



تولید آلیاژ حافظه‌دار Ni45Ti55 به روش آلیاژ سازی مکانیکی

سید خطیب الاسلام صدر نژاد - علیرضا سلاخی
دانشکده مهندسی و علم مواد - دانشگاه صنعتی شریف
sadmehz@sharif.edu

چکیده

آلیاژ سازی مکانیکی به‌عنوان روشی مناسب برای دستیابی به ترکیب بهینه با حداقل آلودگی، تخلخل و رسوب فازهای میانی نظیر Ni_3Ti و $NiTi_2$ و کاهش تلفات مواد به منظور ساخت آلیاژ حافظه‌دار نایتینول مورد تحقیق قرار گرفته است. تاثیر مدت و روش آسیاب‌کاری بر میزان آمورف شدگی، یکنواختی آنالیز، رسوب فاز واسط، دمای تغییر حالت، میزان تخلخل و تشکیل رسوبات میانی به کمک روش‌هایی نظیر آنالیز DSC, SEM, XRD، آنالیز تصویری، متالوگرافی و سختی سنجی مورد بررسی قرار گرفته است. درباره اثر دور موتور، اندازه گلوله و نسبت وزن گلوله به پودر در آسیاب سیاره‌ای و تغییر نسبت وزن گلوله به پودر در آسیاب اتریاتور (attritor) نیز تحقیق شده است.

مقدمه

آلیاژ سازی مکانیکی به‌عنوان یکی از جدیدترین روش‌ها برای تولید آلیاژ حافظه‌دار نایتینول به شکل پودر و به‌عنوان جایگزین برای روش‌های متداول ذوب و ریخته‌گری و سنتز احتراق در سال‌های اخیر مطرح شده است؛ اما هنوز در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار نگرفته زیرا مشکلات تکنولوژیکی و مسائل تئوری آن تحت بررسی قرار دارند. علت جستجو برای یافتن شیوه جایگزین، تمایل شدید فلز به جذب گاز، جذب کربن و تشکیل رسوبات سخت و ترد، اتلاف تیتانیوم، نرسیدن به ترکیب دقیق، کمبود کار پذیری و هزینه تولید بالا در روش‌های متداول مانند ذوب و ریخته‌گری است. کاربرد پودر آلیاژ شده به شیوه مکانیکی برای ساختن قطعات فلزی دارای خواص ویژه با توجه به امکان دستیابی به ساختاری آمورف، مرکب و یا مخلوطی از آمورف و مرکب با فازهای بسیار ظریف [۱] و نیمه پایدار [۲] با خصوصیات مطلوب همچون حافظه‌داری، سوپرالاستیسیته و خواص مغناطیسی و اپتیکی بسیار مطلوب به نظر می‌رسد.

پودر تولید شده به روش آلیاژ سازی مکانیکی را می‌توان به‌عنوان ماده اولیه برای روش متالورژی پودر مورد استفاده قرار داد. زیرا عملیات مکانیکی (آسیاب کاری) حتی اگر منجر به تشکیل ترکیب بین فلزی $NiTi$ هم نشود، خواص قطعه نهایی ساخته شده از پودر را تا حد قابل توجهی بهبود خواهد بخشید [۳]. به‌علاوه قابلیت تولید قطعات پیچیده با کیفیت سطحی برتر، ابعاد نهایی مطلوبتر و خواص حافظه‌داری مقبولتر [۴] را تسهیل خواهد کرد.

در تحقیق حاضر از دو نوع آسیاب سیاره‌ای (شکل ۱- الف) و اتریاتور (شکل ۱- ب) برای تعیین تاثیر پارامترهای مختلف همچون تعداد گلوله، نسبت وزن گلوله به وزن پودر، دور موتور، مدت آسیاب‌کاری، نوع فاز تشکیل شونده و فشار جزئی گازهای موجود در هنگام آسیاب‌کاری استفاده شده است. در آسیاب نوع اتریاتور، با به‌کار بردن تمهیداتی، سعی شد بازدهی عملیات افزایش یابد. بدین ترتیب که با قرار دادن یک پره اضافی در ته ظرف، کوشش شد از تشکیل ناحیه مرده جلوگیری شود [۵]. با استفاده از گلوله‌هایی با اندازه‌های متفاوت تلاش شد از



تولید آلیاژ حافظه‌دار Ni45Ti55 به روش آلیاژ سازی مکانیکی

به دام افتادن پودر در فضای خالی بین گلوله‌های هم اندازه جلوگیری شود تا به این ترتیب احتمال برخورد بین گلوله و پودر افزایش یابد. [۶]. از آنجا که آسیاب کردن پودر به مدت ۲۰ ساعت باعث افزایش سختی و کاهش چقرمگی و ایجاد حفره پس از فشردن پودر می‌شود، لذا محصول پس از تولید آنیل شد [۳].

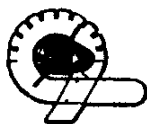
مواد و آزمایش‌ها

پودر نیکل با براده برداری از شمش نیکل و پودر تیتانیوم با آسیاب کردن تیتانیوم اسفنجی با درصد خلوص ۹۹/۵ درصد در دمای صفر درجه سانتیگراد تهیه شده و با الکترون ۹۰ میکرون، الک شدند. پودرها سپس به نسبت اتمی ۵۰٪ با یکدیگر مخلوط شدند. مقدار ۱۰ گرم از این مخلوط همراه با ۵ عدد گلوله فولاد کروم دار با نسبت وزن گلوله به پودر ۱:۷ درون یک محفظه پلی آمیدی آب بندی شده ریخته شد. انتخاب جنس پلی آمید به دلیل قابلیت زدودن آن از طریق تبخیر در دمای ۲۸۰ درجه سانتیگراد بود. ظرف پلی آمیدی درون آسیاب سیاره‌ای (شکل ۱- الف) قرار داده شد و دور موتور برابر ۲۸۸ دور در دقیقه تنظیم گردید.

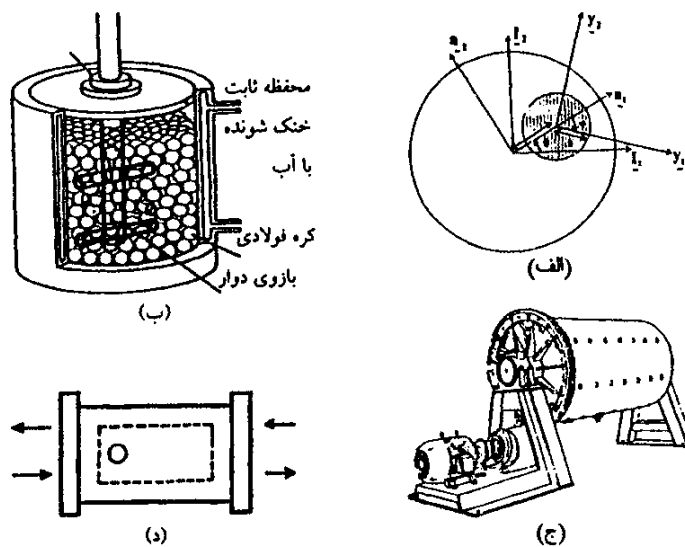
پودر تیتانیوم با اندازه ذرات حدود ۳۰ میکرون و خلوص ۹۹/۹ درصد و پودر نیکل با اندازه دانه تقریبی حدود ۷-۳ میکرون و خلوص ۹۹/۹ درصد هر دو ساخت شرکت مرک آلمان با یکدیگر مخلوط شده و به همراه سه گلوله فولاد کروم دار به قطر ۱۵ میلی‌متر با نسبت وزن گلوله به پودر ۱۰:۱ در محفظه پلی آمیدی ریخته شده و توسط آسیاب سیاره‌ای کاری شدند. برای جلوگیری از اکسید شدن عناصر موجود در محفظه آسیاب، از الکل استفاده شد. برای آلیاژ سازی مکانیکی از آسیاب‌های مختلف همچون سیاره‌ای، اتریاتور، گلوله‌ای و اسپکس می‌توان استفاده کرد (شکل ۱) آسیاب سیاره‌ای [۷] از دو قسمت چرخ خورشیدی و محفظه نگهداری مواد تشکیل می‌شود (شکل ۱- الف). وقتی چرخ خورشیدی شروع به گردش می‌کند، محفظه‌های مواد نیز همزمان در خلاف جهت چرخش چرخ خورشیدی شروع به گردش می‌کنند. (شکل ۱- الف) نمای کلی این آسیاب را نشان می‌دهد.

در آسیاب اتریاتور Attritor یک میله عمودی - که تعدادی بازوی افقی دارد - می‌چرخد و مخلوط گلوله و پودر را برهم می‌کوبد (شکل ۱- ب). در اینجا آسیاب کاری با هر دو مکانیزم برش و ضربه انجام می‌شود. سرعت چرخش میله در شرایط کارگاهی ۶۰ دور در دقیقه و در شرایط آزمایشگاهی ۳۰۰ دور در دقیقه است. قطر گلوله‌ها ۲ تا ۱۵ میلی‌متر بوده و بین ۶۰ تا ۹۵ درصد فضای خالی آسیاب توسط آنها اشغال می‌شود. شکل ۱- ب طرح‌واره این آسیاب را نشان می‌دهد. داخل این آسیاب از سه قسمت مرکزی، اطراف و ناحیه مرده (بین پره‌ها و ته ظرف) (۵) تشکیل می‌شود. ابتدا گلوله‌ها و پودر در ته ظرف جمع می‌شوند. سپس به سمت ناحیه مرکزی رفته و از آنجا توسط پره‌ها به طرف بالا حرکت می‌کنند. در اثر این حرکت یک فضای خالی ایجاد می‌شود که این فضا با گلوله دیگری پر می‌شود؛ گلوله‌ای که به سمت بالا حرکت می‌کند در نهایت در اثر وجود گردآیدان سرعت شعاعی از ناحیه مرکز خارج شده و وارد نواحی اطراف می‌شود و این حرکت به صورت ممتد ادامه می‌یابد [۵].

در شکل ۱، دو نوع آسیاب دیگر - گلوله‌ای و اسپکس (SPEX) - قابل استفاده برای آلیاژ سازی مکانیکی نیز برای مقایسه نشان داده شده‌اند. در آسیاب گلوله‌ای (شکل ۱- ج)، مخلوط پودر همراه با تعدادی گلوله کرومی یا میله استوانه‌ای فولادی درون یک استوانه بزرگ ریخته شده و در اثر چرخش محفظه، مواد و گلوله‌ها بر هم فرود می‌آیند. از این آسیاب زمانی استفاده می‌شود که اندازه ذرات اولیه بیش از ۲۰۰۰ میکرون باشد. در این حالت ذرات ریزتر به همان ابعاد باقی خواهند ماند و تغییری در آنها ایجاد نخواهد شد. آسیاب اسپکس را می‌توان در گروه آسیاب‌های ارتعاشی با فرکانس ارتعاش کمتر و دامنه ارتعاش بیشتر دارای حرکت فقط در جهت افقی طبقه بندی کرد. آسیاب ارتعاشی همزمان در سه بعد حرکت پیچیده‌ای داشته [۷] و مواد درون آن در بهترین حالت بین ۶۰ تا ۸۰ درصد حجم آسیاب



را اشغال می‌کند [۷] در این آسیاب تنها ۰/۵ درصد برخوردها ما بین گلوله و پودر است و فقط ۱/۱ درصد برخوردها انرژی لازم برای آلیاژ سازی را به پودر می‌دهند. اما به دلیل سرعت بیشتر گلوله و تعداد بیشتر برخورد بازدهی بیشتری نسبت به سایر آسیاب‌ها دارد [۸] (شکل ۱-د) طرحواره این دستگاه را نشان می‌دهد.



شکل ۱ - طرحواره چهار نوع آسیاب: (الف) سیاره ای، (ب) اتریتر (Attritor)، (ج) گلوله ای و (د) اسپکس (SPEX)

برای انجام آزمایش‌ها، یک دستگاه آسیاب اتریتر با ملحوظ کردن تغییراتی در طراحی سیستم سنتی مانند نصب یک پره اضافی در ناحیه مرده ته ظرف و افزودن طول پرها طراحی و ساخته شد (شکل ۲). جنس بدنه محفظه از پلی اتیلن و جنس شافت و پره‌های آن از فولاد رنگ‌نزن انتخاب شد و برای ورود و خروج گاز خنثی از دو شیر پنوماتیک در بالای محفظه استفاده شد. برای کنترل اتمسفر، کل محفظه کاملاً آب بندی شد. تعداد ۵۰۰ گلوله با ابعاد پهنه - قطرهای ۷/۸ و ۴/۵ میلی‌متر [۶] و با نسبت وزنی مساوی همراه پودر درون محفظه ریخته و آسیاب شدند. نمونه‌های آسیاب شده در جدول ۱ فهرست شده‌اند.

از محصولات آسیاب کاری، در فواصل زمانی معین (۱ و ۲۴ ساعت گروه اول؛ ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۲۰ ساعت گروه دوم و ۲۰ و ۴۰ ساعت سوم آزمایش‌ها) آنالیز XRD به عمل آمد. دستگاه دارای لامپ کبالت با طول موج ۱/۷۹۰۳ نانومتر بود و نمونه‌ها بین زوایای ۴۰ الی ۸۰ درجه بررسی شدند. از پودرهای تهیه شده در گروه دوم آزمایش‌ها بعد از ۱۰ ساعت و گروه سوم بعد از ۱۰ و ۲۰ ساعت توسط میکروسکپ الکترونی روبشی آنالیز به عمل آمد و برای بررسی میزان نفوذ عناصر از دانه‌های پودر آنالیز نقطه ای Dot Map گرفته شد. همچنین بعد از ۲۰ ساعت آسیاب کاری از دانه‌های پودر آنالیز خطی Line Map تهیه شد.



شکل ۲- تصویر آسیاب اتریاتور ساخته شده برای این تحقیق

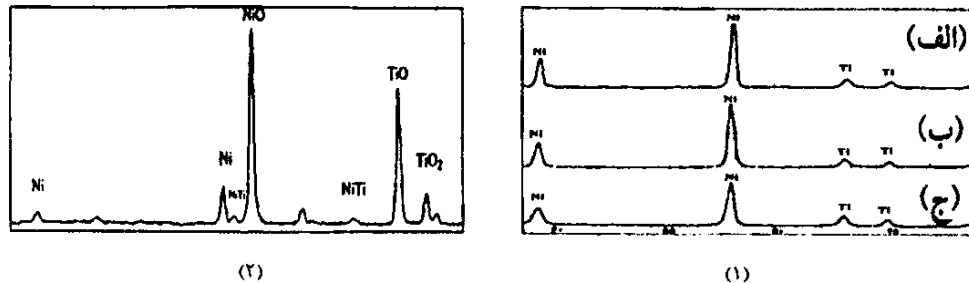
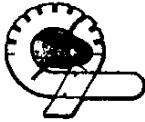
جدول ۱- نمونه‌های پودر آسیاب شده در این تحقیق

الف - سری اول و دوم : آسیاب سیاره‌ای

کد نمونه	زمان آسیاب کاری (ساعت)	نسبت وزن گلوله به پودر	دور موتور (rpm)	اتمسفر آسیاب کاری
PR1	۱	۷ : ۱	۲۸۸	الکل
PR2	۲۴	۷ : ۱	۲۸۸	الکل
PS1	۲	۱۰ : ۱	۲۸۸	الکل
PS2	۴	۱۰ : ۱	۲۸۸	الکل
PS3	۶	۱۰ : ۱	۲۸۸	الکل
PS4	۸	۱۰ : ۱	۲۸۸	الکل
PS5	۱۰	۱۰ : ۱	۲۸۸	الکل

ب : سری سوم آسیاب اتریاتور

کد نمونه	زمان آسیاب کاری (ساعت)	دور موتور (rpm)	اتمسفر آسیاب کاری
PA1	۲	۲۵۰	آرگون
PA2	۴	۲۵۰	آرگون
PA3	۸	۲۵۰	آرگون
PA4	۱۰	۲۵۰	آرگون
PA5	۱۲	۲۵۰	آرگون
PA6	۱۴	۲۵۰	آرگون
PA7	۱۶	۲۵۰	آرگون
PA8	۱۸	۲۵۰	آرگون
PA9	۲۰	۲۵۰	آرگون



شکل ۳- (۱) نتایج آزمایش XRD: (الف) بلافاصله بعد از مخلوط شدن، (ب) PR1 و (ج) PR2 و (۲) بعد از آنیل کردن در دمای ۹۲۰ C به مدت یک ساعت

نتایج و بحث

شکل ۳- (۱) تاثیر زمان آسیاب کاری را بر فرآیند آلیاژ سازی مکانیکی توسط آسیاب سیاره‌ای نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود کاهش شدت پیک‌های نیکل بعد از به ترتیب یک و ۲۴ ساعت آسیاب کاری محسوس است؛ اما شدید نیست. دلیل این امر زیاد بودن بر هم کنش میان گلوله‌ها به دلیل نسبت بالای وزن گلوله به پودر است که سبب کاهش موثر میان گلوله و پودر می‌شود [۹]. نتیجه آنالیز XRD پودر آسیاب شده به مدت ۲۴ ساعت پس از یک ساعت آنیل در دمای ۹۲۰ درجه سانتیگراد در شکل ۳- (۲) نشان داده شده است. وجود فازهایی نظیر NiO، TiO، TiO_2 به همراه فاز NiTi نشانگر حساسیت اجزای پودر به خلوص اتمسفر محفظه واکنش است وجود فاز NiTi، ولو به مقدار اندک، نشانگر تحقق فرایند آلیاژ سازی مکانیکی است.

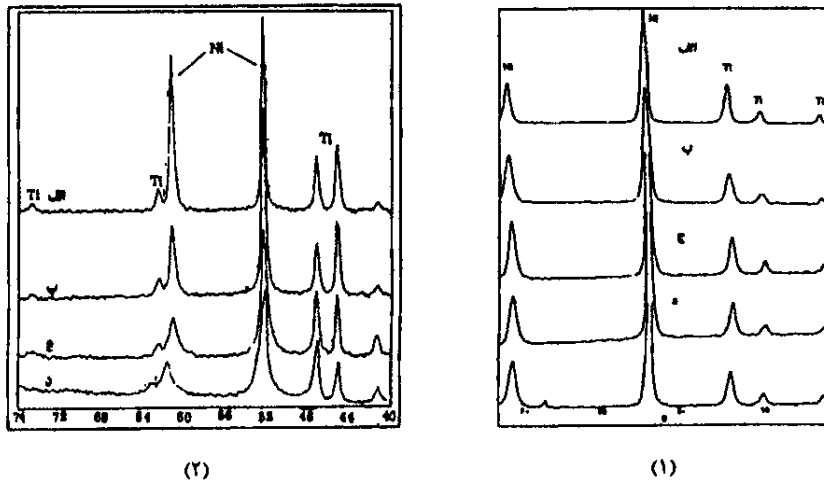
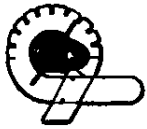
در سری دوم آزمایش‌ها با آسیاب سیاره‌ای، نسبت وزن گلوله به پودر ۱۰:۱ و تعداد گلوله‌ها ۳ انتخاب شد و در دوره‌های زمانی ۲ ساعت، نمونه‌های پودر از محفظه آسیاب خارج شده و بعد از خشک شدن، آنالیز شدند. نتیجه در شکل ۴- (۱) آورده شده است. ملاحظه می‌شود که تا زمان ۶ ساعت شدت پیک نیکل افزایش و پهنای آن کاهش می‌یابد. سپس تا ساعت ۱۰، شدت پیک نیکل کاهش و پهنای آن افزایش می‌یابد. علت این پدیده را در دو عامل زیر می‌توان جستجو کرد:

۱- خورد شدن ذرات تا رسیدن به اندازه بهینه برای آنالیز XRD [۱۰]

۲- آمورف شدن ساختار در اثر کار سرد و نفوذ در هم نیکل و تیتانیوم.

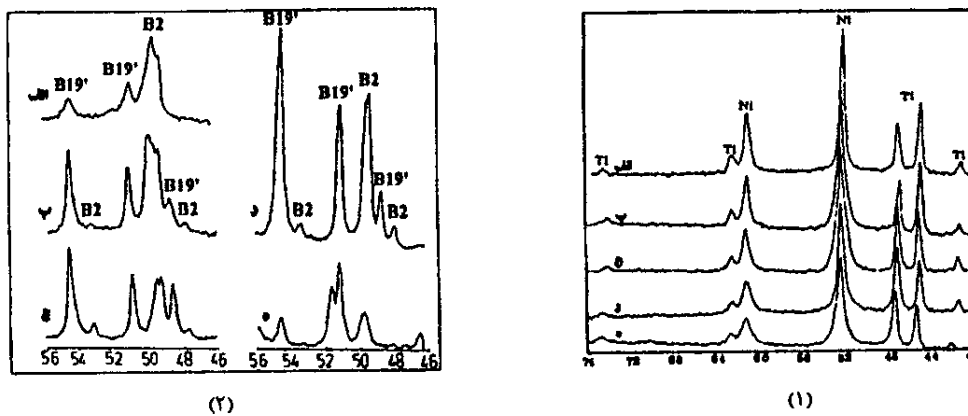
آزمایش‌های بعدی با آسیاب اتریتور انجام شد. پودرهای آسیاب شده در فواصل زمانی ۱۸، ۱۶، ۱۴، ۱۲، ۱۰، ۸، ۴، ۲ و ۰ ساعت انتخاب و آنالیز شدند. نتیجه آنالیز شکل ۴- (۲) نشان می‌دهد که آسیاب کردن سبب افت طول پیک‌ها و افزایش پهنای آنها می‌شود. ضمناً این آسیاب نسبت به آسیاب سیاره‌ای بازدهی بیشتری دارد.

مقیاس شکل‌های ۴- (۲) و ۵- (۱) نشان می‌دهد که شدت پیک‌ها بعد از ۱۲ ساعت بیشتر از شدت آن بعد از ۱۰ ساعت آسیاب کاری است دلیل این امر تفاوت نسبت وزن گلوله به پودر در این دو آزمایش است.



شکل ۴- (۱) نمودار XRD مخلوط پودرهای خارجی آسیاب شده توسط آسیاب سیاره‌ای: (الف) PS1، (ب) PS2، (ج) PS3، (د) PS4 و (ه) PS5 و (۲) توسط آسیاب اتریتور: (الف) PA1، (ب) PA2، (ج) PA3، (د) PA4 با مقدار ۸ گرم پودر.

علت جابجا شدن پیک‌های اصلی تیتانیوم (پیک سوم از سمت راست) پس از ۸ ساعت در شکل ۴ - (۲) و ۱۶ ساعت در شکل ۵ - (۱) به طور کامل مشخص نیست؛ اما احتمالاً به سبب ایجاد جهات توجیهی در اثر انجام کار سرد و شکسته شدن دانه‌های تیتانیوم است که با ذخیره بیشتر نابجایی‌ها سرانجام از بین خواهد رفت.



شکل ۵ - (۱) - نتایج آنالیز XRD نمونه‌های ساخته شده توسط آسیاب اتریتور: (الف) PA5، (ب) PA6، (ج) PA7، (د) PA8 و (ه) PA9 و (۲) (الف) BA2، (ب) BA3، (ج) BA4، (د) BA5 و (ه) BA6. توجه کنید که B 19 نشان دهنده فاز مارتنزیت و B2 نشان دهنده فاز آستنیت است.

باتوجه به نتایج فوق، مکانیزم آلیاژ سازی مکانیکی را می‌توان مشتعل بر مراحل زیر دانست:
 ۱- لایه‌ای به ضخامت یک تا دو برابر قطر ذرات به بدنه گلوله می‌چسبد. به علت جوش خوردن ذرات ریز و خورد شدن ذرات درشت، درصد هر دو نوع نیز ازدیاد می‌یابد. به‌علت پیش افتادن پدیده جوش سرد نسبت به شکست ذرات درشت، کامپوزیت‌های لایه‌ای به شکل دانه‌های درشت روی گلوله‌ها تشکیل می‌شود.



۱- ازدیاد ذرات هم محور در اثر خورد شدن ذرات صفحه‌ای انجام شده و ابعاد کامپوزیت کوچک می‌شود در این مرحله حل شدن عناصر آلیاژی در پودر فلز زمینه به دلیل افزایش موضعی درجه حرارت تسهیل خواهد شد. همچنین اعمال کار سرد بسیار زیاد بر روی پودرها مسیرهایی با انرژی محرکه کم را برای انجام فرایند نفوذ فراهم خواهد کرد.

۲- با از بین رفتن جهات مرجح، جوش خوردن ذرات در جهات اتفاقی رویداده و در نتیجه محدب شدن ذرات مرکب و پودرهای درشت اتفاق می‌افتد.

۴- ذرات از نظر اندازه همگن شده و به پایداری نسبی می‌رسند [۹] اگر چه در بعضی از ذرات تجمع عنصر آلیاژی دیده می‌شود، اما ترکیب شیمیایی هر دانه به سمت ترکیب مورد نظر میل کرده و فواصل بین لایه‌های کامپوزیت به کمتر از یک میکرون خواهد رسید. در این مرحله سختی پودر به ماکزیمم مقدار خود می‌رسد.

آنچه توضیح آن در اینجا ضروری به نظر می‌رسد نحوه جوش خوردن و شکست ذرات است. در واقع دانه‌های پودر اثر اعمال کار سرد شدید به تدریج ترد شده و در نهایت می‌شکنند در اثر شکست دانه‌های پودر سطوح تمیز و فعالی جاد می‌شوند که اگر با سطوح فعال دیگر برخورد کنند برای کاهش انرژی سطحی و در اثر اعمال ضربه‌ای مداوم وش خواهند خورد [۱۰]. نرخ آلیاژ سازی مکانیکی به میزان سطح تماس و شار نفوذ واکنش گر بستگی دارد. شار نفوذ عواملی همچون چگالی، نقایص ساختاری، دمای موضعی و مورفولوژی فاز بستگی دارد [۱۱] لذا پارامترهایی که سبب پیر میزان عوامل فوق هستند - مانند زمان آسیاب کاری، نسبت وزن گلوله به پودر، اندازه ذرات و دمای موضعی - همگی بازدهی تولید آلیاژ تاثیر می‌گذارند.

نتایج متالوگرافی با میکروسکوپ الکترونی روبشی (شکل ۶) نشان‌دهنده پراکندگی نیکل و تیتانیوم در نمونه‌های ناصل از آسیاب کاری است. ملاحظه می‌شود که مقدار آلیاژ سازی در نمونه آسیاب شده به مدت ۱۰ ساعت توسط سیاب سیاره‌ای، حدود ۳ تا ۵ درصد است؛ در حالی که در نمونه آسیاب شده توسط آسیاب اتریاتور حدود ۳۰ درصد است که پس از ۲۰ ساعت آسیاب کاری به ۴۰ درصد می‌رسد.

راجع

1. N.Y.Tang , " Discussion of Kinetics and phase Transformation Evaluation of Fe - Zn - Al Mechanically Alloyed Phases " , Metallurgical and Materials Transaction A , vol 28A , (November 1997) , 2433-2435
2. Y.Chank ,s.berger; B.Z. Weiss and Broolc- Levinson ; " Solid State Amorphization by Mechanical Alloying - An Atomistic Model " ,Acta Mater. , Vol.42,No.11,(1994),3679-3685.
3. D.G.Morris,M.A.Morris;" NiTi Inter Metallic by Mixing and Inter Diffusing Elemental Components Mat.Sci&Eng.A,Vol.110,(1989),139-149.
4. A.Takasaki," Mechanical Alloying of the Ni-Ti System " , physic Stat.Sol.,Vol.169,(1998),183.
5. R.W.Rydy,D.Maurice and T.H. Courtney , " Milling Dynamics: part I ,Attritor Dynamics: Results of cinematografic Study " , Metallurgical and Materials transaction A , Vol.24,(1993) ,175-185.
6. T.M.Cook and T.H. Courtney , " The Effect of Ball Size Distribution on Attritor Efficiency " , Metall.&Mater. Trans.A,Vol.26,(1994),2389-2397
7. B.D.Cullity,Elements of X Ray Diffraction " ,2nd edition,Addison,Wesley Publishing company,Inc.,(1978),282.
8. D.Maurice and T.H.Courtney," Milling Dynamics: Part II.Dynamic of a SPEX Mill and a One Dimensional Milling " ,Metall.&Mater. Trans.A,Vol.27,(1996),1973-1979.
9. B.S.Murty ,M.Rao and S.Ranganathan,"Milling Maps and Amorphization During Mechanical Alloying " ,Acta Metal.Mater.,Vol43,no.6,(1995),2443-2450.
10. J.S.,Benyamin;T.E.Volin," The Mechanism of Mechanical Alloying " ,Metall.&Mater. Trans.A,Vol.5,(Aug.1974),1929-1934.
11. M.B.Bever," Encyclopedia of Material Science and Engineering",1st Ed.,Pergamon Press ,(1986).