

# تولید ترکیب NiTi نانو ساختار با استفاده از فرآیند آلیاژ سازی مکانیکی و نانوکریستالیزاسیون فاز آمورف

شهریار اکبری نیا<sup>۱\*</sup>، سید خطیب الاسلام صدر نژاد<sup>۲</sup>، سید علیرضا حسینی<sup>۳</sup>، فرزاد اکبری نیا<sup>۴</sup>

۱- کارشناس ارشد مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد میانه، باشگاه پژوهشگران جوان، میانه، ایران

۲- استاد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

۳- دانشجوی دکتری، پژوهشگاه مواد و انرژی، تهران، ایران

۴- مریبی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد میانه، میانه، ایران

\*shahryarakbarinia@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۹۱/۱۱/۰۱، تاریخ پذیرش: ۹۱/۰۸/۱۰)

## چکیده

در این تحقیق، امکان تولید پودر نانو ساختارآلیاژ Ni-Ti با استفاده از فرآیند آلیاژ سازی مکانیکی به طور مستقیم و یا با کریستالیزاسیون فاز آمورف حاصل از آن مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور عملیات آلیاژ سازی مکانیکی و عملیات حرارتی متعاقب آن بر روی دو نوع از مخلوط پودرهای عنصری تیتانیم و نیکل انجام گرفت. عملیات آلیاژ سازی مکانیکی پودرهای مذکور به مدت حداقل ۵۰ ساعت درون آسیاب گلوله‌ای سیارهای و تحت اتمسفر گاز آرگون انجام شد. برای بررسی مورفولوژی پودرهای فرآیند آمورف شدن و ایجاد فازها و ترکیبات مورد نظر از دستگاه‌های پراش اشعه ایکس، کالریمتری تفریقی روشی، و میکروسکوپ الکترونی روشی استفاده شد. نتایج نشان می‌دهد ترکیب حافظه دار NiTi با ابعاد نانومتری، با انجام عملیات کریستالیزاسیون فاز آمورف حاصل از آلیاژ سازی مکانیکی به خوبی تشکیل گردید.

## واژه‌های کلیدی:

نایتینول، آلیاژ سازی مکانیکی، NiTi نانوساختار، ساختار آمورف

## ۱- مقدمه

گزارش شده است [۱]. در حال حاضر در بسیاری از حوزه‌های پزشکی و تولیدی، مواد با خواص مکانیکی و کارکردی بالا مورد نیاز می‌باشد. یکی از روش‌های بسیار موثر جهت ایجاد این خواص در آلیاژهای پزشکی از جمله آلیاژهای حافظه دار NiTi، انجام عملیات مکانیکی بر مبنای افزایش

در سالیان اخیر استفاده از آلیاژهای حافظه دار NiTi جهت کاربردهای پزشکی مورد توجه قرار گرفته است. زیست‌سازگاری قابل قبول، مقاومت به خوردگی خوب، خاصیت حافظه داری، انعطاف پذیری خوب در دمای اتاق، قابلیت جذب ارتعاشات و پتانسیل ایجاد پیوند با استخوان برای آلیاژهای NiTi

دشوار به نظر می‌رسد. با توجه به قابلیت تشکیل فاز آمورف در سیستم NiTi در حالت جامد، بررسی رفتار کریستالیزاسیون فاز آمورف ایجاد شده در حین آلیاژ سازی مکانیکی از اهمیت خاصی برخوردار است. چرا که تشکیل ترکیبات ناخواسته از فاز آمورف در حین کریستالیزاسیون مشکل عمدای در این مورد است. در پژوهش حاضر رفتار دو نوع از مخلوط پودرهای عنصری تیتانیم و نیکل در حین آلیاژ سازی مکانیکی بررسی و مقایسه شده، و تشکیل فاز آمورف در حین این فرآیند و پایداری حرارتی و رفتار تبلور فاز آمورف حاصل، مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین سعی شده است با کنترل فرآیند کریستالیزاسیون، ترکیب حافظه دار NiTi از فاز آمورف حاصل از آلیاژ سازی مکانیکی سنتز شده و با جلوگیری از رشد دانه‌های NiTi به ساختار نانومتری از این ترکیب دست یافت.

## ۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از دو نوع مخلوط پودرهای عنصری نیکل و تیتانیم استفاده شد. مشخصات این پودرهای در جدول (۱) ارائه شده است. در شکل (۱) تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ SEM پودرهای نوع B، آورده شده است. همان‌طور که مشخص است پودر نیکل دارای شکل کروی می‌باشد. در حالی که پودر تیتانیم دارای اشکال غیر منظم و کشیده هستند. ابتدا درصد وزنی هر کدام از پودرهای برابر ۵۰-۵۰٪ محاسبه و وزن شدن. نمونه مخلوط پودری در دستگاه آسیاب گلوله‌ای سیارهای با سرعت چرخش ۳۰۰ دور بر دقیقه و تحت اتمسفر گاز آرگون آسیاب کاری شدند. نسبت گلوله به پودر ۱۰:۱ انتخاب شد و جنس کاپ و گلوله‌های مورد استفاده از فولادزنگ نزن بود. از اسید استاریک به میزان ۱ درصد وزنی به عنوان عامل کنترل فرآیند استفاده شد. عملیات آسیاب کاری تا حد اکثر ۵۰ ساعت ادامه یافت و در پایان هر ۱۰ ساعت دستگاه خاموش شده و نمونه برداری انجام شد. در هر بار نمونه برداری، فرآیند آسیاب کاری پس از گذشت ۱۲ ساعت ادامه یافت تا در این مدت دمای پودرها کاهش یافته و از گرم شدن بیش از حد

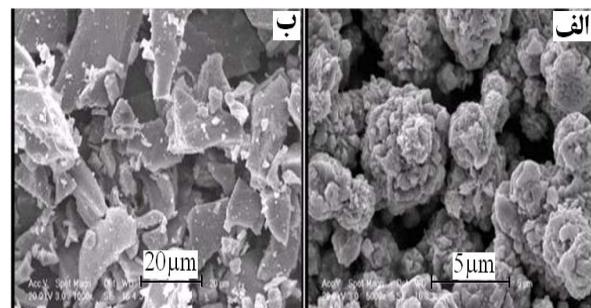
دانسته ناجایی‌ها و نهایتاً کاهش اندازه دانه‌ها می‌باشد. روش آلیاژ سازی مکانیکی قادر به ایجاد ساختار نانو در اکثر مواد است [۲]. از این رو در میان روش‌های تولید بکار گرفته شده برای تولید ترکیب بین فلزی NiTi، روش آلیاژ سازی مکانیکی در صورت کنترل دقیق فرآیند و بهینه سازی پارامترهای آن روش مناسب و موفقی خواهد بود. با توجه به دیاگرام فازی سیستم دوتایی Ni-Ti، ترکیبات بین فلزی پایدار متعددی شامل Ni<sub>3</sub>Ti، NiTi و NiTi<sub>2</sub> در این سیستم حضور دارند. در این میان فقط ترکیب NiTi دارای خاصیت حافظه داری است و ترکیباتی نظیر NiTi<sub>2</sub> و Ni<sub>3</sub>Ti فاقد این مشخصه هستند. اما تغییرات انرژی آزاد در این سیستم به گونه‌ای است که تشکیل فازهای Ti<sub>2</sub>Ni و Ti<sub>3</sub>Ti در Ni<sub>3</sub>Ti را آسان‌تر از NiTi می‌نماید [۱]. با توجه به تحقیقات صورت گرفته توسط محققین مختلف، آلیاژ سازی مکانیکی پودرهای عنصری نیکل و تیتانیم، منجر به نتایج متفاوتی شده است. به عنوان مثال اسکواز و همکاران گزارش کرده‌اند که انجام آلیاژ سازی مکانیکی پودرهای نیکل و تیتانیم منجر به تشکیل فاز آمورف شده که بعداً در اثر فرآیند آسایش ساختاری به ترکیب بین فلزی Ti<sub>2</sub>Ni تبدیل شده است [۳]. ازو و همکاران تشکیل ترکیب Ni<sub>3</sub>Ti همراه با مقداری NiTi را در نتیجه انجام فرآیند آلیاژ سازی مکانیکی گزارش کرده‌اند [۴]. باتزاتی و همکارانش تغییر نوع ساختارهای کریستالی تشکیل شده از فاز آمورف را با زمان آسیاب کاری گزارش کرده‌اند [۵]. یوریکو و همکاران نیز تشکیل ترکیبات NiTi<sub>2</sub> و Ni<sub>3</sub>Ti و مقدار اندکی NiTi را در اثر حرارت دهی پودر آلیاژ سازی مکانیکی شده گزارش کرده‌اند [۶]. اما ایکرت و همکاران تشکیل محلول جامد بسط یافته تیتانیم در نیکل را با ۲۰ درصد اتمی تیتانیم، در اثر فرآیند آلیاژ سازی مکانیکی گزارش کرده‌اند [۶]. همچنین گزارش‌هایی در رابطه با تشکیل محلول‌های جامد فوق اشباع در کنار نیکل و تیتانیم عنصری برای این سیستم آلیاژی در نتیجه فرآیند آلیاژ سازی مکانیکی وجود دارد [۷ و ۳]. در هر حال تشکیل مستقیم ترکیب حافظه دار NiTi از طریق فرآیند آلیاژ سازی مکانیکی، بدون حضور هیچ ترکیب بین فلزی دیگر بسیار

تابعی از زمان نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، پیک‌های مربوط به نیکل و تیتانیم عنصری در نمونه قبل از عملیات آلیاژ سازی مکانیکی کاملاً مشخص است. با تداوم فرآیند آسیاب کاری، شدت پیک‌های مربوط به نیکل و تیتانیم عنصری کاهش زیادی را نشان می‌دهد، که نشانگر انجام فرآیند آلیاژ سازی در حالت جامد است. تشکیل ترکیب بین فلزی NiTi-B19<sup>19</sup> (فاز مارتنتزیتی ترکیب NiTi با ساختار مونوکلینیک) پس از گذشت ۱۰ ساعت از انجام فرآیند آلیاژ سازی مکانیکی موید این مطلب است. در واقع در اثر انرژی اعمالی توسط برخورد گلوله‌ها به ذرات پودر، و پهن شدن و جوش سرد متعددی که در طی فرآیند آسیاب کاری اتفاق می‌افتد، فرآیند آلیاژ سازی شروع می‌شود. بی‌نظمی‌های اتمی زیادی که در نتیجه آسیاب کاری در ساختار پودرها بوجود می‌آید، منجر به ایجاد مسیرهای نفوذ بازتری در ساختار می‌شود که باعث پیش روی فرآیند آلیاژ سازی می‌شود. ادامه فرآیند باعث ایجاد کرنش‌های شبکه‌ای زیادی در ساختار شده و اندازه کریستالیت‌ها نیز کاهش می‌یابد و چون دگرگونی تشکیل مارتنتزیت با اعوجاج و کرنش شبکه‌ای همراه است، اعوجاج بوجود آمده در ساختار و کاهش اندازه دانه‌ها باعث سهولت تشکیل و پایداری بیشتر فاز مارتنتزیتی شده است. برای نمونه آسیاب شده به مدت ۲۰ ساعت، پیک اصلی مربوط به تیتانیم عنصری کاملاً از بین رفت و پیک اصلی نیکل واقع در زاویه ۴۵ درجه در حال حذف شدن است. همزمان پیک مربوط به ترکیب NiTi، به صورت یک پیک پهن ظاهر شده است که نشانگر تداوم و پیش روی فرآیند آلیاژ سازی می‌باشد. در الگوی تفرقی اشعه X این نمونه، ترکیب ناخواسته و مضر اکسیدی  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  نیز قابل شناسایی است. از آنجایی که دقت زیادی برای اجتناب از حضور اکسیژن و یا ترکیبات اکسیدی دیگر در ابزارهای آسیاب کاری شده بود، و نیز با توجه به تمایل بسیار بالای عنصر تیتانیم به اکسیداسیون، وجود ناخالصی‌ها و ترکیبات اکسیدی در پودر مصرفی محتمل به نظر می‌رسد. همان‌طور که در شکل (۲) دیده می‌شود، در الگوی تفرقی اشعه X پودر پس از ۳۰ ساعت

ذرات پودر جلوگیری شود. برای بررسی تشکیل فازها از روش XRD استفاده شده است. محاسبه اندازه کریستالیت‌ها از طریق رابطه Williamson–Hall و Scherrer و بر مبنای پهناوری الگوهای XRD انجام شد. برای بررسی مورفو‌لوزی پودرها از دستگاه SEM ساخت شرکت LEO استفاده شد. برای بررسی ساختار نانو کریستال/آمورف و رفتار حرارتی پودر آسیاب شده، آزمون کالریمتری تفرقی روبشی (DSC) در محدوده دمای اتاق تا  $500^{\circ}\text{C}$  با نرخ گرمایش ۱۰ درجه بر دقیقه انجام شد. برای پودر نوع B که آلیاژ سازی مکانیکی منجر به تشکیل ساختار نانوکریستال/آمورف شده بود، با توجه به نتایج بدست آمده از آزمون (DSC)، عملیات کریستالیزاسیون در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  انجام شد.

جدول (۱): مشخصات پودرهای مورد استفاده

مشخصه	نوع پودر	خلوص (%)	اندازه فر (μm)	توپیخات
A	تیتانیم (ساخت داخل)	—	پودر اسفنجی تولید شده توسط فرایند آسیاب کاری ۲۵۰ میکرون	تیتانیم (۲۵۰ میکرون)
A	نیکل (ساخت داخل)	۹۹/۵	زیر ۱۰ میکرون	نیکل کاندی میں سر جسته
B	تیتانیم (خارجی)	۹۹/۹۹	زیر ۵۰ میکرون	پودر میدرزوئه تیتانیم (لاری ۴ فردست لامی هیبرورون) تهیه شده از شرکت Alpha Easer
B	نیکل (خارجی)	۹۹/۵	بالای ۱۰ میکرون	نیکل (۱۰ میکرون) تهیه شده از شرکت Merck



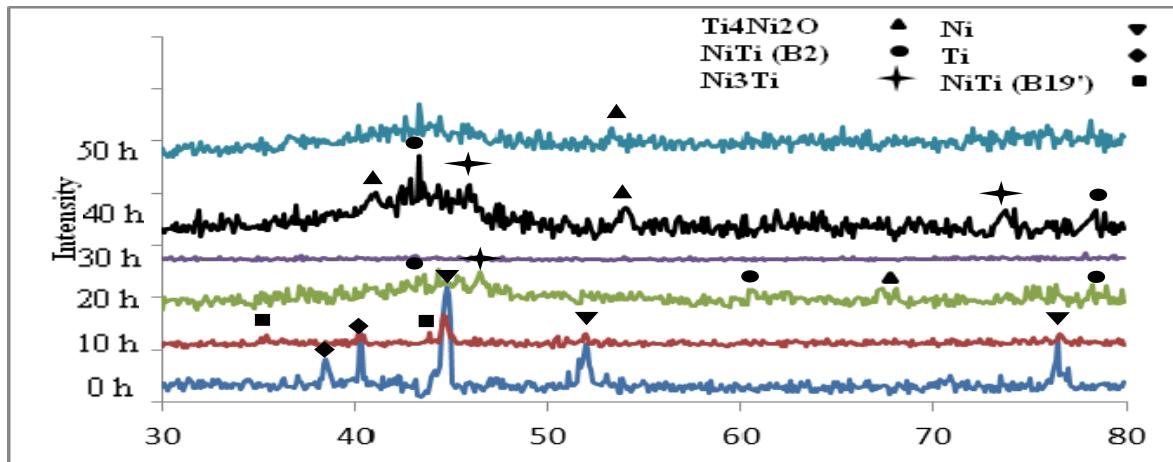
شکل (۱): تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ SEM، (الف): پودر نیکل نوع B و (ب): پودر تیتانیم نوع B

### ۳- نتایج و بحث

۳-۱ تغییرات ساختاری در حین آلیاژ سازی مکانیکی  
شکل (۲) الگوی پراش اشعه ایکس را برای نمونه‌های آلیاژ سازی مکانیکی شده از پودر 50Ni-50Ti نوع A بر حسب

زیادی را در نمونه‌های پودری ایجاد می‌کند. با شکسته شدن کریستالیت‌ها و افزایش تعداد آن‌ها، میزان مساحت مرزهای بین آن‌ها نیز افزایش می‌یابد که باعث افزایش انرژی آزاد فاز کریستالی شده و مسیرهای نفوذ سریع و آسان را برای اتم‌های دو عنصر فراهم می‌کند.

آلیاژ سازی مکانیکی یک تفرقی خاصی قابل تشخیص نیست. این الگونشانگر تشکیل آلیاژ NiTi آمورف در اثر آسیاب کاری می‌باشد. چرا که به دلیل نظم اتمی کم دامنه، پدیده پراش در مواد آمورف صورت نمی‌گیرد. در واقع اعمال تغییر شکل پلاستیک شدید، کریستالیت‌های



شکل (۲): الگوهای پراش اشعه X برای پودر نوع A ( $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ ) در زمان‌های مختلف آلیاژ سازی مکانیکی

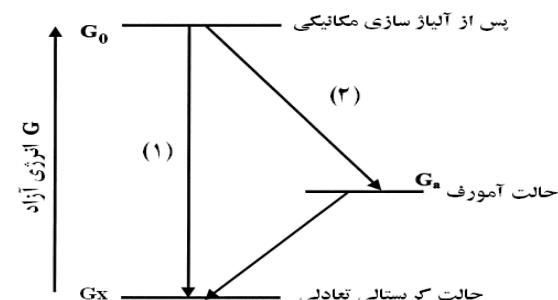
انرژی آزاد حالت آمورف ( $G_a$ ) همواره بیشتر از انرژی آزاد حالت کریستالی ( $G_x$ ) می‌باشد، سیستم برای کاهش انرژی خود دو راه را پیش رو خواهد داشت:

۱- تبدیل حالت کریستالی با انرژی بالا ( $G_0$ ) به حالت کریستالی تعادلی ( $G_x$ )

۲- تبدیل حالت کریستالی با انرژی بالا ( $G_0$ ) به حالت آمورف ( $G_a$ )

مسیر اول از نظر ترمودینامیکی، مسیر مرجع خواهد بود. زیرا انرژی آزاد در مسیر ۱ به میزان بیشتری کاهش می‌یابد. اما آنچه حالت نهایی سیستم را مشخص می‌کند، نرخ تغییر حالت در دو مسیر ۱ و ۲ می‌باشد. چنانچه سینتیک مسیر ۲ بسیار سریع تر از مسیر ۱ باشد، سیستم با تبدیل شدن به فاز آمورف، انرژی آزاد خود را کاهش می‌دهد. در واقع با افزایش مساحت مرز دانه‌ها، دانسته‌اتم‌هایی که در حالت بی نظم قرار گرفته‌اند، افزایش می‌یابد و این یعنی نزدیک شدن به ساختار آمورف که در آن

افزایش انرژی آزاد فاز کریستالی، باعث ناپایدار شدن آن شده و انرژی آن را به مقادیر بالاتر از انرژی آزاد مربوط به فاز آمورف منتقل می‌کند (شکل ۳).



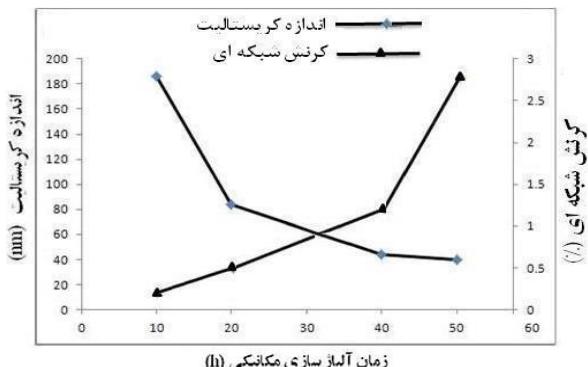
شکل (۳): نمایش شرایط ترمودینامیکی لازم برای تشکیل ساختار آمورف

در واقع در اثر انجام آلیاژ سازی مکانیکی، انرژی آزاد سیستم به سطح بالایی می‌رسد ( $G_0$  در شکل ۳) از آنجایی که در سیستم‌های فلزی، در درجه حرارت‌های پایین تر از نقطه ذوب،

بعداً کریستال‌های B2-NiTi در اثر ادامه فرآیند آلیاژ سازی مکانیکی شکسته و ریز شده‌اند. همان‌طور که مشخص است مجموعاً پیک مربوط به این دو ترکیب بصورت کاملاً پهن ظاهر گردیده است. پهن شدن الگوهای XRD در اثر فرآیند آلیاژ سازی مکانیکی ناشی از ریز شدن اندازه کریستالیت‌ها و ایجاد کرنش‌های شبکه‌ای در ساختار می‌باشد. محاسبه اندازه کریستالیت‌ها و کرنش شبکه‌ای بر مبنای پهناشی الگوهای XRD و از طریق اندازه گیری پهنهای پیک‌ها در نصف شدت ماکریم و با بکارگیری معادله Williamson–Hall انجام شد. این رابطه به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$B \cos \theta = 0.9 \lambda / D + \epsilon \sin \theta \quad (1)$$

که در این معادله  $B$  پهنهای پیک در نصف شدت ماکریم،  $D$  میانگین اندازه کریستالیت‌ها،  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس بکار گرفته شده،  $\theta$  زاویه برآگ و  $\epsilon$  میانگین کرنش شبکه‌ای ایجاد شده می‌باشد. شکل (۴) تغییرات اندازه کریستالیت‌ها و کرنش شبکه‌ای ایجاد شده در اثر فرآیند آلیاژ سازی مکانیکی را بحسب تابعی از زمان نشان می‌دهد.



شکل (۴): اندازه کریستالیت‌ها و کرنش شبکه‌ای بر حسب زمان آلیاژ سازی مکانیکی

همان‌طور که مشخص است با افزایش زمان آسیاب کاری اندازه کریستالیت‌ها کاهش می‌یابد. این کاهش در اثر انرژی بالای اعمالی ناشی از برخورد گلوله‌ها به ذرات پودر و تغییر شکل پلاستیک شدید حاصل از آن می‌باشد که باعث شکسته شدن و ریز شدن کریستالیت‌ها شده است. ادامه فرآیند آسیاب کاری

کلیه اتم‌ها قادر نظم دامنه بلند می‌باشند. البته یک سیستم دو تابی از لحاظ ترمودینامیکی باید شرایط تشکیل فاز آمورف را داشته باشد. این شرایط به قرار زیر است:

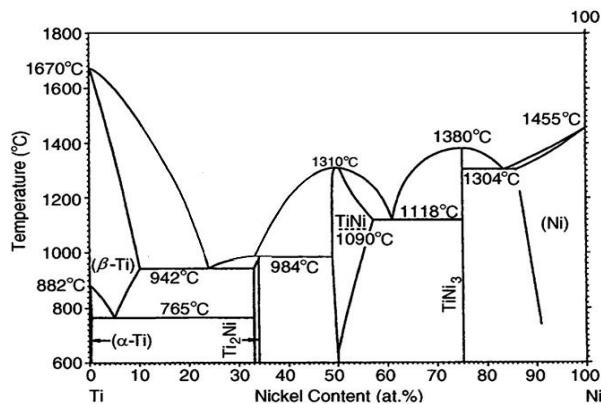
۱- دو عنصر آلیاژی باید گرمای اختلاط ( $\Delta H_{mix}$ ) منفی بزرگی داشته باشد.

۲- یکی از عناصر باید قابلیت نفوذ بسیار سریع در دیگری را داشته باشد.

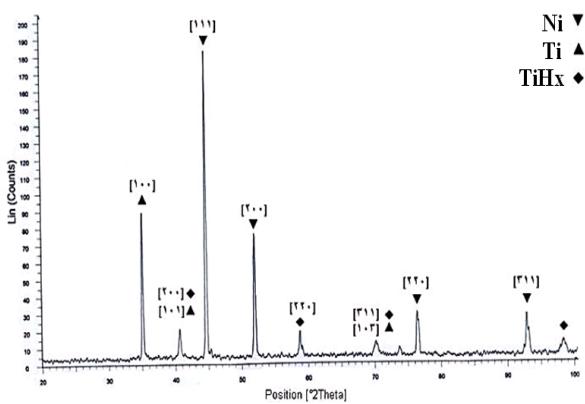
شرط اول، نیروی محركه کافی برای انجام واکنش کریستال به آمورف را تضمین می‌کند و شرط دوم تضمین کننده تشکیل فاز آمورف با نرخ معقول و قابل قبولی می‌باشد که هر دو شرط در آلیاژ NiTi صدق می‌کند. آلیاژ NiTi با ترکیب  $Ni_{50}Ti_{50}$  دارای گرمای اختلاط منفی بزرگی به میزان  $9/44 \text{ Kcal/g}$  است. همچنین ضریب نفوذ نیکل در تیتانیم بالاتر از ضریب نفوذ تیتانیم در نیکل و حدود هزار برابر آن است [۸].

همان‌طور که در الگوی تفرق اشعه X نمونه پس از ۴۰ ساعت آلیاژ سازی مکانیکی دیده می‌شود، به غیر از پیک‌های مربوط به ترکیب اکسیدی  $Ti_4Ni_{20}$ ، که قبل تر بوجود آمده بود، پیک‌های مربوط به ترکیب بین فلزی  $Ni_3Ti$  و  $B2-NiTi$  (فاز مادر آستینیتی با ساختار مکعبی) قابل تشخیص است. در واقع پیک‌های جدید، جایگزین الگوی مربوط به فاز آمورف شده و تشکیل مجدد ترکیب بین فلزی کریستالی  $(B_2)$  و کریستالیزاسیون آلیاژ آمورف پس از گذشت ۱۰ ساعت دیگر از فرآیند اتفاق افتاده است. از آنجایی که آلیاژهای آمورف از نظر ترمودینامیکی به شدت ناپایدار هستند، در صورت دریافت انرژی حرارتی با متبلور شدن، انرژی آزاد خود را کاهش داده و سیستم را به حالت پایدار می‌رسانند. بنابراین به نظر می‌رسد افزایش دما در ذرات پودر در هین فرایند آلیاژ سازی مکانیکی باعث متبلور شدن فاز آمورف شده است. همچنین در گزارشات محققین از اکسیژن به عنوان عامل ترغیب کننده فرایند کریستالیزاسیون فاز آمورف یاد شده است [۹]. بنابراین با توجه به حضور اکسیژن در ساختار پودر، احتمال تاثیر آن بر روی کریستالیزاسیون فاز آمورف و تشکیل کریستال‌های  $Ni_3Ti$  و  $NiTi$  وجود دارد، که

دیگر فرآیند آلیاژ سازی مکانیکی بر روی پودر نیکل و پودر هیدروژن تیتانیم با خلوص بسیار بالا (نوع B) مجدداً انجام شد. این پودرها دارای خلوص بسیار بالایی بوده و احتمال وجود ترکیبات ناخواسته و اکسیدی در آنها بسیار کم است. همچنین پودر تیتانیم مورد نظر تحت اتمسفر هیدروژن تولید شده است، به طوریکه مقداری هیدروژن در ساختار آن، خصوصاً در  $TiH_x$  لایه‌های سطحی پودرها وارد ترکیب با تیتانیم شده و فاز  $X$  را بوجود آورده است (شکل ۶). بنابراین انتظار می‌رود در مقایسه با پودر قبلی پتانسیل پایینی برای اکسیداسیون در آن وجود داشته باشد. الگوی پراش اشعه X برای پودر نوع B آلیاژ سازی مکانیکی شده به مدت ۵۰ ساعت در شکل (۷) آورده شده است.



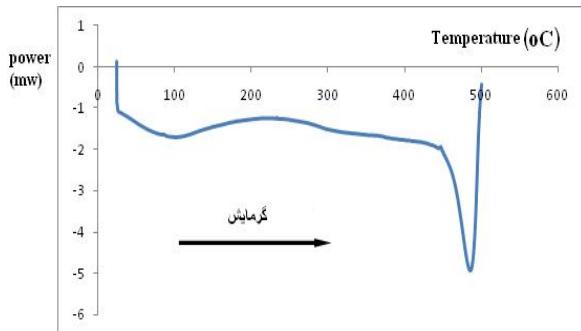
شکل (۵): دیاگرام فازی سیستم دوتایی Ni-Ti



شکل (۶): الگوی پراش اشعه X پودر نوع B (50Ni - 50Ti) قبل از آلیاژ سازی مکانیکی

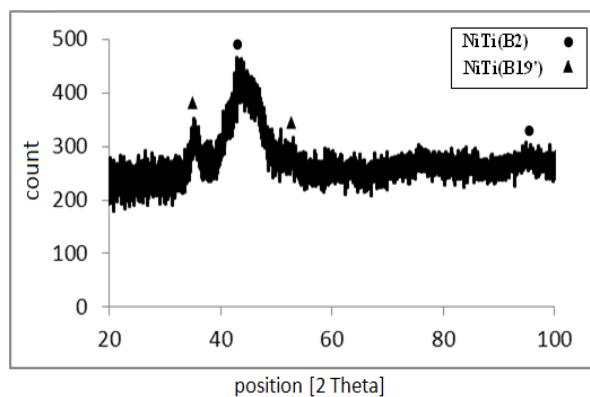
باعث تشکیل دانه‌های کوچک‌تر و نهایتاً تشکیل ساختاری با اندازه دانه‌های نانومتری شده است. همان‌طور که در شکل (۴) مشخص است پس از گذشت ۴۰ ساعت، و افزایش زمان آلیاژ سازی مکانیکی تا ۵۰ ساعت اندازه دانه تغییر محسوسی ندارد. به نظر می‌رسد اندازه دانه‌ها در زمان ۴۰ تا ۵۰ ساعت به یک مقدار تعادلی رسیده باشد و با افزایش بیشتر زمان آسیاب کاری کاهش محسوسی در اندازه دانه‌ها بوجود نخواهد آمد. همچنین افزایش زمان آسیاب کاری باعث افزایش کرنش شبکه‌ای ذرات پودر شده است که ناشی از انرژی بالای اعمالی و نیروهای ضربه‌ای بسیار شدید گلوله‌های آسیاب بر ذرات پودر است. افزایش کرنش شبکه‌ای باعث افزایش انرژی الاستیک می‌شود که همراه با افزایش انرژی آزاد ناشی از کاهش اندازه کریستالیت‌ها، باعث انجام تحول نانوکریستال به آمورف شده است. اما تشکیل ترکیب ناخواسته Ni<sub>3</sub>Ti در کنار ترکیب حافظه دار NiTi اثر مخرب بر خواص حافظه داری و خواص مکانیکی قطعات تولیدی از این پودر خواهد گذاشت. دلیل تشکیل این ترکیب ناخواسته در نمونه را می‌توان به تشکیل ترکیب اکسیدی Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O در حین فرآیند نسبت داد. چرا که با توجه به دیاگرام فازی سیستم دوتایی Ni-Ti (شکل ۵)، محدوده پایداری ترکیب NiTi بسیار باریک بوده و در دماهای محیط تبدیل به یک خط می‌شود که این خط دقیقاً در ترکیب اتمی برابر از هر کدام از عناصر (50Ni-50Ti) قرار دارد. بنابراین انحراف از این ترکیب باعث تشکیل سایر ترکیبات غنی از نیکل و یا غنی از تیتانیم خواهد شد. از این رو تشکیل ترکیب اکسیدی Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O که باعث خروج مقادیر بیشتری تیتانیم از ترکیب شده، مواضعی از پودر باقیمانده را نسبت به نیکل غنی تر کرده است و باعث تشکیل ترکیب Ni<sub>3</sub>Ti در این مواضع شده است. از طرف دیگر، وجود ترکیبات اکسیدی در ساختار مشکل بزرگ‌تری در حین سینترینگ پودر ایجاد می‌کند. چرا که این ترکیب به صورت یک لایه اکسیدی روی سطح ذرات پودر را پوشانده و با ایجاد یک سد، مانع برای تماس فلزی ذرات شده و از تف جوشی مناسب این پودر در مراحل بعدی جلوگیری می‌کند. بنابراین بار

آلیاژ ضروری می‌باشد. نتایج بدست آمده از آزمون (DSC) برای پودرهای آسیاب شده به مدت ۵۰ ساعت در شکل (۸) آمده است.



شکل (۸): نمودار DSC پودر آلیاژ سازی مکانیکی شده به مدت ۵۰ ساعت

همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، یک پیک گرمایزای شدید در دمای  $486/99^{\circ}\text{C}$  در نمودار پدیدار شده است. این پیک مربوط به دمای تبلور فاز آمورف می‌باشد. این پیک گرمایزای، حضور فاز آمورف را در ساختار پودر، به خوبی تایید می‌کند. چرا که فاز آمورف از لحاظ ترمودینامیکی به شدت ناپایدار می‌باشد و در صورت ایجاد نیروی محركه کافی، یقیناً به فازهای کریستالی تبدیل خواهد شد. در واقع با افزایش دما، شرایط برای انجام فرآیند نفوذ اتمی فراهم شده و موقعیت را برای تحرک اتم‌ها و نظم‌یابی مجدد آن‌ها به صورت فازهای کریستالی مهیا می‌کند. از آنجایی که فرآیند کریستالیزاسیون، یک فرآیند گرمایزا می‌باشد، این پیک گرمایزا در نمودار DSC پودر بوجود آمده است. بر اساس نمودار DSC، دمای عملیات حرارتی برای فرآیند کریستالیزاسیون،  $500^{\circ}\text{C}$  تعیین شد. در واقع این دما حداقل دمایی است که در آن انرژی حرارتی ایجاد شده، نیروی محركه کافی را برای نفوذ اتم‌ها و تشکیل کریستال‌های جامد فراهم می‌کند. همچنین برای این که اندازه کریستال‌های جامد در حد نانو باقی بماند، بایستی نرخ جوانه زنی حداکثر و نرخ رشد در حداقل مقدار ممکن نگه داشته شود. از این رو دمای حداقل برای کریستالیزاسیون انتخاب شد تا حداکثر نیروی محركه ترمودینامیکی برای جوانه زنی ایجاد شود، چرا که با



شکل (۷): الگوی پراش اشعه X پودر نوع (B) ۵۰Ni - ۵۰Ti آلیاژ سازی مکانیکی شده ۵۰ ساعت

همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، انجام ۵۰ ساعت آلیاژ سازی مکانیکی بر روی این پودر باعث ایجاد مخلوطی از فاز آمورف و نانوکریستال‌های ترکیب NiTi با ساختار آستنیتی و مارتزیتی شده است. پیک با پهنای بسیار وسیع و هاله مانند ایجاد شده در این الگو نشان می‌دهد که ریز شدن اندازه کریستالیت‌های ترکیب NiTi آنقدر پیش رفته، که قسمت عمده‌ای از ساختار به فاز آمورف تبدیل شده است. وجود ترکیب بین فلزی NiTi در نمونه‌های پودر نشان‌گر همزیستی ساختار کریستالی و فاز آمورف است. در واقع فاز کریستالی متتشکل از مجموعه‌ای از نانوکریستال‌ها بوده که در ابتدا تمامی قسمت‌های ماده را پوشش می‌دادند و در ادامه بر اثر انرژی اعمالی در حین آسیاب کاری، بخش زیادی از آن تبدیل به فاز آمورف شده است. سنتز نانوکریستال‌های ترکیب بین فلزی NiTi بود، امکان کریستالیزاسیون فاز آمورف به ترکیب بین فلزی NiTi بدون حضور سایر ترکیبات ناخواسته، و نیز جلوگیری از رشد دانه‌های کریستالی جوانه زده از فاز آمورف، مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس یافته‌های محققین امکان نانوکریستالیزاسیون فاز آمورف با انجام عملیات حرارتی در شرایط کنترل شده وجود دارد [۹]. اساس عملیات حرارتی بر روی پودر، بر کنترل فرآیند رشد و جوانه زنی فاز کریستالی از فاز آمورف استوار است. برای طراحی موقع عملیات حرارتی کریستالیزاسیون، تعیین دمای تبلور فاز آمورف ایجاد شده در

این الگو نیز موید نتایج بدست آمده از آزمون DSC می‌باشد، به طوریکه آنلی در  $500^{\circ}\text{C}$  باعث تبلور فاز آمورف شده است. همان‌طور که در این الگو دیده می‌شود، نتیجه بسیار مطلوب و جالبی پس از انجام فرآیند آنلی، حاصل شده است. به طوریکه تمامی ساختار آمورف در پودر به طور کامل به ترکیب بین فلزی حافظه دار (B2) NiTi یا فاز مادر آستینیتی تبدیل شده است و هیچ پیک تفرقی دیگری متناظر با ترکیبات بین فلزی دیگر در آن وجود ندارد. همچنین پیک‌های تفرقی حاصل شده به صورت کامل تیز نبوده و تا حدودی پهن هستند. این مسئله نشان‌گر این است که کریستال‌های تشکیل شده، فرصت زیادی برای رشد نداشته و در حد نانوکریستال باقی مانده‌اند. اندازه کریستالیت‌ها از روی الگوی تفرق اشعه X و با بکارگیری رابطه scherrer انجام شد. دلیل استفاده از این رابطه این بود که در نمونه آنلی شده کرنش‌های ایجاد شده در اثر فرآیند آلیاژ سازی مکانیکی از بین رفته بود. بنابراین پهنه‌ای پیک در این حالت فقط ناشی از ریز بودن اندازه کریستال‌ها خواهد بود. این رابطه به صورت زیر تعریف می‌شود:

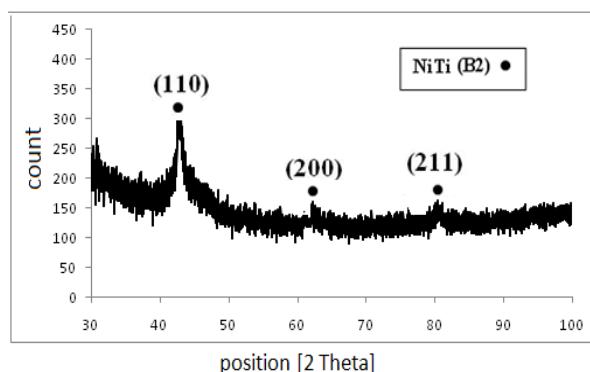
$$d = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \quad (3) - \text{رابطه شر }$$

یکنواختی خود ساختار آمورف می‌باشد. در واقع با کاهش دما میزان قطر بحرانی برای خوش‌های اتمی که می‌توانند به جوانه تبدیل شوند کاهش می‌یابد. این خوش‌های اتمی که در اثر ایجاد نظم‌های دامنه کوتاه نزدیک به فاز کریستالی، در بدنه فاز آمورف ایجاد می‌شوند، می‌توانند به عنوان جوانه یا سایت‌های جوانه زنی ناهمگن کریستال عمل کنند به شرطی که قطر آن‌ها به قطر بحرانی مورد نیاز برسد. در غیر این صورت، تمامی آن‌ها ناپایدار بوده و در فاز آمورف حل شده و از بین خواهد رفت. بنابراین در دماهای پایین آنلی، تعداد این جوانه‌ها افزایش یافته و تشکیل فاز کریستالی باشدت بیشتر و با تعداد جوانه‌های بیشتری انجام خواهد شد. لذا تشکیل ساختار کریستالی با سرعت‌های بالاتر انجام شده و در مقیاس نانو خواهد بود. از این رو نانو کریستال‌های بوجود آمده از فاز آمورف، می‌تواند ناشی از

توجه به رابطه قطر بحرانی مورد نیاز برای تشکیل جوانه‌های پایدار (رابطه ۲)، هرقدر دما در حداقل مقادیر ممکن نگه داشته شود، میزان نیرو محركه برای افزایش تعداد جوانه‌ها، افزایش یافته و قطر مورد نیاز برای تشکیل جوانه‌های پایدار، کوچک‌تر خواهد بود.

$$D(\text{critical}) = \frac{4\sigma Te}{\Delta H \Delta T} \quad (2)$$

در این رابطه، انرژی فصل مشترک کریستال/آمورف،  $T_e$  دمای تعادلی یا دمای ذوب آلیاژ،  $T_a$  دمای آنلی،  $\Delta H$ ، آنتالپی تبلور و  $\Delta T$  میزان تحت تبرید بوده و برابر ( $\Delta T = T_e - T_a$ ) است. همان‌طور که دیده می‌شود با افزایش میزان تحت تبرید ( $\Delta T$ )، قطر بحرانی جوانه‌های پایدار ایجاد شده از فاز آمورف کوچک‌تر خواهد بود. بنابراین هر قدر دمای آنلی اختلاف بیشتری با دمای ذوب آلیاژ ( $T_m$ ) داشته باشد، با توجه به این که باعث ایجاد  $\Delta T$ ‌های بزرگ‌تری می‌شود، نیروی محركه ترمودینامیکی برای تشکیل کریستال‌های جامد، بیشتر خواهد بود. البته این دما باید در حدی باشد که در آن فرآیند نفوذ فعال شود. بر این اساس مقدار تحت تبرید برای نمونه برابر  $830^{\circ}\text{C}$  (۵۰۰-۵۱۰) بوده و مقدار  $\Delta H$  نیز برابر سطح زیر منحنی مربوط به پیک کریستالیزاسیون خواهد بود. با محاسبه سطح زیر منحنی این پیک مقدار  $\Delta H$  برابر  $75/60 \text{ J/g}$  بدست آمد. در شکل (۴) الگوی پراش اشعه X برای نمونه آنلی شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  آورده شده است.



شکل (۴): الگوی پراش اشعه X پودر نوع (B) ۵۰Ni - ۵۰Alیاژ سازی مکانیکی شده ۵۰ ساعت و آنلی شده در  $500^{\circ}\text{C}$

کریستالیزاسیون، امکان جلوگیری از رشد دانه‌های جوانه زده از فاز آمورف و حفظ آنها در ابعاد نانومتری وجود دارد.

تشکیل این خوشه‌ها و تبدیل آنها به جوانه‌های پایدار باشد.

## ۵- مراجع

- [1] S.K. Sadrnezhaad, S.A. Hosseini, "Fabrication of Porous NiTi-Shape Memory Alloy Objects by Partially Hydride Titanium Powder for Biomedical Applications", Materials and Design, Vol 30, PP. 4483 – 4487, 2009
- [2] C. Suryanarayana, "Mechanical Alloying and Milling", Progress in Materials Science, Vol. 46, pp. 1-184, 2001.
- [3] R. B. Schwarz and R. R. Petrich, "Calorimetry Study of the Synthesis of Amorphous Ni-Ti Alloy by Mechanical Alloying", Journal of the Less-Common Metals, Vol. 140, pp. 171-184, 1988.
- [4] Y. Terunuma and M. Nagumo, "Structural Relaxation in Amorphous Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub> Alloy Prepared by Mechanical Alloying", Materials Transaction, JIM, Vol. 36, pp. 842 - 847, 1995.
- [5] L. Battezzati, "Formation and Crystallization of Amorphous Ni-Ti Powders Prepared by Mechanical Alloying", Journal of the Less-Common Metals, Vol. 145, pp. 301–308, 1988.
- [6] J. Eckert and L. Schultz, "Synthesis of Ni-Ti and Fe-Ti Alloys by Mechanical Alloying: Formation of Amorphous Phases and Extended Solid Solutions", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 127, pp. 90-96, 1991.
- [7] M. Zhu M. Qltf, A. Q. He, H. X. Sup and W. G. Liu, "Transmission Electron Microscopy on the Process of Mechanical Alloying Ni-Ti Binary Systems", Acta Metall. Mater. Vol. 42, pp. 1893-1899, 1994.
- [8] R.B. Schwarz, R.R. Petrich and C.K. Saw, "The Synthesis of Amorphous Ni-Ti Alloy Powders by Mechanical Alloying", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 76, pp. 281-302, 1985.
- [9] T. Kulik, "Nanocrystallization of Metallic Glass" Journal of Non- Crystalline Solids, Vol.287, PP. 145-161, 2001

## ۴- نتیجه‌گیری

امکان سنتر ساختار نانو کریستال ترکیب NiTi از طریق فرآیند آلیاژ سازی مکانیکی وجود دارد. اما با توجه به تمایل بالای تیتانیم به اکسیداسیون، اطمینان از خلوص بالای پودرها ضروری است. چرا که تشکیل ترکیب NiTi بسیار حساس به ترکیب می‌باشد و انحراف از ترکیب ۵۰-۵۰ باعث تشکیل ترکیبات ناخواسته همچون Ni<sub>3</sub>Ti می‌شود. همچنین حضور این ناخالصی‌ها با تشکیل ترکیبات اکسیدی در ذرات پودر در حین فرآیند آلیاژ سازی مکانیکی، با ایجاد یک لایه اکسیدی بر روی ذرات پودر از نفوذ اتمی و تف‌جوشی مناسب پودرها جلوگیری می‌کند. افزایش زمان آلیاژ سازی مکانیکی باعث ریز شدن اندازه کریستالیت‌ها و افزایش کرنش شبکه‌ای در ساختار پودر می‌شود و تداوم این فرآیند باعث تبدیل نانو کریستال‌های تشکیل شده به ساختار آمورف می‌شود.

در صورت افزایش دمای ذرات پودر آمورف شده با ادامه بیشتر فرآیند، امکان کریستالیزاسیون مجدد ساختار آمورف وجود دارد. استفاده از پودرهای با خلوص بالا و حضور هیدروژن در ترکیب پودر علاوه بر اینکه با کاهش پتانسیل پودر به ترکیب شدن با اکسیژن، مانع اکسیداسیون ذرات پودر شد، از تشکیل ترکیبات بین فلزی ناخواسته در حین فرآیند نیز جلوگیری کرد. با کریستالیزاسیون فاز آمورف ایجاد شده در حین آلیاژ سازی مکانیکی، ترکیب حافظه دار NiTi بدون حضور هیچ‌گونه ترکیبات بین فلزی دیگر بدست آمد. با کنترل دقیق زمان و دمای