

تأثیر عملیات آسیاب کاری بر خصوصیات آلیاژ نایتینول تولید شده به روش سنتز احتراقی

محمد شوش^۱، سید خطیب الاسلام صدر نژاد^۲

دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد

m_shoush@yahoo.com

چکیده

یکی از مواد پیشرفته پر کاربرد در اکثر زمینه های فنی و پزشکی، آلیاژ حافظه دار نایتینول است. یکی از روش های تولید این آلیاژ فرآیند سنتز احتراقی (SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS) می باشد. با انجام آسیاب کاری سائز ذرات ابتدا زیاد و پس از ۳ ساعت کاهش می یابد. با انجام آسیاب کاری، دانسیته خام پلت ها نسبت به دانسیته ماکزیمم تئوری با اعمال فشار یکسان کاهش می یابد. ثابت می شود بر اثر آسیاب کاری، پودرها به قدری در هم آمیخته می شوند که مناطقی متشکل از چند فاز به هم پیوسته (Complex area) را تشکیل می دهند. با افزایش زمان آسیاب کاری، میزان فاز غنی از تیتانیم ($NiTi_2$) کاهش می یابد.

واژه های کلیدی: سنتز احتراقی خود پیشرونده، فعال سازی مکانیکی، آلیاژ حافظه دار، متالوگرافی، آسیاب کاری، آسیاب ماهواره ای

۱- مقدمه

آلیاژ نایتینول که ترکیبی است از فلزات نیکل و تیتانیم با مقدار استکیومتری یک مساوی از هر کدام، بنا به خواص ویژه ای که دارد بسیار مورد توجه قرار گرفته است. خواصی چون حافظه داری و سوپر الاستیسیته در

۱- کارشناس ارشد مهندسی مواد

۲- استاد دانشکده مواد - دانشگاه صنعتی شریف

کنار خواصی چون غیر سمی بودن و خواص مکانیکی نزدیک به بافت های استخوانی باعث ترویج کاربرد آن به عنوان بیو مواد شده [۱] و تولید آن را توجیه می کند.

روشهای متفاوتی برای تولید این آلیاژ توسط محققان مورد استفاده قرار گرفته اند که مهمترین آنها استفاده از کوره های قوس و القایی، متالورژی پودر و سنتز احتراقی خود پیشرونده می باشند [۲]. در میان روش های ذکر شده، سنتز احتراقی از نظر صرفه جویی در زمان و انرژی مناسب ترین روش می باشد [۳]. با محاسبات ترمو دینامیکی برای سنتز احتراقی بین پودر های نیکل و تیتانیم نشان می دهد که واکنش دارای حرارت زایی نسبتاً ضعیفی است. برای جبران حرارت زایی این واکنش اقدامات اصلاحی چون پیشگرم مواد مورد استفاده قرار می گیرد [۴]. در مقاله حاضر تاثیر اصلاحی فعال سازی مکانیکی پودر های اولیه مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش تحقیق

از آنجا که خلوص مواد اولیه و سایز پودر ها در سنتز احتراقی بسیار مهم هستند، از پودر خالص با سایز مشخص استفاده شد. مشخصات پودر های اولیه مورد استفاده در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- مشخصات پودر های اولیه

پودر نیکل			پودر تیتانیم		
خلوص	سایز ذرات	شرکت سازنده	خلوص	سایز ذرات	شرکت سازنده
۹۹/۹۹	<۵۰ μm	Merk	۹۹/۹۹	<۱۰ μm	Johhson matthey

برای تهیه پودر با درصد مساوی از نیکل و تیتانیم، با توجه به وزن اتمی هر عنصر مقدار مورد نیاز تعیین و با ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۱ گرم توزین و به مدت ۱۵ دقیقه با هم مخلوط شدند. از مخلوط حاصل به وزن ۲ گرم پودر درون ماتریس با قطر داخلی ۱۵ میلیمتر ریخته شد و تحت فشار ۲۰۰ MPa قرار گرفت.

از مخلوط فوق به مقدار ۱۰ گرم توزین شد. دو نمونه از پودر ها برای فعال سازی مکانیکی درون کاپ های آسیاب ماهواره ای ریخته شد. سپس در هر کاپ ۵ عدد گلوله فولادی با وزن ۳۲/۲ gr قرار داده شد. در این حالت نسبت وزن گلوله به پودر معادل ۱۶/۱:۱ بود. به جای استفاده از آرگون از افزودن چند قطره سیکلو هگزان مایع استفاده شد. سیکلو هگزان با فرمول شیمیایی C_6H_{12} مایعی فرار است که در دمای اتاق به سرعت تبخیر می شود. همچنین این گاز باعث ایجاد محیطی احیایی می شود که از اکسید شدن پودر ها جلوگیری می کند. سیکلو هگزان مورد استفاده با خلوص ۹۹/۵٪ و محصول شرکت Merk آلمان بود. برای اطمینان از احیایی

بودن اتمسفر درون کاپ ها، پس از ریختن پودر و گلوله ها درون هر کاپ، با قطره چکان چند قطره سیکلو هگزان به درون کاپ ریخته و بلافاصله درب کاپ را بسته شد تا با تبخیر کل اتمسفر درون کاپ را فرا گیرد. کاپ درون آسیاب قرار داده شد و دستگاه با سرعت ۲۵۰ دور در دقیقه روشن شد. طی آسیاب کاری به ازای هر ۱۵ دقیقه چرخش ۵ دقیقه آسیاب خاموش شد تا دمای مخلوط پودری بالا نرود. پس از گذشت زمان مورد نظر آسیاب کاری کاپ از آسیاب خارج شد و به مدت ۱۰ دقیقه در دمای اتاق رها شد تا خنک شود. پودر های آسیاب کاری شده به ترتیبی که بیان شد تحت پرس قرار گرفتند.

برای احتراق نمونه ها کوره تونلی با دمای $1200^{\circ}C$ و کوره پیشگرم گاز آرگون با دمای $400^{\circ}C$ مورد استفاده قرار گرفتند. گاز آرگون ضمن پیشگرم از میان سیم پیچ های مسی عبور داده شده بود تا اکسیژن و رطوبت آن حذف شود. درب های کوره بسته شدند و گاز به مدت ۳۰ دقیقه از آن عبور داده شد تا از وجود اتمسفر گاز آرگون اطمینان حاصل شود.

پلت ها به مدت ۱۵ دقیقه درون کوره تونلی و تحت اتمسفر گاز آرگون پیشگرم شدند. در این مرحله علاوه بر پیشگرم، تبخیر کامل سیکلو هگزان نیز اتفاق می افتد. پس از پیشگرم، نمونه ها به مرکز کوره منتقل و به مدت ۵ دقیقه در آنجا نگهداری شدند. سپس نمونه ها از کوره خارج و در هوا کونج شدند.

۳- نتایج و بحث

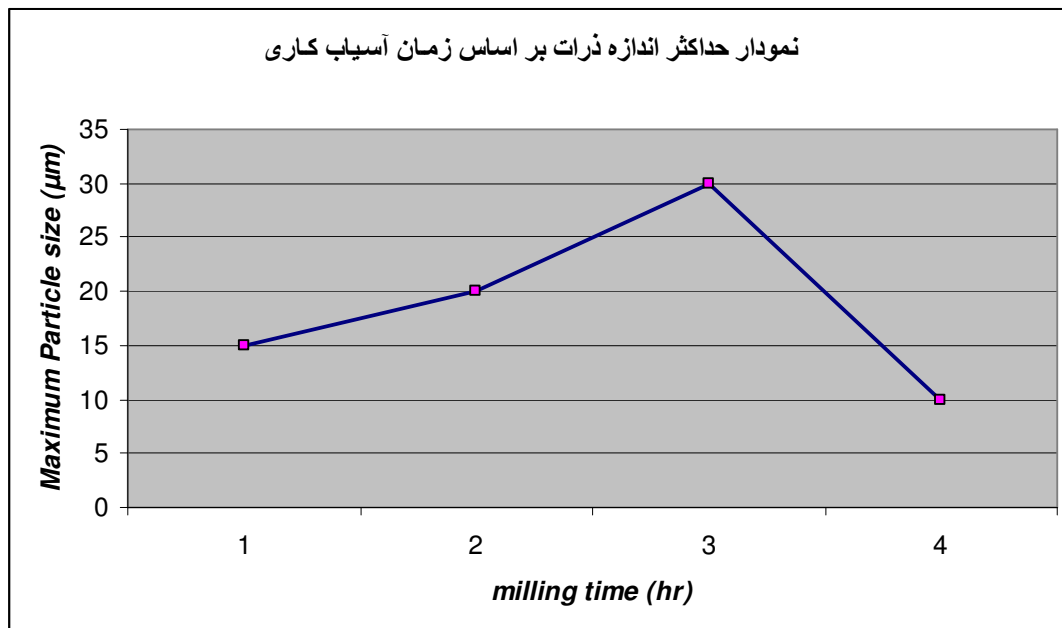
۳-۱- اثر فعال سازی مکانیکی بر سایز ذرات

پس از هر مرحله از آسیاب کاری، پودر ها با استفاده از میکروسکوپ نوری بررسی شدند. با استفاده از تصاویر تهیه شده می توان سایز متوسط ذرات را محاسبه کرد. مقادیر تقریبی این ذرات در جدول ۲ ارائه شده اند.

جدول ۲- اندازه ذرات پس از آسیاب کاری

زمان آسیاب کاری	۱ hr	۲ hr	۳ hr	۴ hr
سایز ذرات μm	$< 15 \mu m$	$< 20 \mu m$	$< 30 \mu m$	$< 10 \mu m$

بر اساس این مقادیر می توان نمودار تغییر سایز ذرات بر اساس زمان آسیاب کاری را رسم کرد (شکل ۱).

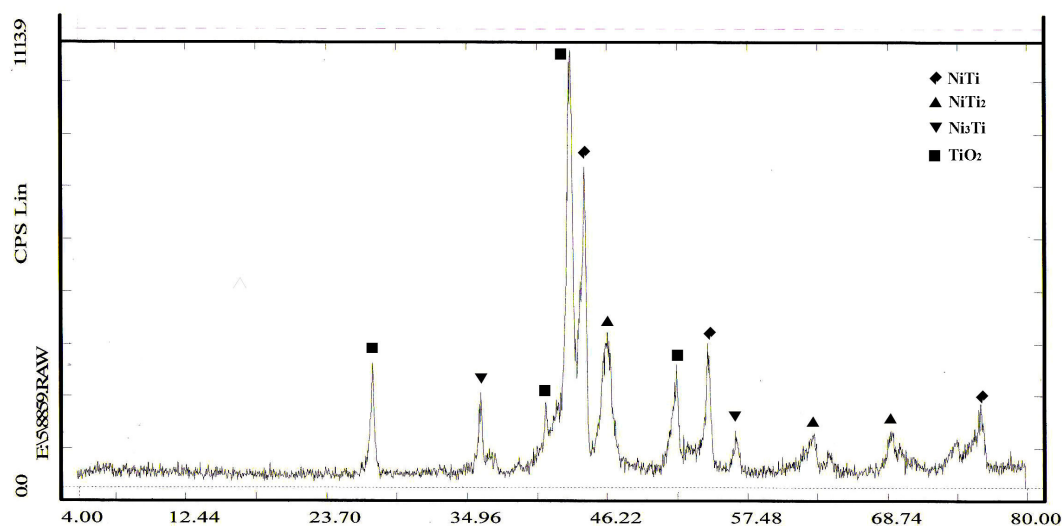


شکل ۱- نمودار تغییرات حداکثر اندازه ذرات با تغییر زمان آسیاب کاری

مشاهده می شود با افزایش زمان آسیاب کاری تا ۳ ساعت سایز پودر ها افزایش یافته و پس از آن در ۴ ساعت کم شده است. علت این امر پدیده جوش سرد بین ذرات و تشکیل ذرات چند فازی در ابتدای آسیاب کاری است. اما پس از ۳ ساعت پدیده کار سختی غالب شده و باعث شکسته شدن ذرات و کوچک شدن سایز آنها گشته است.

۲-۳- نتایج XRD

از یکی از نمونه ها آنالیز XRD به عمل آمد تا فازهای تشکیل دهنده نمونه شناسایی شوند. نتیجه آنالیز در شکل ۲ ارائه شده است.

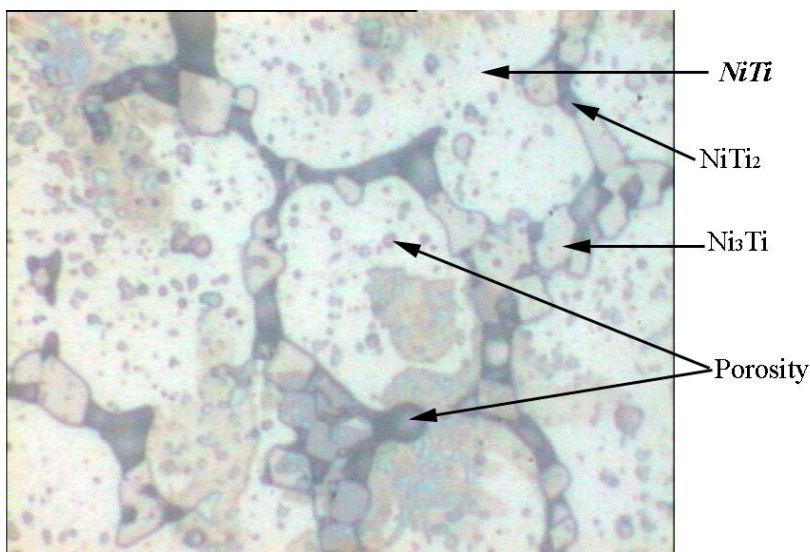


شکل ۲- آنالیز XRD نمونه حاصل از سنتز

با توجه به نتیجه آنالیز، اثبات می شود که سنتز با موفقیت انجام شده و نایتینول در محصول وجود دارد. همچنین همانگونه که از دیاگرام دو تایی نیکل و تیتانیم قابل پیش بینی است، به جز نایتینول فازهای بین فلزی $NiTi_2$ و Ni_3Ti نیز به وجود آمده اند. TiO_2 دیده شده در نمونه نیز می تواند حاصل اکسید های موجود در مواد اولیه یا تیتانیم اکسید شده در حین احتراق باشد.

۳-۳- تعیین فازها با استفاده از متالوگرافی

جهت بررسی متالوگرافی نمونه ها محلول $5\% HNO_3 - 10\% HF - 85\% H_2O$ [۵] که جهت مشخص کردن فاز های مختلف $Ni-Ti$ مورد استفاده قرار گرفت.

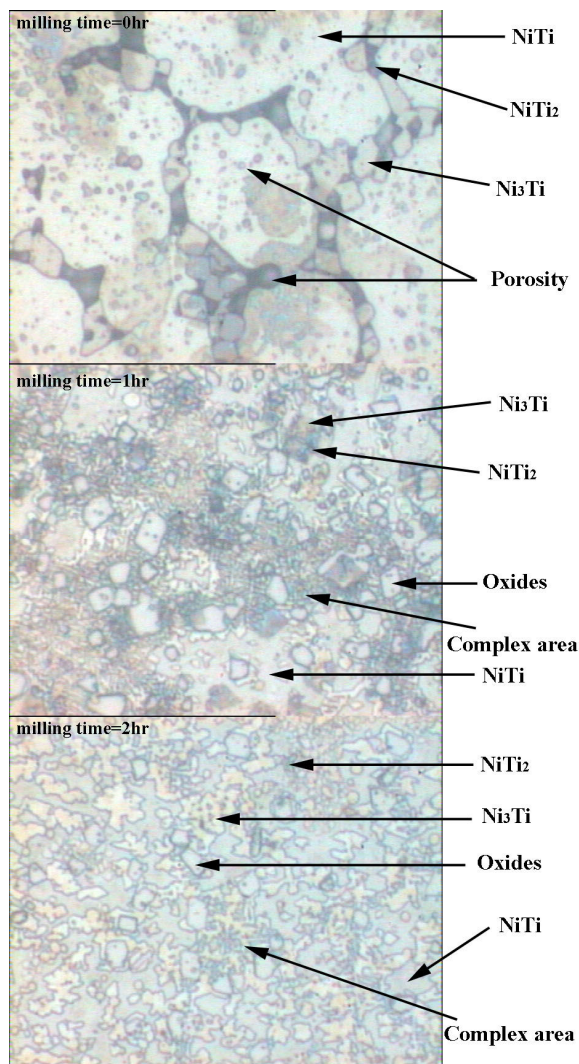


شکل ۳- فازهای مختلف $Ni-Ti$ با محلول $5\% HNO_3 - 10\% HF - 85\% H_2O$

همانطور که مشاهده می شود، فاز غالب تشکیل دهنده زمینه فاز نایتینول است که در کنار فازهای نیمه پایدار $NiTi_2$ و Ni_3Ti تشکیل شده اند. همچنین وجود خلل و فرج نیز مشاهده می شود.

۳-۴- بررسی اثر آسیاب کاری بر تشکیل فازهای $Ni-Ti$

برای بررسی اثر آسیاب کاری بر فازهای تشکیل شده پس از سنتز احتراقی، تصاویر متالوگرافی ۳ نمونه شامل یک نمونه بدون آسیاب کاری، یک نمونه از همان پودر با ۱ ساعت آسیاب کاری و یک نمونه از همان پودر و با ۲ ساعت آسیاب کاری ارائه شده است (شکل ۴). همه نمونه ها با محلول $5\% HNO_3 - 10\% HF - 85\% H_2O$ اچ شده اند.



شکل ۴- مقایسه بین نمونه های ۰، ۱ و ۲ ساعت آسیاب کاری شده

مشاهده می شود بر اثر آسیاب کاری، پودرها به قدری در هم آمیخته شده اند که مناطقی متشکل از چند فاز به هم پیوسته (*Complex area*) را تشکیل داده اند. این پدیده بر اثر جوش سرد و به هم چسبیدن پودرها در حین آسیاب کاری پر انرژی رخ داده است. به علت در هم آمیخته بودن این مناطق می توان انتظار داشت که با انجام عملیات حرارتی مناسب و با توجه به کم بودن مسافت طی شده اتم ها برای استحاله، به راحتی به فاز مطلوب *NiTi* تبدیل شوند.

مشاهده می شود که با افزایش زمان آسیاب کاری، میزان فاز غنی از تیتانیم *NiTi2* کاهش یافته است. علت این پدیده فعال بودن تیتانیم است که باعث می شود طی فعال سازی و احتراق نسبت به نیکل بیشتر اکسید شده و میزان آن کاهش یابد بنابر این فاز غنی از نیکل و ذرات اکسیدی تشکیل شده اند.

۴- نتیجه گیری

- ۱- با انجام آسیاب کاری سایز ذرات ابتدا زیاد و پس از ۳ ساعت کاهش می یابد.
- ۲- محلول $85\% H_2O - 10\% HF - 5\% HNO_3$ برای اچ کردن محصول احتراق پودر نیکل و تیتانیم و تعیین فازهای محصول مناسب می باشد.
- ۳- ثابت می شود بر اثر آسیاب کاری، پودرها به قدری در هم آمیخته می شوند که مناطقی متشکل از چند فاز به هم پیوسته (Complex area) را تشکیل می دهند.
- ۴- با افزایش زمان آسیاب کاری، میزان فاز غنی از تیتانیم ($NiTi_2$) کاهش می یابد.

تشکر و قدر دانی

بدینوسیله از همکاری های آقای جواد احمدیان در دانشکده مواد دانشگاه صنعتی شریف و زحمات آقای محمد کبیری در گروه سرامیک پژوهشگاه مواد و انرژی تشکر و قدر دانی می شود.

مراجع

- 1- T. Duerig et al., An overview of nitinol medical applications, Materials Science and Engineering A 273-275 (1999) 149-160
- 2- B. Yuan, X.P. Zhang, C.Y. Chung, M.Q. Zeng, and M. Zhu T "A Comparative Study of the Porous TiNi Shape-Memory Alloys Fabricated by Three Different Processes", METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A, VOLUME 37A, MARCH 2006, pp. 755-761
- 3- C.L. Yeh, W.Y. Sung, "Synthesis of NiTi intermetallics by self-propagating combustion", Journal of Alloys and Compounds 376 (2004) 79-88
- 4- Moore, J.J., Feng, H.J., "combustion synthesis of advanced materials: part 1. Reaction parameters", Progress in Mater. Sci., Vol. 39, pp. 243-273, 1995.
- 5- CHU Cheng-lin, Effects of heat treatment on characteristics of porous Ni-rich NiTi SMA prepared by SHS technique, Trans. Nonferrous Met. SOC. China 16(2006) 49-53

Effect of milling on properties of Nitinol produced by combustion

M. Shoush and S. K. Sadrnezhad

Corresponding Author Address: : Material Science and Engineering Department, Sharif University of technology

Corresponding Author E-mail: m_shoush@yahoo.com

Abstract

NiTi shape-memory alloys are among the most important materials for medical and engineering applications. NiTi components are fabricated by the vacuum melted (vacuum induction melting or vacuum arc remelting), powder metallurgy and Self-propagating high-temperature synthesis (SHS). Compared with other processes, SHS was characterized by high efficiency, saving energy and time. Thermodynamic calculations show lowly exothermic and low adiabatic temperature for Ni and Ti reaction. Therefore developing SHS process coupling with others techniques such as preheating and mechanical activation are needed for improving the reaction and quality of final products.

By using the milling, increase of particle size occurs and after 3 h of milling it starts to decrease. Increase of milling time shows the increase in green density by using a permanent pressing pressure. The purity of elemental powders has influence on morphology and quality of NiTi phase and improves them. The Milling process of elemental Ni, Ti powders allowed obtaining complex areas with multiphase composition.

Keywords: NiTi shape memory alloy, Self-propagating high-temperature synthesis (SHS), Mechanical activation, Metallography, Milling, planetary milling