

## توليد آلياژ حافظه دار Ni-Ti به روش آلياژ سازي مکانیکی

سيدخطيب الاسلام صدرنژاد<sup>(۱)</sup>، عليرضا سلاحي<sup>(۲)</sup>

۱ و ۲ - دانشکده مهندسي و علم مواد - دانشگاه صنعتي شريف

### چکیده

در اين مقاله، آخرين دستاوردهای تحقيقاتی در باره کاربرد روش «آلياژ سازي مکانیکی» برای ساخت پودر آلياژي NiTi در ايران ارائه شده است. تأثير عوامل مهم طراحی مانند نسبت وزن گلوله به پودر، مدت آسیابکاری و نوع و اندازه پودر بر میزان آمورف شدگی محصول مورد بررسی قرار گرفته و نشان داده شده است که با افزایش زمان آسیابکاری، ابتدا خورد شدن (۶ ساعت اول) و سپس آمورف شدن ذرات تحقق می پذیرد. تکمیل فرایند آمورف شدن مستلزم انتخاب نسبت وزن گلوله به پودر مناسب و آسیابکاری به مدت نسبتاً طولانی (بیش از چند شبانه روز) است. تولید NiTi بستگی به میزان آمورف شدگی داشته و با افزایش زمان آسیابکاری، شرایط لازم برای آلياژ سازي مکانیکی فراهم می شود.

واژه های کلیدی: آلياژ سازي مکانیکی، نایتینول، حافظه دار، آمورف، پودر، آسیاب

### مقدمه

آلياژ سازي مکانیکی، روشی برای تأمین ماده اولیه مورد مصرف در ساخت قطعات دارای شکل نیمه نهایی از طریق پرس و زیتتر کردن است. از آنجا که محصول فرایند پودری شکل است، لذا می تواند برای تولید قطعات پیچیده و ریز مستقیماً بکار گرفته شود. تمامی مزیت های روش پودر مانند عدم نیاز به پرداخت نهایی، دقت ابعادی، به شکل نهایی در آوردن قطعه و همگنی ساختار همراه با مزیت های دیگر از قبیل عدم نیاز به زیتتر سازی طولانی و امکان تولید ترکیبات ناپایدار و شبه پایدار نیز از این طریق قابل دستیابی است. از مشکلات این روش، احتمال آلودگی ماده و عدم امکان کنترل دقیق ترکیب نهایی است.

استفاده از روش «آلياژ سازي مکانیکی» برای تولید آلياژ حافظه دار Ni-Ti در سال های اخیر مطرح شده، اما هنوز جوانتر از آن است که در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار گیرد. لذا تحقیق برای برطرف کردن مشکلات

تکنولوژیکی و ابهامات نظری آن بعنوان رقیب و یا مکملی برای روشهای متداول «ذوب و ریخته‌گری»، «متالورژی پودر» و «سنتز احتراقی» هنوز در جریان است.

بنیامین<sup>۱</sup> و ولین<sup>۲</sup> برای تولید آلیاژ IN.835 ODS، اولین بار در سال ۱۹۷۳، از روش آلیاژ سازی مکانیکی استفاده کردند [۱]. اما آلیاژ سازی مکانیکی Ni-Ti در سال ۱۹۸۸ توسط باتزاتی<sup>۳</sup> و همکارانش انجام گرفت [۲]. از آنجا که پودر Ni-Ti برای تولید ایمپلنتهای اتصال استخوان و اعضای مصنوعی موجودات زنده می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد، لذا ساخت قطعات پیچیده از آلیاژ حافظه‌دار Ni-Ti که ساختشان به روشهای فعلی نظیر سنتز احتراقی و ریخته‌گری تحت خلأ مشکل است، به شیوه آلیاژ سازی مکانیکی آسانتر است. آلیاژ سازی مکانیکی ترکیبی از دو فرایند جوش سرد و شکست است که در اثر برخورد گلوله-پودر-گلوله در آسیای پر انرژی اتفاق می‌افتد. این فرایند را می‌توان به سه مرحله کلی تقسیم کرد:

● **مرحله مقدماتی** در این مرحله در اثر وقوع دو فرایند جوش و شکست، ذرات تشکیل کامپوزیتهای لایه‌ای چند صد میکرونی می‌دهند. تشکیل این کامپوزیتهای در حضور ذرات شکسته شده پودر اولیه اتفاق می‌افتد. همچنین ذرات پودر اولیه در ذرات مرکب (کامپوزیت) قابل تشخیص می‌باشند. در این مرحله ترکیب شیمیایی از ذره‌ای به ذره دیگر بسیار متغیر است.

● **مرحله میانی** با ادامه فرایند در اثر تکرار پدیده شکست و جوش سرد، کامپوزیتهای ریز و ریزتر شده و حل شدن عناصر آلیاژی در پودر فلز زمینه به دلیل افزایش موضعی دما تسهیل می‌شود. همچنین اعمال کار سرد بسیار زیاد بر پودر، مسیرهای کوتاهی (در حد  $\mu\text{m}$ ) با انرژی محرکه کم برای نفوذ فراهم خواهد کرد. انرژی لازم برای وقوع این پدیده از جذب انرژی جنبشی گلوله‌ها توسط ذرات پودر تأمین می‌شود.

● **مرحله نهایی** با نزدیک شدن به مراحل پایانی، ترکیب شیمیایی هر دانه پودر به سمت ترکیب اولیه میل خواهد کرد. در این مرحله پودرها بسیار ریز شده و فواصل بین لایه‌های کامپوزیت به کمتر از  $1\mu\text{m}$  خواهد رسید. البته هنوز در بعضی از ذرات تجمع عناصر آلیاژی خواهیم داشت. در این مرحله سختی ذرات پودر به ماکزیمم مقدار خود خواهد رسید [۳]. شکل ۱ مراحل تشکیل پودر آلیاژی را به صورت تصویری نمایش می‌دهد [۴]. نرخ انجام فرایند به سطح تماس ابتدایی و نفوذ واکنشگرها درون فاز تشکیل شده بستگی دارد [۵]. لذا هر عاملی که این دو پارامتر را تحت تأثیر قرار دهد می‌تواند باعث جلو انداختن و یا به تعویق انداختن مراحل سه گانه آلیاژ سازی و تغییر زمان آن شود.

## روش تحقيق

براده برداری از یک شمش نیکل با خلوص ۹۹/۹۰ درصد توسط فرز صفحه تراش انجام شد. براده‌های بدست آمده درون یک آسیاب ارتعاشی به پودر تبدیل شده و پودرهای کوچکتر از ۹۰ میکرون از طریق الک کردن جدا شدند. تیتانیوم اسفنجی با خلوص ۹۹/۹ درصد نیز توسط آسیاب به ابعادی کوچکتر از ۹۰ میکرون پودر شد. برای جلوگیری از اکسید شدن مواد، آسیاب ارتعاشی مورد استفاده برای پودر کردن براده‌ها و تیتانیوم اسفنجی در حین آسیاب کاری، با آب صفر درجه سانتیگراد خنک شد.

برای از بین بردن اکسید نیکل حاصل از عملیات براده برداری، پودر نیکل به مدت نیم ساعت در دمای ۴۸۰ درجه سانتیگراد توسط هیدروژن احیاء شد. ده گرم از دو پودر ساخته شده نیکل و تیتانیوم با نسبت ۵۰ درصد اتمی با یکدیگر مخلوط شده و به روش تفرق اشعه ایکس<sup>۱</sup> آنالیز شد. مخلوط پودری سپس در یک آسیاب سیاره‌ای با ۵ عدد فولاد کروم دار با نسبت وزن گلوله به پودر  $\frac{۷}{۱}$  با دور موتور ۲۸۸ دور بر دقیقه در محیط الککل متانول با درجه خلوص ۹۹/۹۶ درصد درون یک ظرف پلی آمیدی آسیاب شد. شکل ۲ نمای تصویری آسیاب سیاره‌ای را نشان می‌دهد. یک نمونه به مدت ۱ ساعت و نمونه دیگر به مدت ۲۴ ساعت آسیاب شد. نمونه آسیاب شده به مدت ۲۴ ساعت، تحت اتمسفر آرگون، در دمای ۹۲۰ درجه سانتیگراد آنیل شد تا فازهای آمورف شده ساختار کریستالی خود را باز یابند.

سری دوم آزمایشها بر مخلوط هم‌اتمی (۵۰% اتمی از هر یک) پودر تیتانیوم با اندازه تقریبی ۴۰ میکرون و پودر نیکل با اندازه تقریبی ۵ میکرون - هر دو خارجی با خلوص ۹۹/۹۹ درصد - انجام شد. مخلوط پودری همراه با سه عدد گلوله فولاد کرم‌دار به قطر ۱۵ میلیمتر با نسبت وزن گلوله به پودر  $\frac{۱}{۱}$  درون یک ظرف پلی آمید تحت آسیاب قرار گرفته و در فواصل زمانی هر ۲ ساعت یکبار مورد نمونه برداری و آنالیز قرار گرفت. نفوذ درهم عناصر سازنده تیتانیوم و نیکل در ذرات پودر پس از آسیابکاری به مدت ۱۰ ساعت با استفاده از تصویر برداری نقطه‌ای<sup>۲</sup> با استفاده از میکروسکوپ روبشی<sup>۳</sup> مورد بررسی قرار گرفت.

## نتایج

تأثیر عملیات آسیابکاری بر آنالیز اشعه ایکس<sup>۴</sup> مخلوط پودری ساخته شده در آزمایشگاه در شکل ۳ نشان

1- XRD

2- Dot Mapping

3- SEM

1- XRD

داده شده است. تأثیر زمان آسیابکاری بر نمودار اشعه ایکس نمونه‌های ساخته شده از پودر خارجی (سری دوم) در شکل ۴ نشان داده شده است. آنالیز اشعه ایکس نمونه آنیل شده در دمای ۹۲۰ درجه سانتیگراد تحت آرگون پس از ۲۴ ساعت آسیابکاری مخلوط ساخته شده در آزمایشگاه، در شکل ۵ نشان داده شده است. تصویر نقطه‌ای اشعه ایکس<sup>۱</sup> با میکروسکوپ روبشی<sup>۲</sup> از سطح مقطع پودر آسیاب شده به مدت ۱۰ ساعت در شکل ۶ نشان داده شده است.

## بحث

یکی از شرایط لازم برای انجام آلیاژ سازی مکانیکی، وقوع پدیده آمورف شدن است. آمورف شدن پودر در اثر کار سرد فراوانی است که ایجاد تعداد زیاد نابجایی را در ساختار نمونه باعث شده و مسیرهایی با انرژی محرکه کم برای نفوذ را بوجود می‌آورد. شروط لازم برای آمورف شدن بقرار زیر است:

۱ - حداقل دو عنصر در فرایند حاضر باشند،

۲ - انتالپی انحلال عناصر در هم -  $\Delta H^S$  - عدد منفی دارای قدر مطلق بزرگی باشد و

۳ - عناصر بتوانند در یکدیگر نفوذ کنند.

نکته حائز اهمیت،  $\frac{1}{4}$  تا  $\frac{1}{3}$  بودن انرژی محرکه لازم برای انجام نفوذ از طریق نابجایی نسبت به انرژی محرکه لازم برای انجام نفوذ در حالت عادی است. این خاصیت سبب تسهیل عملیات ساخت آلیاژ در نمونه‌های آمورف شده از طریق روشهای مکانیکی می‌شود [۷].

کار سرد اگر چه ممکن است بدو باعث اندکی افزایش در شدت اشعه به دلیل ریز شدن ذرات شود، ولی نهایتاً به سبب ایجاد عیوب ساختاری کاهش دهنده انرژی تحریک نفوذ، باعث افزایش سرعت آمورف شدن و کوتاه و پهن شدن پیکهای اشعه ایکس می‌شود. شکل ۳ ارتفاع و عرض پیکهای عناصر موجود در سیستم بلافاصله بعد از مخلوط شدن، پس از یک ساعت آسیاب کاری و بعد از ۲۴ ساعت آسیاب کاری را نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود، اگر چه فرایند آمورف شدن حتی پس از ۲۴ ساعت آسیاب کاری هم کامل نشده، اما بطور نسبی تحقق یافته؛ بطوریکه کاهش ارتفاع و افزایش عرض پیکهای XRD در اثر وقوع این پدیده را می‌توان در شکل ملاحظه کرد. این نتایج با دستاوردهای تحقیقات قبلی در مورد تأثیر مدت آسیابکاری بر آمورف شدن پودر  $Ni_{50}Ti_{50}$  قابل مقایسه است [۲].

عدم تکميل فرايند آمورف شدن ممکن است به علت کافي نبودن انرژی گلوله‌ها باشد. کافي نبودن انرژی گلوله‌ها دو علت می‌تواند داشته باشد: ۱- زياد بودن تعداد که برهم‌کنش گلوله/گلوله را می‌افزايد و از مقدار برهم‌کنش گلوله/پودر می‌کاهد [۸] و ۲- کم بودن نسبت وزن گلوله به پودر ( $\frac{V_p}{V_g}$ ) که نمی‌تواند انرژی کافي برای وقوع پديده آمورف شدن را تأمین می‌کند.

شکل ۴ تشکیل فازهای جديد  $TiO_2$ ،  $TiO$ ،  $NiO$  و  $Ti_2O_3$  به سبب ناخالصیهای گاز آرگون مورد استفاده در نمونه‌ای که ۲۴ ساعت آسیاب کاری و سپس در محیط آرگون آنیل شده را نشان می‌دهد. تشکیل مقدار ناچیز فاز  $NiTi$  با توجه به آمورف شدن جزئی ساختار نیز در شکل قابل ملاحظه است. عدم حضور فاز نیمه پایدار  $Ni_3Ti$ ، با وجود فزونی سرعت تشکیل آن نسبت به فاز  $NiTi$ ، در این آزمایش قابل توجه است. دلیل این امر می‌تواند طولانی شدن زمان آسیابکاری باشد که حرکت آلیاژ تشکیل شده به سمت حالت پایدار را سبب شده است. در صورت متوقف کردن فرايند در زمانهای کوتاهتر و نمونه‌برداری و آنالیز نمونه، انتظار می‌رود شاهد تشکیل فازهایی نظیر  $Ni_3Ti$  باشیم [۸، ۹].

مقایسه نمودارهای شکل ۵ نشان می‌دهد که افزایش زمان آسیابکاری در آزمایشهای سری دوم (با استفاده از پودرهای خارجی)، ابتدا سبب ازدیاد و سپس باعث کاهش شدت پیکها شده است؛ درحالیکه تحقیقات محققین قبلی [۲] و نتایج آزمایشهای سری اول (شکل ۳) فقط کاهش شدت پیک را نشان می‌دهد. برای توجیه مطلب، مکانیزم عملیات را می‌توان متشکل از دو مرحله دانست: (۱) خورد شدن ذرات تا رسیدن به اندازه بهینه برای آنالیز XRD [۱۰] و (۲) آمورف شدن ساختار تا رسیدن به ترکیب مطلوب  $NiTi$ . در مرحله اول افزایش شدت پیک به علت ریز شدن اندازه ذرات و در مرحله دوم کاهش شدت پیک به علت له شدن ساختار کریستالی و غالب شدن اثر آمورف شدگی است.

علاوه بر تغییر شدت، پهنای پیکهای XRD نیز با افزایش زمان آسیابکاری تغییر می‌کند؛ بطوریکه با افزایش شدت پیک بین ساعتهای ۲ تا ۶، از پهنای آنها کاسته شده و با کاهش شدت بین ساعتهای ۶ تا ۸ و ۸ تا ۱۰، پهنای آنها کمی افزایش یافته است (شکل ۵). در شکل ۶ تصویر یک دانه تیتانیوم بعد از ۱۰ ساعت آسیابکاری همراه با آنالیز نقطه‌ای اشعه ایکس عناصر نیکل و تیتانیوم نشان داده شده است. پراکندگی نسبتاً یکنواخت نیکل در دانه تیتانیوم، مؤید انجام فرايند نفوذ در اثر انجام عملیات آسیابکاری است. از آنجا که نفوذ یک فرايند زمانبر است، بنابراین با افزایش مدت و مقدار آسیابکاری، انتظار می‌رود میزان انحلال و تشکیل آلیاژ نیز فزونی یابد. بنابراین، روند تغییرات نشان می‌دهد که ادامه عملیات آسیابکاری می‌تواند سبب تکميل فرايند آمورف شدن و نهایتاً ایجاد شرایط لازم برای آلیاژ سازی مکانیکی شود.

## نتیجه‌گیری

- با انتخاب بهینه «تعداد گلوله» و «نسبت وزن گلوله به پودر»، انرژی کافی برای انجام فرایند آمورف شدن از طریق کار سرد می‌تواند تأمین شود.
- میزان آمورف شدن تابع زمان آسیابکاری بوده و تکمیل آن مستلزم آسیابکاری به مدت طولانی است.
- شدت پیکهای XRD تابع دو عامل اندازه دانه و مقدار کار سرد است؛ بطوریکه در صورت وجود قابلیت خورد شدن، طی ۶ ساعت اول اثر ریز شدن پودر بر اثر آمورف شدن غلبه داشته و طی ساعتهای بعد اثر آمورف شدن بر اثر ریز شدن غالب می‌شود.
- با افزایش آمورف شدگی، امکان تولید NiTi افزایش یافته و شرایط آلیاژسازی مکانیکی فراهم می‌گردد.

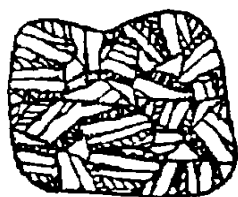
## تشکر و قدردانی

بدینوسیله از همکاریهای بی‌دریغ آقایان دکتر وحدتی، دانش مسلک، مهرجو و محمدپور سپاسگزاری نموده و از شورای پژوهشهای علمی کشور به خاطر حمایت مالی از طرح تحقیقات ملی شماره ۲۵۰۷ قدردانی می‌شود.

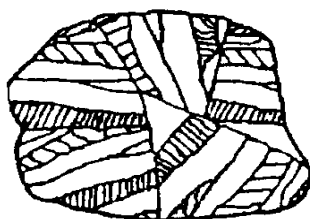
## مراجع

- 1 - J. S. Bengain, T. E. Volin, "The Mechanism of Mechanical Alloying"; Met. Trans. A, Vol. 5, 1974, p. 1929.
- 2 - G. Cocco, S. Enzo, L. Schiffini and L. Bahezzati, "X-ray Diffraction Study of the Amorphization Proces by Mechanical Alloying of the Ni-Ti System", Mater. Sci. and Eng., Vol. 97, 1988, p. 43.
- 3 - M. B. Bever, Engclopedia of Materials Science and Engineering, 1988, Pergamon Press, P. 2901.
- 4 - D. Maurice and T. H. Courtney, "Modelling of Mechcnical Alloying, Part III Application of Computational Programs", Met. Trans. A, Vol. 26, 1995, p. 2437.
- 5 - G. B. Schaffer and P. G. McCormick, "On the Kinetics of Mechanical Alloying", Met. Trans. A, Vol. 23, 1992, P. 1285.

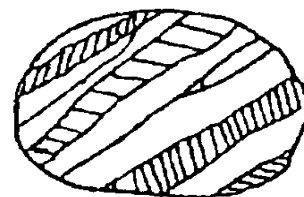
- 6 - P. Le Brun, L. Froyen and L. Delaey, "The Modelling of the Mechanical Alloying Process in Planetary Ballmills: Comparison Between Theory and In-Situ Observation", Mater. Sci. and Eng., Vol 16A, 1993, P. 75.
- 7 - R. Sundaresan, A. G. Jackson, S. Krishnamurthy and F. H. Froes, "Study of Formation of the Amorphous Phase in Metallic Systems by Mechanical Alloying", Mater. Sci. and Eng., Vol. 97, 1998, P. 115.
- 8 - B. S. Murty, M. Mohan Rao and S. Ranganathan, "Milling Maps and Amorphization During Mechanical Alloying", Acta Metall. Mater., Vol. 43, 1995, No. 6, P. 2443.
- 9 - Y. Makifuchi, Y. Terunuma and M. Nagumo, "Structural Relaxation in Amorphous Ni-Ti Alloy Prepared by Mechanical Alloying", Mater. Sci. and Eng. A, Vol. 226-228, 1997, P. 312.
- 10 - B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, 2nd-Edition, 1978, Addison Wesley Publishing Company, Inc., P. 282.



نهایی

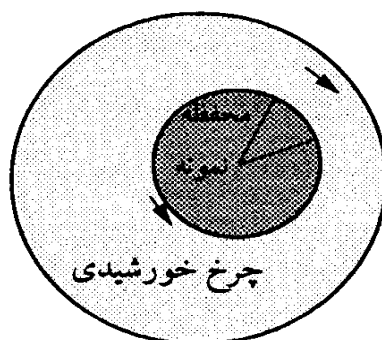


میانی



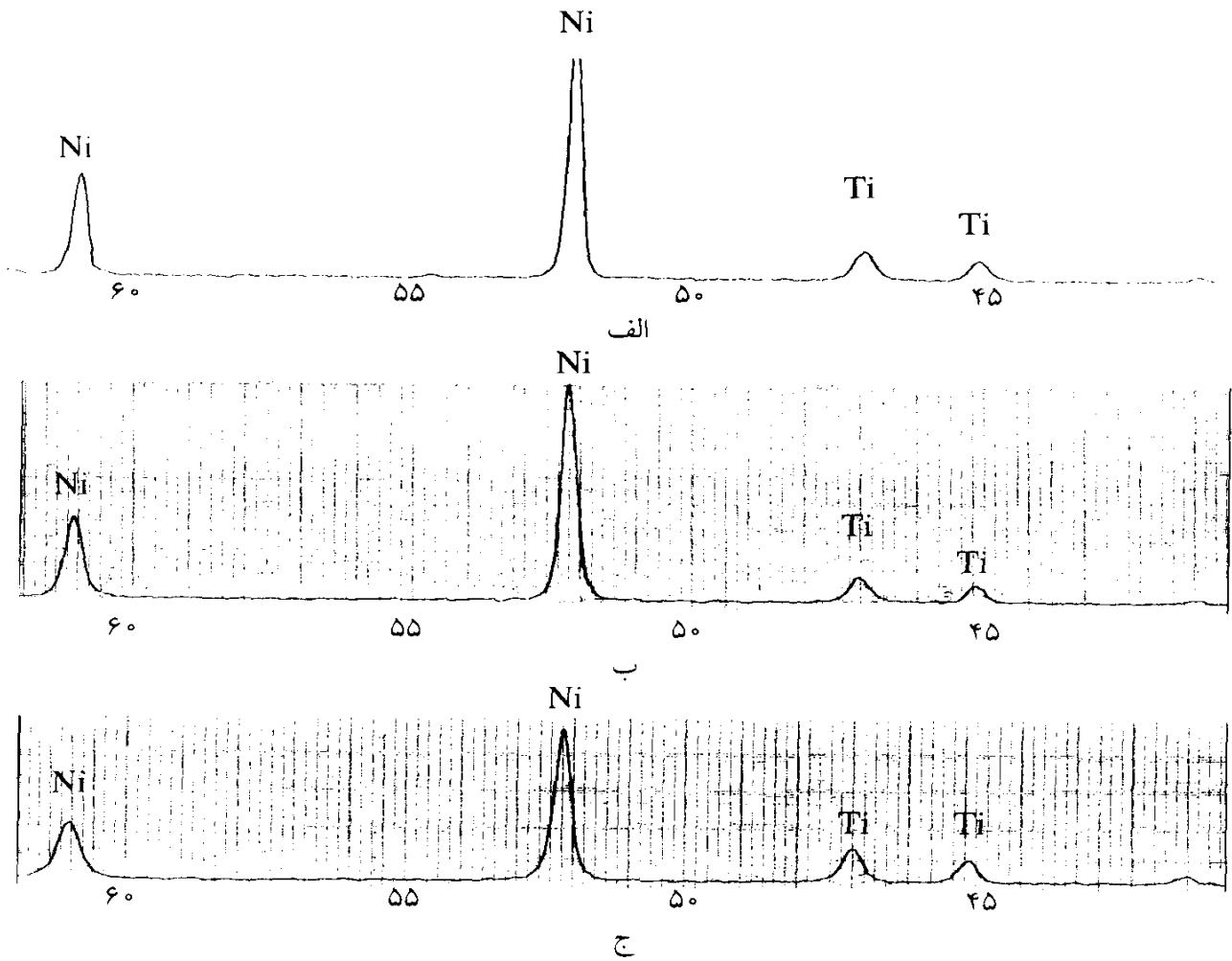
ابتدایی

شکل ۱: مراحل آلیاژسازی مکانیکی [۳].

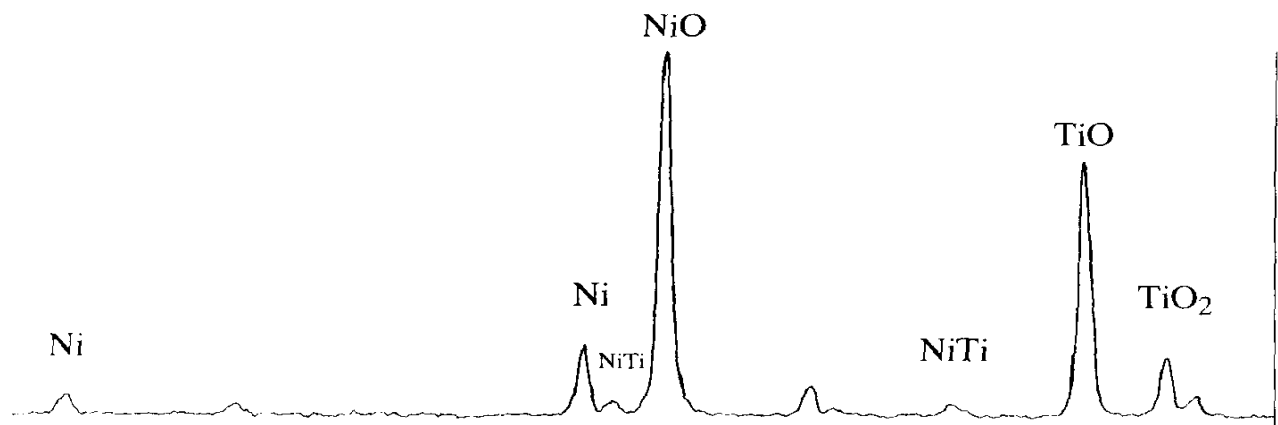


شکل ۲: نمای تصویری آسیاب سیاره‌ای [۶].

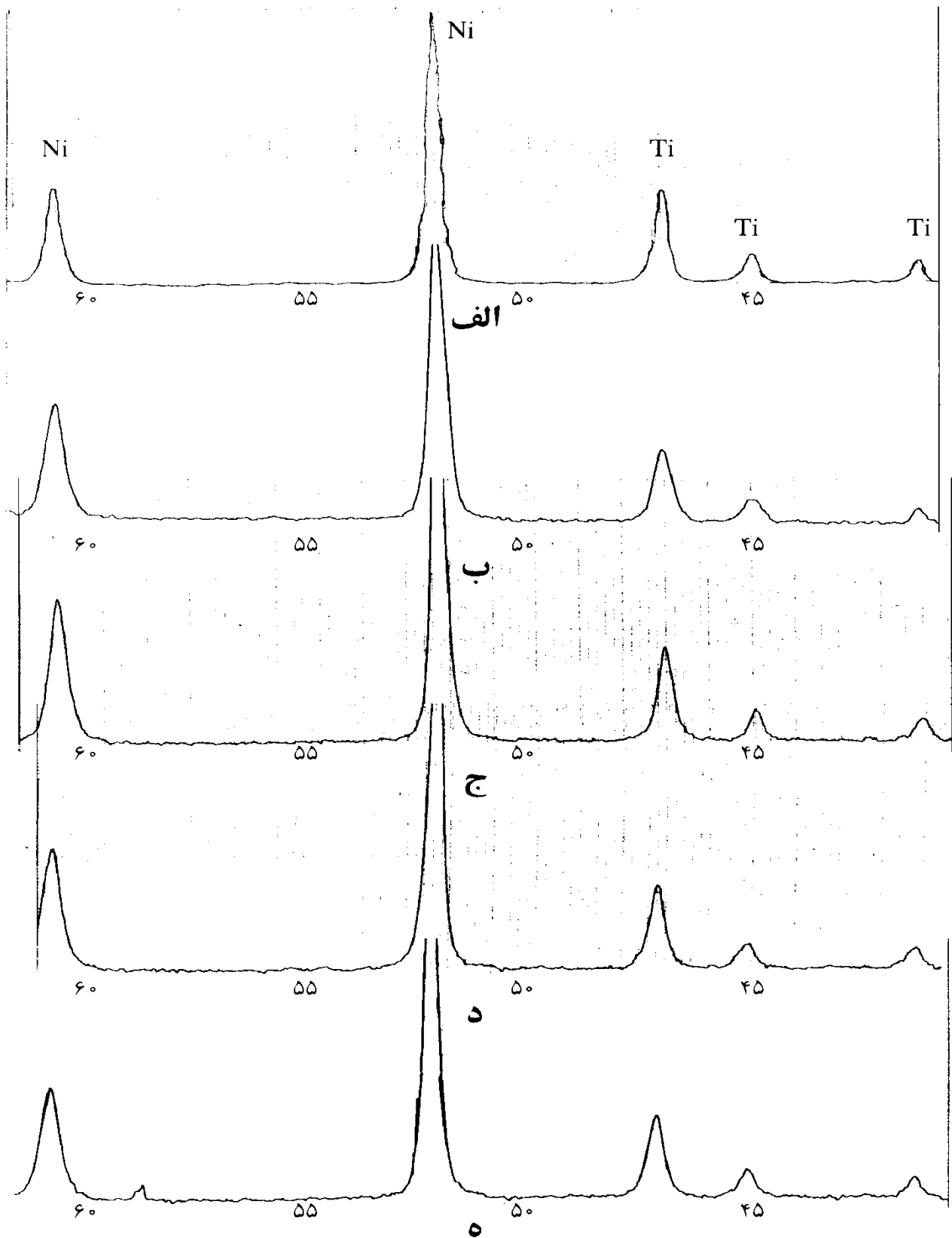




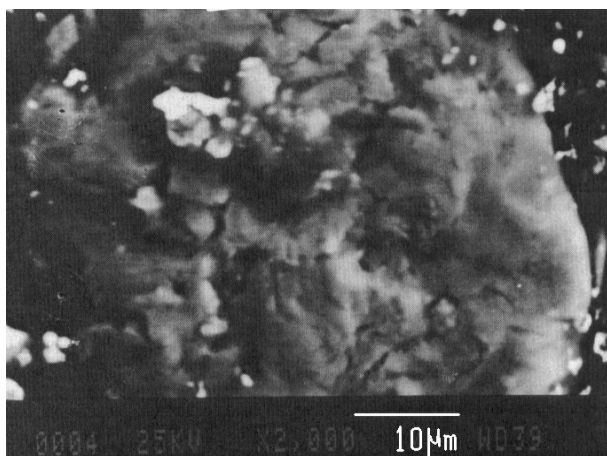
شکل ۳ - نمودار XRD پودر  $Ni_{50}Ti_{50}$  (الف) بلافاصله بعد از مخلوط شدن، (ب) بعد از یکساعت آسیابکاری و (ج) بعد از ۲۴ ساعت آسیاب کردن.



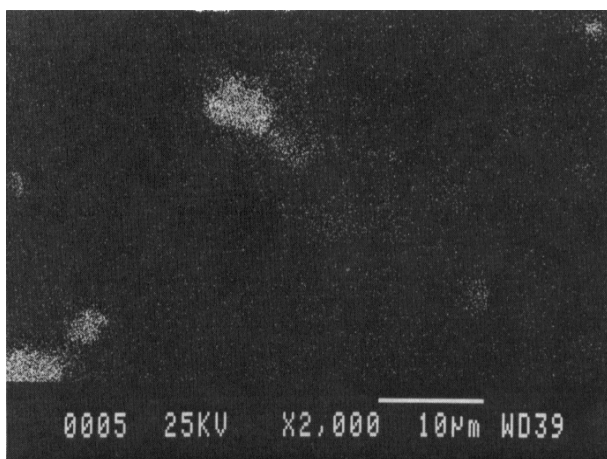
شکل ۴ - نمودار XRD پودر  $Ni_{50}Ti_{50}$  بعد از آتیل شدن در  $920^{\circ}C$ .



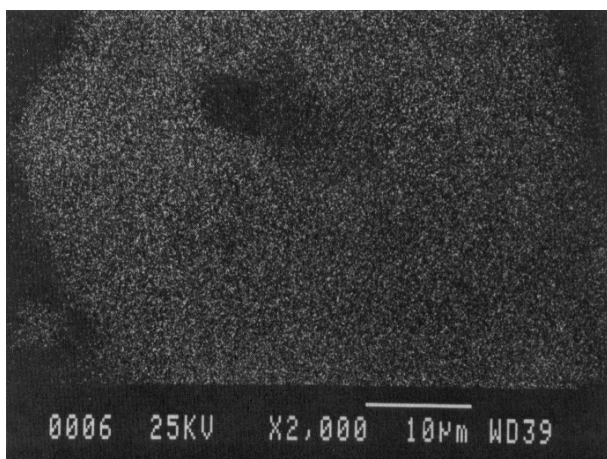
شکل ۵ - نمودار XRD مخلوط پودرهای خارجی آسیاب شده به مدت (الف) ۲، (ب) ۴، (ج) ۶، (د) ۸ و (ه) ۱۰ ساعت.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۶- یک دانه تیتانیوم پس از ۱۰ ساعت آسیابکاری : (الف) تصویر متالوگرافی،  
(ب) پراکندگی نیکل و (ج) پراکندگی تیتانیوم.