

بررسی فرآیند اسفنجی شدن داربست‌های تیتانیومی حرارت داده شده در اتمسفر خلأ

نداف دزفولی، سینا^۱؛ سید خطیب الاسلام، صدرنژاد^۱

^۱دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

چکیده

تیتانیوم به دلیل دارا بودن خواص منحصر به فردی مانند نسبت استحکام به دانسیته بالا، مقاومت به خوردگی عالی و زیست سازگاری بسیار مناسب، کاربرد گسترده‌ای در صنایع نظامی و حتی مهندسی پزشکی دارد. اولین مشکلی که با آن در استفاده از تیتانیوم خالص مواجه می‌شویم، تمایل بسیار زیاد تیتانیوم خالص به تشکیل فازهای اکسیدی در فرآیند تولید می‌باشد. لذا در این تحقیق، روش جدیدی به منظور تولید اسفنج‌های تیتانیومی ارائه گردید. سپس فرآیند تولید اسفنج تیتانیومی در اتمسفر خلأ، نیتروژن و آرگون توسط دستگاه آنالیز حرارتی همزمان (STA)، پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف سنجی تفرق انرژی (EDS) بررسی گردید و مزایای اتمسفر خلأ نسبت به دیگر گازهای خنثی مورد بررسی قرار گرفت. در مرحله آخر، ریزساختار اسفنج تیتانیومی تولید شده با این روش جدید توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بحث و بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که استفاده از اتمسفر خلأ، میزان تشکیل فازهای اکسیدی را نسبت به اتمسفرهای نیتروژن و آرگون به شدت کاهش می‌دهد همچنین تجزیه هیدرید تیتانیوم در سه محیط خلأ، آرگون و نیتروژن به صورت دو مرحله‌ای انجام می‌شود.

Foaming process evaluation of titanium scaffolds during heating in vacuum

Naddaf Dezfuli, Sina¹; Sadrnezhaad, Seyyed Khatibolislam¹

¹Faculty of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran

Abstract

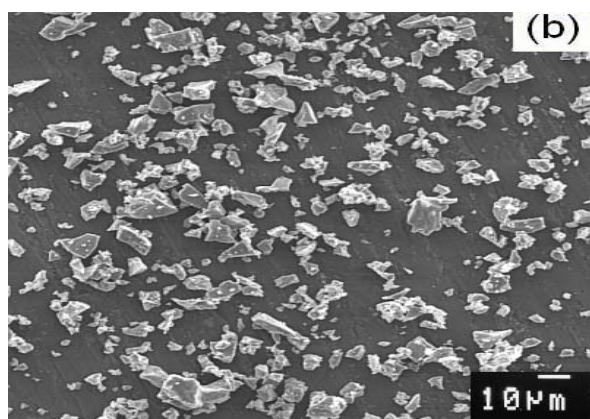
Titanium foams not only possess wide application in military, but also in biomedical engineering because of its high strength to density ratio, excellent corrosion resistance and good biocompatibility. High reactivity of titanium powders is the first problem we encounter in order to utilizing pure titanium. Hence, in this study a new method for fabrication of titanium foams has been proposed. Then, Thermal behavior of titanium during heating in argon, nitrogen and vacuum has been investigated using Simultaneous Thermal Analyzer (STA), X-Ray Diffraction (XRD) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). Structural properties of the foams fabricated using this novel method has been investigated using Scanning Electron Microscopy (SEM). Results showed that using vacuum atmosphere greatly decreased oxide phases formed on the surface of the foams. Titanium hydride has two step decomposition in vacuum, argon and nitrogen atmospheres.

مقدمه

روش‌های زیادی مانند، ریخته‌گری دوغابی، به دام انداختن گاز، اسپری پلاسما و... به منظور ساخت فوم‌های فلزی وجود دارد [۳-۶]. یکی از معایب اصلی این روش‌ها، عدم کنترل کافی بر میزان

ساختارهای متخلخل فلزی دارای ترکیب بسیار مناسبی از خواص مکانیکی، صوتی، حرارتی و الکتریکی هستند [۱]. فوم‌های فلزی به دلیل داشتن ساختار متخلخل قابلیت جذب انرژی را دارند [۲].

ملاحظه می‌شود، هم در مورد گاز آرگون و هم در مورد گاز نیتروژن، تجزیه هیدرید تیتانیم شامل دو مرحله می‌باشد. مرحله تجزیه آرام و مرحله تجزیه سریع که در مورد هر دو اتمسفر در دمای 590°C به بالاترین سرعت خود می‌رسد. با نگاه دقیق به این نمودار مشخص می‌شود که تجزیه هیدرید تیتانیم در حقیقت از دمای 400°C درجه سانتیگراد آغاز شده است. با توجه به نمودار شکل ۲، مقدار وزنی اکسید تشکیل شده در اتمسفر آرگون برابر با $20/46$ و در اتمسفر نیتروژن $23/9$ می‌باشد. نتایج مشابه آنالیز عنصری (EDS) پودرهای حرارت داده شده در این دو اتمسفر، نتایج حاصل از نمودار TG را تایید می‌نماید (شکل ۴).



شکل ۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی از پودرهای تیتانیم (a) و هیدرید تیتانیم (b)

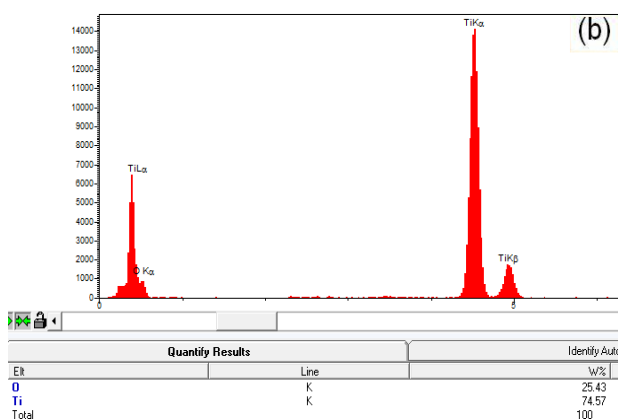
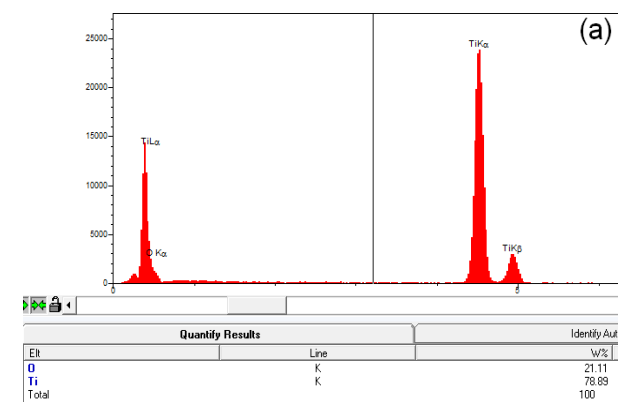
پراکندگی، شکل و اندازه تخلخل می‌باشد. در این تحقیق به منظور ساخت اینگونه فوم‌ها از تکنیک فضا‌ساز استفاده شده است. محققان زیادی از اتمسفرهای متنوعی به منظور عملیات حرارتی تیتانیم استفاده کرده‌اند [۷-۱۳]. هدف از این تحقیق، بررسی رفتار حرارتی تیتانیم در این سه اتمسفر و انتخاب یک اتمسفر به عنوان بهترین گزینه می‌باشد.

مواد و روش کار

به منظور ساخت فوم‌های تیتانیمی از پودرهای تیتانیم و هیدرید تیتانیم با اندازه بین ۱۰ تا ۸۰ میکرومتر استفاده گردید. شکل ۱، تصویر این پودرها را نشان می‌دهد. پودر هیدرید تیتانیم به منظور بررسی رفتار حرارتی در اتمسفرهای مختلف، تحت آنالیز پراش اشعه ایکس، طیف سنجی پراش انرژی و آنالیز حرارتی همزمان قرار گرفت. به منظور بررسی ساختاری فوم‌ها، نمونه‌های مختلف با پودرهای هیدرید تیتانیم و تیتانیم خالص ساخته شد و توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی گردید.

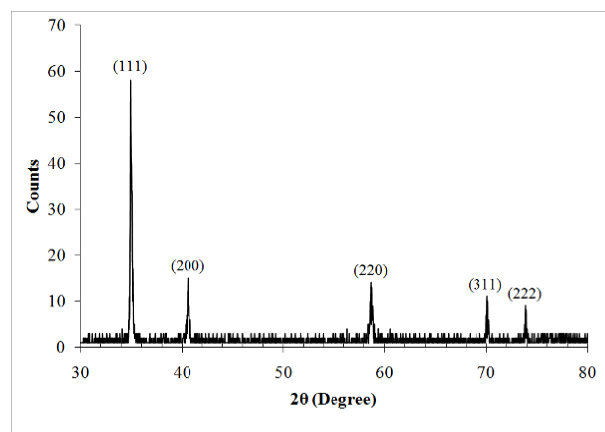
نتایج و بحث

شکل ۲، نمودار تغییرات وزن (TG) و حرارت واکنش (DTA) را به طور همزمان نسبت به تغییرات دما در دو اتمسفر آرگون و نیتروژن برای پودر هیدرید تیتانیم نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود، نمودار در دمای حدود 580°C برای هر دو اتمسفر دچار یک افت وزنی می‌شود. با توجه به ۳ پیک گرم‌گیر اول مربوط به گاز آرگون و دو پیک گرم‌گیر اول مربوط به حرارت‌دهی در اتمسفر نیتروژن، این کاهش وزن مربوط به تجزیه هیدرید تیتانیم و تبدیل آن به تیتانیم خالص می‌باشد. افزایش وزن همراه با یک پیک گرمازا نشان دهنده اکسید شدن پودر هیدرید تیتانیم در این دو اتمسفر می‌باشد. همانطور که در شکل ۲ ملاحظه می‌شود، مقدار اکسیداسیون پودر هیدرید تیتانیم در اتمسفر نیتروژن به نسبت آرگون بیشتر می‌باشد. شکل ۳، مشتق اول واکنش‌ها را نسبت به زمان (DDTA) که در حقیقت همان سرعت انجام واکنش‌ها است را نشان می‌دهد. همانطور که

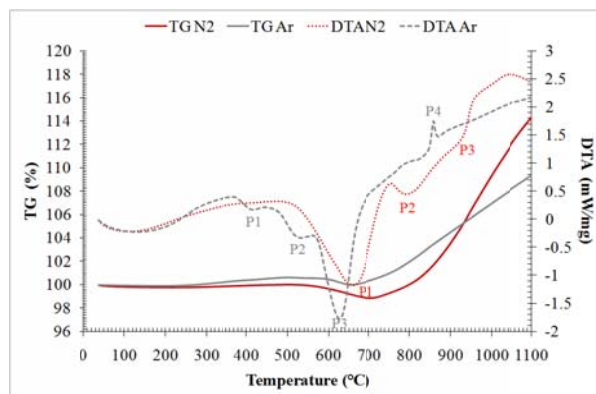


شکل ۴: طیف TiH_{1.924} حرارت داده شده در اتمسفر آرگون (a) و نیتروژن (b)

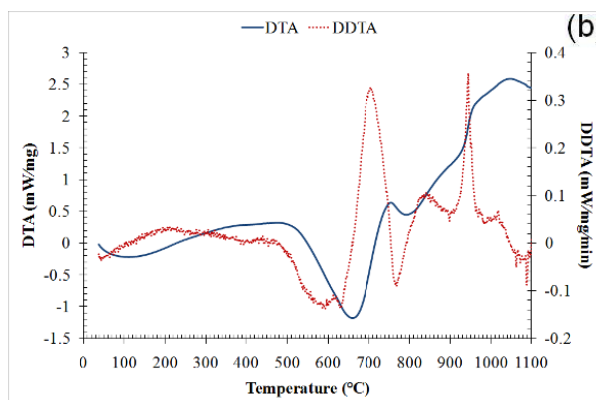
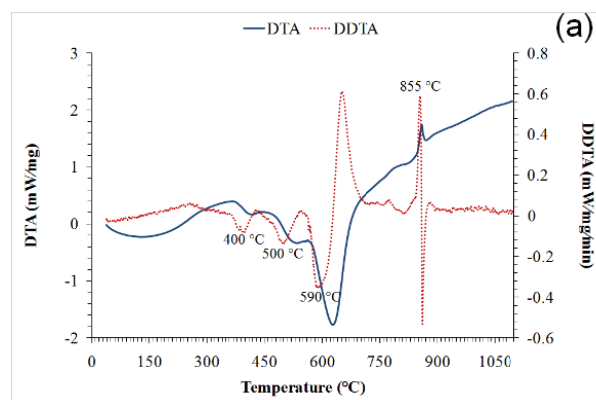
تمام پیک‌ها مربوط به ترکیب TiH_{1.924} می‌باشند. پس از عملیات حرارتی در اتمسفر خلأ در دمای ۱۲۰۰°C به مدت ۲ ساعت از نمونه‌ها آنالیز فازی (XRD) و عنصری (EDS) به عمل آمد. نتایج در شکل ۶ نشان می‌دهد که میزان اکسیداسیون پودرهای هیدرید تیتانیوم در محیط خلأ کمتر از ۳ درصد وزنی می‌باشد.



شکل ۵: طیف XRD پودر هیدرید تیتانیوم قبل از عملیات حرارتی



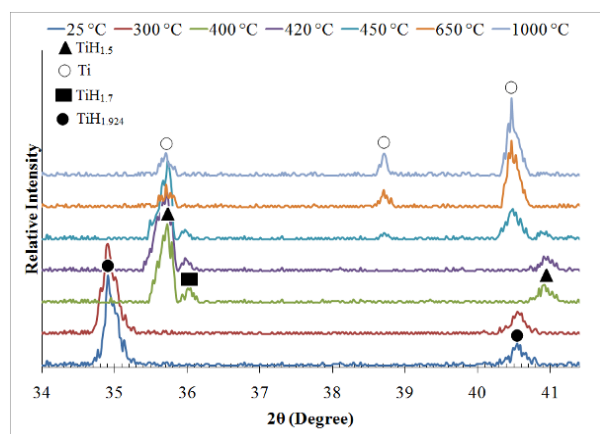
شکل ۲: نمودار TG - DTA پودر TiH₂ حرارت داده شده در اتمسفرهای آرگون و نیتروژن



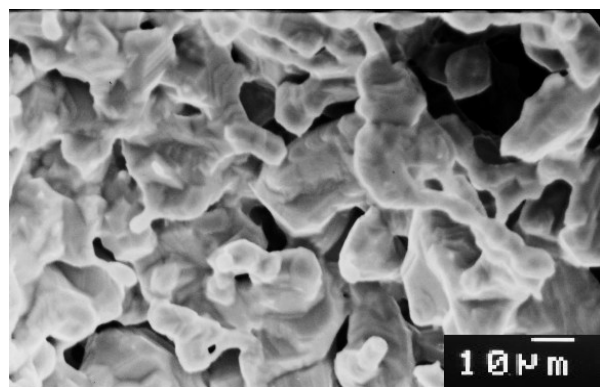
شکل ۳: نمودار DTA - DDTA پودر TiH_{1.924} حرارت داده شده در اتمسفرهای آرگون (a) و نیتروژن (b)

به منظور بررسی رفتار حرارتی هیدرید تیتانیوم در اتمسفر خلأ از پراش اشعه ایکس در دماهای مختلف در اتمسفر خلأ استفاده شد. شکل ۵، طیف اشعه ایکس پودرهای هیدرید تیتانیوم را قبل از عملیات حرارتی نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود

. به این صورت که ابتدا $TiH_{1.924}$ به $TiH_{1.7}$ و $TiH_{1.5}$ تبدیل شده و سپس فازهای یاد شده به $\alpha-Ti$ تبدیل می شوند. شکل ۸ تصویر میکروسکوپ الکترونی یک نمونه اسفنج ساخته شده با این روش را نشان می دهد. همانطور که در شکل ملاحظه می شود، تخلخل های ریز با اندازه بین ۱ تا ۱۰ میکرون به دلیل هیدروژن زدایی هیدرید تیتانیم حین حرارت دهی در اتمسفر خلأ بوجود آمده اند.



شکل ۷: طیف XRD هیدرید تیتانیم حرارت داده شده در دماهای مختلف در خلأ

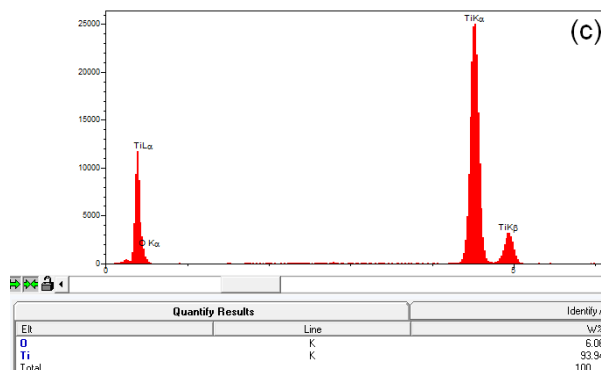
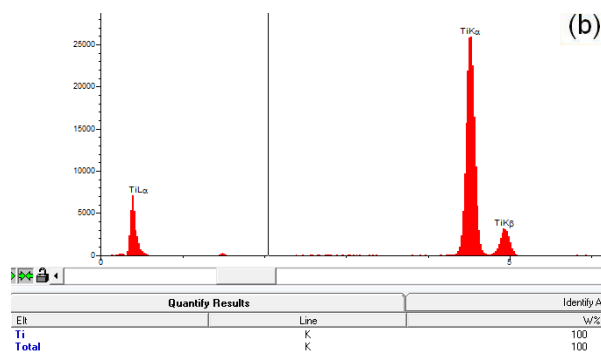
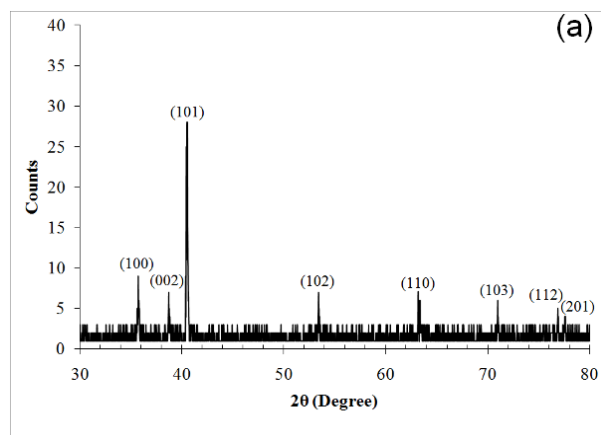


شکل ۸: ریزساختار اسفنج تیتانیمی تولید شده در خلأ

نتیجه گیری

تجزیه هیدرید تیتانیم در هر سه اتمسفر تقریباً از دمای $400^{\circ}C$ شروع می شود. تجزیه هیدرید تیتانیم به تیتانیم خالص به صورت دو مرحله ای انجام می شود. به منظور ساخت فوم های تیتانیمی،

که این مقدار به نسبت نمونه های حرارت داده شده در اتمسفرهای آرگون و نیتروژن بسیار کمتر می باشد. شکل ۷، تغییرات فازی پودر هیدرید تیتانیم را در دماهای مختلف در محیط خلأ نشان می دهد. مشابه نتایج بدست آمده از شکل ۳، تجزیه هیدرید تیتانیم به تیتانیم خالص نیز بصورت دو مرحله ای انجام گرفته است.



شکل ۹: طیف XRD (a) و EDS (b, c) هیدرید تیتانیم حرارت داده شده در خلأ

اتم‌سفر خلأ بسیار مناسب‌تر از آرگون و نیتروژن می‌باشد و میزان اکسیداسیون پودر به شدت کاهش می‌یابد.

مرجع‌ها

- [۱] Gibson LJ, Ashby MF. *Cellular solids: structure and properties* 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press; 1997.
- [۲] دکتر مهدی دیواندری، فوم‌های فلزی، انتشارات دانشگاه علم و صنعت، ۱۳۸۵.
- [۳] Oh IH, Nomura N, Mashashi N, Hanada S. Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering. *Scripta Mater* 2003;**49**:1197–2202.
- [۴] Li JP, Li S, Groot K, Layrolle P. Bioceramic scaffold with controlled porous structure for bone tissue engineering. *Key Eng. Mat.* 2002;**25**:218–220.
- [۵] Murray NGD, Dunand DC. Effect of thermal history on the superplastic: part I kinetics and microstructure. *Acta Materialia* 2004; **52**:2269-2278.
- [۶] Hahn H, Palich W. Preliminary evaluation of porous surfaced titanium for orthopedic implants. *J Biomed Mater Res.* 1970;**4**:571–577.
- [۷] Bram M. High-porosity titanium, stainless steel, and superalloy parts. *Adv Eng Mater* 2000;**2**:196–9.
- [۸] Wen CE, Yamada Y, Shimojima K, Chino Y, Asahina T, Mabuchi M. Fabrication and characterization of autogenous titanium foams. *Eur Cells Mater* 2001;**1**:61–2.
- [۹] Wen CE, Mabuchi M, Yamada Y, Shimojima K, Chino Y, Ashina T. Processing of biocompatible porous Ti and Mg. *Scripta materialia* 2001;**45**:1147–1153.
- [۱۰] Oh IH, Nomura N, Mashashi N, Hanada S. Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering. *Scripta Mater* 2003;**49**:1197–2202.
- [۱۱] Niu wenjuan, Bai Chenguang, Qui guibao, Wnag Qiang, processing and properties of titanium using space holder technique, *materials science and engineering A* **506**(2009), p 148-151.
- [۱۲] Sirikul Wisutmethangoon, Prathumrat Nu-Young, Lek Sikong and Thawatchai Plookphol, Synthesis and characterization of Porous titanium, Songklanakarin J. *Sci. Technol.***30** (4), 509-513, 2008.
- [۱۳] Z. Esen and S. Bor, Processing of titanium foams using magnesium spacer particles, *Scripta Materiala* **56** (2007), p 341-344.