



لایه نشانی پالادیم روی آلیاژ حافظه‌دار NiTi به روش پرتوی الکترونی

فاطمه خالقی^۱، محمد تجلی^۲، اسماعیل عمادالدین^۳، مریم مهری^۴

^۱. دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی (دانشجوی دکتری)

^۲. دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی (دانشیار)

^۳. دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی (دانشیار)

^۴. دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی (دکتری مهندسی مواد)

چکیده

محرك‌های حافظه‌دار موادی هستند که در سال‌های اخیر به دلیل مزایایی چون سادگی در طراحی و دانسیته انرژی بالا از همتایان خود پیشی گرفته‌اند اما از معایبی چون دماهای کاری کم و کنترل‌پذیری ضعیف نیز رنج می‌برند. محققین برای افزایش دماهای کاری افزودن یکی از عناصر پالادیم، پلاتین، طلا، زیرکونیم و هافنیم به آلیاژ NiTi و برای افزایش کنترل‌پذیری، ایجاد شیب‌های ترکیبی، ریزساختاری و هندسی را پیشنهاد کرده‌اند. در این تحقیق لایه‌نشانی عنصر پالادیم و امکان نفوذپذیری آن در زیرلایه NiTi به منظور بررسی امکان رفع همزمان این دو عیب با ایجاد شیب ترکیبی از طریق نفوذدهی عنصر پالادیم در آلیاژ NiTi مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که لایه‌نشانی با پرتوی الکترونی روشی عملی برای لایه‌نشانی عنصر پالادیم است و علیرغم شعاع اتمی بالای این عنصر امکان نفوذدهی آن در زیرلایه NiTi در زمان‌های آنیل نه چندان طولانی وجود دارد.

واژه‌های کلیدی: پالادیم؛ آلیاژ حافظه‌دار NiTi؛ مواد هدفمند (FGM)؛ لایه‌نشانی با پرتوی الکترونی

^۱. Fatemehkhaleghi6584@gmail.com

مقدمه

ویژگی‌های منحصر بفرد آلیاژهای هوشمند NiTi از جمله قابلیت آنها در تولید کار مکانیکی منجر به توسعه‌ی محرک‌های حافظه‌دار (SMA) حالت جامد شده است. محرک‌های SMA در مقایسه با همتایان خود دارای مزایایی چون سادگی در طراحی، وزن کم، تعداد قطعات کمتر، راحتی در بازرسی و معاینه و دانسیته‌ی انرژی بالاتر (10^{-7} J/m^3) هستند [۱-۳]. اما دقت در کنترل جابجایی محرک‌ها مستلزم تغییر تدریجی کرنش استحاله در یک محدوده‌ی دمایی وسیع ($d\varepsilon/dT$ اندک) است. این در حالی است که در اغلب آلیاژهای بر پایه‌ی NiTi، کرنش استحاله در یک محدوده‌ی دمایی باریک رخ می‌دهد [۴]. از طرف دیگر، بررسی رفتار تنش-کرنش آلیاژهای NiTi پلی کریستال نشان داده است که در استحاله‌های مارتنزیتی که در اثر اعمال تنش فعال می‌شوند پیشروی استحاله در یک تنش ثابت با نام تنش پلاتو اتفاق می‌افتد. این، بیانگر عدم توانایی در کنترل جابجایی با کنترل بار است [۶، ۴، ۱-۶]. از این رو برای افزایش کنترل‌پذیری محرک‌های حافظه‌دار، ایده‌ی تولید مواد حافظه-دار هدفمند^۱ (FG) مطرح شده است، موادی که ممکن است استحاله‌ی مارتنزیتی در دو انتهای آنها در دماها و تنش‌های متفاوتی رخ دهد [۶].

تاکنون محققین با ایجاد شیب‌های ترکیبی [۷، ۳، ۱-۱۰]، ریزساختاری [۱۱، ۵] و هندسی [۱۲] در جهت تولید آلیاژهای حافظه‌دار هدفمند گام برداشته‌اند اما ایجاد شیب ترکیبی چنانچه با وارد کردن یک عنصر سوم به سیستم دو تایی Ni-Ti محقق شود می‌تواند همزمان به رفع معایب دیگر این آلیاژ ارزشمند نیز منجر شود. یکی از معایب آلیاژهای NiTi تجاری این است که دمای کاری آنها عمدتاً زیر 100°C است و این مسئله به شدت محیطی را که می‌توانند در آن کار کنند محدود می‌کند. تحقیقات نشان داده که افزودن عنصر پالادیوم به عنوان عنصر سوم تأثیر چشمگیری بر افزایش دماهای استحاله آلیاژهای NiTi دارد و در عین حال افت قابل ملاحظه‌ای را در خواص عملکردی آلیاژ به وجود نمی‌آورد [۱۴، ۱۳]. بنابراین به نظر می‌رسد که با نفوذ دهی عنصر پالادیوم در جهت ضخامت ورق‌های NiTi بتوان ضمن ایجاد شیب ترکیبی، دماهای استحاله را نیز به دماهای بالاتر افزایش داد. اما با توجه به شعاع اتمی بالای عنصر پالادیم اولین دغدغه‌ای که در این ارتباط مطرح است انتخاب شیوه‌ای مناسب برای لایه‌نشانی پالادیم و نیز بررسی امکان نفوذپذیری این عنصر در زیرلایه NiTi می‌باشد که هدف تحقیق حاضر بوده است.

مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از آلیاژ NiTi غنی از تیتانیوم با ترکیب تقریبی $\text{Ni}_{56}\text{-at}\% \text{Ti}$ استفاده شد. آلیاژ مورد نظر به روش ریخته‌گری در کوره القایی خلاً (VIM) تولید شده و به منظور همگن شدن ترکیب شیمیایی به مدت ۲۴ ساعت در دمای 850°C آنیل شد. اکسیدهای سطحی ناشی از عملیات آنیل به روش شیمیایی حذف شدند. به منظور آماده‌سازی سطح برای عملیات لایه‌نشانی، پرداخت سطحی از طریق کاغذهای سنباده‌ی با مش ۴۰۰ تا ۵۰۰۰

^۱. Functionally Graded

انجام شده و سپس تحت پولیش مکانیکی قرار گرفتند تا یک سطح آینه‌ای حاصل شود. پس از آن نمونه‌ها در استون و آب مقطر در دمای محیط توسط امواج اولتراسونیک شسته شده و در معرض هوا خشک شدند. عملیات لایه‌نشانی در دستگاه لایه‌نشانی پرتوی الکترونی (EBD) در دمای محیط انجام شد. لایه‌نشانی با جریان 108mA و ولتاژ $4/81\text{kV}$ و با نرخ $0/12\text{nm/s}$ در یک مرحله و تا ضخامت 400nm انجام شد. خلأ دستگاه در شروع عملیات لایه‌نشانی در حدود $2/3 \times 10^{-5}\text{ torr}$ بود. آلیاژ پوشش داده شده با پالادیم به مدت ۱۲ ساعت در دمای 1100°C تحت عملیات آنیل قرار گرفت. لازم به ذکر است که انتخاب این دما برای عملیات آنیل نفوذی به این جهت بوده است که در دیاگرام سه‌تایی Ni-Ti-Pd، کمترین دمای ذوب برابر 1225°C است [۱۵] و دمای 1100°C به اندازه کافی کمتر از این دما می‌باشد. به دلیل تأثیر شدید اکسیژن بر عملیات آنیل و حساسیت بسیار بالای رفتار آلیاژ حافظه‌دار NiTi به تغییر در ترکیب شیمیایی، نمونه همراه با براده‌های تیتانیم در یک کپسول کوراتر تحت خلأ تقریبی 10^{-5} torr قرار گرفت و پس از آن، در کوره‌ی تحت اتمسفر آرگون آنیل شد. نمونه لایه‌نشانی شده با عنصر پالادیم قبل از عملیات آنیل توسط آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری گسیل میدانی (FESEM) بررسی شد. پس از عملیات آنیل، برای بررسی نفوذپذیری پالادیم در NiTi، ترکیب شیمیایی سطح نمونه از طریق آنالیز تفکیک انرژی (EDS) که بر روی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نصب شده بود، مورد مطالعه قرار گرفت.

نتایج و بحث

جدول ۱ ترکیب شیمیایی نمونه قبل از عملیات لایه‌نشانی را که توسط آنالیز تفکیک انرژی در چند نقطه از سطح نمونه اندازه‌گیری شده نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود عملیات آنیل برای همگن کردن ترکیب شیمیایی آلیاژ موفقیت‌آمیز بوده و ترکیب شیمیایی در نقاط مختلف نمونه تقریباً یکسان است. شکل ۱ تصویر میکروسکوپ نوری نمونه قبل از عملیات لایه‌نشانی را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل پیداست به نظر می‌رسد تمامی ساختار آلیاژ یا بخش عمده آن در دمای اتاق مارتزیتی است. شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه بعد از عملیات لایه‌نشانی را نشان می‌دهد. همچنانکه انتظار می‌رفت پیک‌های مشاهده شده مربوط به آلیاژ NiTi و عنصر پالادیم هستند و فاز دیگری آشکارسازی نشده است. تصویر تهیه شده از طریق FESEM از سطح مقطع نمونه لایه‌نشانی شده در شکل ۴ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود لایه یکنواختی از پالادیم بر روی آلیاژ تشکیل شده است که ضخامت آن $400/2\text{ nm}$ است. این تصویر نشان می‌دهد که روش لایه‌نشانی با پرتوی الکترونی با شرایط انجام شده در این تحقیق کارایی لازم برای تشکیل یک لایه یکنواخت از پالادیم بر روی زیرلایه NiTi را دارا می‌باشد. در لایه‌نشانی با پرتوی الکترونی، عایق بودن زیرلایه یکی از دلایل اصلی تشکیل لایه‌های فلزی غیر یکنواخت می‌باشد [۱۶]. بنابراین می‌توان این‌طور توضیح داد که چون زیرلایه NiTi عایق نبوده و دارای رسانایی الکتریکی است، لایه‌نشانی یک لایه یکنواخت از پالادیم با روش پرتوی الکترونی امکانپذیر شده است. شکل ۴ نمودار آنالیز تفکیک انرژی و جدول ۲ ترکیب شیمیایی به دست آمده از

این آنالیز در سطح نمونه بعد از عملیات آنیل را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود در حدود ۰/۲٪ اتمی پالادیم بر روی سطح نمونه اندازه‌گیری شده است. کاهش درصد پالادیم از ۱۰۰٪ اتمی به ۰/۲٪ در سطح می‌تواند حاکی از آن باشد که پالادیم به داخل زیرلایه نفوذ کرده و زمان ۱۲ ساعت نه تنها برای آغاز فرآیند نفوذ، بلکه برای تخلیه پالادیم از سطح نیز کافی بوده است. اگرچه تأیید این ادعا نیازمند تحقیقات گسترده‌تر می‌باشد اما آنچه که بدیهی به نظر می‌رسد این است که زمان ۱۲ ساعت حداقل برای شروع فرآیند نفوذ یک زمان مناسب محسوب می‌شود و فرآیند نفوذ پالادیم در NiTi فرآیند چندان زمانبری نیست. لازم به ذکر است که بررسی دقیق‌تر نفوذ عنصر پالادیم در NiTi از جمله آهنگ نفوذ و پروفیل غلظت نیاز به مطالعات بیشتر دارد که در حال انجام می‌باشد.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق عنصر پالادیم به روش لایه‌نشانی پرتوی الکترونی بر روی زیرلایه NiTi لایه‌نشانی شده و عملیات آنیل نفوذی به منظور نفوذدهی عنصر پالادیم در NiTi به منظور دستیابی به یک آلیاژ حافظه‌دار دمابالای هدفمند (FGM) انجام شد. نتایج به دست آمده به شرح زیر می‌باشد:

۱) در این تحقیق امکان ایجاد یک لایه یکنواخت از عنصر پالادیم بر روی زیرلایه NiTi به روش لایه‌نشانی پرتوی الکترونی نشان داده شد.

۲) در این تحقیق امکان نفوذپذیری عنصر پالادیم در NiTi علیرغم شعاع اتمی بالای این عنصر نشان داده شد.

مراجع

1. B. S. Shariat, Y. Liu, Q. Meng and G. Rio, "Analytical modelling of functionally graded NiTi shape memory alloy plates under tensile loading and recovery of deformation upon heating", *Acta Materialia*, 61, 2013, 3411-3421. /
2. K. C. Atli, J. Karaman, R. D. Noebe and D. Gaydos, "The effect of training on two-way shape memory effect of binary NiTi and NiTi based ternary high temperature shape memory alloys", *Materials Science and Engineering A*, 560, 2013, 653-666.
3. D. P. Cole, H. A. Bruck and A. L. Roytburd, "Nanomechanical Characterisation of Graded NiTi Films Fabricated Through Diffusion Modification", *Strain*, 45, 2009, 232-237.
4. T. H. Nam, C. A. Yu, Y. J. Lee and Y. Liu, "Functionally Graded Ti-Ni Shape Memory Alloys", *Materials Science Forum Vols*, 2007, 3169-3172.
5. D. P. Cole, H. A. Bruck and A. L. Roytburd, "Nanomechanical Characterisation of Graded NiTi Films Fabricated Through Diffusion Modification", *Strain* 45 (2009) 232-237.
6. A. S. Mahmud, Y. Liu and T. H. Nam, "Design of Functionally Graded NiTi by Heat Treatment", *Physics Scripta*, 2007, 222-226.
7. Q. Meng, H. Yang, Y. Liu and T. H. Nam, "Compositionally graded NiTi plate prepared by diffusion annealing", *Scripta Materialia* 67, 2012, 305-308.
8. R. M. S. Martins, N. Schell, H. Reuther, L. Pereira, K. K. Mahesh, R. J. C. Silva and F. M. Braz Fernandes, "Texture development, microstructure and phase transformation

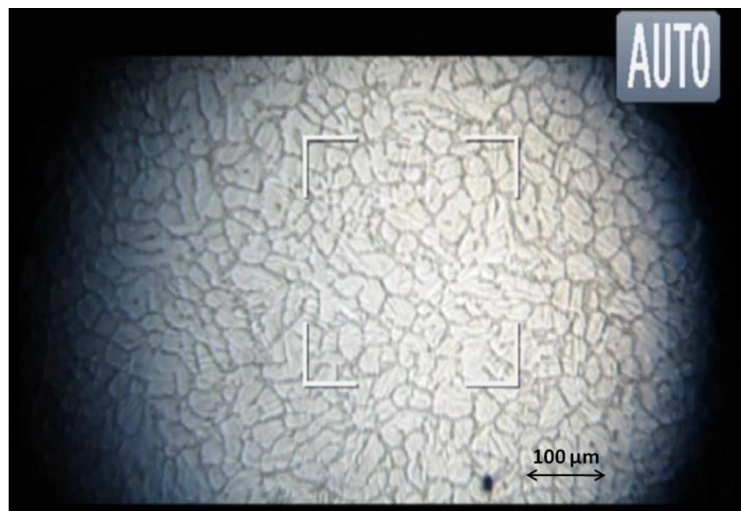
- characteristics of sputtered Ni–Ti Shape Memory Alloy films grown on TiN*”, Thin Solid Films, 519, 2010, 122-128.
9. D. P. Cole, Ph. D. Thesis, University of Maryland, 2009.
 10. D. P. Cole, J. Helena, A. L. Roytburd and H. A. Bruck, “*Reversible nanoscale deformation in compositionally graded shape memory alloy films*”, Applied Physics Letters, 94, 2009, 193114(1)-193114(3).
 11. Q. Meng, H. Yang, Y. Liu, T. H. Nam and D. Favier, “*Ti–50.8 at.% Ni wire with variable mechanical properties created by spatial electrical resistance over-ageing*”, Journal of Alloys and Compounds, 577S, 2013, S245-S250.
 12. B. S. Shariat, Y. Liu and G. Rio, “*Hystoelastic deformation behaviour of geometrically graded NiTi shape memory alloys*”, Materials and Design, 50, 2013, 879-885.
 13. P. K. Kumar, U. Desai, J. A. Monroe, D. C. Lagoudas, I. Karaman, G. Bigelow and R. D. Noebe, “*Experimental investigation of simultaneous creep, plasticity and transformation of $Ti_{50.5}Ni_{19.5}Pd_{30}$ high temperature shape memory alloy during cyclic actuation*” Materials Science and Engineering A, 530, 2011, 117-127.
 14. R. Santamarta, R. Arroyave, J. Pons, A. Evirgen, I. Karaman, H. E. Karaca and R. D. Noebe, “*TEM study of structural and microstructural characteristics of a precipitate phase in Ni-rich Ni-Ti-Hf and Ni-Ti-Zr shape memory alloys*”, Acta Materialia, 61, 2013, 1691-6206.
 15. V. V. Shastry, V. D. Divya, M. A. Azeem, A. Paul, D. Dye and U. Ramamurty, “*Combining indentation and diffusion couple techniques for combinatorial discovery of high temperature shape memory alloys*”, Acta Materialia, 61, 2013, 5735-5742.
 16. R. Esfahani, G. Jordan Mclay and G. W. Zajac, “*Effects of substrate temperature, deposition pressure and thickness on the morphology, of ultrathin platinum film on SiO₂/Si substrate*”, Thin Solid Films, 219, 1992, 257-265.

جدول ۱: ترکیب شیمیایی آلیاژ NiTi قبل از عملیات لایه‌نشانی

| ردیف | % اتمی تیتانیم | % اتمی نیکل |
|--------|----------------|-------------|
| نقطه ۱ | ۵۶/۷۵ | ۴۳/۲۵ |
| نقطه ۲ | ۵۶/۹۵ | ۴۴/۰۵ |
| نقطه ۳ | ۵۶/۸۶ | ۴۳/۱۴ |

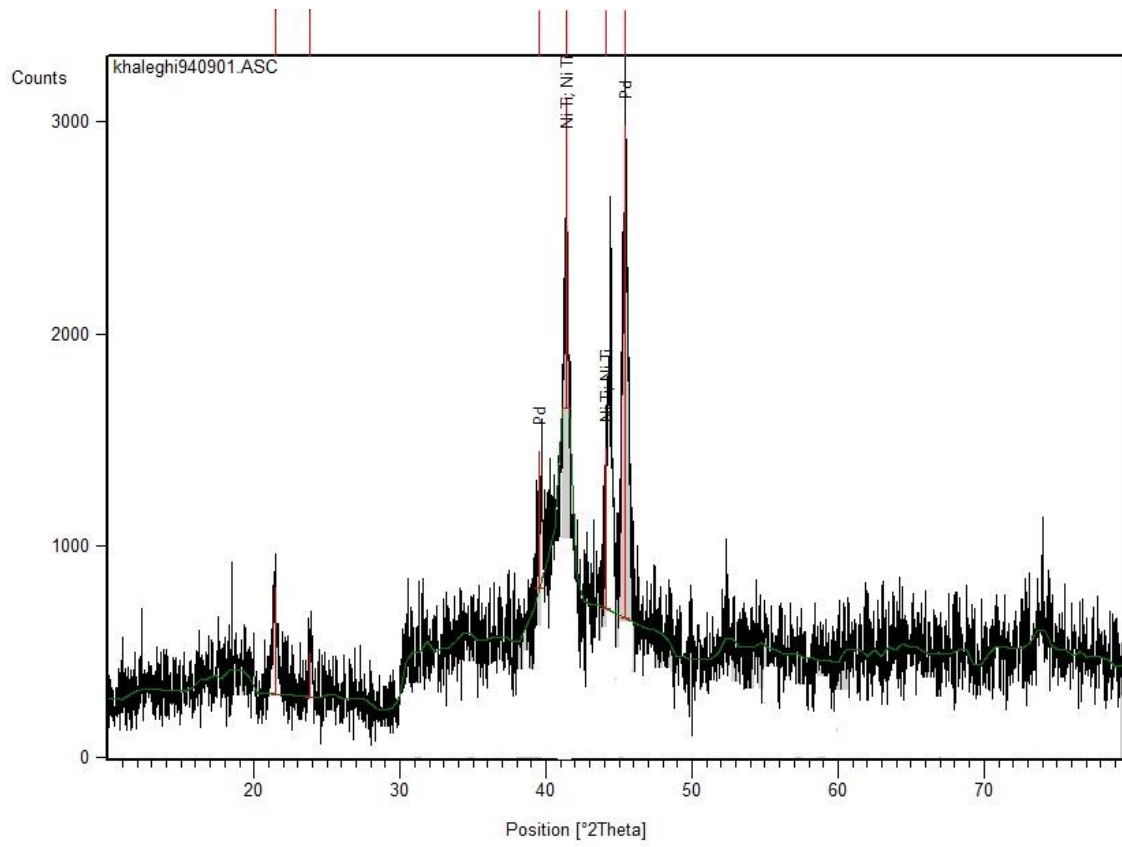
جدول ۲: ترکیب شیمیایی سطح بعد از عملیات لایه‌نشانی و آنیل نفوذی

| % اتمی تیتانیم | % اتمی نیکل | % اتمی پالادیم |
|----------------|-------------|----------------|
| ۵۲/۳۵ | ۴۷/۴۵ | ۰/۲ |

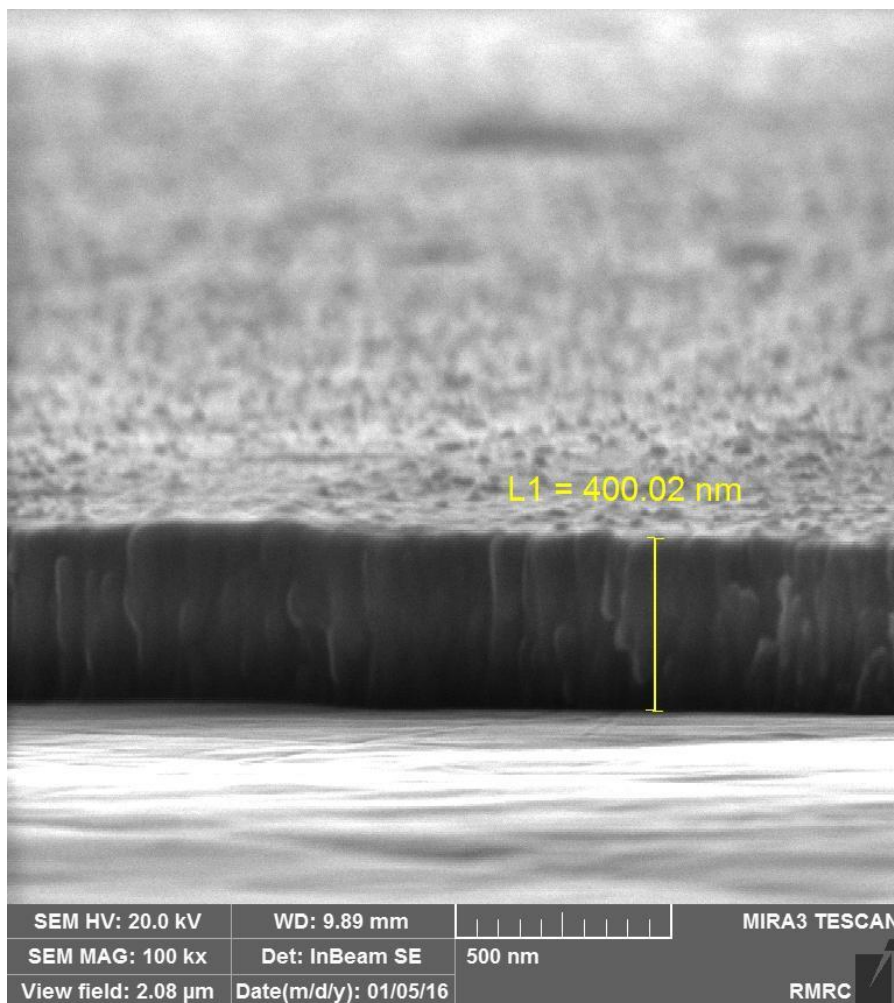


شکل ۱: تصویر میکروسکوپ نوری از آلیاژ NiTi قبل از لایه‌نشانی با بزرگ‌نمایی ۲۰۰x

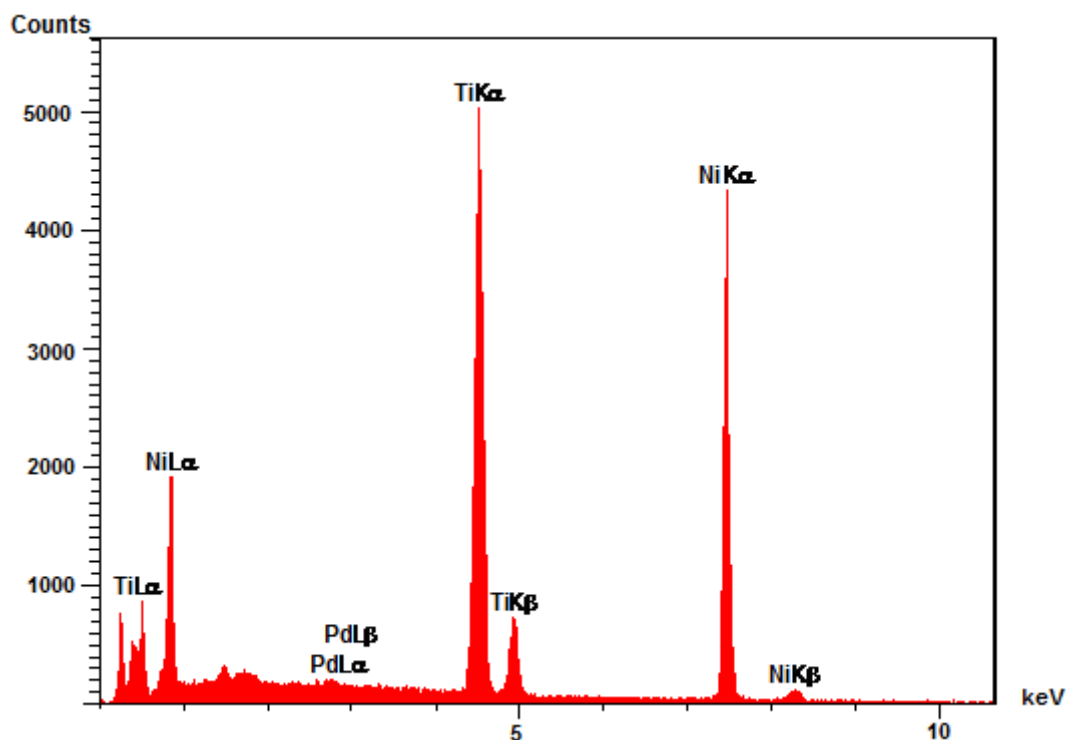
شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح



شکل ۲: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه بعد از عملیات لایه‌نشانی



شکل ۳: تصویر FESEM از سطح مقطع نمونه لایه‌نشانی شده



شکل ۴: نمودار آنالیز تفکیک انرژی از سطح نمونه بعد از عملیات آنیل