

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

شهریار اکبری نیا*^۱، سید خطیب الاسلام صدر نژاد^۲، سید علیرضا حسینی^۳، فرزاد اکبری نیا^۴
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- مربی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد میانه، میانه، ایران
*shahryarakbarinia@yahoo.com
(تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۸/۱۰، تاریخ پذیرش: ۹۱/۱۱/۰۱)

چکیده

در این تحقیق، امکان تولید پودر نانو ساختار آلیاژ 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 حداکثر ۵۰ ساعت درون آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای و تحت اتمسفر گاز آرگون انجام شد. برای بررسی مورفولوژی پودرها، فرآیند آمورف شدن و ایجاد فازها و ترکیبات مورد نظر از دستگاه‌های پراش اشعه ایکس، کالریمتری تفریقی رویی، و میکروسکوپ الکترونی رویی 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 نانو ساختار، ساختار آمورف

۱- مقدمه

گزارش شده است [۱]. در حال حاضر در بسیاری از حوزه‌های پزشکی و تولیدی، مواد با خواص مکانیکی و کارکردی بالامورد 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 سالان اخیر استفاده از آلیاژهای حافظه دار NiTi جهت کاربردهای پزشکی مورد توجه قرار گرفته است. زیست سازگاری 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 عمده‌ای در این مورد است. در پژوهش حاضر رفتار دو نوع از مخلوط پودرهای عنصری تیتانیوم 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 تیتانیوم استفاده شد. مشخصات این پودرها 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 کروری می‌باشند. در حالی که پودر تیتانیوم دارای اشکال غیر منظم و کشیده هستند. ابتدا درصد وزنی هر کدام از پودرها بر اساس نسبت اتمی برابر ۵۰-۵۰، محاسبه و وزن شدند. 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 فولاد زنگ نزن بود. از اسید استتاریک به میزان ۱ درصد وزنی به عنوان عامل کنترل فرآیند استفاده شد. عملیات آسیاب کاری تا حداکثر 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

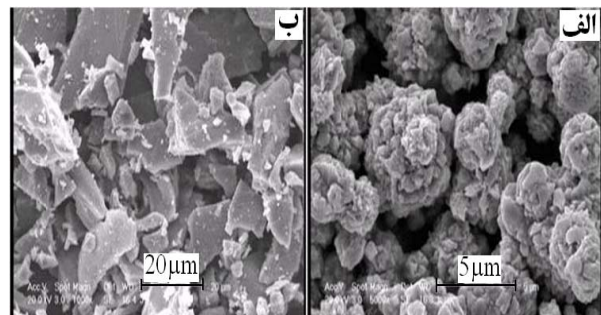
دانشیه نابعایی‌ها و نهایتاً کاهش اندازه دانه‌ها می‌باشد. روش آلیاژ سازی مکانیکی قادر به ایجاد ساختار نانو در اکثر مواد است [۲]. از این رو در میان روش‌های تولید بکار گرفته شده برای تولید ترکیب بین فلزی NiTi، روش آلیاژ سازی مکانیکی در صورت کنترل دقیق فرآیند و بهینه سازی پارامترهای آن روش مناسب و موافق خواهد بود. با توجه به دیاگرام فازی سیستم دو تایی Ni-Ti، ترکیبات بین فلزی پایدار متعددی شامل Ni₃Ti، NiTi و NiTi₂ در این سیستم حضور دارند. در این میان فقط ترکیب NiTi دارای خاصیت حافظه داری است و ترکیباتی نظیر Ni₃Ti و NiTi₂ فاقد این مشخصه هستند. اما تغییرات انرژی آزاد در این سیستم به گونه‌ای است که تشکیل فازهای Ti₂Ni و Ni₃Ti را آسان تر از NiTi می‌نماید [۱]. با توجه به تحقیقات صورت گرفته توسط محققین مختلف، آلیاژ سازی مکانیکی پودرهای عنصری نیکل و تیتانیوم، منجر به نتایج متفاوتی شده است. به عنوان مثال اسکوارز و همکاران گزارش کرده‌اند که انجام آلیاژ سازی مکانیکی پودرهای نیکل و تیتانیوم منجر به تشکیل فاز آمورف شده که بعداً در اثر فرآیند آسایش ساختاری به ترکیب بین فلزی NiTi₂ تبدیل شده است [۳]. انزو و همکاران تشکیل ترکیب Ni₃Ti 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 NiTi₂ و Ni₃Ti و مقدار اندکی NiTi را در اثر حرارت دهی پودر آلیاژ سازی مکانیکی شده گزارش کرده‌اند [۴]. اما ایگرت و همکاران تشکیل محلول جامد بسط یافته تیتانیوم در نیکل را با ۲۰ درصد اتمی تیتانیوم، در اثر فرآیند آلیاژ سازی مکانیکی گزارش کرده‌اند [۶]. همچنین گزارش‌هایی در رابطه با تشکیل محلول‌های جامد فوق اشباع در کنار نیکل و تیتانیوم عنصری برای این سیستم آلیاژی در نتیجه فرآیند آلیاژ سازی مکانیکی وجود دارد [۳ و ۷]. 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 تیتانیوم عنصری در نمونه قبل از عملیات آلیاژ سازی مکانیکی کاملاً مشخص است. با تداوم فرآیند آسیاب کاری، شدت پیک‌های مربوط به نیکل و تیتانیوم عنصری کاهش زیادی را نشان می‌دهد، که نشانگر انجام فرآیند آلیاژ سازی در حالت جامد است. تشکیل ترکیب بین فلزی NiTi-B19' (فاز مارتنزیتی ترکیب NiTi با ساختار مونوکلینیک) پس از گذشت ۱۰ ساعت از انجام فرآیند آلیاژ سازی مکانیکی مویید 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 پیشروی فرآیند آلیاژ سازی می‌شود. ادامه فرآیند باعث ایجاد کرنش‌های شبکه‌ای زیادی در ساختار شده و اندازه کریستالیت‌ها نیز کاهش می‌یابد و چون دگرگونی تشکیل مارتنزیت با اعوجاج و کرنش شبکه‌ای همراه است، اعوجاج بوجود آمده در ساختار و کاهش اندازه دانه‌ها باعث سهولت تشکیل و پایداری بیشتر فاز مارتنزیتی شده است. برای نمونه آسیاب شده به مدت ۲۰ ساعت، پیک اصلی مربوط به تیتانیوم عنصری کاملاً از بین رفته 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 پیشروی فرآیند آلیاژ سازی می‌باشد. در الگوی تفرقی اشعه X این نمونه، ترکیب ناخواسته و مضر اکسیدی i_4Ni_2O 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 تیتانیوم به اکسیداسیون، وجود ناخالصی‌ها و ترکیبات اکسیدی در پودر مصرفی محتمل به نظر می‌رسد. همان‌طور که در شکل (۲) دیده می‌شود، در الگوی تفرق 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 پهنایش الگوهای XRD انجام شد. برای بررسی مورفولوژی پودرها از دستگاه SEM ساخت شرکت LEO استفاده شد. برای بررسی ساختار نانو کریستال/آمورف و رفتار حرارتی پودر آسیاب شده، آزمون کالریمتری تفریقی روبشی (DSC) در محدوده دمای اتاق تا $500^{\circ}C$ با نرخ گرمایش ۱۰ درجه بر دقیقه انجام شد. برای پودر نوع B که آلیاژ سازی مکانیکی منجر به تشکیل ساختار نانو کریستال/آمورف شده بود، با توجه به نتایج بدست آمده از آزمون (DSC)، عملیات کریستالیزاسیون در دمای $500^{\circ}C$ انجام شد.

جدول (۱): مشخصات پودرهای مورد استفاده

مشخصه	نوع پودر	خالصی (%)	اندازه ذره (μ)	توضیحات
A	تیتانیوم (ساخت داخل)	—	۲۵۰ میکرون	پودر اسفنجی تولید شده توسط فرایند آسیاب کاری
A	نیکل (ساخت داخل)	۹۹/۵	زیر ۱۰ میکرون	نیکل کاندی مس سرچشمه
B	تیتانیوم (خارجی)	۹۹/۹۹	زیر ۵۰ میکرون	پودر هیدروژنه تیتانیوم (ناری ۴ درصد نسبی هیدروژن) تهیه شده از شرکت Alpha Easer
B	نیکل (خارجی)	۹۹/۵	زیر ۱۰ میکرون	تهیه شده از شرکت Merck



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

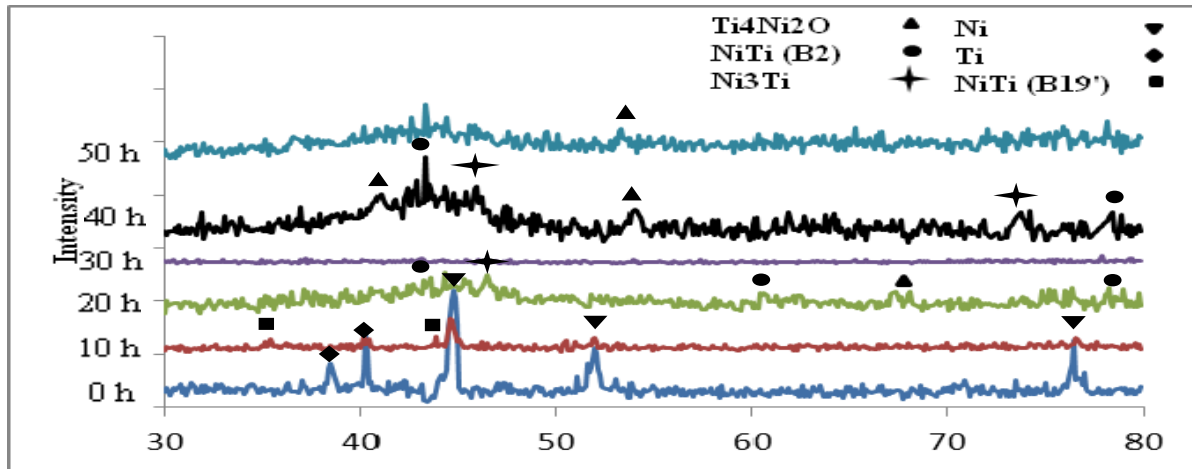
۳- نتایج و بحث

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 پیک تفرقی خاصی قابل تشخیص نیست. این الگو نشانگر 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 ($Ni_{50}Ti_{50}$) در زمان‌های مختلف آسیاب سازی مکانیکی

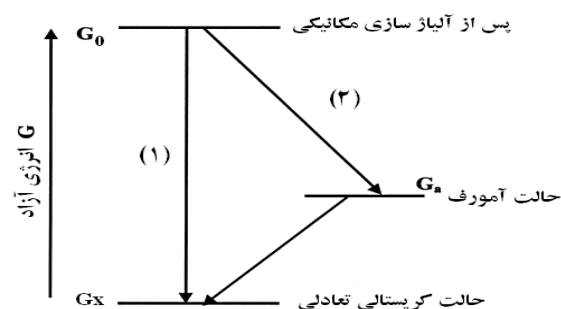
انرژی آزاد حالت آمورف (G_a) همواره بیشتر از انرژی آزاد حالت کریستالی (G_x) می‌باشد، سیستم برای کاهش انرژی خود دو راه را پیش رو خواهد داشت:

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 مرجح 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 سریع‌تر از مسیر ۱ باشد، سیستم با تبدیل شدن به فاز آمورف، انرژی آزاد خود را کاهش می‌دهد. در واقع با افزایش مساحت مرز دانه‌ها، دانسیته اتم‌هایی 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).



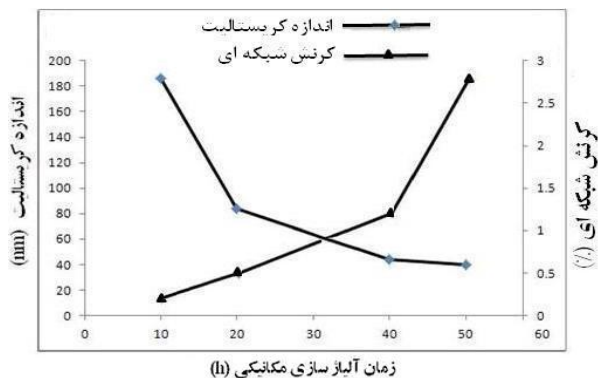
شکل (۳): نمایش شرایط ترمودینامیکی لازم برای تشکیل ساختار آمورف

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 پایین‌تر 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 پهنایش الگوهای XRD و از طریق اندازه گیری پهنای پیک‌ها در نصف شدت ماکزیمم و با بکارگیری معادله Williamson-Hall انجام شد. این رابطه به صورت زیر تعریف می‌شود:

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

که در این معادله B پهنای پیک در نصف شدت ماکزیمم، D میانگین اندازه کریستالیت‌ها، λ طول موج اشعه ایکس بکار گرفته شده، θ زاویه براگ و ε میانگین کرنش شبکه‌ای ایجاد شده می‌باشد. شکل (۴) تغییرات اندازه کریستالیت‌ها و کرنش شبکه‌ای ایجاد شده در اثر فرآیند آلیاژ سازی مکانیکی را بر حسب 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 فاقد نظم دامنه بلند می‌باشند. البته یک سیستم دو تایی از لحاظ ترمودینامیکی باید شرایط تشکیل فاز آمورف را داشته باشد. این شرایط به قرار زیر است:

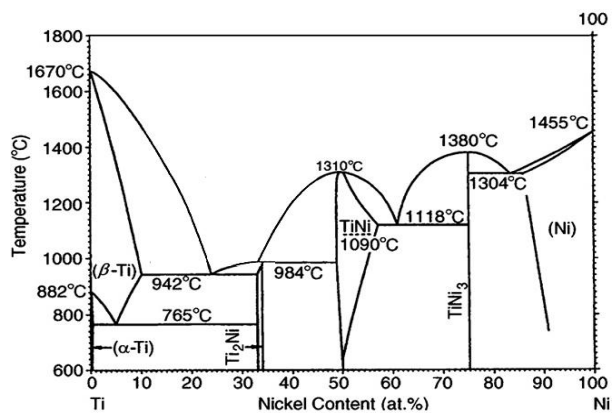
۱- دو عنصر آلیاژی باید گرمای اختلاط (ΔH_{mix}) منفی بزرگی داشته باشند.

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

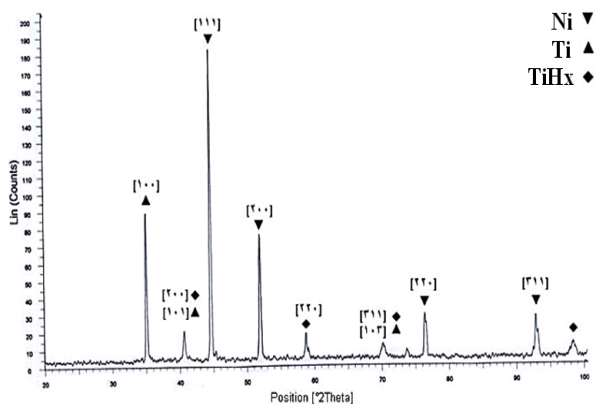
شرط اول، نیروی محرکه کافی برای انجام واکنش کریستال به آمورف را تضمین می‌کند و شرط دوم تضمین کننده تشکیل فاز آمورف با نرخ معقول و قابل قبولی می‌باشد که هر دو شرط در آلیاژ NiTi صدق می‌کند. آلیاژ NiTi با ترکیب Ni₅₀Ti₅₀ دارای گرمای اختلاط منفی بزرگی به میزان ۹/۴۴ Kcal/g- است. همچنین ضریب نفوذ نیکل در تیتانیم 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 Ti₄Ni₂O، که قبل تر بوجود آمده بود، پیک‌های مربوط به ترکیب بین فلزی Ni₃Ti و B2-NiTi (فاز مادر آستنیتی با ساختار مکعبی) قابل تشخیص است. در واقع پیک‌های جدید جایگزین الگوی مربوط به فاز آمورف شده و تشکیل مجدد ترکیب بین فلزی کریستالی NiTi (B₂) 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 حین فرآیند آلیاژ سازی مکانیکی باعث متبلور شدن فاز آمورف شده است. همچنین در گزارشات محققین از اکسیژن به عنوان عامل ترغیب کننده فرآیند 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 NiTi و Ni₃Ti وجود دارد، که

دیگر فرآیند آلیاژ سازی مکانیکی بر روی پودر نیکل و پودر هیدروژنه 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 طوری که مقداری هیدروژن در ساختار آن، خصوصاً در لایه‌های سطحی پودرها وارد ترکیب با تیتانیم شده و فاز TiH_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.



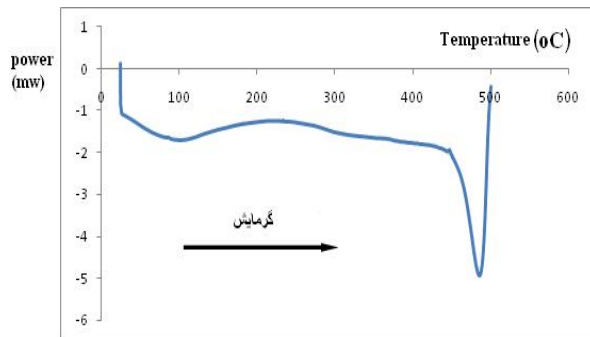
شکل (۵): دیاگرام فاز سیستم دو تایی Ni-Ti



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

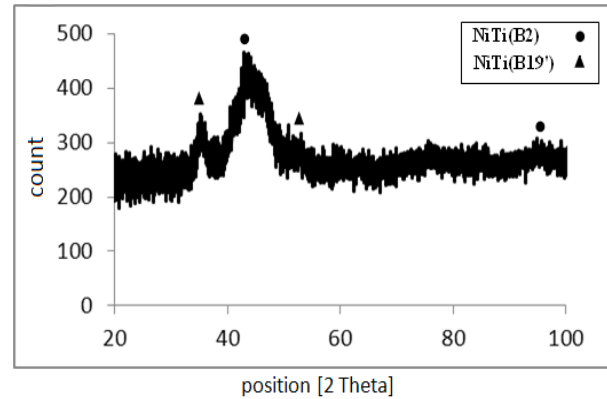
باعث تشکیل دانه‌های کوچک‌تر و نهایتاً تشکیل ساختاری با اندازه دانه‌های نانومتری شده است. همان‌طور که در شکل (۴) مشخص است پس از گذشت ۴۰ ساعت، و افزایش زمان آلیاژ سازی مکانیکی تا ۵۰ ساعت اندازه دانه تغییر محسوسی ندارد. به نظر می‌رسد اندازه دانه‌ها در زمان ۴۰ تا ۵۰ ساعت به یک مقدار تعادلی رسیده باشد و با 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 نانو کریستال به آمورف شده است. اما تشکیل ترکیب ناخواسته Ni_3Ti 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_4Ni_2O در حین فرآیند نسبت داد. چرا که با توجه به دیاگرام فازی سیستم دو تایی 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_4Ni_2O که باعث خروج مقادیر بیشتری تیتانیم از ترکیب شده، موضوعی از پودر باقیمانده رانسیب به نیکل غنی‌تر کرده است و باعث تشکیل ترکیب Ni_3Ti 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، مانعی 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 گرمزای شدید در دمای $486/99^{\circ}\text{C}$ در نمودار پدیدار شده است. این پیک مربوط به دمای تبلور فاز آمورف می‌باشد. این پیک گرمزا، 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 محرکه 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 گرمزا می‌باشد، این پیک گرما را در نمودار DSC پودر بوجود آمده است. بر اساس نمودار DSC، دمای عملیات حرارتی برای فرآیند کریستالیزاسیون، 500°C تعیین شد. در واقع این دما حداقل دمایی است که در آن انرژی حرارتی ایجاد شده، نیروی محرکه 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 محرکه ترمودینامیکی برای جوانه زنی ایجاد شود، چرا که با



شکل (۷): الگوی پراش اشعه X پودر نوع (B) 50Ti - 50Ni 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 نانو کریستال‌های ترکیب NiTi با ساختار آستنیتی و مارتنزیتی 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 متشکل از مجموعه‌ای از نانو کریستال‌ها 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 نانو کریستال‌های 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 نانو کریستالیزاسیون فاز آمورف با انجام عملیات حرارتی در شرایط کنترل شده وجود دارد [۹]. اساس عملیات حرارتی بر روی پودر، بر کنترل فرآیند رشد جوانه زنی فاز کریستالی از فاز آمورف استوار است. برای طراحی موفق عملیات حرارتی کریستالیزاسیون، تعیین دمای تبلور فاز آمورف ایجاد شده در

این الگو نیز موید نتایج بدست آمده از آزمون DSC می باشد، به طوری که آنیل در 500°C باعث تبلور فاز آمورف شده است. همان طور که در این الگو دیده می شود، نتیجه بسیار مطلوب و جالبی پس از انجام فرآیند آنیل، حاصل شده است. به طوری که تمامی ساختار آمورف در پودر به طور کامل به ترکیب بین فلزی حافظه دار NiTi (B2) یا فاز مادر آستنیتی تبدیل شده است و هیچ پیک تفرقی دیگری متناظر با ترکیبات بین فلزی دیگر در آن وجود ندارد. همچنین پیک های تفرقی حاصل شده به صورت کامل تیز نبوده و تاحدودی پهن هستند. این مسئله نشان گر این است که کریستال های تشکیل شده، فرصت زیادی برای رشد نداشته و در حد نانو کریستال باقی مانده اند. اندازه کریستالیت ها از روی الگوی تفرق اشعه X و با بکارگیری رابطه scherrer انجام شد. دلیل استفاده از این رابطه این بود که در نمونه آنیل شده کرنش های ایجاد شده در اثر فرآیند آلیاژ سازی مکانیکی از بین رفته بود. بنابراین پهنای پیک در این حالت فقط ناشی از ریز بودن اندازه کریستال ها خواهد بود. این رابطه به صورت زیر تعریف می شود:

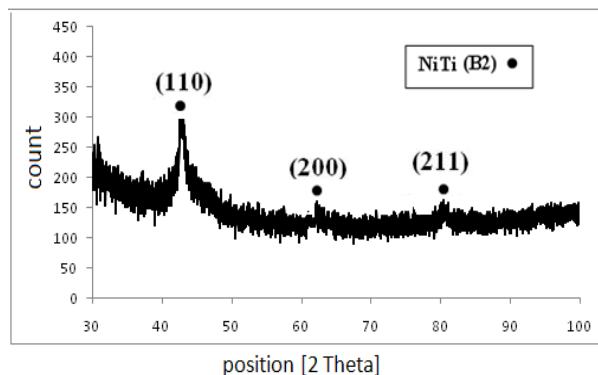
$$d = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \quad (3) - \text{رابطه شر}$$

یکنواختی خود ساختار آمورف می باشد. در واقع با کاهش دما میزان قطر بحرانی برای خوشه های اتمی که می توانند به جوانه تبدیل شوند کاهش می یابد. این خوشه های اتمی که در اثر ایجاد نظم های دامنه کوتاه نزدیک به فاز کریستالی، در بدنه فاز آمورف ایجاد می شوند، می توانند به عنوان جوانه یا سایت های جوانه زنی ناهمگن کریستال عمل کنند به شرطی که قطر آن ها به قطر بحرانی مورد نیاز برسد. در غیر این صورت، تمامی آن ها ناپایدار بوده و در فاز آمورف حل شده و از بین خواهند رفت. بنابراین در دماهای پایین آنیل، تعداد این جوانه ها افزایش یافته و تشکیل فاز کریستالی با شدت بیشتر و با تعداد جوانه های بیشتری انجام خواهد شد. لذا تشکیل ساختار کریستالی با سرعت های بالاتر انجام شده و در مقیاس نانو خواهد بود. از این رو نانو کریستال های بوجود آمده از فاز آمورف، می تواند ناشی از

توجه به رابطه قطر بحرانی مورد نیاز برای تشکیل جوانه های پایدار (رابطه ۲)، هر قدر دما در حداقل مقادیر ممکن نگه داشته شود، میزان نیرو محرکه برای افزایش تعداد جوانه ها، افزایش یافته و قطر مورد نیاز برای تشکیل جوانه های پایدار، کوچک تر خواهد بود.

$$D(\text{critical}) = \frac{4\sigma T_e}{\Delta H \Delta T} \quad (2) - [9]$$

در این رابطه، انرژی فصل مشترک کریستال/آمورف، T_e دمای تعادلی یا دمای ذوب آلیاژ، T_a دمای آنیل، ΔH آنتالپی تبلور و ΔT میزان تحت تبرید بوده و برابر $(\Delta T = T_e - T_a)$ است. همان طور که دیده می شود با افزایش میزان تحت تبرید (ΔT) ، قطر بحرانی جوانه های پایدار ایجاد شده از فاز آمورف کوچک تر خواهد بود. بنابراین هر قدر دمای آنیل اختلاف بیشتری با دمای ذوب آلیاژ (T_m) داشته باشد، با توجه به این که باعث ایجاد ΔT های بزرگ تری می شود، نیروی محرکه ترمودینامیکی برای تشکیل کریستال های 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°C ($500 - 1310 = \Delta T$) بوده و مقدار ΔH نیز برابر سطح زیر منحنی مربوط به پیک کریستالیزاسیون خواهد بود. با محاسبه سطح زیر منحنی این پیک مقدار ΔH برابر $75/60 \text{ J/g}$ بدست آمد. در شکل (۹) الگوی پراش اشعه X برای نمونه آنیل شده در دمای 500°C آورده شده است.



شکل (۹): الگوی پراش اشعه X پودر نوع 50Ni - 50Ti (B) آلیاژ سازی مکانیکی شده ۵۰ ساعت و آنیل شده در 500°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.

۴- نتیجه‌گیری

امکان سنتز ساختار نانو کریستال ترکیب NiTi از طریق فرآیند آلیاژ سازی مکانیکی وجود دارد. اما با توجه به تمایل بالای تیتانیوم 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 Ni₃Ti 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 تف جوشی 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 هیچ گونه ترکیبات بین فلزی دیگر بدست آمد. با کنترل دقیق زمان و دمای

۵- مراجع

- [1] S.K. Sadmezhaad, 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 Ni₅₀Ti₅₀ 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