

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI



HỒ KÝ THANH

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU
SIÊU ĐÀN HỒI HỆ NiTi**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KỸ THUẬT VẬT LIỆU

Hà Nội – 2014

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI



HỒ KÝ THANH

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU
SIÊU ĐÀN HỒI HỆ NiTi**

Chuyên ngành: **Kỹ thuật vật liệu**

Mã số: **62520309**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KỸ THUẬT VẬT LIỆU

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC

PGS.TS. Trần Văn Dũng

TS. Nguyễn Đặng Thủy

Hà Nội – 2014

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan nội dung bản luận án này là công trình nghiên cứu của tôi, các số liệu và kết quả là trung thực chưa từng được công bố ở công trình nào hoặc cơ sở nào khác dưới dạng luận án.

Người cam đoan

Hồ Ký Thanh

LỜI CẢM ƠN

Tác giả luận án xin chân thành cảm ơn các Thầy giáo, Cô giáo Bộ môn Cơ học vật liệu và Cán kim loại, Viện Khoa học và Kỹ thuật vật liệu, Viện Đào tạo Sau Đại học, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội và các đồng nghiệp đã tạo mọi điều kiện thuận lợi, đóng góp những ý kiến quý báu cho tác giả trong suốt quá trình học tập và hoàn thành luận án.

Để có được kết quả nghiên cứu này, ngoài sự cố gắng và nỗ lực của bản thân, tác giả xin tỏ lòng biết ơn sâu sắc nhất đến các Thầy giáo hướng dẫn khoa học: PGS.TS. Trần Văn Dũng, TS. Nguyễn Đặng Thủy – Bộ môn Cơ học vật liệu và Cán kim loại đã tận tình định hướng, hướng dẫn và tạo điều kiện tốt nhất giúp đỡ tác giả trong suốt thời gian học tập và hoàn thành luận án.

Tác giả xin chân thành cảm ơn nhóm nghiên cứu đề tài Khoa học và Công nghệ cấp Bộ (mã số B2011-01-11) đã giúp đỡ tác giả có được các số liệu thực nghiệm, hoàn thành luận án.

Tác giả xin chân thành cảm ơn sự giúp đỡ, tạo điều kiện của bạn bè; sự động viên, tạo mọi điều kiện về vật chất, tinh thần của gia đình và người thân trong suốt thời gian học tập và hoàn thành luận án..

Tác giả xin chân thành cảm ơn mọi sự giúp đỡ quý báu đó!

Tác giả

Hồ Ký Thanh

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN.....	i
LỜI CẢM ƠN.....	ii
MỤC LỤC	iii
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT.....	vii
1. Các từ viết tắt	vii
2. Các ký hiệu.....	vii
DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU.....	ix
DANH MỤC CÁC HÌNH ẢNH, ĐỒ THỊ	x
MỞ ĐẦU	1
1. Lý do lựa chọn đề tài.....	1
2. Mục đích của đề tài	2
3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu.....	2
4. Phương pháp nghiên cứu.....	2
5. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài	2
6. Những kết quả đạt được và điểm mới của đề tài.....	3
7. Bố cục của luận án.	3
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VẬT LIỆU SIÊU ĐÀN HỒI NiTi VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO.....	4
1.1. Giới thiệu chung về vật liệu siêu đàn hồi.....	4
1.1.1. Vật liệu siêu đàn hồi nền đồng	4
1.1.2. Vật liệu siêu đàn hồi nền sắt.....	5
1.1.3. Vật liệu siêu đàn hồi NiTi và nền NiTi	6
1.2. Tình hình nghiên cứu chế tạo và ứng dụng vật liệu siêu đàn hồi NiTi xốp	10
1.2.1. Tình hình nghiên cứu chế tạo và ứng dụng vật liệu NiTi xốp trên thế giới	10
1.2.2. Tình hình nghiên cứu chế tạo vật liệu NiTi xốp ở Việt Nam.....	11
1.3. Yêu cầu đối với vật liệu NiTi xốp ứng dụng làm miếng đệm đốt sống nhân tạo	12
1.4. Các phương pháp chế tạo vật liệu NiTi xốp.....	12
1.4.1. Chế tạo vật liệu NiTi xốp bằng phương pháp thiêu kết thông thường và thiêu kết trong chân không	13
1.4.2. Chế tạo vật liệu NiTi xốp bằng phương pháp hợp kim hóa cơ học.....	13
1.4.3. Chế tạo vật liệu NiTi xốp bằng phương pháp phản ứng nhiệt độ cao tự lan truyền.....	14

1.4.4. Chế tạo vật liệu NiTi xốp bằng phương pháp thiêu kết xung plasma	15
1.4.5. Chế tạo vật liệu NiTi xốp bằng phương pháp ép nóng đẳng tĩnh.....	15
1.4.6. Lựa chọn phương pháp và đề xuất sơ đồ công nghệ chế tạo vật liệu NiTi xốp với điều kiện thí nghiệm Việt Nam	17
1.5. Kết luận chương 1	18
CHƯƠNG 2. CƠ SỞ LÝ THUYẾT BIẾN DẠNG VÀ CHẾ TẠO VẬT LIỆU SIÊU ĐÀN HỒI NiTi	19
2.1. Lý thuyết biến dạng vật liệu siêu đàn hồi	19
2.1.1. Chuyển biến pha trong vật liệu siêu đàn hồi	19
2.1.2. Hiệu ứng nhớ hình.....	24
2.1.3. Khả năng siêu đàn hồi	25
2.2. Một số yếu tố ảnh hưởng đến các tính chất cơ học của vật liệu siêu đàn hồi NiTi	28
2.2.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ hóa học của Ni và Ti.....	28
2.2.2. Ảnh hưởng của phương pháp chế tạo.....	29
2.2.3. Ảnh hưởng của độ xốp	30
2.2.4. Ảnh hưởng của xử lý nhiệt.....	30
2.3. Cơ sở lý thuyết phương pháp SHS chế tạo vật liệu	31
2.3.1. Giới thiệu chung về phương pháp SHS.....	31
2.3.2. Nhiệt động học và tính ổn định của phương pháp SHS	33
2.3.3. Các thông số công nghệ ảnh hưởng đến phản ứng SHS	38
2.3.3.1. Kích thước hạt ban đầu của hỗn hợp bột các chất phản ứng	38
2.3.3.2. Sự nén chặt hỗn hợp bột ban đầu của các chất phản ứng	45
2.3.3.3. Ảnh hưởng của hàm lượng chất pha loãng.....	46
2.3.3.4. Nhiệt độ nung sơ bộ.....	48
2.3.3.5. Phương pháp môi lửa kích hoạt phản ứng.....	50
2.3.3.6. Quá trình hoạt hóa cơ học hỗn hợp bột ban đầu	52
2.4. Kết luận chương 2	53
CHƯƠNG 3. PHƯƠNG PHÁP VÀ THIẾT BỊ NGHIÊN CỨU	55
3.1. Phương pháp nghiên cứu.....	55
3.1.1. Phương pháp xác định thành phần pha của vật liệu	55
3.1.2. Phương pháp xác định độ xốp vật liệu đóng bánh và độ xốp sản phẩm nhận được sau phản ứng SHS	56

3.1.3. Phương pháp xác định sự thay đổi hình thái hạt bột trước và sau quá trình hoạt hóa cơ học, sự phân bố lỗ xốp và cấu trúc lỗ xốp	57
3.1.4. Phương pháp xác định các tính chất cơ học của vật liệu NiTi xốp nhận được sau phản ứng SHS và sau xử lý nhiệt	57
3.1.5. Phương pháp so sánh đối chứng	59
3.1.6. Phương pháp phân tích nhiệt vi sai	60
3.2. Thiết bị chế tạo vật liệu	60
3.2.1. Thiết bị phối liệu	60
3.2.2. Thiết bị trộn đồng đều hóa thành phần và thiết bị hoạt hóa cơ học hỗn hợp bột Ni – Ti	61
3.2.3. Thiết bị ép đóng bánh hỗn hợp bột Ni-Ti ban đầu	63
3.2.4. Hệ thống thiết bị phản ứng SHS	63
3.2.5. Thiết bị phục vụ quá trình chế tạo mẫu vật liệu NiTi xốp	65
3.3. Kết luận chương 3	66
CHƯƠNG 4. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU SIÊU ĐÀN HỒI NiTi XÓP	67
4.1. Vật liệu ban đầu	67
4.1.1. Bột Ni và Ti ban đầu	67
4.1.2. Tính toán phối liệu	68
4.1.3. Hoạt hóa cơ học/trộn đồng đều hóa thành phần	68
4.1.4. Ép đóng bánh và nung sơ bộ	70
4.2. Phản ứng SHS	71
4.2.1. Trường hợp các mẫu hỗn hợp bột chỉ được trộn đồng đều/hoạt hóa cơ học với thời gian $t_{MA} < 1,5h$	71
4.2.1.1. Hiện tượng	71
4.2.1.2. Kết quả phân tích thành phần pha	73
4.2.2. Trường hợp các mẫu hỗn hợp bột ban đầu được hoạt hóa cơ học trong thời gian $t_{MA} \geq 1,5h$	78
4.2.2.1. Hiện tượng	78
4.2.2.2. Kết quả phân tích thành phần pha	80
4.2.3. Độ xốp, hình thái lỗ xốp sản phẩm vật liệu NiTi sau phản ứng SHS	83
4.2.3.1. Mặt cắt, mặt gãy của sản phẩm vật liệu NiTi xốp chế tạo bằng phương pháp SHS	83
4.2.3.2. Độ xốp vật liệu NiTi xốp chế tạo bằng phương pháp SHS	87
4.3. Kết luận chương 4	91

CHƯƠNG 5. ĐÁNH GIÁ TÍNH CHẤT CƠ HỌC VẬT LIỆU NiTi XÓP VÀ SẢN PHẨM CHẾ THỬ TRONG NƯỚC	93
5.1. Các tính chất cơ học của vật liệu NiTi xóp chế tạo bằng phương pháp SHS – MA	93
5.1.1. Các tính chất cơ học của vật liệu NiTi xóp chế tạo bằng phương pháp SHS – MA không xử lý nhiệt	93
5.1.2. Các tính chất cơ học của vật liệu NiTi xóp chế tạo bằng phương pháp SHS – MA có xử lý nhiệt	97
5.2. Đánh giá khả năng siêu đàn hồi của vật liệu NiTi xóp chế tạo bằng phương pháp SHS – MA	101
5.2.1. Kết quả phân tích phổ XRD	101
5.2.2. Kết quả phân tích nhiệt vi sai	104
5.3. So sánh kết quả đạt được với các kết quả đã công bố trên thế giới	109
5.3.1. Các kết quả so sánh về độ xóp, kích thước lỗ xóp	109
5.3.2. So sánh về các tính chất cơ học	112
5.4. Ứng dụng chế thử miếng đệm đốt lưng nhân tạo từ vật liệu NiTi xóp chế tạo bằng phương pháp SHS – MA	116
5.4.1. Miếng đệm đốt sống nhân tạo và các yêu cầu	116
5.4.2. Chế thử miếng đệm đốt sống nhân tạo	119
5.5. Kết luận chương 5	122
KẾT LUẬN	124
TÀI LIỆU THAM KHẢO	126
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ CỦA LUẬN ÁN	132
PHỤ LỤC	133

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

1. Các từ viết tắt

Nitinol: Hợp kim NiTi (**N**ickel **T**itanium **N**aval **O**rdnance **L**aboratory)

SHS: Phản ứng nhiệt độ cao tự lan truyền (Self-propagating High-temperature Synthesis)

MA: Hợp kim hóa cơ học (Mechanical Alloying)

VS: Thiêu kết chân không (Vacuum Sintering)

SMA: Vật liệu nhớ hình (Shape Memory Alloys)

RS: Đông đặc nhanh (Rapid Solidification)

HIP: Ép nóng đẳng tĩnh (Hot Isostatic Pressing)

CF-HIP: Ép nóng đẳng tĩnh (Capsule Free-Hot Isostatic Pressing)

CS: Thiêu kết thông thường (Conventional Sintering)

SPS: Thiêu kết xung plasma (Spark Plasma Sintering)

SIM: Mactenxit gây nên bởi ứng suất (Stress-Induced Mactenxit)

SSR: Phản ứng ở trạng thái rắn (Solid State Reaction)

MIM: Đúc bán lỏng (Melting Injection Mold)

MA: Hoạt hóa cơ học (Mechanical Activation)

EDX: Phổ tán sắc năng lượng tia Rơn-ghen (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)

SEM: Kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microcopy)

XRD: Phổ nhiễu xạ tia Rơn-ghen (X-ray Diffraction)

DSC: Phân tích nhiệt vi sai (Differential Scanning Calorimetry)

ĐHBK: Đại học Bách Khoa

PTN: Phòng thí nghiệm

2. Các ký hiệu

A: Pha Austenit

M: Pha Mactenxit

B2: Kiểu mạng lập phương

B19': Kiểu mạng đơn nghiêng

M^t: Song tinh Mactenxit

M^d: Song tinh Mactenxit biến dạng

M_s: Nhiệt độ bắt đầu Mactenxit

M_f: Nhiệt độ kết thúc Mactenxit

A_s :	Nhiệt độ bắt đầu Austenit
A_f :	Nhiệt độ kết thúc Austenit
σ_s :	Ứng suất bắt đầu biến dạng song tinh
σ_f :	Ứng suất kết thúc biến dạng song tinh
M_s^σ :	Nhiệt độ bắt đầu chuyển biến Mactenxit (khi có tải trọng tác dụng)
M_f^σ :	Nhiệt độ kết thúc chuyển biến Mactenxit (khi có tải trọng tác dụng)
A_s^σ :	Nhiệt độ bắt đầu chuyển biến Austenit (khi có tải trọng tác dụng)
A_f^σ :	Nhiệt độ kết thúc chuyển biến Austenit (khi có tải trọng tác dụng)
σ^{Mf} :	Ứng suất bắt đầu chuyển biến Mactenxit (ở nhiệt độ xác định)
σ^{Ms} :	Ứng suất kết thúc chuyển biến Mactenxit (ở nhiệt độ xác định)
σ^{Af} :	Ứng suất bắt đầu chuyển biến Austenit (ở nhiệt độ xác định)
σ^{As} :	Ứng suất kết thúc chuyển biến Austenit (ở nhiệt độ xác định)
T :	Nhiệt độ tỏa ra của phản ứng
T_c :	Nhiệt độ cháy
T_{ig} :	Nhiệt độ môi lửa kích hoạt phản ứng
T_0 :	Nhiệt độ môi trường
T_p :	Nhiệt độ nung sơ bộ
T_{ad} :	Nhiệt độ đoạn nhiệt
k :	Độ dẫn nhiệt
k_{eff} :	Độ dẫn nhiệt hiệu dụng
C_p :	Nhiệt dung riêng
ρ :	Tỷ trọng
V :	Tốc độ lan truyền sóng cháy (tốc độ cháy)
E :	Năng lượng hoạt hóa cho phản ứng
R :	Hằng số khí lý tưởng
D_0 :	Hệ số khuếch tán
D_{eff} :	Hệ số khuếch tán hiệu dụng
r_0 :	Kích thước hạt kim loại ban đầu
r_f :	Kích thước hạt kim loại không bị chảy lỏng
θ :	Độ xốp