بررسی مکانیزم و گرمای تشکیل ترکیب بین فلزی NiTi نانوساختار در فرایند آلیاژسازی مکانیکی

طیبه موسوی* ، محمد حسن عباسی** ، فتح الله کریم زاده*** و محمد حسین عنایتی*** دانشکدهٔ مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۸۶/۲/۲۲ دریافت نسخه نهایی: ۸۶/۶/۲۳

چکیده – در این تحقیق ترکیب بین فلزی NiTi نانوساختار از طریق آلیاژسازی مکانیکی پودرهای نیکل وتیتانیوم تولید شد. همچنین مکانیزم تشکیل NiTi حین آسیاب کاری مشخص و انتالپی تشکیل آن محاسبه شد. نتایج بررسیها نــشان داد کـه تــشکیل NiTi نانوسـاختار در فراینــد آلیاژسازی مکانیکی با تشکیل ساختار لایهای و نفوذ اتمهای تیتانیوم در نیکل آغاز می شود. با گذشت زمان محلـول جامـد فـوق اشـباع نیکـل (تیتانیوم) به دست می آید که با ادامه فرایند به NiTi غیراستوکیومتری تبدیل می شود. در نهایت پس از ۶۰ ساعت آسیاب کاری، ترکیـب B2-NiTi با اندازه دانه ۲۵ نانومتر و کرنش ۲۱/۲٪ به دست می آید. محاسبات ترمودینامیکی نشان داد که انتـالپی تــشکیل NiTi در دمـای محـیط برابـر ۶۳ کیلوژول بر مول است که این مقدار بیشتر ناشی از انتالپی شیمیایی در مقایسه با انتالپی ساختاری و الاستیکی است.

واژگان كليدى : تركيب بين فلزى NiTi ، نانوساختار، آلياژسازى مكانيكى، انتالپى

Formation Mechanism and Enthalpy of Mixing of Nanocrystalline NiTi Intermetallic during Mechanical Alloying

T. Mousavi, M. H. Abbasi, F. Karimzadeh, and M. H. Enayati

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology (IUT)

Abstract: The nanocrystalline NiTi intermetallic was synthesized by mechanical alloying from the initial powders of nickel and titanium. Mechanism and enthalpy of NiTi formation were also investigated. The results showed that synthesis of NiTi begins with the formation of a lamellar structure of components and dissolution of Ti in Ni. Then supersaturated solid solution Ni(Ti) is formed which converts to non-stoichiometric NiTi by subsequent milling. Finaly, after 60 hrs of milling, B2-NiTi is formed with grain size and lattice strain of about 25 nm and 1.2%, respectively. The enthalpy of NiTi formation at room temparature was obtained to be 63 kJ/mole with greater contribution from chemical enthalpy than from structural and elastic ones.

Keywords: NiTi intermetallic, Nanocrystalline, Mechanical alloying, Enthalpy, Supersaturated solid solution.

* - دانشجوی کارشناسی ارشد
** - دانشجاری کارشناسی ارشد

فهرست علائم

موقعیت اتم در شبکه بلور	uvw	غلظت سطحي اتمها در محلول	c ^s
حجم مولى	V	فاكتور ساختاري	F
كسر مولى	Х	فاكتور پراكندگي اتمي	$\mathbf{f}_{\mathbf{n}}$
الكترونهاي لايه ظرفيت	Z	تابع غلظت	f(c ^s)
میانگین الکترونهای ظرفیت در محلول جامد	z	مدول برشى	G
تغيير انتالپي	ΔH	شاخص ميلر صفحه كريستالي	hkl
تغيير انتالپي تشكيل محلول جامد	$\Delta H_{solid \ solution}$	انتالپی مرجع	$\mathrm{H}^{ref}(\overline{z})$
تغيير انتالپی شيميايی	$\Delta H_{chemical}$	انتالپی ساختاری فلزات واسطه	$\mathrm{H}^{\mathrm{str}}(\overline{z})$
تغيير انتالبي الاستيكي	$\Delta H_{elastic}$	مدول صلبيت	K
تغيير انتالپی ساختاری	$\Delta H_{structural}$	چگالی سطحی الکترون	n _{ws}
تابع کار	φ*	پارامتر تجربی	Р
زاویه براگ	θ	پارامتر تجربی	Q

۱- مقدمه

ترکیب بین فلزی NiTi دارای خواص ویژهای چون ابرکشسانی^۱، مقاومت مطلوب در برابر خوردگی، رفتار تریبولوژی خوب، سازگاری مناسب با محیط بدن و خاصیت حافظه پذیری است که آن را از سایر ترکیبات بین فلزی متمایز میکند [۱-۳]. این ترکیب به دلیل ویژگیهای ذکر شده، کاربردهای وسیعی در صنایع پزشکی، صنایع هوایی و مهندسی سطح دارد [۴-۵].

برای تولید ترکیب بین فلزی NiTi روشهای متعددی مانند متالورژی پودر [۶]، سنتز خود احتراقی [۷]، آلیاژسازی مکانیکی [۸] و شوک انفجاری [۹] بهکار رفته است. در بین این روشها، آلیاژسازی مکانیکی یکی از روشهای مناسب برای تولید NiTi است. یکی از مشخصههای این روش امکان تشکیل محصول بهصورت نانوساختار است [۱۰]. کاهش اندازه دانه تا حد نانومتر می تواند منجر به بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی محصول شود [۱۱–۱۳]. تا کنون ترکیبات بین فلزی زیادی نظیر 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 [۱۴–۱۷]. به عنوان مثال برخی از ترکیبات بین فلزی به طور مستقیم از مواد اولیه تشکیل می شوند [۱۰]. در برخی دیگر فاز آمورف در مراحل میانی آسیاب کاری ایجاد شده که در نهایت به ترکیب بین فلزی تبدیل می شود [۱۴]. همچنین مکانیزم تشکیل برخی دیگر از ترکیبات بین فلزی، ایجاد محلول جامد حین آسیاب کاری است [۱۷].

بررسی آلیاژسازی مکانیکی سیستم تیتانیوم ۵۰-نیکل ۵۰ توسط محققان منجر به مشاهده نتایج متفاوتی شده است. لیانگ و همکاران با آلیاژسازی مکانیکی تیتانیوم ۵۰-نیکل ۵۰ فاز آمورف به دست آوردهاند [۱۸] در حالی که گو و همکاران گزارش کردهاند که با آلیاژسازی مکانیکی تیتانیوم ۵۰-نیکل ۵۰ محلول جامد نانوساختار به همراه یک فاز آمورف به دست می آید [۱۹]. تاکاساکی نیز گزارش کرده است که محصول آلیاژسازی مکانیکی تیتانیوم ۵۰-نیکل ۵۰ می تواند ترکیبات بین فلزی باشد [۸]. با توجه به نتایج متفاوت ارائه شده، در این



برداشته شد و برای ثابت ماندن نسبت وزنی گلوله به پودر، پس از هر بار نمونه گیری، آزمایش از ابتدا انجام شد. آزمایش پراش پرتو X با پرتو Cukα در دستگاهی با مدل فیلیپس XPERT-MPD انجام گرفت. برای بررسی ریز ساختار، از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل فیلیپس XL30 در ولتاژ ۳۰ کیلو ولت مجهز به سیستم میکروآنالیز EDS استفاده شد. برای محاسبه اندازه دانه از روش ویلیامسون-هال^۲ استفاده شد. در این روش پهنای پیک ناشی از کرنش شبکه و ریزشدن دانهها در نظر گرفته میشود [۲۰،۲۱]. این رابطه به صورت زیر بیان میشود:

$$\beta\cos\theta = \frac{0.9\lambda}{d} + \varepsilon\sin\theta \tag{1}$$

در این رابطه β پهنای پیک در نیمه ارتفاع، λ طول مـوج پرتـو ایکس، d اندازه دانه، θ زاویه براگ و ع کرنش شبکه میباشد.

۳– نتایج و بحث ۲–۱– مکانیزم تشکیل NiTi

به منظورتعیین مکانیزم تشکیل NiTi، روند تغییرات فازی پودرها قبل از تشکیل NiTi در طول آسیاب کاری بررسی شد. شکل (۱– الف) الگوی پراش پرتو ایکس مخلوط پودر تیتانیوم ۵۰-نیکل ۵۰ را در زمانهای مختلف آسیاب کاری نشان پژوهش آلیاژسازی مکانیکی سیستم تیتانیوم ۵۰-نیکل ۵۰ به طور دقیق تر بررسی شده و پودر نانوساختار ترکیب بین فلزی NiTi تولید شده است. همچنین در تحقیقات انجام گرفته مکانیزم تشکیل محصول در طول آسیاب کاری مشخص نشده و روند تغییرات مواد اولیه به سوی تشکیل محصول ناشناخته است. لذا دراین پژوهش، مکانیزم تولید پودر نانوساختار ترکیب بین فلزی NiTi بررسی و روند تغیرات مواد اولیه به سوی تشکیل ترکیب مشخص شده است. در ادامه تغییر انتالپی فرایند تشکیل ترکیب بین فلزی NiTi از مواد اولیه نیز محاسبه شده است.

۲– روش انجام آزمایش

در این تحقیق مواد اولیه شامل پودرهای نیکل (خلوص ۸۹/۹۹٪) و تیتانیوم (خلوص ۹۹/۹۹٪) است. که با نسبت مولی برابر در اتمسفر آرگون (خلوص ۹۹/۹۹۹) و دمای محیط تحت آسیاب کاری قرار گرفتند. آزمایشها در آسیاب گلولهای سیارهای با محفظهای از جنس فولاد سخت پرکروم حاوی ۴ گلوله فولادی با قطر ۲۰ میلیمتر انجام شد. نسبت وزنی گلولهها به پودر ۱۰ به ۱ و سرعت چرخش آسیاب ۵۰۰ دور در دقیقه در نظر گرفته شد. در مدت زمانهای ویژه، مقداری از پودر آسیاب شده برای آزمایش پراش پرتو X و میکروسکوپ الکترونی روبشی



میدهد. ملاحظه می شودکه پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری، پیکهای جدیدی در زوایای ۴۴ و ۶۲ درجه ظاهر می شود که منطبق با پیکهای اصلی فاز NiTi–B2 است. بنابراین تشکیل ترکیب NiTi پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری آغاز می شود. قبل از تشکیل NiTi شدت پیکهای نیکل و تیتانیوم کاهش و پهنای آنها با گذشت زمان آسیاب کاری، افزایش یافته است.

پهن شدگی پیکهای نیکل و تیتانیوم می تواند ناشی از کاهش اندازه دانه و افزایش کرنش شبکه باشد [۲۰]. بر این اساس برای بررسی تغییرات اندازه دانه وکرنش شبکه اجزای موجود در مخلوط پودری حین فرایند آلیاژسازی مکانیکی، رابطه ویلیامسون-هال برای پیکهای نیکل استفاده شد و تغییرات اندازه دانه وکرنش شبکه نیکل در زمانهای مختلف آسیاب کاری مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل (۲) روند این تغییرات را نشان می دهد. ملاحظه می شود که با افزایش زمان آسیاب کاری اندازه دانههای نیکل به تدریج کاهش و میزان کرنش افزایش می یابد. شبکه نیکل به ترتیب ۴۸ نانومتر و ۸۸/۰٪ محاسبه شد. علت کاهش اندازه دانه حین آسیاب کاری ایجاد نابجایی های بسیار زیاد است که برای کاهش انرژی خود به صورت مرزهای فرعی شکل می گیرند و یک ساختار سلولی را تشکیل می دهند. با

افزایش یافته و بهصورت مرز دانه ظاهر می شوند [۱۰]. با بررسی دقیق تر پیکهای نیکل و تیتانیوم در الگوی پراش پرتو ایکس در شکل (۱- الف)، مشاهده شد در زمان ۵ ساعت آسیاب کاری، پیکهای نیکل به زوایای کمتر منتقل شده و شدت پیکهای تیتانیوم به شدت کاهش یافته است. شکل (۱ – ب) جابهجایی پیک مر بوط به صفحه (۱۱۱) نیکل را نشان میدهـد که با افزایش زمان آسیاب کاری میزان این جاب جایی افزایش یافته است. کاهش بیشتر شدت پیکهای تیتانیوم و حذف آنها و همچنین جابهجایی پیکهای نیکل به زوایای کمتر به این دلیل است که اتمهای تیتانیوم به تـدریج وارد سـاختار نیکـل شـده و منجر به جابهجایی پیکهای نیکل به زوایای کمتر شده است. به این ترتیب حین فرایند آسیاب کاری محلول جامد نیکل(تیتانیوم) تشکیل می شود. از آنجا که ممکن است در اثر سایش محفظه و گلولهها، مواد دیگری مانند آهـن وارد سـاختار نیکل شده و منجر به تغییر پارامتر شبکه آن شده باشند، آزمایش میکروآنالیز EDS بر روی نمونهها انجام شد و تنها عناصر نیکل و تیتانیوم در گراف مربوطه مشاهده شد. بنابراین با اطمینان می توان گفت که تغییر موقعیت پیکھای نیکل فقط می تواند ناشی از انحلال اتمهای تیتانیوم در آن باشد.

تحقیقات انجام شده بر روی سیستم Ni-Ti نشان داده است که به ازای انحلال ۱٪ اتمی تیتانیوم در ساختار نیکل، پارامتر شبکه نیکل به مقدار ۱/۰٪ افزایش مییابد [۲۲]. با توجه به این مطلب می توان میزان انحلال تیتانیوم در نیکل را بر اساس تغییرات پارامتر شبکه نیکل در ساعتهای مختلف آسیاب کاری محاسبه کرد. بدین منظور پارامتر شبکه نیکل با توجه به موقعیت پیکهای آن در الگوی پراش پرتو ایکس شکل (۱–الف) محاسبه شد. شکل(۳) میزان انحلال تیتانیوم در نیکل را در زمانهای مختلف آسیاب کاری نشان میدهد. مشاهده می شود که انحلال تیتانیوم پس از ۵ ساعت آلیاژسازی مکانیکی رخ داده است و با افزایش زمان آسیاب کاری میزان انحلال افزایش یافته است. پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری، میزان انحلال



است که میزان انحلال تعادلی تیتانیوم در نیکل در دمای محیط ۶ درصد اتمی گزارش شده است [۱۰]. بنابراین محلول جامد بهدست آمده پس از ۱۰ ساعت، یک محلول فوق اشباع است. افزایش حد حلالیت ناشی از افزایش چگالی نابجاییها، افزایش عیوب شبکه و تنشهای موضعی است که در روش آسیاب کاری در پودرها ایجاد میشود [۱۰]. از سوی دیگر، کاهش اندازه دانه نیکل تا حد ۴۸ نانومتر پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری، باعث ایجاد حجم بسیار زیاد مرز دانه در ذرات پودر شده که این مسئله پدیده نفوذ را تسریع میکند، زیرا ضریب نفوذ در مرز دانه بسیار بزرگتر از ضریب نفوذ در درون دانه است[۳۳]. بنابراین علاوه بر افزایش حد حلالیت، تسریع پدیده نفوذ باعث

شکل (۴) ساختار ذرات پودر را پس از ۵ ساعت آسیاب کاری نشان میدهد. همان طور که مشاهده می شود یک ساختار لایه ای شکل از نیکل و تیتانیوم تشکیل شده است. ذرات پودر هنگام آسیاب کاری تحت تنشهای ضربه ای شدیدی قرار می گیرند. از آنجا که نیکل و تیتانیوم هر دو فلزات نرمی هستند تحت این تنشها تغییر شکل داده و به صورت ورقه های پهن درمی آیند. به تدریج این ورقه ها طبق پدیده سرد جوشی به م متصل شده و این ساختار لایه ای را تشکیل می دهند. نتایج مشابه در سایر سیستمهای نرم - نرم به دست آمده است [۲۴].





شکل ۴– ساختار لایهای تشکیل شده از نیکل و تیتانیوم پس از ۵ ساعت آسیاب کاری

همان طور که در شکل (۳) مشاهده شد تشکیل محلول جامد از زمان ۵ ساعت آسیاب کاری آغاز شده است. با مقایسه این نتیجه با ساختار لایهای به دست آمده، می توان نتیجه گرفت که نفوذ اتمها همزمان با شکل گیری ساختار لایهای، آغاز می شود. زیرا در این حالت فاصلهای که اتمها باید طی کنند بسیار کم و برابر ضخامت لایهها است.

با توجه به شکل (۱–الف)، پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری علاوه بر دو پیک اصلی NiTi ، پیکهای مربوط به نیکل همچنان وجود دارند. در نتیجه انتظار می رود با ادامه فرایند آسیاب کاری، پیکهای نیکل نیز به تدریج حذف و پیکهای مربوط به NiTi بهصورت قویتر ظاهر شود. بنابراین به منظور تشکیل کامل فاز NiTi و نانوساختار شدن آن، فرایند آلیاژسازی مکانیکی تا زمانهای بالاتر دامه یافت. شکل (۵) الگوی پراش مخلوط پودر تیتانیوم ۵۰-نیکل ۵۰ را پس از تشکیل NiTi نشان می دهدکه در آن پس از ۵۰ ساعت آسیاب کاری پیکهای نیکل کاملا حذف و فقط پیکهای پهن شده NiTi مشاهده می شود.

برای بررسی دقیق موقعیت پیکهای ترکیب NiTi در حالت منظم و نامنظم فاکتور ساختاری^۳ ترکیب NiTi محاسبه شد. بهطور کلی فاکتور ساختاری بهصورت زیر بیان می شود [۲۰]: $F = \sum_{1}^{n} f_n \exp 2\pi i (hu_n + kv_n + lw_n)$ (۲)

بىلىNiTi	پیکهای ام	پیکھای ابرشبکہ NiTi		
20 (درجه)	(hkl)	20(درجه)	(hkl)	
47/8	(110)	79/V	(100)	
۶۱/۸	(٢٠٠)	۵۲/۹	(111)	
٧٨/٣	(111)	٧٠/١	(710)	
97/44	(770)			

جدول ۱- موقعیت پیکهای اصلی و ابرشبکه ترکیب B2-NiTi



پیکهای اصلی NiTi است و هیچ یک ازپیکهای ابرشـبکه ظـاهر نشده است. بنابراین می توان نتیجه گرفت NiTi به دست آمده دارای شبکه نامنظم است. تشکیل ساختار نامنظم به دلیل افزایش چگالی عیوب شبکه مانند حفرهها و نابجایی هاست که حين فرايند آسياب كاري ايجاد مي شود [١٠].

ویژگی دیگر پیکهای NiTi در الگوی پراش پرتو ایکس، شکل (۵)، پهن شدگی آنهاست که با نسبت دادن ایـن پهـن شدگی به میزان کرنش و ریز شدن دانهها، اندازه دانـه و کـرنش شبکه NiTi با استفاده از رابطه ویلیامـسون-هـال محاسـبه شـد. شکل (۶) نتیجه این محاسبات را نشان میدهد. همانطور که ملاحظه می شود در زمانهای اولیه تشکیل NiTi اندازه دانه به شدت با افزایش زمان آسیاب کاری تا حد ۳۵ نانومترکاهش می یابد. پس از ۵۰ ساعت آسیاب کاری کاهش اندازه دانه با شیب کمتری صورت گرفته و در نهایت پس از ۶۰ ساعت آسیاب کاری اندازه دانه به ۲۵ نانومترمی رسد. در ایـن راسـتا کرنش شبکه با افزایش زمان آسیاب کاری افزایش می یابد و پس از ۵۰ ساعت آسیاب کاری، تقریبا به یک مقدار تعادلی نزدیک می شود و در نهایت پس از ۶۰ ساعت آسیاب کاری به ۱/۲٪ می رسد. رسیدن به مقدار ثابت اندازه دانه در زمانهای بالای آسیاب کاری را می توان به برقراری تعادل بین تجمع نابجایی ها و بازیابی آنها حین تشکیل مرزهای فرعی نسبت داد [۱۰]. با بررسی دقیق موقعیت پیکهای NiTi، شکل (۵)، مـشاهده



شکل ۵- الگوی پراش پرتو X مخلوط پودر تیتانیوم ۵۰-نیکل ۵۰ در زمانهای مختلف آسیاب کاری پس از تشکیل NiTi

در این معادله F فاکتور ساختاری، f_n فاکتور پراکندگی اتـم^{*} n ام در شبکه، u_n,v_n,w_n بیانگر موقعیت اتم n ام در شبکه و hkl شاخص میلر صفحات بلورین در شبکهاند. با توجه به اینکه ساختار كريستالي NiTi از نـوع B2 (مـشابه سـاختار كريـستالي CsCl) است، موقعیت اتمهای نیکل (یا تیتانیوم) در گوشهها با مختصات (۰۰۰) و موقعیت اتمهای تیتانیوم (یا نیکل) در مرکز مكعب با مختصات (۱/۲، ۱/۲، ۱/۲) است. بر این اساس فاكتور ساختاری B2-NiTi به صورت زیر محاسبه شد:

$$F = f_A + f_B \exp i\pi(h + k + l)$$
 (\vec{r})

در این معادله A بیانگر اتمهای نیکل (یا تیتانیوم) و B بیانگر اتمهای تیتانیوم (یا نیکل) است. طبق معادله (۳) می توان نتیجه گرفت که اگر h+k+l زوج باشد، معادله (۴) که مربوط به پیکهای اصلی^۵ NiTi است برقرار بوده و اگر h+k+l فرد باشـد. معادله (۵) که مربوط به پیکهای ابرشبکه ^۲ NiTi است برقرار می،باشد. بنابراین شاخص میلر و موقعیت پیکهای اصلی و ابرشبکه برای B2-NiTi به صورت جدول (۱) محاسبه شد.

$$F^2 = (f_A + f_B)^2 \tag{(4)}$$

$$F^2 = (f_A - f_B)^2 \tag{d}$$

با مقایسه موقعیت پیکهای موجود در الگوی پراش پرتو ایکس، شکل (۵)، با نتایج به دست آمده در جدول (۱) نتیجه می شود که پیکهای مشاهده شده در الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به



شکل ۶– اندازه دانه و کرنش شبکه NiTi در زمانهای مختلف آسیاب کاری 🦷 شکل ۷– پارامتر شبکه NiTi در زمانهای مختلف آسیاب کاری



توجه به اینکه مکانیزم تشکیل NiTi به صورت انحلال اتمهای تیتانیوم در نیکل بیان شد، می توان گفت در ابتدای تشکیل NiTi به علت کافی نبودن زمان، اتمهای تیتانیوم کمتر از حالت استوکیومتری ۱:۱ در شبکه NiTi قرار گرفته اند. از طرفی شعاع اتمی تیتانیوم بزرگتر از شعاع نیکل است، بنابراین پارامتر شبکه NiTi در زمانهای اولیه کمتر از مقدار واقعی است. به تدریج با افزایش آسیاب کاری، پارامتر شبکه افزایش یافته و به مقدار واقعی نزدیکتر می شود. همچنین با توجه به نمودار تعادلی نیکل-تیتانیوم، شکل (۸) مشاهده می شود که نتایج به دست آمده فوق با این نمودار مطابقت دارد. زیرا NiTi فقط در ترکیب خاص تیتانیوم/۵۰-نیکل/۵۰ وجود نداشته ودر یک بازهای از شد که این پیکها با افزایش زمان آسیاب کاری به مقدار بسیار جزیی به سمت زوایای بزرگتر جابهجا می شوند. پارامتر شبکه NiTi از روی موقعیت دقیق پیکهای آن محاسبه شد که نتیجه این محاسبات در شکل (۷) نشان داده شده است. با مقایسه پارامتر شبکه NiTi در زمانهای مختلف آسیاب کاری با مقدارواقعی آن (۳/۰ نانومتر برای ترکیب NiTi، پارامتر شبکه مشاهده می شود که در زمانهای اولیه تشکیل NiTi، پارامتر شبکه از حالت واقعی بسیارکمتر است و به تدریج با افزایش زمان آسیاب کاری، به مقدار واقعی نزدیکتر می شود.

انحراف پارامتر شبکه از حالت واقعی می توانـد مربـوط بـه تغییر ترکیب شیمیایی NiTi از حالت استوکیومتری ۱:۱ باشد. با

ترکیب شیمیایی پایدار است. بنابراین مسیر تـشکیل NiTi از لحاظ ترکیب شیمیایی را میتوان بهصورت پیکانی که در نمودار فازی شکل (۸) مشخص شده، نشان داد.

۲-۳ محاسبه انتالبی تشکیل NiTi

با توجه به اینکه ترکیب NiTi را می توان یک محلول جامد منظم فرض کرد [۲۶]، انتالپی تشکیل NiTi بر اساس نظریه های موجود برای تشکیل محلول جامد، محاسبه شد. انتالپی تـشکیل محلول جامد از مواد خالص تشکیل دهنده، شـامل سـه بخـش شیمیایی، الاستیکی و ساختاری است[۲۷].

 $\Delta H_{solid solution} = \Delta H_{chemical} + \Delta H_{elastic} + \Delta H_{structural}$ (۶) بخش شیمیایی ناشی از تفاوت انرژی پیوند بین اتمها در حالت اولیه و حالت انحلال، بخش الاستیک ناشی از تفاوت حجم اتمهای در هم حل شده و بخش ساختاری مربوط به انرژی محلول جامد در ساختارهای کریستالی متفاوت است.

۳-۲-۱- بخش شیمیایی انتالپی

در مدل نیمه تجربی مدیما^۷ [۲۷] تفاوت انرژی پیونـد بین اتمها در حالت اولیه و حالت انحلال به تفاوت الکترونگاتیوی دو عنصر و تفاوت چگالی الکترون در سطح اتمها نسبت داده میشود. بر اساس این مدل بخش شیمیایی انتالپی در انحلال فلزات واسطه A و B به صورت معادله زیر بیان میشود [۲۷].

$$\Delta H_{\text{chemical}} = \frac{2f(c^{\text{s}})(X_{\text{A}}V_{\text{A}}^{2/3} + X_{\text{B}}V_{\text{B}}^{2/3})}{(n_{\text{ws}}^{\text{A}})^{-1/3} + (n_{\text{ws}}^{\text{B}})^{-1/3}} \times \left[-P\left(\Delta \phi^{*}\right)^{2} + Q\left(\Delta n_{\text{ws}}\right)^{2/3} \right]$$
(V)

در این معادل که حجم مولی، $X \sum_{m} a_{ws} e_{b}$ و $n_{ws} = 0$ جگالی سطحی الکترون^۸، * ϕ تابع کار برحسب ولت و $P \in Q$ پارامترهای تجربی و وابسته به سیستماند. $f(c^s)$ در این معادل ه تابع غلظت^۹ است و برای محلول جامد یا مایع و محلول جامد منظم (ترکیب بین فلزی) به ترتیب طبق معادلات (۸) و (۹) تعریف می شود:

$$\mathbf{f}(\mathbf{c}^{s}) = \mathbf{c}_{A}^{s} \cdot \mathbf{c}_{B}^{s} \tag{A}$$

$$f(c^{s}) = c_{A}^{s} . c_{B}^{s} [1 + 8(c_{A}^{s} . c_{B}^{s})^{2}]$$
(9)

در دو معادله فوق ${}^{s}_{A}$ و ${}^{s}_{B}$ به ترتیب غلظت سطحی اتمهای A و B در محلول است. مجموع سطح تماس بین اتمهای نامشابه در محاسبه انرژی شیمیایی انحلال پارامتر مهمی است که برای در نظر گرفتن این پارامتر، غلظت سطحی اتم با توجه به حجم مولی و کسر مولی وارد معادلات شده و به صورت زیر تعریف می شود.

$$c_{A}^{s} = \frac{x_{A} V_{A}^{2/3}}{x_{A} V_{A}^{2/3} + x_{B} V_{B}^{2/3}}$$
(1.)

معادلهای مشابه معادله (۱۰) برای cB می توان نوشت.

۲-۲-۲ بخش الاستیکی انتالپی بخش الاستیکی انتالپی از تفاوت حجم اتمهای حل شده درهم ایجاد شده و با تلفیق نظریه حجمی شبکه و نظریه الاستیسیته بهصورت زیر تعریف میشود [۲۸]. ΔH_{elastic} = X_AX_B(X_B $\frac{2K_A.G_B(\Delta V)^2}{3K_A.V_B + 4G_BV_A} + X_A \frac{2K_B.G_A(\Delta V)^2}{3K_B.V_A + 4G_AV_B})$ (۱۱)در این معادله K، G و V به ترتیب مدول صلبیت^{۰۰}، مدولبرشی^{۱۱} و حجم مولیاند.

۳-۲-۳ بخش ساختاری انتالپی

انتالپی ساختاری فقط در محلولهای جامد دو فلز واسطه (مانند سیستم Ni-Ti) وجود دارد. قرارگیری اتمهای مختلف در محلول جامد می تواند به ساختارهای کریستالی متفاوت (FCC، BCC و HCP) منجر شود که تشکیل هر یک از این ساختارهای کریستالی، محلول جامد را دریک سطح انرژی قرار می دهد. انتالپی ساختاری از این واقعیت نشات می گیرد که در فلزات واسطهای که اوربیتالهای ای نیمه پر دارند، ابر الکترونی بسیار قویتر از سایر فلزات است که این مسئله پیوند فلزی و انرژی پیوند را به شدت تحت تاثیر قرار می دهد[۲۹]. از آنجا که عدد



تركيبهاي مختلف



جدول ۲ – پارامترهای به کار رفته برای محاسبه انتالپی تشکیل NiTi در دمای محیط [۲۹، ۳۳و۳۳]

	V ³ _(cm/mol)	$n_{ws(10^{e/cm^{})}}^{23}$	φ [*] (V)	$P_{(KjV^{-2}cm^{-1})}$	$Q_{(KjV^{-1})}$	K _(GPa)	G _(GPa)
نيكل	۶/۶	۵/۳۶	۵/۲	14/1	137/04	17/75	V/۶
تيتانيوم	۱ •/۶	٣/١٨	37/80	14/1	137/04	۱۰/۸	4/09

رسم نموداری مانند شکل (۹) برای محلول جامد Ni-Ti، حالت مرجع بهصورت یک خط افقی در نظر گرفته شد که از انتالپی ساختار کریـستالی نیکـل(FCC) و تیتـانیوم(HCP) در حالـت خالص می گذرد. سپس نمودار نسبت به مرجع فوق و با استفاده از معادله (۱۳) به صورت شکل (۱۰) به دست آمد [۳۱].

$$\Delta H_{\text{structural}} = H^{\text{str}}(\overline{z}) - H^{\text{ref}}(\overline{z})$$
(1°)

در این معادله (H^{ref}(z̄) و H^{str}(z̄) به ترتیب انتـالپی مرجـع و انتالپی ساختاری فلزات واسطه در میانگین الکترونهای ظرفیتی z است.

NiTi انتالیی تشکیل NiTi

با استفاده از پارامترهای موجود در جدول (۲)، هر سه بخش انتالپی برای تشکیل محلول جامد منظم در سیستم نيکل-تيتانيوم به صورت شکل (١١) به دست آمد. در اين شکل، همسایگی'' و به دنبال آن ساختار کریستالی در فلـزات متـاثر از انرژی پیوند است، می توان انتظار داشت کـه تعـداد الکترونهـای اوربیتال d بر روی ساختار کریستالی فلزات واسطه تـاثیر گـذار باشد. شکل (۹) تغییرات انرژی برحسب الکترونهای ظرفیتی" در سه ساختار کریستالی متداول را نشان میدهد.

اما رفتار محلولهای جامدی که از دو فلـز واسـطه تـشکیل شده اند را از لحاظ انتالپی ساختاری می توان مانند فوق تقریب زد [۳۱]. در محلولهای جامد فلزواسطه- فلز واسطه، پیوند فلزی و ابر الکترونی متاثر از میانگین الکترونهای ظرفیت دو فلز است. پس می توان به هر ترکیب شیمیایی از محلول جامد، یک عدد الكترون ظرفيت نسبت داد كه اين عدد از معادلـه (١٢) بـه دست می آید [۳۲].

$$\overline{z} = x_A z_A + x_B z_B \tag{11}$$

z میانگین الکترونهای ظرفیتی در محلول جامد و z الكترونهاي ظرفيتي فلزات تشكيل دهنده محلول جامدند. براي



نیکل-تیتانیوم در مقایسه با سایر ترکیبها بیشتر است. بنابراین سهم انتالپی شیمیایی که ناشی از انرژی پیوندهاست در ترکیب X_{Ni}=0.5 بسیار قابل توجه است.

شکل (۱۲) برایند هر سه بخش انتالپی را نشان می دهد. با توجه به شکل می توان انتالپی تشکیل محلول جامد منظم را در هر ترکیب شیمیایی به دست آورد. در ترکیب XNi⁻[0.5]NiTi) انتالپی تشکیل، ۶۳ کیلوژول بر مول به دست می آید که با تغییر انتالپی گزارش شده نمودار مربوط به انتالیی ساختاری با توجه به شکل (۱۰) رسم شده است. به این صورت که در هر ترکیب شیمیایی ساختار کریستالی که کمترین انتالیی را دارد در نظر گرفته شده و تغییرات انتالیی مربوط به آن ساختار کریستالی لحاظ شده است. مشاهده می شود که برای تشکیل NiTi (ترکیب 5.5–X_{Ni}) سهم انتالیی شیمیایی نسبت به انتالیی ساختاری و الاستیکی بسیار بیشتر است. زیرا در این ترکیب شیمیایی تعداد پیوندهای

در مراجع برای واکنش زیر تطابق خوبی دارد.

Ni+Ti=NiTi+ Δ H Δ H= - γ V/A kj/mole [γ γ], Δ H=- γ V kj/mole [γ Δ] (1 γ)

۴- نتیجه گیری

- ۱- امکان تشکیل ترکیب بین فلزی NiTi نانوساختار به وسیله آلیاژسازی مکانیکی وجود دارد. تـشکیل NiTi پـس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری آغاز شده و پس از ۶۰ ساعت آسیاب کاری به پایان میرسد.
- ۲- مکانیزم تـشکیل NiTi در فرایند آلیاژسازی مکانیکی با تشکیل ساختار لایه ای از نیکل و تیتانیوم آغاز می شود. سپس نفوذ اتمهای تیتانیوم در نیکل صورت گرفته و محلول جامد نیکل (تیتانیوم) تشکیل می شود. با گذشت زمان محلول جامد جامد فوق اشباع به دست می آید که با ادمه آسیاب کاری به NiTi غیر استوکیومتری تبدیل می شود. در نهایت پس از ۶۰ ساعت آسیاب کاری اید انوساختار باترکیب تقریبا استوکیومتری به دست می آید.

۳- حد حلالیت تیتانیوم در نیکل حین آسیاب کاری به مقدار
 ۴۶٪ افزایش مییابد و پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری،
 محلول جامد فوق اشباع نیکل (تیتانیوم) حاوی ۸/۱٪
 تیتانیوم به دست میآید.

- ۴- علت تشکیل محلول جامد فوق اشباع نیکل (تیتانیوم) کاهش اندازه دانه نیکل تا حد نانومتری، تشکیل ساختار لایهای شکل از فلزات نیکل وتیتانیوم و همچنین افزایش دانسیته عیوب در مواد حین آسیاب کاری است که این عوامل علاوه بر افزایش حدحلالیت پدیده نفوذ را تسریع میکنند.
- ۵– NiTi به دست آمده در مرحله نهایی آلیاژسازی مکانیکی
 دارای اندازه دانه و میـزان کـرنش بـه ترتیـب ۲۵ نـانومتر و
 ۱/۲٪ است.
- ۶- محاسبه انتالپی تشکیل ترکیب بین فلزی در سیستم نیکل-تیتانیوم با مدل نیمه تجربی مدیما نشان میدهد که در دمای محیط، انتالپی تشکیل NiTiبرابر ۶۳ کیلوژول بر مول است. همچنین در این مقدار به دست آمده، بیشترین سهم مربوط به انتالپی شیمیایی است.

- 1. superelasticity
- 2. Williamson-Hall
- 3. structure factor
- 4. atomic scattering factor
- 5. fundamental

- 6. superlattice
- 7. Miedema
- 8. surface electron density
- 9. concentration function
- 10. bulk modulus
- 12. coordination number 13. valence electron

11. shear modulus

مراجع

- 1. Greiner, C., Scott, M., and Dunand, D., "High Strength, Low Stiffness, Porous NiTi with Superelastic Properties," *Acta Biomaterialia*, Vol. 1, No. 6, pp. 705-716, 2005.
- Li, B. Y., Rong, L. J., Li, Y. Y., and Gjunter, V. E., "Electric Resistance Phenomena in Porous Ni-Ti Shape-Memory Alloys Produced by SHS," *Scripta Materialia*, Vol. 44, p. 823, 2001.
- 3. Hornbogen, E., Mertinger, V., and Wurzel, D., "Microstructure and Tensile Properties of Two Binary NiTi-alloys," *Scripta Materialia*, Vol. 44, No. 1, pp. 171-178, 2001.
- 4. Lekston, Z., Drugacz, J., and Henryk, H., "Application of Superelastic NiTi Wires for Mandibular Distraction,"

Materials Science and Engineering A, Vol. 378, No. 1-2, pp. 537-541, 2004.

- Mandl, S., "PIII Treatment of Ti Alloys and NiTi for Medical Applications," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, No. 15, pp. 6833-6838, 2007.
- 6. Johansen, K., Voggenreiter, H., and Eggeler, G., "On the Effect of TiC Particles on the Tensile Properties and on the Intrinsic two Way Effect of NiTi Shape Memory Alloys Produced by Powder Metallurgy," *Materials Science and Engineering* A, Vol. 273, pp. 410-414, 1999.
- 7. Yeh, C. L., and Sung, W. Y., "Synthesis of NiTi Intermetallics by Self-Propagating Combustion,"

Journal of Alloys and Compounds, Vol. 376. No, 1-2, pp. 79-88, 2004.

- 8. Takasaki, A., "Mechanical Alloying of the Ti-Ni System," *Physica Status Solidi A-applied research*, Vol. 169, p. 183, 1998.
- Han, X., Zou, W., Wang, R., Jin, S., Zhang, Z., Li, T., and Yang, D., "Microstructure of TiNi Shape-Memory Alloy Synthesized by Explosive Shock-Wave Compression of Ti–Ni Powder Mixture," *Journal of Materials Science*, Vol. 32, pp. 4723, 1997.
- Suryanarayana, C., "Mechanical Alloying and Milling," *Progress in Materials Science*, Vol. 46, pp. 1-184, 2001.
- 11. Tjong, S. C., and Chen, H., "Nanocrystalline Materials and Coatings," *Materials Science and Engineering*, Vol. 45, 2004.
- Benkassem, S., Capolungo, L., and Cherkaoui, M., "Mechanical Properties and Multi-Scale Modeling of Nanocrystalline Materials," *Acta Materialia*, Vol. 55, No. 10, pp. 3563-3572, 2007.
- Rey, C., Combes, C., Drouet, C., Sfihi, H., and Barroug, A., "Physico-Chemical Properties of Nanocrystalline Apatites: Implications for Biominerals and Biomaterials," *Materials Science and Engineering* C, Vol. 27, No. 2, pp. 198-205, 2007.
- Liu, Y., and Liu, W., "Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering of the Intermetallic Compound Ti₅₀Al₅₀," *Journal of Alloys and Compounds*, In Press, Available online 19 October 2006.
- Krasnowski, M., and Kulik, T., "Nanocrystalline FeAl Intermetallic Produced by Mechanical Alloying Followed by Hot-Pressing Consolidation," *Intermetallics*, Vol. 15, No. 2, pp. 201-205, 2007.
- 16. Zakeri, M., Yazdani-Rad, R., Enayati, M. H., and Rahimipour, M. R., "Synthesis of Nanocrystalline MoSi₂ by Mechanical Alloying," *Journal of Alloys* and Compounds, Vol. 403, pp. 258-261, 2005.
- Enayati, M. H., Sadeghian, Z., Salehi, M., and Saidi, A., "The Effect of Milling Parameters on the Synthesis of Ni₃Al Intermetallic Compound by Mechanical Alloying," *Materials Science and Engineering* A, Vol. 375-377, pp. 809-811, 2004.
- Liang, G. X., Wang, E. D., and Li, Z. M., "Effect of Ball Milling Intensity on Structural Changes in Mixed 50Ni-50Ti Powders During Mechanical Alloying Process," *Materials Science and Technology*, Vol. 11, p. 347, 1995.
- 19. Gu, W., Goh, C. W., Goi, L. S., Lim, C. S., Jarfors, A. E. W., Tay, B.Y., and Yong, M.S., "Solid State Synthesis of Nanocrystalline And/or Amorphous 50Ni–50Ti Alloy," *Materials Science and Engineering* A, Vol. 392, pp. 222–228, 2005.

- 20. Callity, B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*,2nd ed., Menlo park, 1978.
- 21. Suryanarayana, C., and Grant, M., X-Ray Diffraction: A Practical Approach, Plenum Press, New York, p. 207, 1998.
- 22. Pearson, W. B., *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon Press, Oxford, p. 797, 1958.
- 23. Porter, D. A., and Easterling. K. E., *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 3rd ed., Chapman and Hall, 1992.
- 24. Shen, G., Ma, X., and Shi, W., "Structural Properties of Cr–Fe–Mn Alloys Prepared by Mechanical Alloying," *Physica B*, Vol. 351, No. 1-2, pp. 96-101, 2004.
- 25. Murray, J. L., Phase Diagrams of Titanium Alloys, ASM International, p. 197, 1987.
- 26. Reedhill, R., *Physical Metallurgy Principles*, 3rd ed., PWS-Kent publication, 1992.
- 27. Miedema, A. R., and Boer, F. R., "Predicting Heat Effects in Alloys," *Physica B*, Vol. 103, p. 67, 1981.
- 28. Miedema, A. R., Chatel, P. F., and Boer, F. R., "Chesion in Alloys-Fundamentals of a Semi-Emperical Model," *Physica B*, Vol. 100, pp. 1-28, 1980.
- Kolk, G. J., Miedema, A. R., and Niessen, A. K., "On the Composition Range of Amorphous Binary Transition Metal Alloys," *Journal of Less-Common Metallurgia*, Vol. 145, No. 1/2, pp. 1–17, 1988.
- 30. Bakker, H., Zhou, G. G., and Yang, H., "Mechanically Driven Disorder and Phase Transformations in Alloys," *Progress in Materials Science*, Vol. 39, No. 3, pp. 159–241, 1995.
- 31. Loeff, P. I., Weeber, W., and Miedema, A. R., "Diagrams of Formation Enthalpies of Amorphous Alloys in Comparison with the Crystalline Solid Solution," *Journal of Less-Common Metallurgia*, Vol. 140, p. 299, 1988.
- 32. Niessen, A. K., and Miedema, A. R., "Enthalpies of Formation of Liquid and Solid Binary Alloys Based on 3d Metals : IV. Alloys of Cobalt," *Physica B*, Vol. 151, pp. 401-432, 1988.
- 33. Brands, E. A., *Smithells Metals Reference Book*, 6th ed., Butterworths, London, pp. 15.1–15.3, 1983.
- 34. Li, B. Y., Rong, L. J., Li, Y. Y., and Gjunter, V. E., "Synthesis of Porous Ni–Ti Shape-Memory Alloys by Self-Propagating High-Temperature Synthesis: Reaction Mechanism and Anisotropy in Pore Structure," *Acta Materialia*, Vol. 48, pp. 3895–3904, 2000.
- 35. Zhu, S. L., Yang, X. J., Fu, D. H., Zhang, L. Y., Li, C. Y., and Cui, Z. D., "Stress–Strain Behavior of Porous NiTi Alloys Prepared by Powders Sintering," *Materials Science and Engineering* A, Vol. 408, pp. 264–268, 2005.