپس فاز B19' از فاز R در منطقه شامل رسوبات تشکیل می‌شود. سومین مرحله تشکیل فاز B2 به B19' در مناطق عاری از رسوب است [۱۰، ۴].

۳. Fan و همکارانش نیز مکانیزمی براساس نظریه‌های دکتر علافی و Battailard پیشنهاد کردند که براساس غیرهمگنی در مقیاس کوچک به دلیل تشکیل رسوبات با فاصله کم در زمینه می‌باشد. آنها آزمایش‌هایی را

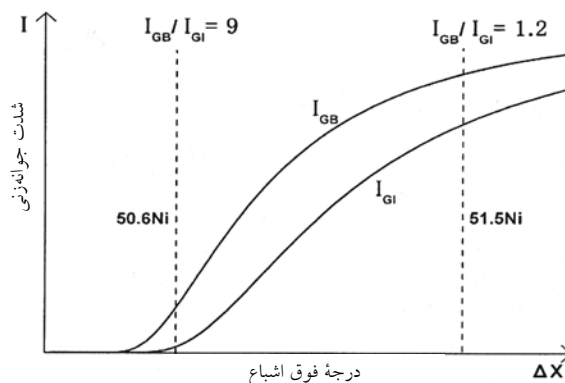
مکانیزم های انجام سه مرحله ای استحاله مارتنزیتی با مقدار نیکل کم در آلیاژ NiTi به این صورت است:

۱. انجام استحاله فاز B2 به R در مناطق مرزدانه که چگالی ذرات Ni_4Ti_3 بالاست.
۲. انجام استحاله فاز B2 به فاز B19' در داخل دانه که عاری از رسوبات Ni_4Ti_3 است.
۳. انجام استحاله فاز R به فاز B19' در مناطق مرزدانه ای [۱۲].

در تحقیق حاضر استحاله چند مرحله ای مارتنزیتی در تک کریستال آلیاژ NiTi با ۵۱٪ نیکل مطالعه شده است.

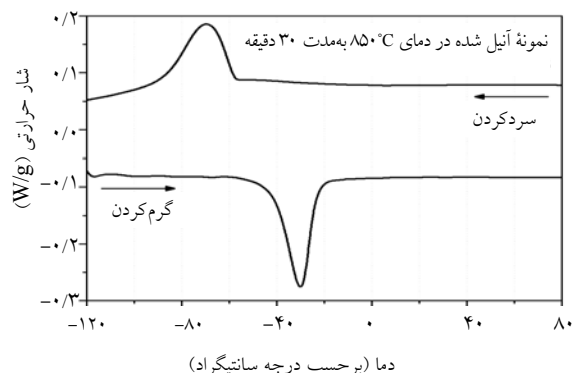
۲- نحوه انجام آزمایش

در این تحقیق تک کریستال NiTi با ۵۱٪ اتمی نیکل استفاده شده است. این تک کریستال به روش بریچمن در دانشگاه تومسک روسیه تهیه شده است. مراجع [۱۴، ۱۵] اطلاعات بیشتر را در رابطه با این تک کریستال ارائه می دهند. آزمایش های DSC برای نمونه ای به وزن ۷۷ میلی گرم از این آلیاژ پس از اعمال عملیات آنیل محلولی و عملیات پیرسازی با زمان های متفاوت در کوره موفلی انجام شد. بدین ترتیب که ابتدا نمونه تحت عملیات آنیل محلولی در دمای $850^{\circ}C$ به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت و در آب کوئنچ شد. آزمایش DSC روی این نمونه انجام شد. عملیات پیرسازی در دمای $400^{\circ}C$ با زمان های متفاوت، از ۱۰ دقیقه تا ۵۰ ساعت، و بلافاصله انجام آزمایش DSC روی نمونه بعد از هر مرحله پیرسختی انجام شد. برای تعیین دماهای تغییر حالت و بررسی استحاله چند مرحله ای مارتنزیتی از آزمایش های DSC از نوع TA instrument 2920CE استفاده شده است. در ابتدا نمونه تا دمای $120^{\circ}C$ گرم می شود و ۳ دقیقه برای رسیدن به حالت تعادل در این دما نگهداری می شود.

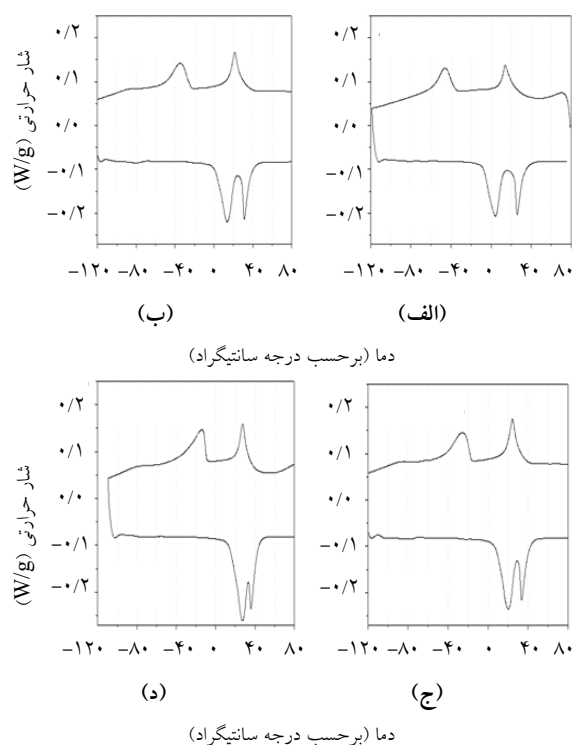


شکل ۲. شدت جوانه زنی به صورت تابعی از درجه فوق اشباع نیکل در آلیاژهای NiTi برای مناطق داخل دانه و مرزدانه.

به صورت تقسیم مقدار نیکل در آلیاژ به حد حلالیت نیکل در آن دما تعریف می شود. با توجه به شکل ۲ ملاحظه می شود که در درجات فوق اشباع کم، سرعت جوانه زنی در مرزدانه (I_{GB}) بسیار بیشتر از داخل دانه (I_{GI}) است؛ ولی در درجه فوق اشباع بالا تفاوت زیادی بین سرعت جوانه زنی در مرزدانه و داخل دانه وجود ندارد. با استفاده از شکل ۲ می توان به این سؤال پاسخ داد که چه موقع جوانه زنی در مرزدانه خواهیم داشت و چه موقع جوانه زنی به صورت همگن انجام می شود. در حالتی که مقدار نیکل کم است (۵۰/۶ درصد اتمی) سرعت جوانه زنی پایین و جوانه زنی رسوبات Ni_4Ti_3 به مرزدانه حساس است. در این حالت سرعت جوانه زنی در مرزدانه خیلی بیشتر از داخل دانه است که در شکل ۲ هم مشاهده می شود. در نتیجه رسوبات در مرزدانه تشکیل می شود و داخل دانه رسوبی وجود ندارد. وقتی مقدار نیکل در آلیاژ به ۵۱/۵ درصد اتمی افزایش می یابد، اختلاف بین سرعت جوانه زنی در مرزدانه و داخل دانه کاهش می یابد که در این حالت جوانه زنی و تشکیل رسوب به صورت یکنواخت و بدون تأثیر مرزدانه انجام می شود. در نتیجه درجه فوق اشباع بالا یا درصد نیکل زیاد منجر به توزیع یکنواخت رسوبات می شود [۱۲].



شکل ۳. منحنی DSC نمونه آئیل محلولی شده در دمای ۸۵°C به مدت ۳۰ دقیقه.



شکل ۴. منحنی های DSC برای نمونه ای که در دمای ۴۰۰°C برای زمان های، (الف) ۱۰، (ب) ۲۰، (ج) ۳۰ و (د) ۴۵ دقیقه تحت عملیات پیرسازی قرار گرفته است.

کوهرنسی اطراف رسوبات می شود. بنابراین وجود رسوبات Ni_4Ti_3 به ایجاد فاز R کمک می کند و انرژی کل سیستم را

با سرد کردن نمونه با سرعت $10^\circ C/min$ تا دمای $120^\circ C$ اندازه گیری DSC شروع می شود. نمونه سرد شده تا دمای $120^\circ C$ ، ۳ دقیقه در این دما نگهداری می شود و دوباره تا دمای $120^\circ C$ گرم می شود. سرعت گرم کردن نمونه $10^\circ C/min$ است.

۳- نتایج و بحث

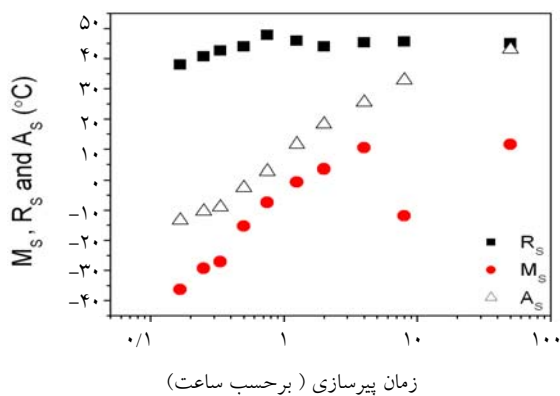
شکل ۳ منحنی DSC برای نمونه آئیل شده در دمای $85^\circ C$ به مدت ۳۰ دقیقه را نشان می دهد. که در منحنی DSC در حین سرد کردن و در حین گرم کردن نمونه، یک پیک مشاهده می شود. در حین سرد کردن، آستنیت با ساختار کریستالی B2 به مارتنزیت با ساختار کریستالی B19' تبدیل می شود. در حین گرم کردن استحاله معکوس انجام می شود. دماهای استحاله عبارت اند از:

$$M_s = -58^\circ C, \quad M_f = -89^\circ C, \quad A_s = -52^\circ C, \quad A_f = -18^\circ C$$

شکل ۴ منحنی های DSC را برای نمونه ای نشان می دهد که در دمای $400^\circ C$ برای زمان های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۵ دقیقه تحت عملیات پیرسازی قرار گرفته است. استحاله مارتنزیتی برای تک کریستال $Ni_{51}Ti_{49}$ هم در حین سرد کردن و هم حین گرم کردن، در دو مرحله انجام می شود. در اثر عملیات پیرسازی رسوبات کوهرنت Ni_4Ti_3 تشکیل می شوند که مقاومت زیادی در مقابل برش و تغییرات واریانت شبکه ای فاز B19' ایجاد می کنند. اما با توجه به اینکه تشکیل فاز R با تغییر شکل شبکه ای کوچک تری (حدود ۱٪) همراه است رسوبات Ni_4Ti_3 به جوانه زنی فاز R کمک می کنند. به این ترتیب که در اثر تشکیل رسوبات کوهرنت عدسی شکل در فاز مادر، تنش های کوهرنسی در اطراف رسوب ایجاد می شود و آستنیت را در جهت $\langle 111 \rangle$ تحت تنش های کششی قرار می دهد. این امر باعث جوانه زنی راحت تر فاز R در اطراف رسوبات Ni_4Ti_3 می شود؛ زیرا تشکیل فاز R در تطابق کریستالوگرافیکی با فاز مادر است و باعث خنثی شدن تنش های

(الف) و ۵ (ب) و ۵ (ج) نشان می‌دهند که انجام عملیات پیرسازی در دمای 400°C برای زمان‌های ۱/۲۵، ۲، ۴ ساعت باعث می‌شود که درحین 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 پیرسازی ۴ ساعت کاملاً درهم ادغام شده‌اند؛ یعنی استحاله معکوس در یک مرحله انجام می‌شود؛ یعنی بدون تشکیل فاز R، مستقیماً فاز B19' به فاز B2 تبدیل می‌شود. با افزایش زمان پیرسازی به زمان‌های ۸ و ۵۰ ساعت در همان دمای 400°C ، از روی منحنی DSC شکل‌های ۵ (د) و ۵ (ه) ملاحظه می‌شود که استحاله مارتنزیتی درحین سردکردن در دو مرحله و درحین گرم‌کردن در یک مرحله انجام می‌شود.

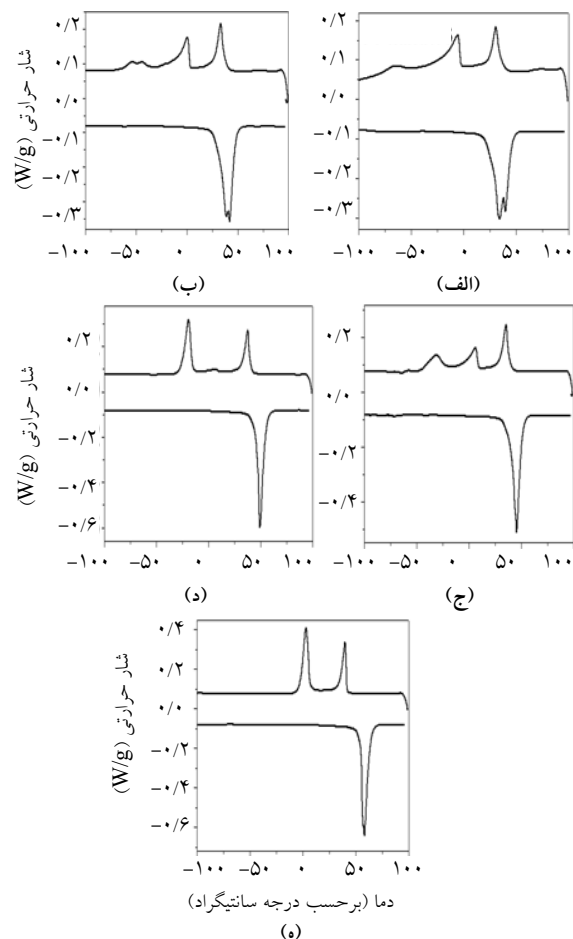
در شکل ۶ منحنی تغییرات دمای R_s ، M_s و A_s به صورت تابعی از زمان پیرسازی ملاحظه می‌شود. با افزایش زمان پیرسازی در ابتدا تغییرات افزایشی M_s و A_s سریع است و بعد روند افزایشی کاهش می‌یابد. با توجه به اینکه آلیاژ از نیکل غنی (۵۱٪ درصد اتمی نیکل) است، انتظار می‌رود که حین عملیات پیرسازی در 400°C رسوبات شبه پایدار کوهرت عدسی شکل Ni_4Ti_3 در زمینه به وجود 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 400°C .

کاهش می‌دهد [۱۳]. همچنین درحین گرم‌کردن فاز مارتنزیت با ساختار B19' ابتدا به فاز R و سپس با ادامه گرم‌کردن به فاز آستنیت تبدیل می‌شود. با افزایش زمان عملیات پیرسازی، پیک مربوط به استحاله B19' به R درحین گرم‌کردن به پیک مربوط به استحاله R به B2 نزدیک‌تر می‌شود و در زمان پیرسازی، ۴۵ دقیقه دو پیک روی هم قرار می‌گیرند.

در شکل ۵ نیز منحنی‌های DSC برای نمونه‌ای که در دمای 400°C برای زمان‌های ۱/۲۵، ۲، ۴، ۸، ۵۰ ساعت تحت عملیات پیرسازی قرار گرفته، ملاحظه می‌شود. شکل‌های ۵



شکل ۵. منحنی‌های DSC برای نمونه‌ای که در دمای 400°C برای زمان‌های، (الف) ۱/۱۵، (ب) ۲، (ج) ۴، (د) ۸، (ه) ۵۰ ساعت تحت عملیات پیرسازی قرار گرفته است.

کردند و به این نتیجه رسیدند که با افزایش زمان پیرسازی فاصله متوسط بین رسوبات افزایش می یابد و وقتی فاصله متوسط بین رسوبات از یک مقدار بحرانی افزایش یابد، استحاله مارتنزیتی در سه مرحله حین سردکردن انجام می شود [۱۴،۱۰].

با توجه به موارد ذکر شده می توان نتیجه گرفت که استحاله های مارتنزیتی چندمرحله ای می تواند در تک کریستال NiTi غنی از نیکل انجام شود تحت عملیات پیرسختی قرارگرفته و با توزیع یکنواخت رسوبات Ni₄Ti₃ بدون وجود غیرهمگنی میکروساختار در مقیاس بزرگ همراه است. که برای انجام استحاله چند مرحله ای مارتنزیتی در این حالت، فاصله بین رسوبات باید از یک مقدار متوسط بیشتر شود که در تحقیق Dlouhy و همکارانش این مقدار حدود ۲۰۰ nm گزارش شده است. یافته های Fan و همکارانش مبنی بر اینکه غیر همگنی میکروساختار در مقیاس کوچک نمی تواند استحاله چندمرحله ای 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 استحاله دو مرحله ای مارتنزیتی در حین سردکردن از خود نشان می دهند، فضای بین ذره ای کمتر از ۲۰۰nm دارند. مطالعات TEM انجام شده به دست Dlouhy و همکارانش نشان می دهد که ابتدا فاز R در فصل مشترک تمام رسوبات با زمینه تشکیل می شود و به طور پیوسته به داخل فاز مادر رشد می کند. در عوض فاز B19' در فصل مشترک تمام رسوبات با زمینه تشکیل نمی شود؛ بلکه به طور ناگهانی از یک فصل مشترک رسوب با زمینه شروع می شود و فاز B19' از اطراف رسوب رشد می کند و به صورت هاله ای آن را در بر می گیرد. این اختلاف در جوانه زنی و رشد فاز R و B19' به مانع جوانه زنی کم و کرنش استحاله ای پایین فاز R (۰.۱٪) در مقایسه با فاز B19' (۱.۰٪) مربوط می شود که برای تشکیل فاز B19' نیاز به تحت تبرید بالایی داریم [۱۰].

عمده در ریزساختار ایجاد می کند. (الف) به دلیل غنی بودن این رسوبات از نیکل، زمینه کاسته می شود. کاهش میزان نیکل در زمینه با افزایش زمان پیرسازی در اثر رشد رسوبات، موجب افزایش دماهای تغییرحالت ها از جمله M_S و A_S می شود. (ب) به دلیل کوهزنت بودن این رسوبات میدان های تنشی موضعی در اطراف رسوبات در زمینه ایجاد می شود که هر دوی این عوامل بر ترتیب انجام تغییرحالت ها و همچنین بر دماهای تغییرحالت ها تأثیر می گذارد. علت کاهش دمای M_S در زمان پیر کردن ۸ ساعت به این دلیل است که در این زمان پیر کردن، پیک دوم و سوم استحاله مارتنزیتی حین سردکردن به یک پیک تبدیل می شوند و برای انجام استحاله مارتنزیتی در یک مرحله به جای دو مرحله به نیروی محرکه بیشتر یا M_S کمتری نیاز است. با افزایش زمان پیرسازی ملاحظه می شود که دمای R_S در زمان های پیرسازی کم افزایش می یابد و به مقدار ثابتی می رسد دلیل ثابت ماندن R_S با افزایش زمان پیرسازی را می توان این گونه توضیح داد که با افزایش زمان پیرسازی، کاهش دمای R_S به دلیل کاهش میدان های تنشی اطراف رسوبات در اثر کاهش کوهزنتی رسوبات، با افزایش دمای R_S به دلیل کاهش نیکل زمینه، به تعادل رسیده و دمای R_S تقریباً ثابت باقی می ماند [۵،۱].

نتایج ارائه شده در این تحقیق نشان می دهد که برخلاف یافته های Fan و همکارانش، در زمان های متوسط پیرسازی، استحاله مارتنزیتی در سه مرحله انجام می گیرد. علت اینکه Fan و همکارانش استحاله سه مرحله ای را در تک کریستال NiTi مشاهده نکردند، این است که زمان پیرسازی مناسب یعنی زمان های متوسط برای آلیاژ خود، انتخاب نکردند که این زمان پیرسازی مناسب شدیداً تابعی از میزان نیکل آلیاژ و دمای پیرسازی است.

Dlouhy و همکارانش استحاله های مارتنزیتی چندمرحله ای را در تک کریستال NiTi مشاهده کردند. آنها برای تشریح این پدیده در تصاویر TEM فاصله بین رسوبات Ni₄Ti₃ را مطالعه

۲. انجام آزمایش‌های DSC روی تک‌کریستال NiTi با ۵۱ درصد اتمی نیکل که تحت عملیات پیرسازی در دمای 400°C در زمان‌های مختلف قرار گرفته است، نشان می‌دهد که استحالهٔ مارتنزیتی در زمان‌های پیرسازی کم (۱۰ تا 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 و ۵۰ ساعت) نیز در دو مرحله انجام می‌شود. ملاحظه می‌شود که استحالهٔ چندمرحله‌ای مارتنزیتی در تک‌کریستال‌ها مانند پلی‌کریستال‌ها در آلیاژهای NiTi، رفتار ۲-۳-۲ با زمان پیرسازی دارد. با انجام عملیات پیرسازی در دمای 400°C با افزایش زمان پیرسازی دمای استحاله‌ها M_S و A_S افزایش می‌یابد که این امر ناشی از کاهش میزان نیکل زمینه در اثر 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 می‌یابد. این ناشی از مرحلهٔ گذر از استحالهٔ مارتنزیتی سه مرحله‌ای به دومرحله‌ای است. بعد با افزایش دوبارهٔ زمان پیرسازی M_S روند افزایشی خود را به دلیل کاهش میزان نیکل در زمینه ادامه می‌دهد. دمای R_S ابتدا افزایش و سپس ثابت باقی می‌ماند؛ به عبارت دیگر دمای R_S مستقل از زمان پیرسازی است.

بنابراین با افزایش زمان پیرسازی که باعث درشت شدن رسوبات می‌شود و به تبع آن فاصلهٔ بین رسوبات افزایش می‌یابد و هنگامی که از مقدار بحرانی (حدود 200nm) تجاوز کند، استحالهٔ مارتنزیتی در تک‌کریستال آلیاژ NiTi در سه مرحله انجام می‌شود. در مرحلهٔ اول و در حین سرد کردن، 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 در اطراف 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 (سومین پیک).

با توجه به این توضیحات با افزایش زمان عملیات پیرسازی، اندازه رسوبات بزرگ می‌شود و تا قبل از اینکه فاصلهٔ بین رسوبات Ni_4Ti_3 به مقدار بحرانی خود برای انجام استحالهٔ سه مرحله‌ای مارتنزیتی برسد، استحالهٔ مارتنزیتی در دو مرحله انجام می‌شود. با افزایش فاصلهٔ بین رسوبات در اثر افزایش زمان عملیات پیرسازی، استحالهٔ مارتنزیتی در سه مرحله انجام می‌شود. با درشت شدن بیش از حد رسوبات در اثر افزایش زیاد زمان پیرسازی (۸ ساعت)، رسوبات کوه‌رنسی خود را از دست می‌دهند و به رسوبات غیرکوه‌رنس تبدیل می‌شوند. از این به بعد انجام چندمرحله‌ای استحالهٔ مارتنزیتی مستقل از فاصلهٔ متوسط رسوبات خواهد بود و دوباره تغییر حالت در دو مرحله انجام می‌شود.

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

۴- نتیجه‌گیری

۱. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که استحاله‌های مارتنزیتی سه مرحله‌ای در آلیاژهای NiTi در تک‌کریستال‌ها نیز می‌تواند مانند پلی‌کریستال‌ها به وجود آید که تأییدی بر یافته‌های Dlouhy و همکارانش است.

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. Dzaszyk, 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.