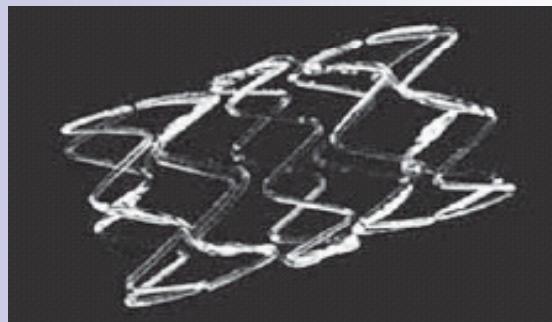




Metallic Biomaterials

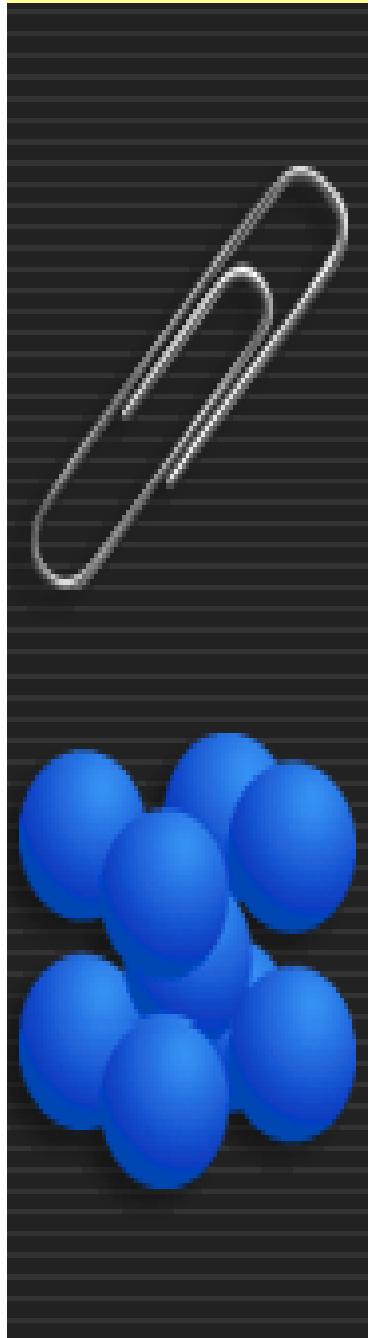
بیومواد فلزی و کاربرد آن

۱۳۸۸ زمستان



Winter 2010





Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

❖ نقص بلوری :Imperfections in Solids

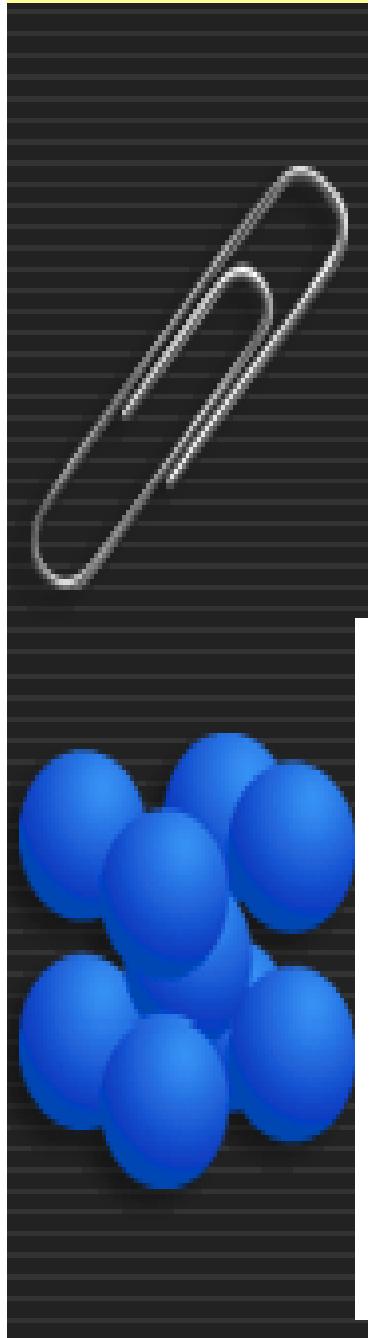
بطورکلی بلور با نظم و ترتیب کامل در آرایش اتمها وجود ندارد و تمام بلورها دارای تعداد زیادی نقص در ساختار بلوریشان می باشند

No crystal is totally, 100%, pure and perfect

➤ برخی از خواص مواد به حضور این نواقص در ساختار بلوری مربوط می باشد

➤ أنواع نقص در بلورها

- نقص نقطه‌ای Point Defects: مربوط به موضع یک یا دو اتم
- نقص خطی Linear Defects (یک بعدی)
- نقص بین فازی Interfacial Defects (دو بعدی)



Chapter One:

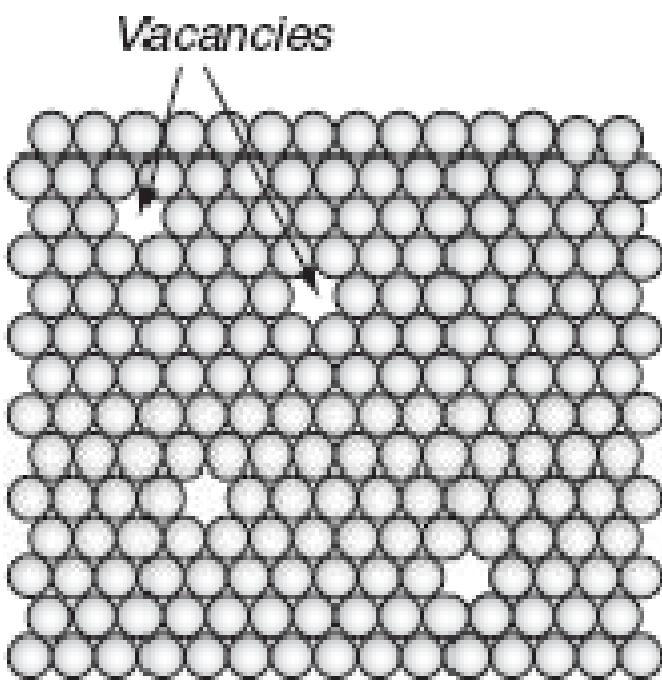
Metals: Crystal Structures and Microstructures

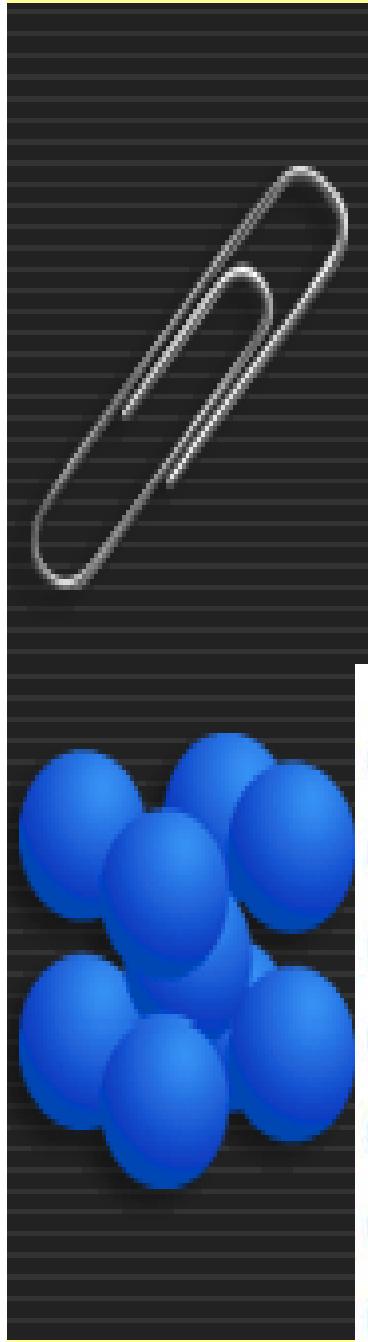
❖ نقص نقطه ای :Point Defects

- ساده ترین نقص بلوری که در آن فضای یک اتم خالی vacancy می باشد
- تعداد فضاهای خالی با افزایش دما افزایش می یابد (اکسپوننشیالی)

$$N_v = N \exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right)$$

N تعداد کل اتمها، Q_v انرژی
vacancy لازم برای تشکیل
و k ضریب بولتزمن





Chapter One:

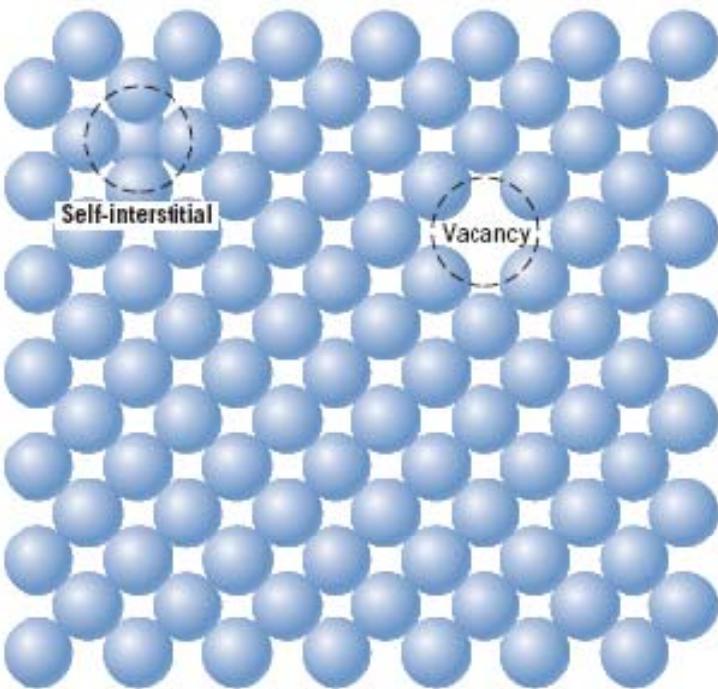
Metals: Crystal Structures and Microstructures

❖ نقص نقطه ای :Point Defects

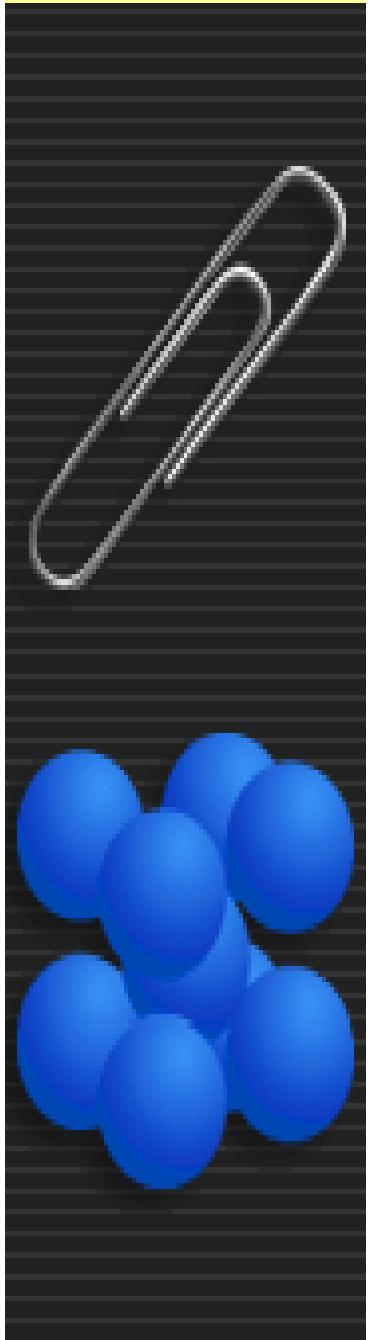
- ساده ترین نقص بلوری که در آن فضای یک اتم خالی vacancy می باشد
- تعداد فضاهای خالی با افزایش دما افزایش می یابد (اکسپوننشیالی)

$$N_v = N \exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right)$$

N تعداد کل اتمها، Q_v انرژی
لازم برای تشکیل vacancy
و k ضریب بولتزمن



- Self-interstitial بین فضائی انحراف شدید در شبکه اطراف میشود (اندازه بزرگتر از فضای موجود)
- به میزان بسیار کمتر از vacancy



Chapter One:

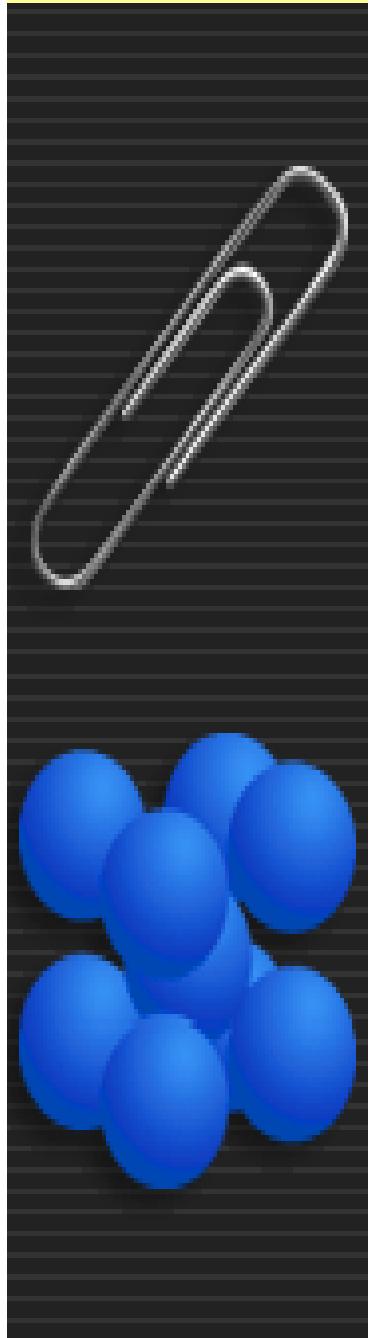
Metals: Crystal Structures and Microstructures

:Point Defects

Exercise:

۱- تعداد فضاهای خالی بر متر مکعب برای اتم مس در ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد را محاسبه نمایید. انرژی لازم جهت تشکیل فضای خالی 0.9 eV/atom وزن اتمی و دانسیته در دمای مورد نظر به ترتیب 63.5 g/mol و 8.40 g/cm^3 می باشد

$$k = 8.62 \times 10^{-5} \text{ eV/atom K}$$



Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

❖ ناخالصی در فلزات :IMPURITIES IN METALS

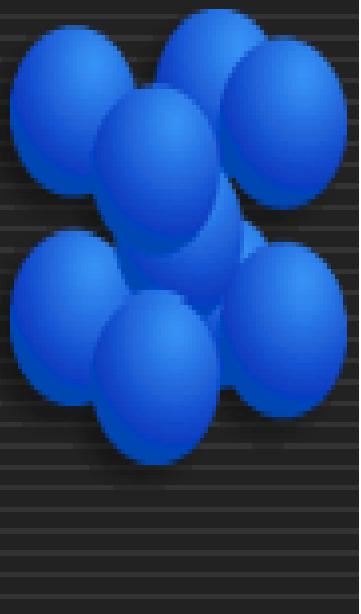
➤ خالص سازی فلز به نحوی که تنها یک نوع اتم در ساختار کریستالی حاضر باشد امکان پذیر نمی باشد

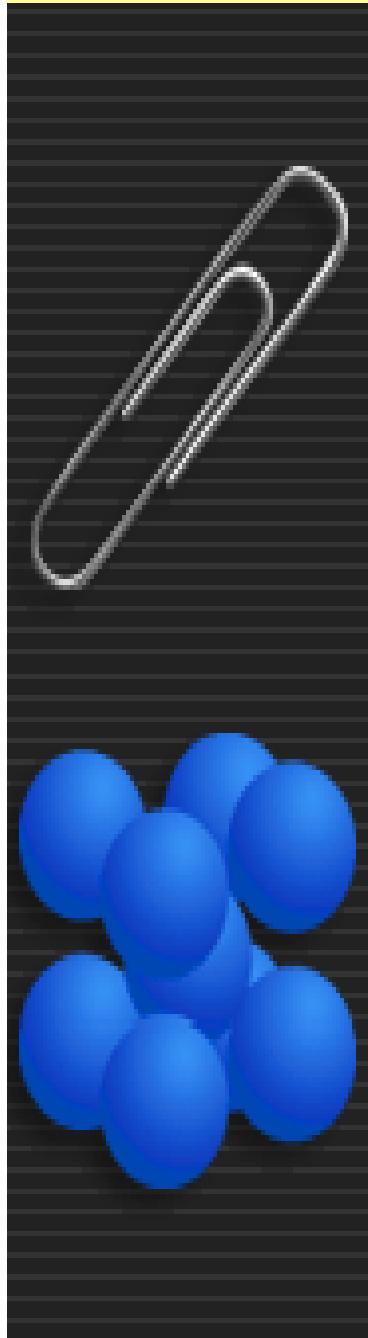
➤ Impurity atom/m³ 10²² در ساختار فلز با خلوص %99.9999

➤ افزایش ناخالصی intentionally جهت بهبود خواص نظیر استحکام و خوردگی

➤ محلول جامد Solid Solution با افزایش ناخالصی جهت تشکیل فاز دوم

➤ مقدار Concentration، نوع ناخالصی و دما





Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

❖ محلول جامد :SOLID SOLUTIONS

➤ دو نوع نقص نقطه ای در محلول جامد: جایگزینی و بینابینی

▪ جایگزینی **Substitutional**: ناخالصی جایگزین اتم اصلی host میگردد

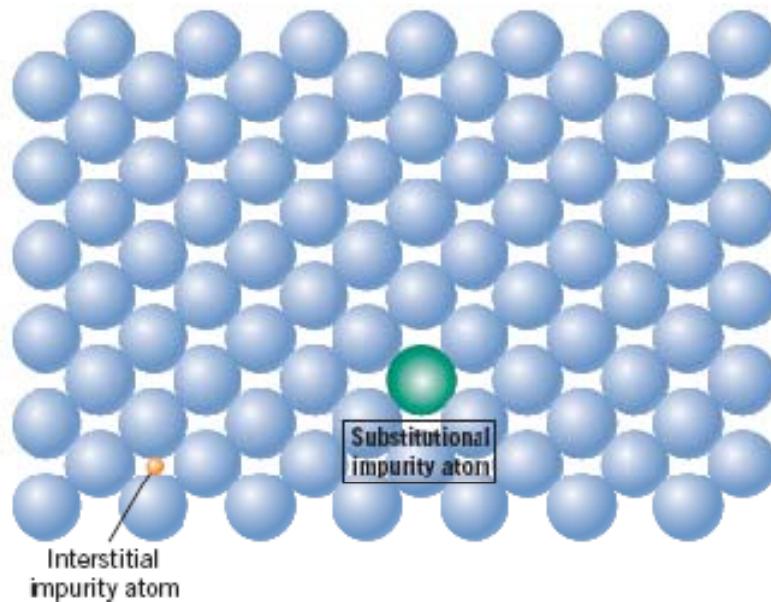
▪ میزان حل شدن ناخالصی وابسته به عوامل زیر میباشد:

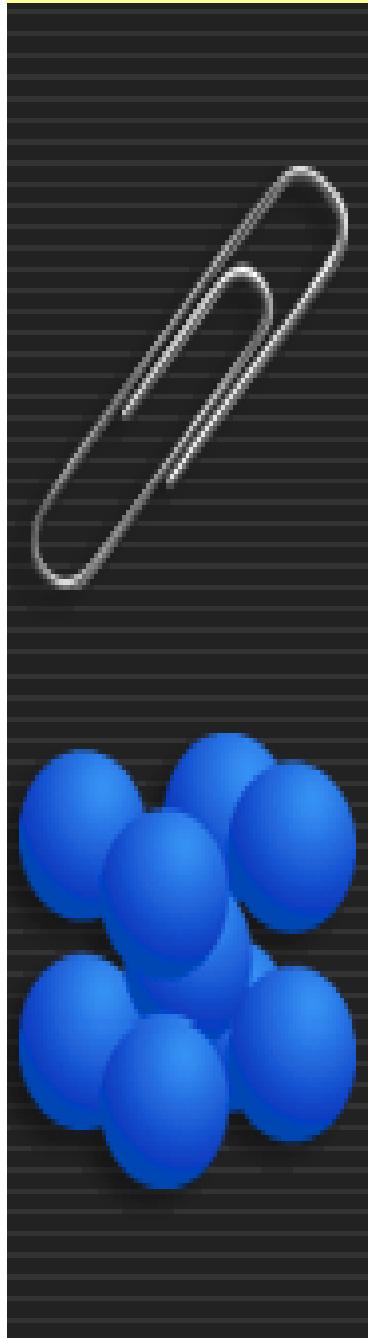
۱- سایزاتمی **Atomic size**: تفاوت شعاع اتمها کمتر از 15%

۲- ساختار کریستالی یکسان

۳- الکترونگاتیوته: اختلاف کمتر انحلال
بیشتر

۴- ظرفیت: ترجیحا اتم ناخالصی
با ظرفیت **valence** بالاتر بهتر حل
می گردد





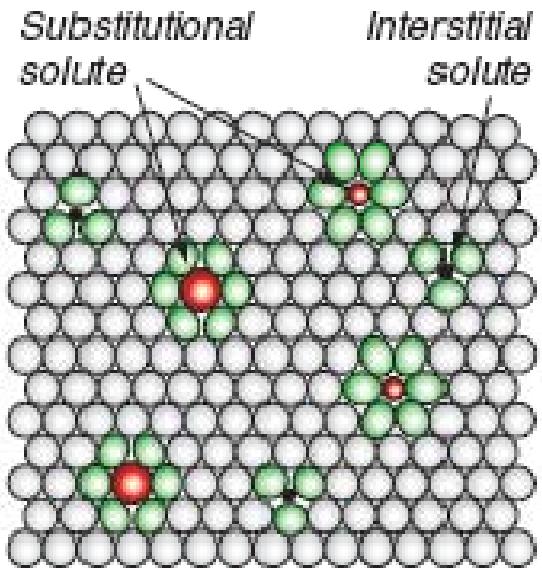
Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

:SOLID SOLUTIONS

▶ دو نوع نقص در محلول جامد: جایگزینی و بینابینی

■ مس و نیکل: شعاع اتمی 0.128 and 0.125 nm؛ ساختار FCC



■ بینابینی :Interstitial

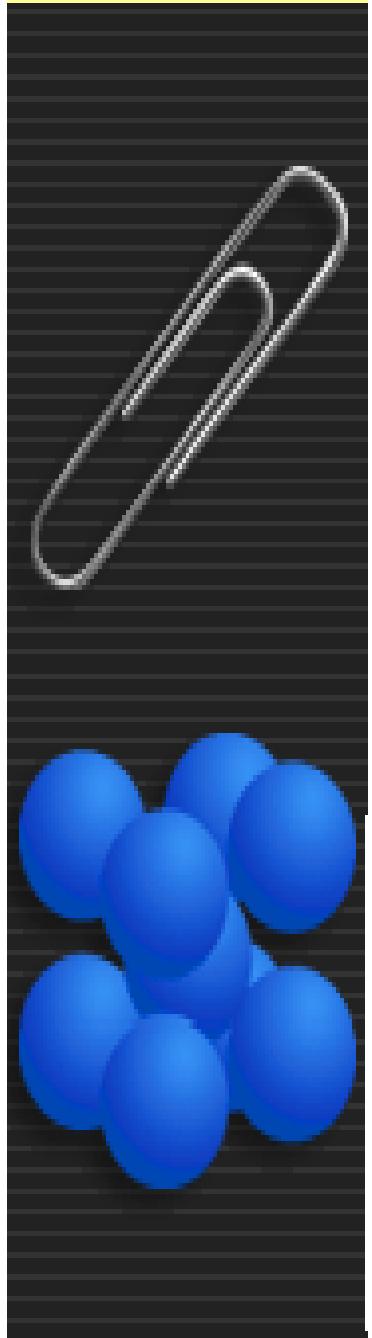
○ اتم ناخالصی در فضاهای خالی void و یا مابین اتمهای فلز

○ بدلیل فشردگی closed packed structure ساختار فلزات فضای بین اتمی کم

○ اتم ناخالصی کوچکتر از اتمهای host

○ میزان اتم ناخالصی interstitial کمتر از 10% Max

○ انحلال کربن در آهن در حدود 2% می باشد، شعاع اتمی (C) nm versus 0.124 nm (Fe)

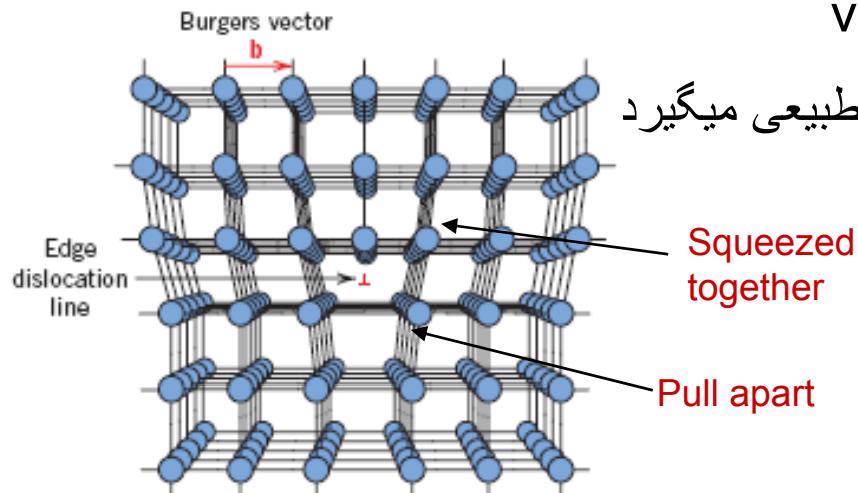


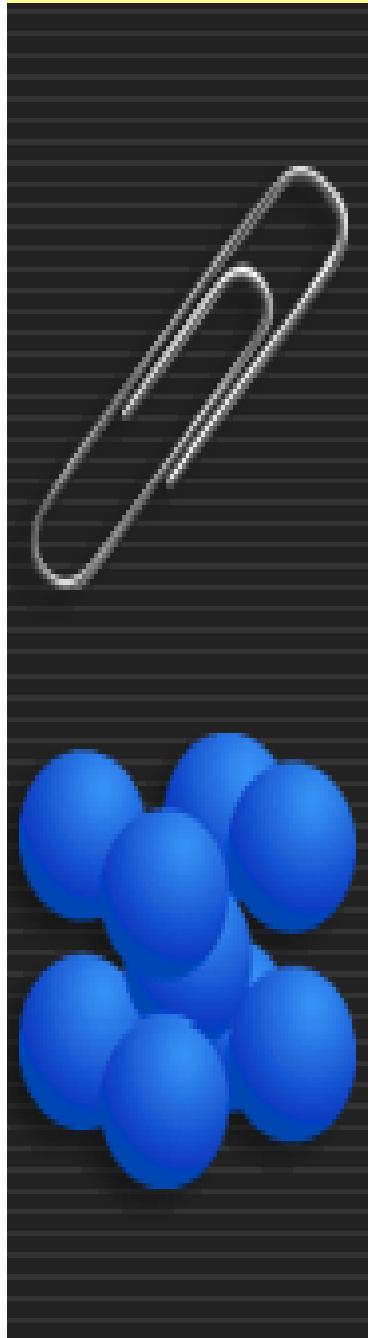
Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

:DISLOCATIONS- LINEAR DEFECTS

- نابجایی Dislocation یک نوع نقص خطی یا یک بعدی است که در اطراف آن آرایش منظم اتمها جابجا می گردد misaligned
- جابجایی لبه ای Edge dislocation: بخشی از یک صفحه یا نیم صفحه در میان آرایش منظم اتمها قرار میگیرد
- dislocation line عمود بر صفحه و با علامت --- نشان داده میشود
- Dislocation line در اطراف خط جابجایی Lattice distortion
- انحنای در صفحات عمودی vertical
- با افزایش فاصله شکل بلور حالت طبیعی میگیرد





Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

:DISLOCATIONS- LINEAR DEFECTS ✦

:Screw dislocation ➤

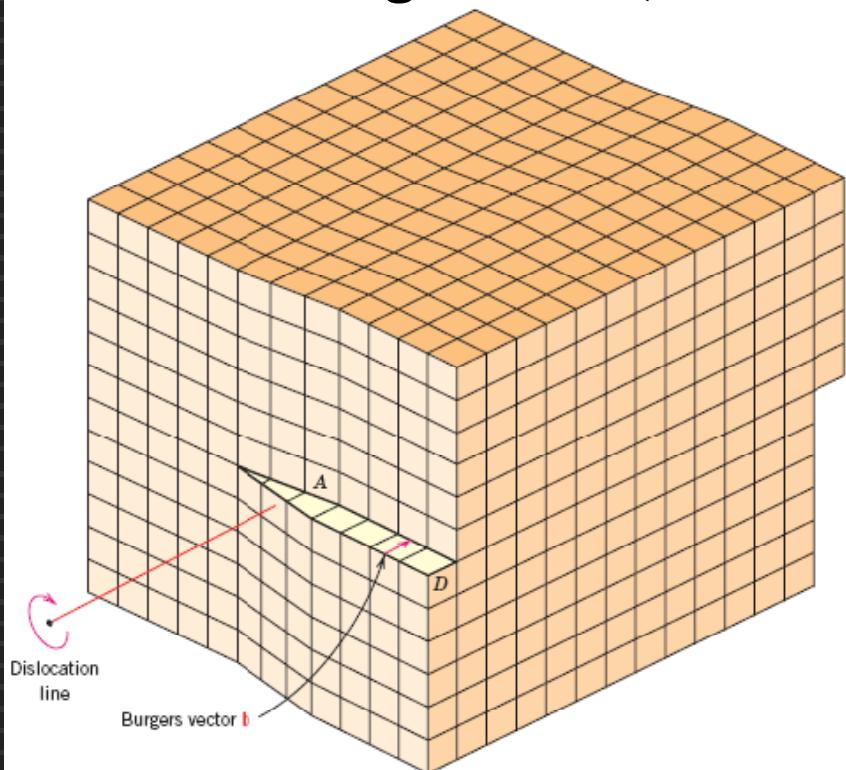
بوسیله Shear Stress ایجاد میگردد ■

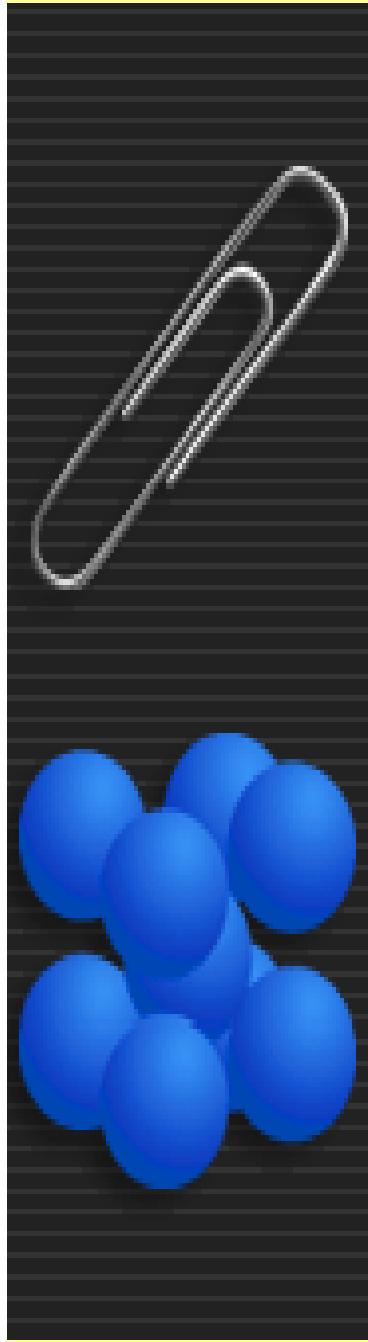
جابجایی خطی در امتداد dislocation line یک فاصله اتمی ■

بوسیله علامت C ■

نام براساس انحراف اتمی اطراف

خط جابجایی helical path





Chapter One:

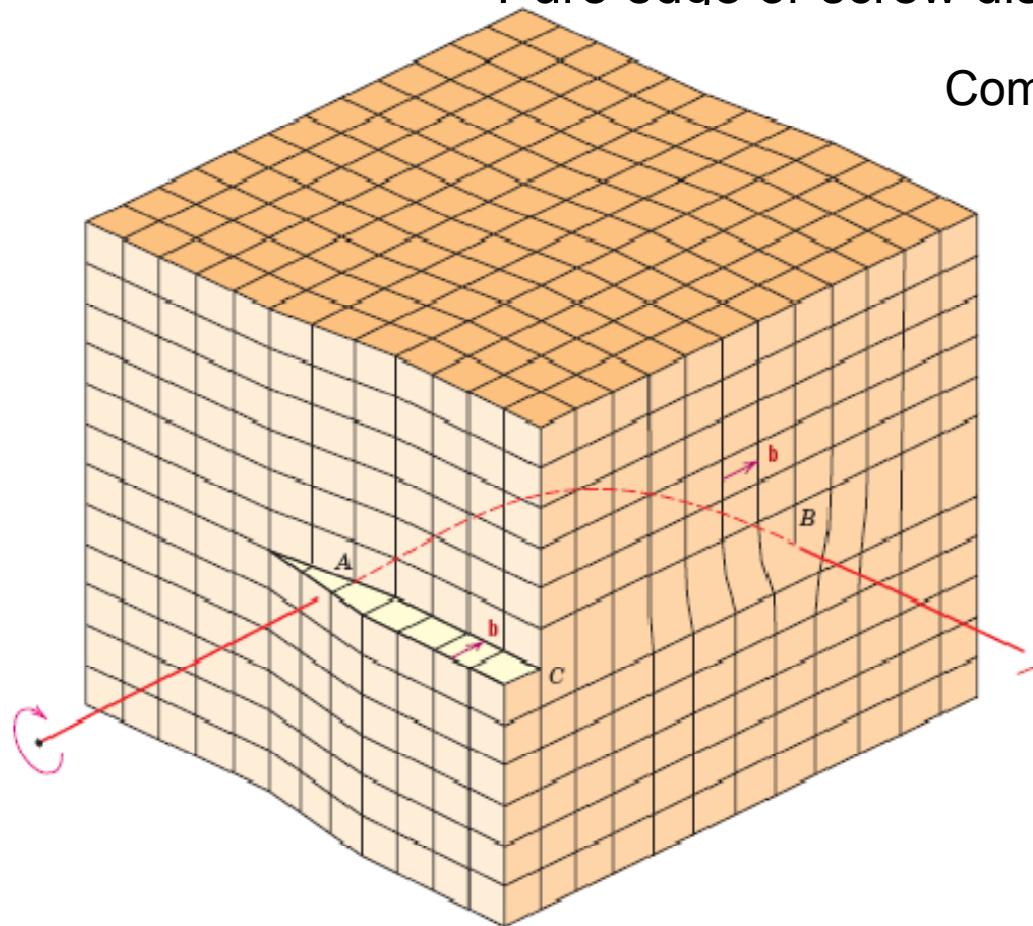
Metals: Crystal Structures and Microstructures

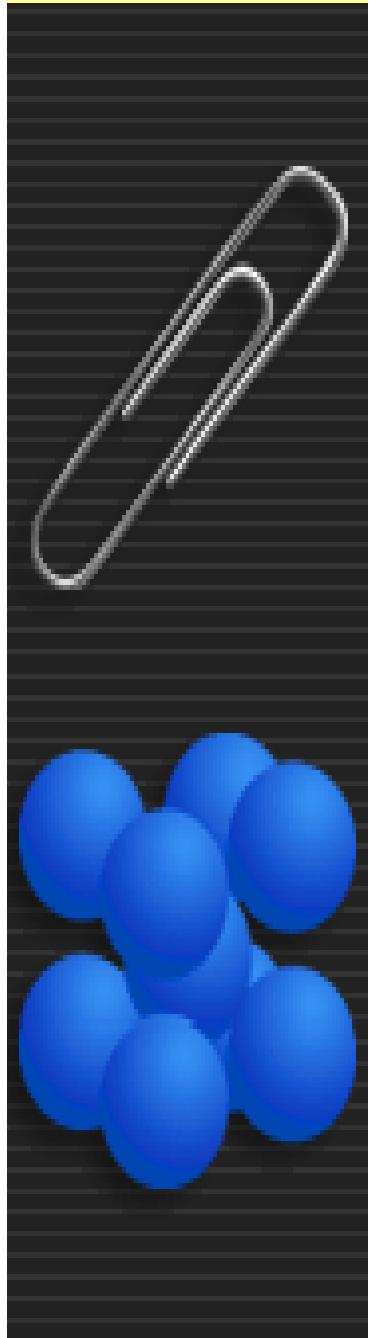
:DISLOCATIONS- LINEAR DEFECTS

:Mixed dislocation 

Pure edge or screw dislocation are rare 

Components of both





Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

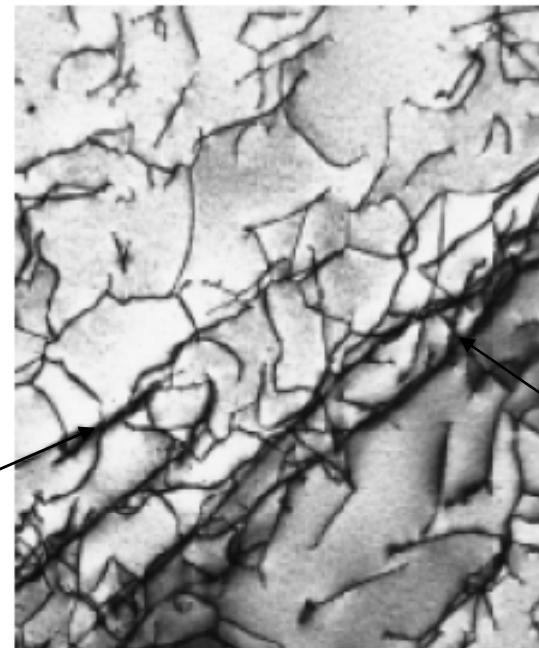
:DISLOCATIONS- LINEAR DEFECTS ✦

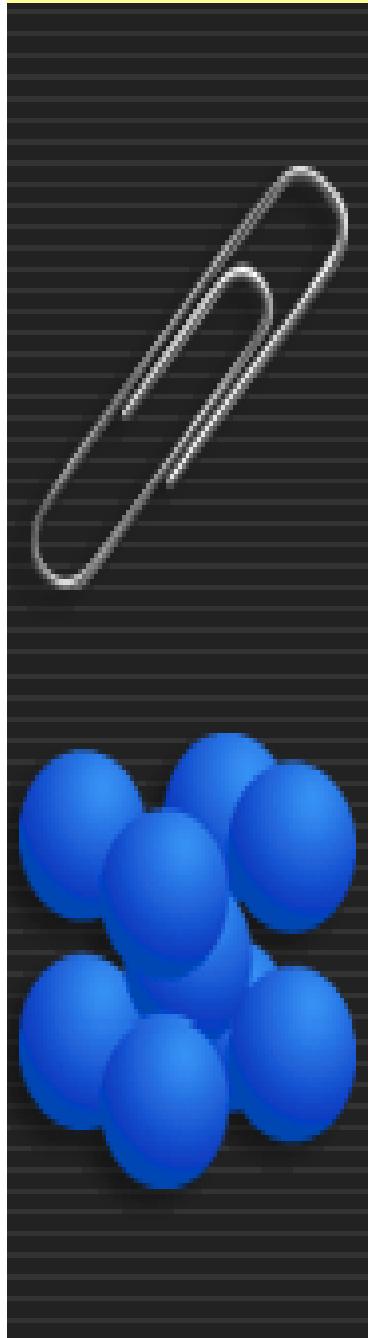
➤ جابجایی به وسیله تکنیکهای میکروسکوپی نظیر TEM قابل مشاهده می باشد

▪ در طی فرایندهای انجماد Solidification، تغییر شکل پلاستیکی Dislocations

▪ و شوک ناشی از عملیات حرارتی rapid cooling، Plastic Deformation

Dislocations





Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

❖ نقص فصل مشترک :INTERFACIAL DEFECTS

➤ نواحی مرزی دو بعدی بوده و فازهای مختلف Crystal structures و یا جهت‌های کریستالوگرافی Crystallographic orientation را از یکدیگر جدا می‌کند

■ Interfacial imperfections are included:

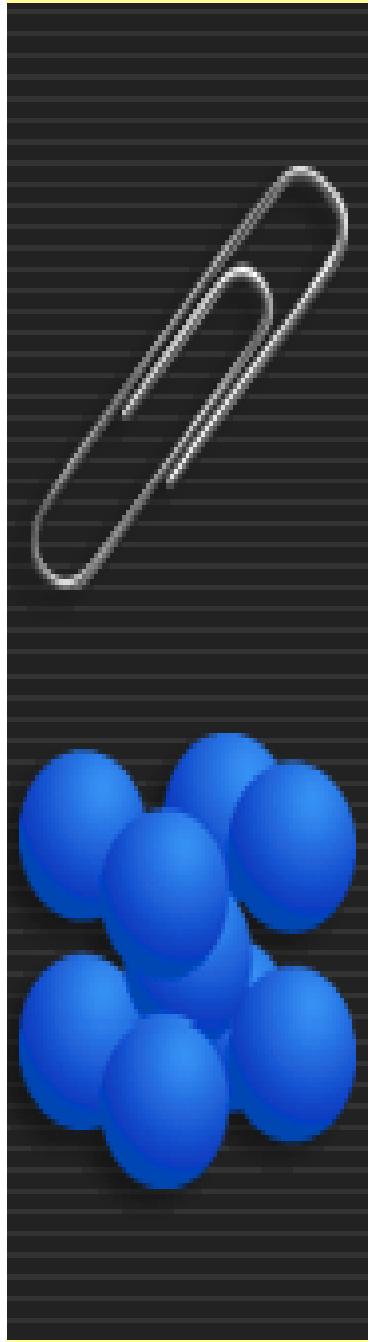
External surfaces, Grain boundaries, Twin boundaries,
Stacking faults, and Phase boundaries

:EXTERNAL SURFACES ➤

- سطح خارجی surface atoms محل به پایان رسیدن ساختمان بلوری فلز not bonded to the max number of neighboring atoms
- اتمهای سطحی اشباع نشده و در سطح بالاتر انرژی number of neighboring atoms

■ تمایل به کاهش انرژی سطحی (کاهش سطح-قطره آب)

Minimize the surface area



Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

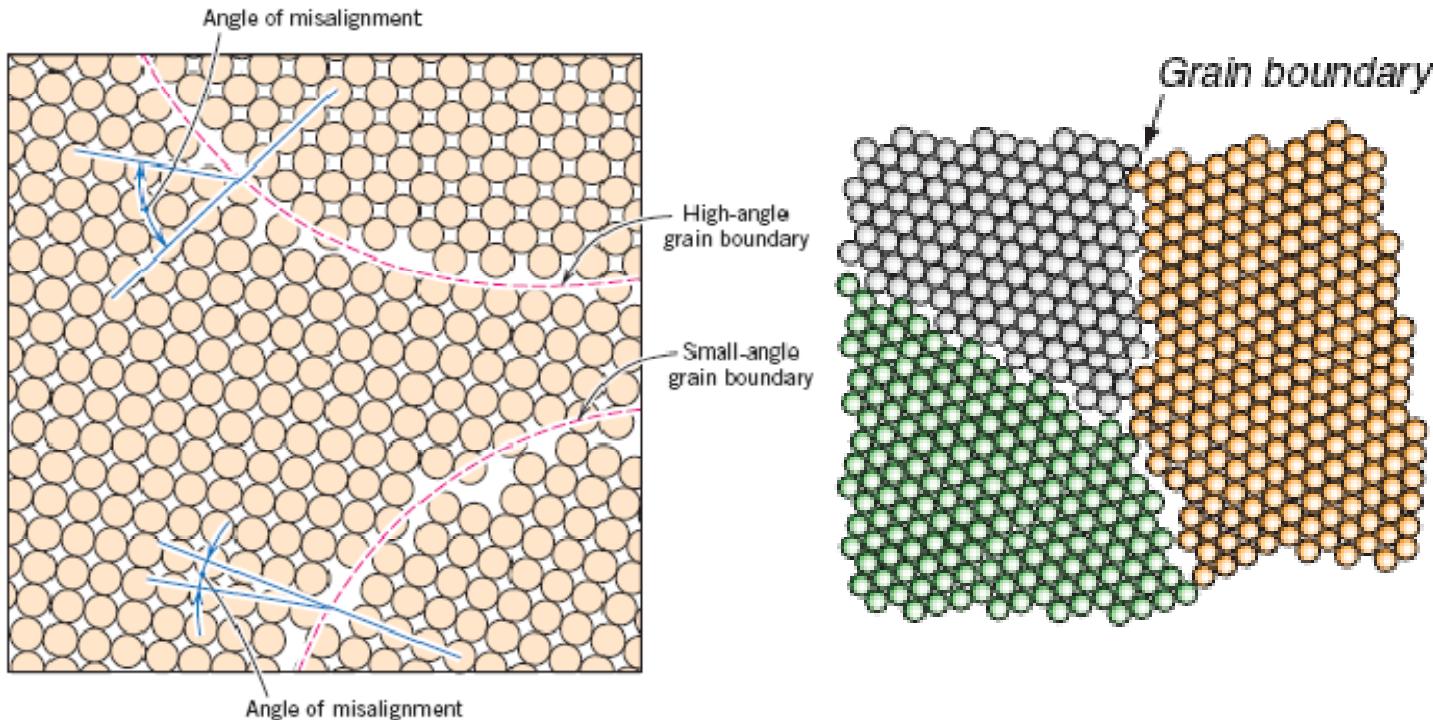
❖ نقص فصل مشترک :INTERFACIAL DEFECTS

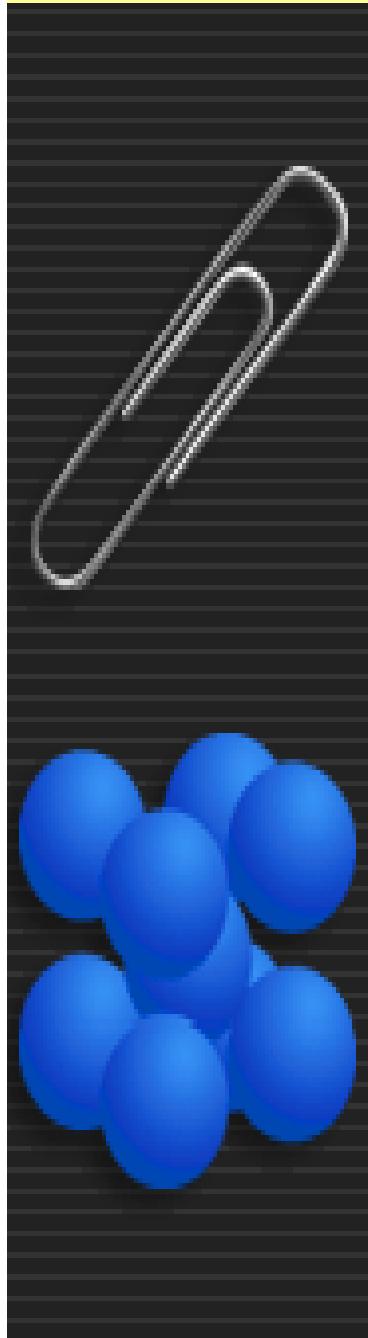
:GRAIN BOUNDARIES ➤

جدا کننده دوکریستال **Grain** با جهت بلوری متفاوت **orientations**

➤ در ناحیه مرز دانه از یک دانه به کریستال مجاور از نظر آرایش اتمی ناهماهنگی مشاهده می گردد

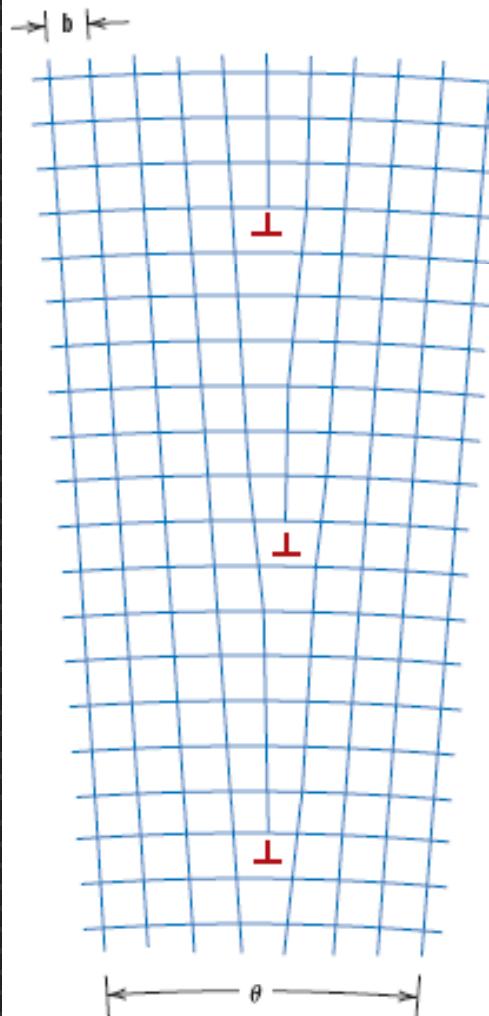
Atomic mismatch ➤ Low (small) angle & High angle grain boundaries ➤





Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures



:INTERFACIAL DEFECTS ❁

:GRAIN BOUNDARIES ➤

▶ در اثر جابجایی لبه ای ایجاد می‌گردد Low (small) angle ➤

Tilt Boundary

▶ بدلیل بی قاعده‌گی در ساختار اتمها در مرز دانه انرژی بالاتر

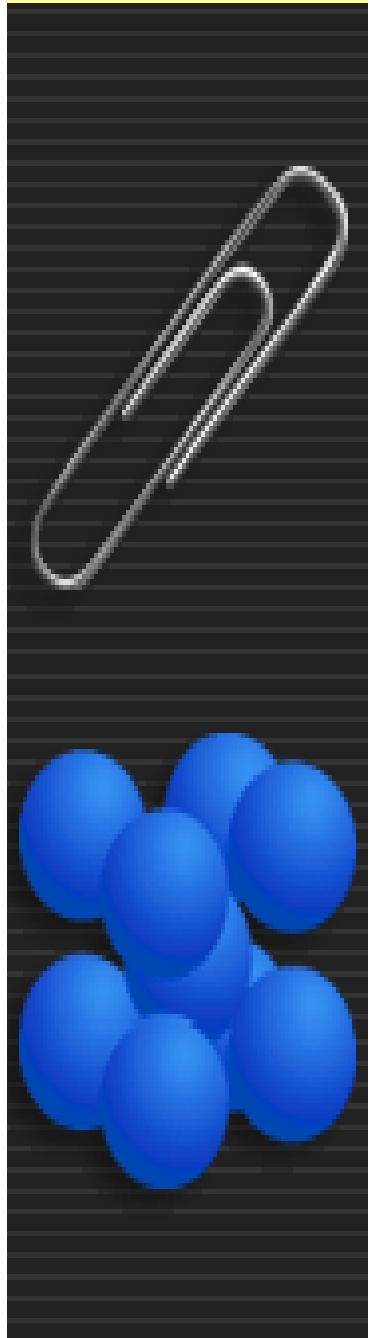
atoms are bonded less regularly like surface atoms

▶ اندازه این انرژی وابسته به Degree of misorientation

(high-angle boundaries)

▶ مرز دانه ها از نظر شیمیایی فعالتر از دانه segregate

▶ بدلیل انرژی بالاتر تجمع ناخالصی ها



Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

❖ نقص فصل مشترک :INTERFACIAL DEFECTS

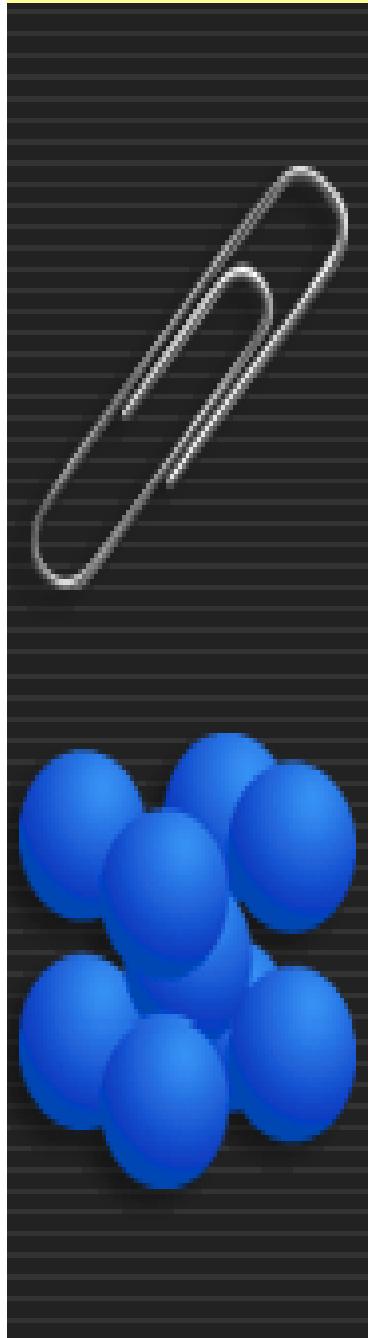
➤ :GRAIN BOUNDARIES

➤ انرژی فصل مشترک interfacial energy در دانه های بزرگ-coarse- (Boundary area) کمتر از fine-grained materials

➤ رشد دانه در دمای بالاتر جهت کاهش مرز دانه ها Grain Growth

➤ Stacking fault: در بلور فلزات FCC و اختلال در ترتیب $ABCABCABC$

➤ Phase Boundaries: در فلزات دارای چند فاز و تغییر خواص فیزیکی و یا شیمیایی فاز ها



Chapter One:

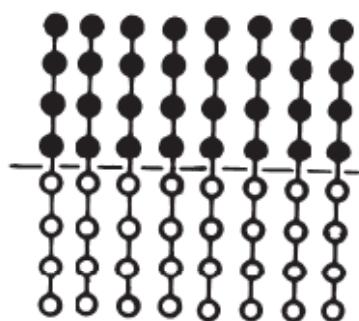
Metals: Crystal Structures and Microstructures

PHASE BOUNDARIES ➤

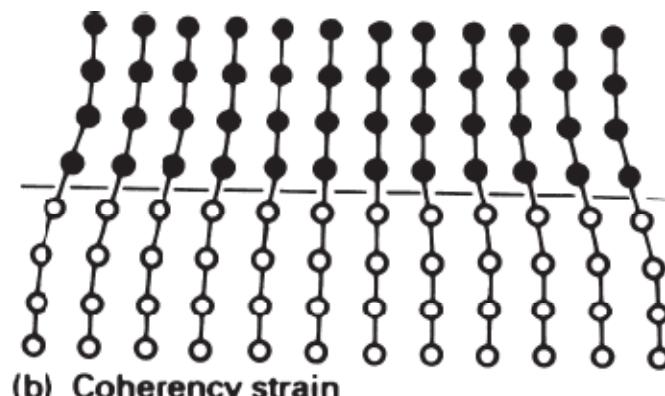
➤ در صورتی که میزان فلز حل شده در حد مشخصی باشد فلز یک فاز به Two phases تقییک Split می گردد که بواسیله ***Phase Boundaries*** از هم متمایز می گردند same crystal structure but different chemical composition ▪ دو فاز crystals match up at boundaries (**Coherent**)

Low energy (typically 0.05 J m^{-2}) ➤

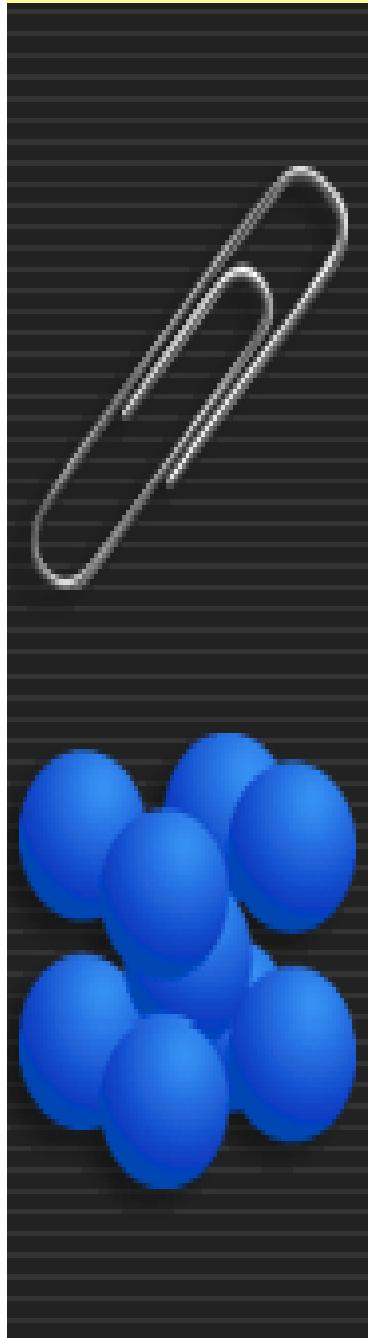
▪ در صورتی که Two crystals have slightly different lattice spacing, boundary is still coherent but has some strain (and more energy)



(a) Coherent



(b) Coherency strain



Chapter One:

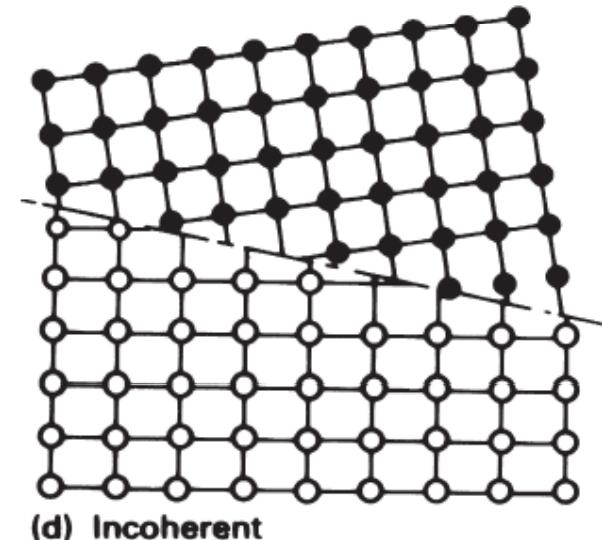
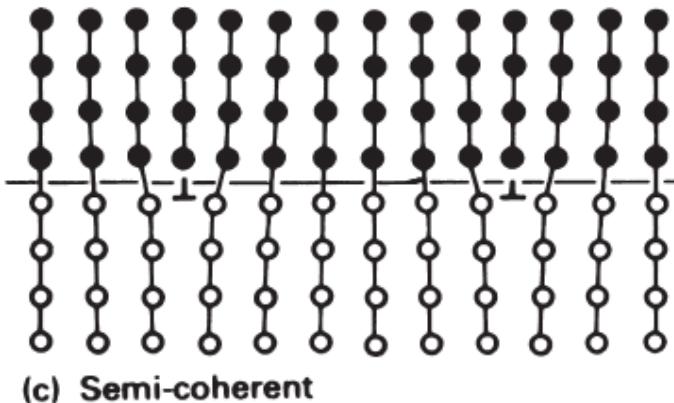
Metals: Crystal Structures and Microstructures

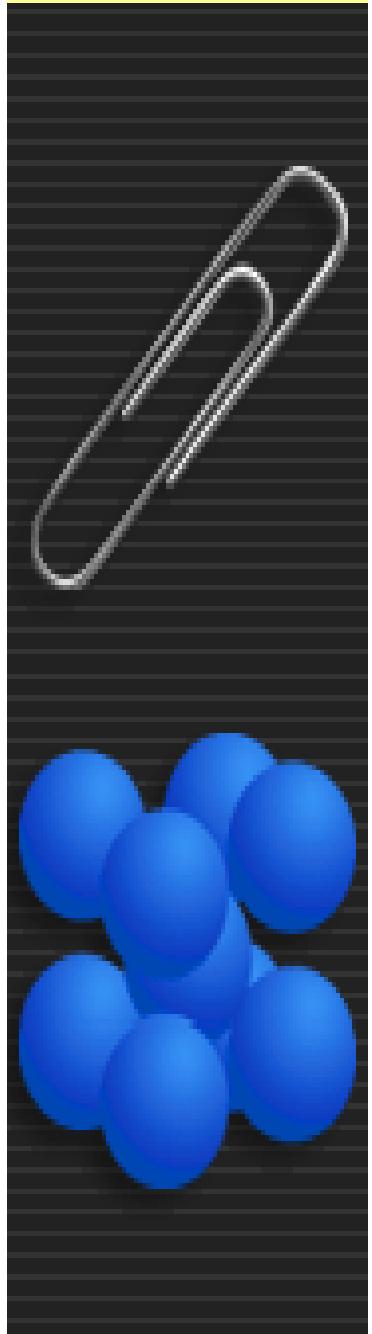
PHASE BOUNDARIES ➤

در زمانی که small particles of second phase and their growth strain builds up till injection of dislocation (semi-coherent)

Two phases which meet at the boundary are large, and differ in both chemical composition and crystal structure (incoherent)

➤ high energy - around 0.5 J m^{-2}





Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

❖ فصل مشترک :INTERFACIAL DEFECTS

:TWIN BOUNDARIES ➤

➤ نوع خاصی از مرزدانه که در اطراف آن اتمها تقارن آینه ای نشان می دهد

The region of materials between these boundaries called ➤
TWIN

: در اثر جابجایی اتمها در تحت تاثیر نیروهای واردہ مکانیکی ▪
mechanical shear forces

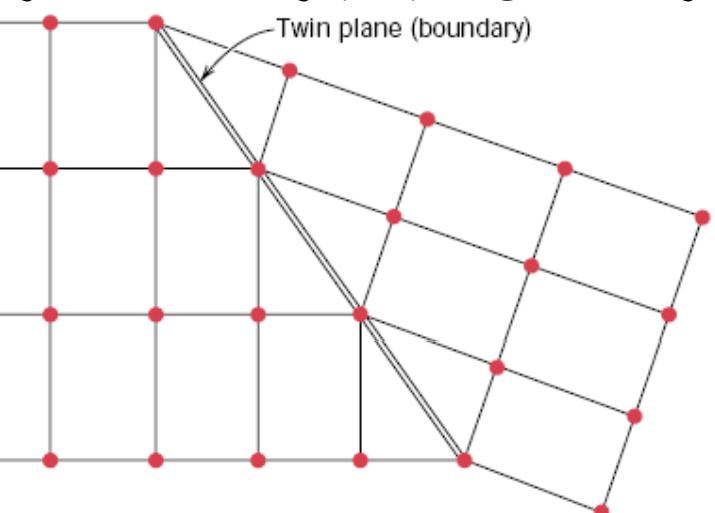
Heat Treatment : در اثر تغییر شکل در عملیات حرارتی ▪
Annealing Twin ▪

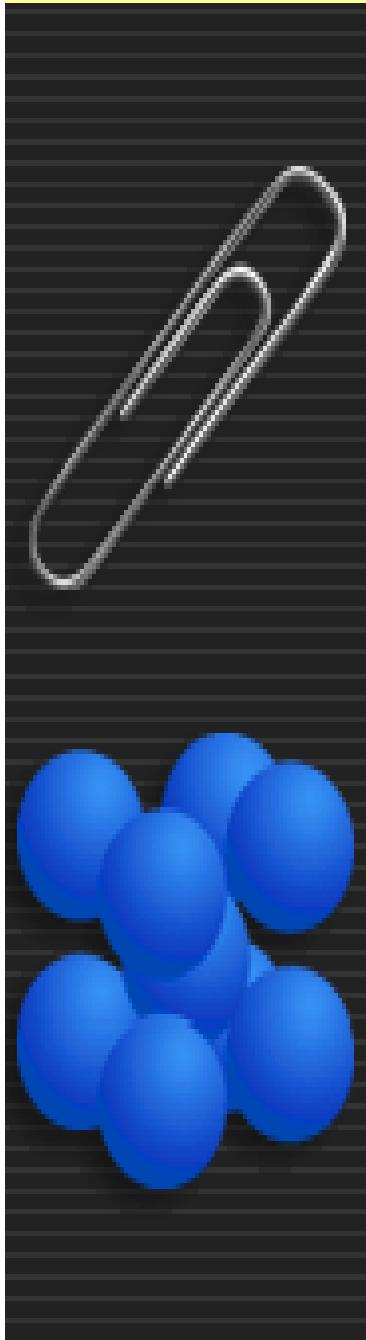
بروی صفحات کریستالی خاص و درجهت خاص تشکیل میگردد بسته به ساختار
Twining ▪
Crystal Structure ▪

Definite crystallographic Plane
Specific Direction

FCC در Annealing Twin ➤

HCP و BCC در Mechanical Twin ➤





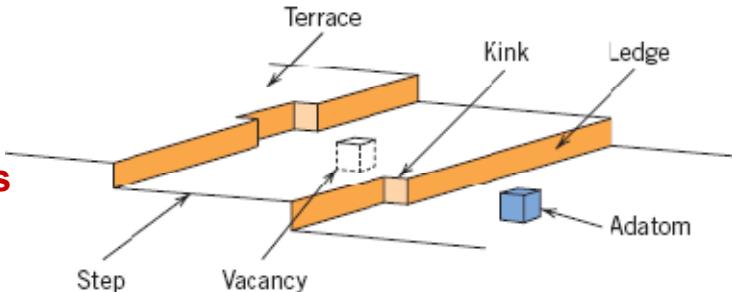
Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

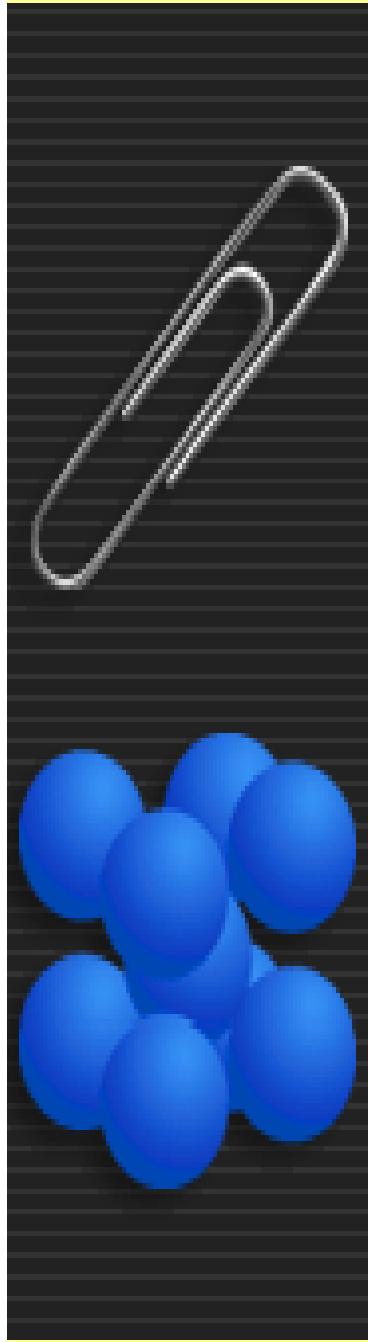
:Catalysts (and Surface Defects)♦

- A *catalyst* is a substance that speeds up the rate of a chemical reaction without participating in the reaction itself
- Solid catalysts adsorb liquid or gas on the surface and by the interactions promote the rate of reaction
- Adsorption sites on a catalyst are normally surface defects associated with planes of atoms

Schematic of several types of surface defects



- Converters on automobiles, which reduce the emission of exhaust gas pollutants such as (CO), nitrogen oxides (NO_x) and unburned hydrocarbons
 - NO dissociate to N and O form N₂
 - CO oxidized to CO₂ and Hydrocarbons are oxidized to H₂O and CO₂



Chapter One:

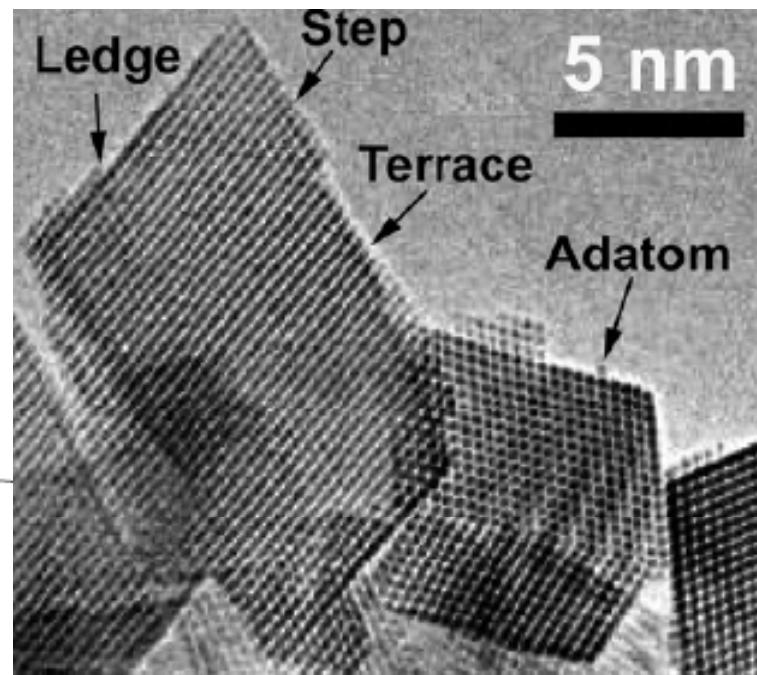
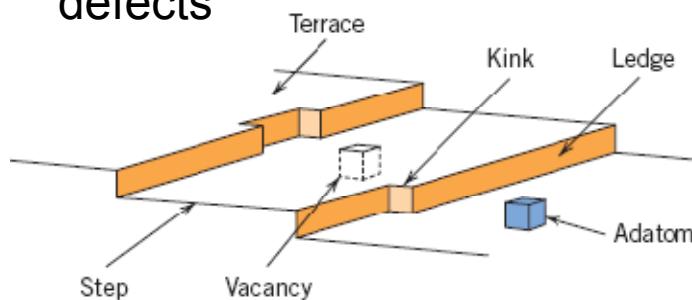
Metals: Crystal Structures and Microstructures

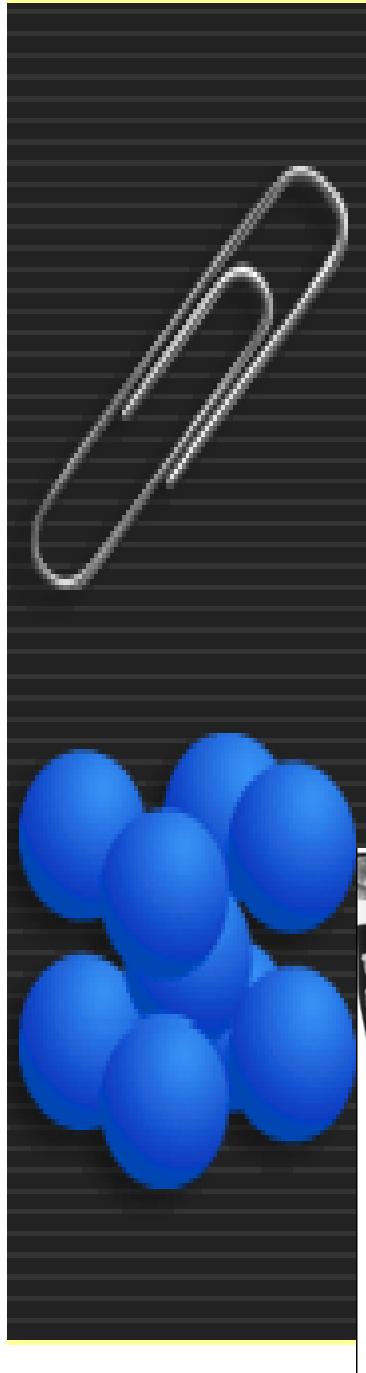
:Catalysts (and Surface Defects)♦

- $(Ce_{0.5}Zr_{0.5})O_2$ is used in this application
- These surface defects act as adsorption sites for the atomic and molecular species (CO, NO_x, and unburned hydrocarbons)
- Dissociation, combination, and oxidation reactions involving these species are facilitated and pollution are reduced

High resolution TEM

Several single crystals showing individual atoms and defects





Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

:Microscopic Examination❖

➤ بدلیل تاثیر structural elements مواد بررسی آنها حائز اهمیت می باشد

➤ polycrystalline metals در خصوص Grain Structure

➤ Macroscopic grain in Aluminum streetlights posts

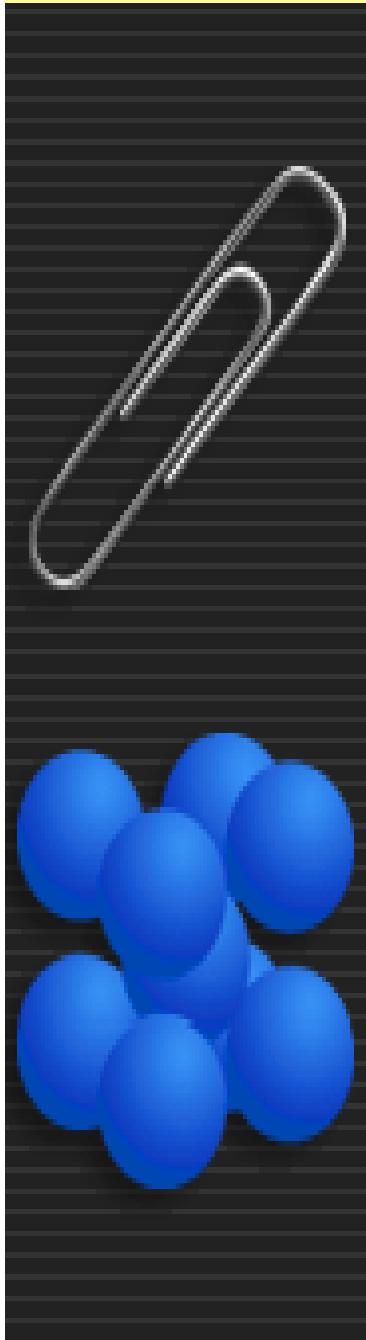
➤ اکثر فلزات دارای microscopic dimension in μm بوده و جهت بررسی نیاز به microscope دارد

➤ Microstructure: Grain size and shape

➤ Optical, electron, and scanning probe microscopes are commonly used in **microscopy**.

➤ The photograph on which the image is recorded called a **photomicrograph**. Many microstructural images are computer generated and/or enhanced.

Large grains having different textures



Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

:Microscopic Techniques❖ Optical Microscopy ➤

Light microscope is used for microstructure study ➤

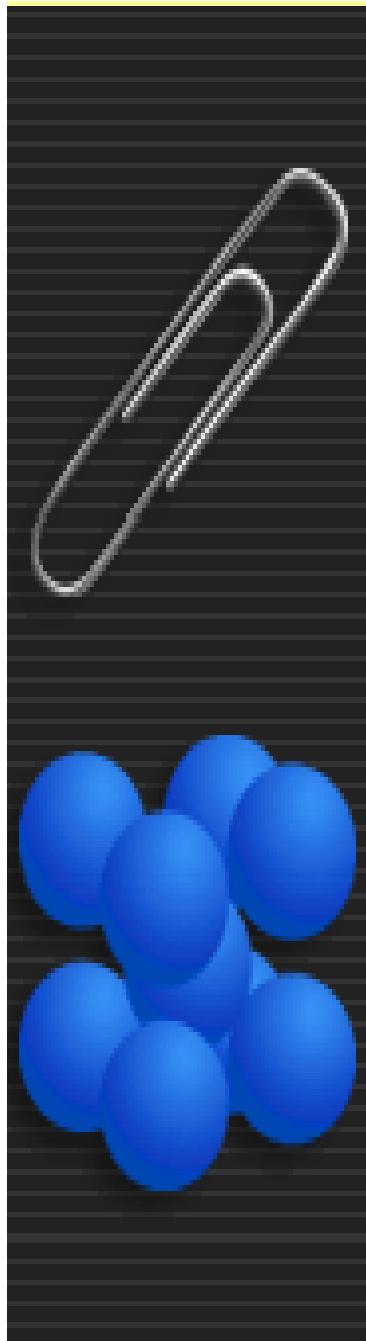
➤ برای فلزات reflecting mode و بر اساس contrast ناشی از تفاوت در بخش‌های مختلف در microstructure تصویرشکل می‌گیرد reflectivity

Metallography: Careful and special surface preparation ➤

Grounding and Polishing ➤

Mirror polish by successive smoother (finer) abrasive ➤

Microstructure revealed by using appropriate chemical reagent in a procedure called etching ➤



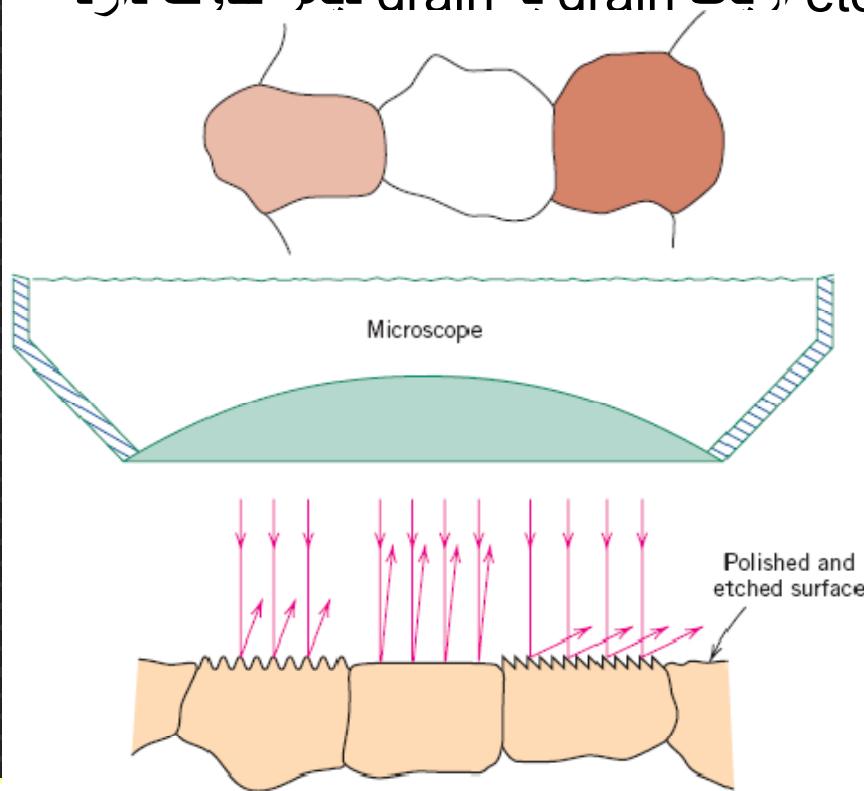
Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

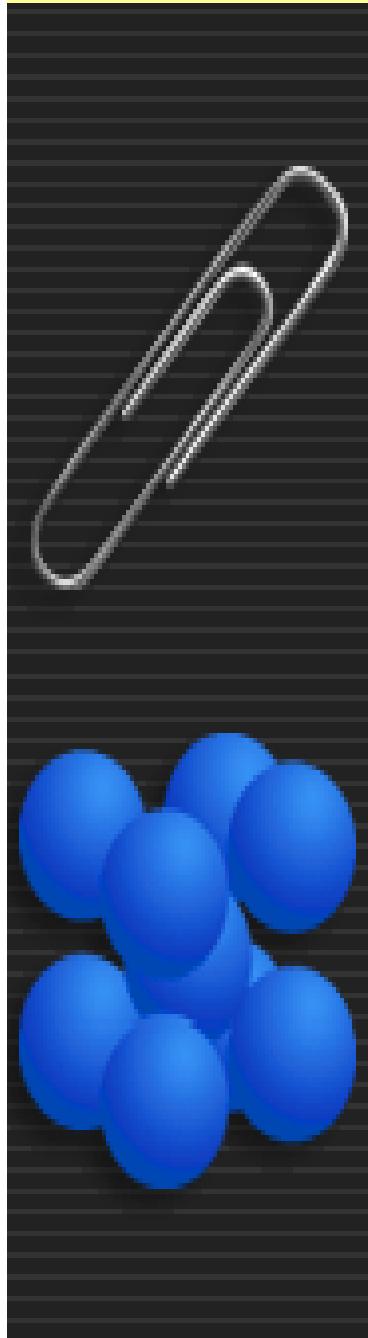
:Microscopic Techniques❖ Optical Microscopy ➤

The **chemical reactivity** of the grains of some single-phase ➤ materials depends on crystallographic orientation

نتیجتاً ➤ از یک grain به grain دیگر تفاوت دارد



Photomicrograph
of Brass Alloy

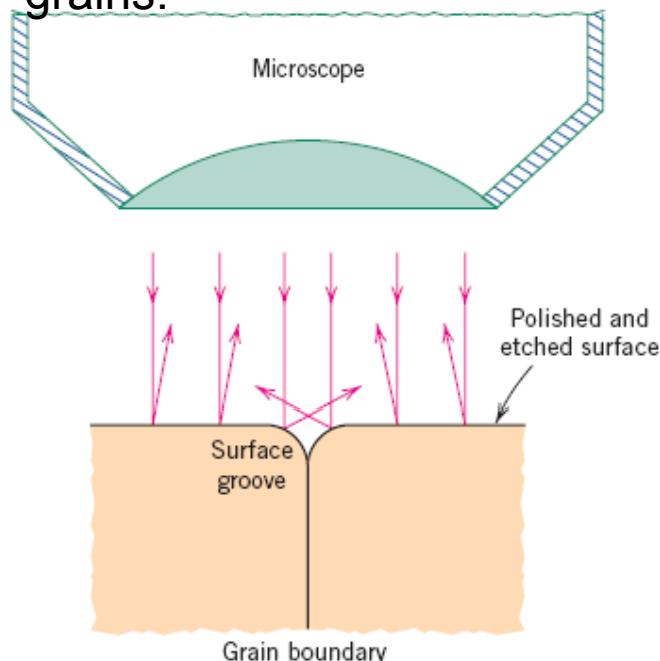


Chapter One:

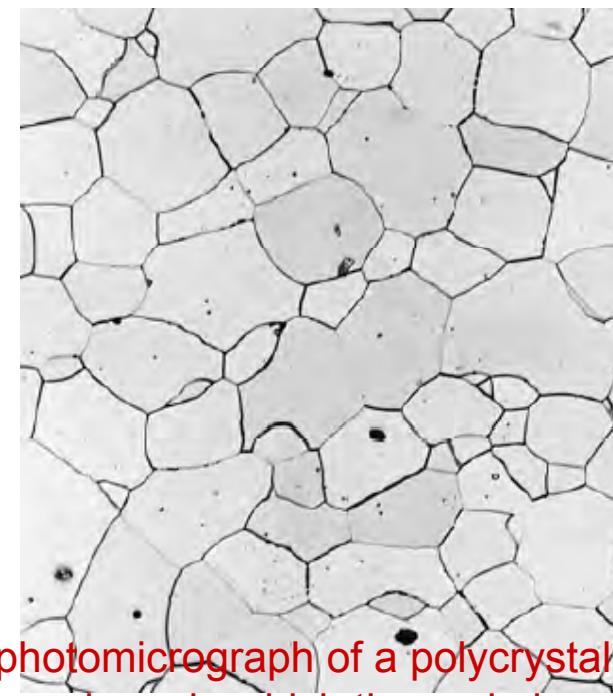
Metals: Crystal Structures and Microstructures

:Microscopic Techniques❖ Optical Microscopy ➤

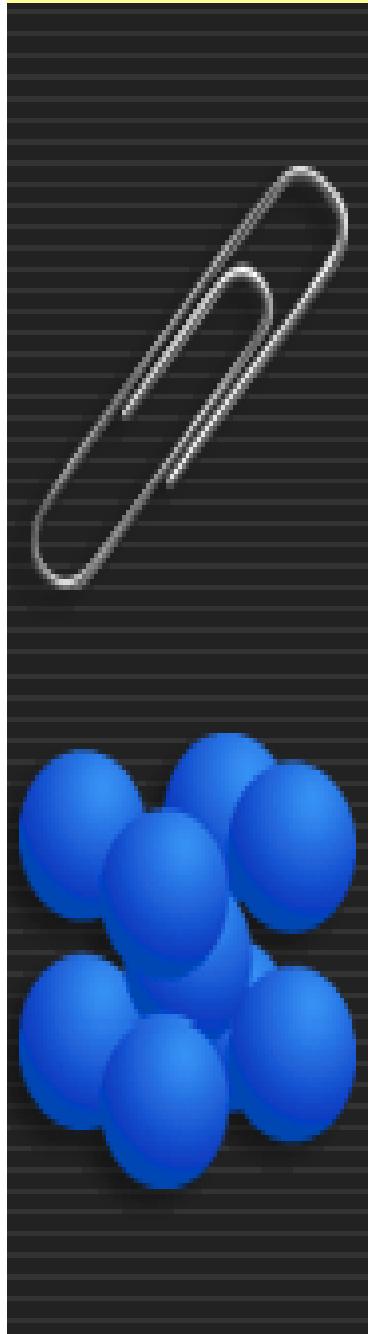
- Small grooves form along grain boundaries as a consequence of etching
- Atoms along grain boundary regions are more chemically active, they dissolve at a greater rate than those within the grains.



Grain boundaries reflect light at an angle different from the grains themselves



photomicrograph of a polycrystalline specimen in which the grain boundary grooves are clearly visible as dark lines



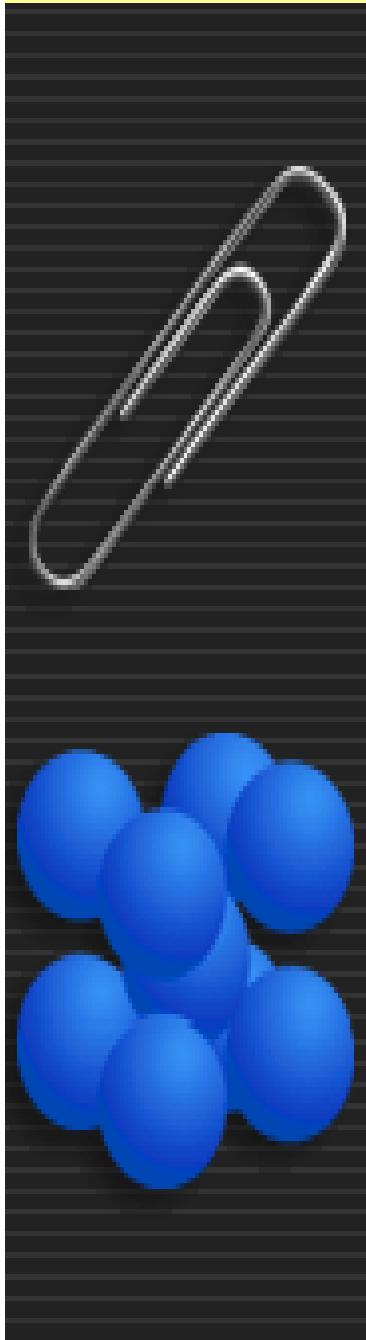
Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

:Microscopic Techniques❖ Electron Microscopy ➤

▶ بزرگنمایی Optical microscope is **2000 times** براى electron microscope از Fine structural elements استفاده می شود که از light به جای electron beam استفاده می شود

- Across large voltages, electrons can be made to have wavelengths on the order of 0.003 nm (3 pm). High magnifications and resolving powers of these microscopes are consequences of the short wavelengths of electron beams.
- The electron beam is focused and the image formed with magnetic lenses; otherwise the geometry of the microscope components is essentially the same as with optical systems.
- Both transmission and reflection beam modes of operation are possible for electron microscopes.



Chapter One:

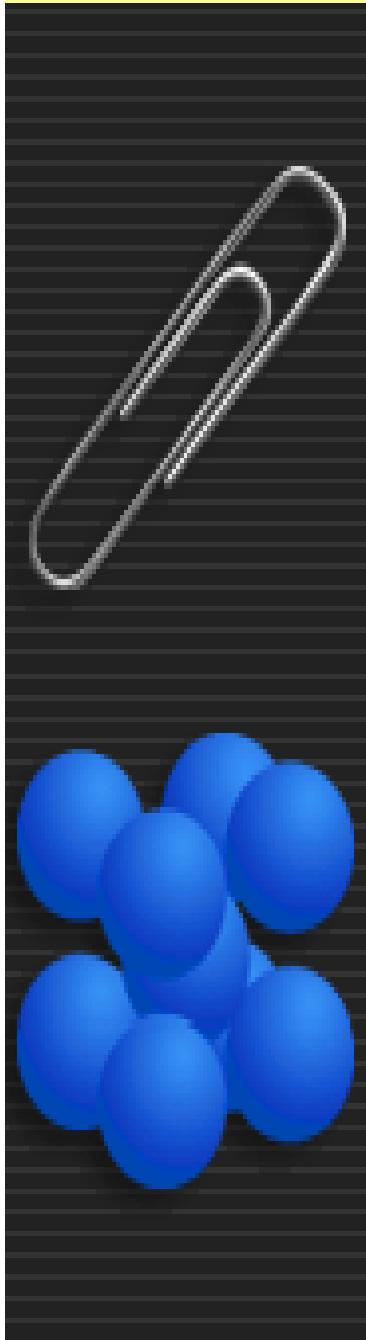
Metals: Crystal Structures and Microstructures

:Microscopic Techniques❖

Electron Microscopy ➤

Transmission Electron Microscopy (TEM)▪

- The electron beam passes through the specimen
- Contrasts in the image are produced by differences in beam scattering or diffraction produced between various elements of the microstructure or defect
- Solid materials are highly absorptive to electron beams, samples must be prepared in the form of a very thin foil
- Magnifications approaching are possible with TEM, which is utilized in the study of dislocations



Chapter One:

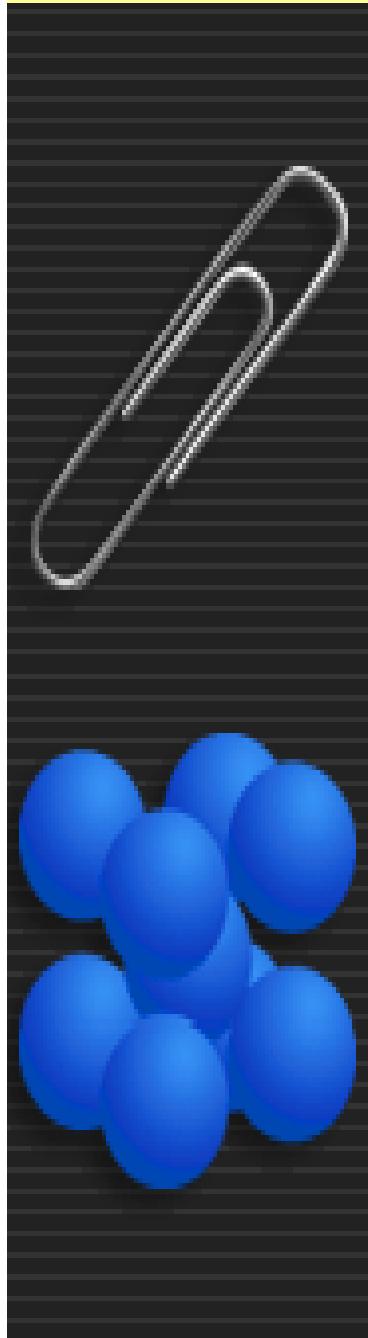
Metals: Crystal Structures and Microstructures

:Microscopic Techniques❖

Electron Microscopy ➤

Scanning Electron Microscopy (SEM)▪

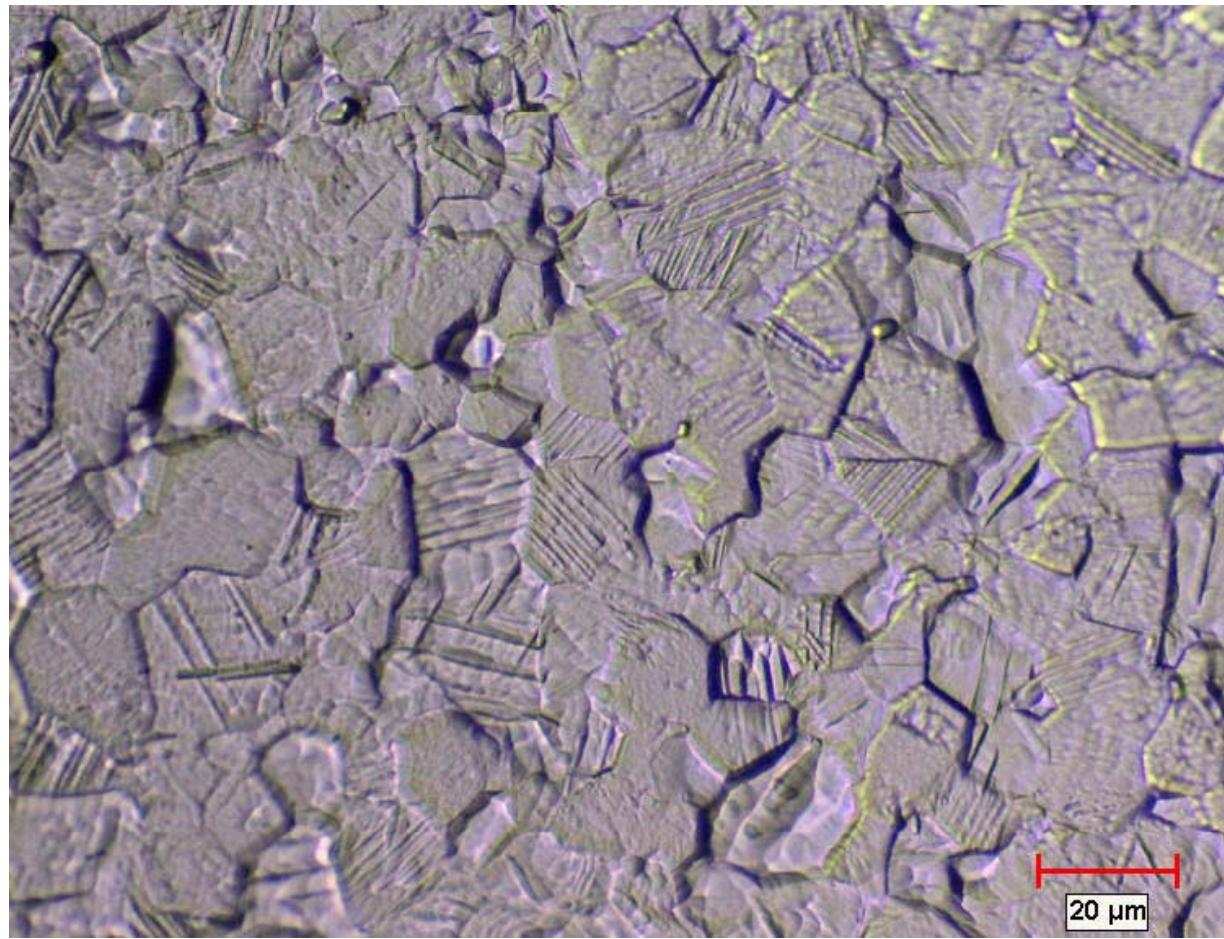
- The surface of a specimen to be examined is scanned with an electron beam, and the reflected (or back-scattered) beam of electrons is collected
- The surface may or may not be polished and etched
- Magnifications ranging from **10 to 50,000** times are possible
- Accessory equipment permits qualitative and semi-quantitative analysis of the elemental composition of very localized surface areas

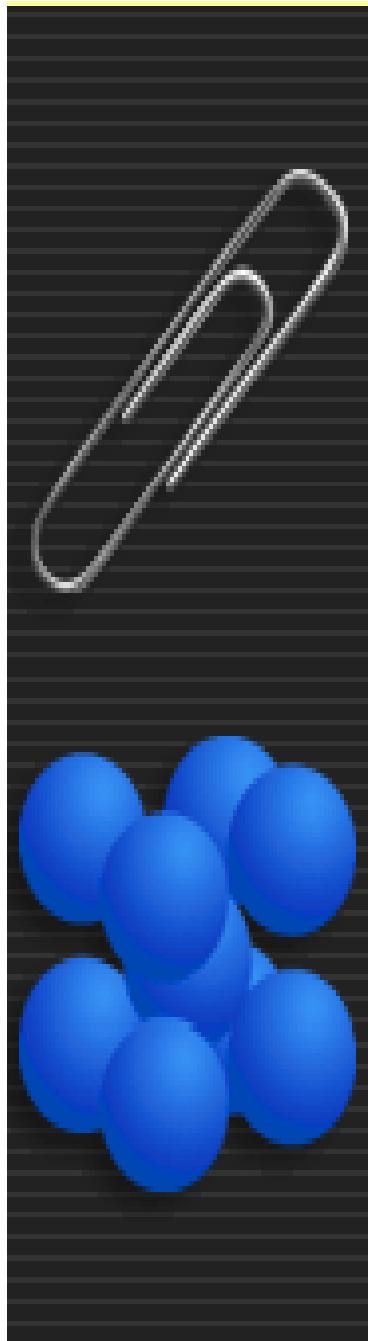


Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

Sheet CP-Ti: 500x 10%HF- 45%H₂O- 45%HNO₃

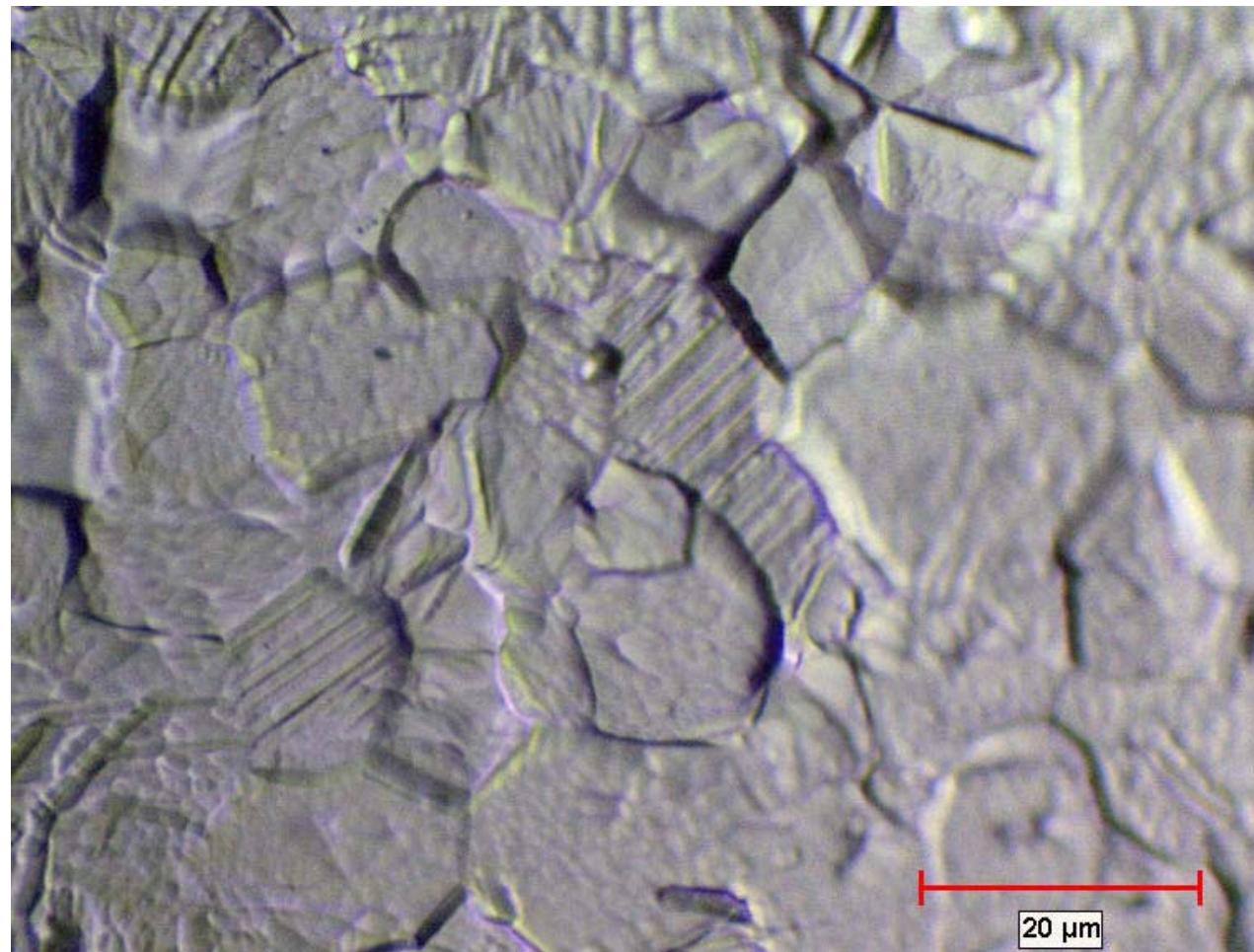


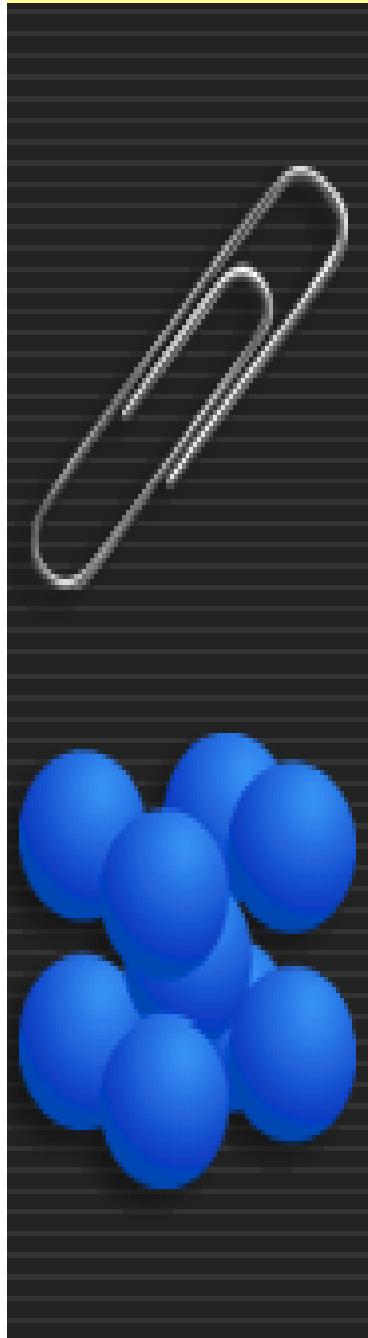


Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

Sheet CP-Ti: 1000x 10%HF- 45%H₂O- 45%HNO₃



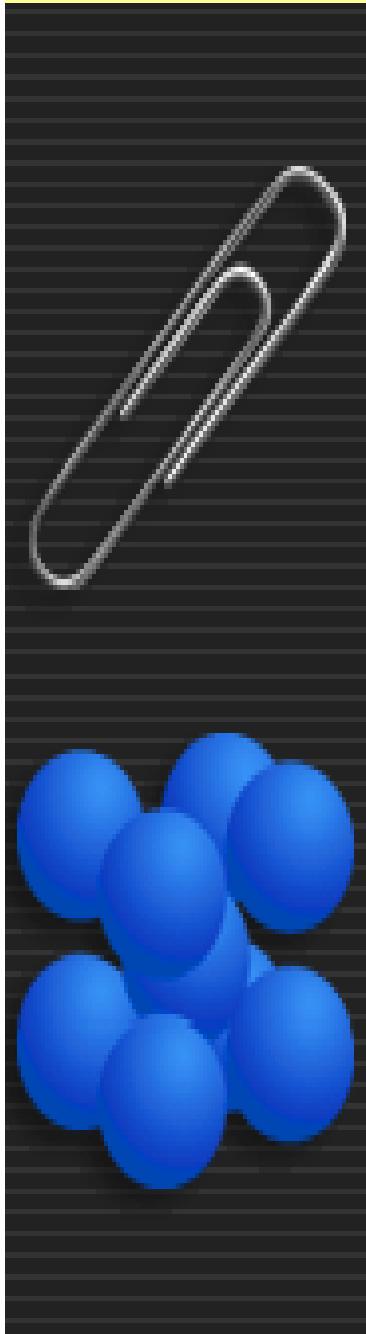


Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

:Microscopic Techniques❖ Scanning Probe Microscopy ➤

- The microscope generates a topographical map, on an atomic scale, that is a representation of surface features and characteristics of the specimen being examined
- The Advantages of SPMs are:
 - Examination on the nanometer scale is possible magnifications as high as $10^9 X$ are possible; much better than with other microscopic techniques.
 - Three-dimensional magnified images are generated that provide topographical information about features of interest
 - Some SPMs may be operated in a variety of environments (e.g., vacuum, air, liquid); thus, a particular specimen may be examined in its most suitable environment.

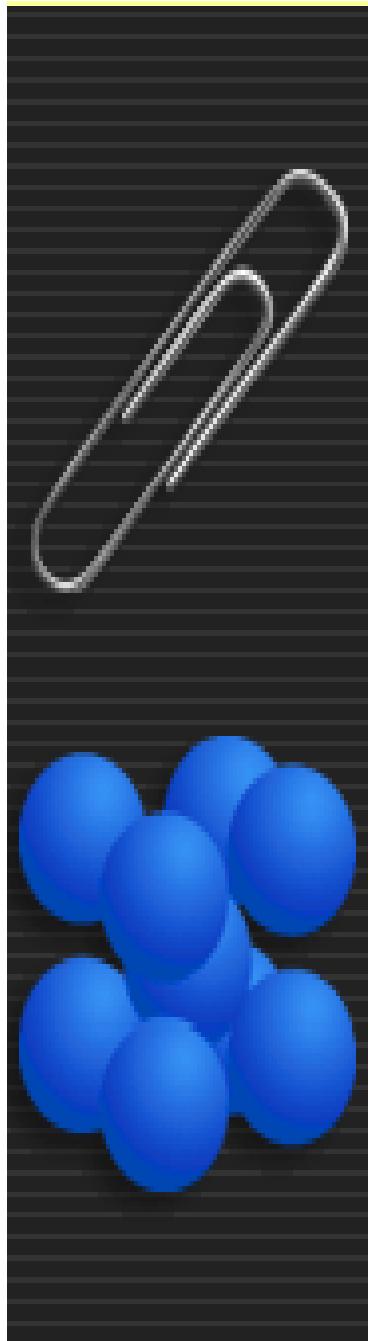


Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

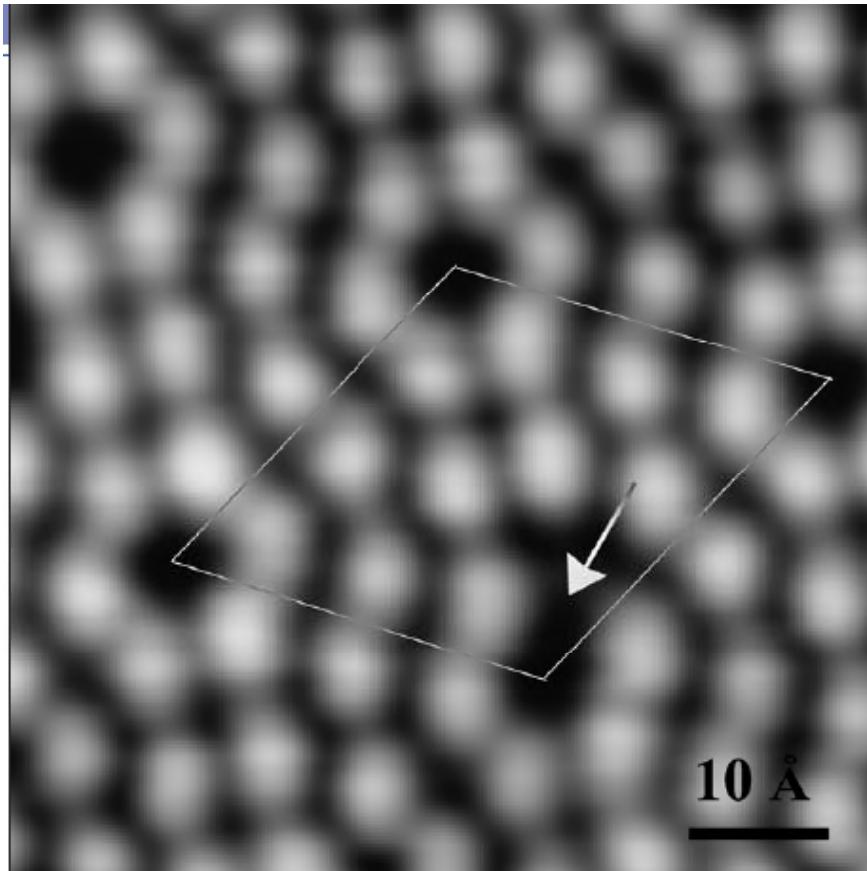
:Microscopic Techniques❖ Scanning Probe Microscopy ➤

- SPM employ a tiny probe with a very sharp tip that is brought into very close proximity (i.e., to within on the order of a nanometer) of the specimen surface
- This probe scan across the surface and deflection perpendicular to this plane is collected
- The motions of the probe are controlled by piezoelectric ceramic components that have nanometer resolutions
- Probe movements are monitored electronically, and transferred to in a computer, which then generates the three-D surface image
- The SPMs, which allow examination of the surface of materials at the atomic and molecular level, have provided a wealth of information about materials, biological molecules
- Indeed, the advent of the SPMs has helped to usher in the era of nanomaterials—materials whose properties are designed by engineering atomic and molecular structures

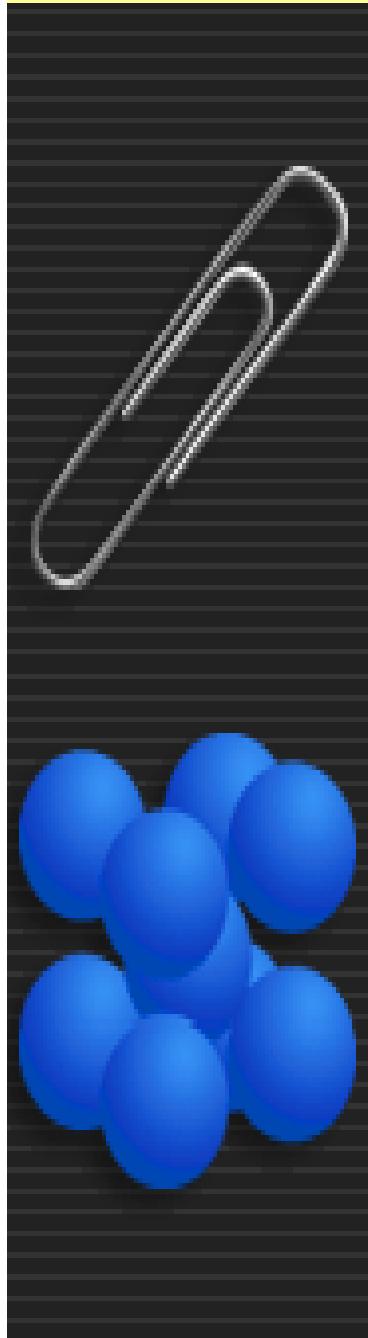


Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

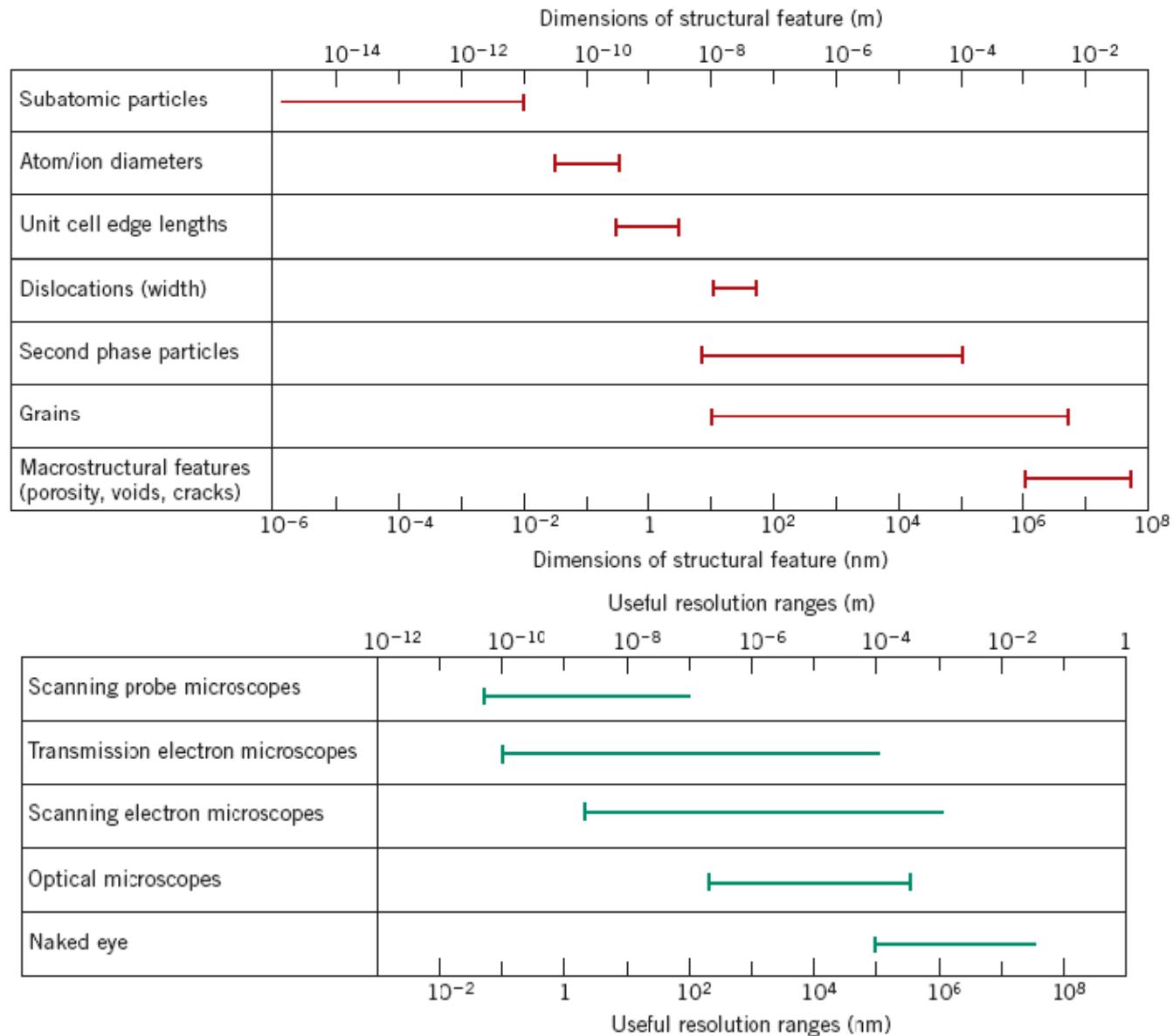


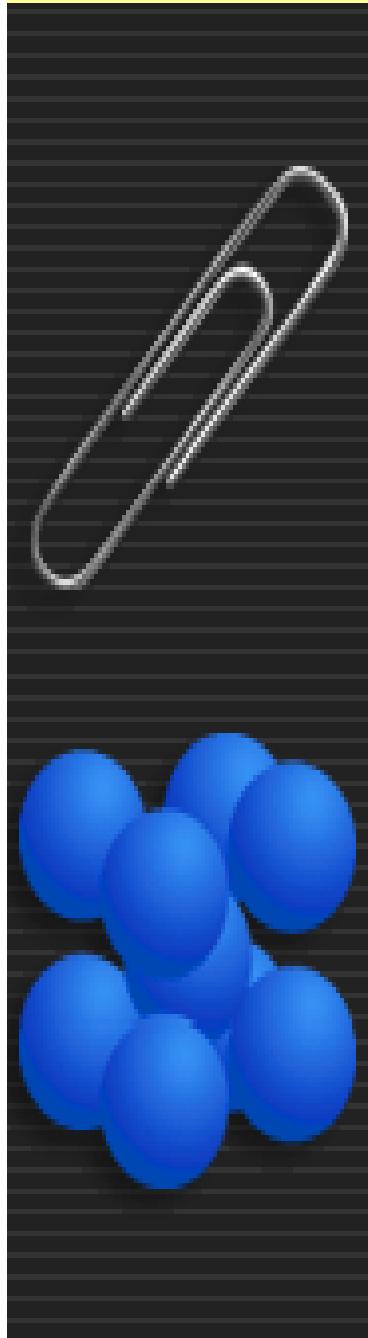
A scanning probe micrograph that shows a (111)-type surface plane for **silicon**. The arrow points to the location of a silicon atom that is missing. This site from which an atom is missing is the **surface analogue of a vacancy defect**—that is, a vacant lattice site within the bulk material. **Approximately 20,000,000 X.**



Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures



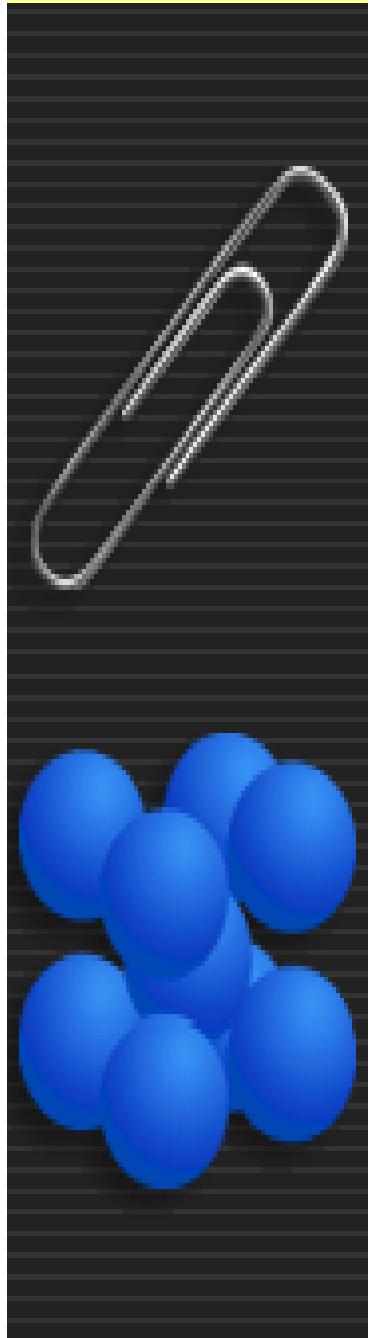


Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

❖ خواص مکانیکی *Mechanical Properties*

- مواد درمعرض بار و نیرو قرار دارند (بال هوایپیما Al، محور در اتومبیل Steel not to deform and fracture صحیح طراحی جهت اطلاع از خواص)
- Mechanical Properties: Response or Deformation to a load ➤
 - مهمترین خواص مکانیکی: Strength, Hardness, Ductility, and Stiffness ➤
 - نیروهای واردہ، Tensile, Compressive, or Shear,
 - American Standard for Materials and Testing (ASTM)
- طراحی و ساخت قطعات فلزی نیازمند ارتباط خواص داخلی Microstructure و خواص مکانیکی Mechanical Properties می باشد



Chapter One:

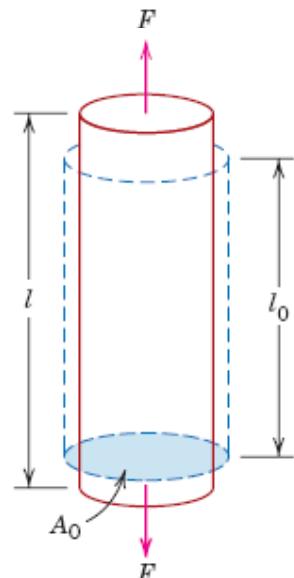
Metals: Crystal Structures and Microstructures

CONCEPTS OF STRESS AND STRAIN ❁

➤ در حالتی که load ثابت یا به آهستگی به مقطع یا سطح مشخصی از فلز وارد می گردد خواص مکانیکی را می توان براساس تست stress-strain ارزیابی نمود

TENSION TEST*

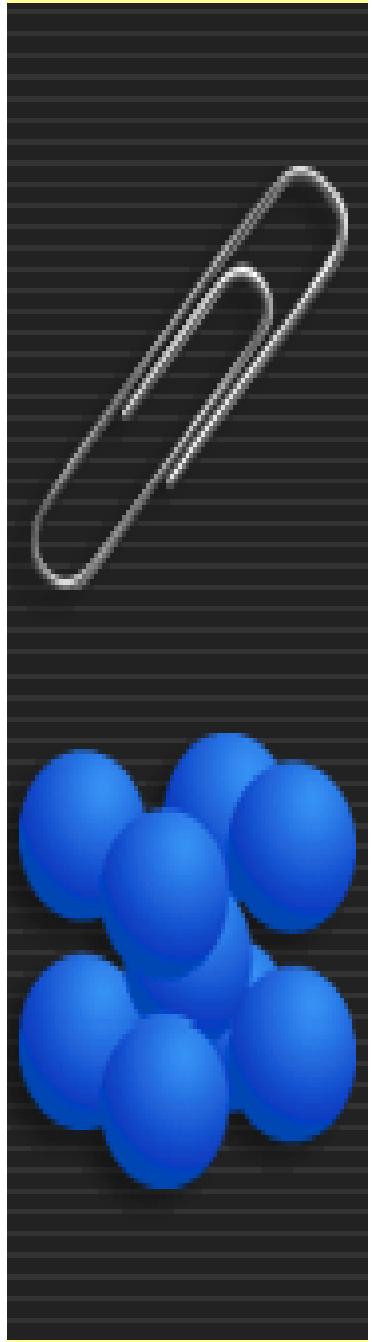
➤ بواسیله این تست خواص مکانیکی فلز مورد نظر بررسی می گردد



➤ معمولاً قطعه تحت کشش تدریجی در راستای محور طولی

قرار گرفته تا شکستگی fracture حاصل گردد

* ASTM Standards of E 8 and E 8M



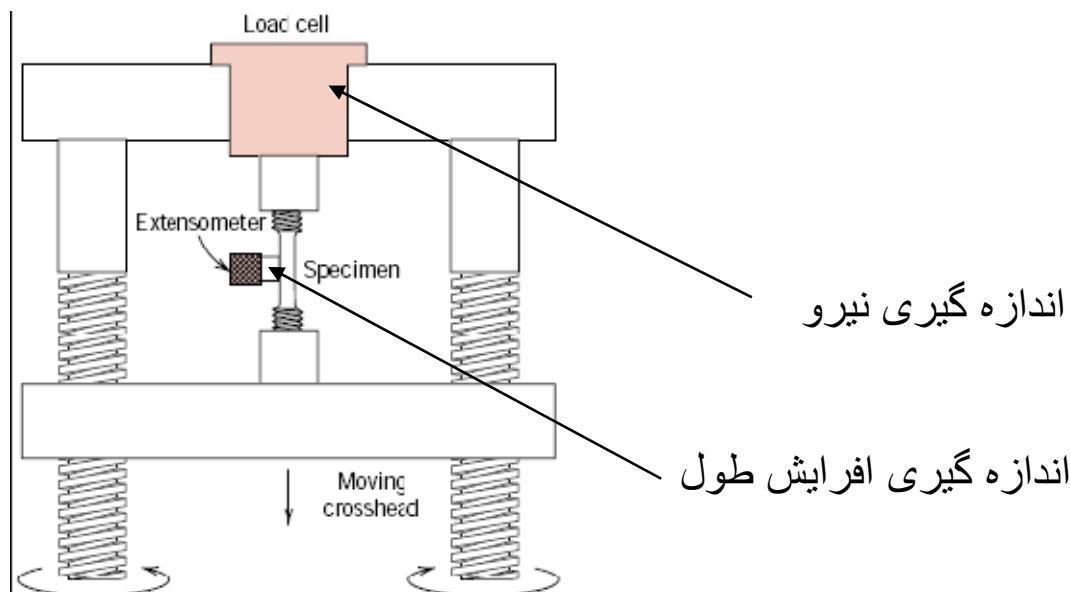
Chapter One:

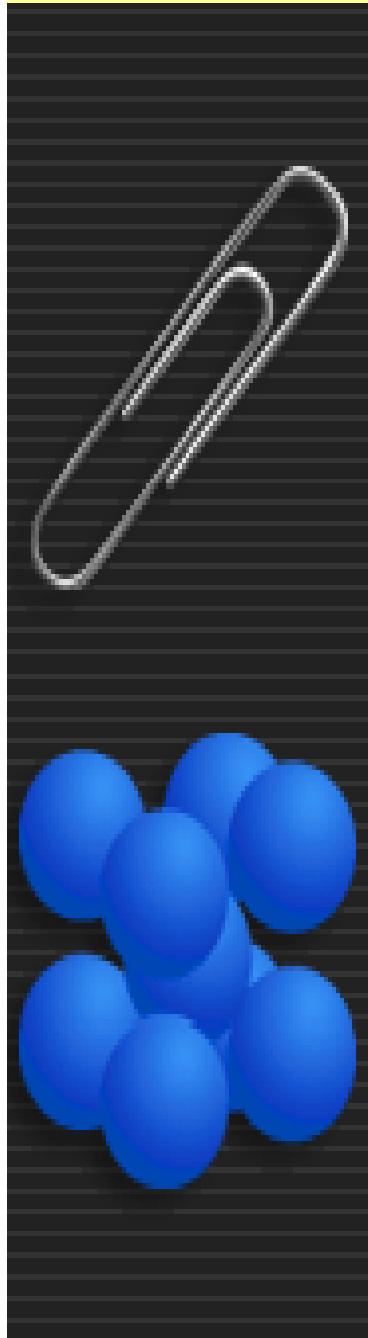
Metals: Crystal Structures and Microstructures

CONCEPTS OF STRESS AND STRAIN ♦

TENSION TEST

- قطعه در دستگاه قرار گرفته و تحت نیروی کششی در هر لحظه نیرو و افزایش طول آن اندازه گیری می‌گردد
- زمان تست معمولاً در حد چند دقیقه تا تغییر شکل دائمی یا شکست قطعه می‌باشد
قرار گرفته تا شکستگی fracture حاصل گردد





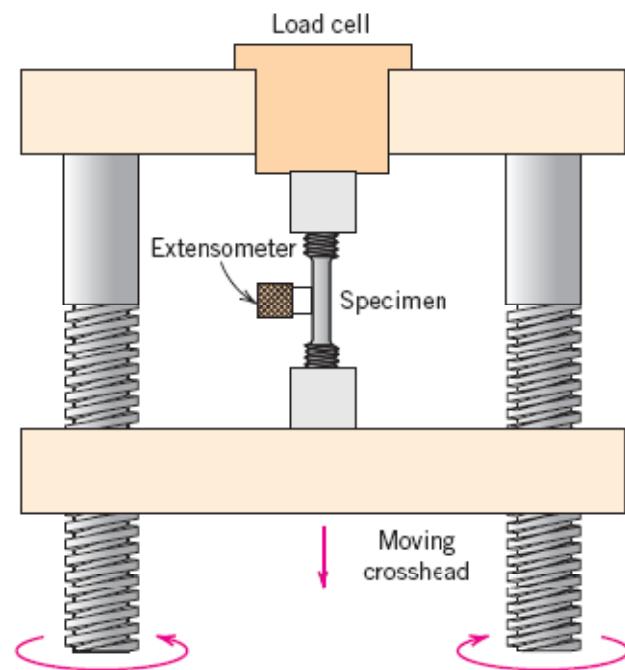
Chapter One:

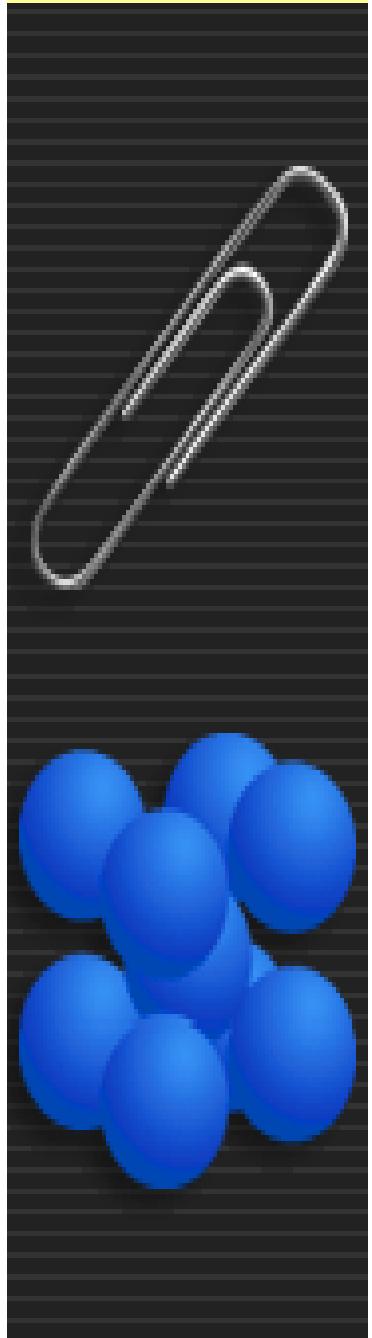
Metals: Crystal Structures and Microstructures

CONCEPTS OF STRESS AND STRAIN ♦♦

TENSION TEST

- داده های مربوط در منحنی load Elongation بر حسب رسم میگردد
- بسته به سایز قطعه (دو برابر نیرو با سطح مقطع دو برابر)





Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

CONCEPTS OF STRESS AND STRAIN ❁

TENSION TEST

- جهت Normalize کردن Sample Size Min میگردد
- F نیرو بر حسب نیوتن یا پوند و A_0 سطح مقطع اولیه بر حسب متر یا اینچ مربع
- واحد Stress مگا پاسکال (SI) ($1 \text{ MPa} = 10^6 \text{ N/m}^2$), و یا psi

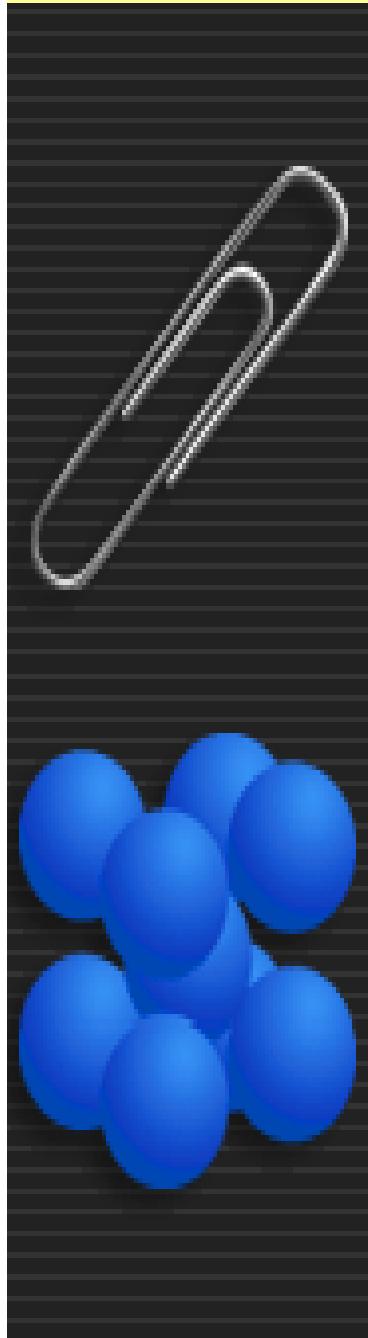
$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$

➤ Strain بر اساس تغییر طول به طول اولیه تعریف می گردد

ϵ طول اولیه و ϵ_0 طول در هر لحظه instantaneous

Strain بدون واحد میباشد m/m و یا inch/inch

$$\epsilon = \frac{l_i - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$$



Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

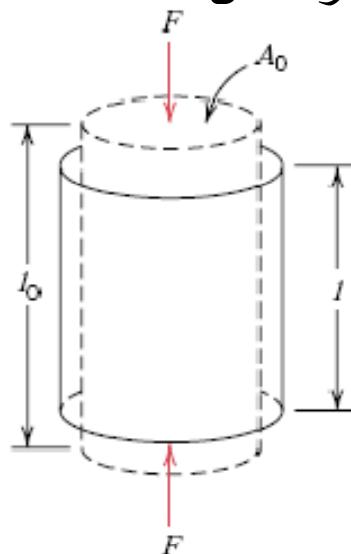
CONCEPTS OF STRESS AND STRAIN ❁

COMPRESSION TEST*

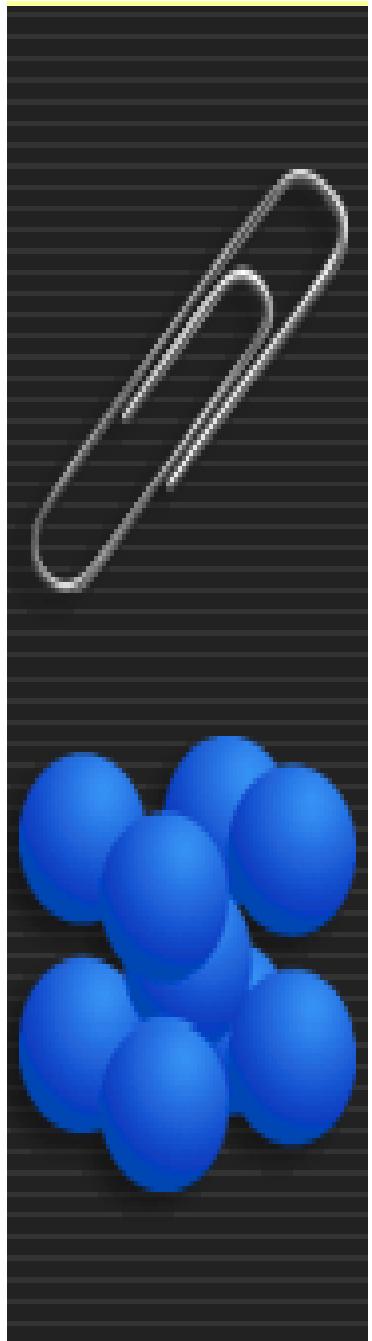
مشابه با compressive tensile test با نیروی فشاری

معادلات مشابه stress – strain

برای قطعات شکننده در کشش Tensile test is more common



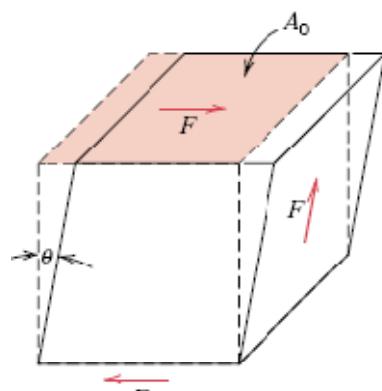
* ASTM Standards of E 9



Chapter One:

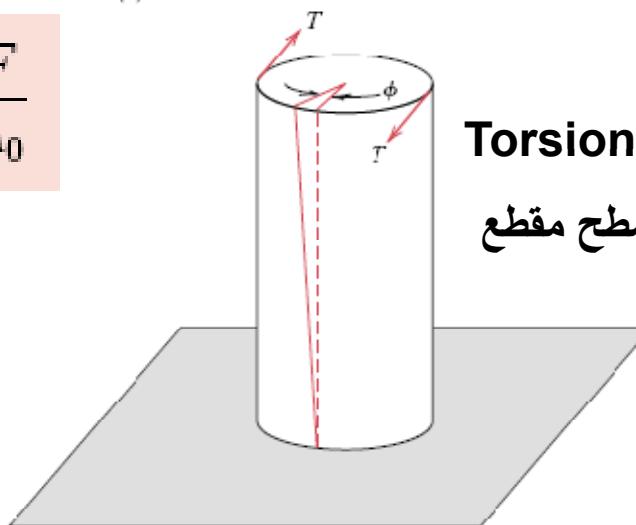
Metals: Crystal Structures and Microstructures

CONCEPTS OF STRESS AND STRAIN SHEAR AND TORSIONAL TESTS*



Shear
stress

$$\tau = \frac{F}{A_0}$$



Torsion is Twisted Shear 

معمولاً بروی قطعات با سطح مقطع
دایره

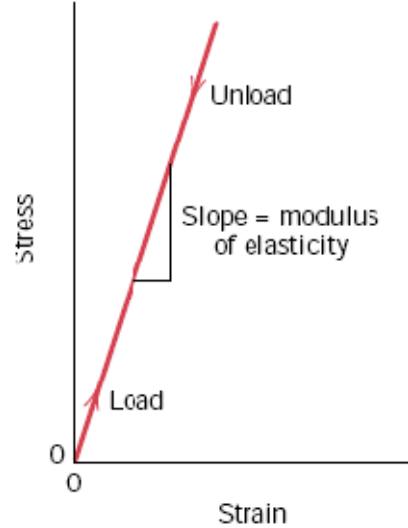
* ASTM Standards of E 143

Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

❖ تغییر شکل الاستیک *ELASTIC DEFORMATION* ❖

STRESS-STRAIN BEHAVIOR ❖



➤ میزان تغییر شکل فلز strain بسته به بزرگی نیرو stress که در اکثر فلزات

$$\sigma = E\epsilon$$

Hooke's law

➤ بخش خطی در نمودار stress-strain که نیرو و تغییر شکل

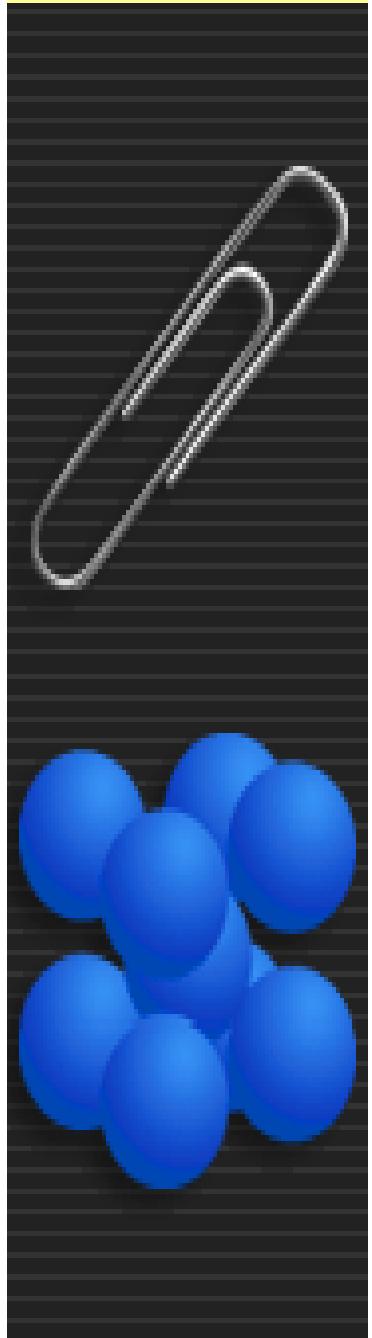
متناسب می باشند *Elastic Deformation*

➤ شب این نمودار **(E)** Modulus of Elasticity

➤ Tungsten 407 GPa و Magnesium 45 GPa

➤ elastic deformation **E** مرتبط با مقاومت فلز در برابر **Stiffness**

The Greater the E the Stiffer the material



Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

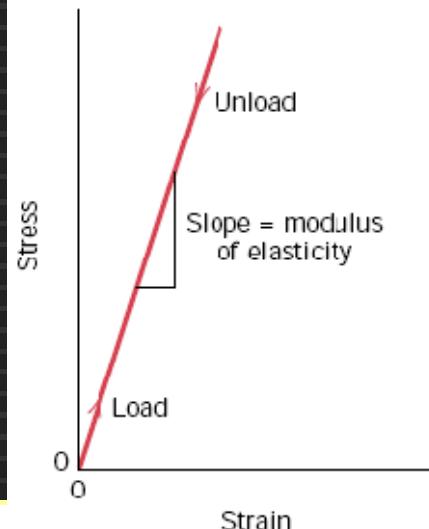
❖ تغییر شکل الاستیک ***ELASTIC DEFORMATION*** ❖

STRESS-STRAIN BEHAVIOR ❖

- در تغییر شکل الاستیک با برداشتن نیرو قطعه به شکل و حالت اولیه بر میگردد
- در مقیاس اتمی Elastic Deformation به نیروی بین اتمی Interatomic Bonding بستگی دارد

$$\sigma = E\epsilon$$

Hooke's law



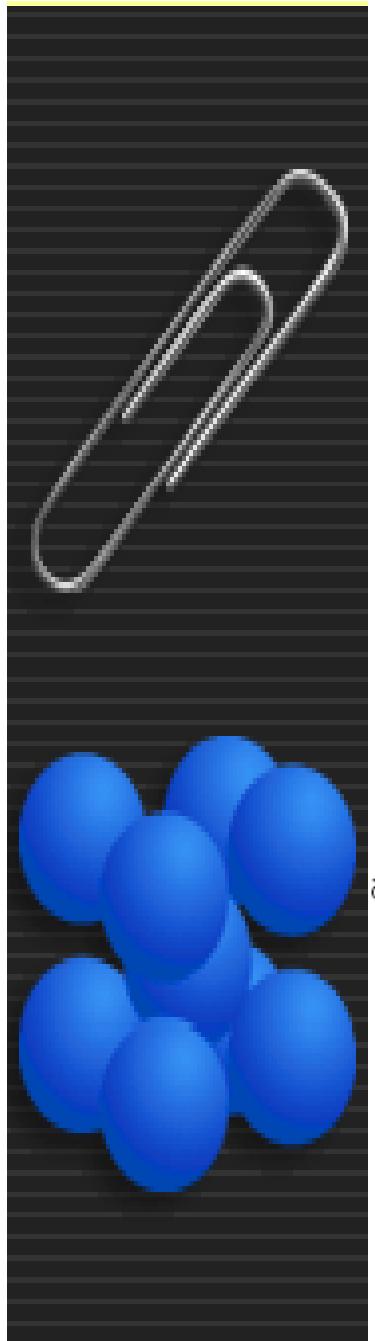
➤ بزرگی ***E*** بسته به میزان آزادی و تحرک اتمها نسبت به هم
(Stretching- Springs)

ANELASTICITY ❖

تغییر شکل الاستیکی پس از قطع ***stress*** ادامه می یابد و
همجنین برگشت به حالت اولیه زمان مشخص نیاز دارد

Time dependent elastic behavior ➤

For Metals is small and is neglected ➤



Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

MECHANICAL BEHAVIOR OF METALS ✦

▶ در اکثر فلزات strain 0.005 تا Elastic deformation

▶ تغییر شکل دائمی Plastic Deformation

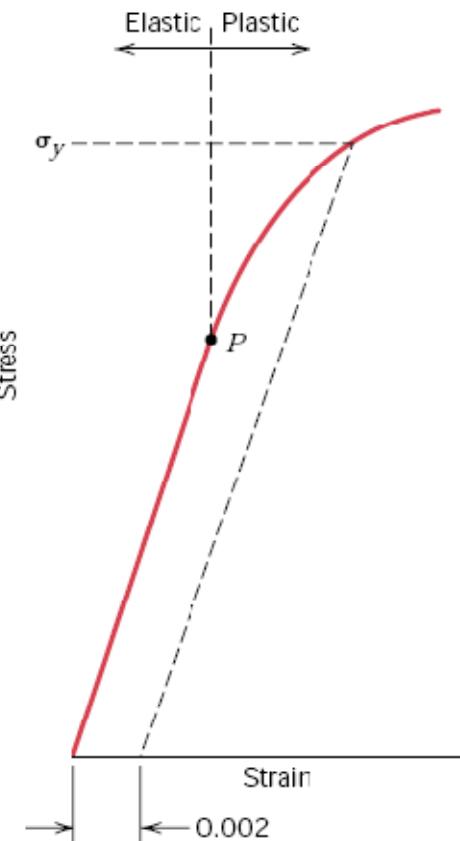
▶ تبدیل تغییر شکل الاستیک به پلاستیک تدریجی است

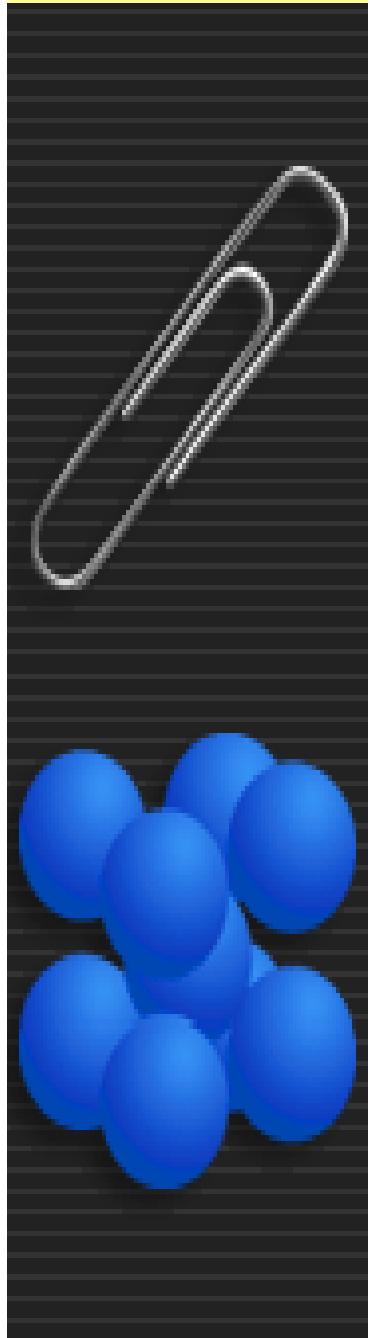
▶ از دید اتمی پیوندها شکسته و با اتمهای جدید

stress تشكیل میگردد و با برداشتن new neighbors

به جای خود باز نمیگردند

(Slip Process)



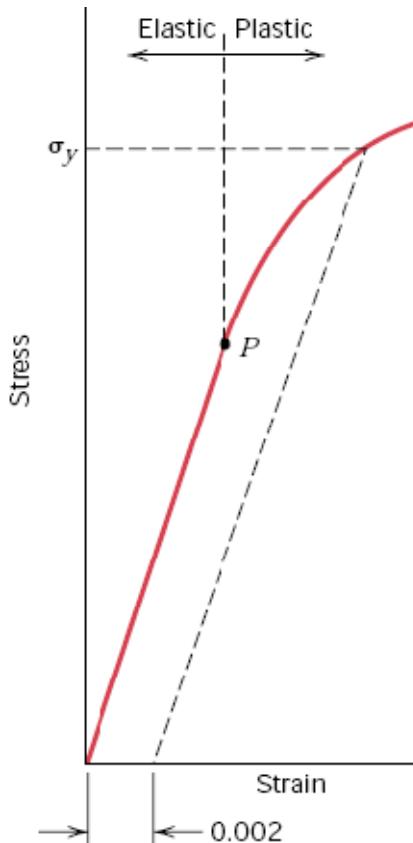


Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

MECHANICAL BEHAVIOR OF METALS ✦

YIELDING AND YIELD STRENGTH ✦



طراحی material جهت ➤ Elastic Deformation

تبدیل Yielding ➤ Elastic-plastic Deformation

➤ در منحنی انتهای (proportional limit) linearity

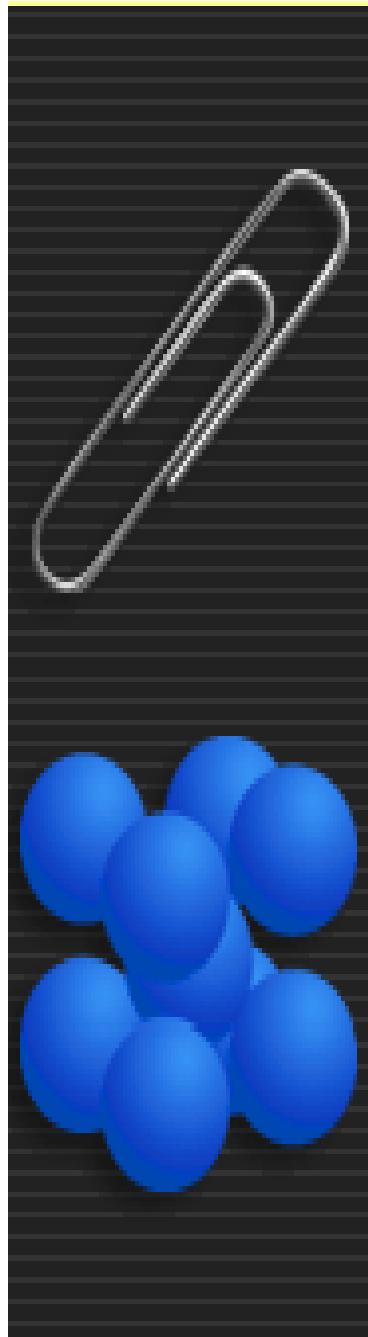
strain 0.002 معادل stress (***Yield Strength***) ➤

➤ بزرگی σ_y نشانگر مقاومت فلز در برابر

plastic deformation

واحد MPa ➤

35 MPa Al and over 1400 MPa for Steel ➤



Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

MECHANICAL BEHAVIOR OF METALS ✨

TENSILE STRENGTH ✨

(MPa) در منحنی *Max Stress* ➤

شکست قطعه در این *stress* ➤

تغییر شکل *deformation* پکنواخت قبل از *TS* ➤

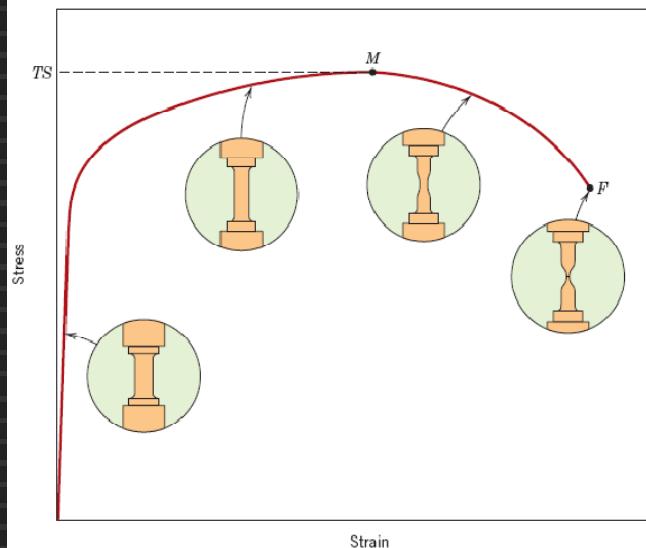
Necking ➤

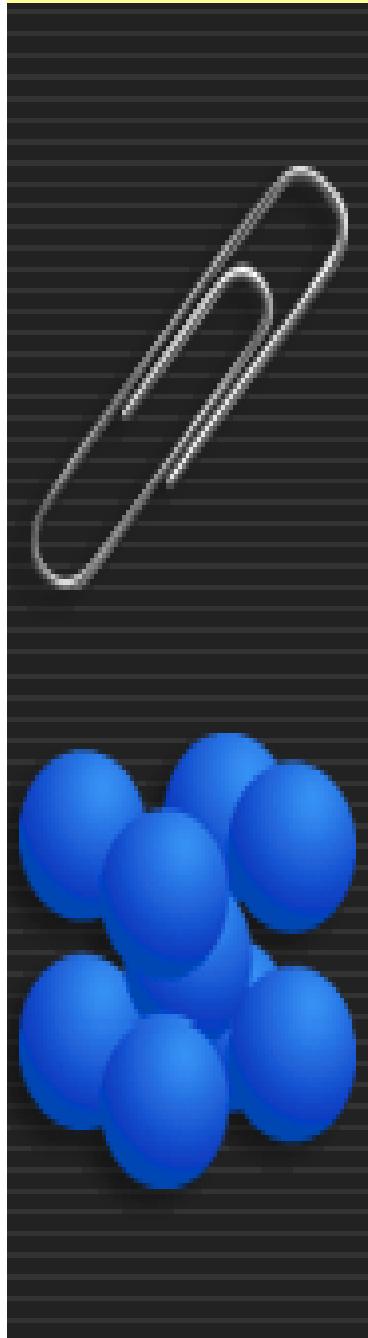
(*Fracture Strength*) *Neck* در *Fracture* ➤

Tensile Strength 50 MPa for Al ➤

3000 For Steel

در طراحی قطعات ➤





Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

MECHANICAL BEHAVIOR OF METALS ✧

DUCTILITY ✧

► میزان Plastic deformation در زمان شکست

$$\%EL = \left(\frac{I_f - I_0}{I_0} \right) \times 100$$

► تغییر شکل اندک تا شکست: Brittle

► بر اساس درصد افزایش طول Elongation

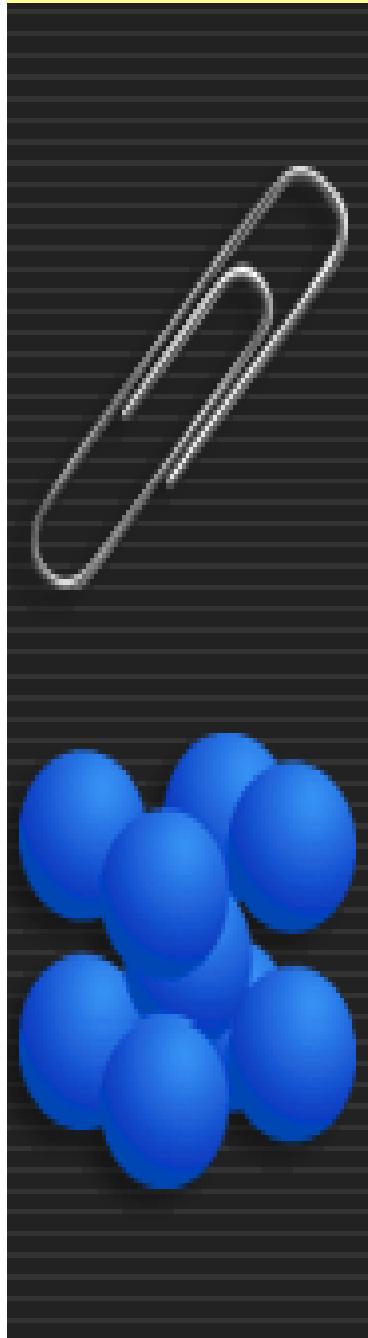
moderate Ductility for most Metals

► اطلاع از Ductility مفید در:

■ اطلاع به طراح در خصوص تغییر شکل پلاستیک

■ در طی ساخت نشانگر میزان مجاز deformation

► فلزات با brittle %5 کمتر از fracture strain



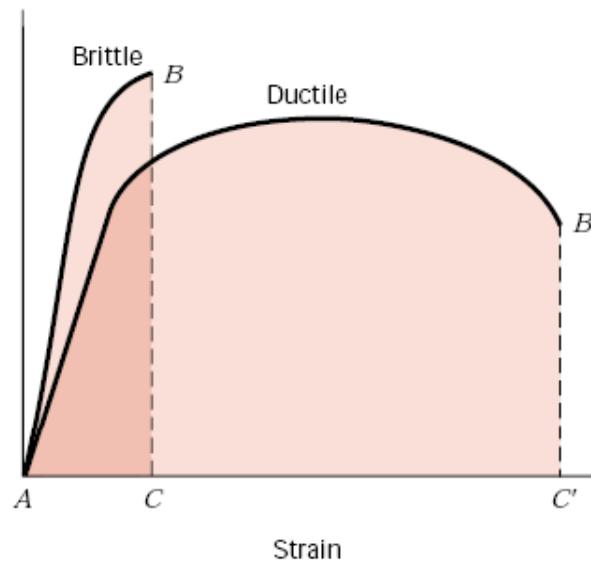
Chapter One:

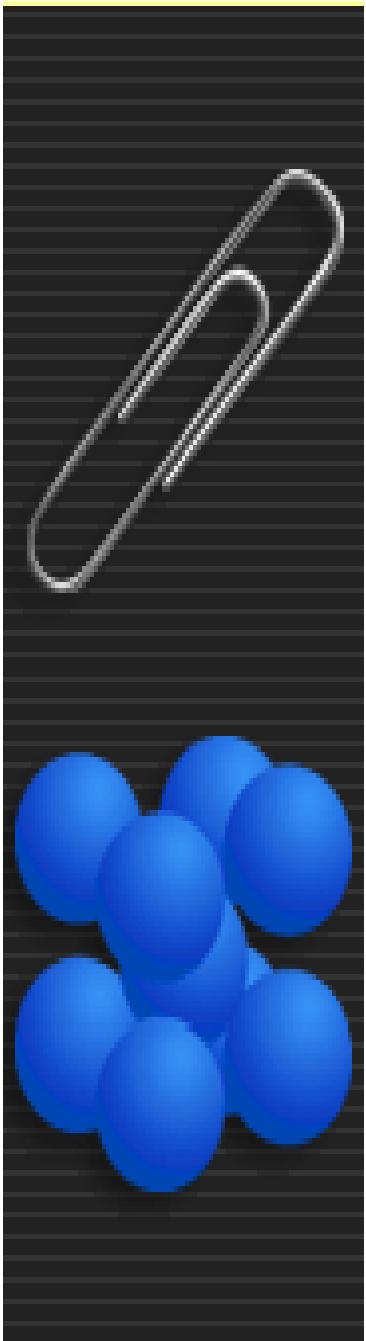
Metals: Crystal Structures and Microstructures

MECHANICAL BEHAVIOR OF METALS ✧

TOUGHNESS ✧

- توانائی فلز در جذب انرژی تا fracture
- شکل هندسی Geometry و نحوه اعمال load در تعیین toughness اهمیت دارد
- سطح زیرنمودار fracture stress-strain تا
- واحد : انرژی بر واحد حجم ماده
- نیاز است: strength و ductility
- مواد Ductile معمولاً Tougher با وجود yield and tensile strength بالاتر
- فلزات (ABC compare with AB'C') brittle





Chapter One:

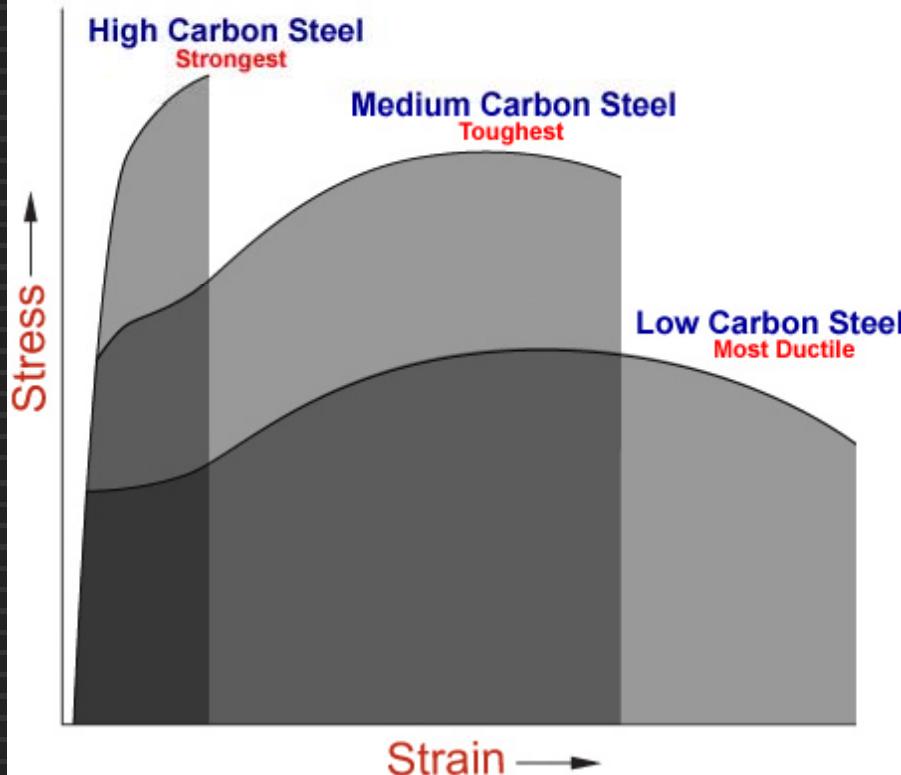
Metals: Crystal Structures and Microstructures

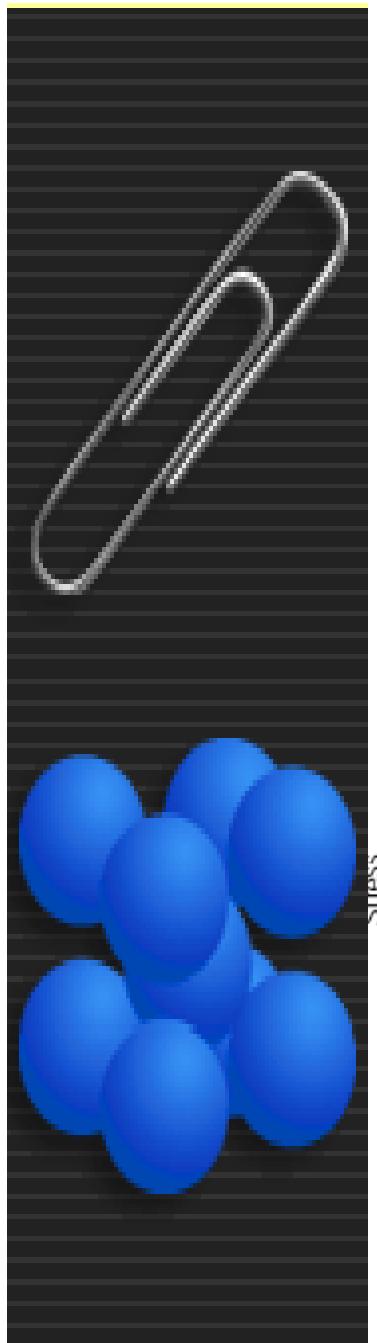
MECHANICAL BEHAVIOR OF METALS ✧

TOUGHNESS ✧

: strength و ductility ➤

مواد معمولاً tougher Ductile ■





Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

MECHANICAL BEHAVIOR OF METALS ✧

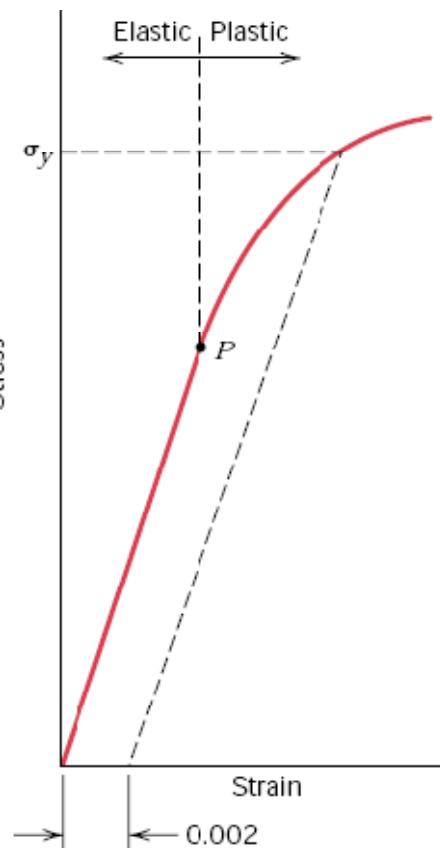
COMPRESSIVE, SHEAR, AND TORSIONAL DEFORMATION ✧

تحت تاثیر نیروهای Plastic deformation ➤

Compressive, shear, torsion

رفتار مشابه با Tensile ➤

No max for compressive since no necking ➤





Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

MECHANICAL BEHAVIOR OF METALS ◊

(ASTM E 18 Rockwell test) HARDNESS ◊

► از خواص مکانیکی مهم فلزات که نشانگر مقاومت در برابر localized plastic deformation (Scratch؛ Dent) deformation

► واحد Mohs از 10-1 برای talc (کلسیم سیلیکات) و Diamond

► روش جدید براساس میزان فرورفتگی indenter در ماده مورد آزمایش تحت controlled load and apply rate

► فرورفتگی اندازه گیری و عدد مربوط اختصاص داده میشود depth or size

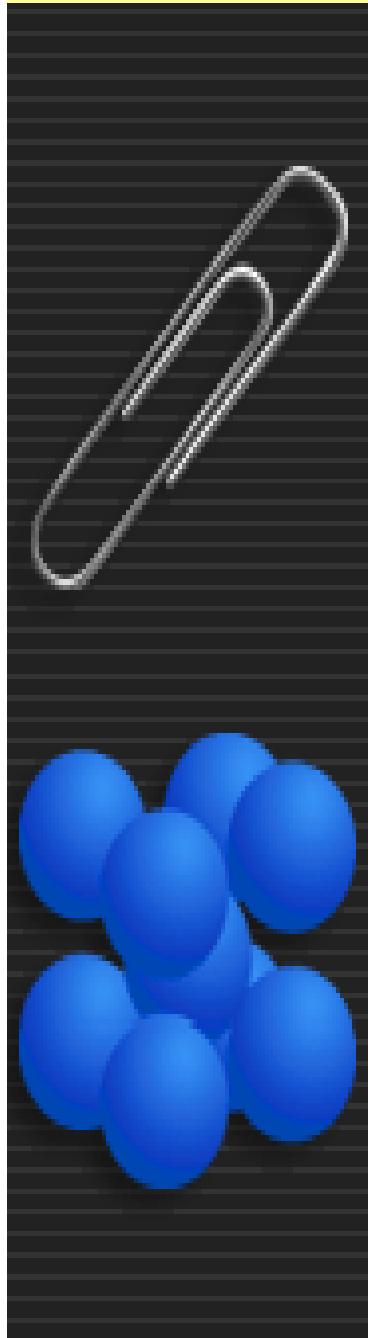
The softer the larger and deeper the indentation and the lower is the hardness index

► تست سختی بسیار متداول است :

■ بدلیل سادگی و کم هزینه بودن دستگاه و تست

■ در اثر تست قطعه از بین نمی رود nondestructive (خراش یا فرورفتگی جز

■ امکان تخمین خواص مکانیکی دیگر نظیر tensile strength



Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

DEFORMATION MECHANISMS FOR METALS ❁

BASIC CONCEPTS OF DISLOCATIONS ❁

Plastic Deformation: net movement of large number of ➤
atoms in response to an applied stress

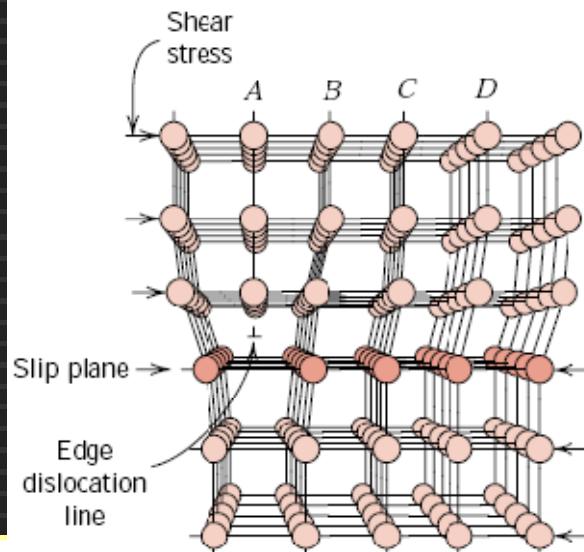
➤ بر اساس Linear crystal defects (dislocation) motion

➤ Edge dislocation حرکت میکند تحت تاثیر perpendicular shear stress

➤ در زمانی که نیروی shear کافی باشد پیوندهای اتمی شکسته و با صفحه مجاور تشکیل میشود (B plane)

➤ با تکرار مراحل، صفحه A از چپ به راست

One atomic distance wide

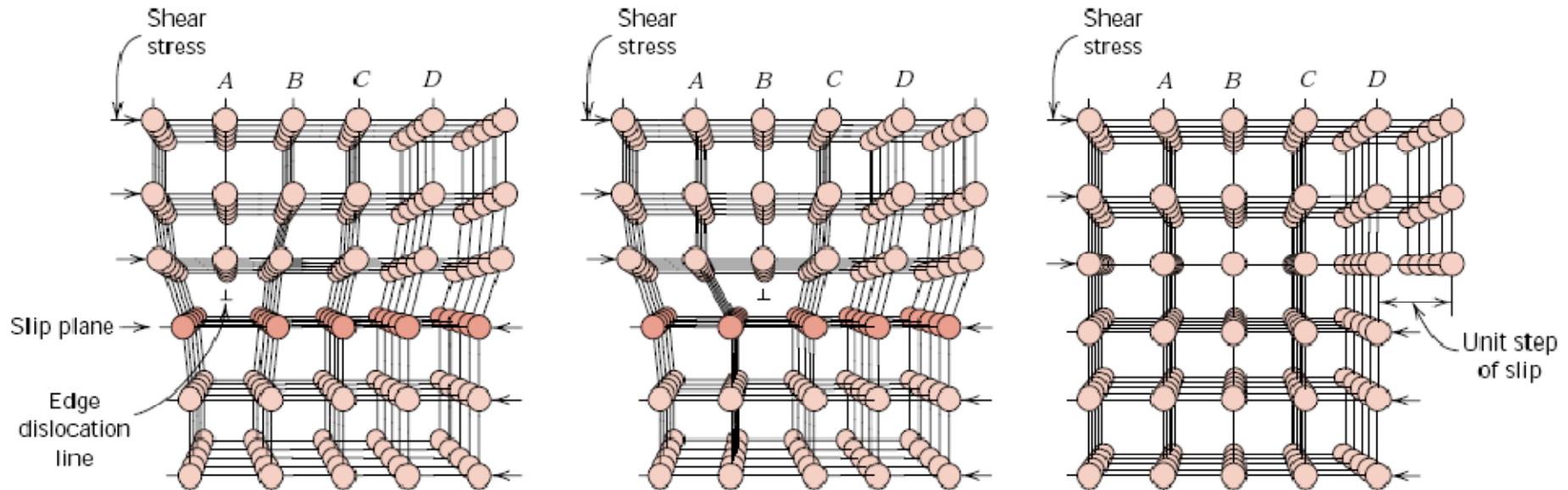


Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

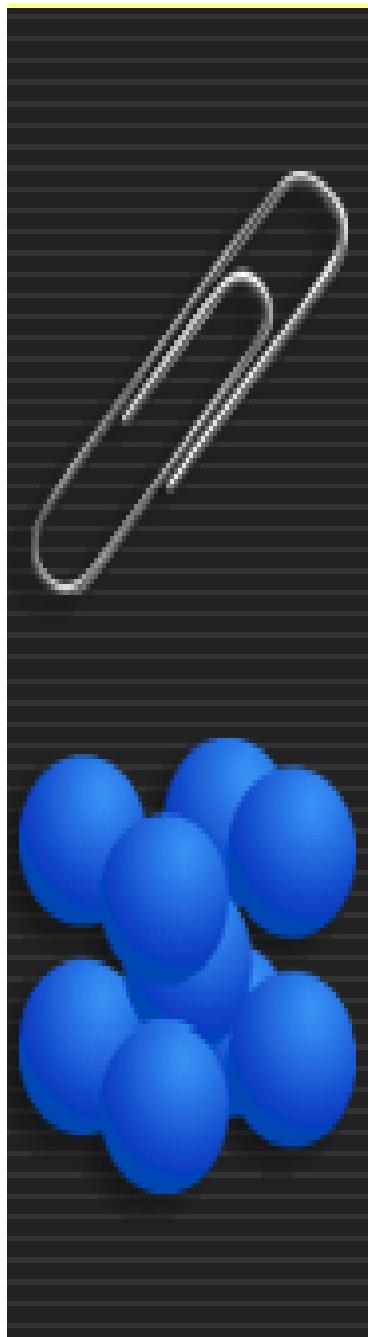
DEFORMATION MECHANISMS FOR METALS ✦

BASIC CONCEPTS OF DISLOCATIONS ✦



► به پروسه **Slip** که بر اساس حرکت dislocation رخ می دهد گویند

► صفحه کریستالی **Slip Plane** که در طول آن dislocation حرکت میکند crystallographic plane



Chapter One:

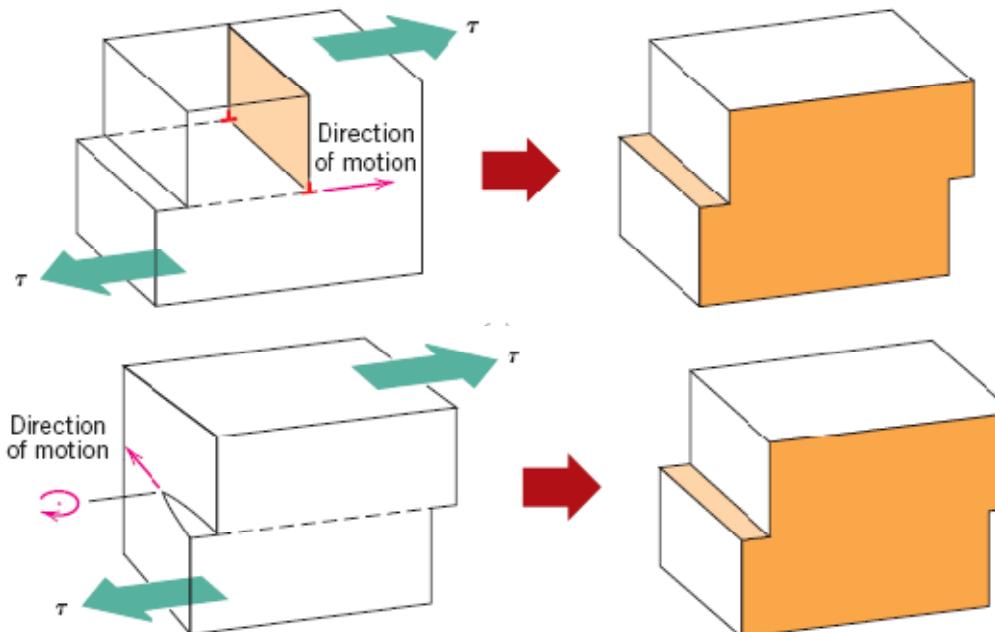
Metals: Crystal Structures and Microstructures

DEFORMATION MECHANISMS FOR METALS ❁

BASIC CONCEPTS OF DISLOCATIONS ❁

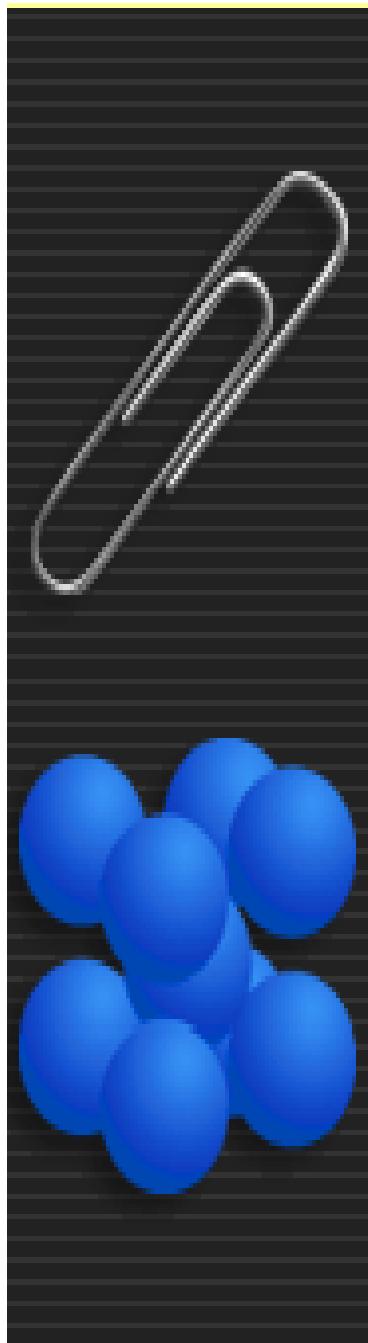
➤ از دید ماکروسکوپی تغییر شکل دائمی در اثر حرکت plastic deformation
shear stress و تحت تاثیر dislocations

The net plastic deformation for both screw and edge ➤
motion is the same



Direction of motion parallel to stress

Direction of motion perpendicular to stress



Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

DEFORMATION MECHANISMS FOR METALS ✦

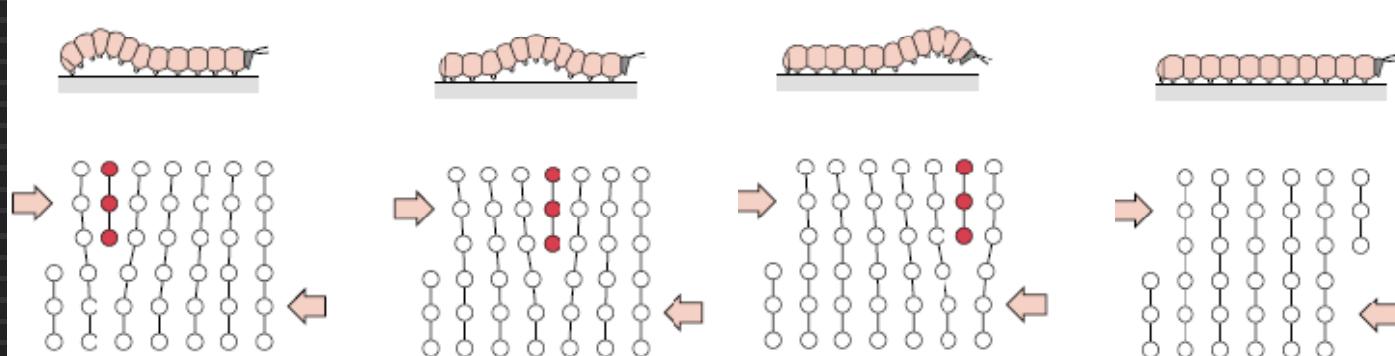
BASIC CONCEPTS OF DISLOCATIONS ✦

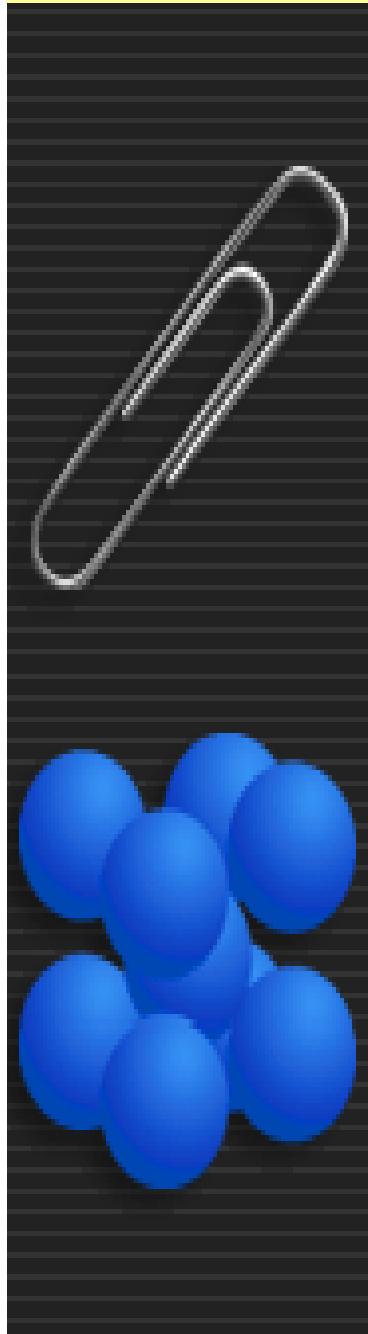
caterpillar ➤ مشابه با حرکت

Form hump by pulling in the last pair of legs ➤

One leg distance ➤

The hump is the half plane ➤





Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

DEFORMATION MECHANISMS FOR METALS ✦

BASIC CONCEPTS OF DISLOCATIONS ✦

در اکثر فلزات در اثر فرایندهای انجماد ***solidification***، در حین ***dislocations*** ➤
(rapid cooling) تغییر شکل پلاستیک و عملیات حرارتی (***plastic deformation***) ➤
dislocation ها در واحد حجم : ***Dislocation Density*** ➤

Millimeters of Dislocation per cubic millimeter

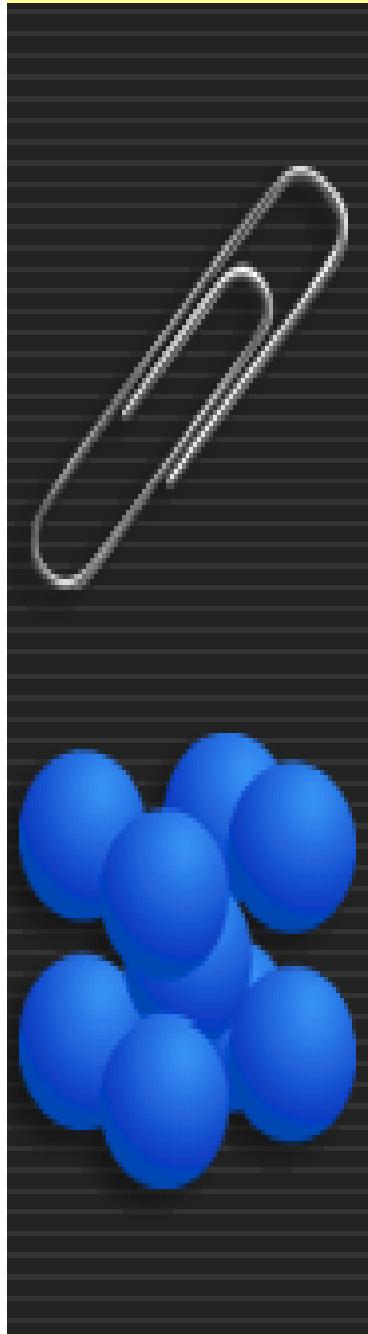
Carefully Solidified Metals : 10^3 mm^{-2} ➤

Heavily Deformed Metals : $10^9 - 10^{10} \text{ mm}^{-2}$ ➤

بوسیله عملیات حرارتی می توان density را به $10^5 - 10^6$ کاهش داد ➤

Ceramic materials $10^2 - 10^4 \text{ mm}^{-2}$ ➤

Silicon single crystals $0.1 - 1 \text{ mm}^{-2}$ ➤



Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

DEFORMATION MECHANISMS FOR METALS ✦

SLIP SYSTEMS ✦

Dislocations don't move with the same degree of ease on all➤
crystallographic planes and directions

ترجمیا یک صفحه کریستالی *Slip plane* و یک جهت کریستالوگرافی *Direction*

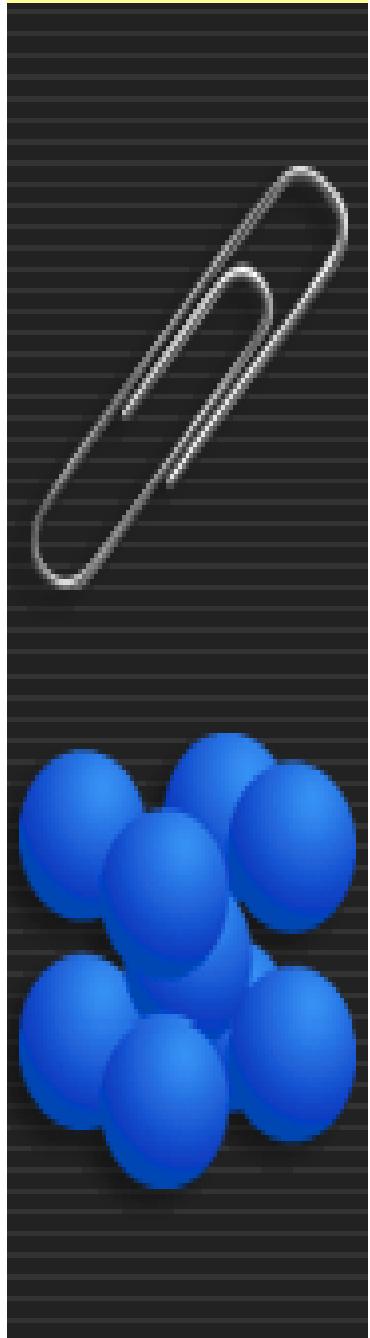
The combination is called “Slip system” ➤

Crystal Structure بستگی به Slip system ➤

دارای بالاترین دانسیته *Slip plane*▪
(Highest Planar Density)

Slip direction correspond with this plane that is the most▪
closely packed with atoms

(Highest Linear Density)



Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

DEFORMATION MECHANISMS FOR METALS ✦

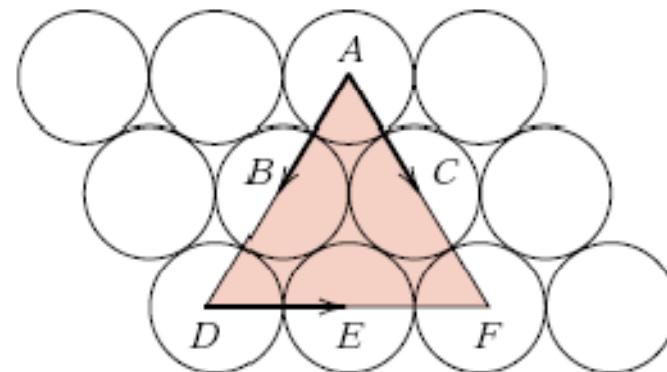
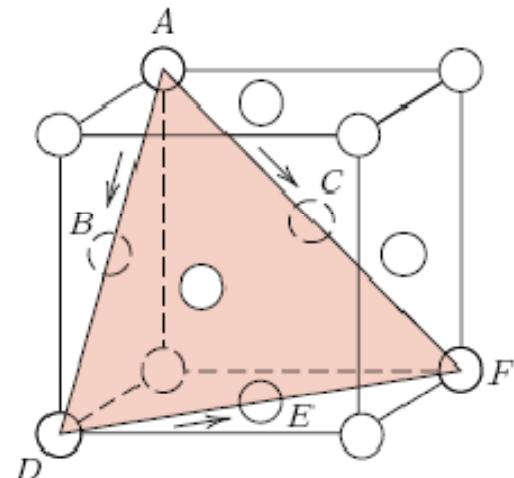
SLIP SYSTEMS ✦

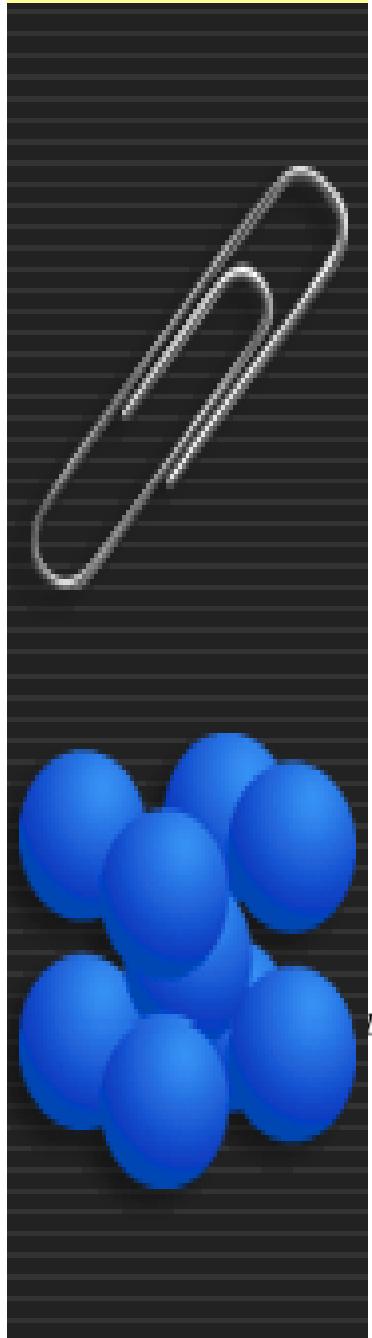
▶ *FCC* مثال در

▶ *{111}* در صفحات *Slip*

▶ در استای *<110>*

▶ Slip system for *FCC {111}<110>*





Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

DEFORMATION MECHANISMS FOR METALS ❁

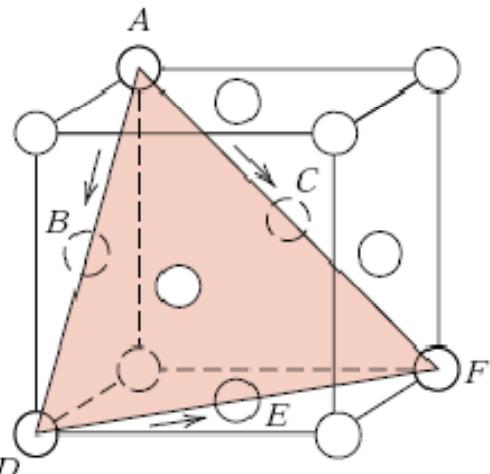
SLIP SYSTEMS ❁

برای یک صفحه خاص بیشتر از یک *slip direction* وجود دارد

بیشتر از یک Slip system برای یک ساختار کریستالی وجود دارد

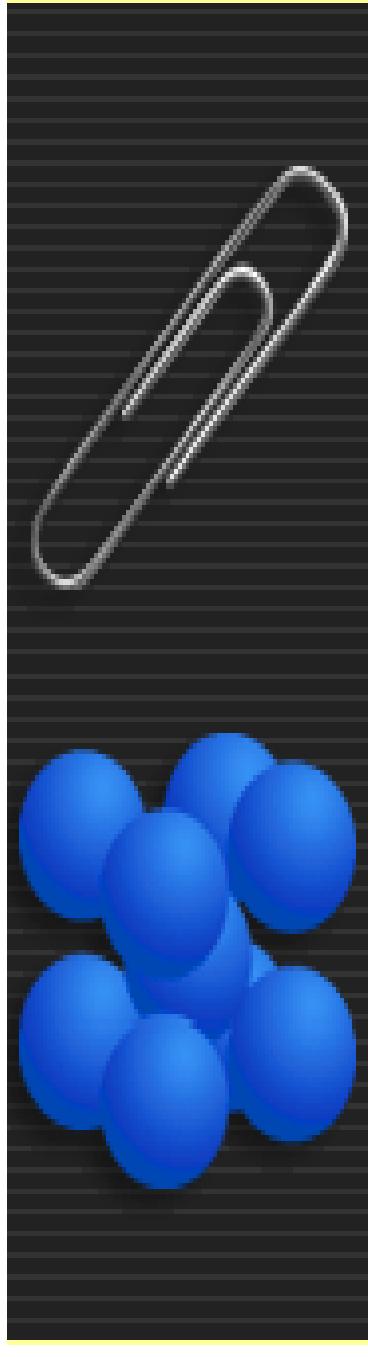
(4 plane and 3 direction) 12 for FCC

برای HCP و BCC بیش از یک صفحه برای Slip وجود دارد
(110, 211, and 321 for BCC).



بسته به شرایط (دما) Slip system خاصی عمل می‌کند
some slip systems operate only at elevated temperature

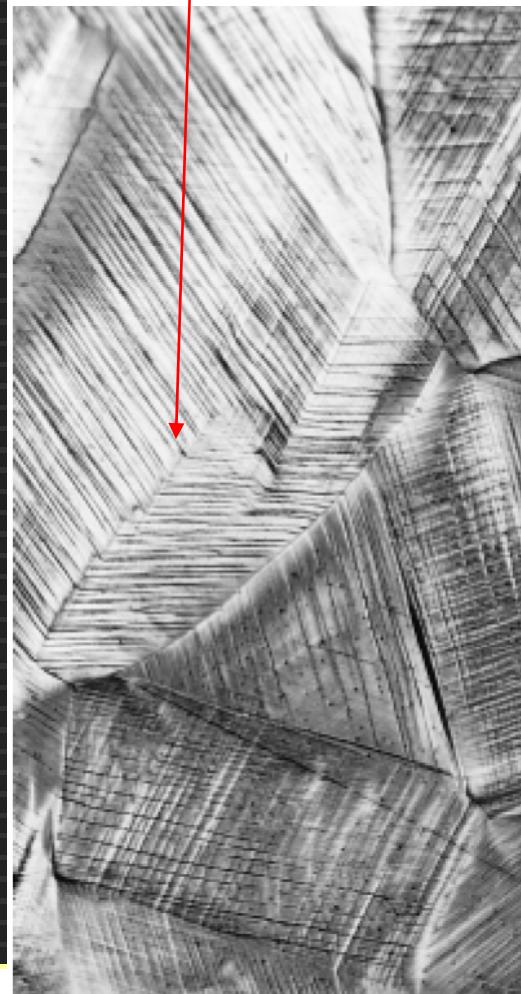
ساختارهای مکعبی FCC, BCC تعداد زیادی داشته
در حالی که HCP تعداد کم داشته و Brittle slip system



Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

Two set of
slip lines



DEFORMATION MECHANISMS FOR METALS ✦

PLASTIC DEFORMATION OF ✦

POLYCRYSTALLINE METALS

در گیری جهت متفاوت polycrystalline ➤

random crystallographic orientation

grain ب grain از Different slip

Dislocation motion occur along the slip ➤

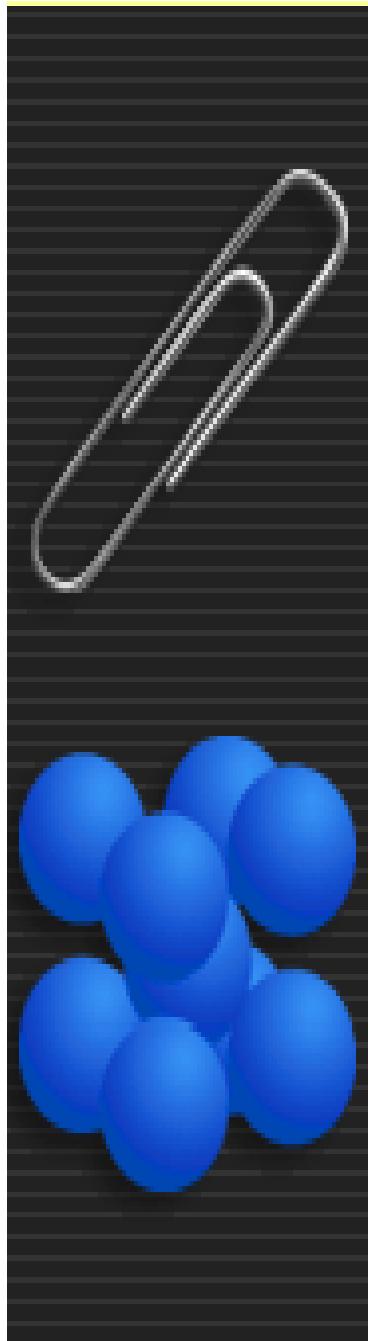
system with most favorable orientation

polished surface of deformed copper

two slip system (intersect slip lines) ➤

Different orientation ➤

(alignment of slip lines of different grains)



Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

PLASTIC DEFORMATION OF POLYCRYSTALLINE METALS ❁

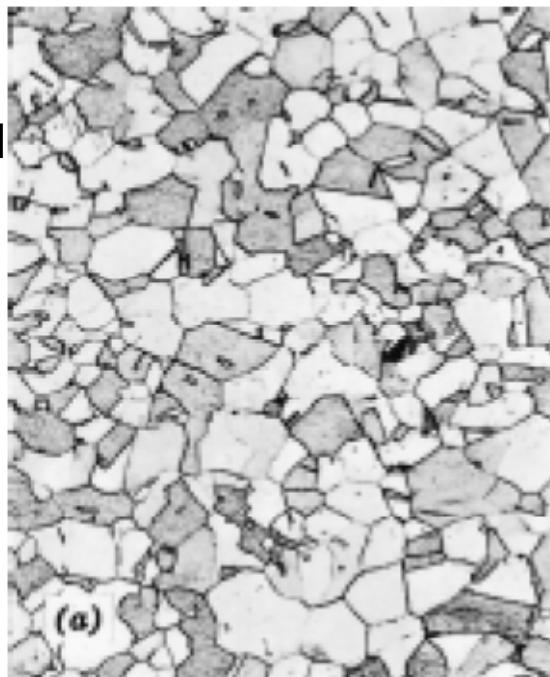
▶ نتیجه کلی distortion بستگی به برآیند نهایی تک تک دانه ها در اثر slip دارد

▶ Grains maintain their integrity and coherency at boundaries

▶ بنابراین دانه ها از نظر شکل تاحدی تحت تاثیر دانه مجاور قرار میگردند

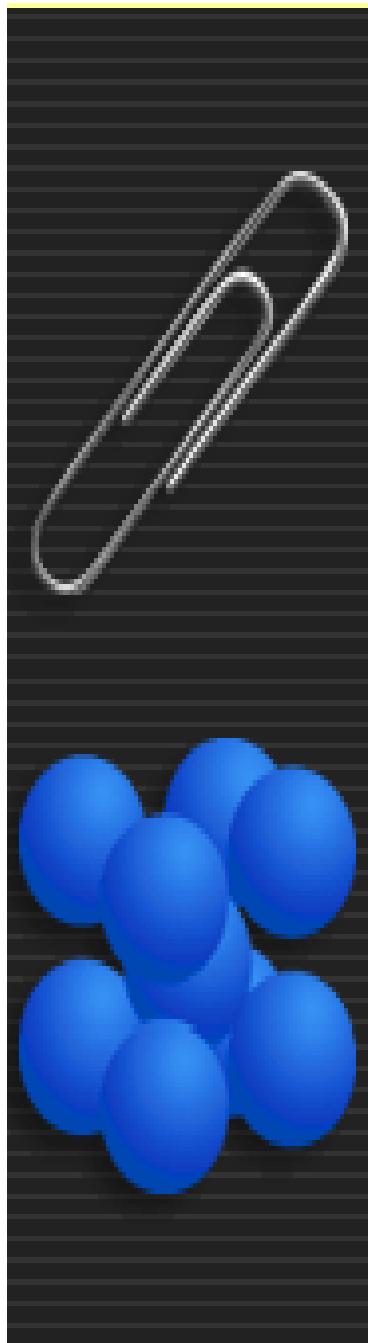
The grains are constrained in the shape by its neighbor grain

equiaxed



elongated
along the
direction
extended





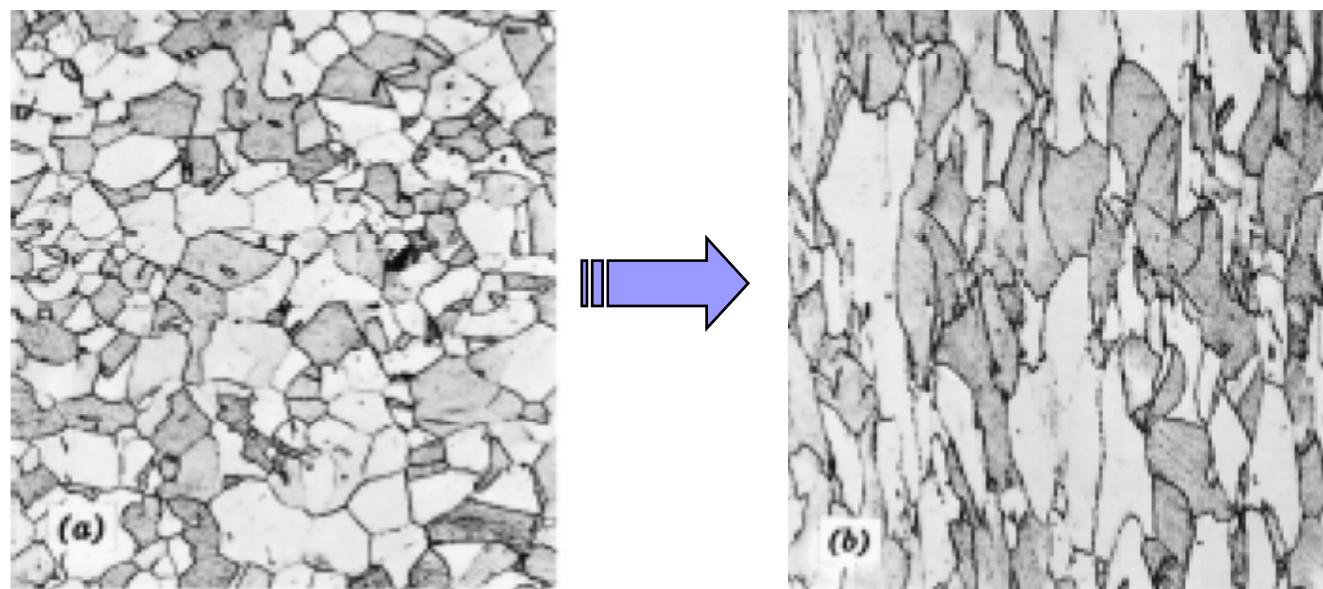
Chapter One:

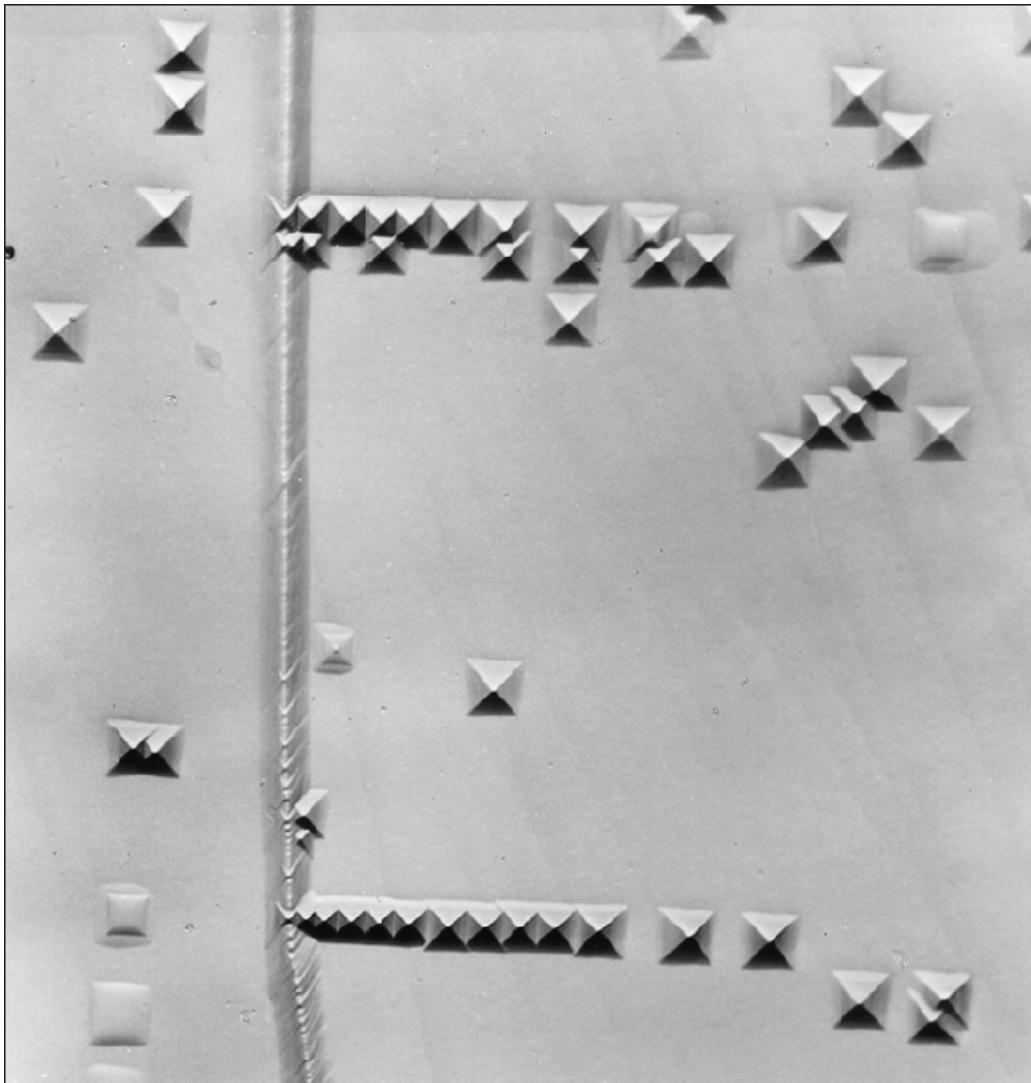
Metals: Crystal Structures and Microstructures

PLASTIC DEFORMATION OF POLYCRYSTALLINE METALS ❁

❖ فلزات سخت ترند از single crystal polycrystalline plastic deformation نیاز دارند Stress ❖

- Even though a single grain may be favorably oriented with the applied stress for slip, it cannot deform until the adjacent and less favorably oriented grains are capable of slip also; this requires a higher applied stress level.





In this photomicrograph of a lithium fluoride (LiF) single crystal, the small pyramidal pits represent those positions at which dislocations intersect the surface. The surface was polished and then chemically treated; these "etch pits" result from localized chemical attack around the dislocations and indicate the distribution of the dislocations. 750X. (Photomicrograph courtesy of W. G. Johnston, General Electric Co.)



Available online at www.sciencedirect.com



Biomaterials 27 (2006) 3532–3539

Biomaterials

www.elsevier.com/locate/biomaterials

The significance of crystallographic texture of titanium alloy substrates on pre-osteoblast responses

Shahab Faghihi^{a,e}, Fereshteh Azari^b, Huolong Li^c, Mohammad R. Bateni^c, Jerzy A. Szpunar^c,
Hojatollah Vali^b, Maryam Tabrizian^{a,d,e,f,*}

^aDepartment of Biomedical Engineering, McGill University, Montreal, Que., Canada H3A 2B4

^bDepartment of Anatomy and Cell Biology, McGill University, Montreal, Que., Canada H3A 2B2

^cDepartment of Mining, Metals and Materials Engineering, McGill University, Montreal, Que., Canada H3A 2B2

^dFaculty of Dentistry, McGill University, Montreal, Que., Canada H3A 2B2

^eCentre for Biorecognition and Biosensors, McGill University, Montreal, Que., Canada H3A 2B2

^fMcGill Institute for Advanced Materials, McGill University, Montreal, Que., Canada H3A 2B2

Received 16 September 2005; accepted 6 February 2006

Available online 20 March 2006

Implant Failure

- 2 million hip implantation procedure
- 9 percent of replacement
- 10 -15 years implant durability

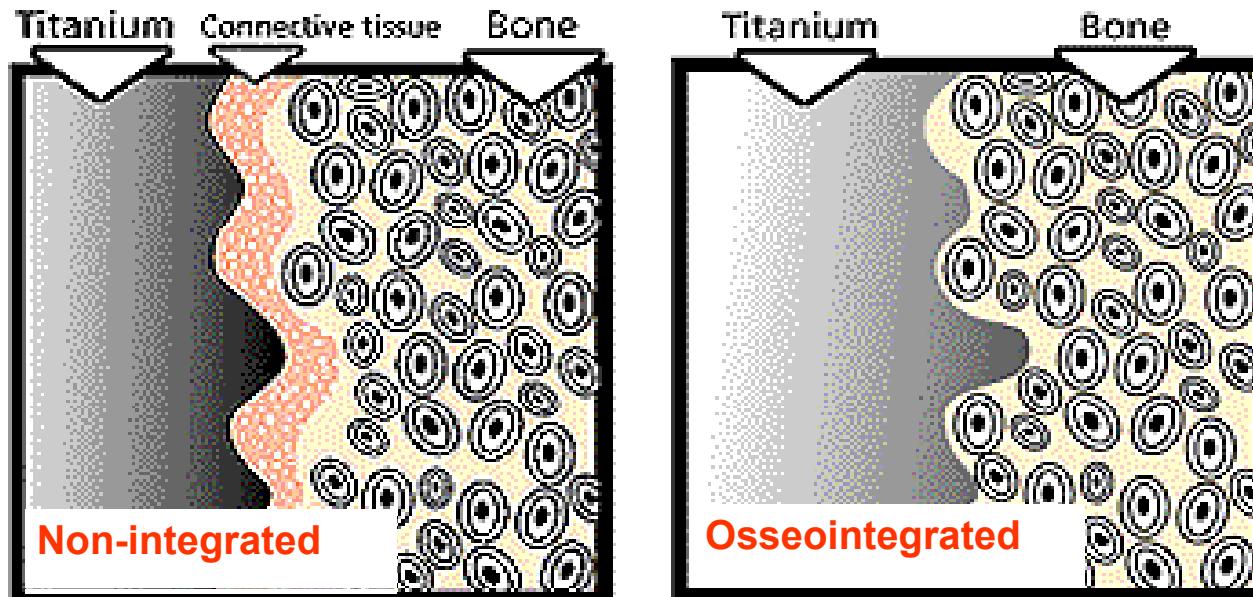
* Reason for Failure	1986-1991	1992-1996	1997-2001
Aseptic loosening	38%	33%	24%
Instability	9%	35%	42%
Infection	15%	15%	13%
Polyethylene wear or osteolysis	4%	6%	4%
Painful hemiarthroplasty	28%	8%)	16%
Periprosthetic fracture	6%	3%	1%

* M. Dobzyniak et al. *Clin. Orthop. Relat Res.* **447**, 76-78 (2006)

- ☐ To investigate the effects of crystallographic texture of titanium based materials on the cell-substrate interactions

Instability of Implants

Bone density and soft tissue balance



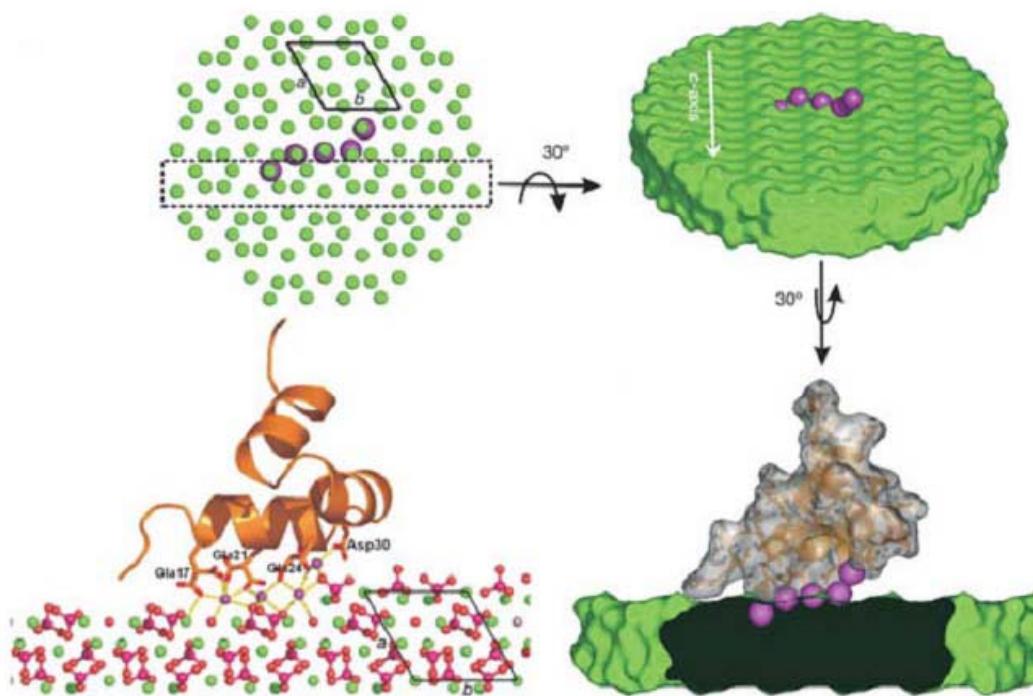
Two type of
integration:

- { Fibro-osseous integration
- Direct bone-implant integration (Osseointegration)

In calcium phosphate

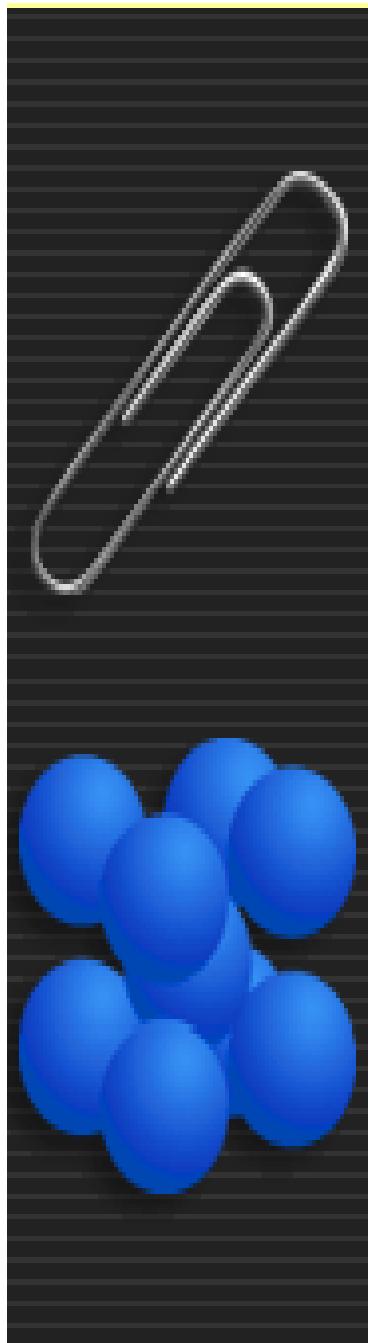
Concept

- Recognition of crystal structure by functional groups of biomolecules can lead to:
 - ❖ nucleation of minerals¹
 - ❖ polymerization\organized structure of proteins²



1- Falini et al. Science 1996; 271: 67-69

2- Hoang et al. Nature 2003; 425: 977-980



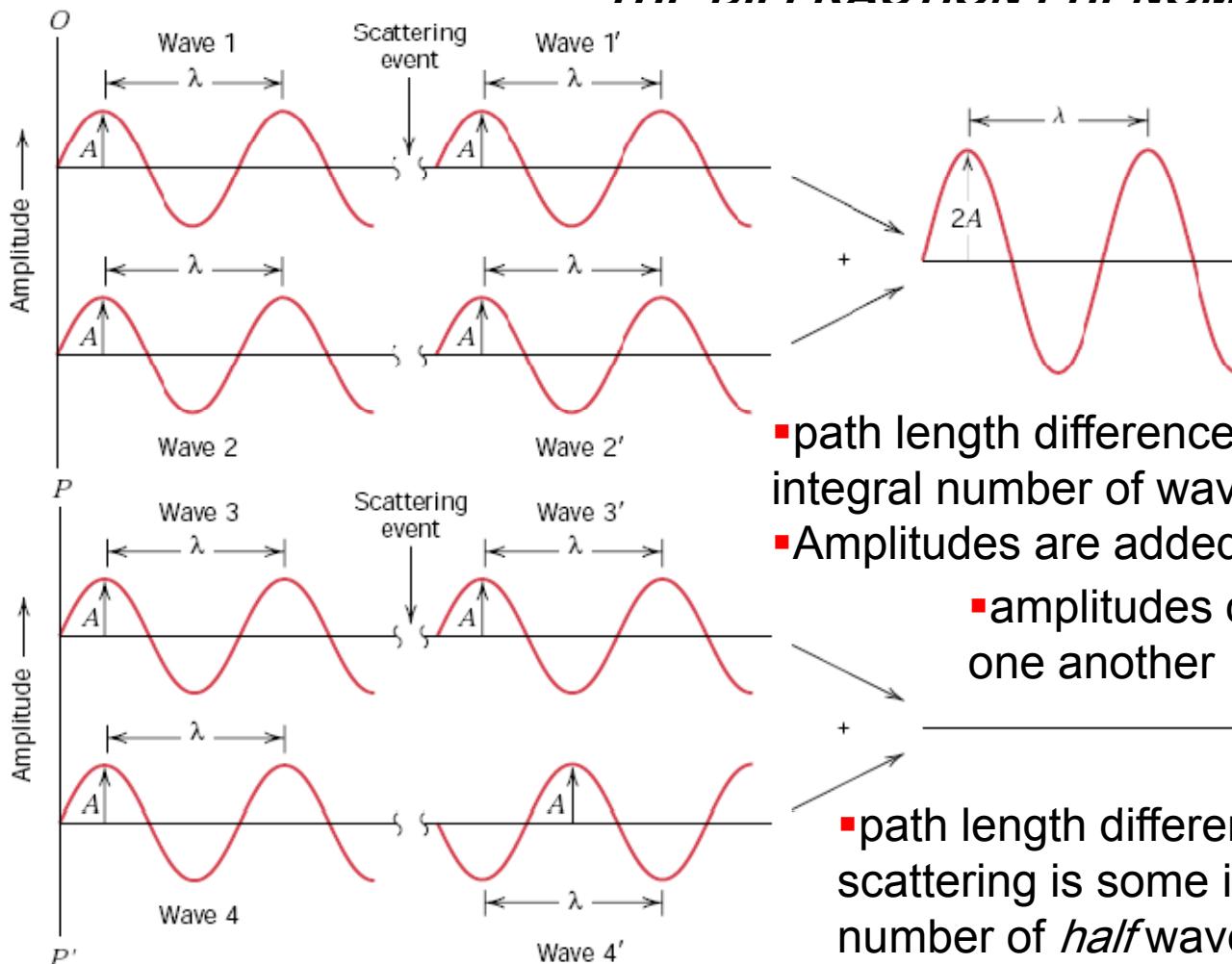
Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

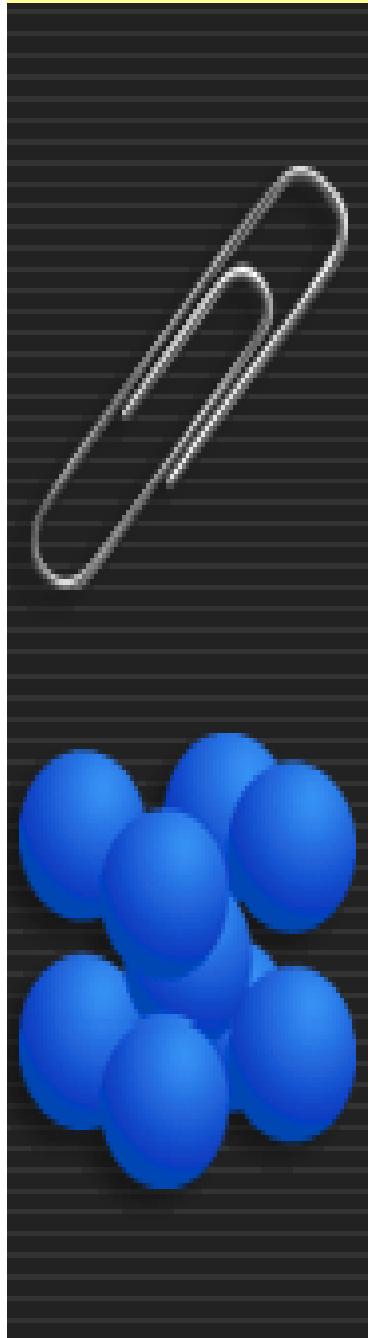
X-RAY DIFFRACTION: DETERMINATION OF CRYSTAL STRUCTURES



THE DIFFRACTION PHENOMENON ➤



- path length difference is an integral number of wavelengths
- Amplitudes are added
 - amplitudes cancel one another
- path length difference after scattering is some integral number of *half*wavelengths



Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

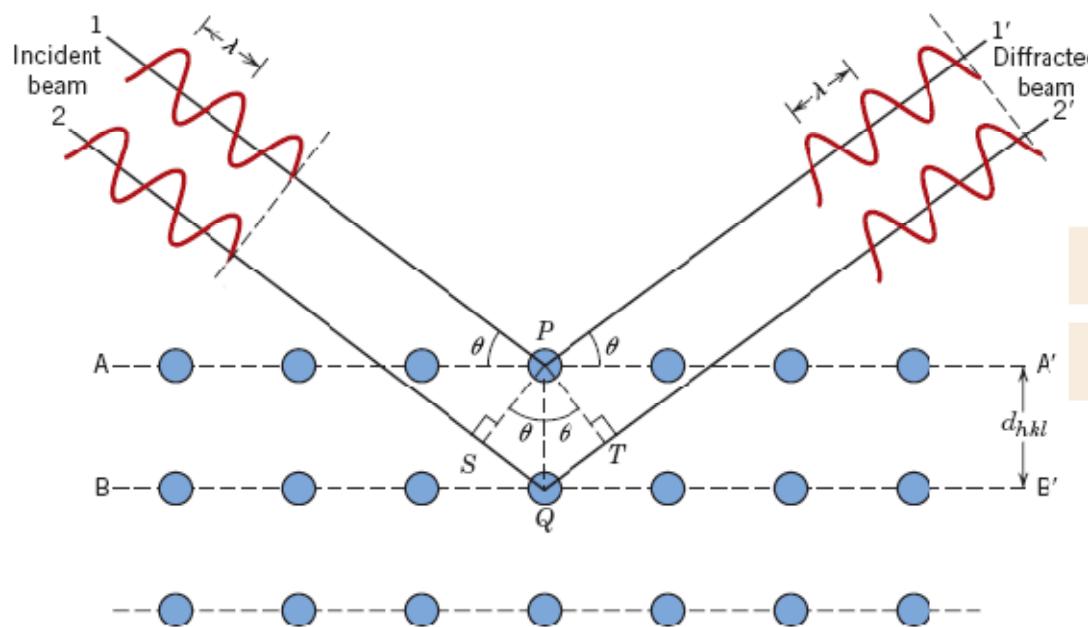
X-RAY DIFFRACTION: DETERMINATION OF CRYSTAL STRUCTURES

X-RAY DIFFRACTION AND BRAGG'S LAW

دو مشخصه x-ray: طول موج کوتاه (انرژی بالا) و طول موج در مقیاس فواصل اتمی
atomic spacings for solids

اشعه ایکس تحت زاویه θ تابیده (نسبت به صفحات) و با زاویه θ پراش کرده
اگر اختلاف مسیر اشعه یعنی $2Q2'$ و $1P1'$ مضرب صحیح طول موج λ باشد

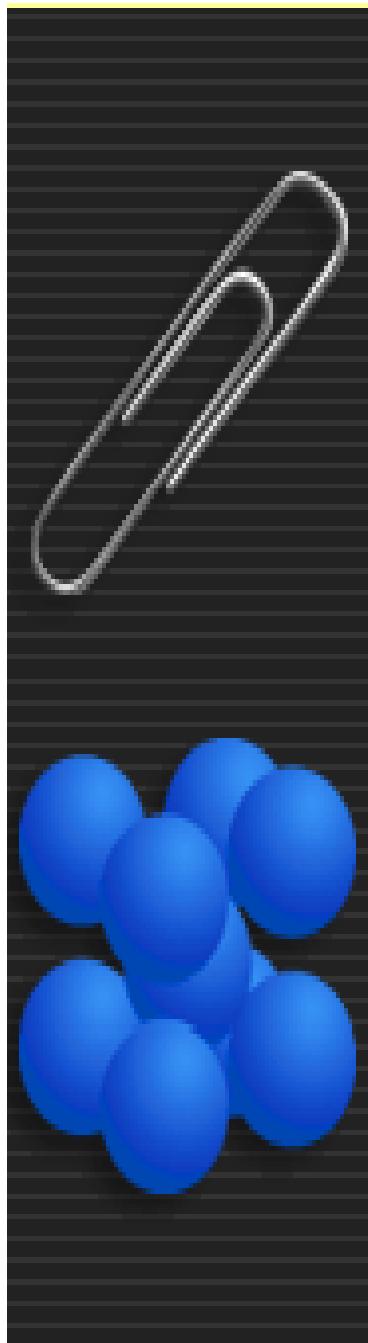
$$(SQ + QT)$$



$$n\lambda = SQ + QT$$

$$n\lambda = d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta$$

$$= 2d_{hkl} \sin \theta$$



Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

X-RAY DIFFRACTION: DETERMINATION OF CRYSTAL STRUCTURES

X-RAY DIFFRACTION AND BRAGG'S LAW ➤

$$n\lambda = SQ + QT$$

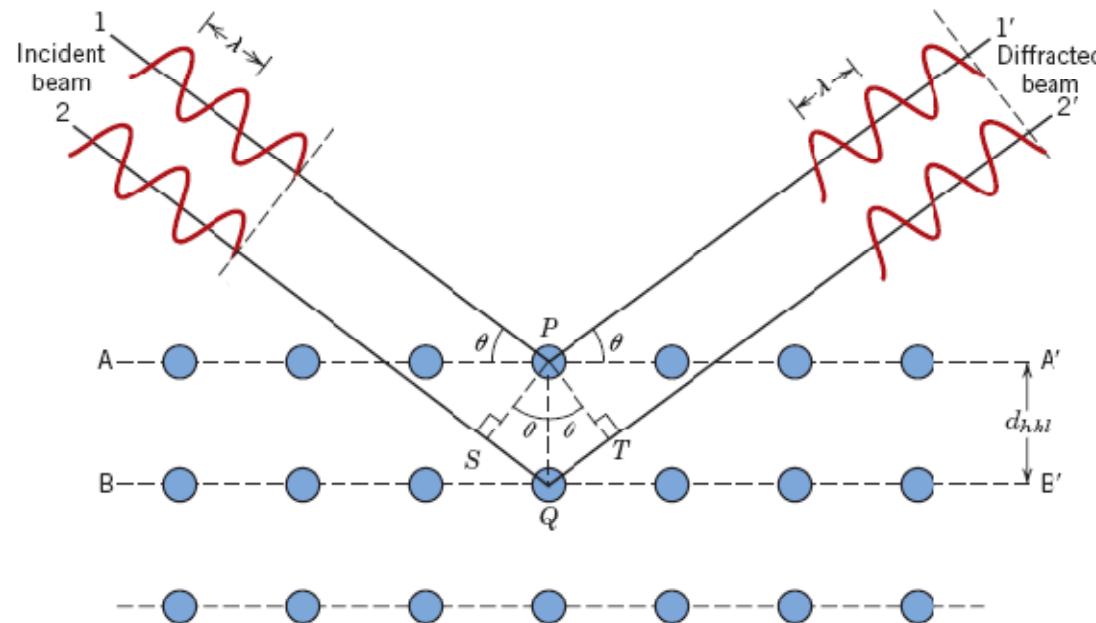
$$n\lambda = d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

Bragg's law;

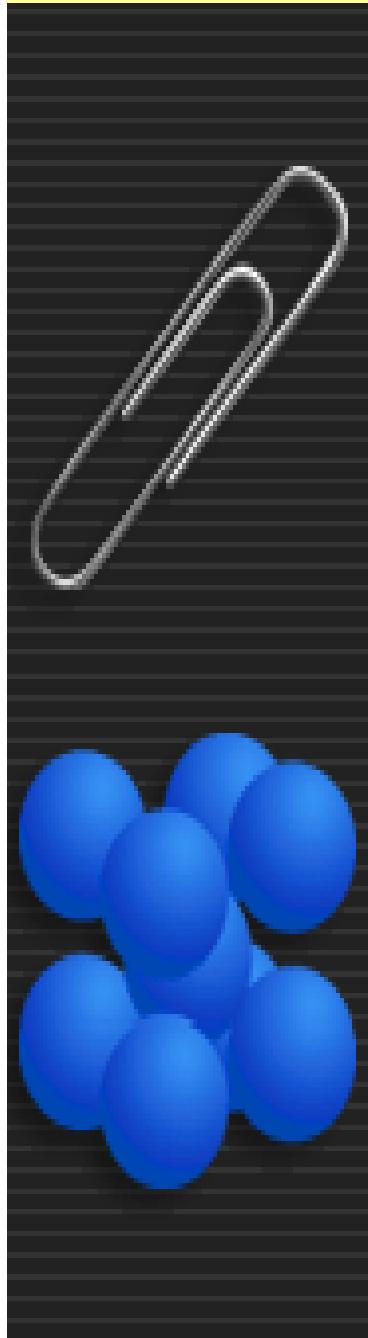
بنابراین شرط پراش و تقویت دوموج:

در صورتی که شرط براغ صادق باشد موج

پراشیده تقویت میگردد (constructive)



**hkl
similar**



Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

X-RAY DIFFRACTION: DETERMINATION OF CRYSTAL STRUCTURES



X-RAY DIFFRACTION AND BRAGG'S LAW ➤

$$n\lambda = SQ + QT$$

$$n\lambda = d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

Bragg's law;

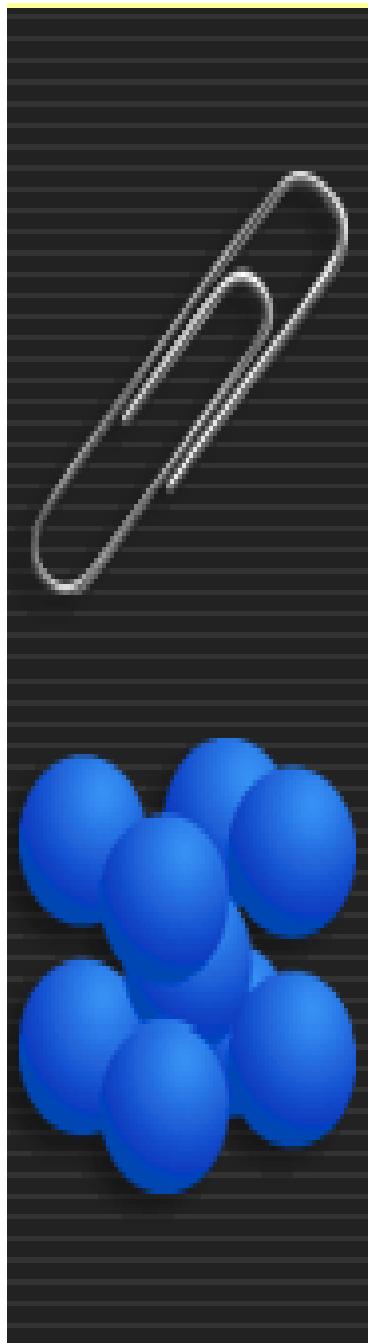
▶ بنابراین شرط پراش و تقویت دوموج:

▶ در صورتی که شرط برآگ صادق باشد موج

پراشیده تقویت میگردد (constructive)

▶ فاصله بین صفحات موازی d_{hkl} spacing تابعی از اندیسهای میلر و پارامترهای شبکه بلور می باشد مثلا در سیستم مکعبی:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$



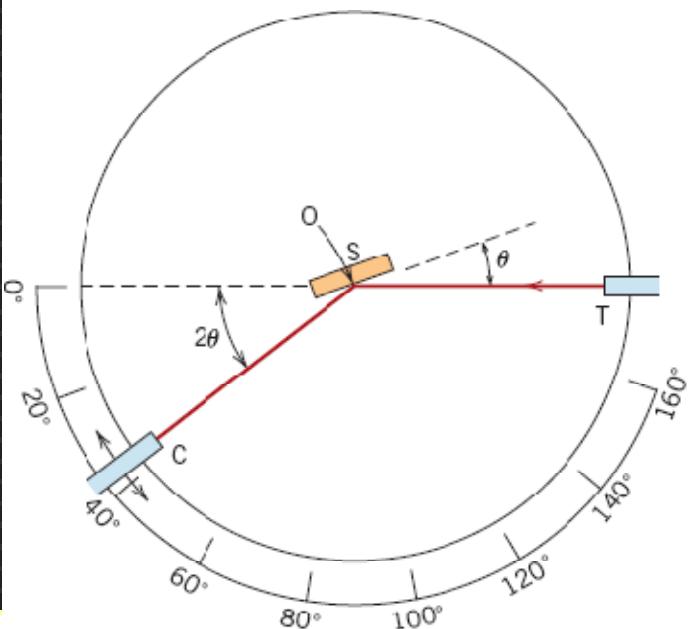
Chapter One:

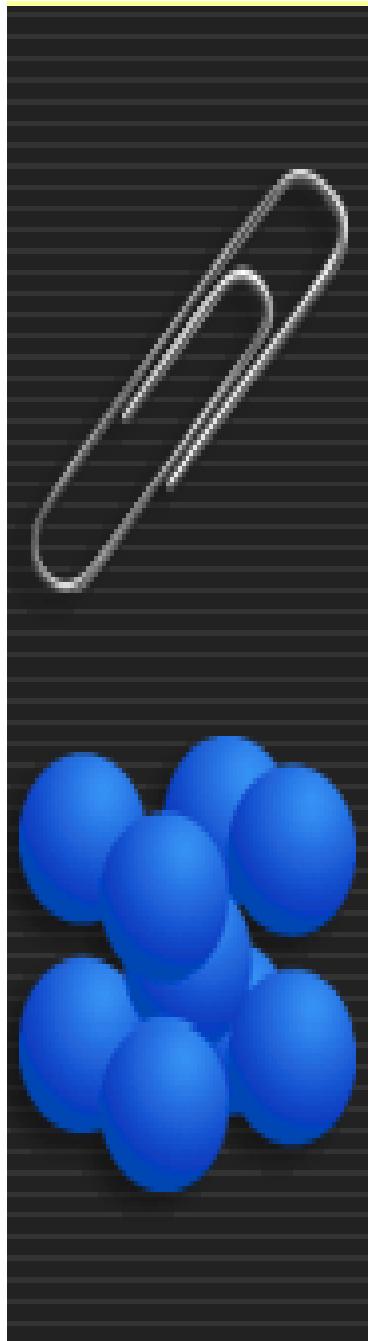
Metals: Crystal Structures and Microstructures

X-RAY DIFFRACTION: DETERMINATION OF CRYSTAL STRUCTURES

THE DIFFRACTION TECHNIQUES ➤

- نمونه Powder ویا polycrystalline با تعداد زیاد دانه با جهت گیری متفاوت
- نمونه S در diffractometer قرار گرفته و حول محور O قابلیت گردش دارد
- اشعه از محل T ساطع و در C (counter) شمارش میگردد
 - x-ray source, sample and counter are all coplanar
- در حول محور O و تحت زاویه 2θ Counter گردش می نماید و محل آن بروی صفحه مدرج مشخص است
- اشعه از collimator bean عبور کرده تا پرتوی متمرکز focused به detector برسد
- تحت سرعت ثابت حرکت کرده و شدت اشعه پراش یافته را ثبت می نماید intensity





Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

X-RAY DIFFRACTION: DETERMINATION OF CRYSTAL STRUCTURES

THE DIFFRACTION PHENOMENON ➤

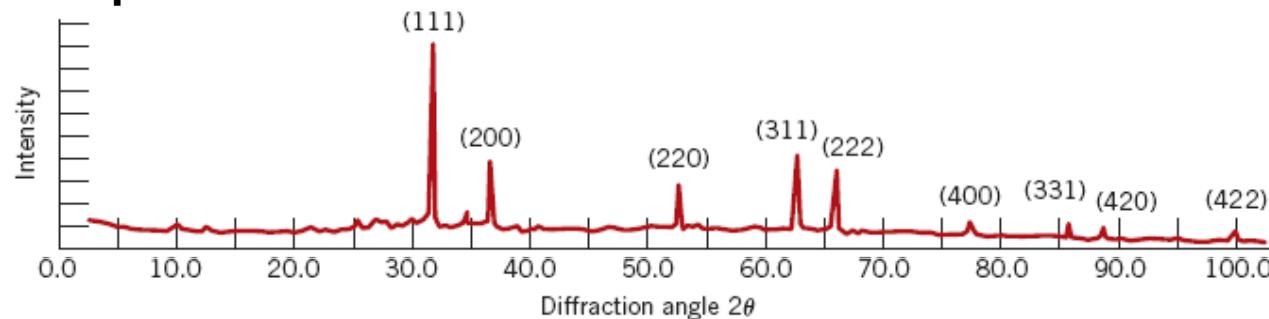
▶ پیکهای با شدت بالا در اثر فراهم شدن شرایط Bragg's diffraction از صفحات کریستالی مربوطه ظاهر می‌شوند

▶ کاربرد اولیه x-ray diffractometry تعیین ساختار کریستالی می‌باشد

شكل سلول واحد بر اساس موقعیت θ

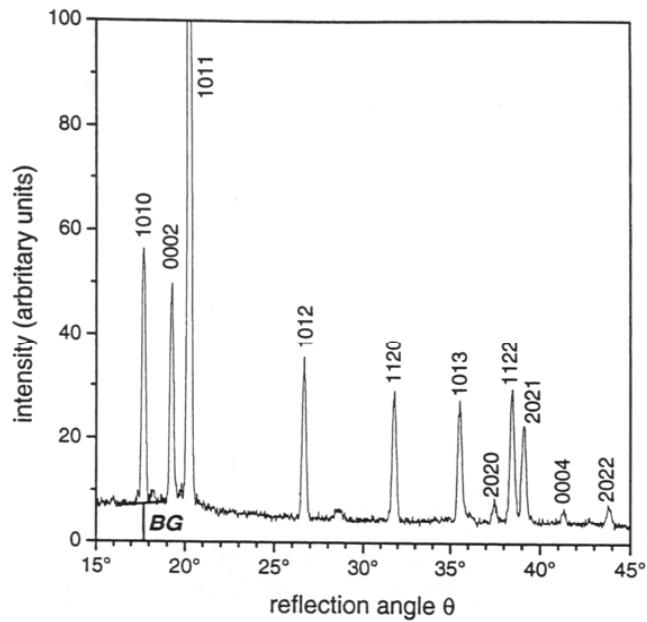
موقعیت اتمها بر atomic arrangement
اساس شدت peak intensity

Plane indexed-powder lead

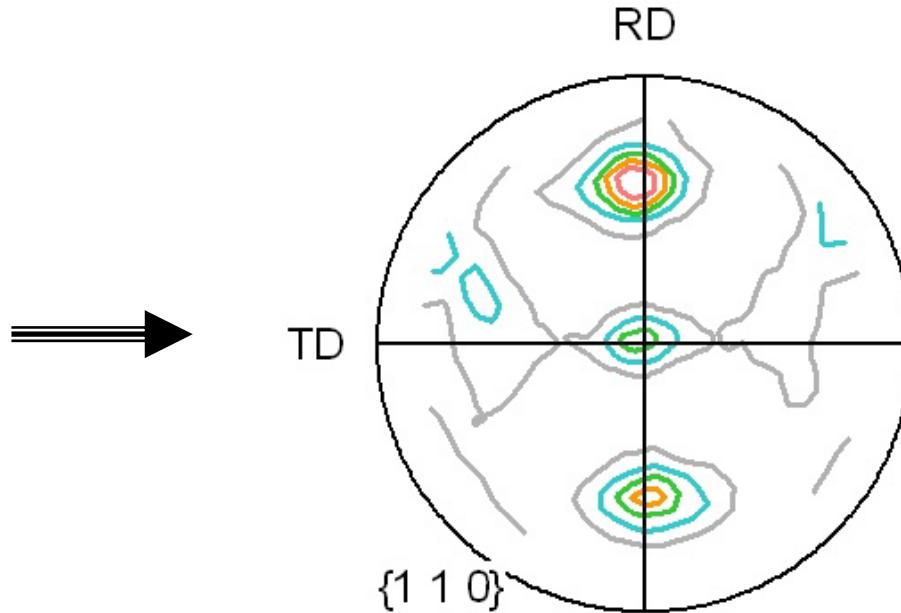


Texture Measurement

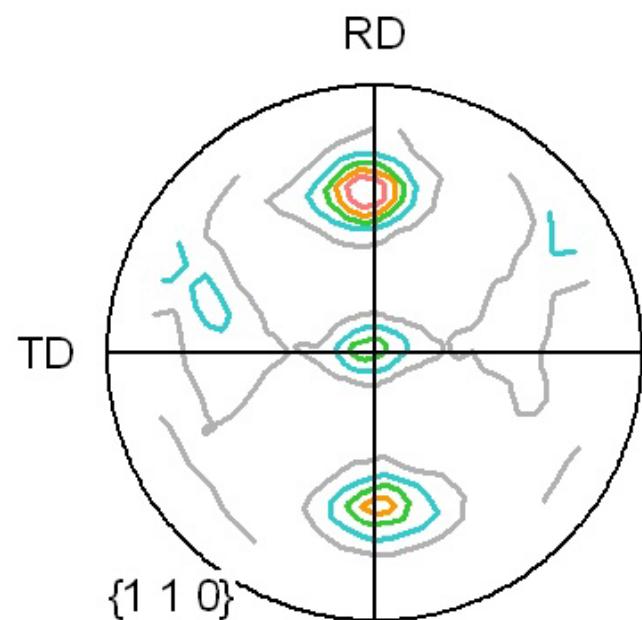
X-ray Diffraction



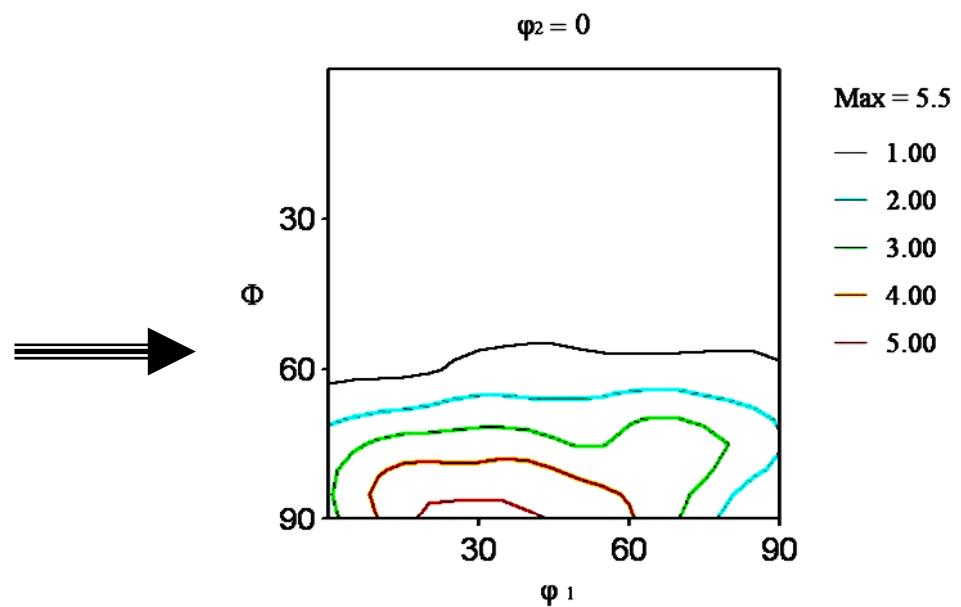
Pole Figure-TexTools Software



Pole Figure-TexTools Software



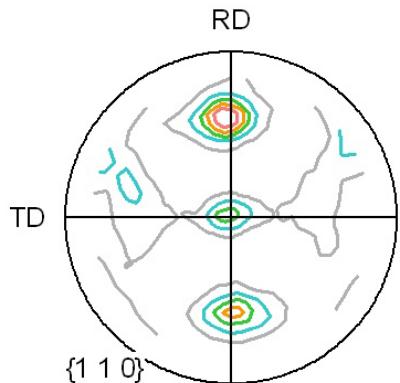
Orientation Distribution Function
(ODF)- TexTools Software



METHOD

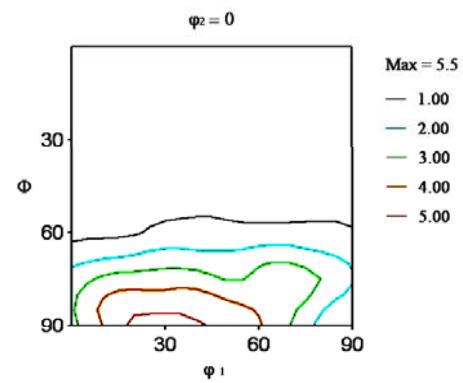
X-ray Diffraction

Pole Figure



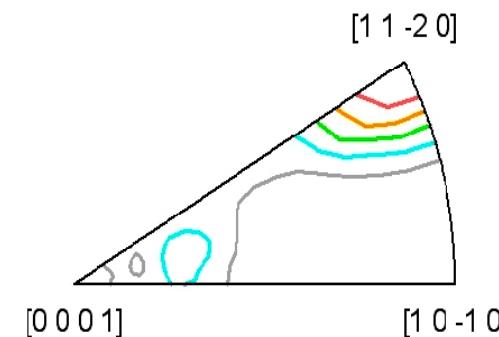
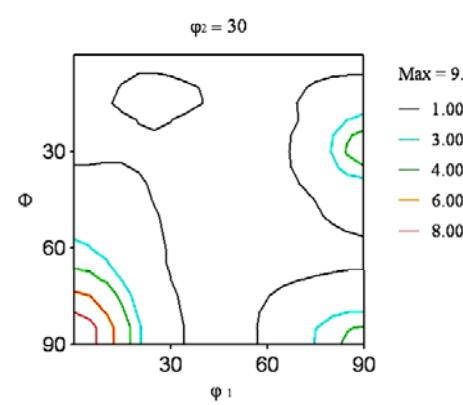
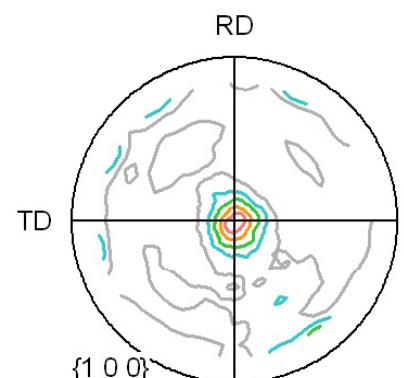
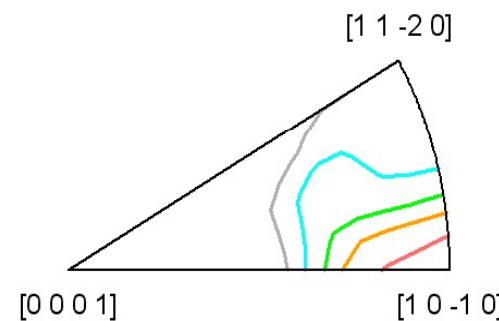
TexTools software

ODF

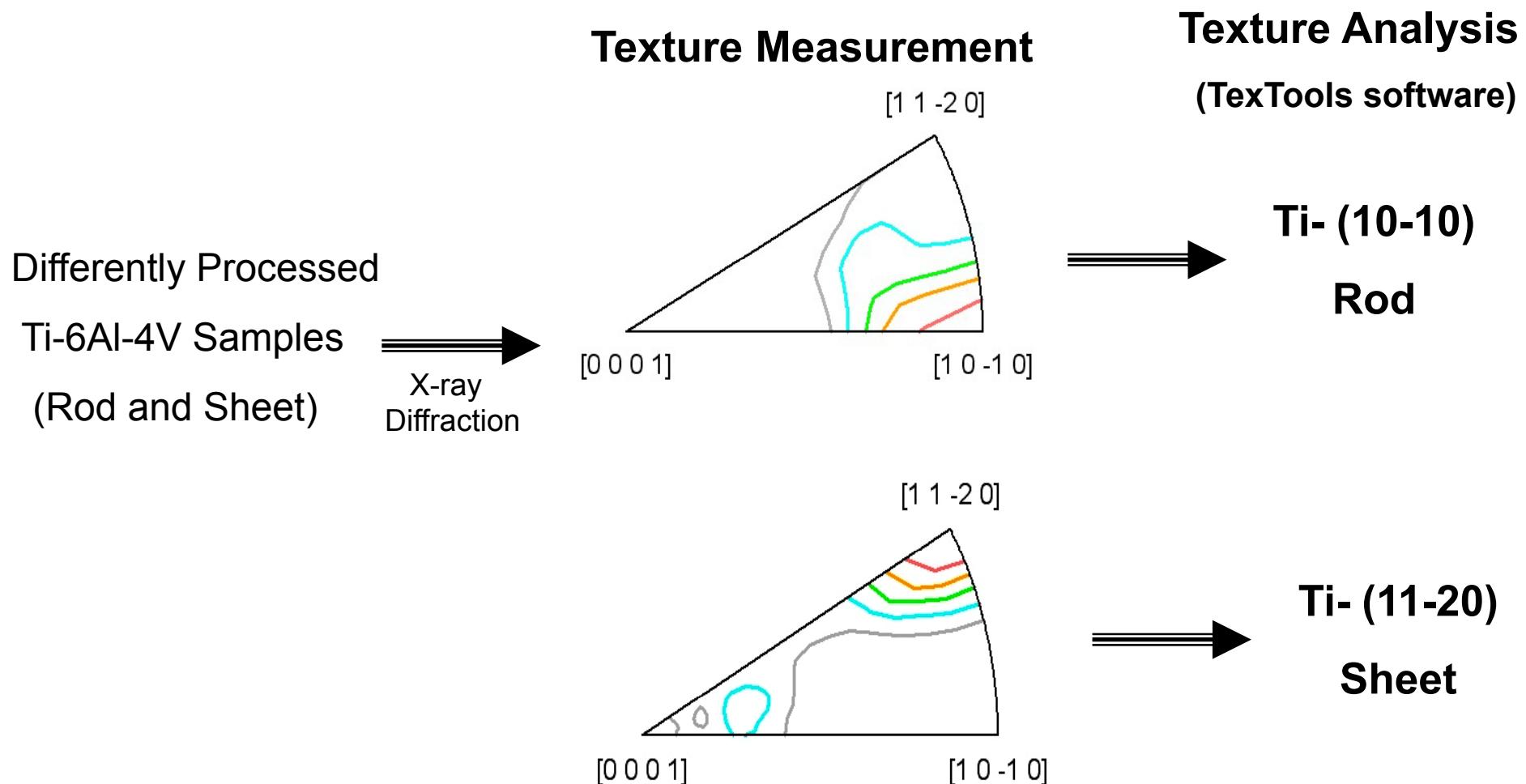


TexTools software

Inverse Pole Figure



Texture Measurement



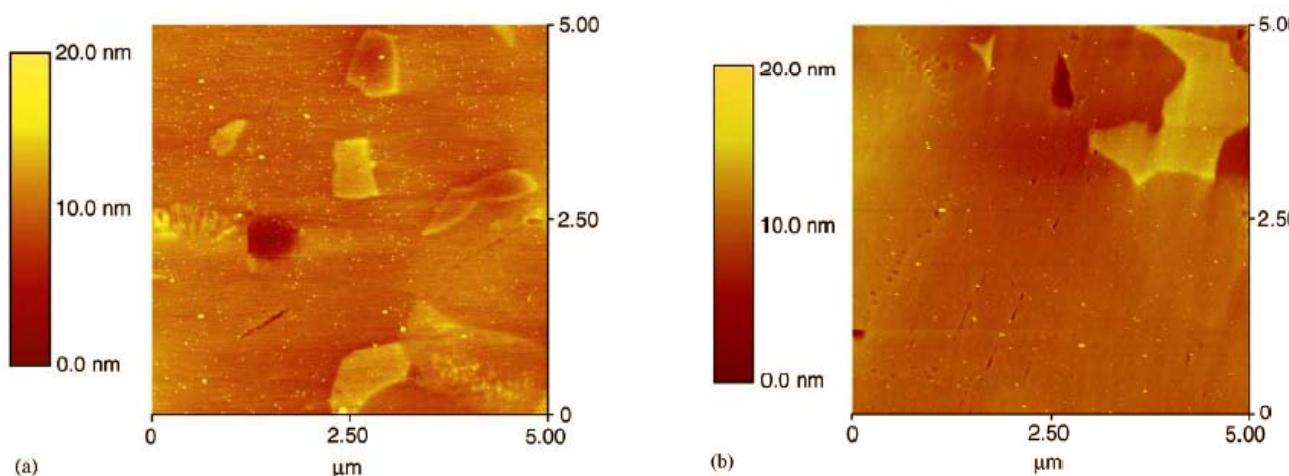
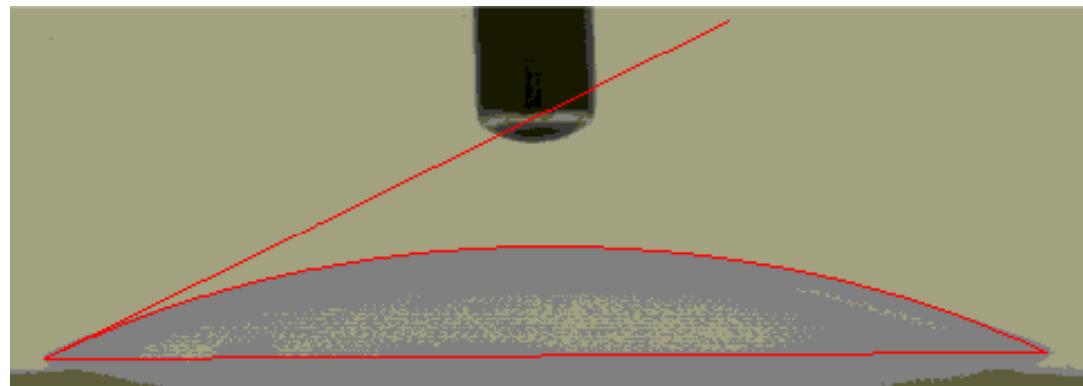
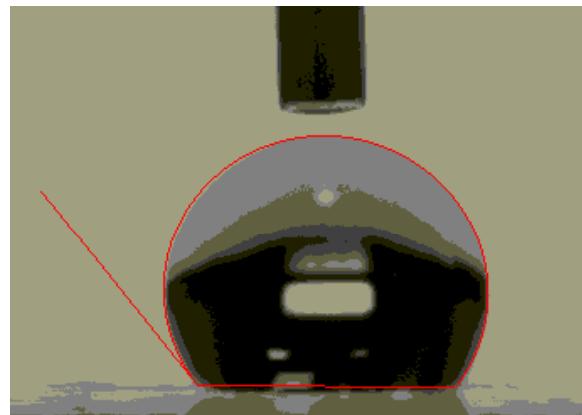
Preparation and surface characterization
of Ti alloy substrates (Rod & Sheet)

- AFM
- Contact Angle Measurement
- Crystallographic texture analysis; X-ray Diffraction

Cell growth and behavior on
Ti-6Al-4V substrates

- Cell attachment
- Cell proliferation
- Alkaline phosphatase activity
- Total protein content
- Cell morphology- SEM

Characterization



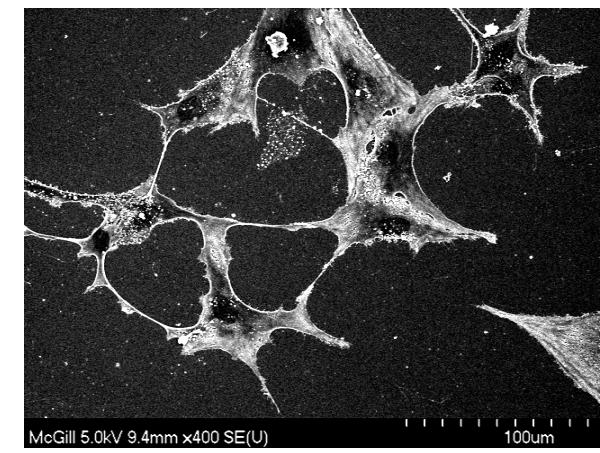
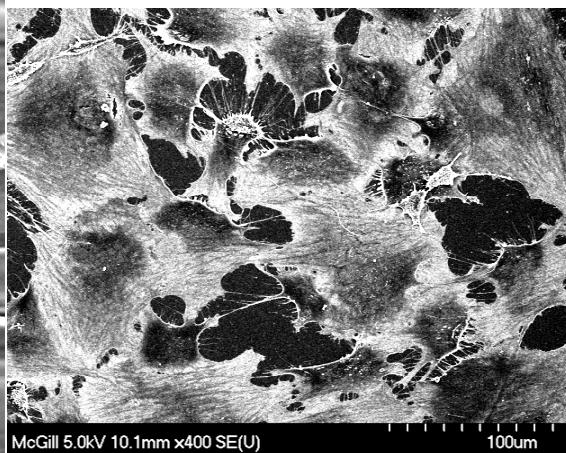
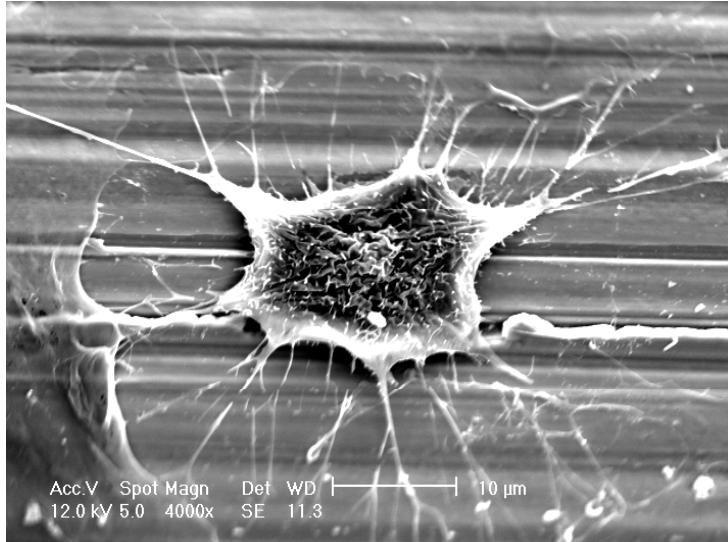
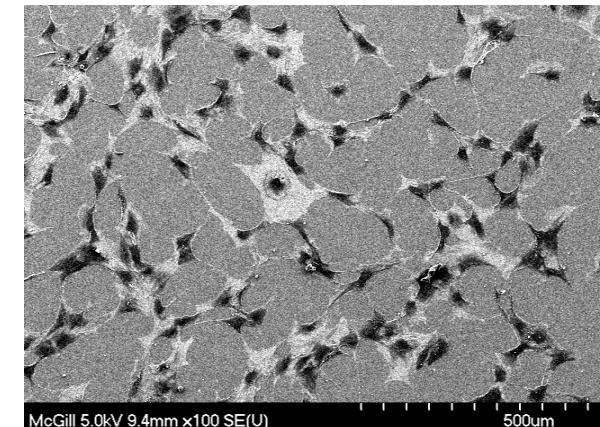
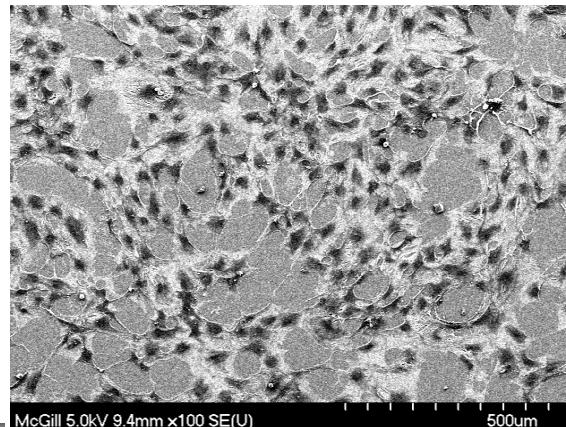
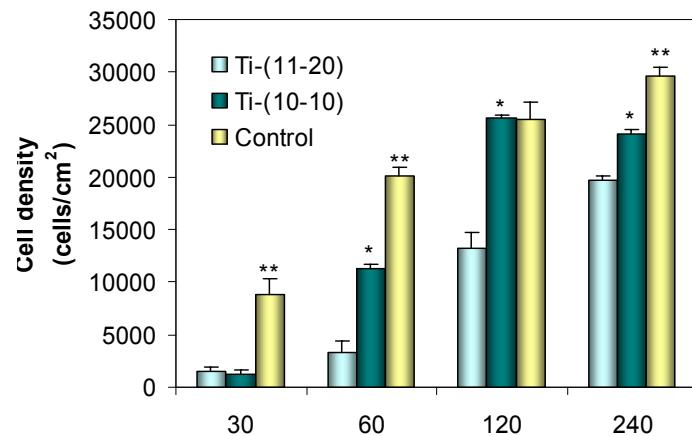
Aqueous contact angles values were calculated by image analyzer software.
Values are mean \pm SD; $n=5$. * $P<0.01$ compared to the Ti-(11-20)

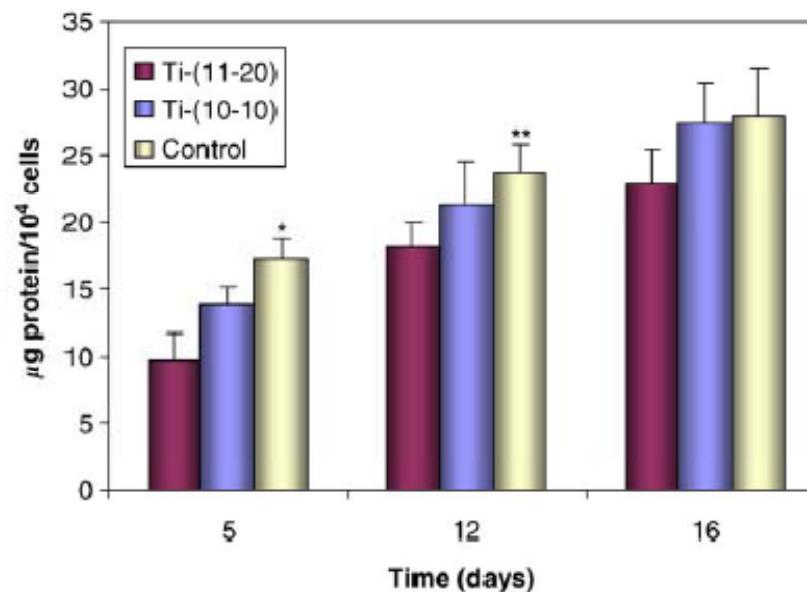
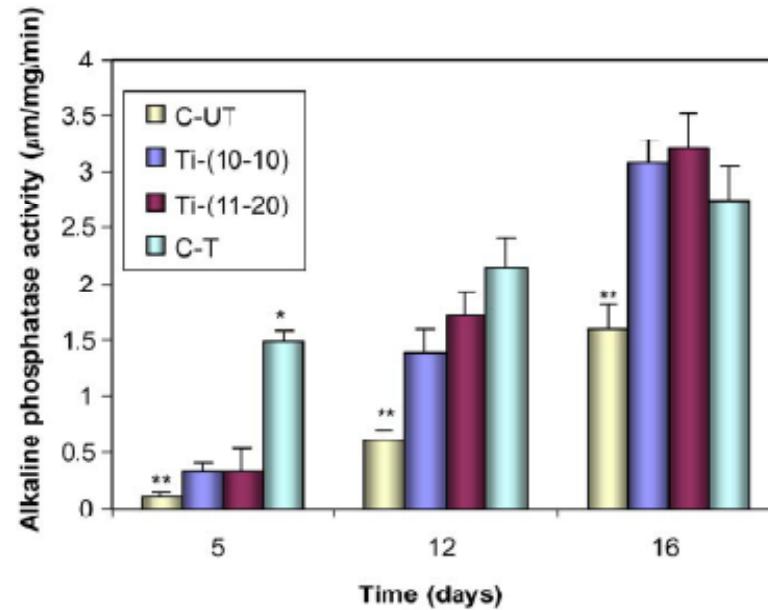
Cell Attachment

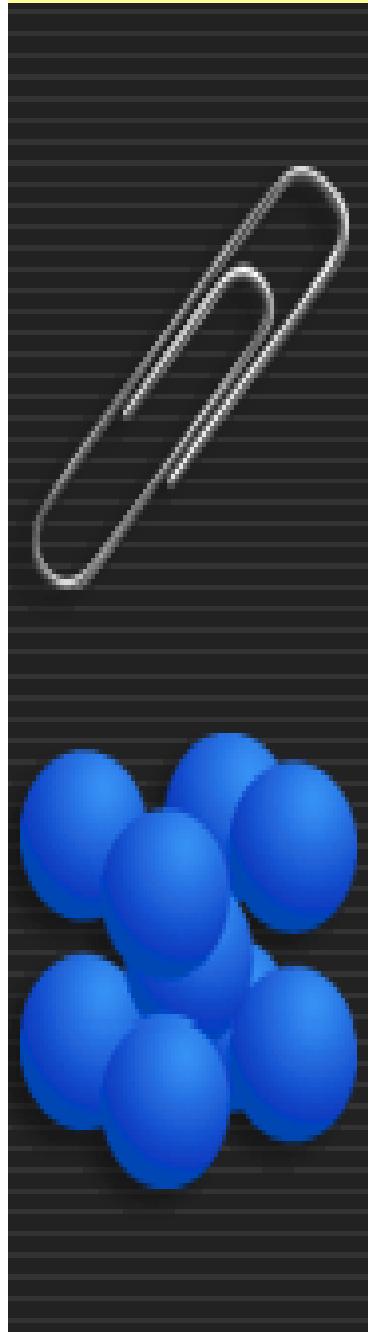
SEM- After 3 Days

(10-10)

(11-20)







Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

MECHANISMS OF STRENGTHENING IN METALS □

➤ در علم مواد طراحی فلزات با strength بالا به همراه ductility

➤ معمولاً Ductility قربانی می گردد

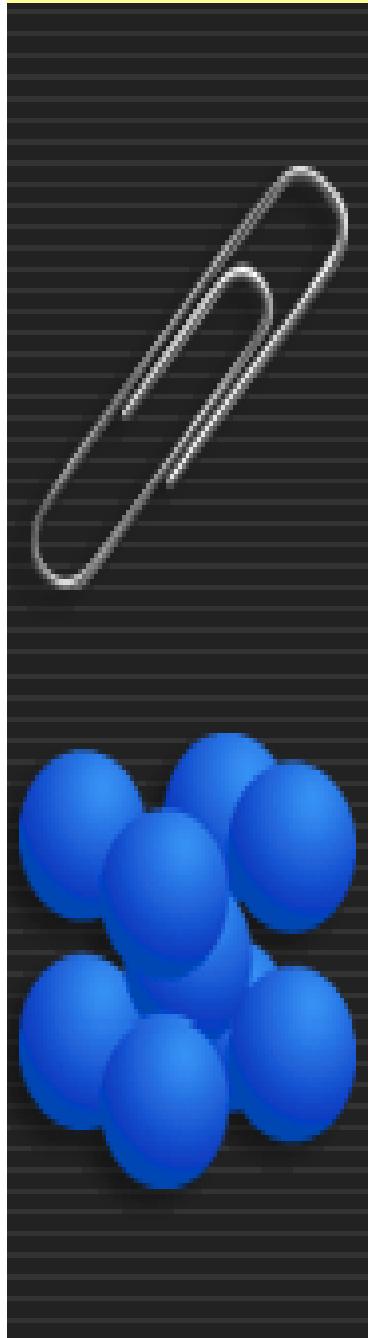
➤ بنابراین انتخاب فلز براساس خواص مکانیکی برای کاربرد مورد نظر صورت میگیرد

➤ رابطه بین dislocation motion و mechanical properties در فهم مکانیسم strengthening

➤ *The ability of a metal to plastically deform depends on the ability of dislocations to move*

➤ Since hardness and strength are related to the ease with which plastic deformation can be made to occur

➤ Reducing the mobility of dislocations, the mechanical strength may be enhanced; that is, greater mechanical forces will be required to initiate plastic deformation



Chapter One:

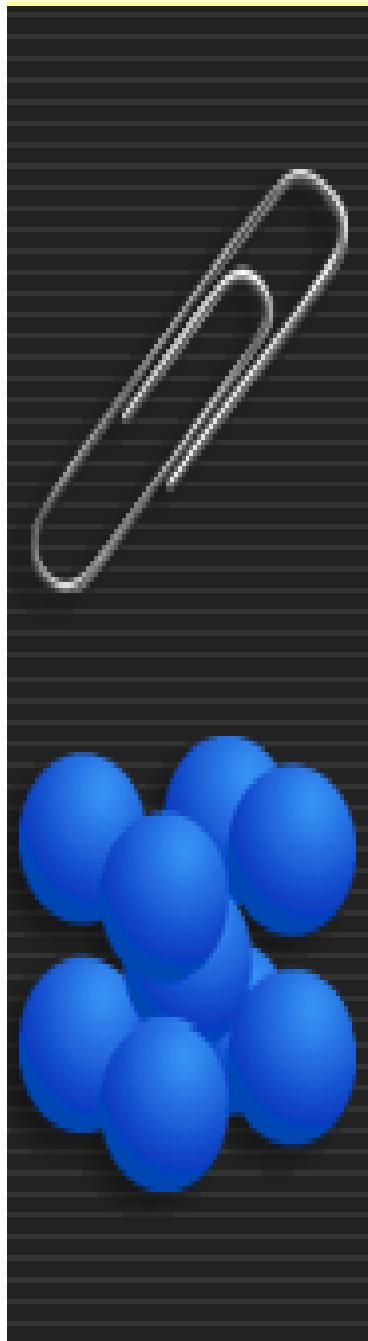
Metals: Crystal Structures and Microstructures

MECHANISMS OF STRENGTHENING IN METALS □

- همچنین بالعکس هرچه راحتر باشد ماده آسانتر تغییر شکل میدهد و deform softer and weaker
- بنابراین مکانیسم و تکنیکهای strengthening براساس این قاعده می باشد:

Restricting or hindering dislocation motion renders a material harder and stronger ➤

- سه روش برای Strengthening فلزات تک فازی عبارتند از:
 - Grain Size Reduction*** ▪
 - Solid Solution Alloying*** ▪
 - Strain Hardening*** ▪



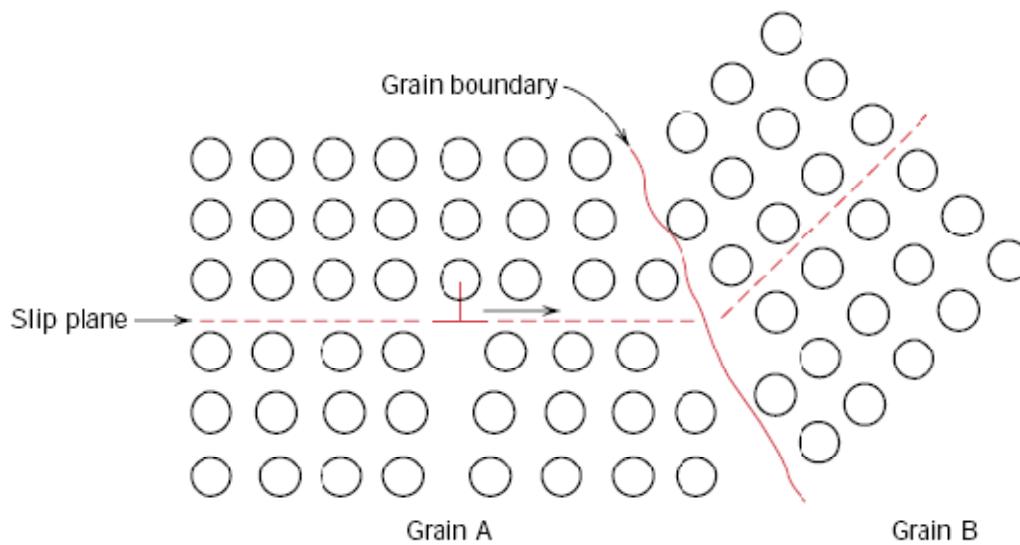
Chapter One:

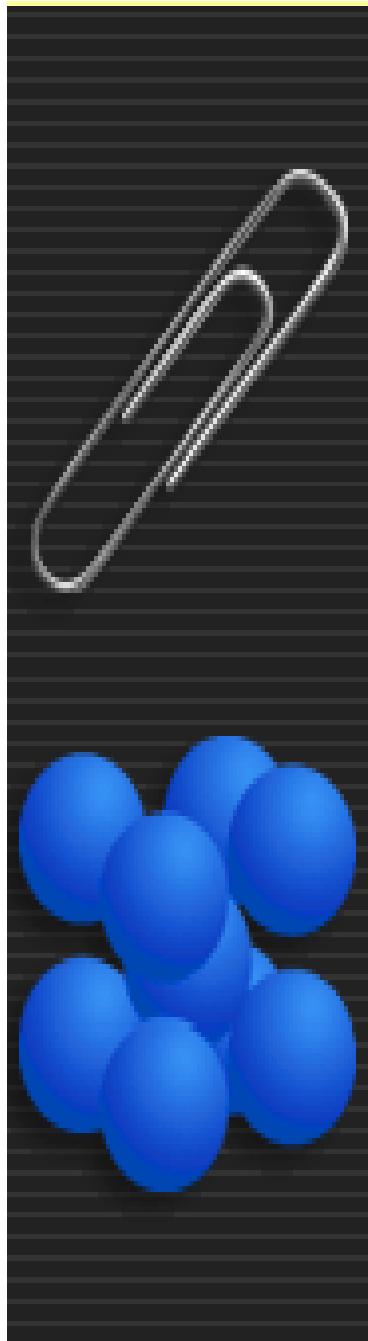
Metals: Crystal Structures and Microstructures

MECHANISMS OF STRENGTHENING IN METALS □

STRENGTHENING BY GRAIN SIZE REDUCTION ♦

- اندازه دانه فلزات (grain size) بروی خواص مکانیکی تاثیرمی گذارد؟
- در فلزات polycrystalline دانه های مجاوردارای جهت گیری grain boundaries متفاوت بوده با
- *Grain A to B* و یا slip dislocation باید از این مرز مشترک عبور نماید





Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

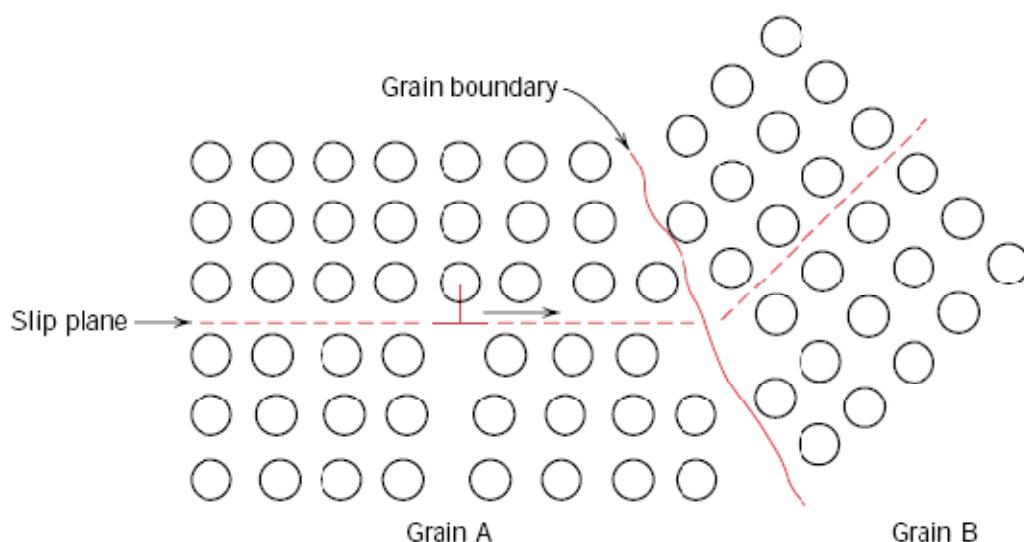
MECHANISMS OF STRENGTHENING IN METALS □

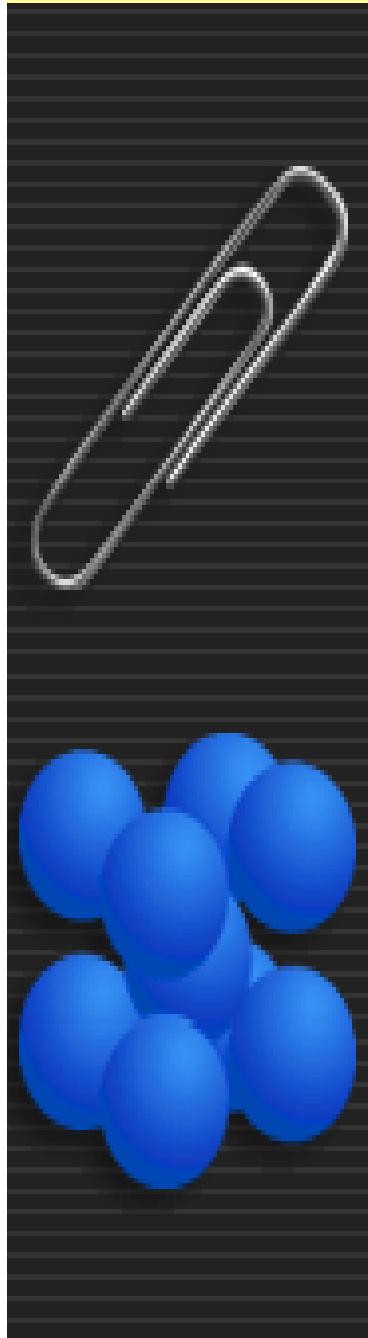
STRENGTHENING BY GRAIN SIZE REDUCTION ♦

به دو دلیل مانع حرکت dislocations می باشد:

۱- بدلیل جهت گیری متفاوت different orientation دانه های مجاور حرکت dislocation (direction of motion) دهد (با افزایش misorientation مشکل تر میگردد)

۲- در هم ریختگی اتمها atomic disorder در مرز دانه باعث قطع Slip plane میگردد (بین دو دانه مجاور)





Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

MECHANISMS OF STRENGTHENING IN METALS □

STRENGTHENING BY GRAIN SIZE REDUCTION ♦

➤ در dislocation *High-angle grain boundaries* صورت نگرفته و dislocation در عوض با تجمع stress در نوک ahead of slip plane تشكيل جديد در دانه مجاور adjacent grain فراهم مى آيد

➤ فلزات با دانه های ریز Coarse-grained دارای استحکام بیشتری از Fine-grained می باشند ؟

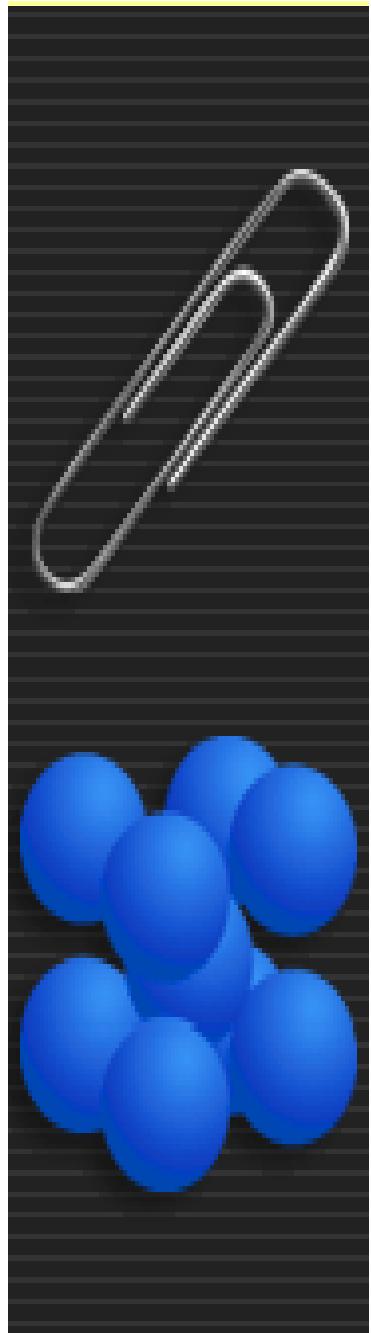
greater total grain boundary area to impede dislocation motion

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}$$

Yield
strength

Hall-Petch equation

Not valid for extremely fine or coarse grains



Chapter One:

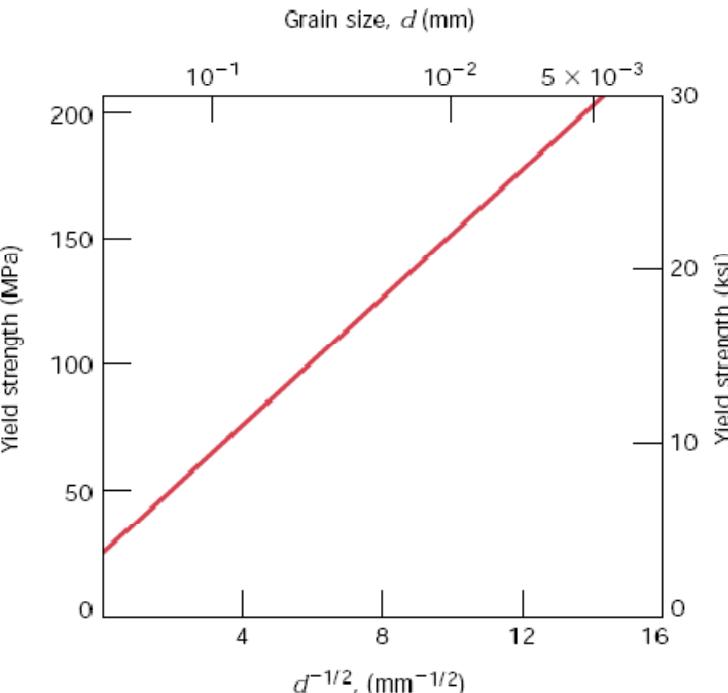
Metals: Crystal Structures and Microstructures

MECHANISMS OF STRENGTHENING IN METALS □

STRENGTHENING BY GRAIN SIZE REDUCTION ♦

- Reduce grain size by: Solidification and Deformation
followed by heat treatment

Brass alloy: 70% Cu: 30% Zn



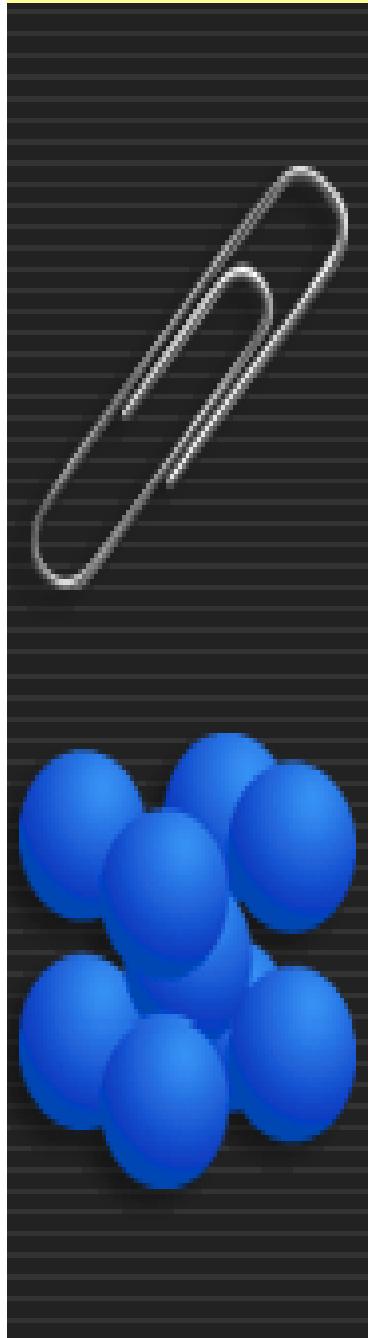
Low angle grain boundaries ➤

مزاحمت کمتری در slip process دارد
(*slight misalignment*)

به میزان قابل توجه باعث استحکام Twin ➤

مرزبین دانه های دو فاز جلوگیری از slip
(مهم در استحکام الیاژها)

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}$$



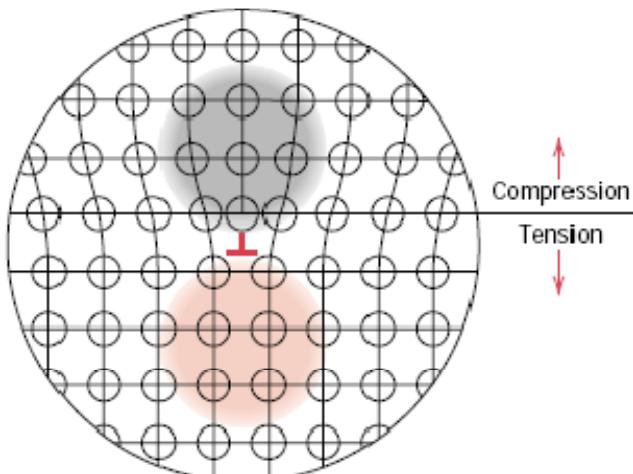
Chapter One:

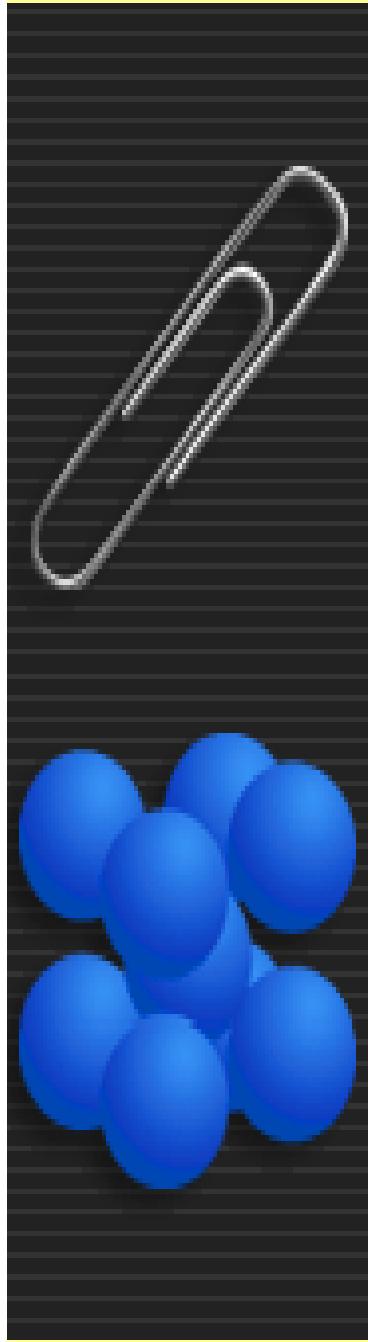
Metals: Crystal Structures and Microstructures

MECHANISMS OF STRENGTHENING IN METALS □

CHARACTERISTICS OF DISLOCATIONS ♦

- در اثر strain تقریبا 5% انرژی در فلز بصورت plastic deformation باقی می ماند (مابقی بشكل گرما) مربوط به dislocations energy
- نواحی شامل compressive, tensile and shear lattice strain در اتمهای اطراف dislocation ها وجود دارد
- اتمها در بالای dislocation line squeezed بهم فشرده و در پائین خط از هم فاصله می گیرند (edge dislocation)
- در بالا و Compressive strain در پائین Tensile strain
- در اتمهای پائین screw dislocation در Shear strain





Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

MECHANISMS OF STRENGTHENING IN METALS □

CHARACTERISTICS OF DISLOCATIONS ♦

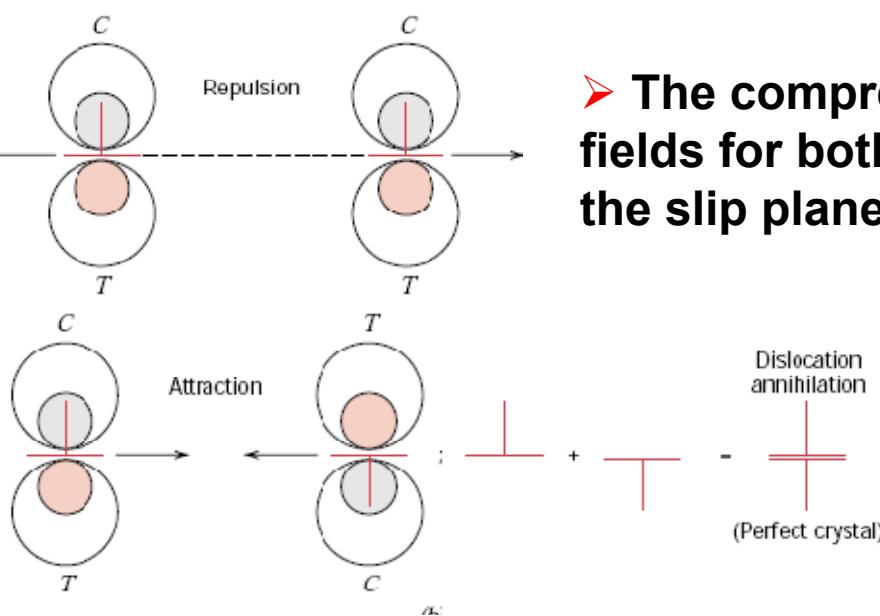
➤ این dislocation ها بصورت میدان strain field در اتمهای اطراف (strain field) در نظر گرفته میشود و بزرگی آن بسته به فاصله از dislocation line دارد

➤ dislocation fields in close proximity interact با یکدیگر مثل در دو edge dislocation

➤ dislocation Repulsion در علامت یکسان

➤ The compressive and tensile strain fields for both lie on the same side of the slip plane

➤ جاذبه در dislocation ها با علامت مخالف



➤ Dislocation Annihilation

➤ دو نیم صفحه کامل می شوند

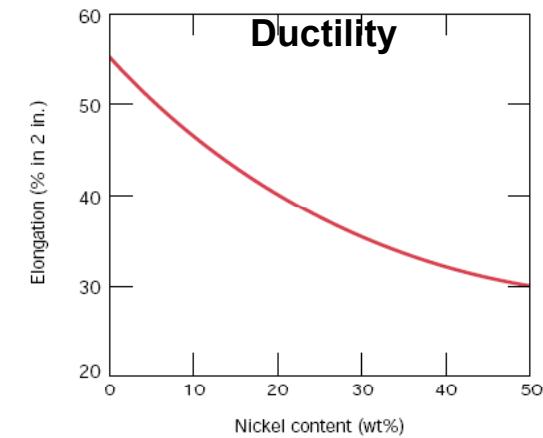
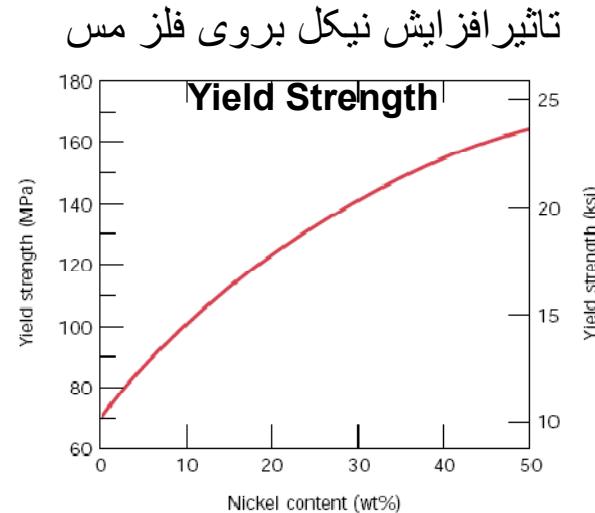
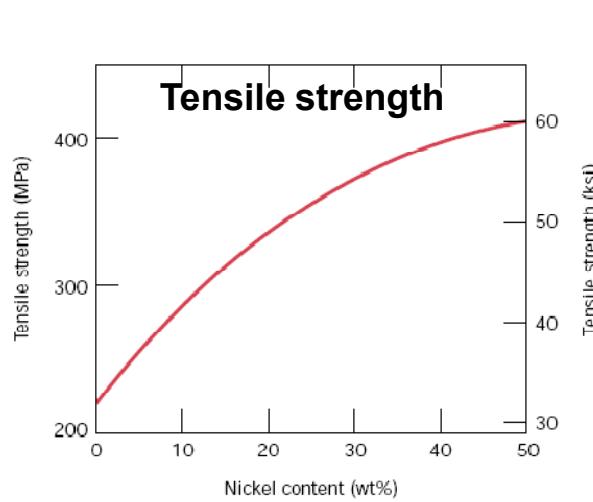
Chapter One:

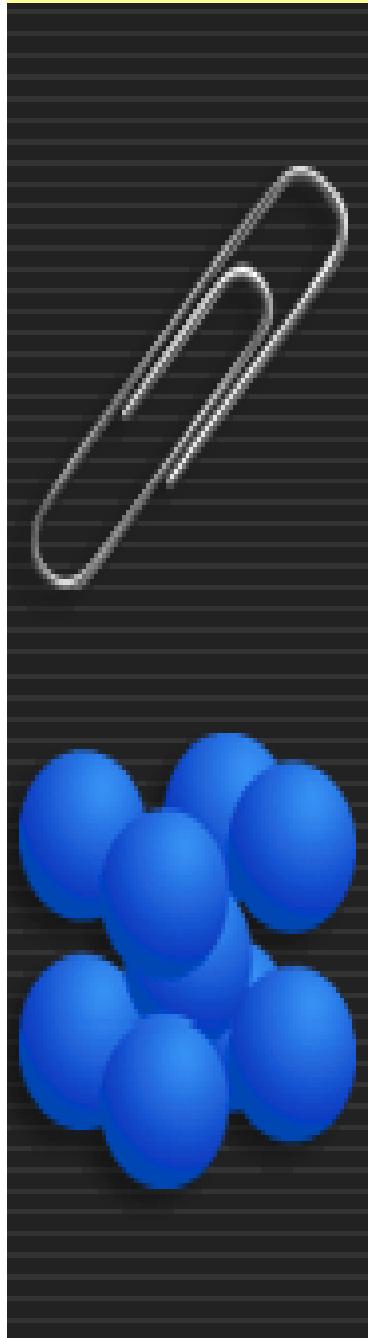
Metals: Crystal Structures and Microstructures

MECHANISMS OF STRENGTHENING IN METALS □

SOLID-SOLUTION STRENGTHENING ♦

- افزایش ناخالصی جهت ایجاد *Substitutional or Interstitial solid solution*
- فلزات خالص از آلیاژ ها نرمتر و ضعیفتر می باشند (*Softer and Weaker*)
- اتمهای ناخالصی باعث ایجاد lattice strain گشته و در نتیجه تقابل بین dislocation حرکت impurity atoms و dilocations محدود می گردد





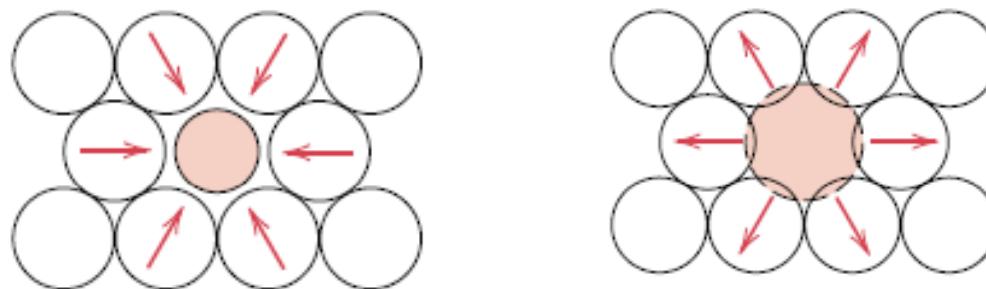
Chapter One:

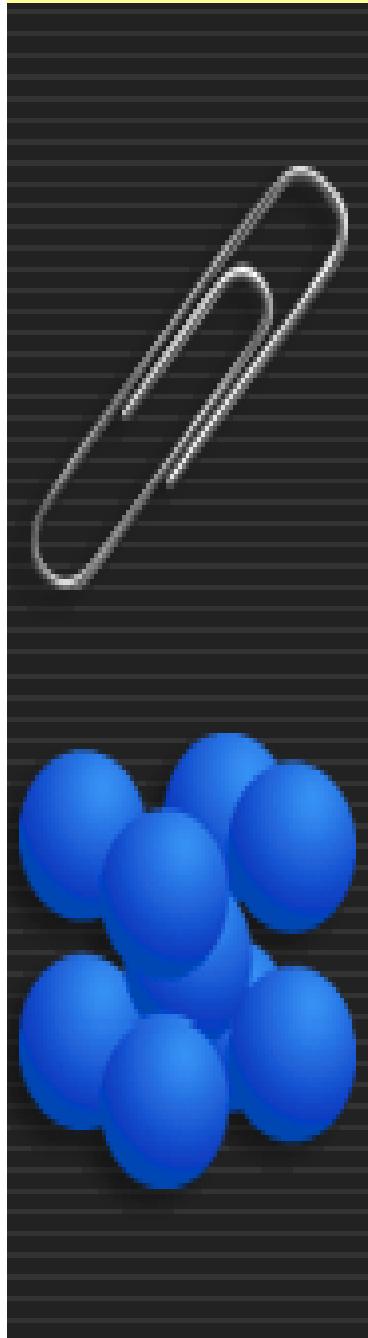
Metals: Crystal Structures and Microstructures

MECHANISMS OF STRENGTHENING IN METALS □

SOLID-SOLUTION STRENGTHENING ♦

- اتم کوچکتر از host impurity در ساختار بلوری مینماید
- اتم بزرگتر از host impurity در ساختار بلوری مینماید
- اتمهای ناخالصی در اطراف dislocations قرار می‌گیرند
to reduce overall strain energy of the lattice around the dislocations





Chapter One:

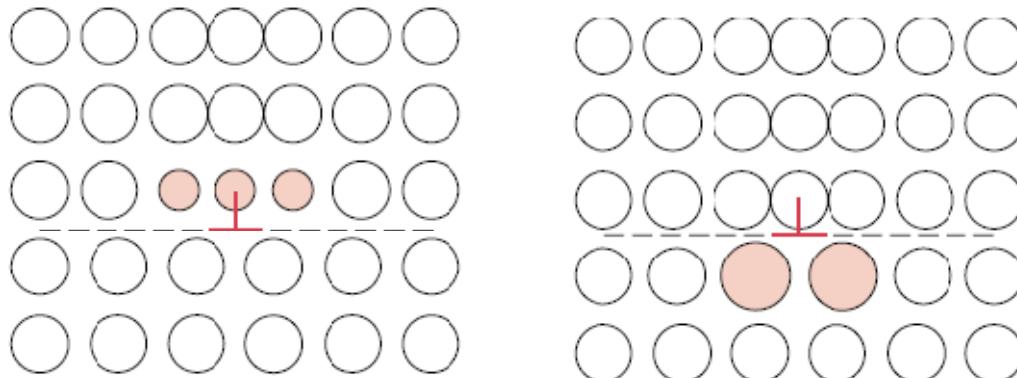
Metals: Crystal Structures and Microstructures

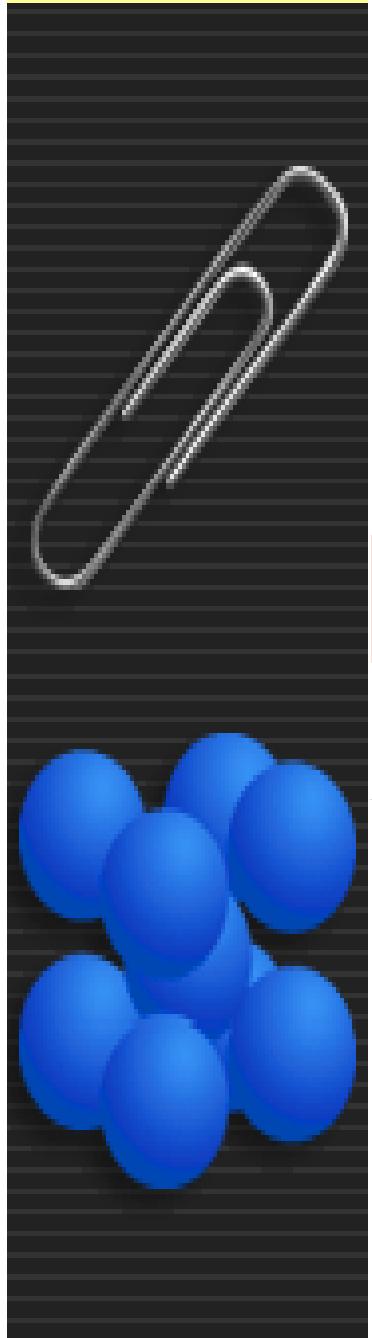
MECHANISMS OF STRENGTHENING IN METALS □

SOLID-SOLUTION STRENGTHENING ♦

- اتم کوچکتر در محلی قرار می‌گیرد که tensile strain آن بخشی از dislocation را خنثی نماید compressive strain اطراف
- در خصوص edge dislocation این مکان در بالای slip plane و کنار dislocation line میباشد (بالعکس در خصوص اتم بزرگتر)
- مقاومت در برابر slip در زمانی که اتم ناخالصی حضور دارد بیشتر است بدلیل بالاتر بودن lattice strain و نتیجتاً نیاز به applied stress بیشتری است تا ابتدا آغاز و سپس ادامه یابد (عامل بالا بودن strength and hardness)

Lattice strain interaction between dislocation in motion and impurity atom





Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

MECHANISMS OF STRENGTHENING IN METALS □

STRAIN HARDENING ✦

▶ در طی فرایند فلز Ductile در اثر plastic deformation become harder and stronger

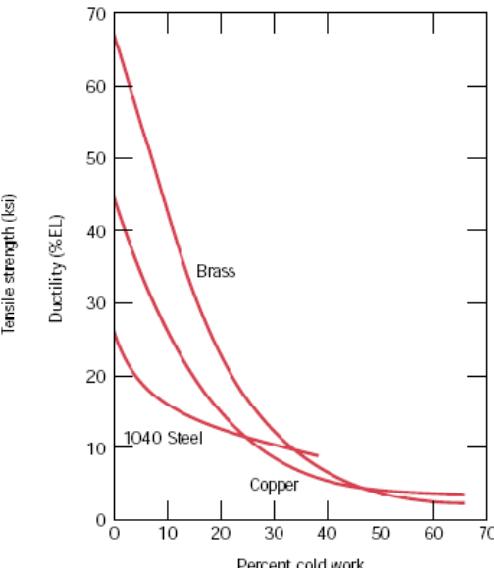
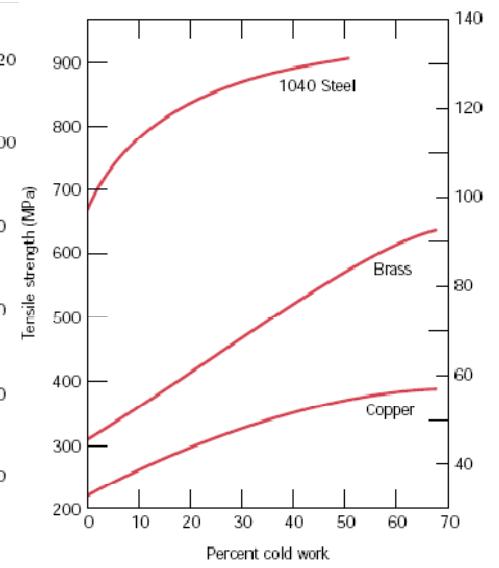
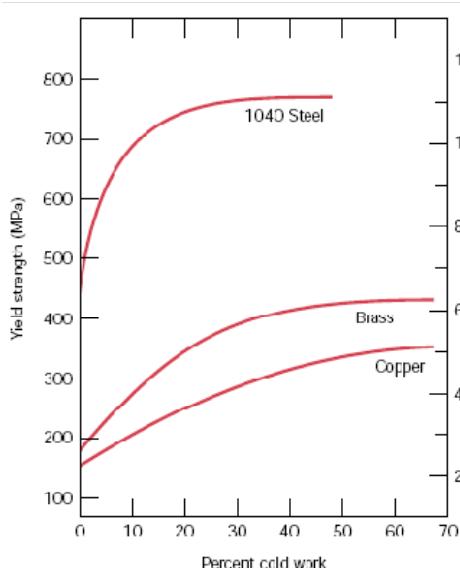
$$\%CW = \left(\frac{A_0 - A_d}{A_0} \right) \times 100$$

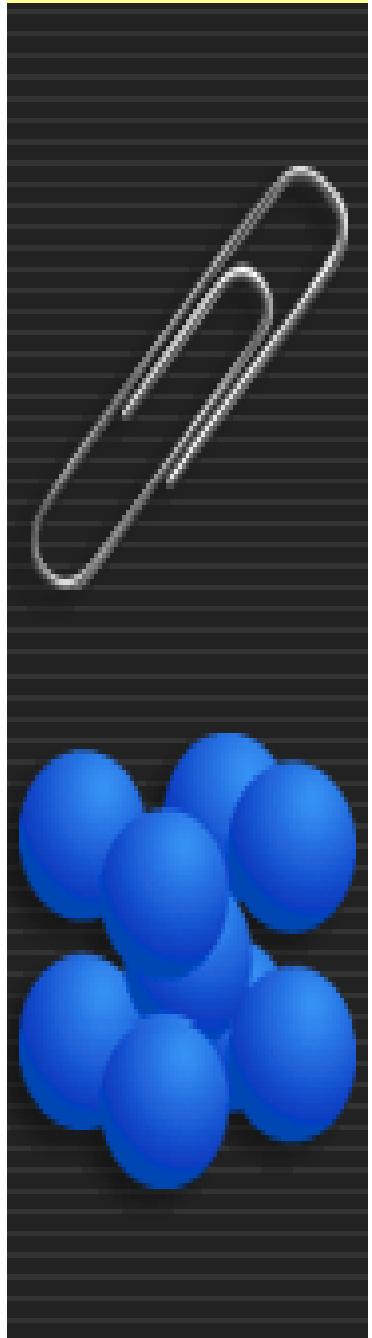
سطح مقطع اولیه = A_0

سطح مقطع بعد از تغییر شکل = A_d

▶ در دمای اتاق (نسبت دمای ذوب) Cold work

▶ براساس میزان کار سرد cold work % بیان می گردد:





Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

MECHANISMS OF STRENGTHENING IN METALS □

STRAIN HARDENING ♦

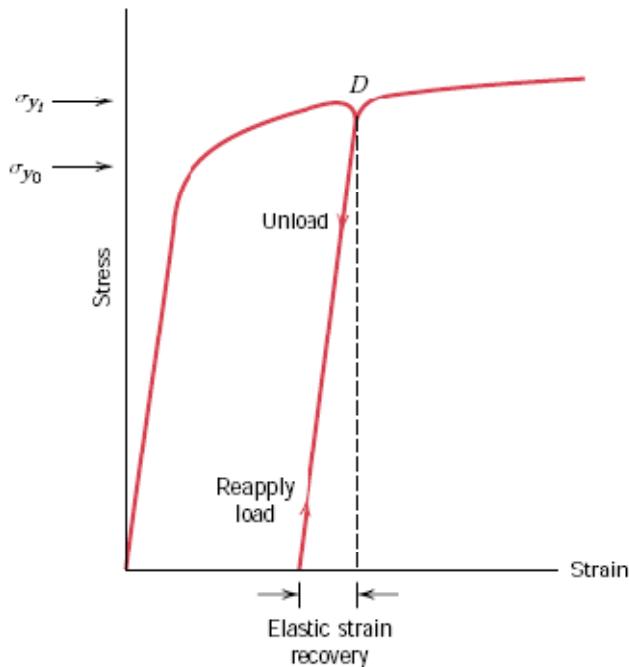
➤ مکانیسم strain hardening می باشد elastic recovery بر اساس

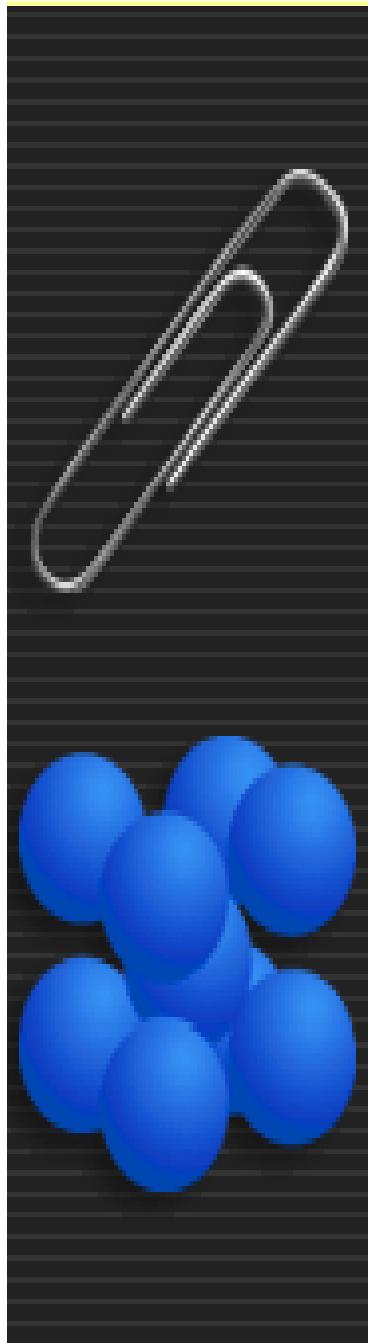
➤ در اثر plastic deformation میزان load and reload بعد از yield افزایش میابد

➤ شیب دو ناحیه خطی یکسان است (E)

➤ در اثر yielding در واقع reloading مجددا

و در میزان stress بالاتر اتفاق می افتد





Chapter One:

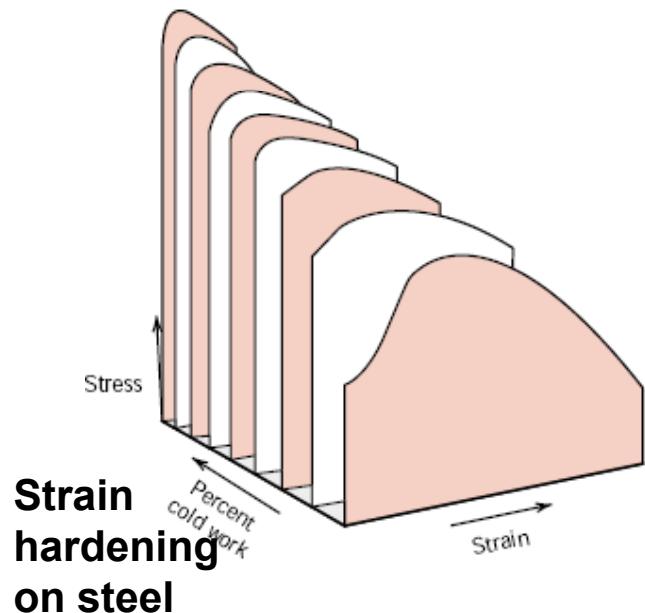
Metals: Crystal Structures and Microstructures

MECHANISMS OF STRENGTHENING IN METALS □

STRAIN HARDENING ♦

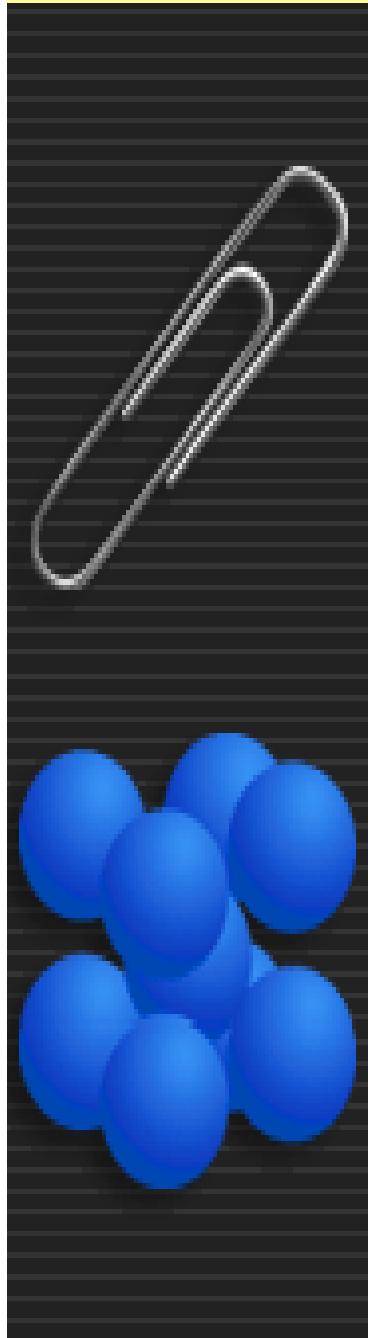
► دانسیتیه dislocations با افزایش cold work افزایش می یابد: new dislocations و یا تشکیل dislocation multiplication در اثر

► بصورت کلی با افزایش تعداد dislocation ها و در اثر تقابل آنها (که بطور متوسط بیشتر repulsive می باشند) مقاومت در برابر dislocation motion بیشتر شده و بالاتری جهت حرکت deformation نیاز است stress (*higher strength*)



► Strain hardening is often utilized commercially to enhance the mechanical properties of metals during fabrication procedures.

► تاثیر strain hardening را می توان بویله hear treatment (Annealing) تا حدودی برطرف نمود



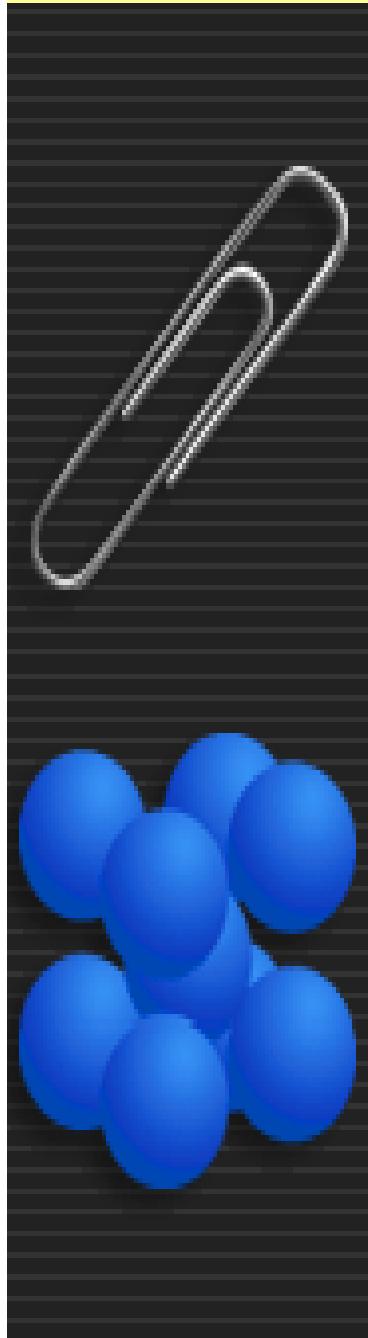
Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

RECOVERY, RECRYSTALLIZATION, AND GRAIN GROWTH □

RECOVERY ✦

- در recovery بخشی از strain energy ذخیره شده در داخل فلز به شکل dislocation motion (بدون فشار خارجی) آزاد می گردد:
 - در اثر بالا رفتن نفوذ اتمی Atomic diffusion در درجه حرارت بالاتر
 - تعداد dislocation configuration کمتر و یا تغییر انجام می گردد که به نحوی که کاهش می یابد strain energy
 - خواص هدایت الکتریکی و گرمایی نیز به حالت قبل از cold work بر می گردد



Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

RECOVERY, RECRYSTALLIZATION, AND GRAIN GROWTH ☐

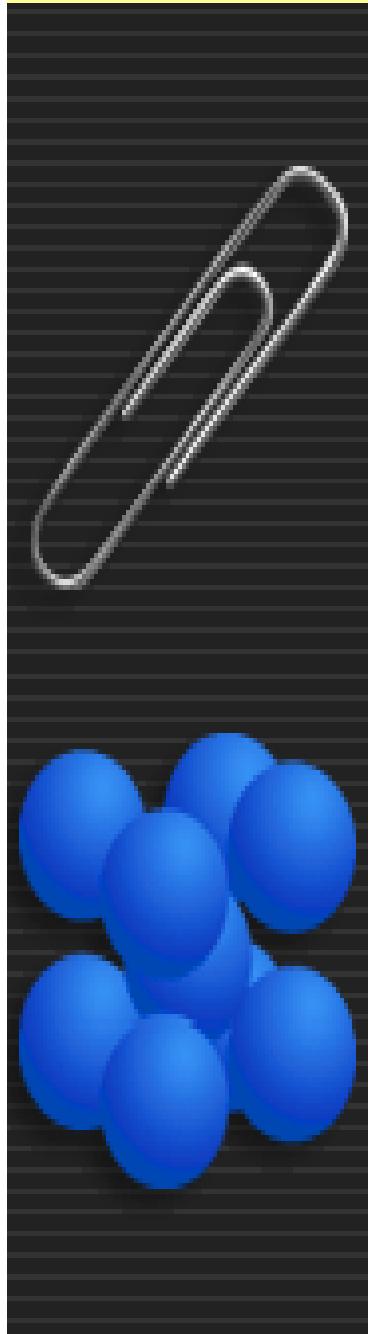
RECRYSTALLIZATION ✦

▶ بعد از recovery هنوز strain energy بالا می باشند: تشکیل دانه های low dislocation density جدید که دارای Equiaxed strain free grains میباشند

▶ نیروی محرك تشکیل دانه های جدید اختلاف internal strain energy بین دو حالت strained and unstrained

▶ دانه های جدید به صورت هسته های کوچک در اثر short-range diffusion شکل می گیرند

▶ چندین مرحله در عمل recrystallization وجود دارد و بعنوان grain cold worked metals برای refinement می توان از آن استفاده کرد



Chapter One:

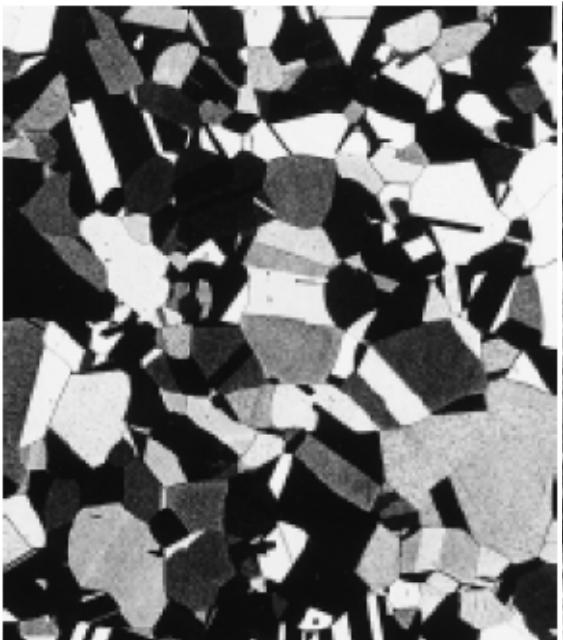
Metals: Crystal Structures and Microstructures

RECOVERY, RECRYSTALLIZATION, AND GRAIN GROWTH □

RECRYSTALLIZATION ♦

more : فلز نرمتر و ضعیف تر و ductile می گردد

درجه extent فرایند recrystallization بسته به دو عامل زمان و دما دارد

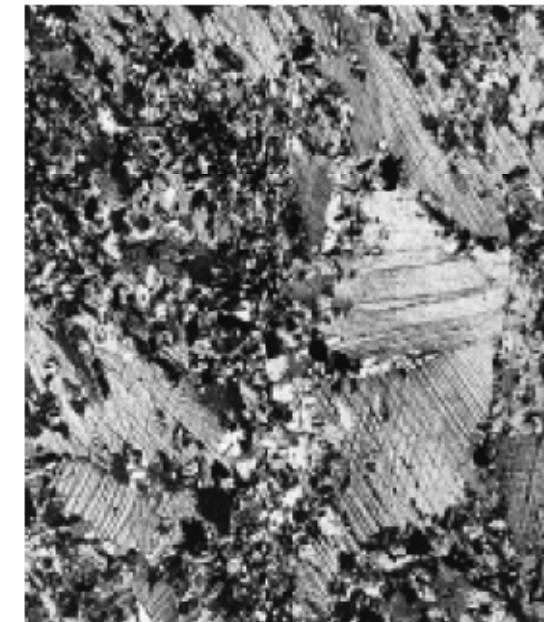




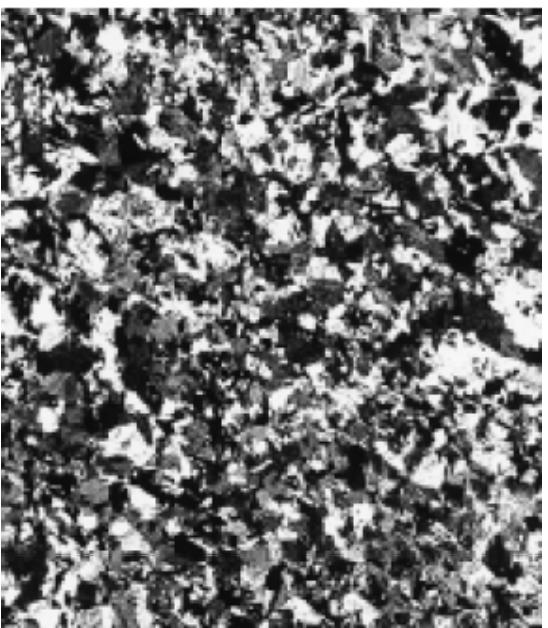
Cold-worked (33%CW)



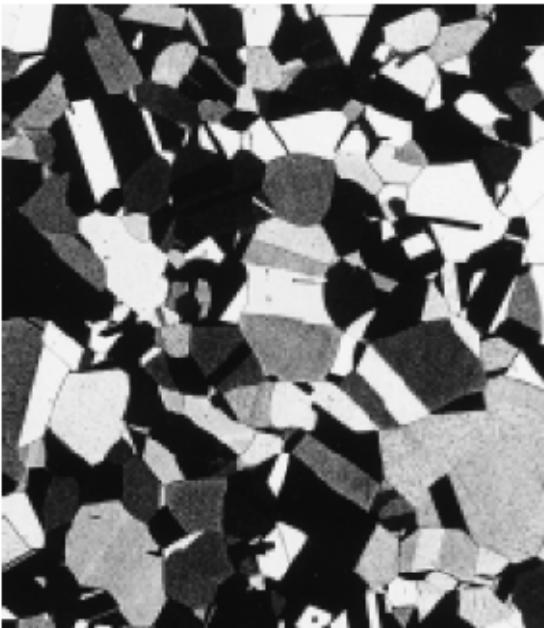
3 s at 580C



(4 s at 580C)



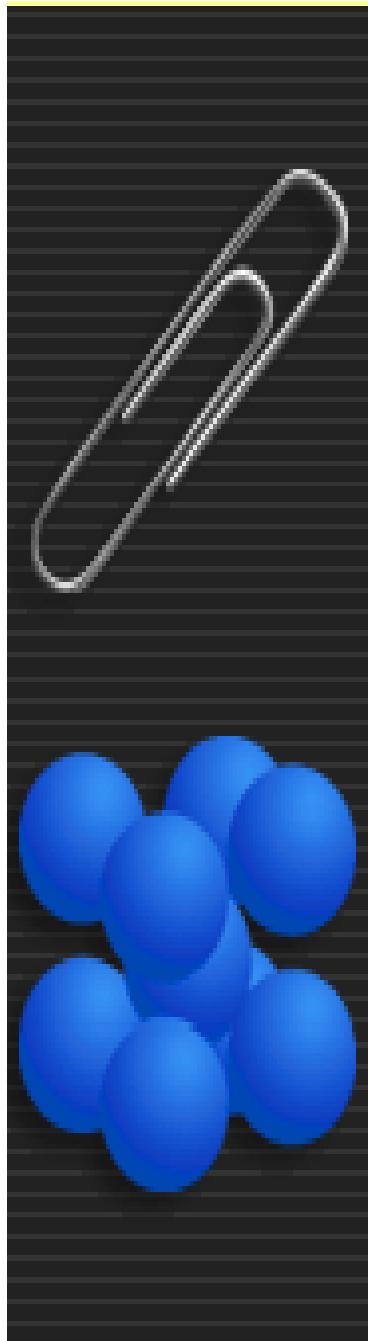
Complete recrystallization
(8 s at 580C).



Grain growth
15 min at 580C



Grain growth
10 min at 700C

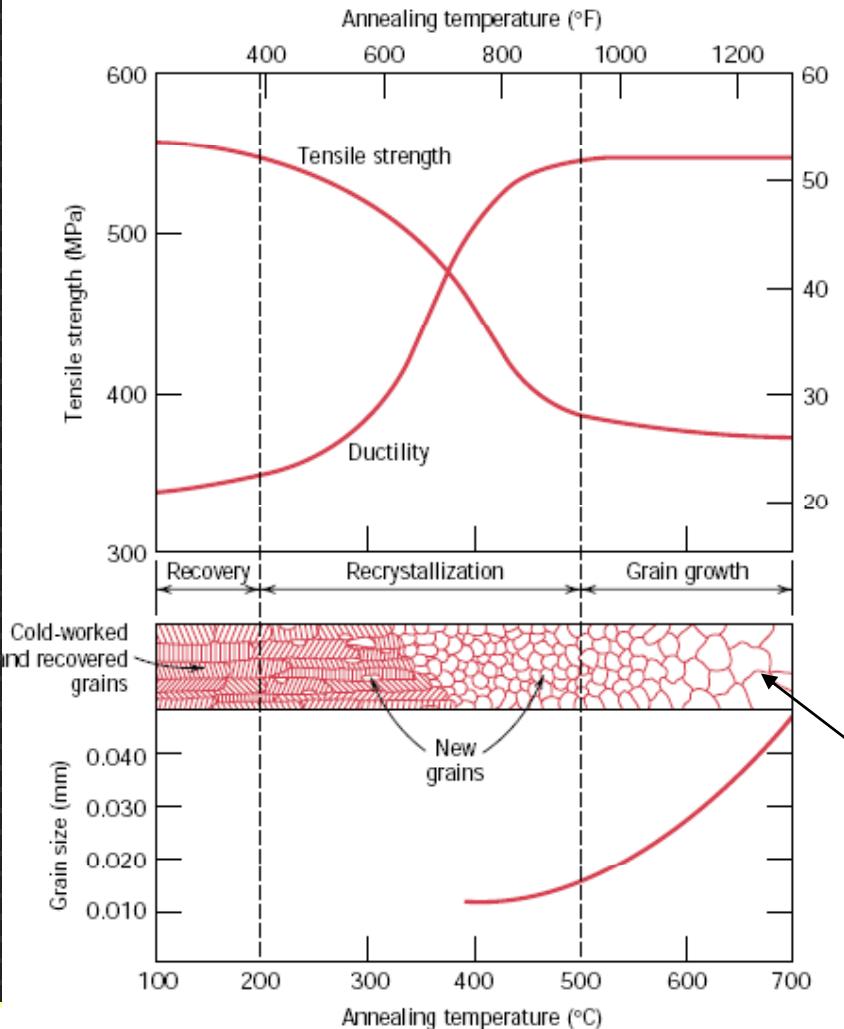


Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

RECOVERY, RECRYSTALLIZATION, AND GRAIN GROWTH ☐

Brass-1h heat treatment تاثیر دما



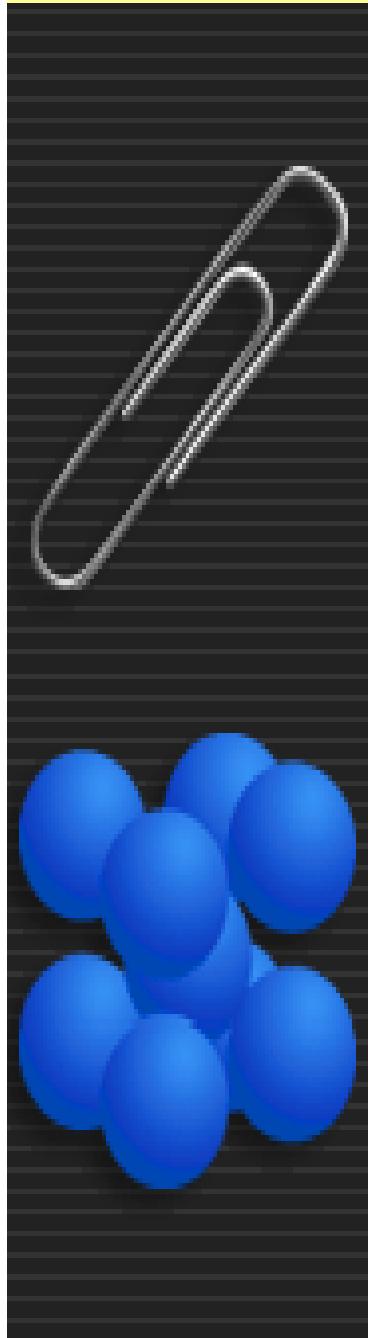
RECRYSTALLIZATION ♦

► دمای خاص برای هر فلز معمولاً در حدود ۲/۱ الی ۳/۱ دمای ذوب فلز

► دمای recrystallization وابسته به:

- میزان کار سرد cold work
- میزان خلوص فلز یا آلیاژ

Grain Structure



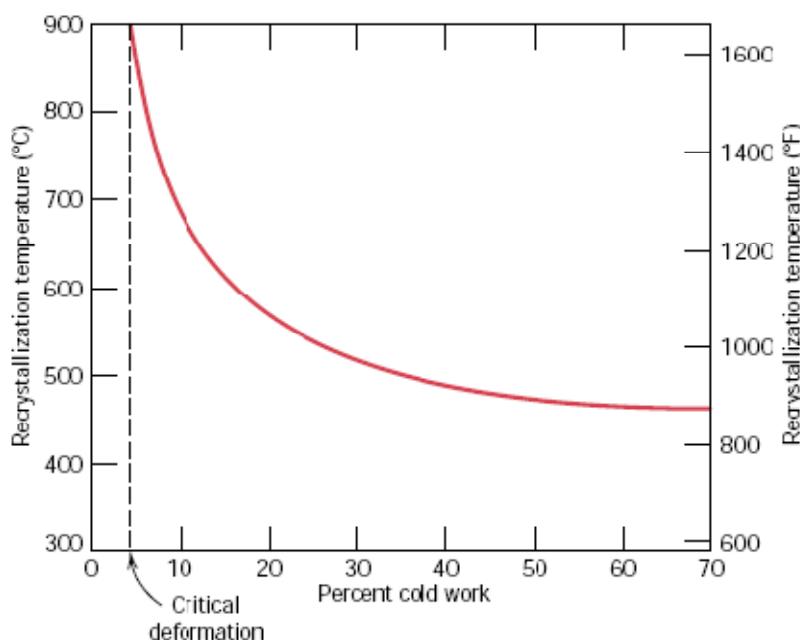
Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

RECOVERY, RECRYSTALLIZATION, AND GRAIN GROWTH □

RECRYSTALLIZATION ♦

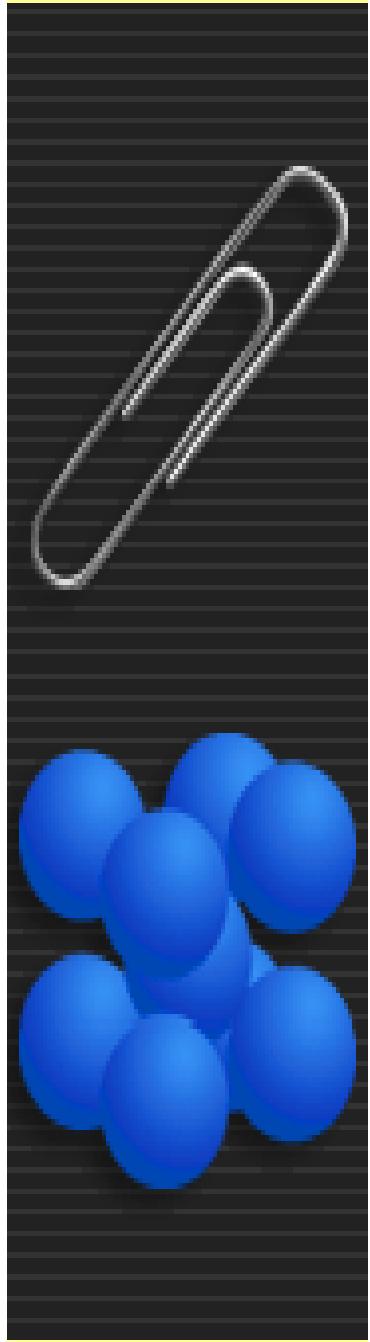
- Increasing the percentage of cold work enhances the rate of recrystallization, results in lowered recrystallization temperature
- **Critical deformation:** degree of cold work below which recrystallization cannot be made to occur (**2-20% cold work**)



➤ فرایند **recrystallization** در فلزات خالص سریعتر از آلیاژ ها اتفاق می افتد:
▪ معمولاً **0.3 Tm** برای فلزات
▪ گاهی تا **0.7 Tm** برای آلیاژ ها

تغییر شکل پلاستیکی :**Hot working**➤ در بالای دمای recrystallization که فلزنرم و شکل پذیر(soft&ductile) باقی می ماند بدلیل امکان deformation بالا

(not strain harden)



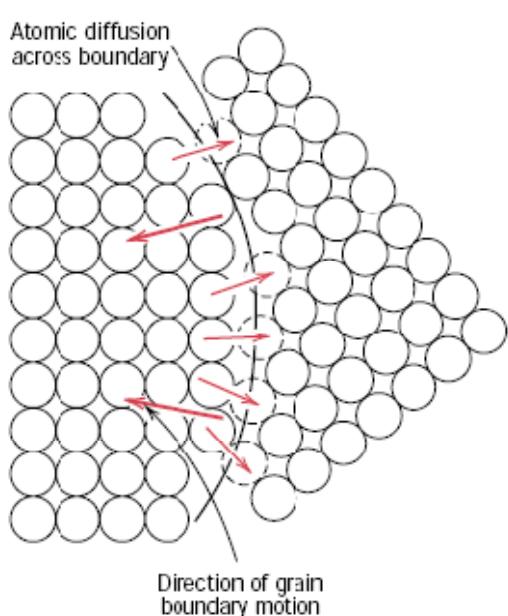
Chapter One:

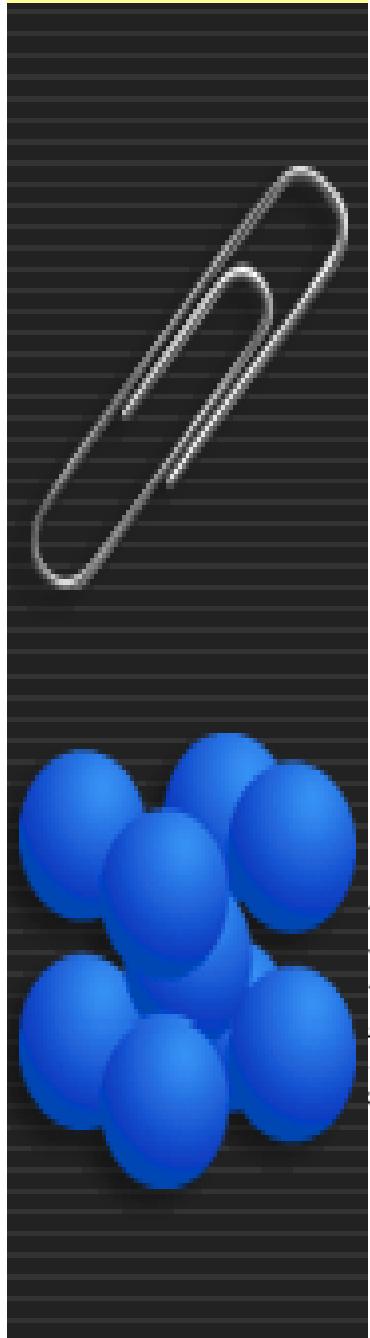
Metals: Crystal Structures and Microstructures

RECOVERY, RECRYSTALLIZATION, AND GRAIN GROWTH □

GRAIN GROWTH ♦

- بعداز strain free دانه های recrystallization (Grain Growth) به رشد ادامه می دهد در صورتی که در دمای بالا نگه داشته شوند
- هریک از فرایندهای recovery, recrystallization, grain growth می توانند به صورت مستقل انجام پذیرند
- نیروی محركه driving force برای grain growth کاهش boundary area را می گردد که باعث کاهش انرژی کلی می گردد
- بوسيله short range diffusion اتمها و در جهات مخالف حرکت کرده که نهايياً دانه های کوچک به دانه های بزرگتر تبدیل می شوند
- سايز دانه ها به صورت متوسط رشد کرده و average grain size بزرگ می شود





Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

RECOVERY, RECRYSTALLIZATION, AND GRAIN GROWTH □

GRAIN GROWTH ♦

▶ در خصوص اکثر فلزات سایز دانه با دما بر اساس رابطه

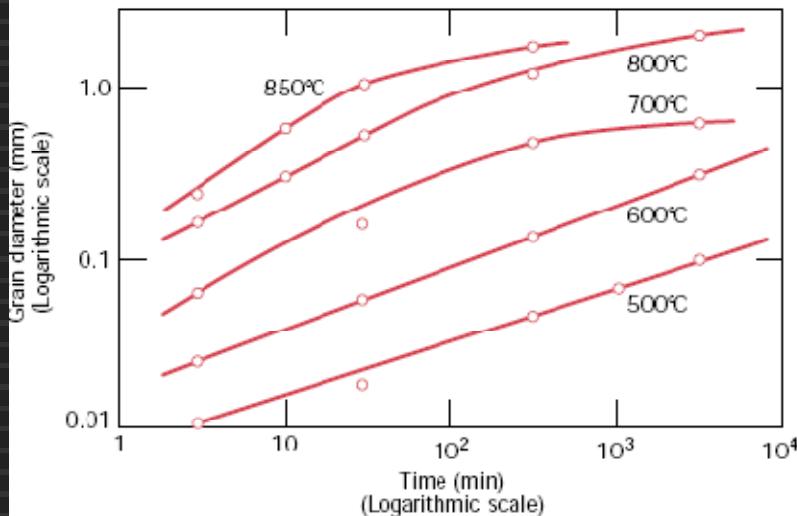
$$d^n - d_0^n = Kt$$

n and K constant

▶ رابطه دما و زمان با (grain size (Brass alloy))

▶ در دمای پائین رابطه خطی

▶ با افزایش دما grain growth سریعتر پیش می‌رود به سمت larger grains



Rapid diffusion in higher temp ▪

: Grain Refinement ▪
و plastic deformation بوسیله و recrystallization سپس می‌توان دانه‌ها را ریزتر و در نتیجه خواص مکانیکی را بهبود بخشد

(فلز با دانه ریز دارای خواص مکانیکی بالاتری از فلزات coarse-grained می‌باشد)

DOI: 10.1002/adma.200602276

Nanostructuring of a Titanium Material by High-Pressure Torsion Improves Pre-Osteoblast Attachment**

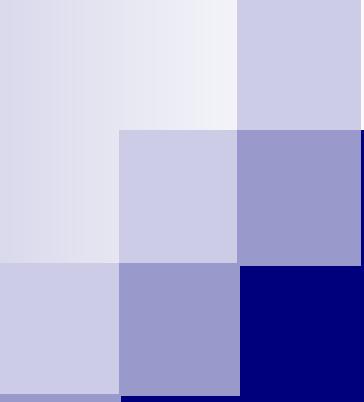
By *Shahab Faghihi, Alexander P. Zhilyaev, Jerzy A. Szpunar, Fereshteh Azari, Hojatollah Vali, and Maryam Tabrizian**

COMMUNICATION

DOI: 10.1002/adma.200602276

Nanostructuring of a Titanium Material by High-Pressure Torsion Improves Pre-Osteoblast Attachment**

By *Shahab Faghihi, Alexander P. Zhilyaev, Jerzy A. Szpunar, Fereshteh Azari, Hojatollah Vali, and Maryam Tabrizian**

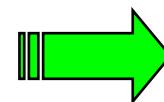


Objective

- ❑ To investigate the effects of grain size and grain boundaries on cell –substrate interactions

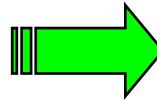
Methods

- High Pressure Torsion (HPT)



Grain Refinement
(Nano range grain size)

- Heat treatment/
Annealing

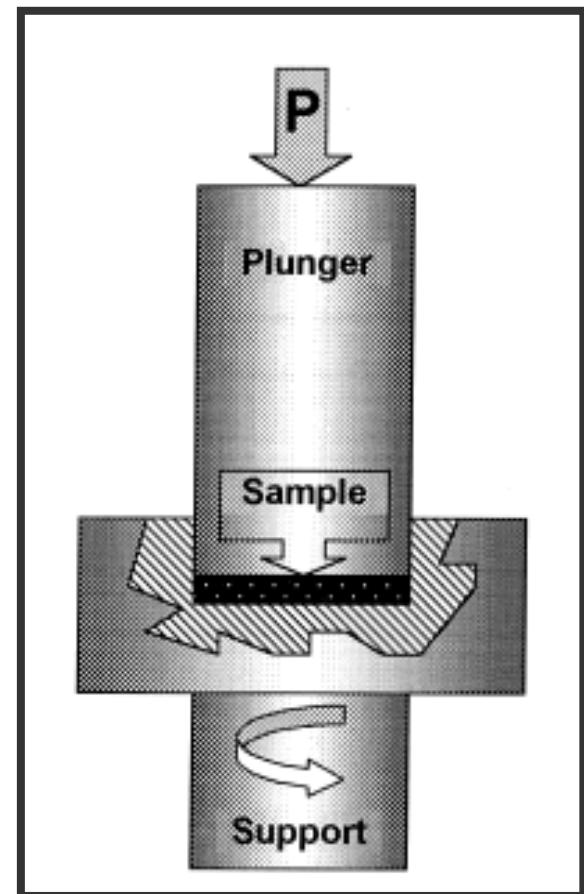


Grain Growth
(Micron range grain size)

Methods

High Pressure Torsion (HPT)

- Ti Disks with diameters of ~12 mm, thicknesses of ~0.3 mm
- Pressure (P) of 6 GPa at room temperature
- The Rotation of lower holder deforms the disk



Methods

- **Grain Growth**

- Ti Disks with diameters of ~12 mm
- Tube furnace
- At 800°C for 12 hours
- Ultra pure argon atmosphere
- Furnace cooled



Microstructure

Methods

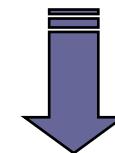
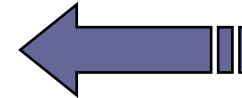
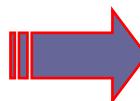
- High Pressure torsion (HPT)
- Heat Treated (Annealed)
- Untreated

Polishing
(Mechanically, Vibratory)

Characterization

- AFM
- Contact Angle Measurement
- Grain Size Measurement
- Texture Measurement

Cleaning



Metallography



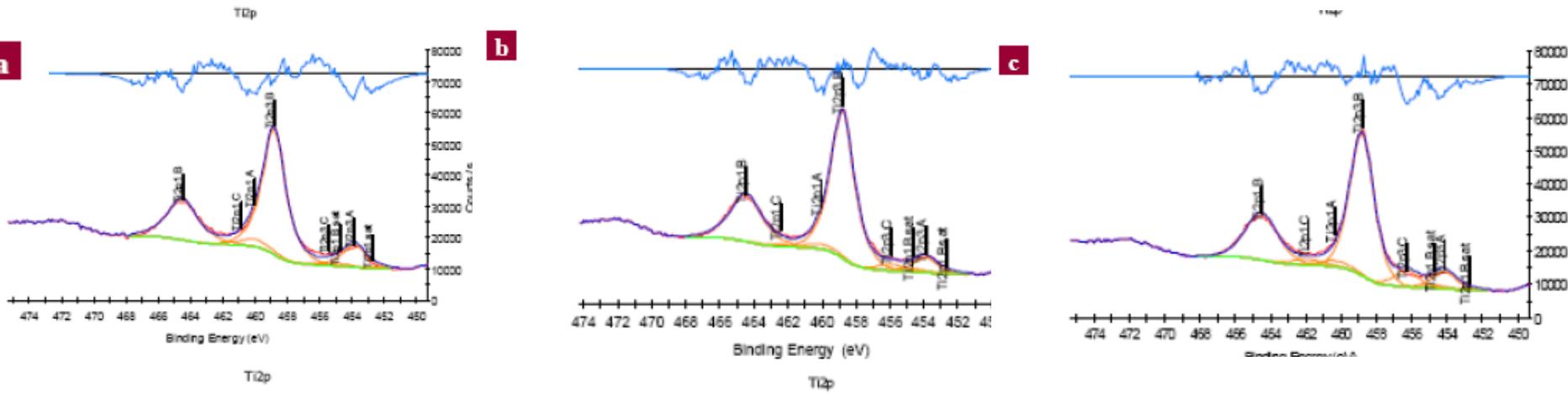
VIBRATORY POLISHER

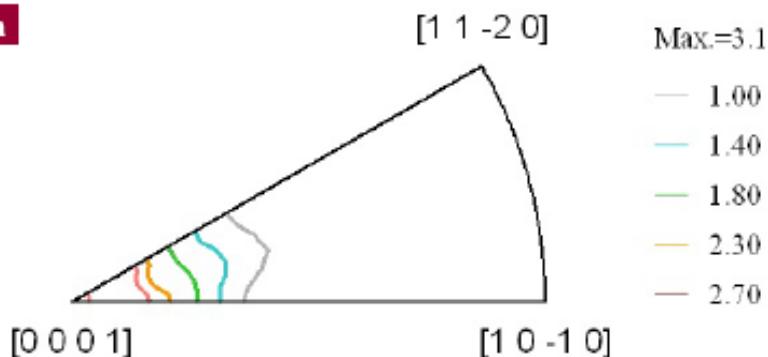
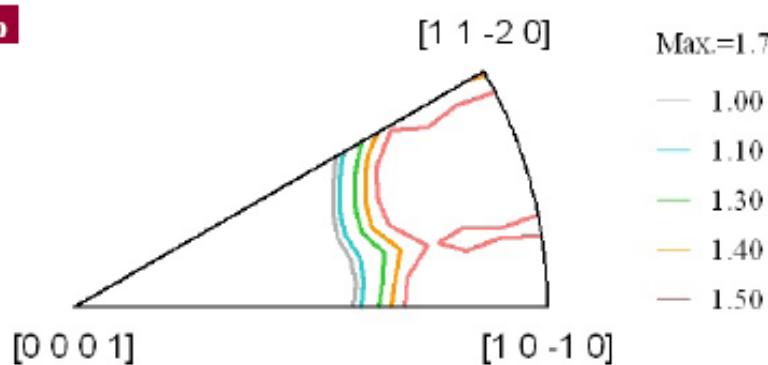
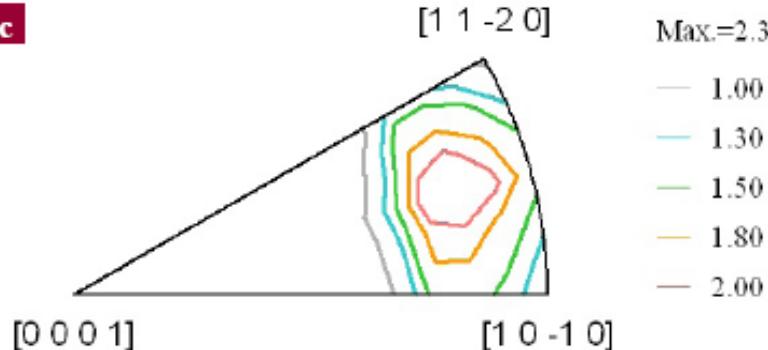


XPS (X-ray Photoelectron spectroscopy)

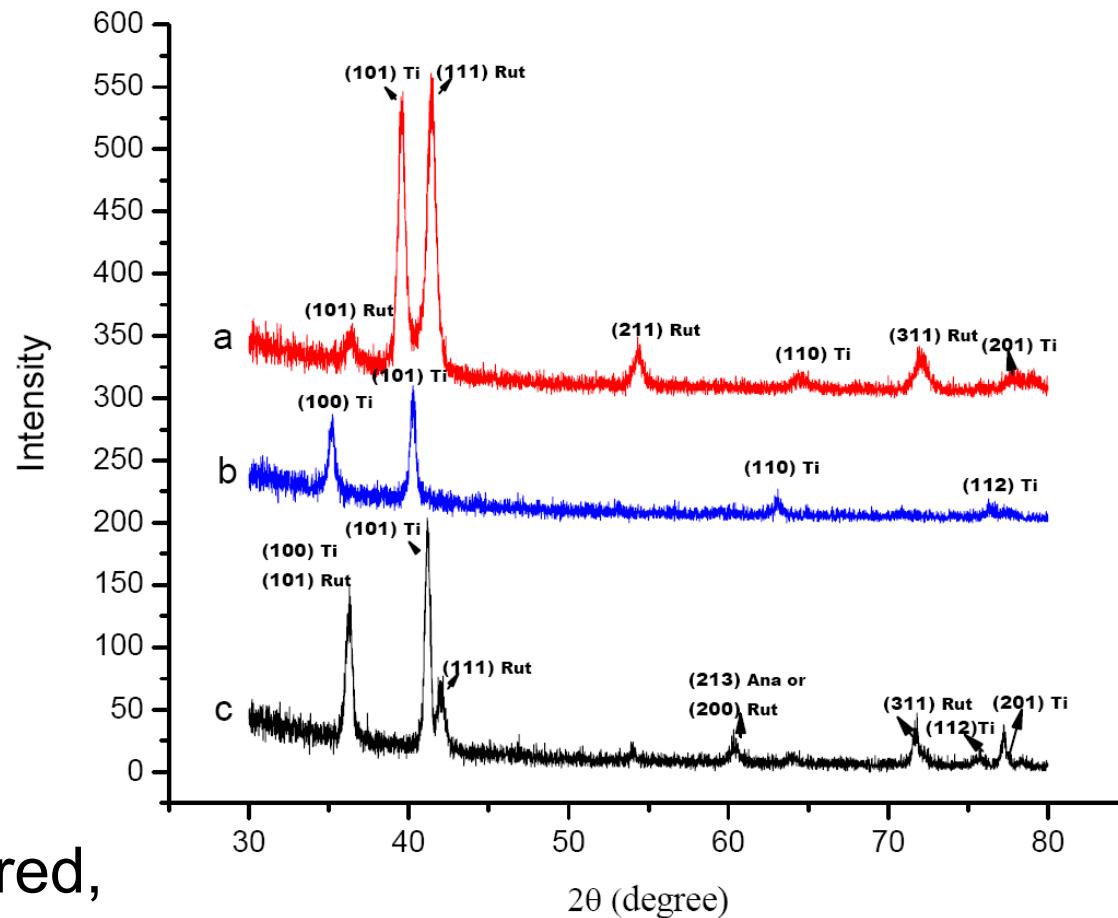
Name	Binding energy	Identification	Atomic weight %		
			HPT processed Ti	Untreated Ti	Annealed Ti
C1s A	285.0	C-C	30.0	25.1	27.5
C1s B	286.7	C-O	2.4	3.1	1.9
C1s C	288.7	C=O	2.3	2.6	1.9
O1s A	530.4	Ti-O	33.4	31.2	31.8
O1s B	532.1	C=O	11.7	8.8	9.1
O1s C	533.4	C-O	3.4	2.3	1.9
Ti2p3 A	453.9	Ti metal	4.7	2.4	2.8
Ti2p3 B	458.8	TiO ₂	12.7	23.5	22.6
Ti2p3 C	455.9	Intermediate oxide	0.2	1.1	1.3

a, Nanostructured, b, untreated c, annealed



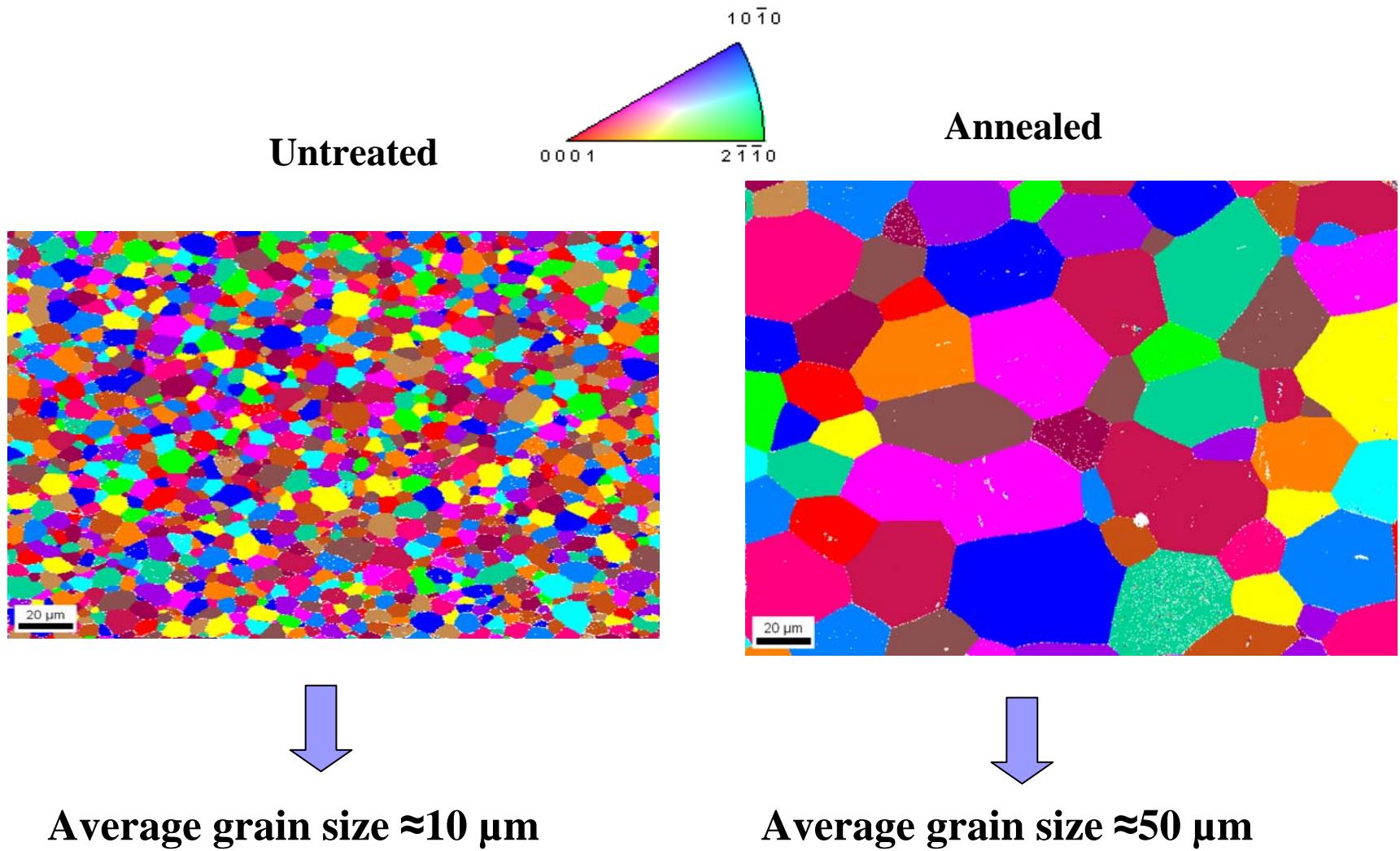
a**b****c**

Low angle XRD



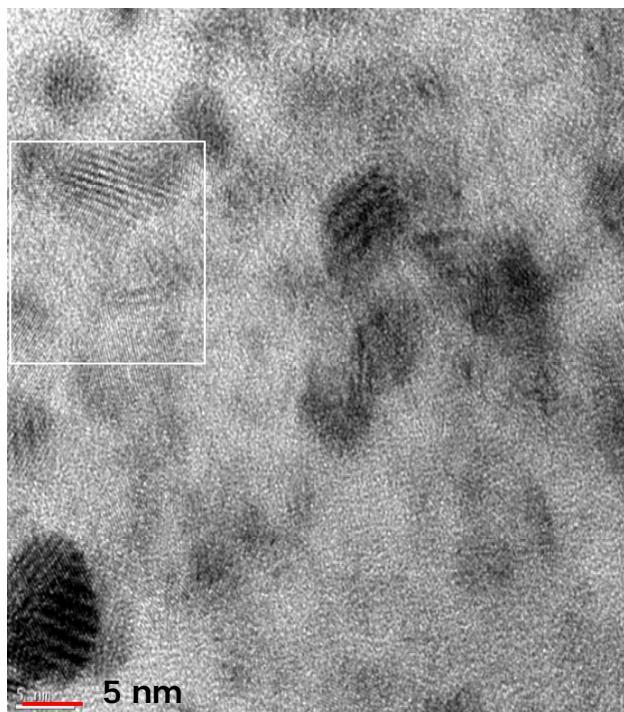
a, Nanostructured,
b, untreated
c, annealed

Grain size measurements, EBSD



Grain size measurement

- TEM; Thin section by FIB; 5-10 nm



Chapter One:

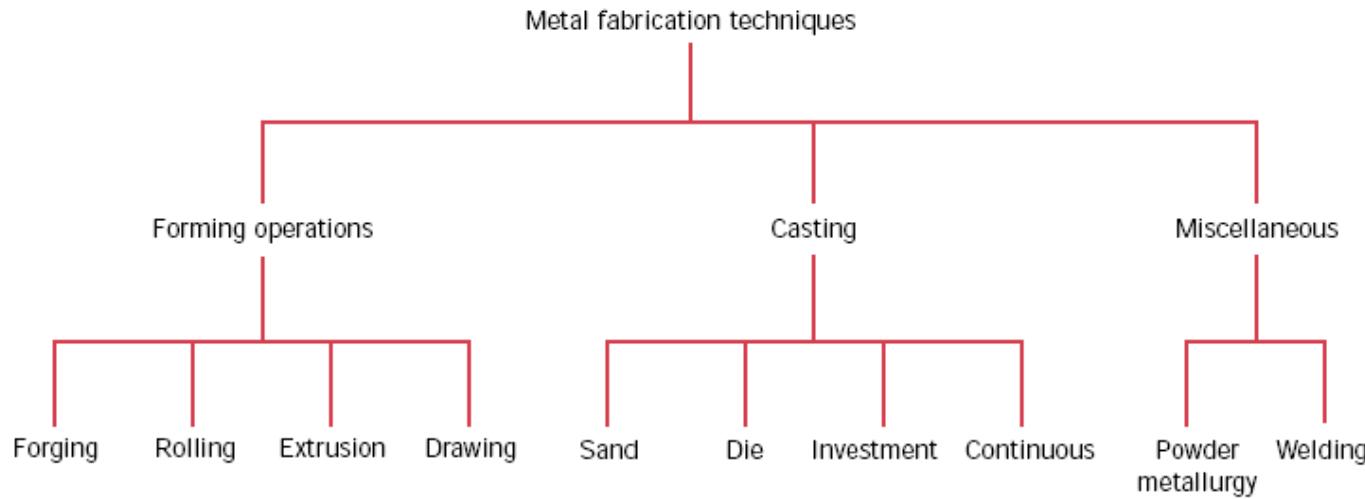
Metals: Crystal Structures and Microstructures

FABRICATION OF METALS □

▶ پیش از بکارگیری روش‌های ساخت قطعات فلزی اعمال خالص سازی refining، آلیاژ سازی alloying و یا عملیات حرارتی Heat treatment جهت دستیابی به خواص مورد نظر desired characteristics انجام می‌گیرد

▶ جهت ساخت قطعات فلزی شامل روش‌های شکل دهی forming، ریخته گری Casting، متالورژی پودر Powder Metallurgy و جوشکاری welding می‌باشد

▶ انتخاب روش بسته به خواص فلز، سایز و شکل قطعه و هزینه
(2 or more methods)



Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

FABRICATION OF METALS □

FORMING OPERATIONS ♦

تغییر شکل قطعه فلزی در اثر plastic deformation نظیر:

Forging, Rolling, Extrusion, Drawing ■

نیروی وارد جهت تغییر شکل پلاستیک باید بالاتر از Yield strength باشد ➤

فرایندهای شکل دهی (forming) : بصورت ➤

Hot working (در دمای بالاتر از Recrystallization) ➤

▪ میزان بالاتری از plastic deformation امکان پذیر است (Higher Ductility)

▪ انرژی لازم جهت تغییر شکل (deformation energy) پائین تر

▪ تشکیل اکسید سطحی (materials loss – Poor surface finish)



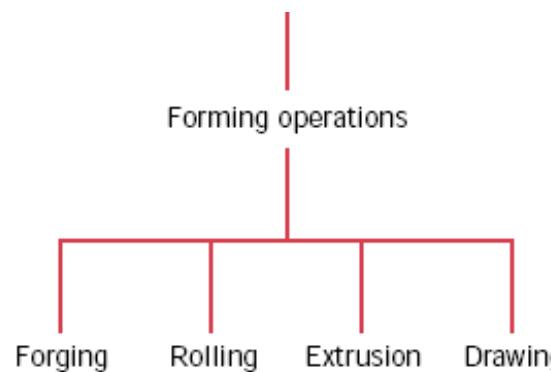
Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

FABRICATION OF METALS □

FORMING OPERATIONS ♦

- در فرایند ductility: کاهش افزایش مقاومت به همراه Cold working (strain hardening) (بدلیل)
- کیفیت بهتر سطح higher quality of surface finish
- خواص مکانیکی بهتر و متنوع variety of mechanical properties
- کنترل بهتر در سایز قطعه closer dimensional control of piece
- در طی چند مرحله متوالی انجام و نهایتاً قطعه تحت عملیات حرارتی قرار می‌گیرد



Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

FABRICATION OF METALS ☐

FORMING OPERATIONS ♦

FORGING ➤

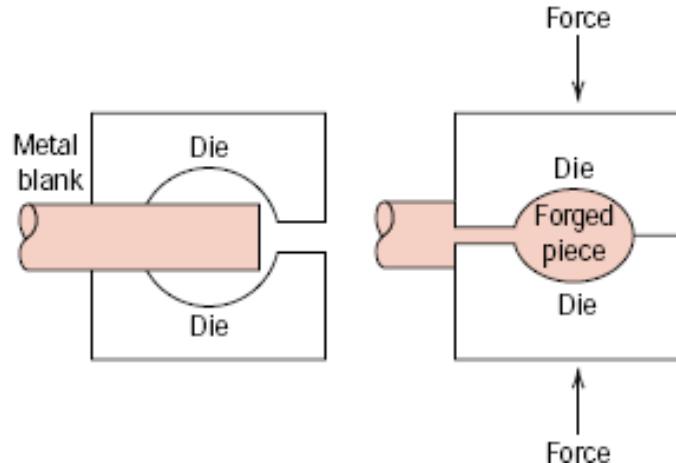
تغییر شکل فلز (usually hot) بر اساس نیروی فشاری

➤ جهت ساخت قطعاتی که بوسیله روش‌های دیگر دیگر نظری casting امکان‌پذیر نمی‌باشد
یا هزینه بالا در بر دارد

➤ قطعه دارای Outstanding grain structure

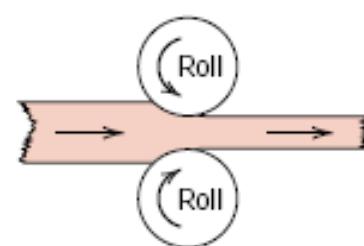
➤ Best combination of mechanical properties

➤ معمولاً بروی قطعات بزرگ



Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures



FABRICATION OF METALS □

FORMING OPERATIONS ◆

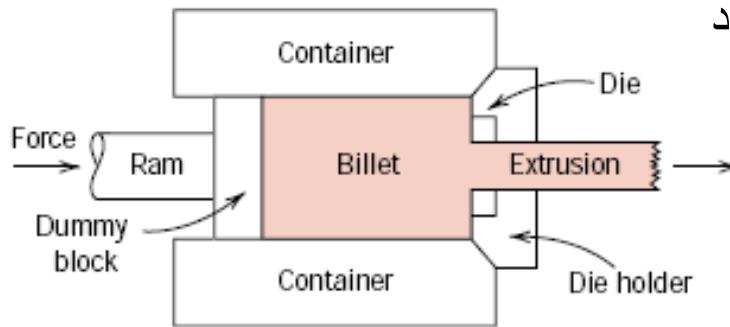
ROLLING ➤

شامل رده‌کردن قطعه فلزی از بین دو استوانه (most widely used technique) ➤
کاهش ضخامت در قطعه فلزی در اثر نیروی فشاری اعمال شده بوسیله rolls ➤
High quality surface جهت تولید ورق sheets و فویل با Cold rolling ➤ finish

EXTRUSION ➤

در طی فرایند extrusion قطعه فلزی در اثر فشار و عبور از die شکل مورد نظر به همراه کاهش سطح مقطع حاصل می‌گردد

جهت تولید rods and tube ➤



Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

FABRICATION OF METALS ☐

FORMING OPERATIONS ✦

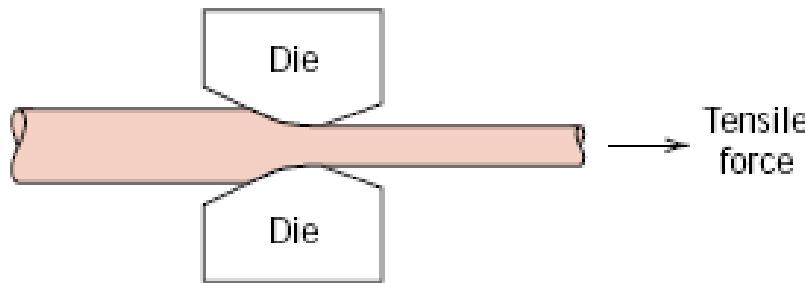
DRAWING ➤

▶ کشیدن قطعه فلزی بوسیله نیروی کششی

▶ کاهش سطح مقطع و افزایش طول

▶ عملیات کلی می تواند شامل تعدادی die متوالی

▶ Rod, wire, and tubing products ➤



Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

FABRICATION OF METALS □

FABRICATION TECHNIQUES ♦

CASTING ➤

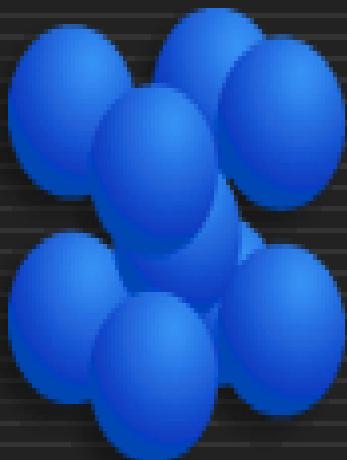
► یکی از روش‌های ساخت که در آن فلز مذاب Molten در داخل قالب mold با شکل مورد نظر ریخته می‌شود

■ در خصوص قطعاتی که دارای شکل پیچیده و اندازه بزرگ هستند و روش‌های دیگر عملی نمی‌باشند (Complicated or large piece)

■ در خصوص فلزات و یا آلیاژ‌هائی که دارای ductility یائین بوده بطوری که hot or cold working مشکل می‌باشد

■ روشی اقتصادی casting economical می‌باشد

► روش‌های مختلف casting عبارتند از:
sand, die, investment, and continuous casting ■





Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

FABRICATION TECHNIQUES ◊

SANDCASTING ▶

- ▶ در این روش از ماسه معمولی sand جهت ساخت قالب مورد نظر استفاده می گردد
- ▶ قالب دو تکه با استفاده از sand با شکل مورد نظر تهیه می گردد
- ▶ یک سیستم قیف مانند *gating system* جهت تسهیل ورود فلز مذاب و کاهش نقص داخلی قطعه
- ▶ Sand-cast parts include automotive cylinder, fire hydrants, and large pipe fittings

DIE CASTING ▶

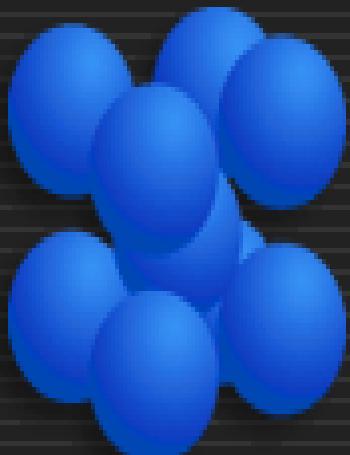
- ▶ در این روش فلز مذاب تحت فشار در داخل قالب ریخته می شود و با سرعت و تحت فشار جامد solidified می گردد



- ▶ قالب دو تکه از جنس Steel بوسیله گیره clamp شکل مورد نظر را بدست میدهد
- ▶ پس از انجامد قالب بازو قطعه بدست می آید:
- سرعت بالا، و هزینه کم می باشد (قالب مورد استفاده مجدد قرار می گیرد)
- معمولاً برای قطعات کوچک و فلزات با نقطه ذوب کم نظیر Zn, Al, Mg

Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures



FABRICATION OF METALS □

FABRICATION TECHNIQUES ♦

INVESTMENT CASTING ➤

▶ در این روش شکل مورد pattern نظر بوسیله پلاستیک یا wax با دمای ذوب کم تهیه و در اطراف Slurry ریخته می شود تا شکل قالب mold حاصل گردد

▶ در اثر حرارت pattern ذوب و قالب بدست می آید

▶ مطلوب جهت:

high dimensional accuracy ■

reproduction of fine detail ■

excellent finish are required ■

■ در ساخت جواهرات، تاج دندان، پره های موتور هواپیما و توربین گاز

Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures



FABRICATION OF METALS □

FABRICATION TECHNIQUES ◆

CONTINUOUS CASTING ➤

▶ در فرایند ریخته گری محصول نهایی بصورت شمش **ingot** قالب ریزی شده که در مراحل بعد تحت **hot rolling** قرار می گیرد (sheet or slab)

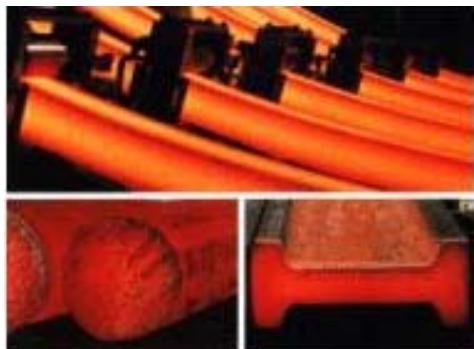
▶ محصولاتی نظیر **sheet or slabs** به عنوان نقطه اولیه جهت دیگر فرایندهای شکل دهی قرار می گیرند (forging, extrusion, drawing)

▶ در فرایند **casting and rolling** دو مرحله **continuous casting** ترکیب می گردد

▶ در طی این فرایند فلز مذاب **molten** بصورت مستقیم در قالب با شکل **cross section** دلخواه (circular or rectangular) **cast** (solidified) می گردد و سپس بوسیله آب **solidified** می گردد

▪ راندمان (efficiency)، کیفیت (Quality)، و هزینه ها (Cost) در این فرایند بهبود می یابد

More uniform chemical composition and mechanical properties throughout



Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

FABRICATION OF METALS □

MISCELLANEOUS TECHNIQUES ◆

POWDER METALLURGY ➤

▶ در این روش پودر فلز مورد نظر فشرده و پرس می گردد سپس تحت عملیات حرارتی واقع می گردد

P/M ➤

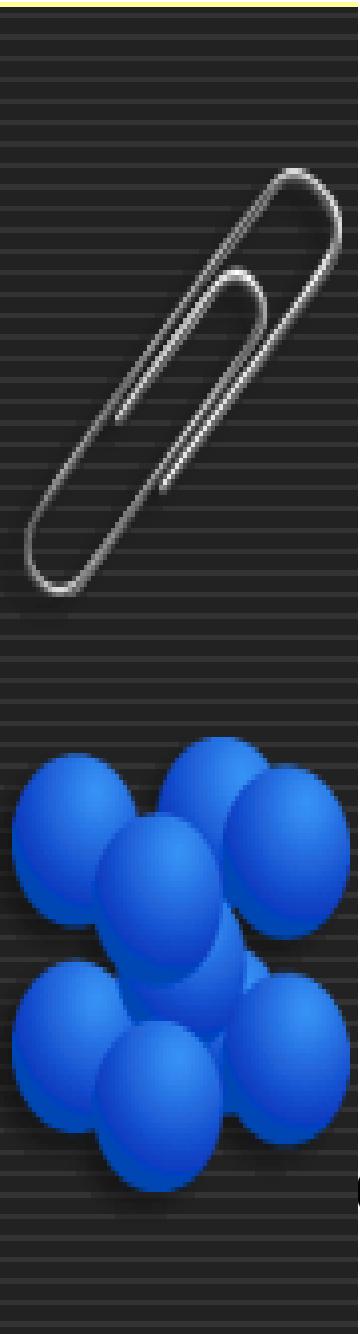
▶ تولید نمونه های تقریبا dense با این روش در اثر عملیات حرارتی

▶ عملیات حرارتی نقش اصلی در تولید نمونه های dense را دارا می باشد

■ مناسب در خصوص فلزات با ductility کم (small deformation)

■ فلزات با دمای ذوب بالا که ذوب و casting آنها بامشكلات همراه می باشد بوسیله روش P/M تهیه می گردند

■ قطعاتی که نیاز به ساخت با اندازه بسیار دقیق دارند (e.g., bushings and gears)



Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

FABRICATION OF METALS □

MISCELLANEOUS TECHNIQUES ♦

WELDING ➤

▶ در این روش دو یا بیشتر قطعه به یکدیگر جوش داده شده جهت تشكیل یک قطعه واحد (one part fabrication is inconvenient)

▶ امکان اتصال joining فلزات یکسان و غیریکسان وجود دارد

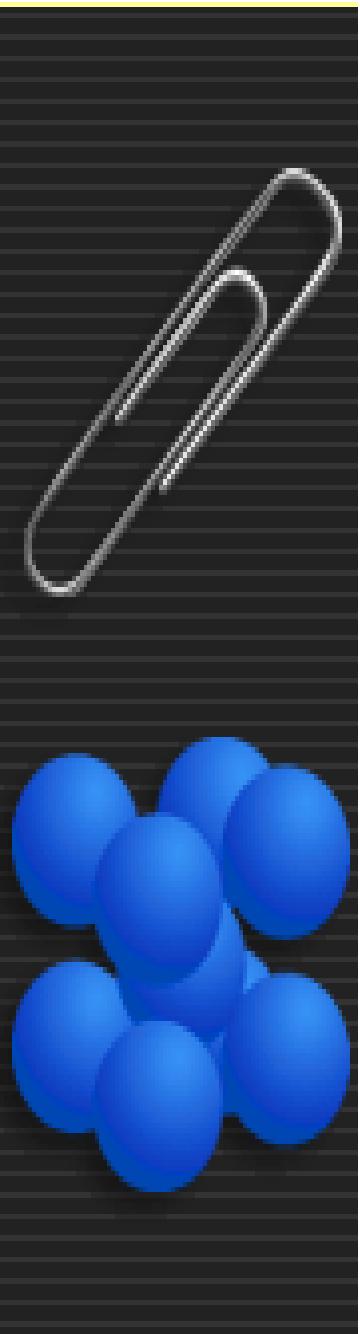
▶ روش‌های مختلف جهت اتصال قطعات work pieces وجود دارد:

- دو قطعه work pieces و پرکننده filler تا دمای بالاحرارت داده شده بطوری که هر دو بخش ذوب شده و پس از fusion joint تشكیل solidification بین دو قطعه

- در این روش تغییرات خواص و microstructure در ناحیه weld مشاهده می‌گردد **heat-affected zone (HAZ)**

- در روش جدید از لیزر بعنوان heat source استفاده و بدون نیاز به filler قطعات مورد نظر به یکدیگر جوش داده می‌شوند

highly focused and intense laser beam



Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

FABRICATION OF METALS □

MISCELLANEOUS TECHNIQUES ◆

WELDING ➤

➤ مزایای این روش عبارتند از:

- فرایند noncontact بوده و معایب مکانیکی ایجاد نمیگردد mechanical distortion of the workpieces

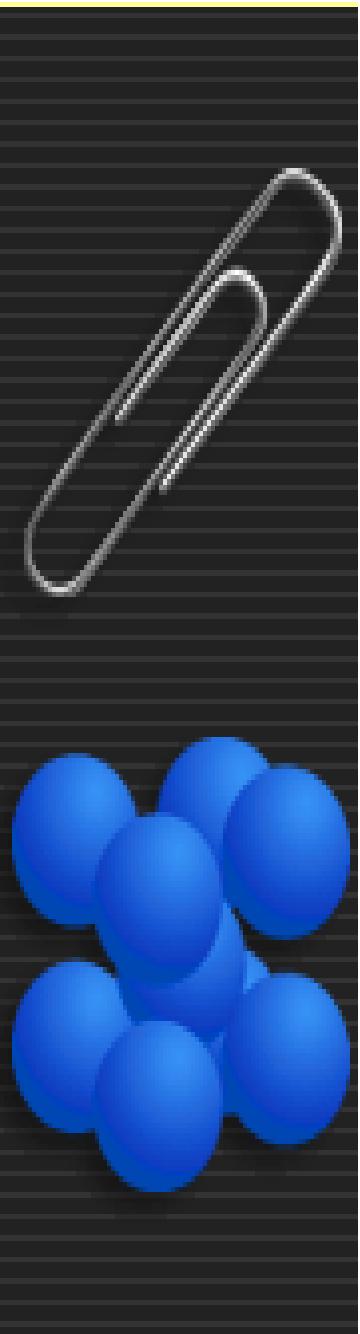
- امکان اتوماسیون وجود دارد و روش سریع می باشد

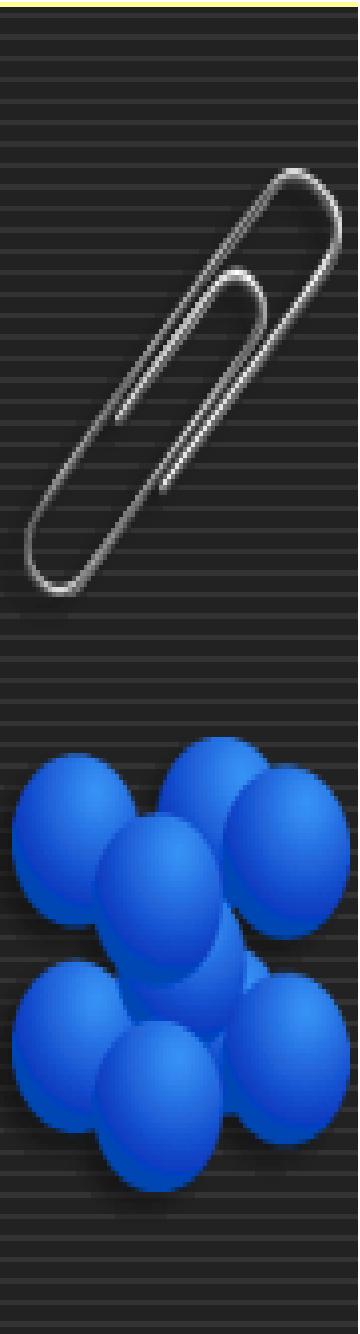
- انرژی لازم کم و درنتیجه HAZ ناچیز می باشد energy input to the workpiece

- امکان جوشکاری قطعات ریز وجود داشته و درنتیجه روش بسیار دقیق است

- امکان اتصال دارند welding بوسیله large variety of metals and alloys

- Laser welding در صنایع الکترونیک و اتومبیل که نیاز به کیفیت وظرافت بالا و همچنین سرعت دارند کاربرد وسیع دارد





Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

THERMAL PROCESSING OF METALS □ ANNEALING PROCESSES ♦

The term **annealing** refers to a heat treatment in which a material is exposed to an elevated temperature for an extended time period and then slowly cooled

فرایند Annealing به چند منظور انجام می گردد:

▪ Stress relieve

▪ Increase ductility

▪ Produce specific microstructure

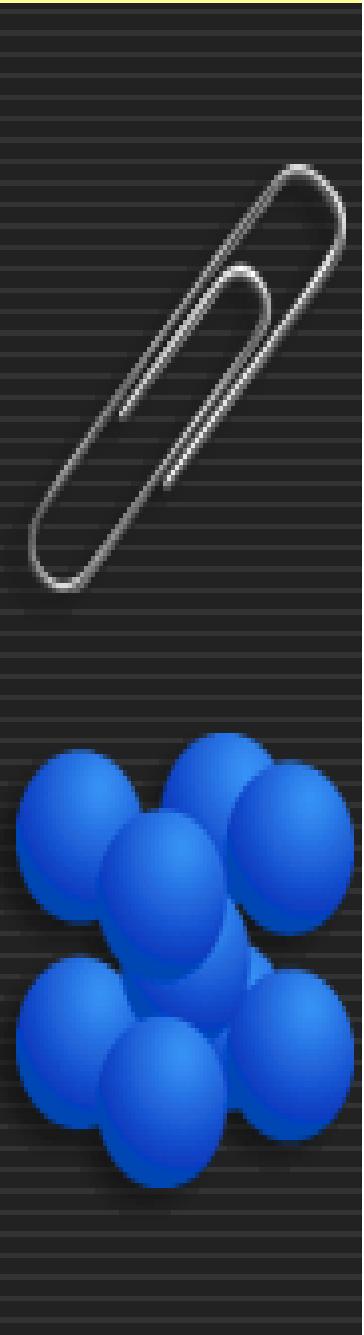
انواع فرایند حرارتی annealing امکان پذیر است که بر اساس تغییر در خواص مکانیکی فلز و تغییر در microstructure شناسائی می گردد

سه مرحله در هر پروسه annealing وجود دارد:

▪ Heating to the desired temperature

▪ Holding at that temperature

▪ Cooling (معمولابه دمای محیط)



Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

THERMAL PROCESSING OF METALS □

ANNEALING PROCESSES ✦

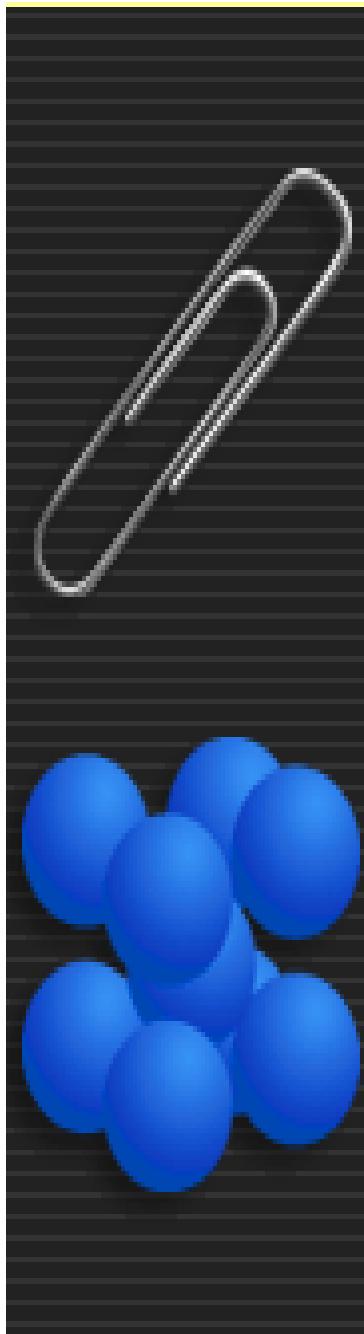
زمان عامل بسیار مهمی در فرایند annealing میباشد ➤

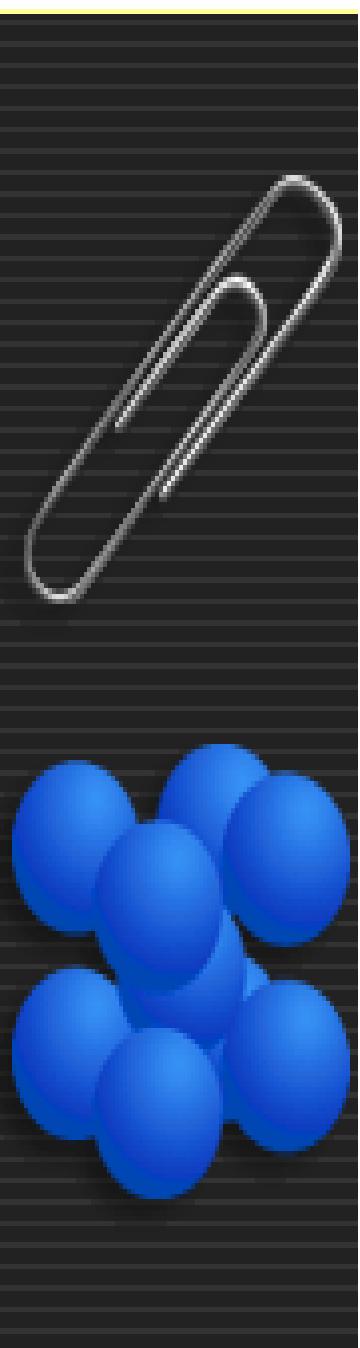
- در حین heating و cooling اختلاف دما بین داخل و خارج قطعه وجود دارد (بسته به سایز و شکل قطعه)
- اگر این تغییرات دمایی بزرگ باشد می تواند باعث internal stress و نهایتاً تغییر شکل و ترک در قطعه گردد
- همچنین زمان annealing باید به میزان کافی اجازه تغییرات transformation را بدهد
- امکان سرعت بخشی به فرایند با افزایش دما وجود دارد (در اثر افزایش diffusion دمای annealing دیگر فاکتور مهم می باشد: ➤

Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

THERMAL PROCESSING OF METALS □ PROCESS ANNEALING ♦

- 
- جهت خنثی کردن اثرات کار سرد و increase ductility قطعه که قبل strain شده است مورد استفاده قرار می گیرد harden
 - این فرایند معمولا در حین ساخت قطعه fabrication procedure که همراه با میزان قابل توجه plastic deformation همراه است بکار می رود
 - اجازه ادامه deformation را در ساخت قطعه می دهد (بدون شکست و ترک)
 - بدلیل نیاز به process annealing فرایند fine grained microstructure قبل از میزان قابل توجهی از grain growth متوقف می شود
 - جهت جلوگیری و یا کاهش اکسیداسیون سطحی فرایند annealing در دمای پائین (بالای دمای nonoxidizing) و یا در محیط (recrystallization) انجام می گردد



Chapter One:

Metals: Crystal Structures and Microstructures

THERMAL PROCESSING OF METALS ☐ STRESS RELIEF ♦

- در فلزات و در اثر عوامل مختلف internal stress ایجاد میگردد:
- تغییر شکل پلاستیک plastic deformation در حین ساخت بوسیله machining و grinding
- non-uniform cooling of a piece that processed or fabricated in casting or welding
- تبدیلات فازی ناشی از فرایند phase transformation (phase with different density than parent material)
- در صورت عدم رفع اینگونه stress ها تغییر شکل و ترک قطعه امکان پذیر است
- جهت رفع اینگونه stress relief annealing عملیات برای مدت مشخصی recommended temperature که دما بصورت یکنواخت در قطعه توزیع شده و سپس به دمای اتاق و در هوای air خنک می گردد
- دمای annealing معمولاً پائین بوده تا اثرات ناشی از فرایندهای کار سرد cold work و یا دیگر عملیات حرارتی heat treatment تحت تاثیر قرار نگیرد

Exercise:

Two previously undeformed cylindrical specimens of an alloy are to be strain hardened by reducing their cross-sectional areas (while maintaining their circular cross sections).

For one specimen, the initial and deformed radii are 16 mm and 11 mm, respectively. The second specimen, with an initial radius of 12 mm, must have the same deformed hardness as the first specimen; compute the second specimen's radius after deformation.



Available online at www.sciencedirect.com



Biomaterials 28 (2007) 3887–3895

Biomaterials

www.elsevier.com/locate/biomaterials

Cellular and molecular interactions between MC3T3-E1 pre-osteoblasts and nanostructured titanium produced by high-pressure torsion

Shahab Faghihi^{a,b}, Fereshteh Azari^{a,b,c}, Alexander P. Zhilyaev^d, Jerzy A. Szpunar^e,
Hojatollah Vali^{b,c,f}, Maryam Tabrizian^{a,b,f,g,*}

^a*Department of Biomedical Engineering, McGill University, Montreal, QC, Canada H3A 2B4*

^b*Centre for Biorecognition and Biosensors, McGill University, Montreal, QC, Canada H3A 2B2*

^c*Department of Anatomy and Cell Biology, McGill University, Montreal, QC, Canada H3A 2B2*

^d*Department of Physical Metallurgy, Centro National de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), CSIS 28040 Madrid, Spain*

^e*Department of Mining, Metals and Materials Engineering, McGill University, Montreal, QC, Canada H3A 2B2*

^f*McGill Institute for Advanced Materials, McGill University, Montreal, QC, Canada H3A 2B2*

^g*Faculty of Dentistry, McGill University, Montreal, QC, Canada H3A 2B2*

Received 1 February 2007; accepted 17 May 2007

Available online 25 May 2007

Biological assays

Characterization

➤AFM

➤Contact Angle Measurement

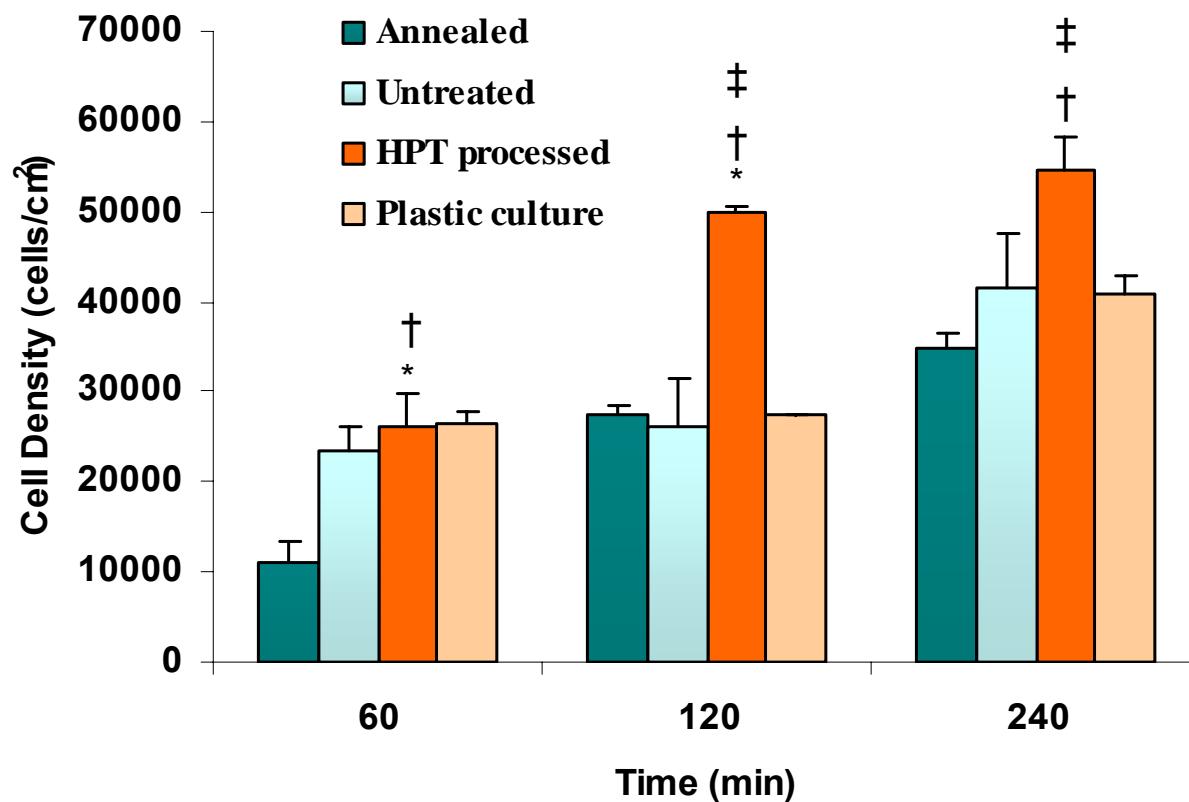


➤Grain Size Measurement

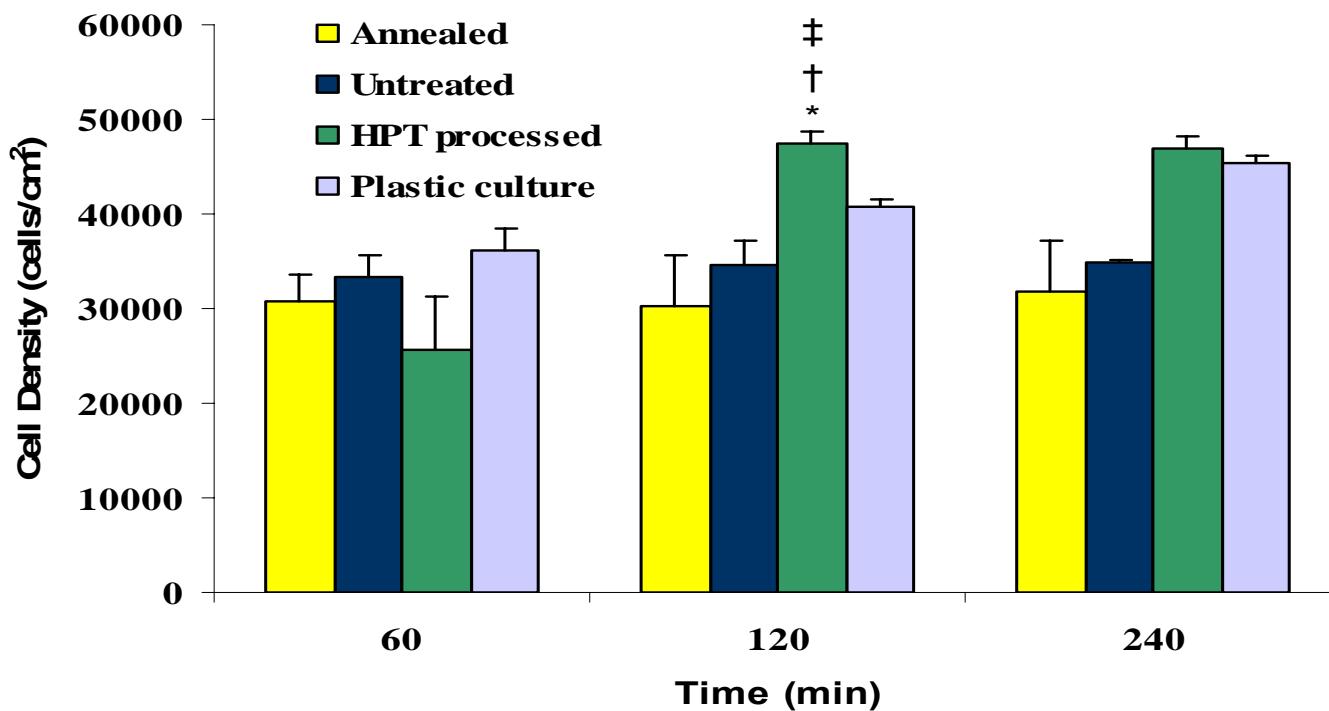
➤Texture Measurement

- ❖ Cell attachment: Pre-osteoblast vs. Fibroblast
- ❖ Growth rate: DNA content
- ❖ Immunofluorescence of:
 - Fibronectin
 - Actin
 - Vinculin
- ❖ Immunoblotting of :
 - Fibronectin
 - Actin
 - Vinculin
- ❖ SEM: cell morphology

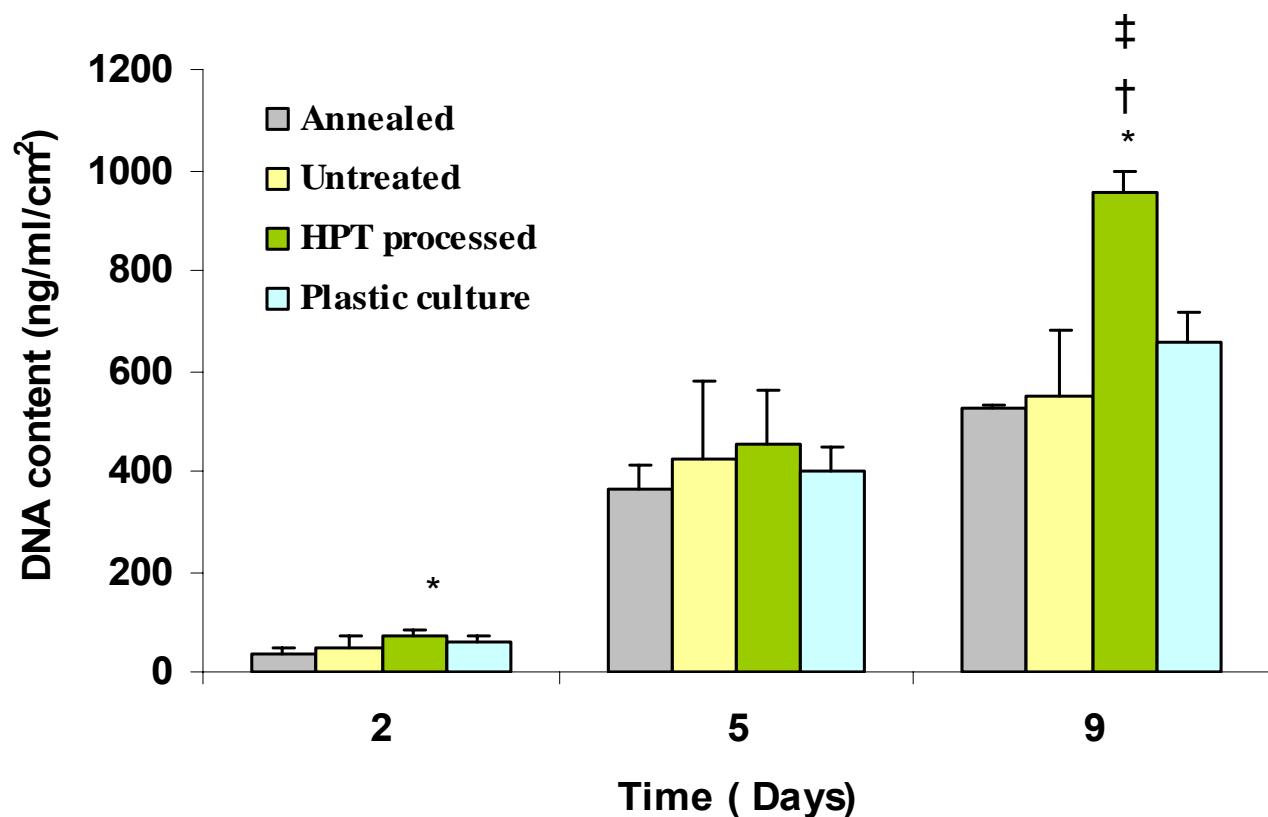
Cell Attachment (MC3T3-E1)



Cell Attachment (Fibroblast)



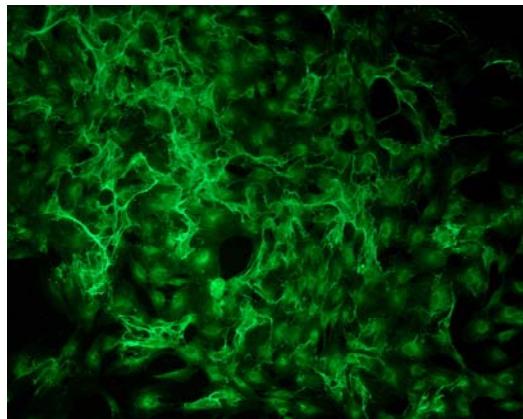
MC3T3-E1 DNA Content (Growth)



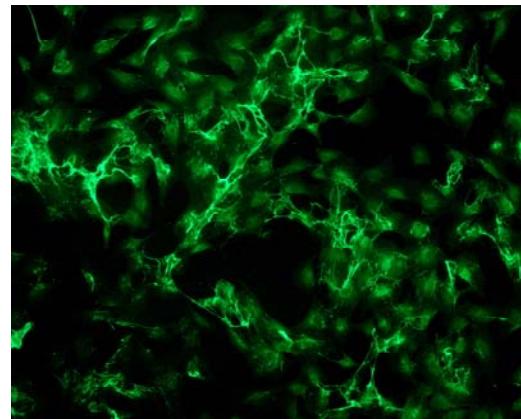
Immunofluorescence- Fibronectin

Monoclonal anti-fibronectin antibody, **48 hrs**

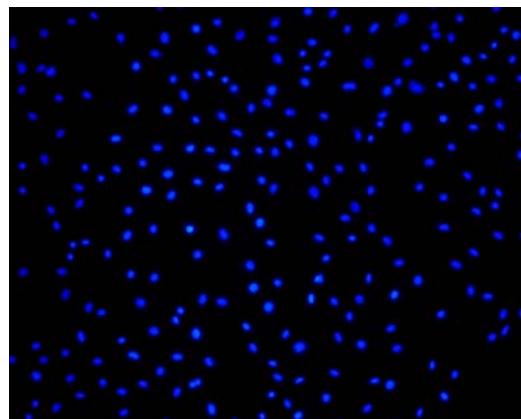
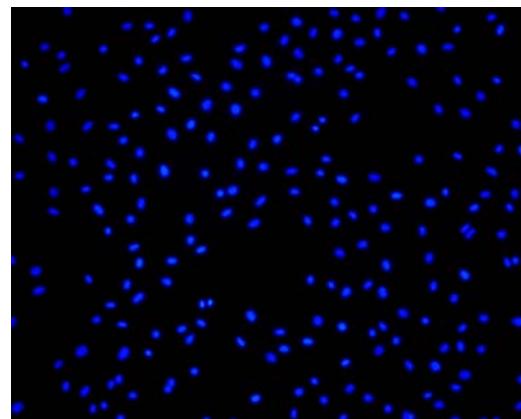
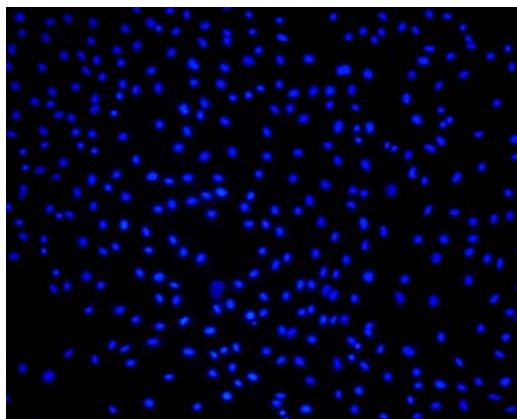
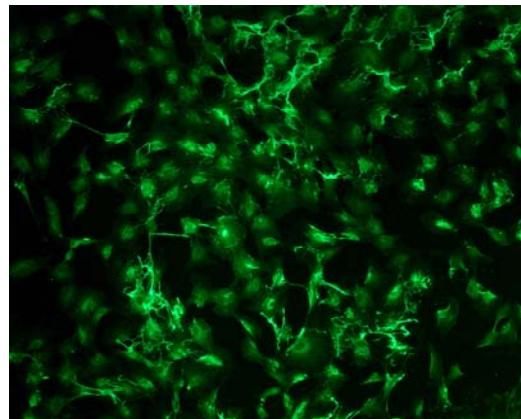
HPT-Ti



Untreated-Ti

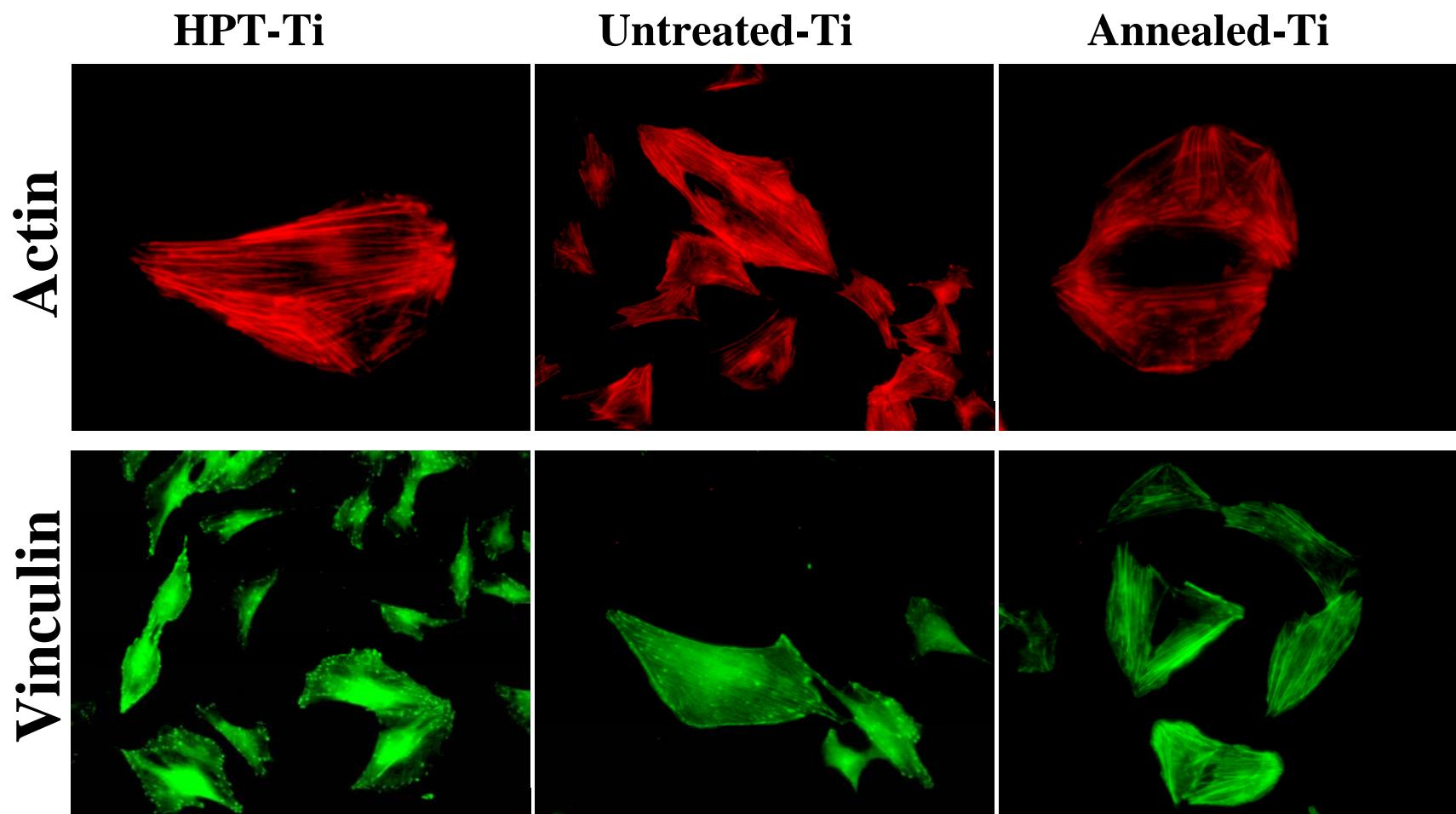


Annealed-Ti

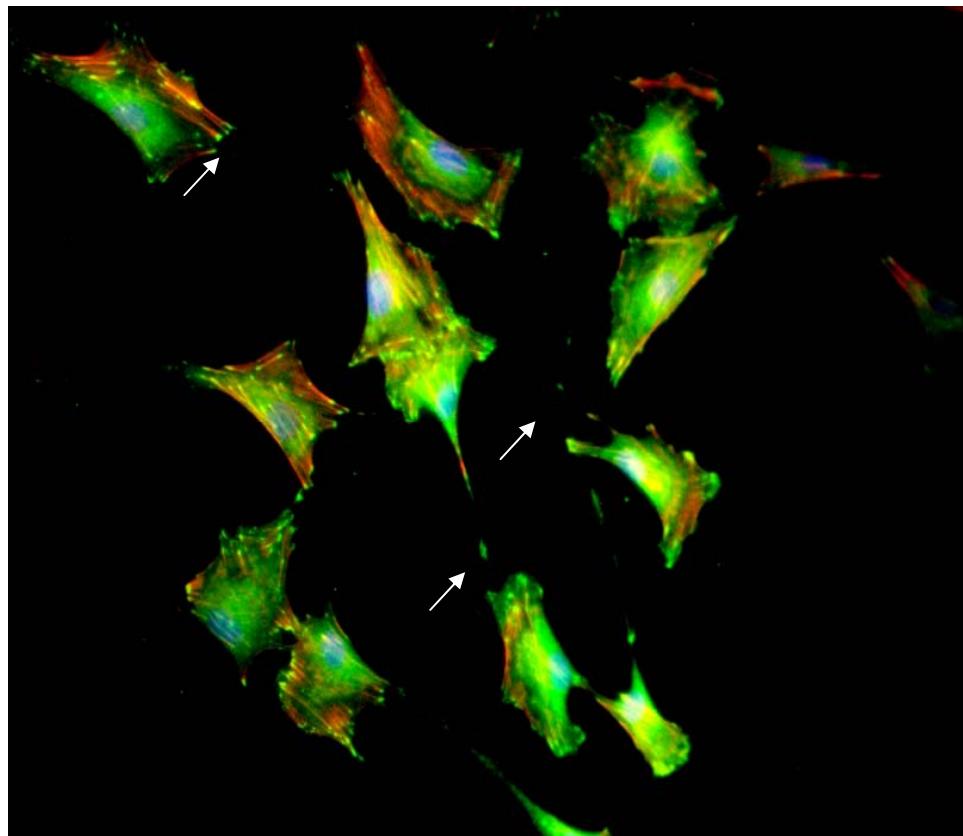


Immunofluorescence; Actin & Vinculin

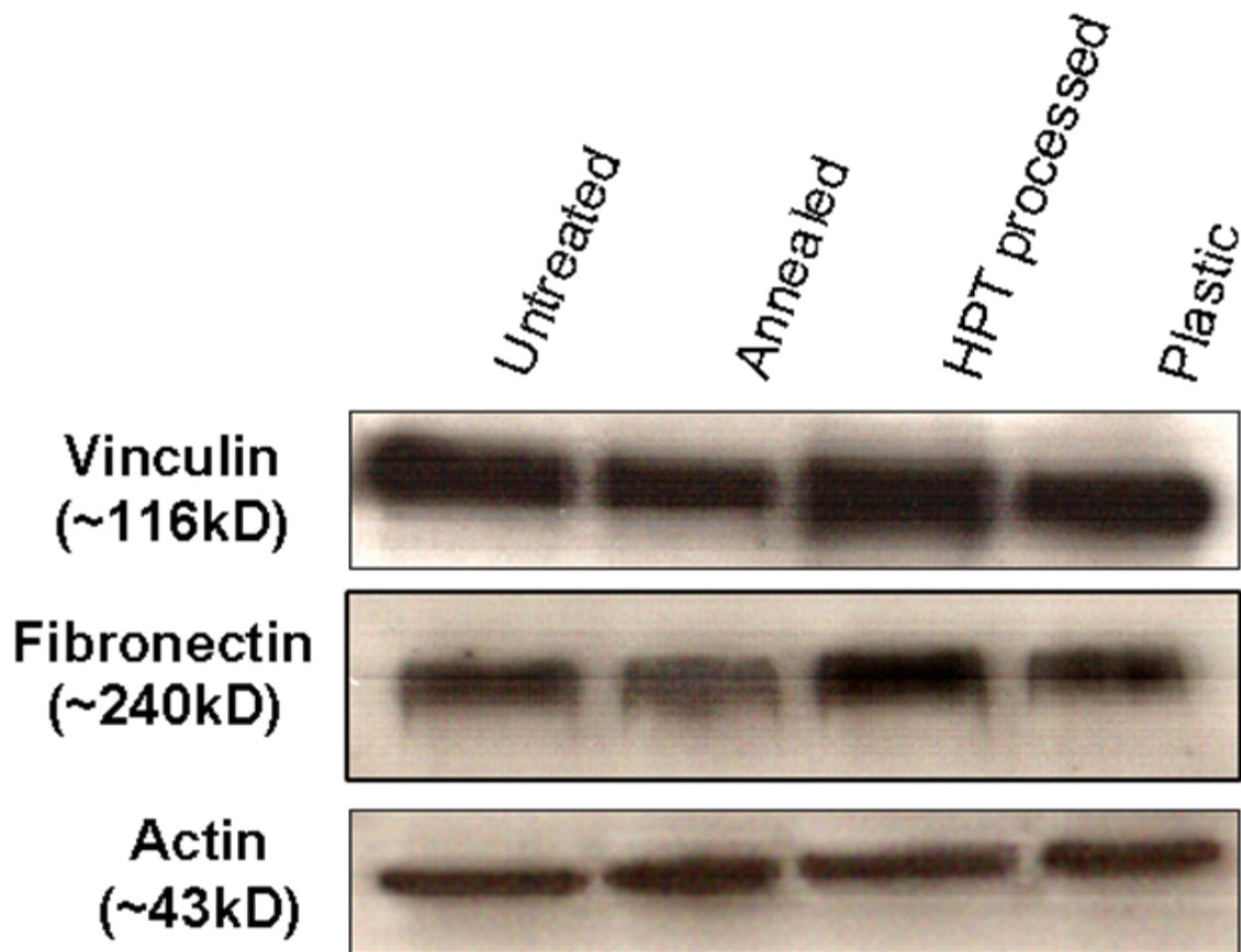
Primary anti-vinculine, goat-anti-mouse FITC conjugated secondary antibody in combination with TRITC-conjugated phalloidin



Focal contact

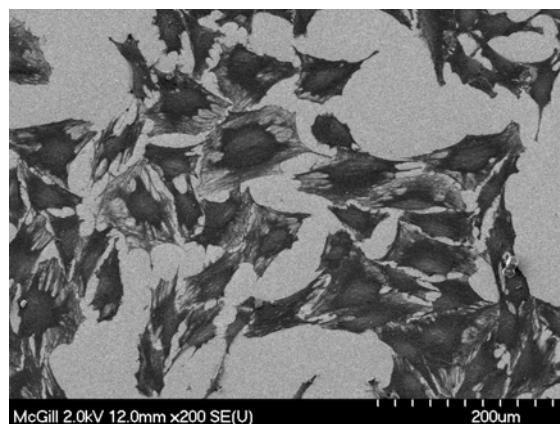
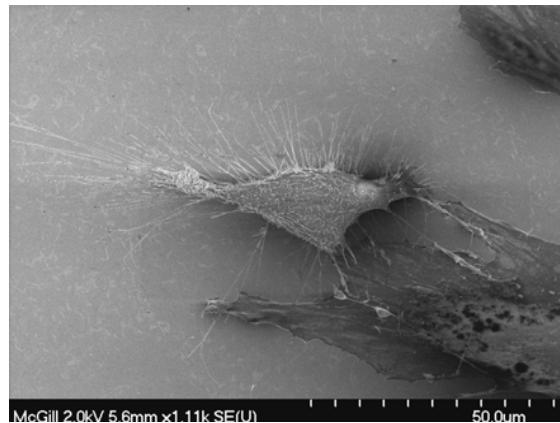


Western blot

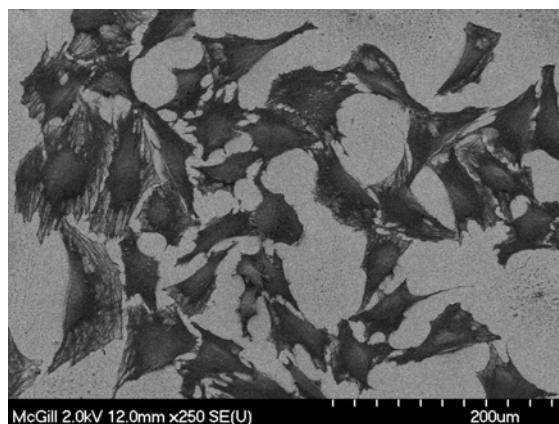
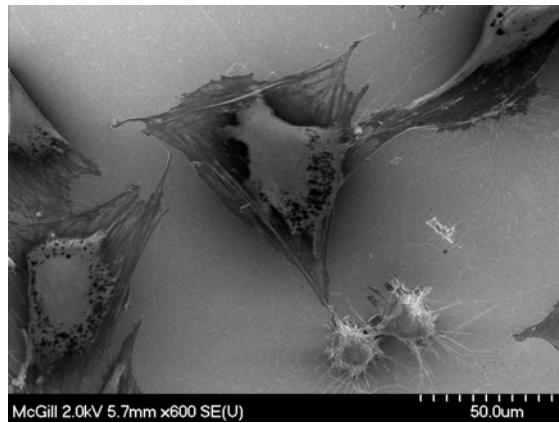


Cell morphology-SEM

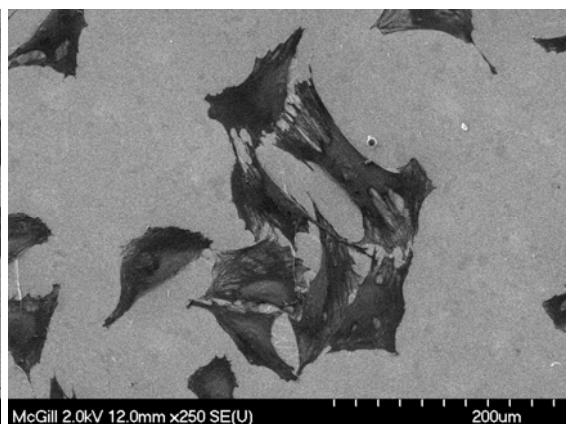
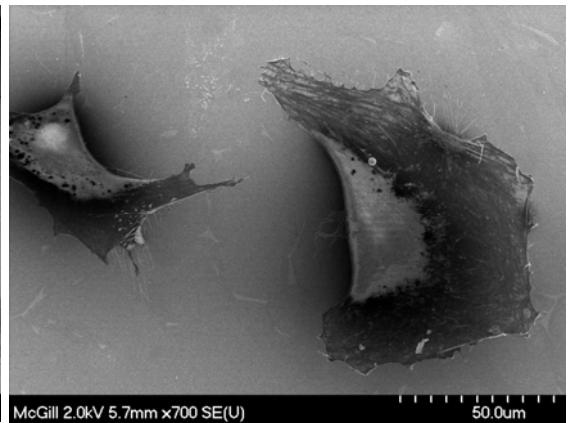
HPT-Ti



Untreated-Ti



Annealed-Ti



Exercise:

- 1-**Two previously undeformed cylindrical specimens of an alloy are to be strain hardened by reducing their cross-sectional areas (while maintaining their circular cross sections). For one specimen, the initial and deformed radii are 16 mm and 11 mm, respectively. The second specimen, with an initial radius of 12 mm, must have the same deformed hardness as the first specimen; compute the second specimen's radius after deformation.
- 2-**Compute the ductility (%EL) of a cylindrical copper rod if it is cold worked such that the diameter is reduced from 15.2 mm to 12.2 mm (0.60 in. to 0.48 in.).

Chapter Two: Metallic Biomaterials

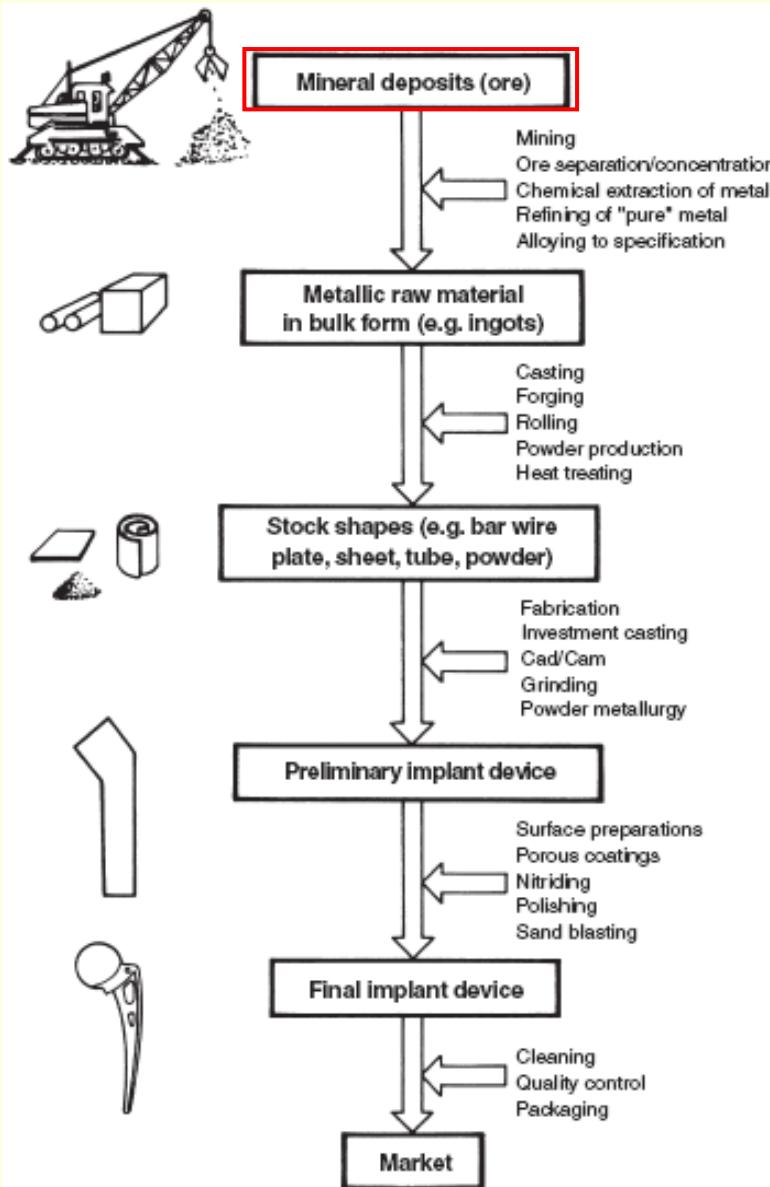
Introduction

- The biomaterials market has been ~ \$9 billion for the year 2000, with a growth rate of about 20% per year Only in USA
- **3.6 million** orthopedic operations per year in the United States, four of the 10 most frequent involve metallic implants:
- About 11 million Americans (about **4.6%** of the civilian population) have at least one implant (most of them Metallic)

FABRICATION OF IMPLANTS

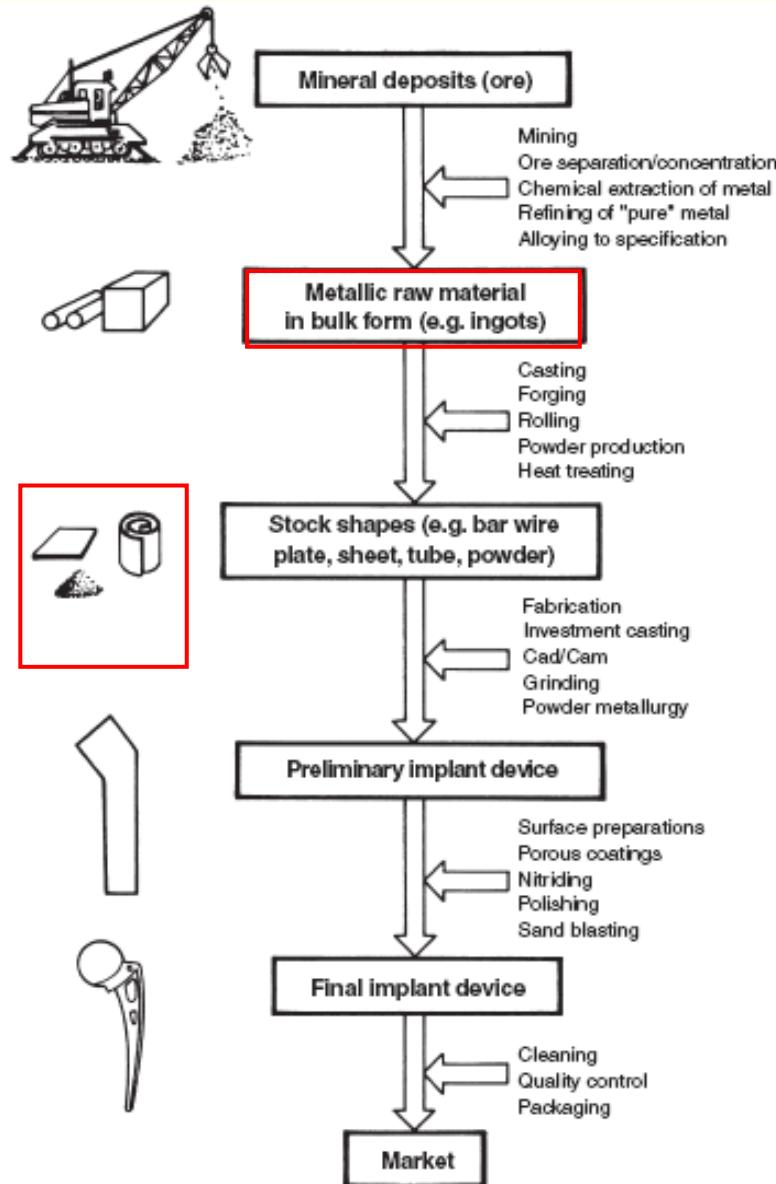
- Structure and properties of metallic implant materials need understanding of the metallurgical processing and history of the materials
- بطور کلی روش استخراج و ساخت هر نوع از metallic device متفاوت بوده ولی عموماً از روش عمومی پیروی می شود:

Chapter Two: Metallic Biomaterials



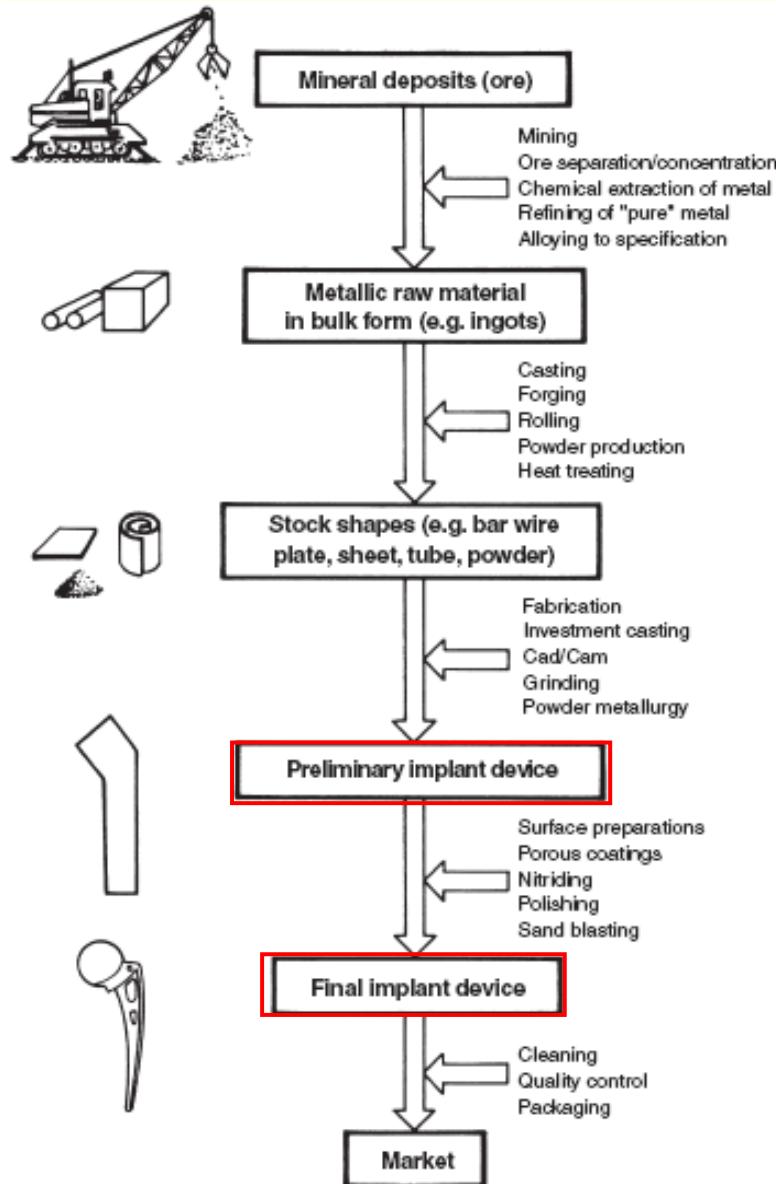
- Metals exist in the mineral form and chemically combined with other elements, like metal oxides.
- These minerals must be located and separated and refined and processes into pure metal or alloys:
 - e.g. Titanium:
 - ✓ in mines of southeast of US
 - ✓ Sandy mixture of metal containing of: rutile (TiO_2) and ilmenite ($FeTiO_3$)
 - ✓ Further processing specific for each metal (**Kroll process**)
 - ✓ Depending to the purity grade for final product, further refining (vacuum furnace), and additional steps: difference in O₂ content of Cp-Ti

Chapter Two: Metallic Biomaterials



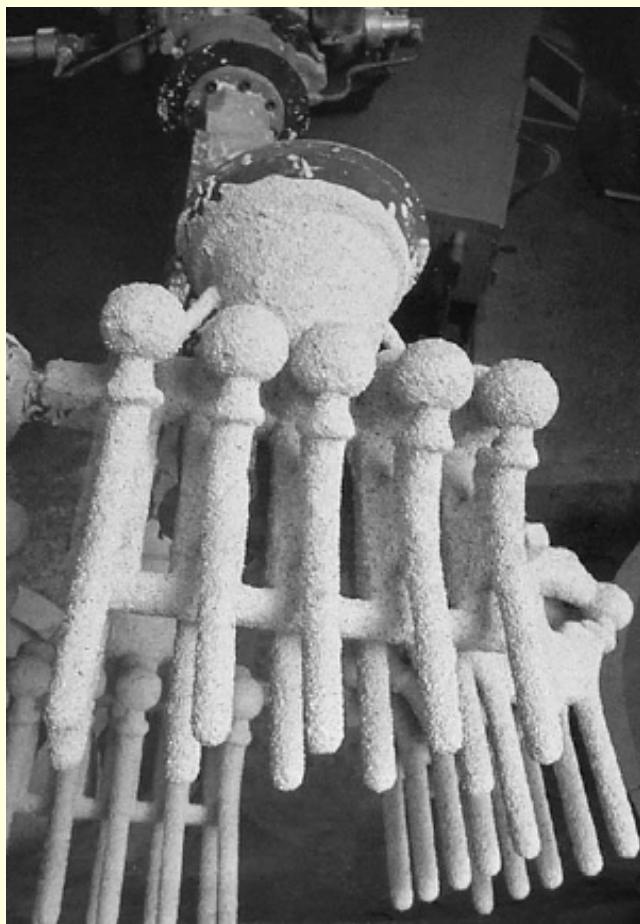
- From extraction steps to resulting raw metal product eventually results in some type of bulk form: ingots, and supplied to metal supplier
- A metal supplier further processes the bulk raw metal into "stock" bulk shapes, like: bars, wire, sheet, rods, plates, tubes, or powders
- **Manufacturers** based on the final shape of their product buy the closest form (rod: dental implants)
- For specific metallic implant alloy raw metal processed further by remelting and adding elements and controlled solidification (Ti-6Al-4V)

Chapter Two: Metallic Biomaterials



- Normally an implant manufacturer buy stock material and fabricate preliminary and final forms of device
- Factors involve in specific steps:
 - Final geometry of the implant
 - Forming and machining properties of the metal
 - Costs of fabrication methods:
 - ✓ Investment casting
 - ✓ Conventional and computer based machining
 - ✓ Forging
 - ✓ Power metallurgy (HIP)
- Not all implant alloy can be made in a similar way (both method and cost) e.g. cobalt-based alloy difficult for machining in complicated shape (investment casting or P/M)

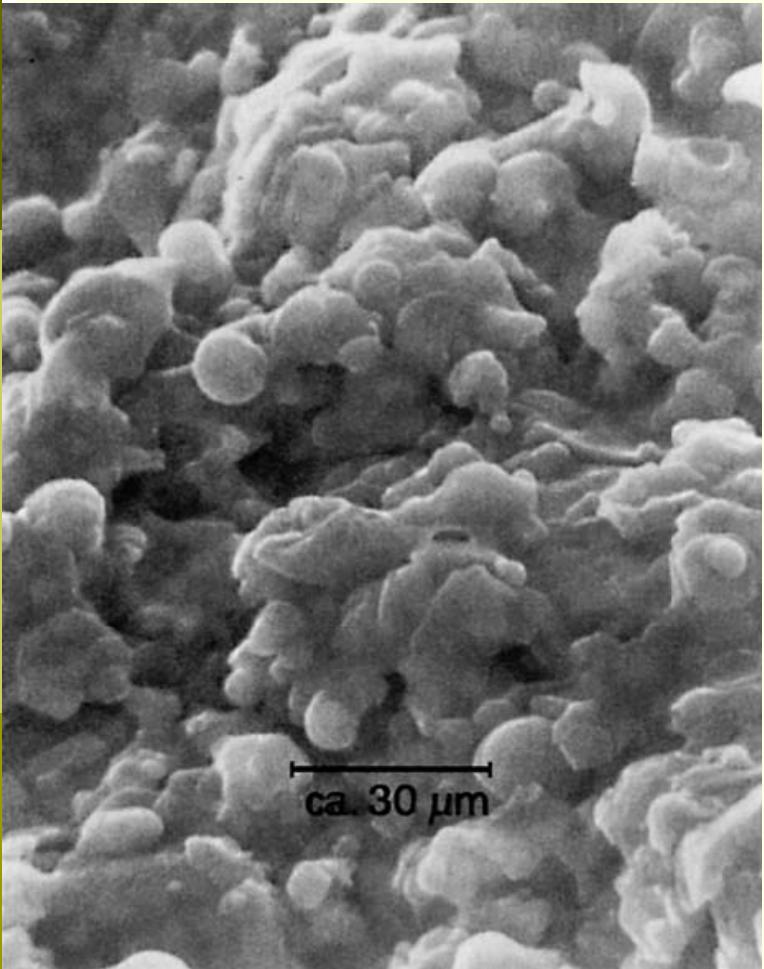
Chapter Two: Metallic Biomaterials



Rack of hip stems made by investment casting by **ceramic molds**

- Titanium is difficult to cast and usually machined even though not easily machinable
- Applying the Macro/ microporous coating on the surface of the implant (create surface roughness)
- Different forms and technologies:
 - Can be applied to specific region of the implant (proximal of femoral stem)
 - Can be involved with high-tem sintering (one half of the melting point of the metal):
 - ✓ Diffusive mechanism forms necks that join the beads to each other and the metallic substrate
 - ✓ Such temperatures can change the microstructure of underlying metals

Chapter Two: Metallic Biomaterials



and to the substrate.
**Scanning electron micrograph
of a titanium plasma spray
coating on an oral implant.**

- Another method is **plasma spraying**:
 - the powder of desired coating particles are melted and sprayed onto the desired region of the implant
 - After solidification it forms rough coating
- Other surface treatments are possible:
 - Ion implantation, Nitriding, etc,...
- Finally manufacturer do some finishing steps (different with company and metals)
 - ✓ Usually include the chemical cleaning (to remove impurities) and passivation (in a appropriate acid or other methods)
 - ✓ According to Good Manufacturing Practice (GMP) or ASTM

Chapter Two: Metallic Biomaterials

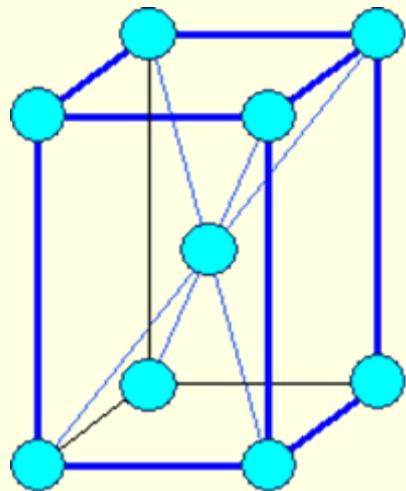
- Overall, these steps are extremely important to biological performance of the implant because they can affect the surface properties of the medical device, which is in direct contact with the blood and other tissues at the body
- بطور کلی خواص بیومواد باید در حد امکان با خواص بافت مورد نظر که مورد بررسی و درمان قراردارد هماهنگی داشته باشد
- در خصوص **Bone Tissue** به عنوان مثال فلزات **the primary material** مواد مورد استفاده در ترمیم قرار داشته اند. (بدلیل خاصیت **Load bearing**)
- در عمل سه دسته از فلزات با **primary elements** شامل آهن Fe، کبالت Co، و تیتانیم Ti، مورد استفاده در ساخت انواع بیومواد فلزی قرار گرفته اند
- در کاربردهای که مقاومت **strength** مورد نیاز می باشد نظیر کاربرد ارتوبدی **alloys** در نظر گرفته می شوند بطور کلی فلزات به سه دسته شامل:
 - **Stainless steels**
 - **Co-based alloys**
 - **Ti -based alloys**

Chapter Two: Metallic Biomaterials

Stainless Steel (SS) □

- فولاد زنگ نزن اساسا آلیاژ آهن می باشد که حاوی ۱۰/۵ درصد یا بیشتر فلز کرم Cr می باشد
- تشکیل اکسید کرم به ضخامت حدود $\sim 2\text{nm}$ بر روی سطح خاصیت ضد زنگی stainless را به این آلیاژ می دهد
- کربن دیگر عنصر مهم در ساختار SS بوده که میزان آن در گستره ۰.۰۳-۱٪
- از کل میزان و توانایی فولاد زنگ نزن حدود ۱٪ ~ آن تحت مصارف Biomedical قرار می گیرد
- بخش عمده وسایل جراحی و دندانپزشکی non-implant medical devices از فولاد زنگ نزن commercially grade تهیه می گردد

Chapter Two: Metallic Biomaterials



STAINLESS STEEL CLASSIFICATIONS □

Martensitic Stainless Steel❖

- آلیاژ های Fe-Cr-C می باشند
- دارای ساختار کرستالی Body centered tetragonal می باشند
- از نظر مقاومت در برابر خوردگی در حد متوسط می باشند
- در ترکیب شیمیائی دارای Cr:10.5-18%, C: $\geq 1.2\%$ می باشند
- میزان درصد کرم و کربن توازن گشته تا ساختار کریستالی martensitic structure را برقرار و حفظ نماید

Body Centered Tetragonal
 $a = b \neq c$

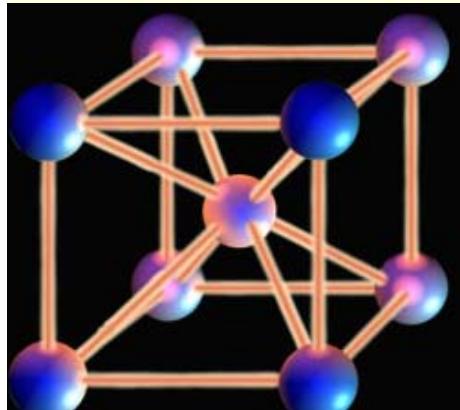
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Chapter Two: Metallic Biomaterials

STAINLESS STEEL CLASSIFICATIONS □

Ferritic Stainless Steel ✦

- آلیاژ های Fe-Cr می باشند
- دارای ساختار کرستالی **(BCC)** می باشند
- در ترکیب شیمیائی دارای **Cr:11-30%**
- این آلیاژ ها قابل مقاوم سازی **عمليات حرارتی** و یا کارسرد را ندارند
(به ترتیب ساختار کریستالی و ductility انها تحت تاثیر قرار میگیرد)



Body Centered Cubic (BCC)
 $a = b = c$

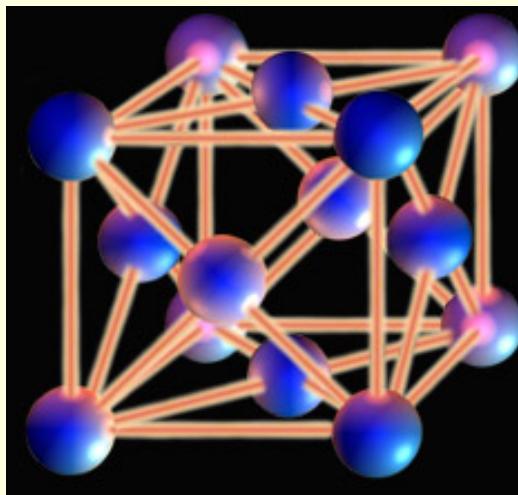
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Chapter Two: Metallic Biomaterials

STAINLESS STEEL CLASSIFICATIONS □

Austenitic Stainless Steel (316L) ♦

- بزرگترین دسته از فولاد های زنگ نزن را تشکیل می دهد
- دارای ساختار کرستالی Face Centered Cubic (FCC) می باشند
- در ترکیب شیمیائی دارای Fe:60-65%, Cr:17-19%, Ni: 12-14%, C: <0.03%



Face Centered Cubic (FCC)
 $a = b = c$

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

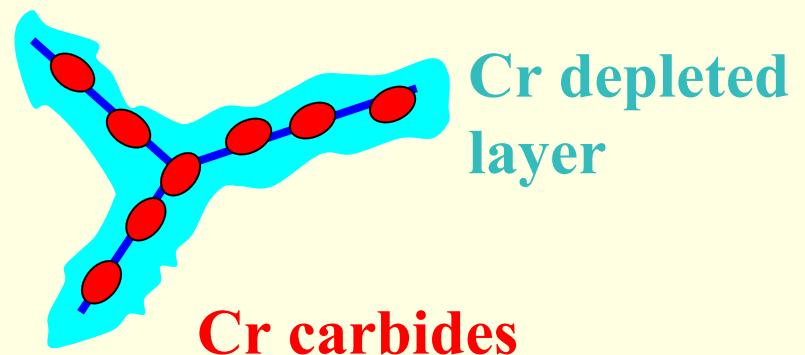
Chapter Two: Metallic Biomaterials

STAINLESS STEEL CLASSIFICATIONS □

Austenitic Stainless Steel (316L) ♦

- افزایش Cr جهت تشکیل Cr_2O_3 و بهبود Corrosion resistance که معمولاً باعث پایداری (FCC) over (BCC) می‌شود.
- بدین جهت افزایش نیکل Ni جهت پایداری (FCC) می‌باشد.
- باعث تشکیل کاربیدهای کرم نظیر Cr_{23}C_6 می‌گردد.

Prone to fracture assisted by
intergranular corrosion at
weakened grain boundaries

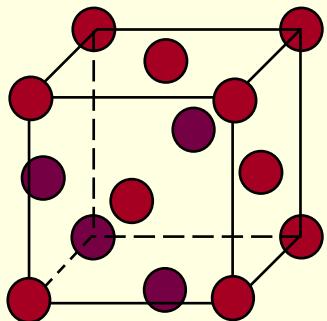


Chapter Two: Metallic Biomaterials

CRYSYALLOGRAPHY OF COBALT □

High Tem $>419^{\circ}\text{C}$

FCC

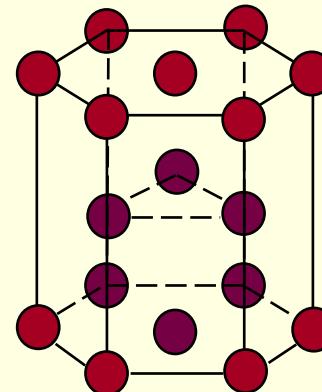


Isothermal
transformation

Strain-induced
transformation

Low tem $<419^{\circ}\text{C}$

HCP



Chapter Two: Metallic Biomaterials

COBALT- BASED ALLOY

Haynes-Stellite 21 or **ASTM F75** ✦

Haynes-Stellite 25 or **ASTM F90** ✦

Forged Co-Cr-Mo; **ASTM F799** ✦

Multiphase (MP) alloy MP35N; **ASTM F562** ✦

As cast and wrought

Material	ASTM designation	Common/trade names	Composition (wt %)	Notes
Co-Cr-Mo	F75	Vitallium Haynes-Stellite 21 Protasul-2 Micrograin-Zimaloy	58.9–69.5 Co 27.0–30.0 Cr 5.0–7.0 Mo max 1.0 Mn max 1.0 Si max 1.0 Ni max 0.75 Fe max 0.35 C	Vitallium is a trademark of Howmedica, Inc. Haynes-Stellite 21 (HS 21) is a trademark of Cabot Corp. Protasul-2 is a trademark of Sulzer AG, Switzerland. Zimaloy is a trademark of Zimmer USA.
Co-Cr-Mo	F799	Forged Co-Cr-Mo Thermomechanical Co-Cr-Mo FHS	58–59 Co 26.0–30.0 Cr 5.0–7.00 Mo max 1.00 Mn max 1.00 Si max 1.00 Ni max 1.5 Fe max 0.35 C max 0.25 N	FHS means “forged high strength” and is a trademark of Howmedica, Inc.
Co-Cr-W-Ni	F90	Haynes-Stellite 25 Wrought Co-Cr	45.5–56.2 Co 19.0–21.0 Cr 14.0–16.0 W 9.0–11.0 Ni max 3.00 Fe 1.00–2.00 Mn 0.05–0.15 C max 0.04 P max 0.40 Si max 0.03 S	Haynes-Stellite 25 (HS25) is a trademark of Cabot Corp.
Co-Ni-Cr-Mo-Ti	F562	MP 35 N Biophase Protasul-10	29–38.8 Co 33.0–37.0 Ni 19.0–21.0 Cr 9.0–10.5 Mo max 1.0 Ti max 0.15 Si max 0.010 S max 1.0 Fe max 0.15 Mn	MP35 N is a trademark of SPS Technologies, Inc. Biophase is a trademark of Richards Medical Co. Protasul-10 is a trademark of Sulzer AG, Switzerland

Chapter Two: Metallic Biomaterials

ASTM F75; Co-Cr-Mo Cast □

Microstructure and Properties ❖

➤ خاصیت اصلی این آلیاژ مقاومت در برابر خوردگی می باشد (بدلیل حضور Cr_2O_3)

➤ بوسیله Casting فلز مذاب در قالب سرامیکی تهیه می گردد ($1350-1450^\circ\text{C}$)

- Cr-depleted regions
- interdendritic carbides
- Relatively large grain size
Decrease yield strength

HALL-PETCH EQN

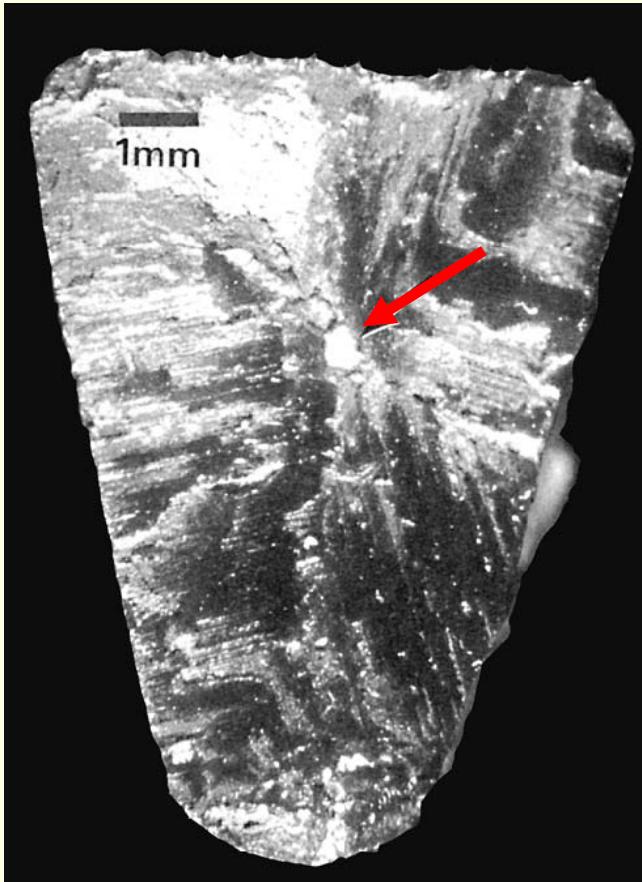
$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}$$

Grain size (diameter) in μm



As-cast

Chapter Two: Metallic Biomaterials



ASTM F75; Co-Cr-Mo Cast ☐

Microstructure and Properties ✦

► احاطه شدن تکه های قالب سرامیک در حین فرایند
جامد سازی در داخل قطعه

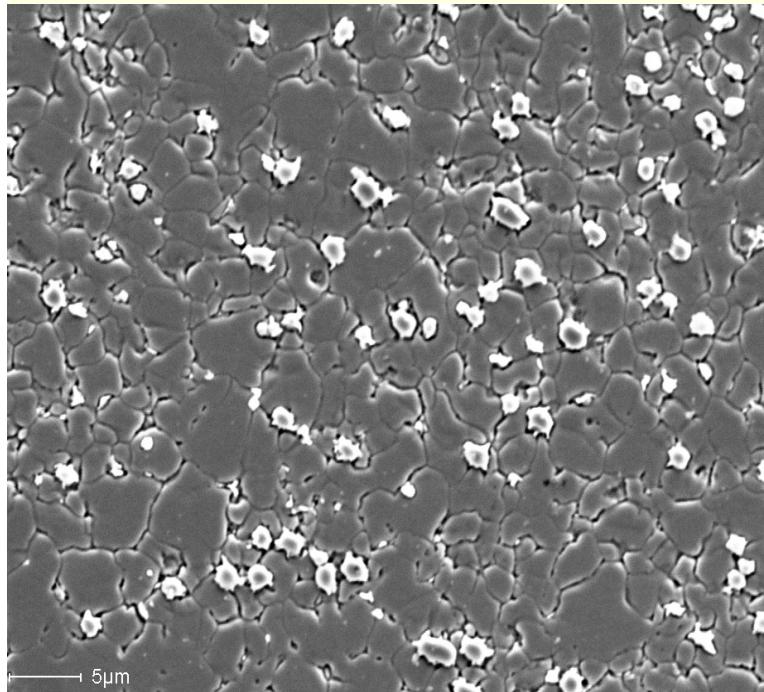
Inclusion of ceramic mold
during solidification

Contribute in fatigue fracture
in vivo

Chapter Two: Metallic Biomaterials

ASTM F75; Co-Cr-Mo Cast

Hot Isostatic Pressing (HIP)



- ▶ جهت جلوگیری از این مشکل از روش HIP و یا همان powder metallurgy استفاده می شود
- ▶ پودر آلیاژ F75 تهیه و تحت فشار و دمای مناسب (100 MPa at 1100°C for 1 h) sinter می گردد
- ▶ نمونه تهیه شده نهایتا به شکل نهایی forge می گردد
- ▶ نمونه های HIP دارای سایزدانه ریزتر می باشند
- ▶ نتیجتا دارای Higher yield and fatigue properties (both for **finer grain size** and distribution of **carbides**)

Chapter Two: Metallic Biomaterials

ASTM F799 □

- ▶ آلیاژ F75 که پس از casting بشكل گرم در دماي 800° می گردد
- ▶ دارای فاز HCP می باشد که حاصل تبدیل از FCC بوسیله نیروهای Shear می باشد
shear induced transformation of FCC to HCP platelets
- ▶ خواص فیزیکی این آلیاژ نظیر **yield, fatigue and ultimate tensile strength** دو برابر F75 می باشد

Chapter Two: Metallic Biomaterials

ASTM F90- Wrought □

- آلیاژ F90 آلیاژی از Co-Cr-W-Ni می باشد
- آلیاژ W wrought می باشد
- عناصر نیکل Ni و تنگستن W افزوده می شوند جهت بهبود خواص machinability and fabrication properties
- **Co: 45.5-56.2 Cr: 19.0-21.0 W: 14.0-16.0 Ni: 9.0-11.0**
- در حالت Annealed دارای خواص مکانیکی مشابه با F75 می باشد
- بوسیله کار سرد cold work 44% می توان خواص مکانیکی این آلیاژ را به دو برابر بهبود بخشد

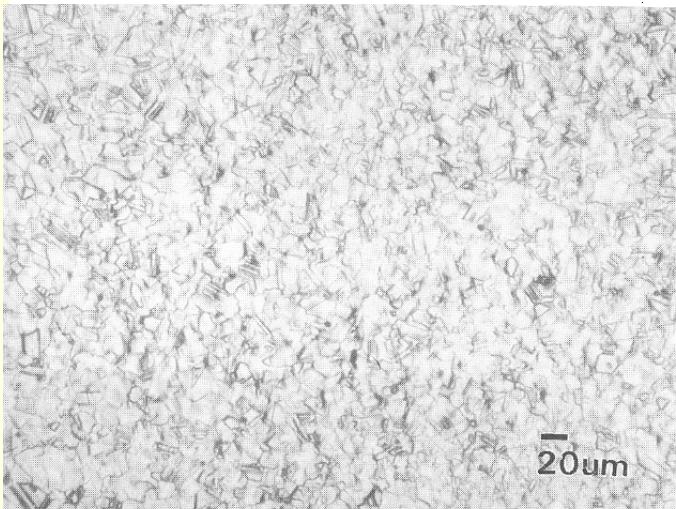
Chapter Two: Metallic Biomaterials

ASTM F562- MP35N; Wrought □

- آلیاز F562 آلیازی از Co-Ni-Cr-Mo-Ti می باشد
- (precipitation like Co_3Mo) و آلیاز چند فازی می باشد (Wrought)
- بوسیله کارسرد و عملیات حرارتی قابل کنترل به آلیاز مقاومت بالا میباشد high-strength
- کارسرد driving force جهت تبدیل FCC به HCP می باشد (به دلیل کندی تبدیل)
- حركت dislocations را کند ومانع شده و عامل افزایش strength HCP platelets میباشد

Co–Ni–Cr–Mo–Ti

F562



MP 35 N

Biophase

Protasul-10

29–38.8 Co

33.0–37.0 Ni

19.0–21.0 Cr

9.0–10.5 Mo

max 1.0 Ti

max 0.15 Si

max 0.010 S

max 1.0 Fe

max 0.15 Mn

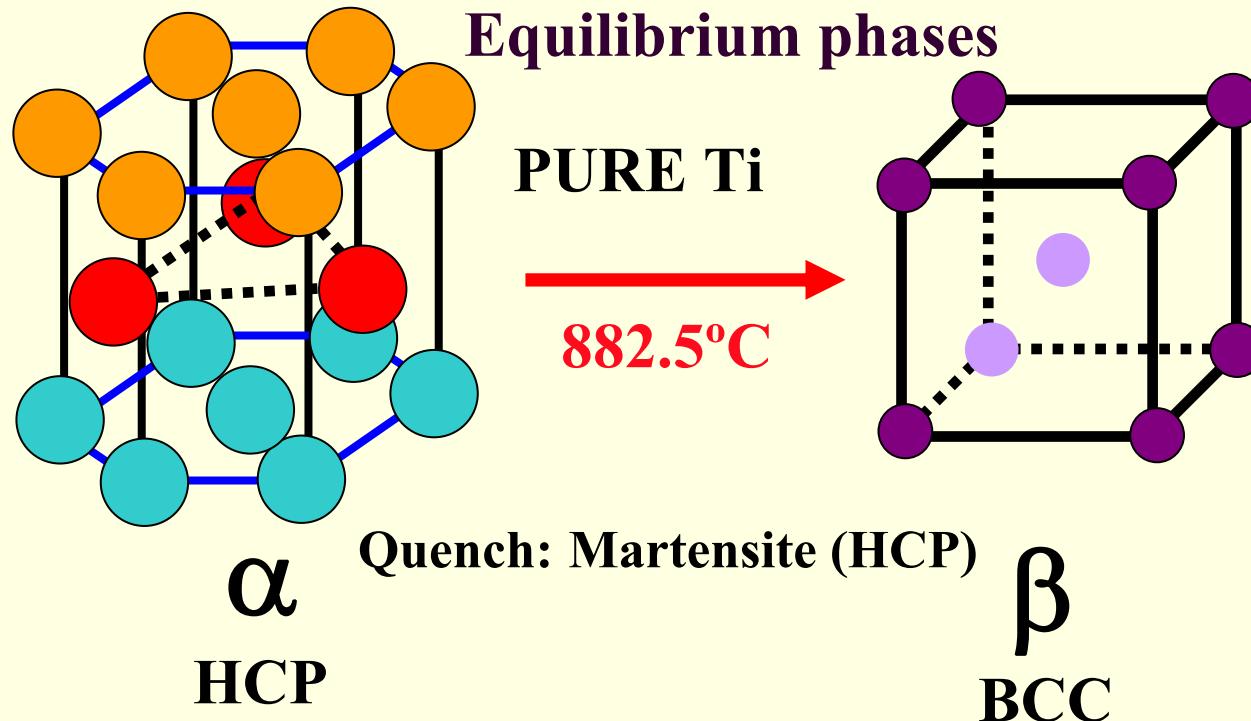
➤ Strongest alloy because of presence of both FCC and HCP

Chapter Two: Metallic Biomaterials

TITANIUM - BASED ALLOY □

Commercially pure Titanium (CP-Ti) ASTM F67 ➤

Ti-6Al-4V ASTM F136 ➤



Chapter Two: Metallic Biomaterials

TITANIUM - BASED ALLOY □

Microstructure and Properties ❖

α Stabilizers: **increase** the β transus temperature
(i.e. stabilize the α to higher temperatures)....

aluminum, oxygen and nitrogen

β Stabilizers: generally transition metals that are similar to Ti

molybdenum, iron, vanadium, chromium and manganese.

3 types of alloy

α

β

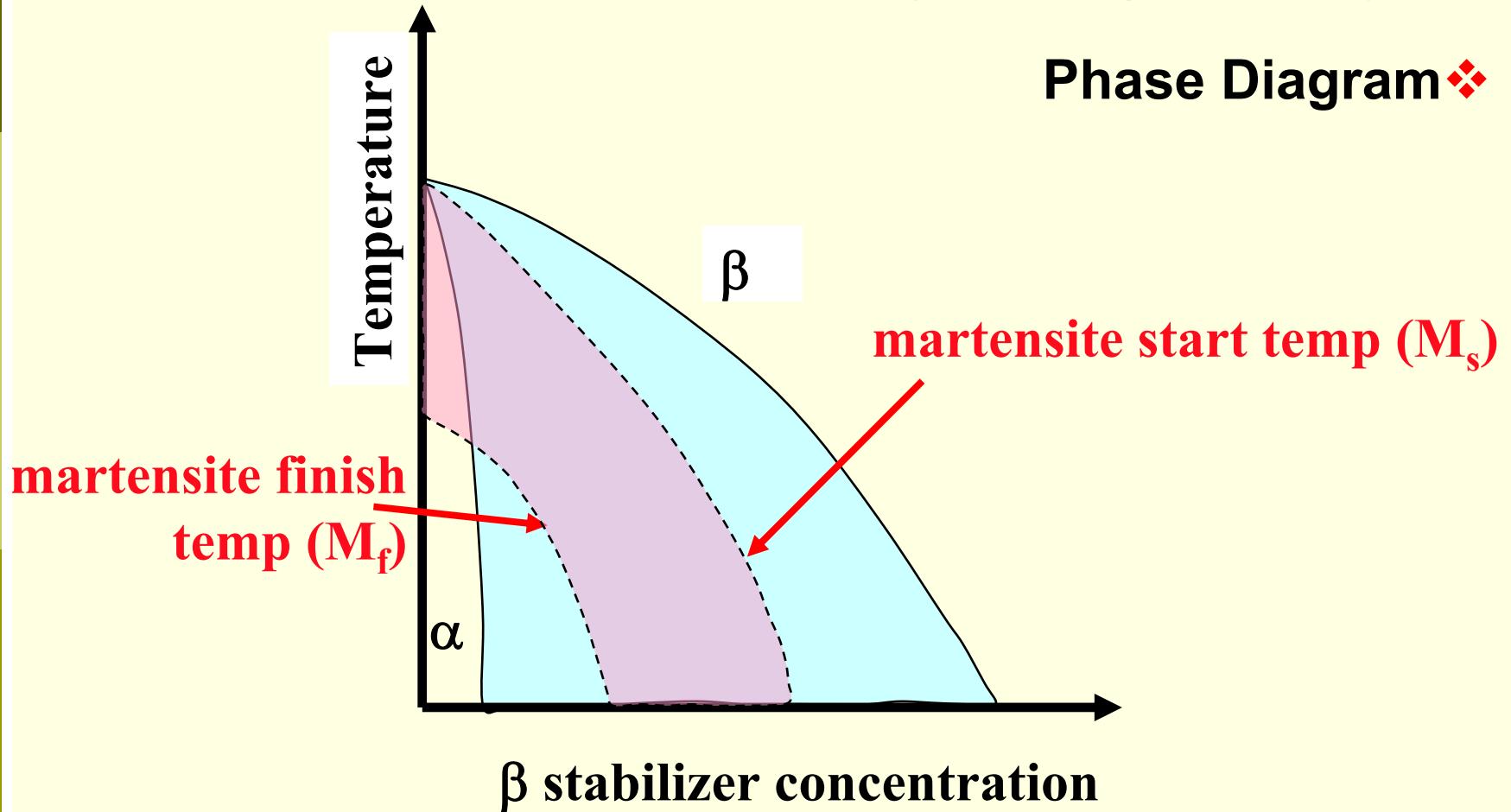
$\alpha+\beta$

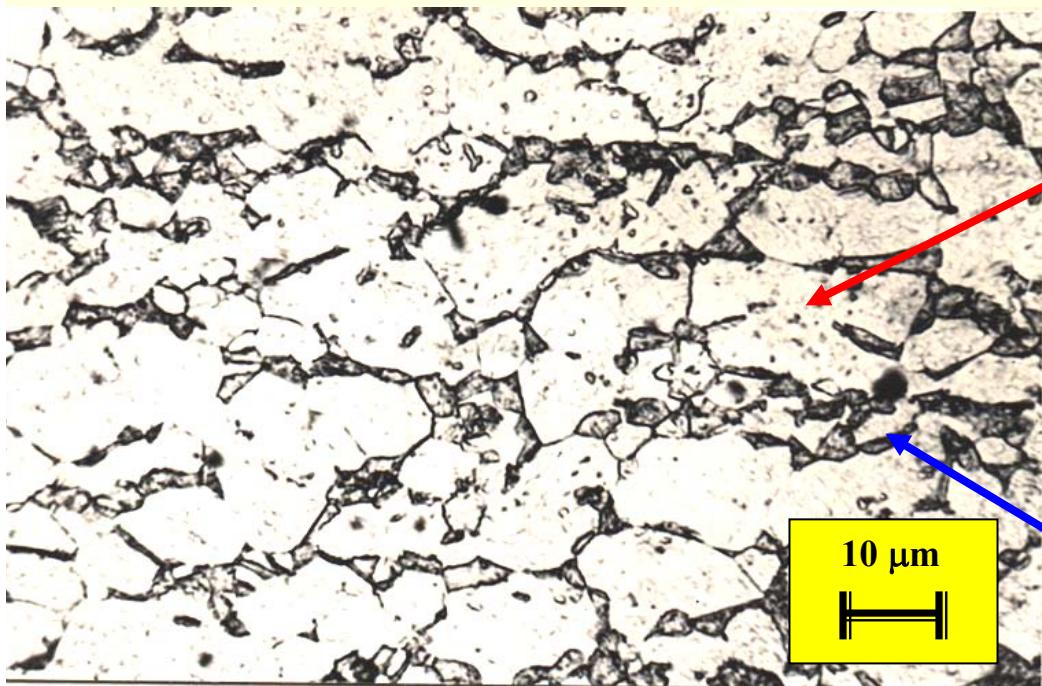
Ti-6-4:Ti-6Al-4V

Chapter Two: Metallic Biomaterials

TITANIUM - BASED ALLOY ☐

Phase Diagram ♦

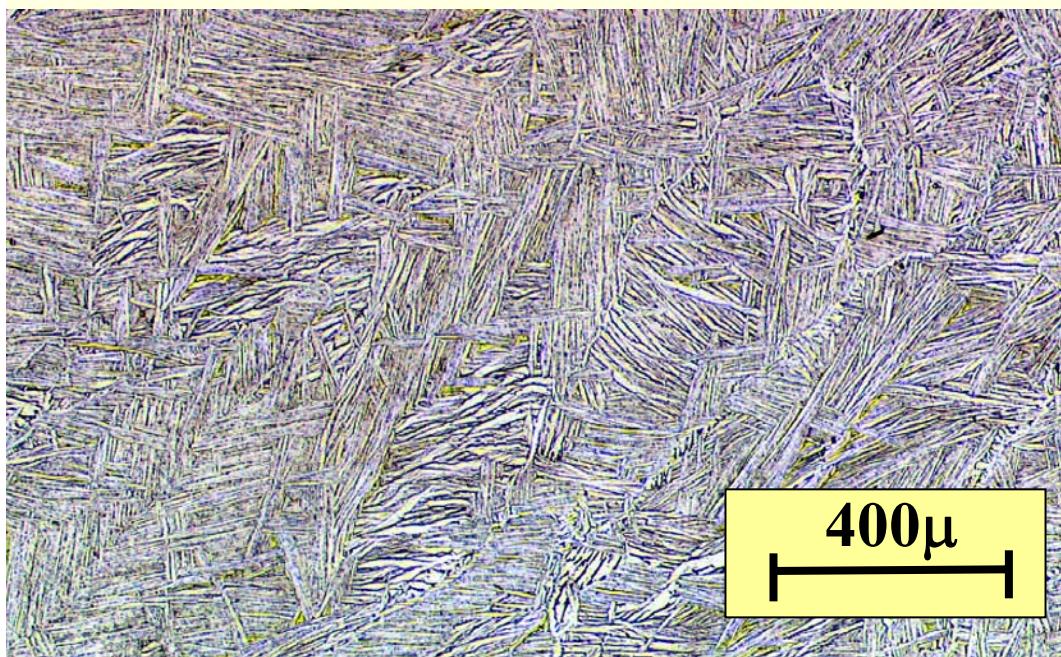




Equiaxed α
MILL ANNEALED
(Cooled down from the β phase slowly)

حرارت تا 1000 درجه و بالاي β

β



β ANNEALED
(Quench: cooled from single phase β)
Transformed β
(α plates with β interplate)

Equiaxed α



Transformed β
(α plates with
 β interplate)

Bimodal or duplex

(heat treat mill annealed... or hot work high in 2 phase region)

Chapter Two: Metallic Biomaterials

TITANIUM - BASED ALLOY □

Microstructure and Properties ➤

بطورکلی تغییرات microstructure در آلیاژهای Ti تاثیرزیادی در مقاومت strength ندارد

grain refinement بھبود می یابد Ductility

Materials	Elastic modulus (Gpa)	Ultimate strength (MPa)
Bone	10-30	90-140 or 150-400 ^a
cp-Ti (pure titanium)	105	785
Co-Cr alloys	210-253	600-1795
Ti-6Al-4V	110	960-970
Stainless steel 316L	200	465-950

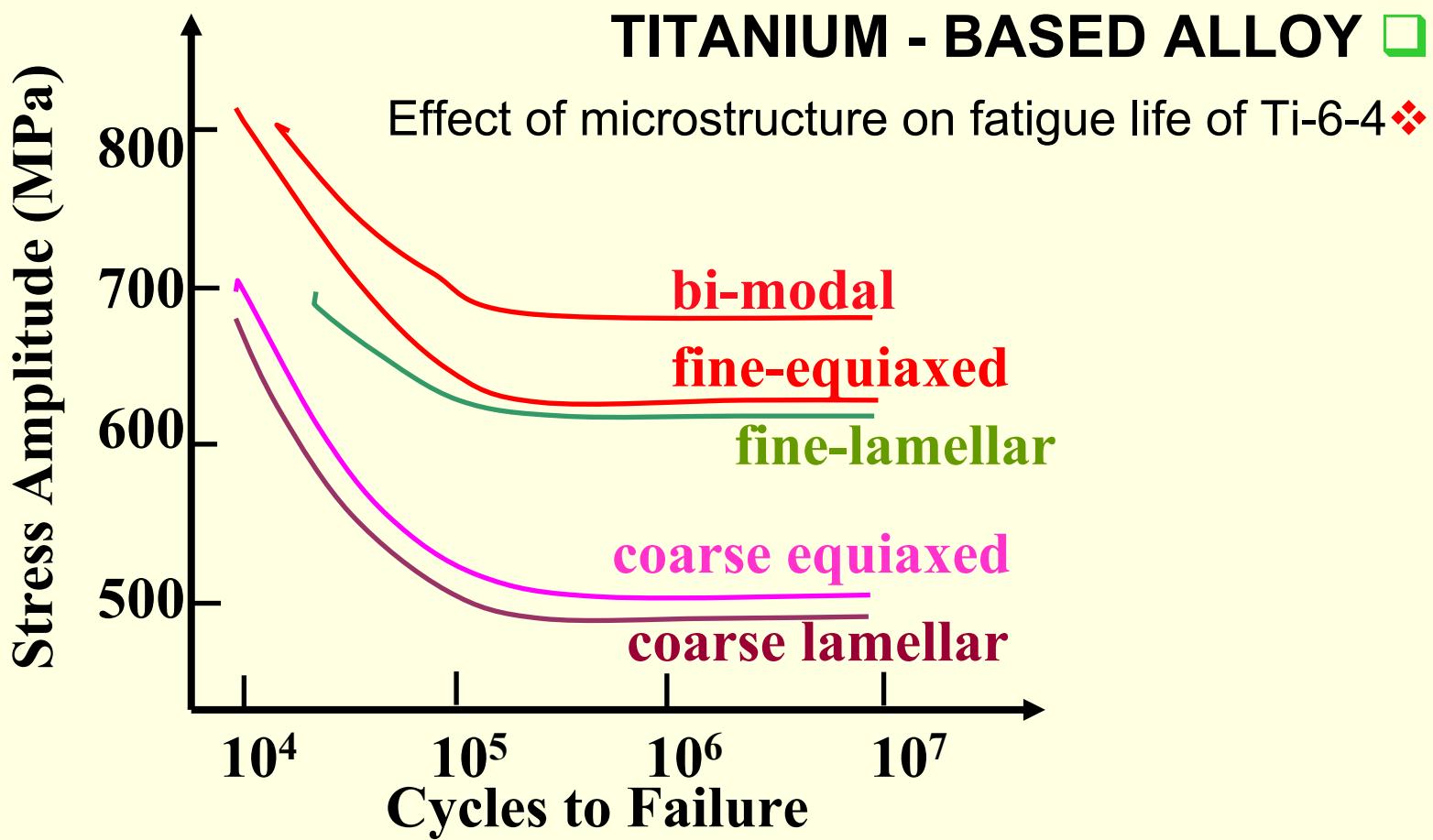
Modulus of elasticity of Ti ≈ 100 GPa

(Co and SS ≈ 200 GPa)

Advantage in minimizing ➤ bone resorption

Bone ~20 GPa

Chapter Two: Metallic Biomaterials



Lütjering, G. and Gysler, A., 5th International Conf. on Ti, Munich, Germany, 1984, p.2065

Equiaxed structure

Prevents initiation

lamellar structure

Resists propagation

Chapter Two: Metallic Biomaterials

TITANIUM - BASED ALLOY □

► بطورکلی wear resistance آلیاژ های Ti کمتر از آلیاژ های Co-Cr-Mo (Wear ‘inferior’)

► اکسید تیتانیم ضعیفتر از اکسید تشکیل شده بروی آلیاژ های Co می باشد Cr_2O_3

► در مقابل آلیاژ های تیتانیم دارای Fatigue بهتری از آلیاژ های Co-Cr-Mo می باشند

► بدلیل بالا بودن Fatigue آلیاژ های تیتانیم کاربرد در ارتوپدی که نیاز به Fatigue بالا دارند

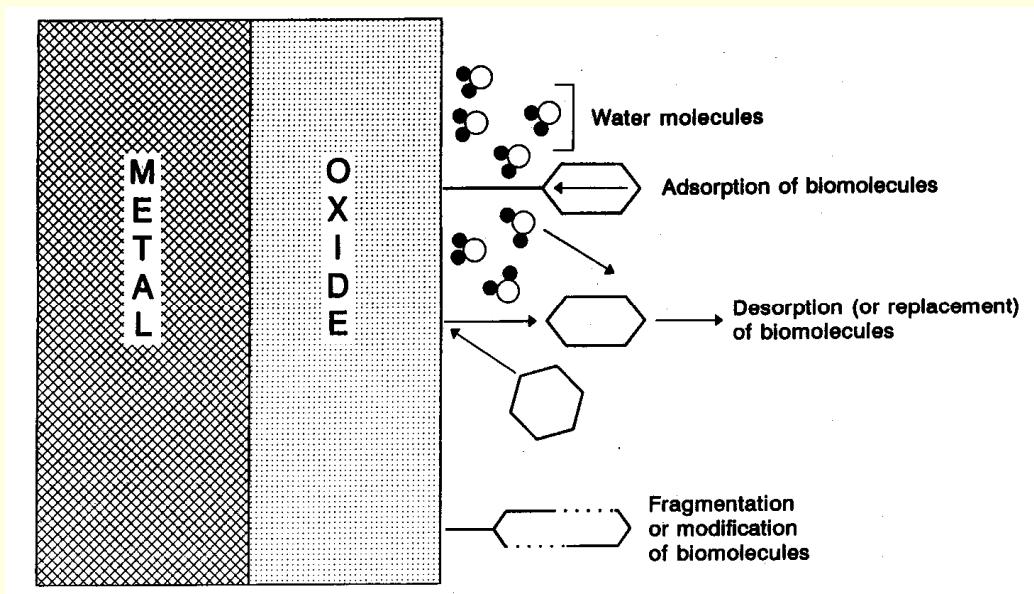
► تیتانیم دارای Fatigue Limit می باشد

theoretical fatigue limit below which there is no failure under cyclic loads)

Chapter Two: Metallic Biomaterials

TITANIUM - BASED ALLOY □

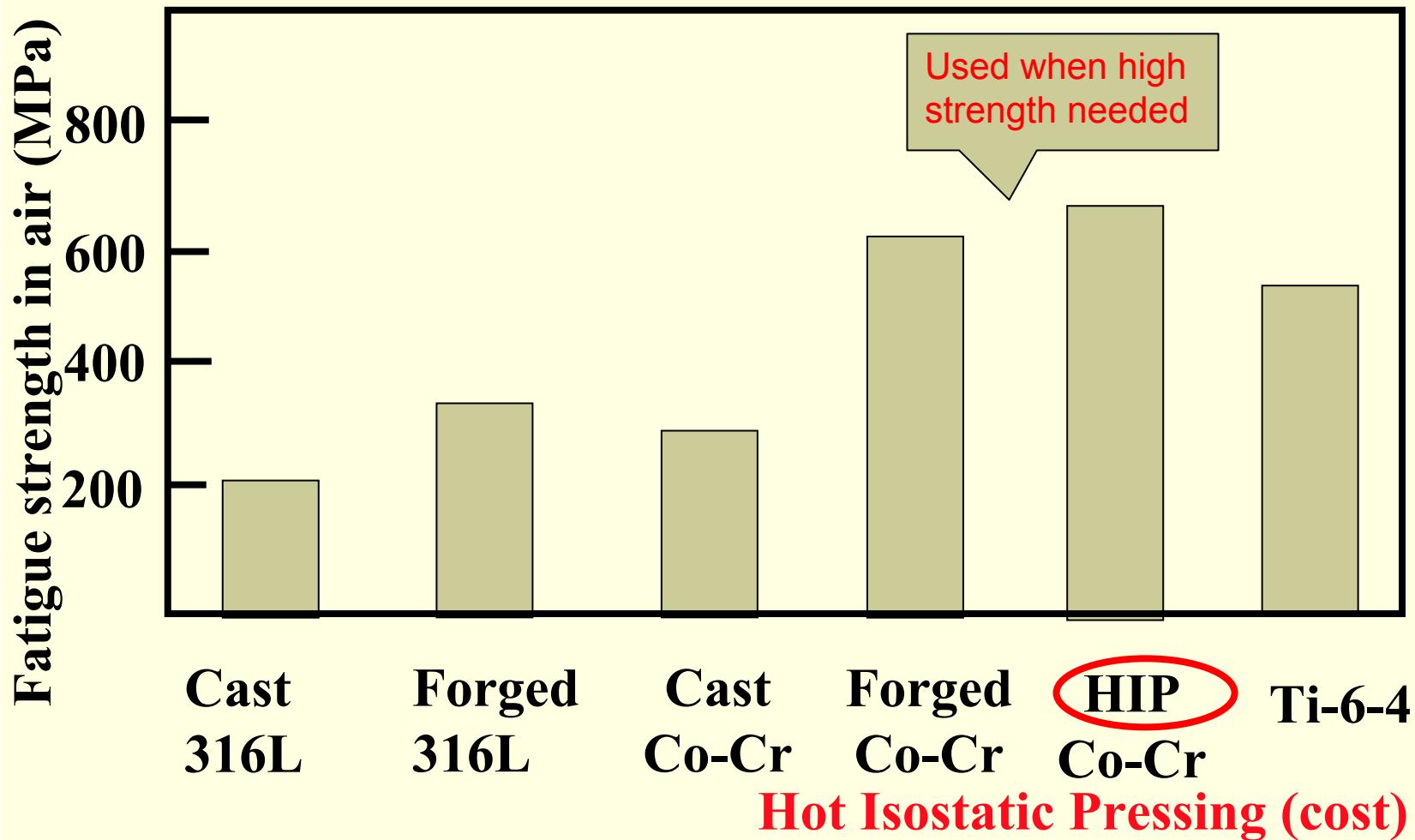
► اکسید سطحی تیتانیم TiO_2 مسئول خواص مقاومت در برابر خوردگی و زیست سازگاری آلیاژ های تیتانیم محسوب می گردد



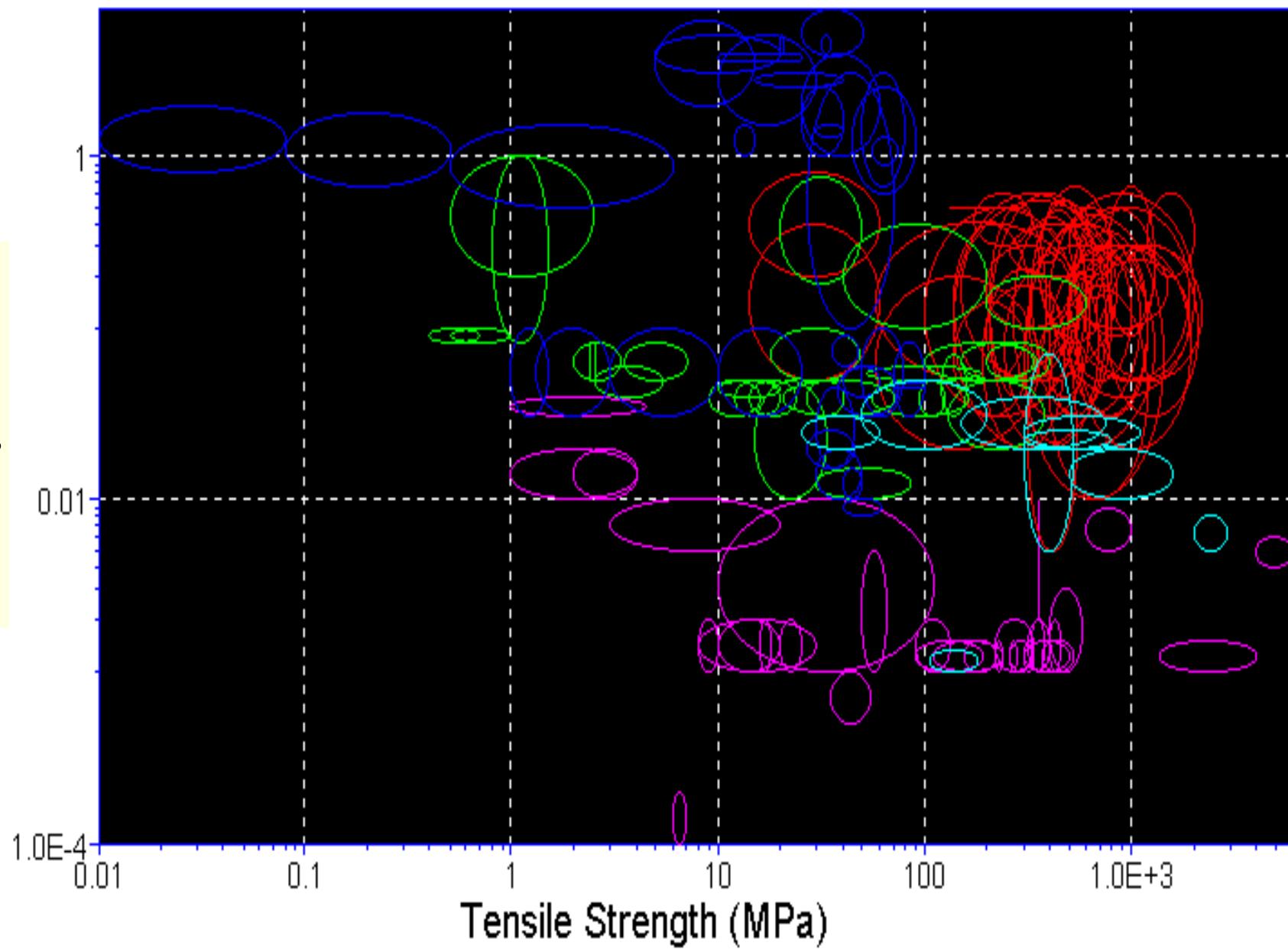
Chapter Two:

Metallic Biomaterials

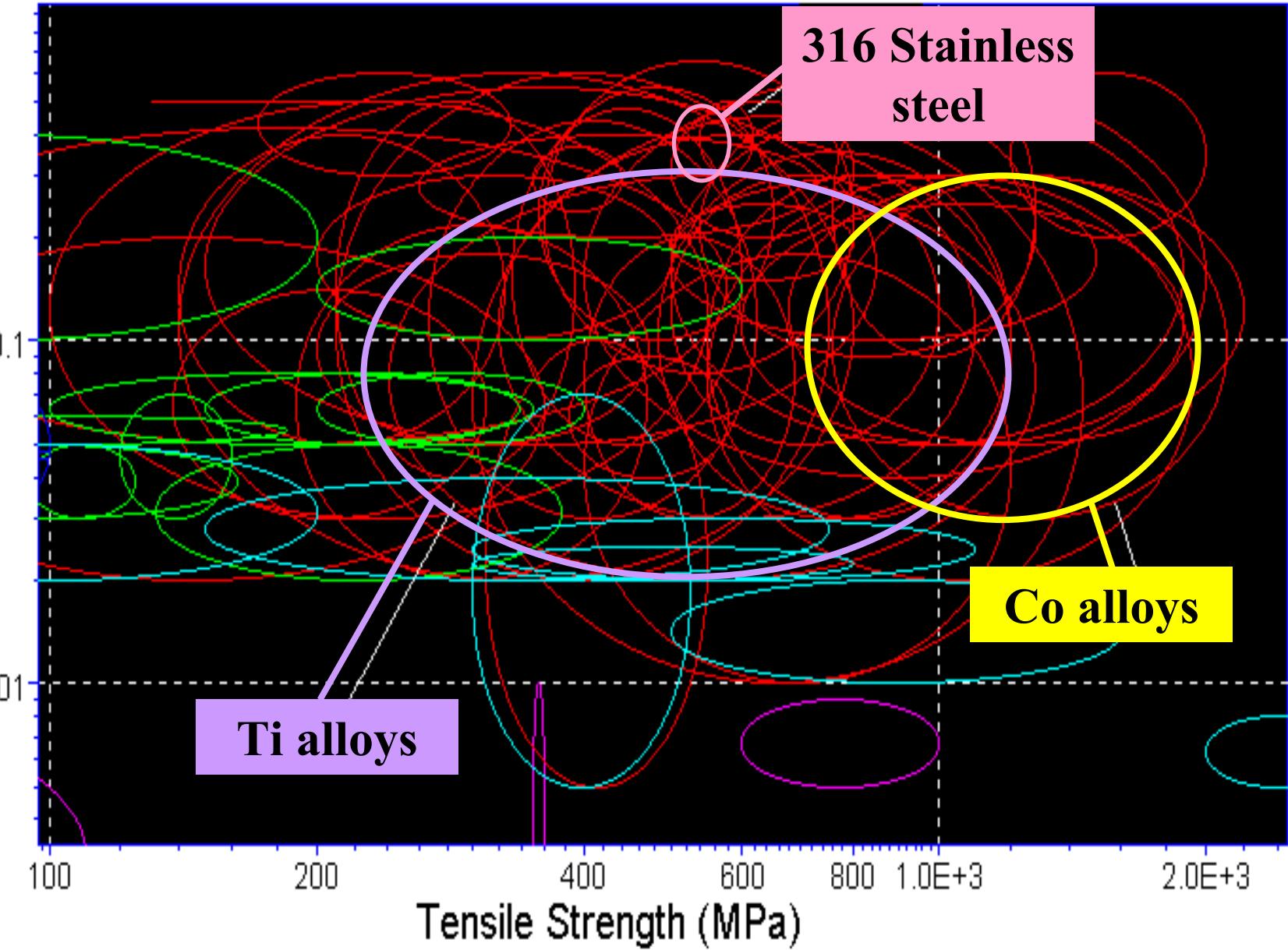
Cast VS Wrought

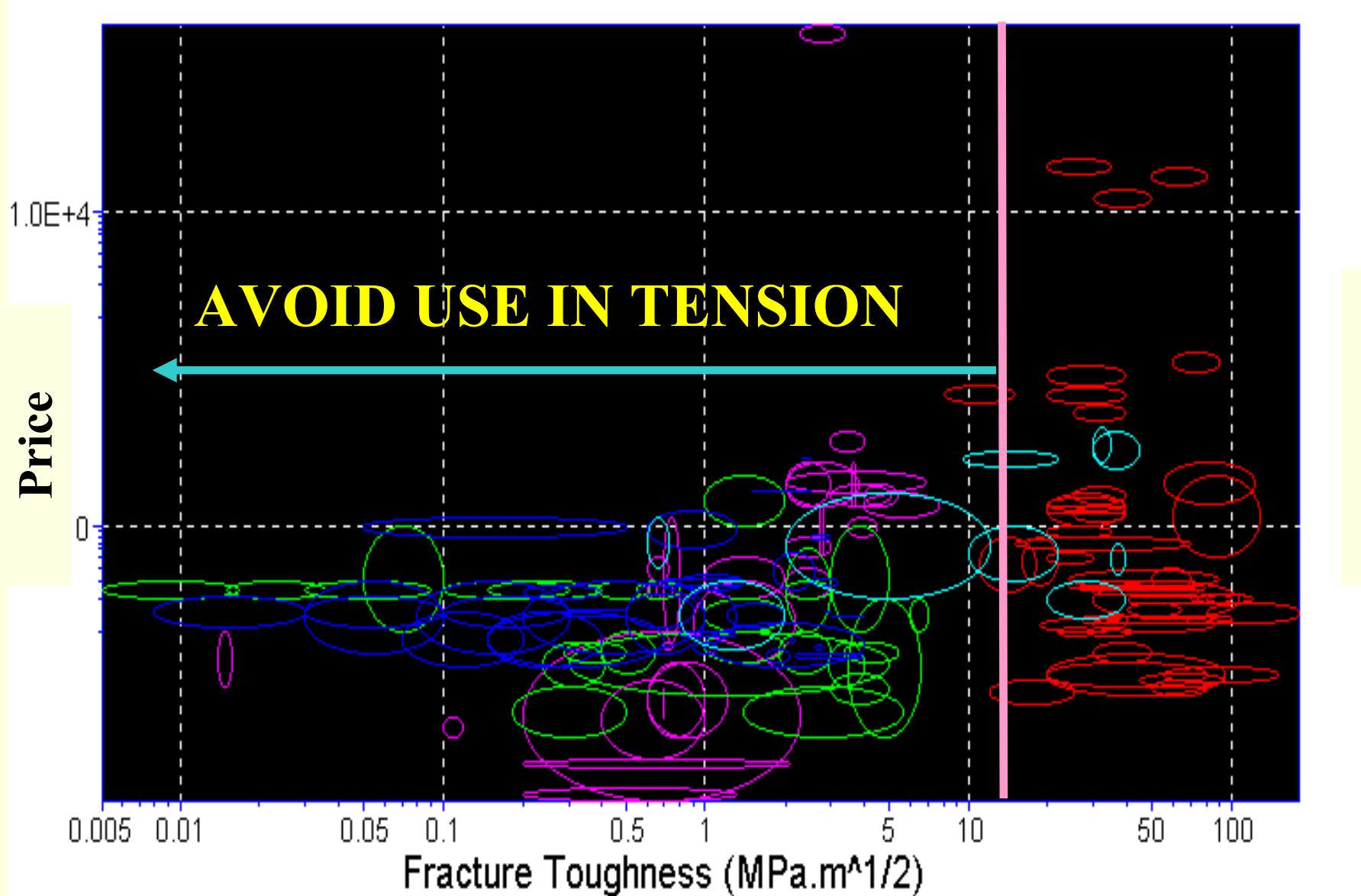


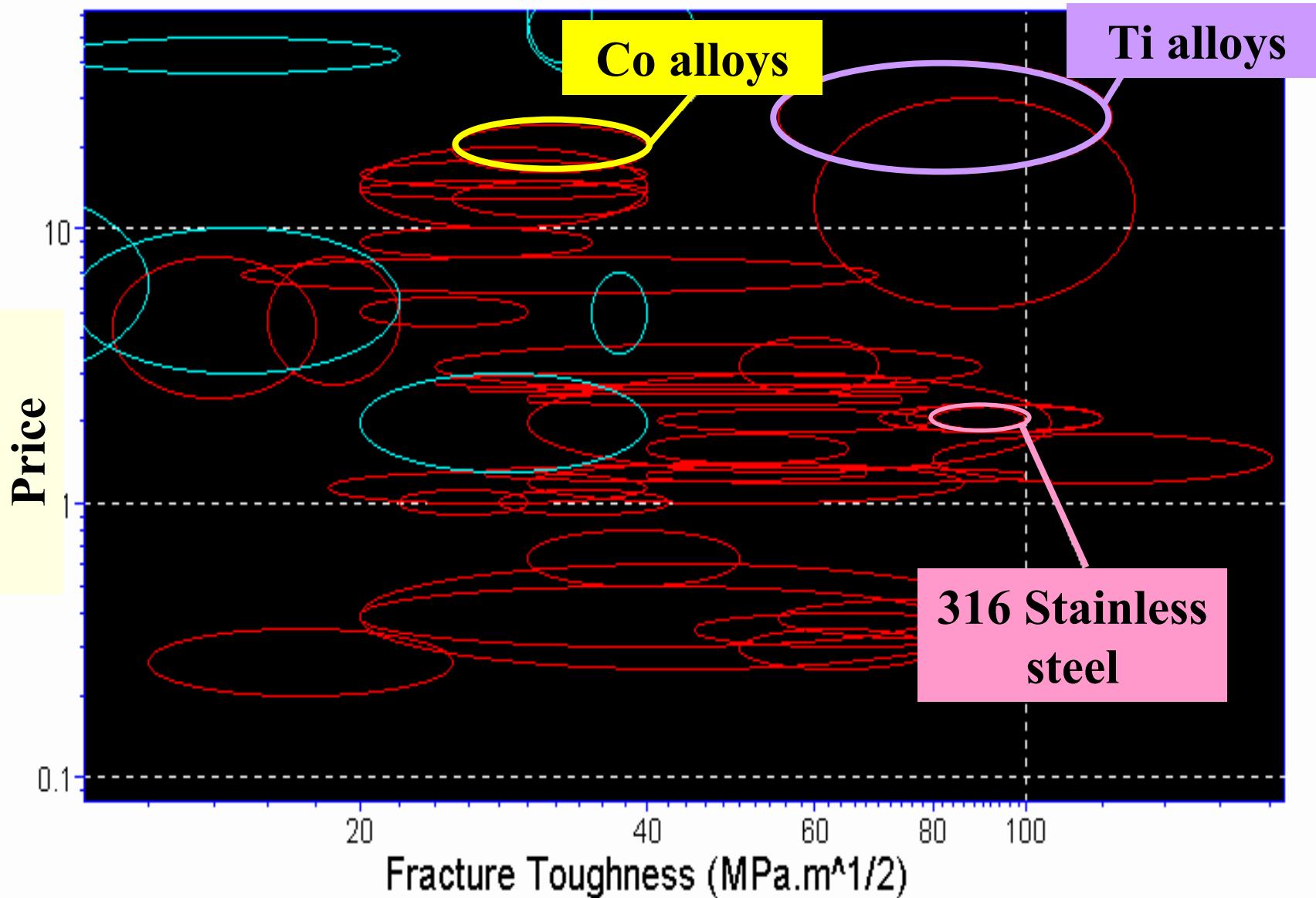
Ductility (strain)



Ductility (strain)







Chapter Three: Corrosion

CORROSION OF METALS □

- حمله و تخریب ناخواسته **unintentional** الکتروشیمیائی فلزی باشد که معمولاً از سطح **surface** شروع می‌گردد
- از بزرگترین مشکلات از نظر اقتصادی بوده به نحوی که حدود ۵% درآمد صنعتی جهان صرف جلوگیری از خوردگی، برطرف کردن مشکلات ناشی از خوردگی (تعمیر و تعویض بخش‌های ازبین رفته) می‌گردد
- امکان بهره برداری از فرایند خوردگی نیز وجود دارد (**etching**)، و در باطری‌ها

ELECTROCHEMICAL CONSIDERATIONS □

- در خصوص فلزات واکنش خوردگی انتقال الکترون از یک جزء به جزء دیگر می‌باشد
Electron transfer from one to another
- فلزات ذاتاً تمایل به ازدست دادن الکtron داشته در واکنش **Oxidation** شرکت می‌کنند



➤ فلز با **n valence** در واکنش شرکت کرده:

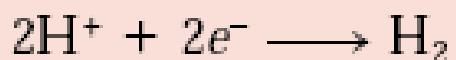




Chapter Three: Corrosion

ELECTROCHEMICAL CONSIDERATIONS □

- ▶ واکنش اکسیداسیون در Anode و بوسیله anodic reaction رخ می دهد
- ▶ الکترونها ایجاد شده در آند انتقال یافته و باعث واکنش reduction می گردند



▶ بعنوان مثال در محیط اسیدی

بسته به نوع محلولی که فلز در آن قرار دارد دیگر واکنشها می تواند رخ دهد



محیط اسیدی شامل اکسیژن محلول



محیط neutral یا آبی شامل اکسیژن

- ▶ امکان reduction فلزات نیز وجود دارد به valence کمتر با جذب الکtron و یا احیای کامل به فلز:



▶ محل وقوع reduction را cathode میباشد

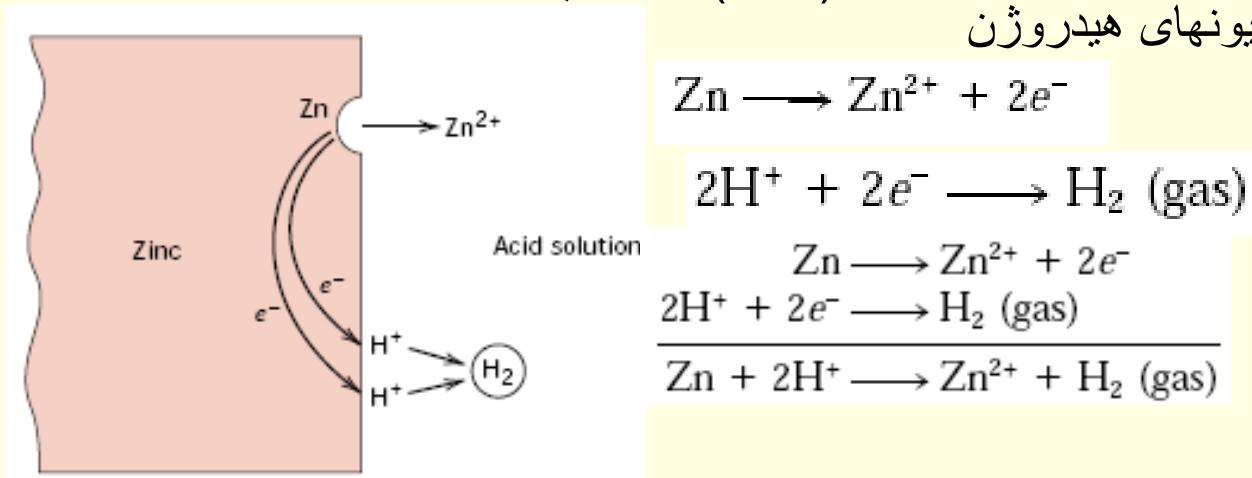


Chapter Three: Corrosion

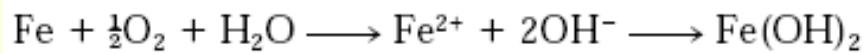
ELECTROCHEMICAL CONSIDERATIONS □

▶ معمولاً واکنشهای اکسایش و کاهش به نحوی رخ دهد که الکترونهای تولیدی در واکنشهای اکسایش در واکنشهای کاهش مصرف می‌شوند

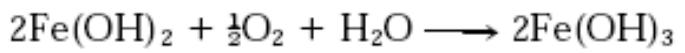
▶ فلزروی در محیط اسیدی خورده (اکسید) شده و چون هادی جریان بوده در محل دیگر حاوی یونهای هیدروژن



▶ زنگ زدن اکسیداسیون و یا rusting آهن در محلول آبی شامل اکسیژن محلول در دو مرحله انجام می‌گردد:



اکسیداسیون به Fe^{2+}



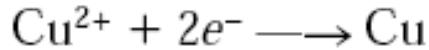
اکسیداسیون به Fe^{3+} و تشکیل rust

Chapter Three: Corrosion

ELECTRODE POTENTIALS □

► تمامی فلزات با درجه یکسان اکسید نمی شوند:

► در صورت اتصال الکتریکی الکترود مس Cu در محلول الکترولیت 1M به الکترود آهن Fe در محلول مشابه اکسیداسیون آهن و کاهش در مس آهن

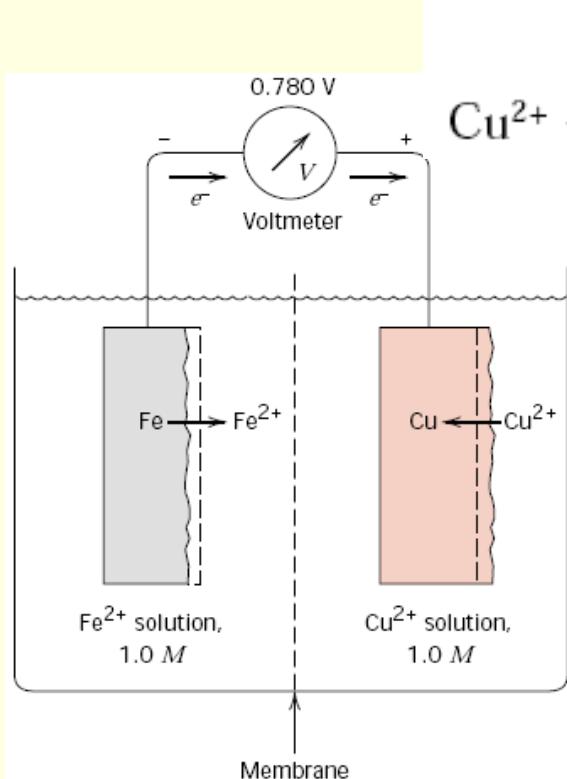


► الکترونهای ایجاد شده در الکترود آهن بوسیله wire به الکترود مس جهت انجام واکنش کاهش منتقل میگردد



► Galvanic Couple دو فلز در محلول الکترولیت های مربوط تشکیل آند و کاتد

► پتانسیل الکتریکی یا ولتاژ حاصل قابل اندازه گیری بوسیله ولت متر voltmeter می باشد 0.78 V در مورد مس و آهن)

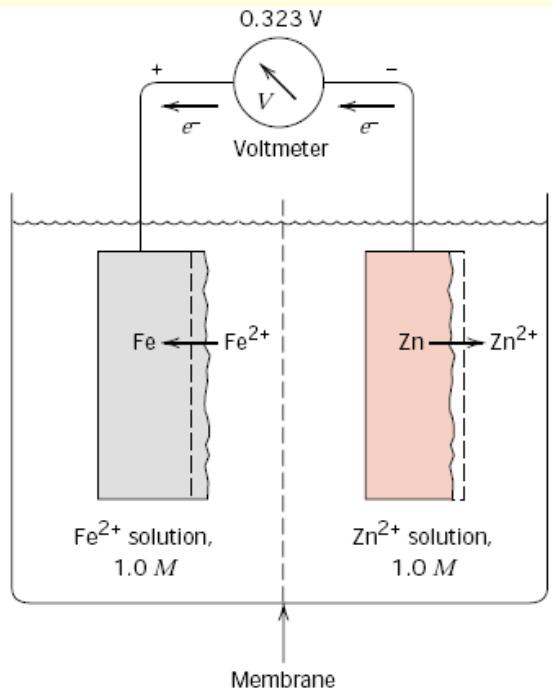


Chapter Three: Corrosion

ELECTRODE POTENTIALS □

► در صورت اتصال اکترود آهن به روی Zn

► در صورت اتصال الکتریکی الکترود روی Zn در محلول 1M به الکترود آهن Fe در محلول مشابه روی تشکیل آند و آهن تشکیل کاتد را می دهد و واکنش بصورت:



► The potential associated with this cell reaction is 0.323 V.

► زوچهای مختلف الکترود ولتاژ های متفاوت نشان می دهند که بزرگی ان نشان دهنده تمایل driving force جهت انجام واکنش اکسایش-کاهش می باشد

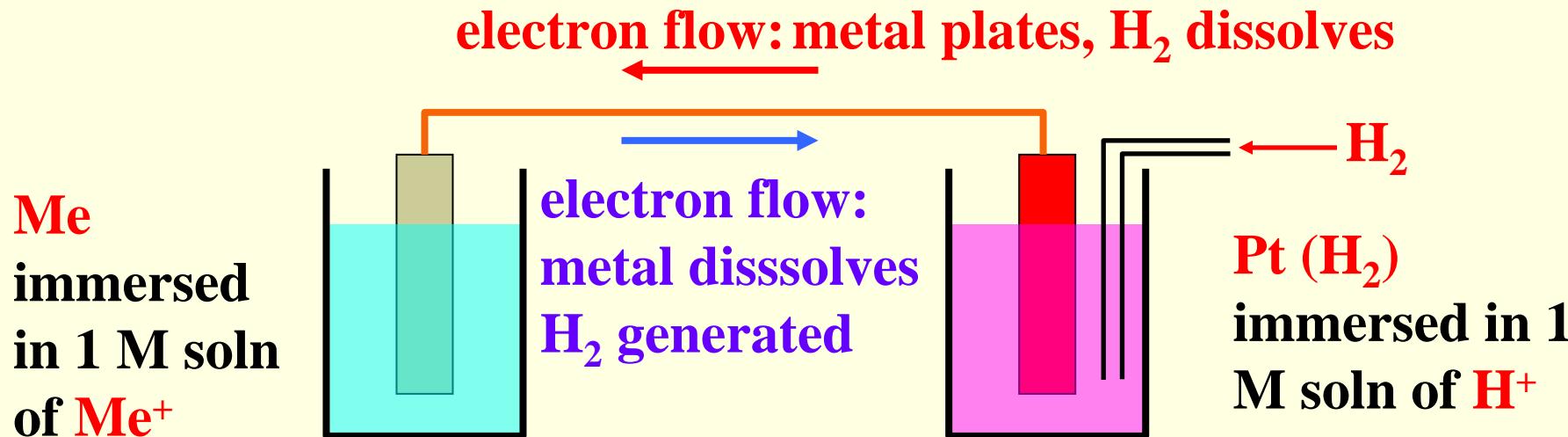
► فلزات را براساس تمایل آنها به اکسیداسیون tendency to oxidation فلزات دیگر زوج می شوند دسته بندی می شوند

► نیم سلول Standard Half-Cell به الکترود فلزی در محلول 1M الکترولیت مربوط (حاوی یون فلز) و در دمای 25°C اطلاق می شود

Chapter Three: Corrosion

THE STANDARD EMF SERIES □

- ▶ جهت مقایسه نیم سلولها half cells با یکدیگر نیاز به تعریف یک سلول استاندارد می باشد
- ▶ الکترود استاندارد هیدروژن (an inert platinum electrode in a 1 M H ions saturated with H₂ gas at 1 atm and 25° C) به عنوان استاندارد
- ▶ الکترود پلاتین در واکنش الکتروشیمیایی شرکت ندارد تنها به عنوان سطحی برای واکنش های اکسید و احیای هیدروژن عمل می نماید



Chapter Three:

Corrosion

THE STANDARD EMF SERIES □

نیشانگر ولتاژ اندازه گیری شده فلزات Electromotive force (emf) series مختلف در مقابل الکترود استاندارد هیدروژن می باشد

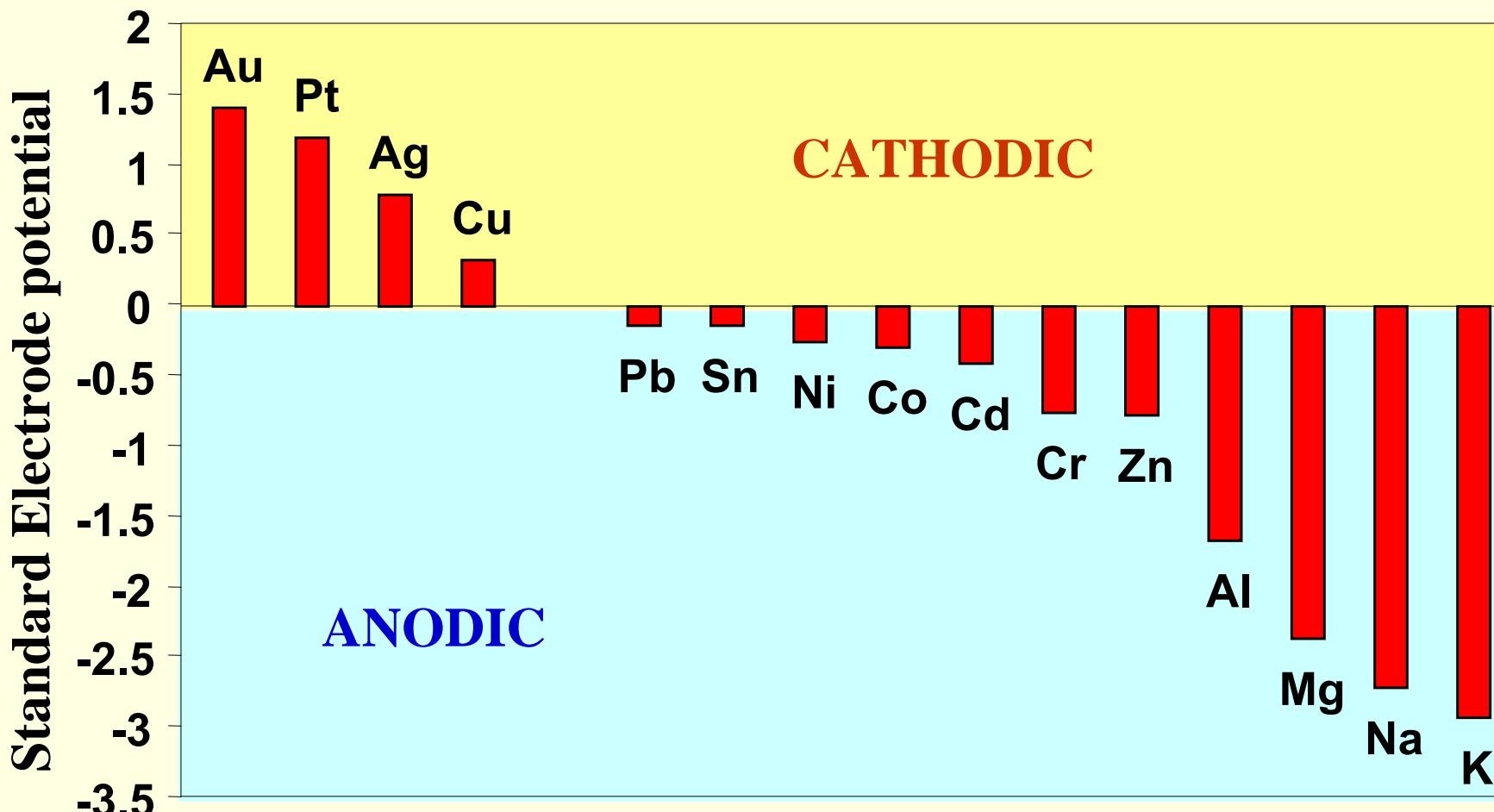
	Electrode Reaction	Standard Electrode Potential, V^\ominus (V)
Increasingly inert (cathodic)	$\text{Au}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{Au}$	+1.420
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Pt}$	~+1.2
	$\text{Ag}^+ + e^- \longrightarrow \text{Ag}$	+0.800
	$\text{Fe}^{3+} + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.771
	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \longrightarrow 4(\text{OH}^-)$	+0.401
	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}$	+0.340
	$2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2$	0.000
	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}$	-0.126
	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}$	-0.136
	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Ni}$	-0.250
	$\text{Co}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Co}$	-0.277
	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Cd}$	-0.403
	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Fe}$	-0.440
	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{Cr}$	-0.744
	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Zn}$	-0.763
	$\text{Al}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{Al}$	-1.662
	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Mg}$	-2.363
	$\text{Na}^+ + e^- \longrightarrow \text{Na}$	-2.714
	$\text{K}^+ + e^- \longrightarrow \text{K}$	-2.924

Chapter Three:

Corrosion

THE STANDARD EMF SERIES □

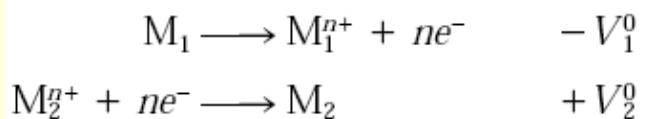
SUSCEPTIBILITY OF A METAL TO CORROSION



Chapter Three: Corrosion

THE STANDARD EMF SERIES □

► ولتاژ های emf نشانگر واکنش کاهش reduction می باشند (electron on left) برای اکسیداسیون جهت واکنش و علامت ولتاژ معکوس می گردند بعنوان مثال



► چون فلز M₁ اکسید می گردد علامت ولتاژ معکوس می گردد (از emf series)



$$\Delta V^0 = V_2^0 - V_1^0$$

پتانسیل کلی واکنش

► واکنش بطور خودبخودی spontaneously پیش می رود در صورتی که V^0 مثبت و در صورت منفی بودن واکنش عکس خود بخودی خواهد بود

► جهت زوج کردن فلزات در جدول emf فلزات پائین تر اکسید می شوند و فلز بالاتر در سری کاهش می یابد (Corrosion)

Chapter Three: Corrosion

INFLUENCE OF CONCENTRATION AND TEMPERATURE ON □ CELL POTENTIAL

در شرایط ایده آل می باشد (فلزات خالص و محلولهای 1M در دمای 25°C بکارگیری الکترودهای غیرخالص و آلیاژها و تغییر غلظت محلول الکترولیتها میتواند باعث تغییر پتانسیل سلول و جهت خود بخودی واکنش اکسید و کاهش گردد

$$\Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]}$$

معادله نرنست

R is the gas constant, *n* is the number of electrons participating in either of the half-cell reactions, and *F* is the Faraday constant, 96,500 C/mol

$$\Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]}$$

در دمای اتاق 25°C

برای واکنشهای خودبخودی ΔV باید مثبت باشد

Chapter Three: Corrosion

THE GALVANIC SERIES □

► در Galvanic Series واکنش پذیری نسبی فلزات و آلیاژها در محیط خاص نظیر آب دریا sea water بیان می‌گردد

► آلیاژ بالای جدول کاتدی inert و فلزات پائین جدول آندی می‌باشند

► در واقع Galvanic Series واکنش پذیری دو فلز در زمانی که در محلول الکترولیت قرار گرفته و اتصال الکتریکی برقرار است نشان می‌دهد (فلز فعال تر متholm خوردنگی می‌شود)

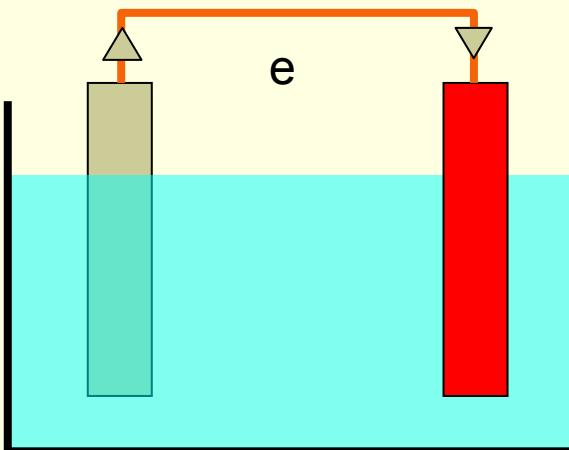
► بطور کلی اکثر فلزات در معرض خوردگی و اکسیداسیون بوده چون دارای پایداری بیشتری در حالت یونی (اکسید) می‌باشند (ترمودینامیکی کاهش انرژی ازاد)

► فلزات اکثراً بصورت ترکیب sulfates وجود دارند

► طلا و نقره استثنایاً می‌باشند

► واکثراً بصورت فلزی می‌باشند

Metal anode
(corroding)



Metal cathode
(inert)



Chapter Three:

Corrosion

THE GALVANIC SERIES

↑	Platinum
	Gold
	Graphite
	Titanium
	Silver
	316 Stainless steel (passive)
	304 Stainless steel (passive)
	Inconel (80Ni-13Cr-7Fe) (passive)
	Nickel (passive)
	Monel (70Ni-30Cu)
	Copper-nickel alloys
	Bronzes (Cu-Sn alloys)
	Copper
	Brasses (Cu-Zn alloys)
	Inconel (active)
	Nickel (active)
	Tin
	Lead
↓	316 Stainless steel (active)
	304 Stainless steel (active)
	Cast iron
	Iron and steel
	Aluminum alloys
	Cadmium
	Commercially pure aluminum
	Zinc
	Magnesium and magnesium alloys

Increasingly inert (cathodic)

Increasingly active (anodic)



Chapter Three: Corrosion

PASSIVITY □

- برخی از فلزات تحت شرایطی خاص واکنش پذیری خود را از دست داده و inert می‌گردند
- خصلت passivity بوسیله chromium, iron, nickel, titanium, ...
- در اثر تشکیل لایه اکسید سطحی بسیار چسبنده و نازک (thin and adherent) بروی فلز بعنوان محافظت از خوردگی بیشتر
- Stainless steel با داشتن حداقل 11% کرم در بسیاری از محیط‌ها مقاوم در برابر خوردگی می‌باشد
- Al نیز passive می‌باشد در بسیاری از محیط‌ها
- در صورت صدمه به فیلم اکسید سطحی مجدداً و به سرعت تشکیل می‌گردد
- تغییر در غلظت و نوع محیط خورنده می‌تواند فلز passive را به حالت فعال برگرداند و ایجاد خوردگی نماید



Chapter Three: Corrosion

THE GALVANIC SERIES □

Metals and alloys in seawater

INCREASINGLY
ACTIVE
(ANODIC)

- Stainless steel (active)
- Cast iron
- Steel or Iron
- Al alloys
- Cadmium (Cd)
- Al pure (commercially)
- Zinc (Zn)
- Magnesium -Mg alloys





Chapter Three: Corrosion

THE GALVANIC SERIES □

Metals and alloys in seawater

Bronzes (Cu-Sn)

Copper (Cu)

Brasses (Cu-Zn)

Inconel (active)

Ni (active)

Tin (Sn)

Lead (Pb)

“NEUTRAL”



Chapter Three: Corrosion

THE GALVANIC SERIES □

Cu-Ni alloys
Monel (70 Ni-30 Cu)
Nickel (passive)
Inconel (80 Ni-13Cr-7 Fe) (passive)
304 Stainless steel (passive)
316 Stainless steel (passive)
Silver (Ag)
Ti
Graphite
Gold (Au)
Platinum (Pt)

INCREASINGLY
INERT
(CATHODIC)



Chapter Three: Corrosion

CORROSION RATES □

▶ پتانسیل‌های نیم سلولها تمايل به انجام واکنش driving force, or the tendency را نشان می‌دهند و اطلاعاتی از چگونگی و سرعت انجام این واکنشها بدست نمی‌دهند corrosion rate

▶ با وجود ΔV مثبت و بزرگ، واکنش اکسیداسیون و خوردگی می‌تواند در یک بازه زمانی طولانی و کند انجام گیرد slow rate

▶ از دید مهندسی پیش‌بینی سرعت واکنش خوردگی اهمیت دارد بنابراین پارامترهای دیگر باید مورد توجه قرار گیرند predicting the rate system corrode

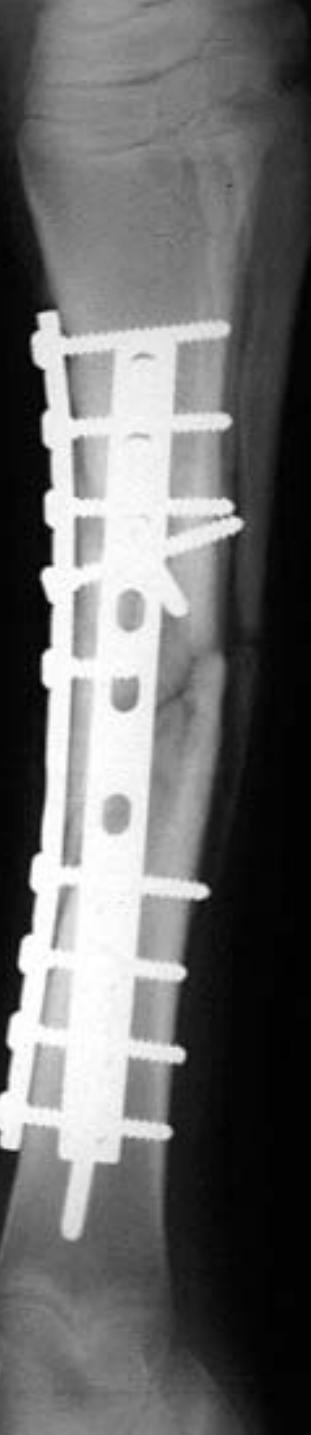
▶ از بین رفتن فلز در اثر خوردگی rate of material removal به عنوان پارامتری جهت تعیین سرعت خوردگی بکار می‌رود:

Corrosion Penetration Rate (CPR) به عنوان کم شدن ضخامت فلز بر واحد زمان تعریف می‌گردد

$$CPR = \frac{KW}{\rho At}$$

W weight loss after exposure time t ; ρ density and A exposed specimen area, K is a constant,

▶ واحد CPR بر حسب (mpy). mils/y و (where 1 mil 0.001 in.)mm/yr



Chapter Three: Corrosion

ENVIRONMENTAL EFFECTS □

- متغیر های محیطی environment variables در خصوص خوردگی: سرعت مایع fluid velocity، دما temperature، و ترکیب شیمیایی composition که بر روی خوردگی فلز تاثیر گذار میباشد
- بطور کلی افزایش fluid velocity باعث افزایش rate of corrosion میگردد
- اکثر واکنشهای شیمیایی با افزایش دما افزایش سرعت خواهند داشت که شامل واکنشهای خوردگی نیز می گردد
- افزایش غلظت corrosive species محیط خورنده (H ions in acids) معمولاً باعث افزایش rate of corrosion می گردد
- با افزایش غلظت مواد خورنده امکان passive شدن فلزاتی که قابلیت passivity دارند وجود دارد (active-to-passive transition: کاهش خوردگی)
- فلزات cold work شده (برای افزایش مقاومت) بیشتر در معرض خوردگی می باشند heat treated more susceptible to corrosion
- در زمانی که قطعه فلزی در محیط های خورنده مورد استفاده واقع می گردد cold working باید مورد توجه واقع گردد



Chapter Three: Corrosion

FORMS OF CORROSION □

► خوردگی فلزات بسته به نحوه وقوع به هشت دسته تقسیم می گردد:

Uniform▪

Galvanic▪

Crevice▪

Pitting▪

Intergranular▪

Selective leaching▪

Erosion-Corrosion▪

Stress corrosion▪



Chapter Three: Corrosion

FORMS OF CORROSION □

Uniform Attack ♦

- یک نوع خوردگی الکتروشیمیائی بوده که با شدت یکسان و یکنواخت equivalent intensity در تمامی سطح رخ می دهد و اغلب باقیمانده از خود بجا می گذارد
- از نظر میکروسکوپی واکنش reduction و oxidation بصورت random بر روی سطح اتفاق می افتد
- مثالهای معمول زنگ زدن آهن و فولاد و سیاه شدگی silverware
- متداول ترین نوع خوردگی می باشد

Galvanic Corrosion ♦

- در خصوص دو فلز مختلف که بصورت الکتریکی اتصال دارند در محلول الکترولیت
- فلز less noble خوردگی میشود (مثال: خوردگی پیچهای فولادی در تماس با Brass در کشتنی)

Chapter Three: Corrosion

FORMS OF CORROSION □

Galvanic Corrosion ♦

➤ میزان خوردگی بسته به سطح آند و کاتد که در مجاورت الکتروولیت قرار دارند بستگی دارد: برای یک کاتد مشخص هرچه آند کوچکتر خوردگی آن سریع‌تر خواهد بود (وابستگی خوردگی به دانسیته جریان به سطح current density per unit area

➤ دانسیته جریان بالاتری در سطح آند کوچکتر (برای کاتد مشخص) برقرار می‌گردد

➤ جهت کاهش خوردگی : Galvanic

- در صورت نیاز به جفت کردن فلزات با یکدیگر، دو فلز نزدیک بهم در سری انتخاب گردد
- سطح آند تا حد امکان بزرگ انتخاب گردد
- از عایق الکتریکی مابین زوج فلزات استفاده شود
- بصورت الکتریکی الکترود آندی سوم, third, anodic metal را به دو الکترود دیگر متصل گردد



Chapter Three: Corrosion

FORMS OF CORROSION □

Crevice Corrosion ♦

▶ نوعی خوردگی الکتروشیمیایی که در اثر اختلاف غلظت یونها و یا گازهای حل شده در محلول الکترولیت و یا در دو محل مختلف یک فلز رخ می‌دهد
two regions of the same metal piece

▶ این نوع خوردگی در درز و شکافها، فرو رفتگی‌ها، درز زیر محل دفع dirt، و یا محصولات خوردگی در مکانی که محلول را کد stagnant و تخلیه اکسیژن depletion می‌گردد رخ می‌دهد

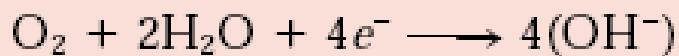
▶ درز و شکاف باید به اندازه کافی جهت نفوذ محلول وسیع و برای راکد شدن کوچک و narrow باشد

▶ مکانیسم این نوع خوردگی :



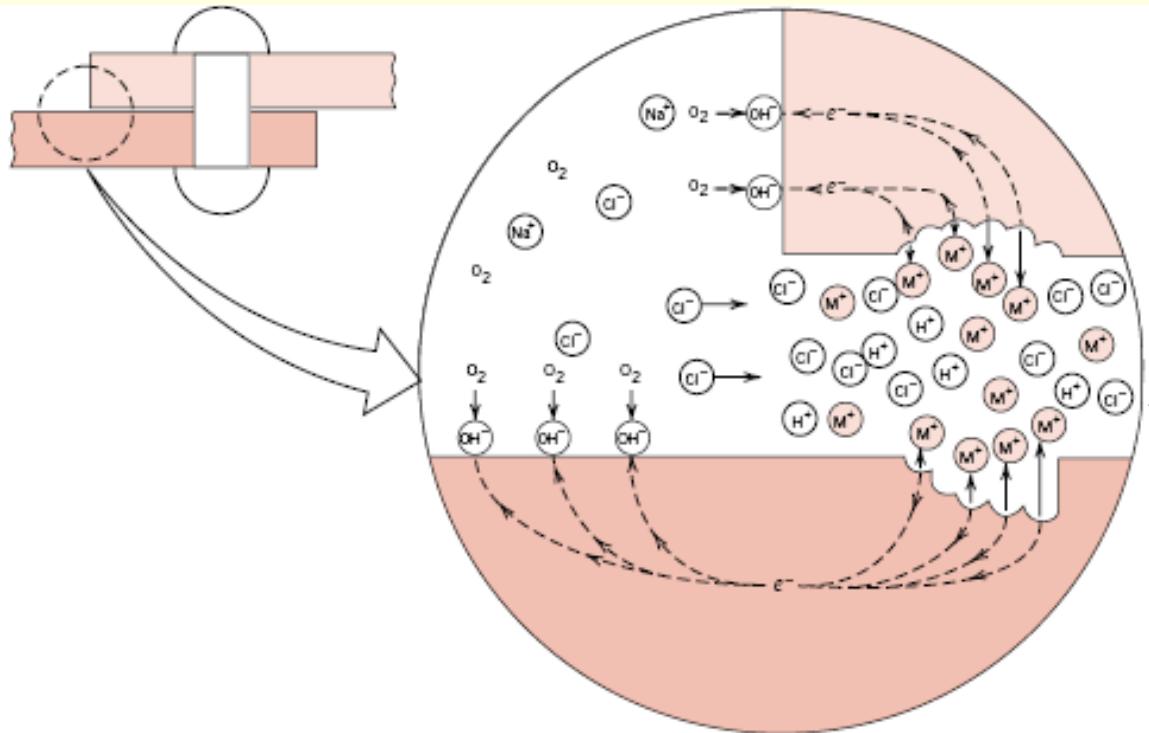
▶ در محل depletion اکسیژن فلز اکسید می‌گردد

▶ الکترونهای آزاد شده از طریق فلز به محل adjacent هدایت و مصرف در واکنش کاهش می‌گردند



▶ در اکثر محلولهای آبی و در محل درز crevice ایجاد یونهای H و Cl می‌گردد که خورنده corrosive می‌باشند

Chapter Three: Corrosion



FORMS OF CORROSION □

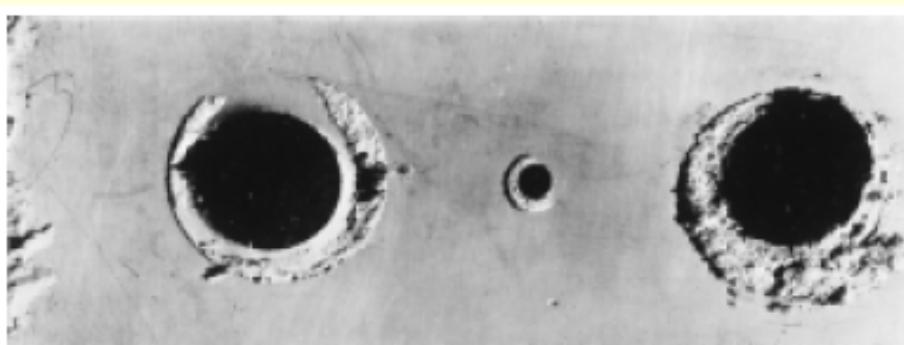
Crevice Corrosion ♦

«فلزاتی که قابلیت passive شدن دارند معمولاً دچار این نوع خوردگی می‌شوند بدلیل از بین رفتن فیلم و اکسید سطحی بوسیله یونهای H و Cl^-

► روشهای کاهش Crevice corrosion:
■ استفاده از welding بجای پرچ و یا پیچ و مهره

■ در صورت امکان از nonabsorbing و اشراستفاده گردد

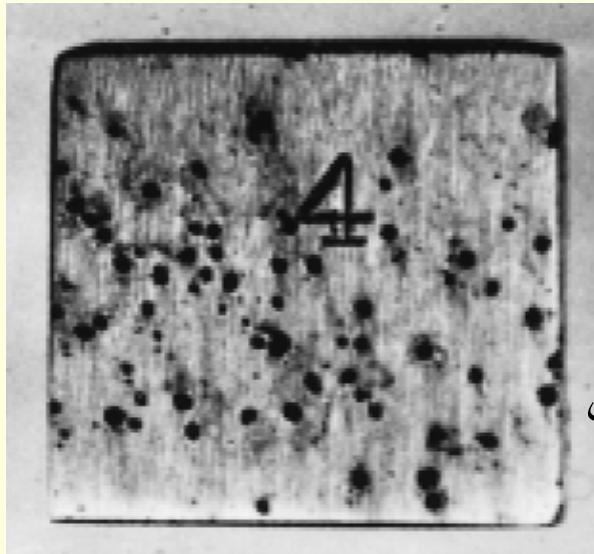
■ طراحی سیستم به نحوی که راکد شدن رخند و تخلیه صورت گیرد drainage



Chapter Three: Corrosion

PITTING

- نوعی خوردگی موضعی localized که در نتیجه سوراخ و چاله های کوچک ایجاد میگردد small pits and holes
- این نوع خوردگی materials loss کمی دارد و اغلب تا شکست failure فلز مشخص نمی گردد undetected
- مکانیسم این نوع خوردگی مشابه با crevice می باشد: اکسیداسیون در سوراخ pit انجام می گردد و احیا در سطح surface
- در اثر نیروی gravity و نفوذ از بالا به پائین pit به سمت بائین downward رشد می نماید



- Pit معمولاً از نقايس سطحي نظير خراش ها scratch و يا تغييرات جزئي در تركيب ايجاد ميشود
- سطح polish شده كمترى نشان مى دهد
- Stainless Steel در معرض اين نوع خوردگي است (افزودن 2% مولييدن افزايش مقاومت)

Chapter Three: Corrosion

INTERGRANULAR CORROSION ♦

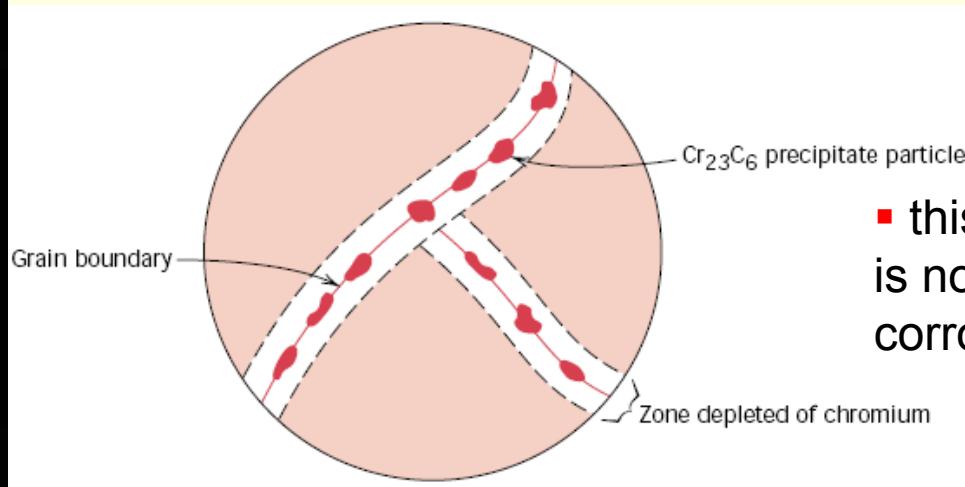
➤ خوردگی در ناحیه grain boundaries درخصوص برخی آلیاژها در محیط های خورنده خاص

➤ در اثر این نوع خوردگی نمونه از محل مرز دانه از هم پاشیده و متلاشی می گردد disintegrate

➤ درخصوص stainless steel بویژه در زمانی که در دمای $500-800^{\circ}\text{C}$ حرارت داده شود sensitized می گردد و مستعد این نوع خوردگی

➤ در اثر حرارت کربن و کرم به ناحیه مرز دانه diffuse کرده و تولید کاربید هائی نظیر Cr_{23}C_6 می نماید

➤ نفوذ کرم باعث ایجاد ناحیه chromium-depleted zone در مجاورت مرز دانه می گردد



- this grain boundary region is now highly susceptible to corrosion

Chapter Three: Corrosion

FORMS OF CORROSION □

INTERGRANULAR CORROSION ♦

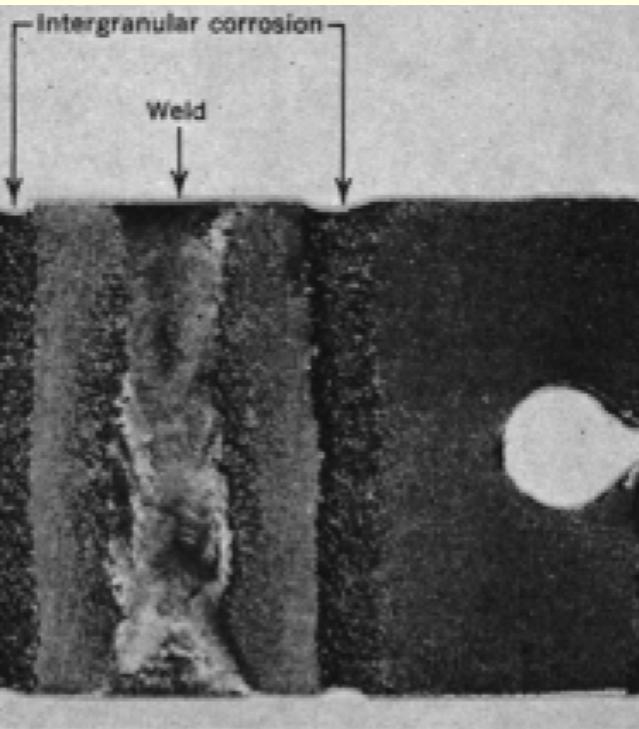
► مشکل حاد بويژه در خصوص
(Weld Decay)

► روش‌های کاهش این نوع خوردگی در SS :

- عملیات حرارتی در دمائی بالاتر به نحوی که رسوبات کاربید کرم مجددا حل گردد
redissolved

■ کاهش میزان کربن به کمتر از 0.03 wt%

■ آلیاژ سازی stainless steel با عنصری نظیر Nb یا Ti نیوبیم که تمایل بالاتری جهت ترکیب با کربن و تشکیل کاربید داشته و نتیجتا کرم در محلول جامد solid solution باقی بماند



Weld Decay in SS



Chapter Three: Corrosion

FORMS OF CORROSION □

SELECTIVE LEACHING ♦

- خوردگی آلیاژها در زمانی که یکی از عناصر خاص preferentially در معرض خوردگی واقع می‌گردد
- معمول ترین مثال خوردگی dezincification of brass می‌باشد که در ضمن این خوردگی روی Zn از آلیاژ شسته می‌شود copper–zinc brass alloy
- تاثیر منفی بروی خواص مکانیکی بدلیل خارج شدن روی و باقی ماندن مس در ناحیه خورده شده porous mass of copper
- رنگ ماده از زرد به قرمز (رنگ مس تغییر می‌یابد)
- در خصوص آلیاژهای دیگر شامل aluminum, iron, cobalt, chromium, احتمال preferential removal وجود نیز رخ می‌دهد

EROSION–CORROSION ♦

- این نوع خوردگی در اثر حرکت مایع خورنده در برگیرنده حمله شیمیائی chemical و خوردگی مکانیکی Mechanical abrasion or wear attack
- تمامی فلزات و آلیاژها در معرض این نوع خوردگی قرار دارند بویژه فلزاتی که قابلیت passive شدن و تشکیل فیلم سطحی را دارا می‌باشند

Chapter Three: Corrosion

EROSION-CORROSION ♦

► Abrasive action فیلم سطحی را از بین برده و فلز را در معرض خوردگی قرار میدهد

► در صورتی که فیلم سطحی قابلیت تشكیل مجدد و سریع رانداشته باشد خوردگی میتواند شدید باشد

► این نوع خوردگی با شیارها و خطوط موج surface grooves روی سطح که مشخصه حرکت مایع می باشد شناسائی می گردد

► مایع خورنده می تواند تاثیرات قابل توجهی بروی خوردگی داشته باشد: افزایش سرعت یا خورنده مایع (fluid velocity and being more erosive)

► مایعات حاوی حباب bubbles و یا ذرات معلق جامد باعث تشدید خوردگی می شوند

► معمول در لوله کشی ها piping بویژه در نقاط اتصال نظیر زانو و خمیدگی ها bends, elbows,

▪ جهت کاهش این نوع خوردگی طراحی مسیر گردش مایع به نحوی که تلاطم و ضربه کمتری داشته باشد turbulence and impingement

▪ مواد مقاومت در برابر erosion resistant materials و خارج سازی particulates or bubbles



Chapter Three: Corrosion

FORMS OF CORROSION □ STRESS CORROSION ♦

▶ نوعی خوردگی که نتیجه ترکیب tensile stress و محیط خورنده environment می باشد

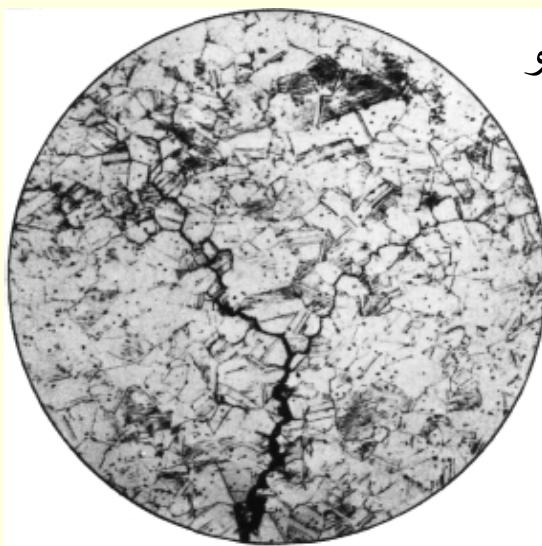
▶ فلزاتی inert در برخی از محیط‌های خورنده در تحت stress در معرض خوردگی واقع می شوند

▶ ترک کوچک ایجاد و در مسیر عمود بر stress پیشرفت propagate کرده و نهایتا به شکست failure قطعه منجر می گردد

▶ در خصوص فلزات brittle مشکل حاد تربوده به نسبت فلزات ductile

▶ اکثر فلزات و آلیاژها تحت تاثیر moderate stress و در محیط خاص دچار این خوردگی می‌گردند:

■ Stainless steel در محیط حاوی یونهای کلراید و Brass در محیط آمونیاکی



Stress corrosion
cracking in Brass

Chapter Three: Corrosion

FORMS OF CORROSION □ STRESS CORROSION ♦

که تولید این نوع خوردگی را می نماید الزاما external نمی باشد و می تواند باقیمانده residual در اثر عوامل :

- تغییرات دمائی سریع و انقباض

- درآلیاژ های دو فازی که فاز های مختلف coefficient of expansion

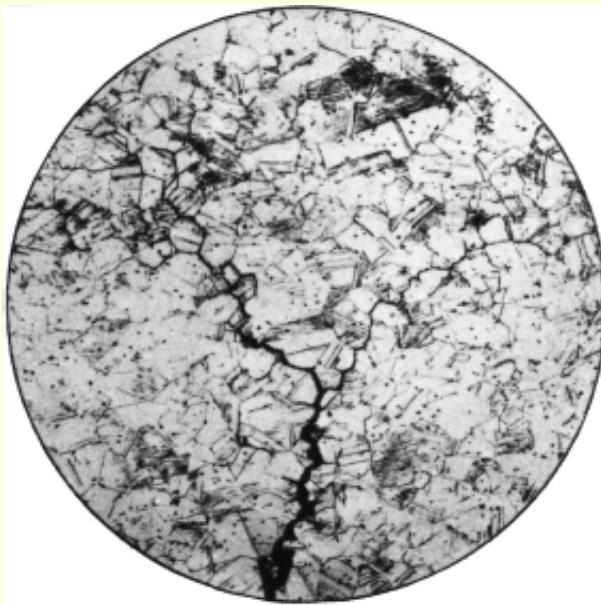
- محصولات خوردگی که تولید gas و یا ذرات جامد می نمایند در داخل قطعه can give rise to internal stress entrap

جهت کاهش این نوع خوردگی قاعدهتا باید
stress را کاهش داد:

- کاهش بار و نیروی وارد the external load

- افزایش سطح مقطعی که نیرو برآن عمود است
cross-sectional area perpendicular to the applied stress

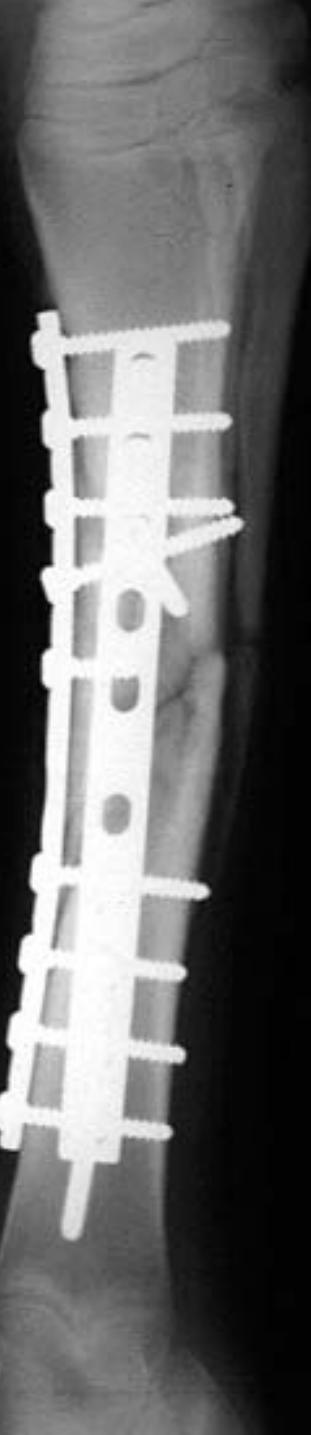
- عملیات حرارتی مناسب جهت خارج کردن
stress



Chapter Three: Corrosion

HYDROGEN EMBRITTLEMENT □

- کاهش tensile strength و ductility در اثر نفوذ اتم H به داخل فلز
- نوعی applied or residual tensile stress در نتیجه failure ترک می گردد
- هیدروژن در شکل اتمی به داخل شبکه بلوری crystal lattice نفوذ و با وجود غلاظت بسیار کم باعث ایجاد ترک crack می گردد
- مکانیسمهای پیشنهادی اکثرا بر اساس interference of dislocation motion بوسیله dissolved hydrogen می باشد
- جهت وقوع hydrogen embrittlement نیاز به منبع هیدروژن و همچنین امکان تشکیل فرم اتمی آن میباشد
- نظیر تمیزکاری pickling، آبکاری electroplating، محیطهای حاوی بخار آب و دمای بالا (در فرایندهای welding and heat treatment)، حضور سولفور(H₂S) و ترکیبات آرسنیک
- فلات با ساختار FCC (Austenitic SS) مقاومت بالاتری نشان می دهد بدليل بالا بودن ductility ذاتی این فلات (strain hardening) باعث افزایش susceptibility to embrittlement می گردد
- روشهای کاهش: عملیات حرارتی جهت افزایش ductility ، از بین بردن منبع H، در دمای بالا جهت dissolve baking alloy کردن H



Chapter Three: Corrosion

CORROSION ENVIRONMENTS □

- محیط های خورنده شامل هوا atmosphere، محلول های آبی ، خاک soils، حلالهای معدنی، نمک ها، و بدن انسان می باشد
- بر مبنای tonnage هوا atmosphere بالاترین میزان خوردگی را ایجاد میکند
- اکسیژن محلول در moisture عامل و agent اصلی خوردگی می باشد
- Fresh water شامل اکسیژن محلول و همچنین مینرالها می باشد
- Sea water شامل 3.5% salt می باشد همچنین مینرالها و مواد آلی (معمولای خورنده تر از fresh water باعث pitting and crevice corrosion می باشند)
- Cast iron, steel, aluminum, copper, brass, and some stainless steels are generally suitable for freshwater use
- Titanium, brass, some bronzes, copper–nickel alloys, and nickel–chromium–molybdenum alloys are highly corrosion resistant in seawater
- خاک در برگیرنده گستره وسیعی از مواد خورنده می باشد:
 - تغییرات در ترکیب compositional variables شامل رطوبت، اکسیژن، نمک، مواد اسیدی و قلیایی و اشکال مختلف باکتریها
 - اقتصادی ترین فلزات برای سازه های Cast iron and carbon steels زیرزمینی می باشند



Chapter Three: Corrosion

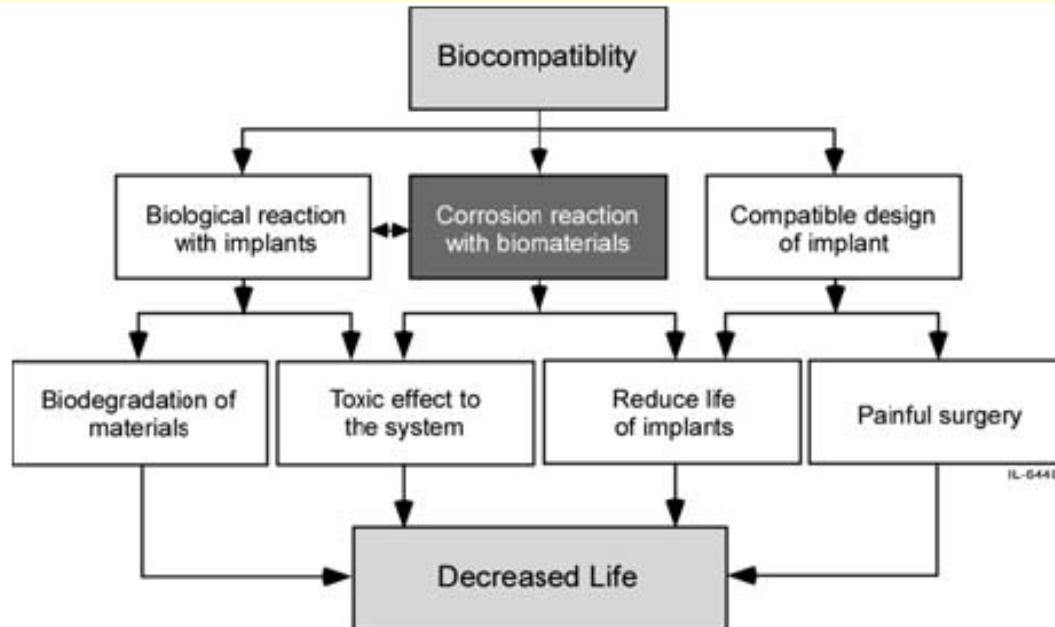
BIODEGRADATION OF METALS □ *General issues and concerns* ♦

- در محیط های بیولوژیک فلزات اعم از noble or passivated در معرض خوردگی قرار دارند
- برای اینکه یک فلز در بدن به عنوان Corrosion resistance در نظر گرفته شود corrosion rate <0.00025 mm/yr
- نقش مهمی در فرایند خوردگی degradation فلزات دارا می باشد
- محیط های بیولوژیک از نظر ترکیب شیمیایی ثابت نبوده و دائما در حال تغییر بوده:
- میزان اکسیژن variations in oxygen content
- در دسترس بودن رادیکالهای آزاد و یونها availability of free radicals and ions
- فعالیتهای سلولی cellular activity
- فرایند خوردگی در بدن steady-state نبوده و بسته به شرایط می تواند خفته و مجددا به حالت فعال active و یا quiescent تبدیل گردد

Chapter Three: Corrosion

BIODEGRADATION OF METALS □ *General issues and concerns* ♦

ニاز اولیه برای هر biomaterial می باشد وابسته به عوامل مختلفی می باشد: ➤ طراحی نامناسب implant، خوردگی و واکنش نامناسب بافت موردنظر با implant می توانند منجر به گردد ➤ زمانی که یک ماده خارجی در نتیجه خوردگی وارد بدن می گردد، بافت به روشاهای مختلف به آن واکنش نشان میدهد

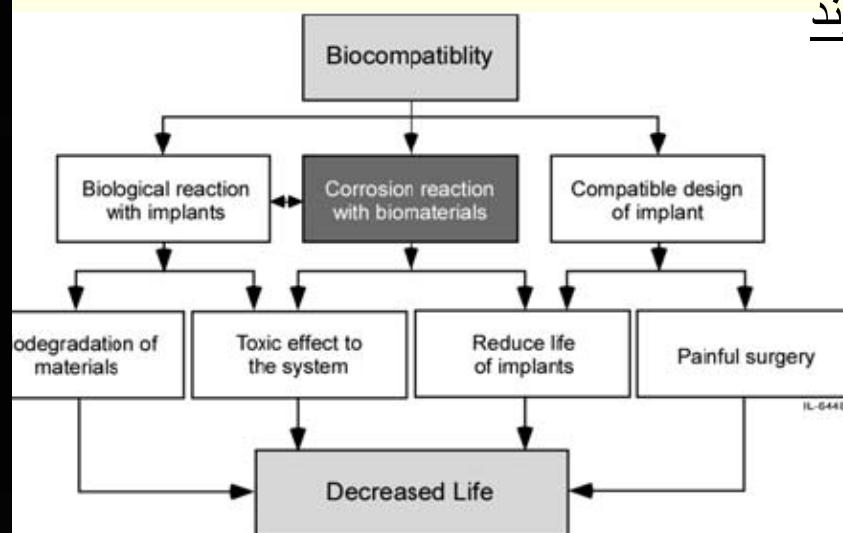


Chapter Three: Corrosion

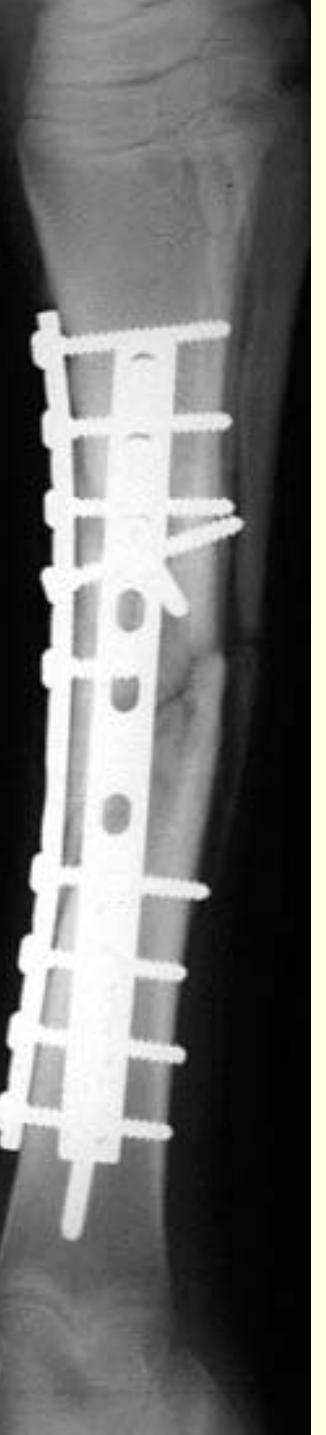
BIODEGRADATION OF METALS □ *General issues and concerns* ♦

- این واکنشها ناخواسته بوده و می توانند باعث hypersensitivity گردد
- Hypersensitivity پاسخ immediate or delayed به تماس با فلزات، محصولات خوردنگی و یا نمکهای فلزی metallic salts می باشد
- یونهای فلزی می توانند باعث cytotoxicity, genotoxicity, گردد carcinogenicity

➤ عناصر فلزی می توانند بعنوان sensitizers برای مشکلات مذکور عمل نمایند
بنابراین نباید از حد مشخصی فراتر روند



➤ Most metal ions have ability to form complexes with proteins, such **metallo-organic** complexes can induce allergy in the body.



Chapter Three: Corrosion

BIODEGRADATION OF METALS □ *General issues and concerns* ♦

- این فلزات شامل Be, Ta, Ti, V, Ni و سپس sensitizer نیکل معمول ترین می باشند به ترتیب Co و Cr می باشند
- اغلب این فلزات در حال حاضر مورد استفاده میباشند:

stainless steel, Ni: 13–15%, Cr: 17–19%, and Mo: 2–4%;
Co–Cr alloy, Ni~1%, Co: 62–67%, Cr: 27–30%, and Mo: 5–7 %;
Ti alloys: Ti: 89–91%, Al: 5.5–6.5%, and V: 3.5–4.5%

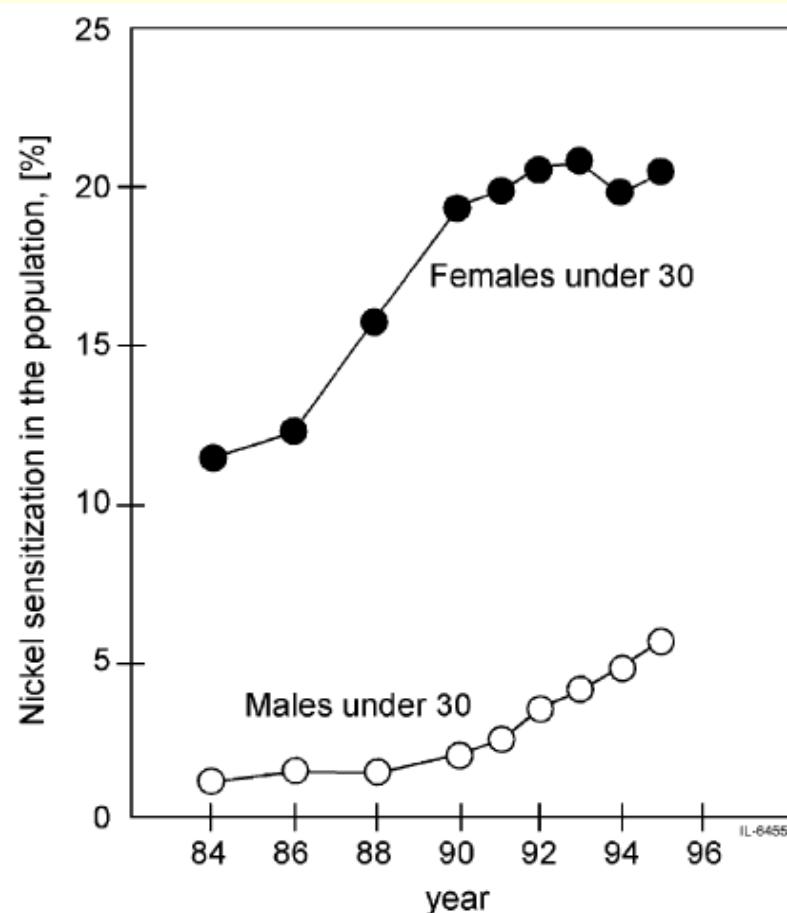
- نیکل Ni برای toxicity و تمایل به ایجاد allergies شناخته شده است
- اثرات سمی بروی سلول ها می باشد که باعث مرگ سلولی ، تغییر در غشا membrane ، و جلوگیری از فرایند های آنزیمی سلول
- ایجاد جهش های ژنی می نماید که باعث تغییرات بروی ژن ها و یا کروموزومها می گردد
- کمک به ایجاد تومور در بدن می نمایند Carcinogenic elements
- در خصوص فلزات خاصیت Carcinogenic آنها بستگی به oxidation state, solubility, concentration دارد

Chapter Three:

Corrosion

BIODEGRADATION OF METALS □ General issues and concerns ♦

► اطلاع از نوع و مکانیسم واکنش foreign elements with tissue جهت انتخاب مواد برای ساخت biomaterials الزامی می باشد (مکانیسم اکثرو واکنشها دقیقا مشخص نمیباشد)



► Electrochemical wear, fatigue, pitting/ crevice and galvanic corrosion are the most observed forms of corrosion in the body.

Chapter Three: Corrosion

BIODEGRADATION OF METALS □

Corrosion of metallic material in physiological environment ♦

عنوان یکی از محیط‌های خورنده شدید **physiological solution (body fluid)** در نظر گرفته می‌شود to metallic biomaterials

خوردگی **metallic implants** در محیط بدن از راههای مختلف تاثیرگذار است:

- از طریق ایجاد یونهای فلزی **non-biocompatible**
- از طریق کاهش عمر قطعه فلزی **implant life** و نتیجتاً اعمال جراحی مجدد (**costly and painful**)
- نهایتاً کاهش طول عمر انسان

عنوان مثال خوردگی **stainless steel** تولید یونهای **Fe, Cr, Ni** تیتانیم و آلیاژ‌های آن تولید یونهای **V, Al** و آلیاژ‌های **Co** تولید یونهای **Cr, Co** مینماید

يونهای فلزی به میزان **success implant** نیزبستگی دارد: (بیمار با **well functioning Ti-alloy total joint replacement components** تا 3 برابر **failed implant** دارد و بیمار با **Serum Ti** 50 برابر)

يونهای فلزی در بافت اطراف **implant** تجمع کرده و یا به بخش‌های دیگر بدن **transport** می‌گردد و در طول زمان ایجاد مشکل می‌نمایند (اندازه گیری یونها در بیماران دارای **implant** و مقایسه با افراد کنترل)

Chapter Three: Corrosion

BIODEGRADATION OF METALS □

Corrosion of metallic material in physiological environment ♦

➤ عملکرد biomaterials در بدن بصورت قابل توجهی وابسته به ترکیب آب میان بافتی implant در اطراف body fluid دارد

➤ Body fluid (biofluid) شامل مایع داخل سلولهای بافت (intracellular fluid) و خارج از سلول های بافت (extracellular fluid) می باشد

➤ Extracellular fluid شامل خون blood (plasma) و لف lymph می باشد و به لحاظ شیمیایی متمایز از intracellular fluid می باشد

➤ salts, trace metals, amino acids, sugars, proteins, cells, از نظر ترکیب شیمیایی بسیار پیچیده و شامل

➤ این مواد تولید کننده آنیون ها نظیر: chloride (Cl^-), phosphate (PO_4^{3-}), sodium Na^+ , potassium K^+ و کاتیونها نظیر bicarbonate (HCO_3^-), calcium (Ca), and magnesium (Mg) می نمایند

➤ یک نوع buffer می باشد که pH ان 7.35–7.45 می باشد

Chapter Three: Corrosion

BIODEGRADATION OF METALS □

Corrosion of metallic material in physiological environment ♦

- حضور پروتئینها و ماکرومولکولها در محیط بدن از طریق دخالت در واکنشهای anodic or cathodic در فرایند خوردگی دخیل می گردند:
- پروتئینها می توانند واکنشهای تعادلی خوردگی را برهم بزنند از طریق مصرف محصولات واکنشهای اکسایش یا کاهش
- در خصوص فلزات passive پایداری فیلم و اکسید سطحی وابسته به دو عامل electrode potentials and the pH of the solution می باشد:
- پروتئینها می توانند در نقش حامل الکترون electron carrying roles بروی پتانسیل الکترود electrode potential تاثیرگذارند
- باکتریها می توانند بشكل موضعی بروی pH تاثیرگذار باشند از طریق واکنشهای متابولیکی که تولید محصولات اسیدی acidic products می نماید
- پایداری اکسید سطحی فلزات همچنین به میزان و دردسترس بودن اکسیژن بستگی دارد: جذب پروتئین ها بروی سطح biomaterial باعث محدود شدن fusion اکسیژن و ایجاد oxygen-deficient areas می نماید

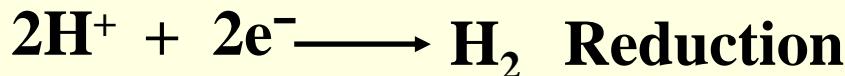


Chapter Three: Corrosion

BIODEGRADATION OF METALS □

Corrosion of metallic material in physiological environment ♦

► واکنش کاتدی معمولاً تولید هیدروژن می‌نماید



► تجمع این محصولات می‌تواند واکنشهای کاتدی را محدود سازد و درنتیجه واکنش خوردگی را کاهش دهد

► از طرف دیگر bacteria امکان مصرف هیدروژنهای تولیدی را داشته و نقش مهمی در فرایند خوردگی ایفا می‌نمایند

► دو راه اصلی و کلی برای مقابله با مشکل خوردگی فلزات در بدن در نظر گرفته شده است :

► استفاده از Noble metals (Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Rh)

► استفاده از Passivated metals: Cr containing metal

(stainless steels, Co-Cr alloys), Ti and Ti alloy

Chapter Three: Corrosion

BIODEGRADATION OF METALS □

Corrosion of metallic material in physiological environment ♦

- در میان آنیونها یون کلراید Cl^- بیشتر از مابقی یونها باعث تشدید خوردگی در implants می گردد
- نتیجتاً باعث ایجاد یونهای فلزی و اختلال در trace metal ions می گردد
- اختلال در trace metal ions باعث تغییر در واکنشهای بیوشیمیایی بدن می گردد
- مثلاً تغییرات آهن Fe می تواند باعث کم خونی anemia در low dosage و صدمه به کار کبد high dosage می گردد
- بخش عمده تحقیقات *in vitro* در خصوص خوردگی در محلولهای سنتزی که با افزودن انواع نمکهای حاوی کلراید انجام می گردد
- مطالعات و تحقیقات بوسیله محلولهای حاوی بخش آلی نظیر پروتئین ها بروی خوردگی metallic implants نشان داده است که تغییرات بسیار کوچک در خوردگی implant تاثیر قابل توجهی در طول عمر device دارد
- بنابراین جهت افزایش طول عمر device اطلاع از عملکرد آنها در محیط بدن بیمار ضروری می باشد

Chapter Three: Corrosion

BIODEGRADATION OF METALS ☐

Corrosion of metallic material in physiological environment ♦

➤ مطالعات خوردگی در خصوص orthopedic implants معمولاً در محیط Hank's, Ringer's solution, and artificial saliva

- Hank's solution is a salt solution that is made from CaCl_2 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, KCl, KH_2PO_4 , NaHCO_3 , NaCl, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and glucose
- Ringer's solution contains NaCl, CaCl_2 , KCl, and NaHCO_3 in de-ionized water
- در خصوص مواد دندانی فلزات در synthetic saliva مورد تحقیق و بررسیهای خوردگی قرار می گیرند

➤ مواد اصلی در artificial saliva عبارتند از:
 Ca^{2+} , CO_3 , P, Mg^{2+} , Na^+ , SCN^- , Cl^- , NH_4^+ , and the pH is near neutral

بعلاوه مواد آلی organic نظیر glucoproteins, viscosity که نقش در حفظ دارد

➤ بطور کلی مکانیسم خوردگی biomaterials و نقش یونهای مختلف در بدن بصورت واضح مشخص نمی باشد

Characteristics	Stainless steels	Cobalt-base alloys	Ti and Ti-base alloys
Designation	ASTM F-138 (316 LDVMO)	ASTM F-75 ASTM F-799 ASTM F-1537 (cast and wrought)	ASTM F-67 (ISO 5832/II) ASTM F-5832/II) ASTM F-1295 (cast and wrought)
Principal alloying elements (wt %)	Fe (balance) Cr (17–20) Ni (10–14) Mo (2–4)	Co (balance) Cr (19–30) Mo (0–10) Ni (0–37)	Ti (balance) Al (6) V (4) Nb (7)
Advantages	cost, availability, processing	wear resistance, corrosion resistance, fatigue strength	Biocompatibility corrosion resistance minimum modulus fatigue strength
Disadvantages	long-term behavior, high modulus	high modulus	low wear resistance, low shear resistance
Application	temporary devices (fracture plates, screws, hip nails) used for THRs stems	dentistry casting, prostheses stems load-bearing components in TJR (wrought alloys)	in THRs (with modular Co-Cr-Mo or ceramic) femoral heads, long-term permanent devices (nails, pacemakers)

ترکیب شیمیایی Artificial Saliva

Ca ⁺⁺	CO ₃	Mg ⁺⁺	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SCN ⁻	P	NH ₄ ⁺	pH
5.80	000	00e	58.60	14.64	32.19	00	16.79	00	6.7
00	7.10	00	00	27.14	29.80	2.5	4.70	4.10	6.8
00	00	00	25.74	28.16	29.84	2.24	4.7	4.1	-
00	17.85	00	21.48	33.49	28.07	3.4	2.98	00	6.7
1.43	6.45	00	20.5	11.55	23.22	2.3	5.1	4.35	-
1.5	15.00	00	00	37.5	3.00	00	15.00	00	-
1.0	17.86	00	00	51.14	37.08	00	1.0	00	-