

سنتز NiTi نانوساختار به روش آلیاژسازی مکانیکی و تفجوشی آن به کمک مایکروویو

مهدی احمدی قراملکی^۱، محمدرضا اکبرپور*^۱ و تورج عبادزاده^۲

۱- گروه مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه مراغه، مراغه

۲- پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۰۲/۲۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۰۵/۱۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۰۵/۳۰

چکیده

در این تحقیق ترکیب بین فلزی NiTi نانوساختار با انجام آلیاژسازی مکانیکی روی مخلوط پودرهای عنصری Ni و Ti (با نسبت مولی ۱:۱) و با استفاده از روش سینتر مایکروویو تهیه گردید. برای این منظور پودرهای خالص نیکل و تیتانیم با نسبت مولی برابر مخلوط و آلیاژسازی مکانیکی این مخلوط توسط آسیاب سیاره‌ای پر انرژی انجام گرفت. پودر NiTi با اندازه کریستالیت ۱۰ nm پس از آلیاژسازی مکانیکی مخلوط پودرهای خالص Ni و Ti با نسبت مولی یکسان پس از ۳۰ ساعت آسیاب پر انرژی سنتز گردید. سپس با استفاده از سینتر مایکروویو در دماهای مختلف، نمونه‌های بالک با درصد تخلخل مختلف حاصل گردید. در دمای ۱۱۰۰ °C کمترین مقدار تخلخل، برابر با ۴/۱ درصد حجمی بدست آمد. همچنین بررسی‌های ریزساختاری توسط پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی عبوری، تشکیل ساختار فازی پیچیده شامل فازهای آستنیت (B2-NiTi)، مارتنزیتی (B19'-NiTi)، همراه با فازهای غنی از نیکل (Ni₃Ti) و غنی از تیتانیم (NiTi₂)، با اندازه کریستالیت متوسط حدود ۵۰ nm را نشان دادند.

واژه‌های کلیدی: NiTi، آلیاژسازی مکانیکی، سینتر مایکروویو، نانوساختار.

۱- مقدمه

که رفتار حافظه‌داری از خود نشان می‌دهند، شناسایی و مورد

بررسی قرار گرفته است [۱].

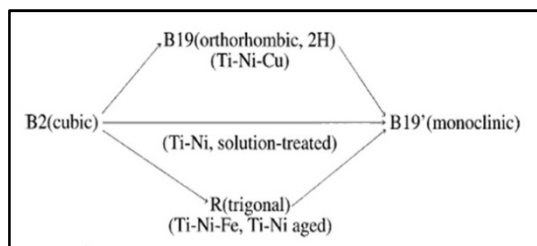
از جمله آلیاژهای حافظه‌دار ترکیب بین فلزی NiTi می‌باشد که با درصد اتمی معادل در دیاگرام دوتایی Ni-Ti مشخص شده که نایتینول نیز نامیده می‌شود. علاوه بر حافظه‌داری این

آلیاژهای حافظه‌دار دسته‌ای از مواد فلزی می‌باشند که با اعمال حرارت توانایی بازگشت به شکل و اندازه از پیش تعیین شده خود را دارند. تاکنون گستره وسیعی از آلیاژهایی

* **عهده‌دار مکاتبات:** محمدرضا اکبرپور

نشانی: مراغه، دانشگاه مراغه، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مواد و متالورژی

تلفن: ۰۴۱-۳۷۲۷۳۰۶۸، **دورنگار:** ۰۴۱-۳۷۲۷۶۰۶۰، **پست الکترونیکی:** mreza.akbarpour@gmail.com



شکل ۱: سه مسیر برای انجام استحاله مارتنزیتی در آلیاژهای پایه Ni-Ti [۴].

افزایش استحکام و به طور کلی بهبود خواص مکانیکی این مواد می شود [۱۰]. تاکنون ترکیبات بین فلزی زیادی نظیر TiAl [۱۱]، FeAl [۱۲]، MoSi₂ [۱۳] و Ni₃Al [۱۴] با روش آلیاژسازی مکانیکی تولید شده اند. در این راستا مکانیزم تشکیل این ترکیبات با روش آلیاژسازی مکانیکی مورد بررسی قرار گرفته و بیان شده که برای تشکیل ترکیبات بین فلزی مکانیزم یکسانی وجود ندارد [۱۱، ۱۴]. به عنوان مثال برخی از ترکیبات بین فلزی به طور مستقیم از مواد اولیه تشکیل می شوند [۹]. در برخی دیگر فاز آمورف در مراحل میانی آسیاکاری ایجاد شده که در نهایت به ترکیب بین فلزی تبدیل می شود [۱۱]. همچنین مکانیزم تشکیل برخی دیگر از ترکیبات بین فلزی، ایجاد محلول جامد حین آسیاکاری است [۱۴].

بررسی آلیاژسازی مکانیکی سیستم نیکل ۵۰-تیتانیم ۵۰ توسط محققان منجر به مشاهده نتایج متفاوتی شده است. به طوری که با آلیاژسازی مکانیکی در سیستم نیکل و تیتانیم با نسبت مولی یکسان محلول جامد نانوساختار به همراه یک فاز آمورف را بدست آورده اند [۱۵، ۱۶]. تغییر نوع ساختارهای کریستالی تشکیل شده از فاز آمورف با زمان آسیاکاری و تشکیل ترکیبات Ni₃Ti و NiTi₂ با مقدار اندکی NiTi در اثر حرارت دهی پودر آلیاژسازی مکانیکی شده گزارش شده است [۱۷، ۱۸]. همچنین موسوی و همکارانش [۱۹] نیز گزارش کردند که مکانیزم تشکیل NiTi در فرآیند آلیاژسازی مکانیکی با تشکیل ساختار لایه ای از نیکل و تیتانیم آغاز می شود. سپس نفوذ اتم های تیتانیم در نیکل صورت گرفته و محلول جامد NiTi تشکیل می شود. با

آلیاژ دارای خواصی چون سوپر الاستیسیته بالا، چقرمگی، مقاومت به خستگی عالی، مقاومت به خوردگی خوب و زیست سازگاری می باشد [۲].

این ترکیب بدلیل ویژگی های ذکر شده کاربردهای وسیعی در صنایع پزشکی، صنایع هوایی و مهندسی سطح دارد [۳]. رفتار حافظه داری (ترموالاستیسیته) به قابلیت بازیابی شکل اولیه آلیاژ در اثر اعمال گرما اطلاق شده و ناشی از وقوع استحاله مارتنزیتی از یک فاز دمای بالا (آستنیت) به فاز دمای پایین مارتنزیت می باشد.

به طور کلی ترکیب بین فلزی NiTi بدلیل استحاله مارتنزیتی می تواند دارای ساختارهای کریستالی متفاوتی باشد، پایدار بودن هر یک از این فازها در دمای معین بستگی به ترکیب شیمیایی و عملیات ترمومکانیکی انجام شده بر روی این آلیاژ دارد که این فازها عبارتند از: فاز آستنیتی B2 با شبکه مکعبی که در دماهای بالا پایدار می باشد. فاز مارتنزیتی B19' با شبکه منوکلینیک که از کوئچ کردن آستنیت از دمای بالا بوجود می آید. فاز مارتنزیتی B19 با ساختار اورتورمبیک که در صورت جایگزین شدن تعدادی از اتم های Ni موجود در آلیاژ NiTi توسط عنصر مس در دمای پایین ظاهر می شود و فاز مارتنزیتی R که در صورت انجام عملیات پیرسازی و یا در صورت وجود عناصری مانند آهن در سیستم بوجود می آید. سه نوع استحاله مارتنزیتی در آلیاژهای نیکل-تیتانیم مشاهده می شود که در شکل ۱ به صورت طرحواره نشان داده شده است [۴].

برای تولید ترکیب بین فلزی NiTi روش های متعددی مانند متالورژی پودر [۵]، سنتز خود احتراقی [۶]، شوک انفجاری [۷] و آلیاژسازی مکانیکی [۸] به کار گرفته شده است. در بین این روش ها، آلیاژسازی مکانیکی یکی از روش های مناسب برای تولید NiTi می باشد. یکی از مشخصه های این روش امکان تشکیل محصول به صورت نانوساختار است [۹]، مواد نانوساختار با اندازه دانه در محدوده ۱-۱۰۰ nm دسته ای از مواد هستند که کاهش اندازه دانه در حد نانومتر در این مواد منجر به افزایش چقرمگی، افزایش مقاومت به سایش و

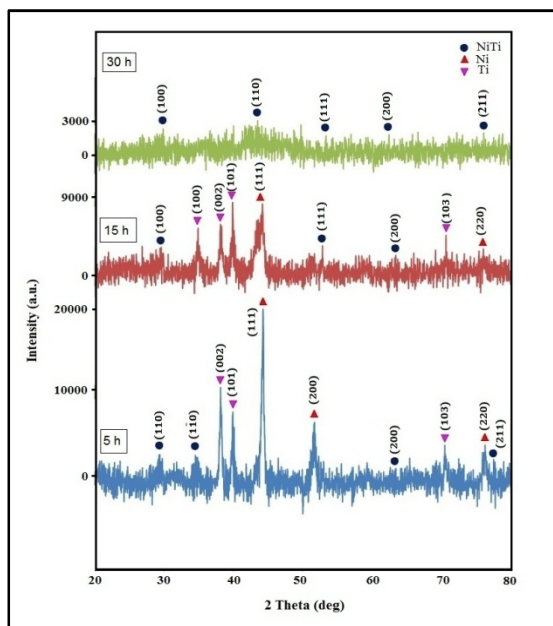
روش جایگزین برای غلبه بر مشکلات ناشی از پخت سریع سنتی مطرح شده است. مایکروویو سینترینگ یک تکنولوژی نوظهور است که در آن انرژی به طور مستقیم به ماده اعمال می شود. بدین معنی که سینترینگ سریع را همراه با سنتز مواد سرامیکی پیشرفته و ترکیبات بین فلزی با خواص فوق العاده فراهم می کند. در روش مایکروویو سینترینگ ماده انرژی مایکروویو را جذب و سپس آن را در درون خود به گرما تبدیل کرده و بنابراین سینترینگ می تواند در زمان های کوتاه تری انجام شود. مزایای اصلی فرآوری مایکروویو بازدهی انرژی بالاتر، واکنش قوی تر و چرخه های زمانی کوتاه تر و صرفه جویی اقتصادی است [۲۷، ۲۸]. در این تحقیق، سنتز NiTi به روش آلیاژسازی مکانیکی و سینتر به کمک مایکروویو انجام گرفته و تاثیر دمای سینتر بر چگالش و ریزساختار مورد بررسی قرار می گیرد.

۲- فعالیت های تجربی

در این پژوهش مواد اولیه مورد استفاده شامل پودرهای عنصری نیکل با خلوص ۹۹/۸٪ محصول کمپانی INCO کانادا و تیتانیوم با خلوص ۹۹/۶٪ محصول Alfa Aeser Germany می باشد که جهت سنتز پودر نانوساختار ترکیب بین فلزی NiTi، با نسبت مولی یکسان در اتمسفر گاز آرگون با خلوص بالا و در دمای محیط در یک آسیاب سیاره ای پر انرژی با محفظه ای از جنس فولاد سخت پر کروم حاوی ۱۲ عدد گلوله فولادی پر کروم با قطر ۱۲ و ۱۸ mm به تعداد مساوی تحت آلیاژسازی مکانیکی قرار گرفتند. نسبت وزنی گلوله ها به پودر ۱۰ به ۱ و سرعت چرخش آسیاب ۳۰۰ دور بر دقیقه انتخاب شد. همچنین از ۰/۵ درصد وزنی اسید استناریک به عنوان عامل کنترل کننده فرآیند استفاده شد و در هر مرحله از آلیاژسازی مکانیکی از ۱۵ گرم پودر میکرونیزه مخلوط شده نیکل و تیتانیوم استفاده شده و در حین آسیاکاری پودر در فواصل زمانی ۵، ۱۵ و ۳۰ ساعت از محفظه آسیاب برای آزمایش پراش پرتو ایکس و

گذشت زمان محلول جامد فوق اشباع بدست می آید که با ادامه آسیاکاری به NiTi استوکیومتری تبدیل می شود در نهایت پس از ۶۰ h آسیاکاری NiTi نانوساختار با ترکیب تقریباً استوکیومتری بدست می آید. همچنین گزارش کردند که علت تشکیل محلول جامد فوق اشباع نیکل (تیتانیوم) کاهش اندازه دانه نیکل تا حد نانومتری، تشکیل ساختار لایه ای شکل از فلزات نیکل و تیتانیوم و همچنین افزایش دانسیته عیوب در مواد حین آسیاکاری است که این عوامل علاوه بر افزایش حد حلالیت پدیده نفوذ را تسریع می کنند. جهت سنتز نمونه های بالک NiTi چندین تکنیک متالورژی پودر بررسی شده است [۲۰]. از جمله آنها می توان پخت معمولی [۲۱]، پرس گرم ایزواستاتیک [۲۲]، سنتز خود احتراقی دما بالا [۲۳] و پخت پلاسما [۲۴] را نام برد. از معایب روش های فوق می توان به زمان پخت طولانی و درجه حرارت پخت بالا اشاره کرد [۲۵].

استفاده از دماهای بسیار بالا در فرآیند سینترینگ معمولی و عملیات حرارتی در ساخت سرامیک ها و ترکیبات بین فلزی منجر به رشد افراطی دانه می شود. این مساله تهیه اندازه دانه های بسیار ریز در حد کمتر از یک میکرومتر و نانومتر را با دشواری مواجه می سازد. برای غلبه بر رشد دانه، روش های نوین چگالش و سینترینگ پیشنهاد شده است. این روش ها شامل استفاده از ممانعت کننده های رشد دانه در محلول های جامد یا تشکیل فازهای ثانویه مجزا، چگالش تحت فشارهای بالا، سینترینگ پلاسما جرقه ای و روش های مرتبط با آن، گرم کردن القایی با بسامدهای بالا و چگالش پالس مغناطیسی می باشند. به هر حال بسیاری از این روش ها غیر اقتصادی بوده و یا اینکه انجام موفقیت آمیز آنها بسیار دشوار است [۲۶]. بطور کلی پذیرفته شده که یک موضوع محدود در توسعه ریزساختار، تاثیر متقابل بین چگالش و درشت شدن است. برای کنترل این توسعه ریزساختاری، پارامترهایی نظیر دما، فشار، زمان و سرعت گرم کردن باید بهینه شوند. از میان تمامی این پارامترها، گرم کردن سریع با برخی مشکلات مواجه است. در سال های اخیر مایکروویو سینترینگ به عنوان



شکل ۲: الگوهای پراش پرتو ایکس مخلوط پودر نیکل ۵۰-تیتانیوم ۵۰ در زمان‌های مختلف آسیاکاری.

می‌شود که منطبق با پیک‌های اصلی فاز B2-NiTi است. بنابراین تشکیل ترکیب NiTi پس از ۵ h آسیاکاری آغاز می‌شود. قبل از تشکیل NiTi شدت پیک‌های نیکل و تیتانیوم کاهش و پهنای پیک‌ها با گذشت زمان آسیاکاری افزایش می‌یابد. پهن شدگی پیک‌های نیکل و تیتانیوم می‌تواند ناشی از ریز شدن اندازه کریستالیت‌ها و افزایش عیوب شبکه‌ای و نابجایی‌ها باشد که منجر به افزایش کرنش شبکه‌ای می‌شود [۲۹،۳۰]. بر این اساس برای بررسی تغییرات اندازه کریستالیت‌ها و کرنش شبکه اجزای موجود در مخلوط پودری حین فرآیند آلیاژسازی مکانیکی (MA) از رابطه ویلیامسون-هال استفاده شد. در این روش هر دو سهم کرنش و ریز شدن کریستالیت‌ها در پهن شدگی پیک‌ها در نظر گرفته می‌شود [۳۱]. از آنجا که در روش MA کرنش زیادی در شبکه ایجاد می‌شود، روش ویلیامسون-هال نسبت به سایر روش‌ها در این فرآیند از دقت بیشتری برخوردار است. این رابطه به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{d} + 2\epsilon \sin \theta \quad (1)$$

میکروسکوپ الکترونی روبشی برداشته شده و برای ثابت ماندن نسبت وزنی گلوله به پودر پس از هر بار نمونه‌گیری، آزمایش از ابتدا انجام شد. نمونه‌های بالک پس از سنتز پودر NiTi به صورت قرص‌هایی به شکل استوانه‌ای با قطر ۸ mm و ارتفاع ۱۰ mm توسط دستگاه پرس در دمای محیط (پرس سرد) تحت فشار ۱ GPa تهیه شده و در دماهای ۹۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ °C در یک کوره سینتر مایکروویو پاناسونیک ساخت کشور ژاپن با فرکانس ۲/۴۵ GHz، توان ۱۰۰۰ W و حجم موثر داخل بوتنه ۴۰ لیتر به مدت ۱۵ دقیقه سینتر شدند.

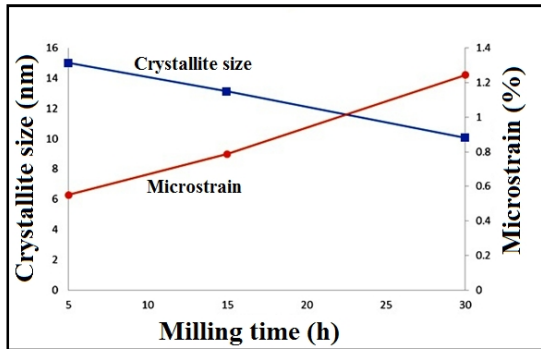
پس از تهیه نمونه‌های بالک و آماده‌سازی سطحی آنها، به منظور بررسی میزان تخلخل و تعیین دمای بهینه سینتر از میکروسکوپ نوری مدل OLYPU-BXUCB مجهز به دوربین عکس برداری مورد مطالعه و بررسی قرار گرفتند و از سطح مقطع نمونه‌ها عکس برداری شده سپس توسط نرم‌افزار آنالیز تصویری میزان تخلخل نمونه‌ها محاسبه و تعیین شدند. برای ارزیابی ریزساختار از پراش پرتو ایکس توسط تابش K_{α} مس از دستگاه مدل Philips DW-3710 با ولتاژ ۵۰ kV با زمان ۱ ثانیه و اندازه هر گام ۰/۰۲ استفاده شد. برای مطالعه ریزساختار از میکروسکوپ الکترونی عبوری Cs-Corrected STEM(JEM-2100F) با ولتاژ ۲۰۰ kV استفاده گردید.

۳- نتایج و بحث

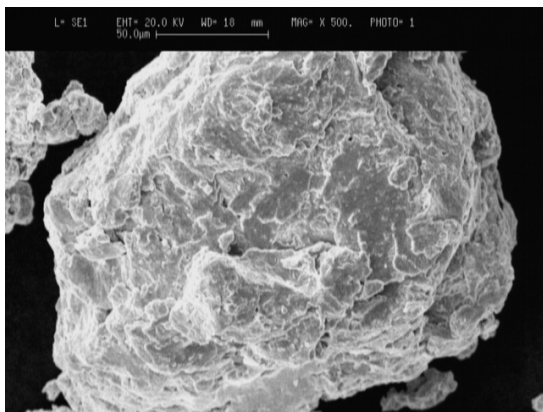
۳-۱- آلیاژسازی مکانیکی در سیستم Ni-Ti

۳-۱-۱- مکانیزم تشکیل NiTi

به منظور تعیین مکانیزم تشکیل NiTi، روند تغییرات فازی پودرها قبل از تشکیل NiTi در طول آلیاژسازی مکانیکی بررسی شد. در شکل ۲ طرح پراش مخلوط پودر نیکل ۵۰-تیتانیوم ۵۰ در زمان‌های ۵، ۱۵ و ۳۰ h نشان داده شده است. همانطور که از شکل ۳ ملاحظه می‌شود پس از ۵ h آسیاکاری پیک‌های جدیدی در زوایای ۴۲ و ۶۲ درجه ظاهر



شکل ۳: اندازه کریستالیت و کرنش شبکه مخلوط پودری نیکل-تیتانیوم در زمان‌های مختلف آسیاکاری.



شکل ۴: ساختار لایه‌ای تشکیل شده از نیکل و تیتانیوم پس از ۵ h آسیاکاری.

همچنان وجود دارند. در نتیجه انتظار می‌رود با ادامه فرآیند آسیاکاری، پیک‌های نیکل و تیتانیوم نیز به تدریج حذف و پیک‌های مربوط به NiTi به صورت قوی‌تر ظاهر شود. بنابراین به منظور تشکیل کامل فاز NiTi و نانو ساختار شدن آن، فرآیند آلیاژسازی مکانیکی تا زمان‌های بالاتر ادامه یافت. در شکل ۲ الگوی پراش مخلوط پودر نیکل ۵۰-تیتانیوم ۵۰ پس از تشکیل NiTi نشان داده شده است. همانطور که از الگوی پراش مربوط به ۳۰ h آسیاکاری مشخص است، پیک‌های نیکل و تیتانیوم پس از ۳۰ h آلیاژسازی مکانیکی کاملاً حذف و فقط پیک‌های پهن شده NiTi مشاهده می‌شود.

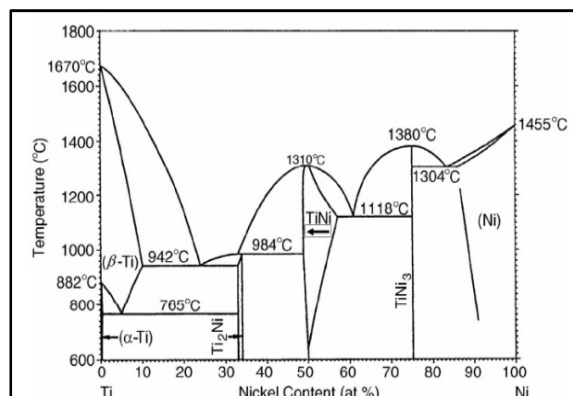
به طور کلی و با توجه به الگوهای پراش شکل ۲ در زمان‌های اولیه تشکیل NiTi اندازه کریستالیت‌ها به شدت با افزایش زمان آسیاکاری تا حد ۱۵ nm کاهش می‌یابد و پس از ۱۵ h

در این رابطه β پهنای پیک در نیمه ارتفاع آن (برحسب رادبان)، λ طول موج اشعه ایکس، d اندازه کریستالیت‌ها، θ زاویه براگ و ε کرنش شبکه می‌باشد. در این روش مقادیر $\beta \cos \theta$ برای چندین پیک XRD بر حسب $\sin \theta$ مشخص می‌شوند و بهترین خطی که از آنها عبور می‌کند رسم می‌شود. شیب این خط معرف متوسط کرنش (ε) و عرض از مبدا آن برابر $\frac{0.9\lambda}{d}$ (λ طول موج اشعه x و d متوسط اندازه کریستالیت) می‌باشد. با داشتن طول موج اشعه ایکس استفاده شده می‌توان اندازه کریستالیت را بدست آورد. بر این اساس تغییرات اندازه کریستالیت و کرنش شبکه مخلوط پودری در زمان‌های مختلف آسیاب کاری مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل ۳ روند این تغییرات را نشان می‌دهد.

ملاحظه می‌شود که با افزایش زمان آسیاکاری اندازه کریستالیت‌ها به تدریج کاهش و میزان کرنش افزایش می‌یابد. در نهایت پس از ۱۵ h آسیاکاری اندازه کریستالیت‌ها و کرنش شبکه به ترتیب ۱۳ nm و ۰.۷۸٪ محاسبه شد. علت کاهش اندازه کریستالیت‌ها حین آسیاکاری ایجاد نابجایی‌های بسیار زیاد است که برای کاهش انرژی خود به صورت مرزهای فرعی در آمده و یک ساختار سلولی را تشکیل می‌دهند. با افزایش زمان آسیاکاری، به تدریج زاویه مرزهای فرعی افزایش یافته و به صورت مرز دانه ظاهر می‌شوند [۹].

شکل ۴ ساختار ذرات پودر را پس از ۵ h آسیاکاری نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود یک ساختار لایه‌ای شکل از نیکل و تیتانیوم تشکیل شده است. ذرات پودر هنگام آسیاکاری تحت تنش‌های ضربه‌ای شدیدی قرار می‌گیرند. از آنجا که نیکل و تیتانیوم هر دو فلزات نرمی هستند تحت این تنش‌ها تغییر شکل داده و به صورت ورقه‌های پهن در می‌آیند. به تدریج این ورقه‌ها طبق پدیده سرد جوشی بهم متصل شده و این ساختار لایه‌ای را تشکیل می‌دهند. نتایج مشابه در سایر سیستم‌های نرم-نرم بدست آمده است [۳۲].

همچنین با توجه به شکل ۲ پس از ۱۵ h آسیاکاری علاوه بر دو پیک اصلی NiTi، پیک‌های مربوط به نیکل و تیتانیوم



شکل ۵: دیاگرام فازی نیکل-تیتانیوم [۳۳].

۳-۱-۲- تغییرات مورفولوژی و اندازه ذرات پودر Ni-Ti در زمان‌های مختلف آلیاژسازی مکانیکی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ذرات پودر در زمان‌های مختلف آلیاژسازی مکانیکی در شکل ۶ نشان داده شده است. همانطور که از شکل ۶-الف مشخص است پس از گذشت ۵ ساعت آلیاژسازی مکانیکی، شکل ذرات کاملاً نامنظم است و همچنین توزیعی از ذرات درشت و مقدار کمی از ذرات کوچک بهم پیوسته دیده می‌شود. اندازه ذرات پودر پس از ۵ ساعت آلیاژسازی به‌طور متوسط در حدود $119/5 \mu\text{m}$ می‌باشد. همین‌طور شکل‌های ۶-ب و ۶-ج تصاویر ذرات مخلوط پودر آلیاژسازی شده را در زمان‌های ۱۵ و ۳۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی نشان می‌دهند. همانطور که مشاهده می‌شود پس از گذشت ۱۵ ساعت آلیاژسازی توزیع ذرات پودر یکنواخت‌تر و اندازه ذرات آن کاهش یافته است و همچنین شکل ذرات منظم‌تر شده است. اندازه ذرات پس از ۱۵ ساعت آلیاژسازی $46/5 \mu\text{m}$ می‌باشد. با افزایش زمان آلیاژسازی مکانیکی به ۳۰ ساعت اندازه ذرات بسیار کاهش یافته و به $17/6 \mu\text{m}$ می‌رسد. کاهش اندازه ذرات ناشی از شکسته شدن ذرات حین فرآیند آلیاژسازی مکانیکی است.

شکل ۷ نیز تغییرات اندازه ذرات مخلوط پودری را در زمان‌های مختلف آلیاژسازی مکانیکی نشان می‌دهد. از این شکل نیز کاملاً مشخص است با افزایش زمان آلیاژسازی اندازه ذرات پودر ریزتر شده است.

جدول ۱: اندازه کریستالیت و کرنش شبکه ترکیب NiTi در زمان‌های مختلف آلیاژسازی مکانیکی.

زمان آلیاژسازی مکانیکی (ساعت)	۵	۱۵	۳۰
اندازه کریستالیت (nm)	۱۵	۱۳	۱۰
کرنش شبکه %	۰/۵۵	۰/۷۸	۱/۲۴

آلیاژسازی به 13 nm و در نهایت پس از 30 h آلیاژسازی به 10 nm می‌رسد. در این راستا کرنش شبکه با افزایش زمان آلیاژسازی افزایش می‌یابد و پس از ۵ و ۱۵ ساعت آلیاژسازی به ترتیب به $0/55\%$ و $0/78\%$ رسیده و در نهایت پس از 30 h آلیاژسازی به $1/24\%$ می‌رسد. رسیدن به مقدار ثابت اندازه کریستالیت‌ها در زمان‌های بالای آلیاژسازی را می‌توان به برقراری تعادل بین تجمع نابجایی‌ها و بازیابی آنها حین تشکیل مرزهای فرعی نسبت داد [۹]. با بررسی دقیق موقعیت پیک‌های NiTi، مربوط به 30 h آلیاژسازی، مشاهده می‌شود که این پیک‌ها با افزایش زمان آلیاژسازی به مقدار بسیار جزئی به سمت زوایای بزرگتر جابجا می‌شوند. پارامتر شبکه NiTi از روی موقعیت دقیق پیک‌های آن توسط موسوی و همکارانش [۱۹] محاسبه شده است.

نتیجه محاسبات نشان دهنده این است که پارامتر شبکه NiTi در زمان‌های مختلف آلیاژسازی در مقایسه با مقدار واقعی آن ($0/3 \text{ nm}$) برای ترکیب B2-NiTi و مخصوصاً در زمان‌های اولیه تشکیل NiTi، پارامتر شبکه از حالت واقعی بسیار کمتر است و به تدریج با افزایش زمان آلیاژسازی، به مقدار واقعی نزدیک‌تر می‌شود. همچنین با توجه به نمودار تعادلی نیکل-تیتانیوم در شکل ۵ مشاهده می‌شود که نتایج بدست آمده فوق با این نمودار مطابقت دارد. زیرا NiTi فقط در ترکیب خاص نیکل ۵۰-تیتانیوم ۵۰ وجود نداشته و در یک بازه‌ای از ترکیب شیمیایی پایدار است. بنابراین مسیر تشکیل NiTi از لحاظ ترکیب شیمیایی را می‌توان به صورت پیکانی که در نمودار فازی شکل ۵ مشخص شده نشان داد [۳۳]. در جدول ۱ اندازه کریستالیت و کرنش شبکه ترکیب NiTi در زمان‌های مختلف آلیاژسازی مکانیکی آورده شده است.

۳-۲- نتایج نمونه‌های بالک سینتر شده توسط

حرارت‌دهی میکروویو

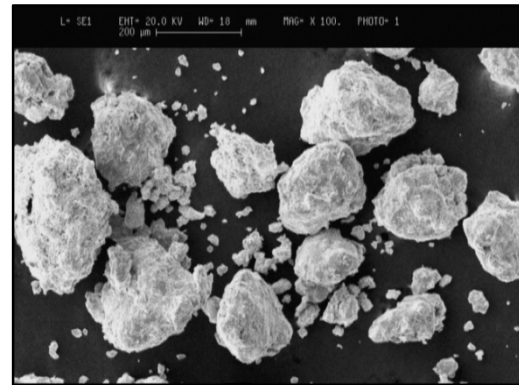
۳-۲-۱- بررسی میزان تخلخل نمونه‌های بالک توسط میکروسکوپ نوری

جهت تعیین میزان تخلخل نمونه‌های بالک سینتر شده توسط حرارت‌دهی میکروویو و تعیین دمای بهینه سینتر، نمونه‌های سینتر شده توسط میکروسکوپ نوری مورد مطالعه و بررسی قرار گرفتند. شکل ۸ تصاویر میکروسکوپ نوری نمونه‌های NiTi را در دماهای مختلف سینتر نشان می‌دهد.

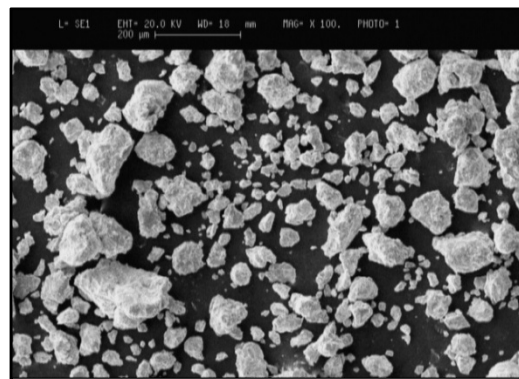
نتایج بررسی‌ها توسط میکروسکوپ نوری و نرم‌افزار آنالیز تصویر نشان داد که با افزایش دمای سینتر میزان تخلخل نمونه‌ها کاهش می‌یابد، به طوری که در نمونه سینتر شده در دمای 1100°C به $4/1$ درصد رسیده بود. همچنین مطالعات XRD نیز نشان دهنده این بود که دمای بالای سینتر باعث تشکیل Ni_3Ti و NiTi_2 می‌شود. به همین دلیل دمای 1100°C به عنوان دمای بهینه سینتر نمونه‌ها انتخاب شد. در جدول ۲ میزان تخلخل نمونه‌های سینتر شده در دماهای مختلف آورده شده است.

۳-۲-۲- بررسی ریز ساختار توسط XRD

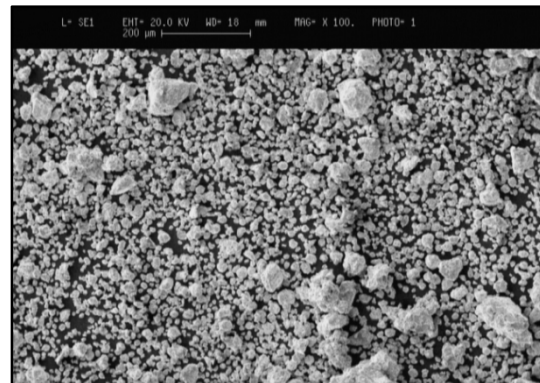
شکل ۹ الگوی XRD از نمونه سینتر شده در دمای 1100°C را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه سینتر شده دارای ساختار فازی پیچیده شامل فاز غنی از نیکل (Ni_3Ti)، فاز غنی از تیتانیم (NiTi_2)، فاز آستنیتی B2-NiTi و فاز مارتنزیتی B19'-NiTi می‌باشند. مطابق نتایج تحقیقات صورت گرفته توسط Laeng و همکارانش [۳۴] تشکیل NiTi از طریق واکنش حالت جامد بین نیکل و تیتانیم از لحاظ ترمودینامیکی حالت ترجیحی ندارد و معمولاً ترکیبات بین‌فلزی Ni_3Ti و NiTi_2 قبل از تشکیل NiTi تشکیل می‌شوند. تشکیل این ترکیبات بین‌فلزی پس از انجام سینتر بر روی نمونه‌های تهیه شده از پودرهای عنصری توسط سایر محققین نیز گزارش شده است [۳۵،۳۶]. همچنین تشکیل این فازها بدلیل تغییر نسبت Ni/Ti در زمینه باعث تغییر دمای



(الف)

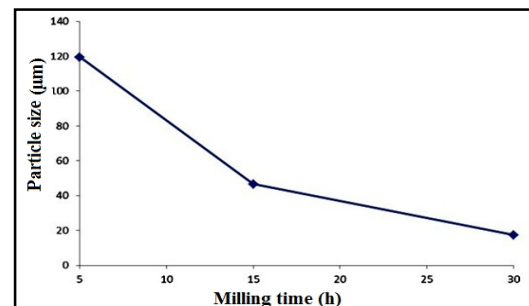


(ب)



(ج)

شکل ۶: مورفولوژی ذرات مخلوط پودر آسیاب شده به مدت زمان: (الف) ۵ ساعت، (ب) ۱۵ ساعت و (ج) ۳۰ ساعت.

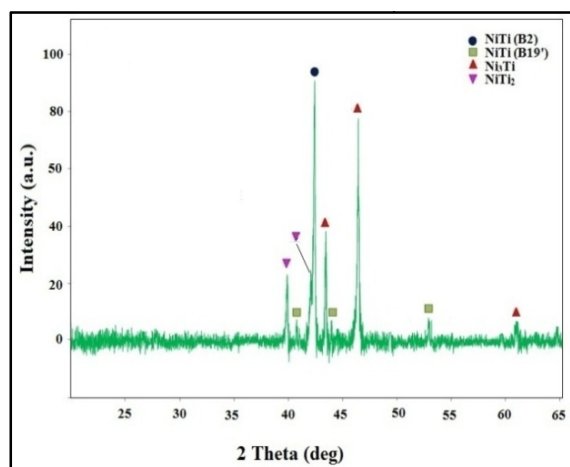


شکل ۷: تغییرات اندازه ذرات مخلوط پودر نیکل و تیتانیم در زمان‌های مختلف آسیاب‌سازی مکانیکی.

جدول ۲: میزان تخلخل نمونه‌های سینتر شده.

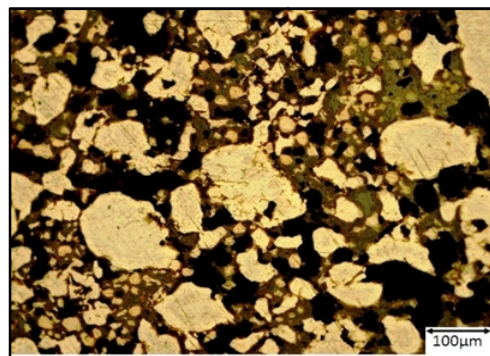
نمونه‌های NiTi سینتر شده			
دمای سینتر (°C)	۹۰۰	۱۰۰۰	۱۱۰۰
درصد تخلخل	۲۶/۱	۶/۵	۴/۱

در ۱۱۰۰ °C به عنوان دمای بهینه سینتر نمونه‌ها انتخاب شد. در جدول ۲ میزان تخلخل نمونه‌های سینتر شده در دماهای مختلف آورده شده است.

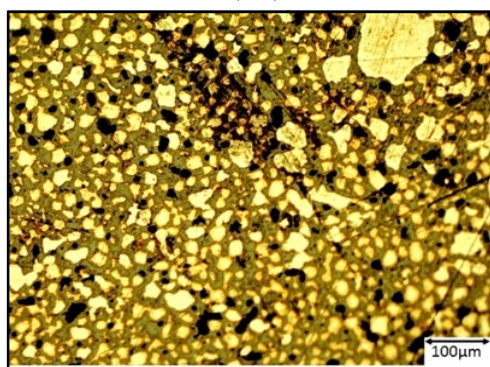


شکل ۹: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه NiTi سینتر شده در دمای ۱۱۰۰ °C.

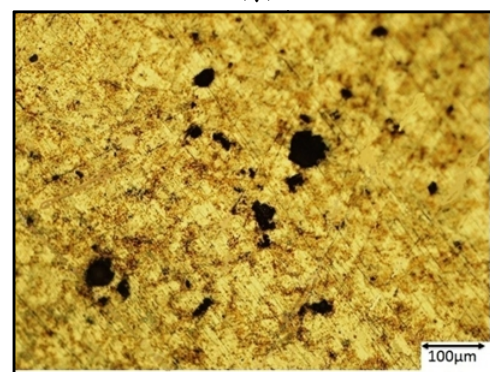
طبق بررسی‌های ریزساختاری انجام شده به روش HRTEM توسط فریژی و همکارانش [۳۰] روی نمونه‌های NiTi تهیه شده از پودر آلیاژسازی مکانیکی و سینتر شده به روش HIP نشان می‌دهد مناطق مارتنزیتی و آستنیتی در سایزهای کوچک در فواصل نزدیک به هم قرار دارند. وجود تیغه‌های مارتنزیتی با اندازه‌های کوچک با نظریه Zhang و همکارانش [۳۷،۳۸] مطابق است در ساختار این نمونه وجود فازهای بین فلزی Ni₃Ti و NiTi₂ توسط پراش پرتو ایکس ثابت شده است که این فازها از رشد تیغه‌های مارتنزیتی جلوگیری می‌کنند و باعث تشکیل مورفولوژی ظریف مارتنزیتی می‌گردند. همچنین با استفاده از روش ویلیامسون-هال اندازه کریستالیت و کرنش شبکه برای نمونه NiTi سینتر شده در دمای ۱۱۰۰ °C به ترتیب ۵۵/۴۷ nm و ۰/۱۷ درصد محاسبه شد.



(الف)



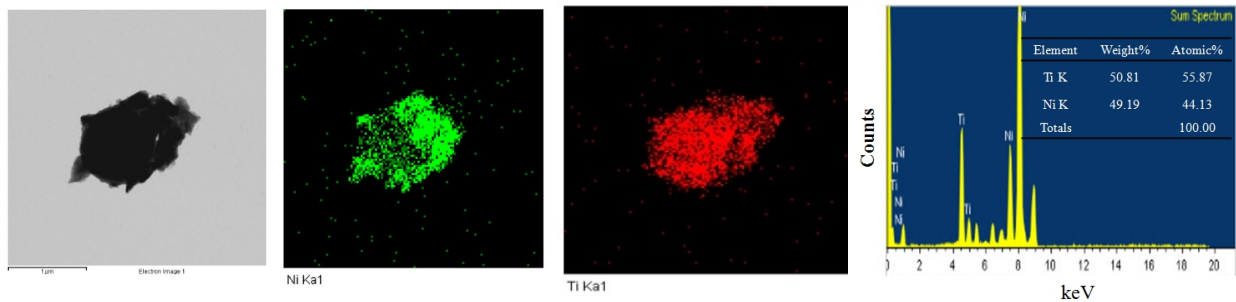
(ب)



(ج)

شکل ۸: تصاویر میکروسکوپ نوری نمونه‌های NiTi در دماهای سینتر: (الف) ۹۰۰ °C، (ب) ۱۰۰۰ °C و (ج) ۱۱۰۰ °C.

استحاله مارتنزیتی می‌شود که تشکیل فاز مارتنزیتی در کنار فاز آستنیتی می‌تواند به همین علت باشد. نتایج بررسی‌ها توسط میکروسکوپ نوری و نرم‌افزار آنالیز تصویر نشان داد که با افزایش دمای سینتر میزان تخلخل نمونه‌ها کاهش می‌یابد، به طوری که در نمونه سینتر شده در دمای ۱۱۰۰ °C به ۴/۱ درصد رسیده بود. همچنین مطالعات XRD نیز نشان دهنده این بود که دمای بالای سینتر باعث تشکیل Ni₃Ti و NiTi₂ می‌شود. به همین دلیل دمای



شکل ۱۰: تصویر TEM و نقشه توزیع عناصر در سیستم NiTi سینتر شده با EELS-TEM Mapping.

دمای 1100°C کمترین مقدار تخلخل، برابر با ۴/۱ درصد حجمی بدست آمد.

– نمونه سینتر شده دارای ساختار فازی پیچیده شامل فاز غنی از نیکل (Ni_3Ti)، فاز غنی از تیتانیوم (NiTi_2)، فاز آستنیتی B2-NiTi و فاز مارتزیتی B19'-NiTi می باشد.

– بررسی های XRD و TEM نشان داد که نمونه های سینتر شده دارای ساختار نانوبلوری با اندازه کریستالیت حدود ۵۰ nm می باشند.

مراجع

- [1] L. Roytburd, "Smart Composites with Shape Memory Alloy". MD: University of Maruland, 2003.
- [2] X. Xu, S. Thadhani, *Materials Science and Engineering A*, **384**, 2004, 194.
- [3] Z. Lekston, Z. Drugacz, J. Henryk, *Materials Science and Engineering A*, **378**, 2004, 537.
- [4] B. Tian, Y.X. Tong, F. Chen, Y. Liu, Y.F. Zheng, *Journal of Alloys and Compounds*, **477**, 2009, 576.
- [5] K. Johansen, K. Voggenreiter, H. Eggeler, *Materials Science and Engineering A*, **273**, 1999, 410.
- [6] C.L. Yeh, W.Y. Sung, *Journal of Alloys and Compounds*, **376**, 2004, 79.
- [7] X. Han, W. Zou, R. Wang, S. Jin, Z. Zhang, T. Li, D. Yang, *Journal of Materials Science*, **32**, 1997, 4723.
- [8] A. Takasaki, *Physica Status Solidi A-applied research*, **169**, 1998, 183.
- [9] C. Suryanarayana, *Progress in Materials Science*, **46**, 2001, 1.
- [10] K. Carl, S. Takaki, Symposium on Ultrafinned Grained Steels, Iron and Steel Inst. Japan, Tokyo, 2001, 42.
- [11] Y. Li, J.Y. Li, M. Liu, Y.Y. Ren, F. Chen, G.C. Yao, Q.S. Mei, *Journal of Alloys and Compounds*, **653**, 2015, 156.
- [12] M. Krasnowski, T. Kulik, *Intermetallics*, **15**, 2007, 201.
- [13] M. Zakeri, R. Yazdani-Rad, M.H. Enayati, M.R. Rahimpour, *Journal of Alloys and Compounds*, **403**, 2005, 258.
- [14] M.H. Enayati, Z. Sadeghian, M. Salehi, A. Saidi, *Materials Science and Engineering A*, **375**, 2004, 809.

۳-۲-۳- بررسی ریزساختاری توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا (HRTEM)

شکل ۱۰ تصویر TEM نمونه سینتر شده در دمای 1100°C را نشان می دهد. با استفاده از تصاویر TEM اندازه متوسط کریستالیت ها در این نمونه ۵۰ nm بدست آمد.

همچنین، به منظور بررسی توزیع عناصر آلیاژی از روش ایجاد نقشه عنصری توسط EELS-TEM Mapping استفاده شد. که نتایج آن در شکل ۱۰ آورده شده است. همانطور که مشاهده می شود توزیع عناصر نیکل و تیتانیوم ناهمگن است و علت آن وجود فازهای مختلف سیستم Ni-Ti، که دارای مقادیر مخالف Ni و Ti هستند، در کنار هم در ریزساختار است. از سوی دیگر بررسی شدت پیک های عناصر نیکل و تیتانیوم (درصد عناصر) نشان می دهد که هم آلیاژسازی مکانیکی و هم سینتر نمونه کامپوزیتی به خوبی انجام شده است. همچنین پیک مربوط به عنصر ناخالصی آهن در بررسی صورت گرفته مشاهده نشد.

۴- نتیجه گیری

– پودر NiTi با اندازه کریستالیت ۱۰ nm پس از آلیاژسازی مکانیکی مخلوط پودرهای خالص Ni و Ti با نسبت مولی یکسان پس از ۳۰ ساعت آسیاب پر انرژی سنتر گردید.

– با استفاده از سینتر مایکروویو در دماهای مختلف، نمونه های بالک با درصد تخلخل مختلف حاصل گردید. در

- [28] Z. Huang, M. Gotoh, Y. Hirose, *Journal of Materials Processing Technology*, 209, 2009, 2446.
- [29] B.D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction", Addison Wesley, London, 1978.
- [۳۰] محمد فرویزی، تورج عبادزاده، محمدرضا واعظی، عبدالرضا سیمچی، "ساخت و بررسی رفتار سایشی کامپوزیت‌های زمینه NiTi تقویت شده با نانوذرات Al_2O_3 تهیه شده به روش آلیاژسازی مکانیکی و پرس گرم ایزواستاتیک"، مجله علمی-پژوهشی نانومواد، ۱۴، ۱۳۹۲، ۱۲۳.
- [31] A.A. Al-Jouhori, C. Suryanarayana, *Powder Technology*, 302, 2016, 8.
- [32] G. She, X. Ma, W. Shi, *Physica. B*, 351, 2004, 96.
- [33] J.L. Murray, "Phase Diagrams of Titanium Alloys", ASM International, 197.
- [34] J. Laeng, Z. Xiu, X. xu. X. sun, H. Ru, Y. Liu, *Physica Scripta*, 129, 2007, 250.
- [35] M.D. McNeese, D.C. Lagoudas, T.C. Pollock, *Mater. sci. Eng. C*, 32, 2010, 1266.
- [36] W. Maziarz, J. Dutkiewicz, J. Van Humbeeck, T. Czeppe, *Mater. sci. Eng. A*, 377, 2004, 844.
- [37] J.X. Zhang, M. Sato, *Acta Materialia*, 49, 2001, 3001.
- [38] X. Zhang, M. Sato, A. Ishida, *smart Materials and structures*, 13, 2004, 37.
- [15] G.X. Liang, E.D. Wang, Z.M. Li, *Materials Science and Technology*, 11, 1995, 347.
- [16] C.W. Gu, L.S. Goh, C.S. Lim, B.Y. Tay, M.S. Yong, *Materials Science and Engineering A*, 392, 2005, 222.
- [17] Y. Terunuma, M. Nagumo, *Materials Transaction, JIM*, 36, 1995, 842.
- [18] L. Battezzati, *Journal of the Less-Common Metals*, 145, 1998, 301.
- [19] T. Mousavi, M.H. Abbasi, F. Karimzadeh, M.H. Enayati, *Archive of SID, Esteghlal, 26 years*, 2, 2007.
- [20] B. Yuan, X.P. Zhang, C.Y. Chung, M.Q. Zeng, M. Zhu, *Metall Mater. Trans. A*, 37, 2006, 755.
- [21] B. Bertheville, *Biomaterials*, 27, 2006, 1246.
- [22] B. Yuan, C.Y. Chung, Y. Zhu, *Mater. Sci. Eng. A*, 382, 2004, 181.
- [23] G. Tosun, L. Ozler, M. Kaya, N. Orhan, *Alloys Compd.*, 47, 2009, 605.
- [24] Y. Zhao, M. Taya, Y. Kang, *Acta Mater.*, 53, 2005, 337.
- [25] M. Oghbaei, O. Mirzaee, *Journal of Alloys and Compounds*, 494, 2010, 175.
- [26] R. Menezesa, R.H.G.A. Kiminami, *journal of materials processing technology*, 203, 2008, 513.
- [27] C.P. Turssi, J. Soyama, R.F.K. Gunnewiek, J.E. Spinelli, C.S. Kiminami, R.H.G.A. Kiminami, *Materials Science Forum*, 899, 2017, 412.