



## تهیه سطوح NiTi نانوساختار - آمورف با استفاده از روش پیچش فشار بالا

محمد فرویزی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک (استادیار)

### چکیده

آلیاژ حافظه دار NiTi بدلیل دارا بودن خواص منحصر بفردی نظیر حافظه داری و شبه الاستیسیته همواره مورد توجه محققین بوده است. با توجه به تاثیر قابل توجه کاهش اندازه دانه بر خواص مکانیکی مواد، امروزه روشهای جدیدتر مبتنی بر تغییر شکل پلاستیک شدید برای تهیه سطوح و مواد بالک نانوساختار توسعه یافته است. یکی از این روش ها، روش پیچش فشار بالا (HPT) است. در این تحقیق، با استفاده از روش HPT آلیاژ نایتینول با ساختار دانه نانومتری تهیه گردید. برای مطالعه ترکیب فازی و ریزساختار نمونه مذکور از روش پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا استفاده گردید. نتایج این بررسی ها نشان داد پس از اعمال فرآیند HPT بر نمونه بالک تهیه شده به روش پرس گرم ایزواستاتیک، آلیاژ NiTi با ساختار نانومتری - آمورف تهیه گردید که در آن نانو کریستال ها در زمینه آمورف توزیع شده اند.

**واژه های کلیدی:** NiTi؛ نانوساختار؛ آمورف؛ تغییر شکل پلاستیک شدید HPT.

## مقدمه

در مواد پلی کریستال اندازه دانه نقش تعیین کننده ای را در خواص ایفا می کند. تهیه مواد نانو ساختار بدلیل خواص فیزیکی و مکانیکی مطلوب (بخصوص استحکام بیشتر) همواره مورد توجه محققین بوده است. در حالت کلی مواد بالک نانو ساختار را به دو روش می توان تهیه کرد [۱]:

(۱) تهیه پودرهای با اندازه نانومتری با روش های مختلف نظیر آلیاژسازی مکانیکی و سپس استفاده از فرآیند تف جوشی مناسب بگونه ای که ساختار نانومتری در نمونه های بالک حفظ شود.

(۲) استفاده از روشهای نوین جهت تبدیل مواد با ساختار دانه درشت به مواد با اندازه دانه نانومتری که از مزایای این روش می توان به جلوگیری از ورود آلودگی و عناصر ناخالصی به سیستم و حذف تخلخل اشاره کرد.

یکی از مهمترین روش های تهیه نانو مواد از نمونه های اولیه دانه درشت، استفاده از روش های تغییر شکل پلاستیک شدید<sup>۱</sup> (SPD) می باشد [۱]. یکی از روشهای جدید مبتنی بر تغییر شکل پلاستیک شدید روش پیچش فشار بالا<sup>۲</sup> (HPT) است که با استفاده از آن می توان مواد بالک آمورف و نانو ساختار تهیه نمود. در این روش نمونه های دیسکی شکل اولیه بین دو سندان که دارای حرکت عمودی و دورانی است قرار می گیرند و نیروهای برشی بسیار بالا (در حد چند گیگا پاسکال) به آنها اعمال می شود. این امر منجر به افزایش شدید دانسیته نابجاییها، تشکیل مرزهای فرعی و در نهایت تشکیل مواد با اندازه دانه نانومتری می شود [۲]. از سوی دیگر، این روش بدلیل مکانیزم اعمال نیروی متفاوت نسبت به سایر روش های تغییر فرم پلاستیک شدید معمولاً منجر به ساختار با اندازه دانه ریزتری می شود. مهمترین چالش موجود در رابطه با روش HPT اینست که با استفاده از این روش تنها می توان قطعات با ضخامت های کم تهیه نمود ولی در حال حاضر تحقیقات وسیعی در حال انجام است تا بتوان قطعات بزرگتری را نیز با این روش تولید کرد.

از روش پیچش فشار بالا برای تهیه سطوح و قطعات نانو ساختار در مورد بسیاری از فلزات و ترکیبات بین فلزی استفاده شده است. آلیاژ NiTi با دارا بودن خواص منحصر بفردی نظیر حافظه داری، شبه الاستیسیته، کرنش قابل بازیابی زیاد، زیست سازگاری، مقاومت به خوردگی و سایش قابل قبول بخش عظیمی از تحقیقات انجام شده بر روی مواد حافظه دار را به خود اختصاص داده است [۳]. هدف از تحقیق حاضر بررسی استفاده از روش HPT برای تهیه سطوح NiTi نانو ساختار می باشد. بدین منظور، ابتدا نمونه های بالک NiTi با دانسیته نزدیک به دانسیته تئوری با روش پرس گرم ایزواستاتیک (HIP) تهیه گردیده و سپس نمونه های مذکور تحت فرآیند HPT قرار گرفتند. بدین ترتیب، اثر فرآیند HPT بر ریزساختار نمونه های NiTi تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت.

## مواد و روش تحقیق

در این تحقیق برای تهیه نمونه های NiTi نانو ساختار از روش HPT در دمای اتاق استفاده شد. ترکیب پودر نایتینول مورد استفاده در این تحقیق ۵۶ wt% Ni - ۴۴ wt% Ti می باشد. جدول ۱ دماهای استحاله مربوط به پودر نایتینول

<sup>۱</sup> Severe Plastic Deformation (SPD)

<sup>۲</sup> High Pressure Torsion (HPT)

اتمیزه را نشان می دهد.

برای تهیه نمونه های بالک NiTi به روش پرس گرم ایزو استاتیک (HIP) دمای  $1065^{\circ}\text{C}$ ، فشار  $100\text{ MPa}$  و زمان ۳ ساعت انتخاب گردید [۴ و ۵]. پس از تهیه نمونه های بالک به این روش، نمونه ها با ابعاد مناسب با استفاده از روش EDM<sup>۱</sup> برش داده شده و تحت فرآیند HPT قرار گرفتند.

برای انجام فرآیند HPT بر روی نمونه های نایتینول، فشار اولیه ۶ گیگا پاسکال انتخاب گردید. قطر نمونه های دیسکی شکل اولیه ۱۰ میلیمتر و ارتفاع نمونه  $0/8$  میلیمتر می باشد [۶]. با حرکت سندان پایینی و رسیدن دو سندان بالا و پایین به هم فرآیند بارگذاری بر روی نمونه ها آغاز می شود. در حین فرآیند، سندان بالایی ثابت بوده و سندان پایینی با چرخش نیروی پیچشی را بر روی نمونه ها اعمال می کند. تعداد سیکل های بارگذاری در این تحقیق ۱۰ دور و سرعت چرخش  $1\text{ rpm}$  انتخاب گردید. شکل ۱ بطور شماتیک فرآیند پیچش فشار بالا (HPT) را نشان می دهد [۲].

با استفاده از روش پراش اشعه ایکس (XRD) با دستگاه Advanced Bruker Diffractometer با اندازه گام  $0/016$  درجه اثر فرآیند HPT بر ساختار فازی نمونه های تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت. طول موج مورد استفاده در روش XRD برابر  $\lambda = 0/154\text{ nm}$ ،  $\text{Cu K}\alpha$ ، ولتاژ دستگاه  $20\text{ kV}$  و جریان آن  $30\text{ mA}$  می باشد. در اندازه گیری ها خطای مربوط به  $\text{K}\alpha$  و خطای مربوط به دستگاه بطور خودکار توسط نرم افزار مربوطه تصحیح گردید.

برای مشاهده دقیق تر ساختار دانه ها و نوع فازهای تشکیل شده (وضعیت ایجاد فاز آمورف) از میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا (HRTEM) استفاده گردید. دستگاه مورد استفاده در این تحقیق از نوع Cs-corrected STEM (JEM-2100F) با ولتاژ کاری  $200\text{ kV}$  می باشد. برای تهیه نمونه HRTEM از قطعات بالک، به منظور به حداقل رساندن آسیب سطحی سنباده به نمونه، هر دو سمت آن تا سنباده  $1200$  سنباده زده شده و سپس بوسیله نمدهای مخصوص با خمیر الماسه های  $1$  میکرون و  $0/5$  میکرون سطح نمونه ها پولیش گردید. ضخامت نمونه ها در این مرحله حدود  $70$  میکرون می باشد. پس از آن برای کاهش ضخامت نمونه ها تا حدود  $5$  میکرون از روش دیمپلینگ<sup>۲</sup> استفاده شد. سپس نمونه ها پانچ شده و با روش یون میلینگ<sup>۳</sup> سطح آنها آماده سازی گردید.

## نتایج و بحث

شکل ۲ (الف) تصویر میکروسکوپ نوری از نمونه NiTi تهیه شده به روش HIP و شکل ۲ (ب) تصویر همان نمونه پس از اعمال HPT را نشان می دهد که همانگونه که ملاحظه می شود در ریزساختار مذکور تخلخلی مشاهده نمی شود.

<sup>۱</sup> Electrical Discharge Machining

<sup>۲</sup> Dimpling

<sup>۳</sup> Ion milling

با استفاده از روش XRD، اثر اعمال فرآیند HPT بر ساختار فازی نمونه های NiTi تهیه شده به روش HIP مورد بررسی قرار گرفت. همانگونه که در شکل ۳ (الف) مشاهده می شود ترکیب نمونه HIP-NiTi بطور عمده از فاز B<sub>2</sub>-NiTi تشکیل شده و در کنار آن پیک های کوچکی از فاز مارتنزیتی B<sup>19'</sup> هم دیده می شود. این در حالیکه پس از اعمال تغییر شکل پلاستیکی شدید با استفاده از روش HPT در طرح پراش نمونه مذکور (شکل ۳ (ب)) چند تغییر عمده مشاهده می شود:

(الف) عرض پیک اصلی فاز B<sub>2</sub>-NiTi در موقعیت  $2\theta = 42/5^\circ$  بطور قابل توجهی افزایش یافته که نشان می دهد اندازه دانه NiTi کاهش چشمگیری داشته و در عین حال کرنش داخلی نیز افزایش یافته است.

(ب) شدت سایر پیک های مربوط به فاز B<sub>2</sub>-NiTi کاهش یافته است بطوریکه تشخیص آنها از فاز زمینه بسختی امکانپذیر است.

به منظور مطالعه دقیقتر تشکیل فاز آمورف و ساختار دانه ها پس از انجام فرآیند HPT در نمونه های NiTi از میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا (HRTEM) استفاده گردید. با توجه به طرح پراش ارائه شده در شکل ۴ (الف) مشاهده می شود نمونه HIP-NiTi در منطقه مورد مطالعه دارای ساختار B<sub>2</sub>-NiTi بوده و مطالعه ساختار صفحات کریستالی با استفاده از تکنیک IFFT نشان می دهد که میزان عیوب شبکه ای در این نمونه پایین است.

شکل ۴ (ب) نشان دهنده تصویر HRTEM از نمونه HIP-HPT-NiTi است. با توجه به طرح پراش ارائه شده در بخش A مشاهده می شود که در این قسمت علاوه بر ایجاد نانو کریستالهای NiTi، فاز آمورف نیز تشکیل شده است. از سوی دیگر، مطالعه بخش های دیگر ریزساختار مانند بخش B نشانگر تشکیل نانو کریستال های NiTi است. بعبارت دیگر، پس از اعمال فرآیند HPT بر روی نمونه HIP-NiTi ریزساختار این نمونه بصورت ترکیبی از فاز آمورف و نانو ساختار می باشد.

در حین اعمال تغییر شکل پلاستیکی شدید با استفاده از روش HPT، دانسیته نابجایی ها در نمونه بطور قابل توجهی افزایش می یابد که این امر در ادامه باعث تشکیل مرزهای فرعی و در نهایت تشکیل مواد با ساختار نانومتری می شود [۷]. همچنین، در این مواد دانسیته نابجایی ها در بخش های مختلف یکنواخت نیست. در قسمت هایی از ریزساختار که دانسیته نابجایی ها بیشتر است نظم اتمی شبکه بهم خورده و ساختار نمونه حالت آمورف خواهد داشت. در شکل ۵ تصویر HRTEM از بخشی از ریزساختار نمونه HIP-NiTi نشان داده شده است. برای بررسی نوع فاز (آمورف یا کریستالی بودن) ابتدا تصویر FFT از بخش مذکور تهیه شد. همانگونه که مشاهده می شود در بخش مورد نظر نوع فاز آمورف می باشد که برای نمایش بهتر نحوه نظم اتمی از روش IFFT استفاده گردید. مقایسه تصویر IFFT این نمونه با تصویر ۴ (الف) نشان می دهد نظم اتمی پس از انجام تغییر شکل پلاستیک شدید از بین رفته و در بخش هایی از نمونه فاز آمورف ایجاد شده است.

## نتیجه گیری

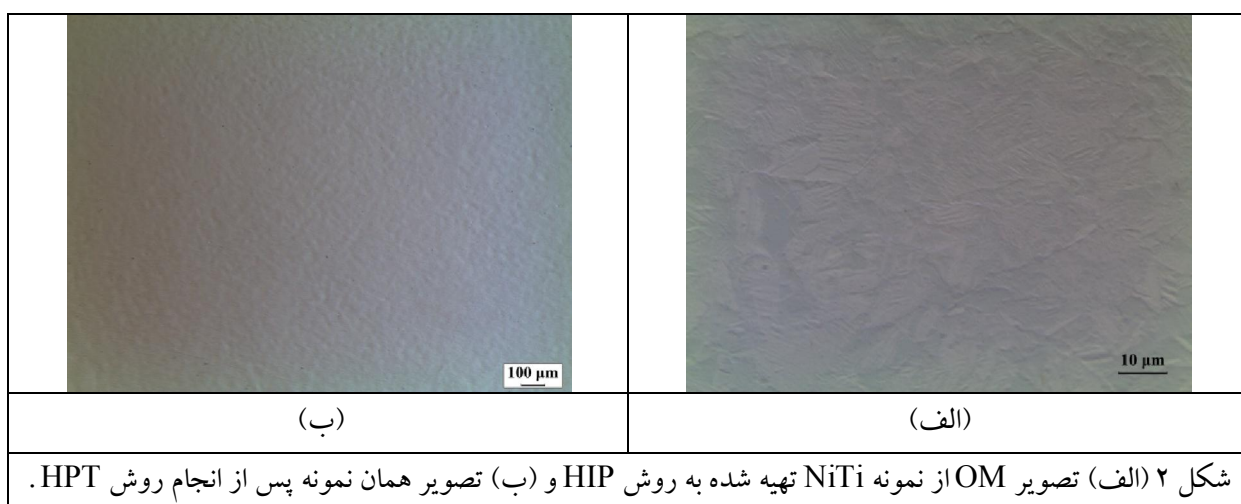
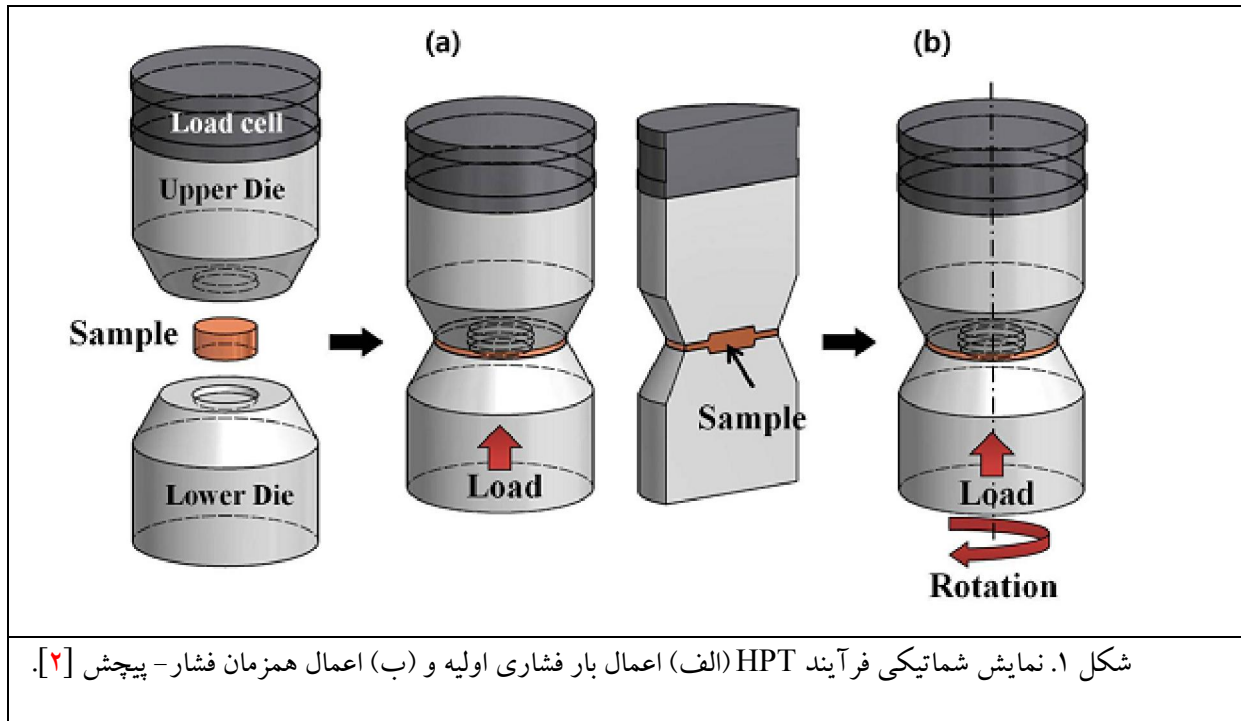
در این پژوهش به منظور بررسی اثر اعمال تغییر شکل پلاستیک شدید به روش HPT بر ریزساختار نمونه NiTi غنی از نیکل از روش میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا استفاده شد. نتایج این مطالعه نشان داد پس از اعمال فرآیند HPT، علاوه بر کاهش اندازه دانه نمونه NiTi به اندازه نانومتری در بخش هایی از ریزساختار فاز آمورف ایجاد گردید که در مجموع ریزساختار حاصل بصورت ترکیبی از دو فاز NiTi نانوساختار و فاز آمورف می باشد.

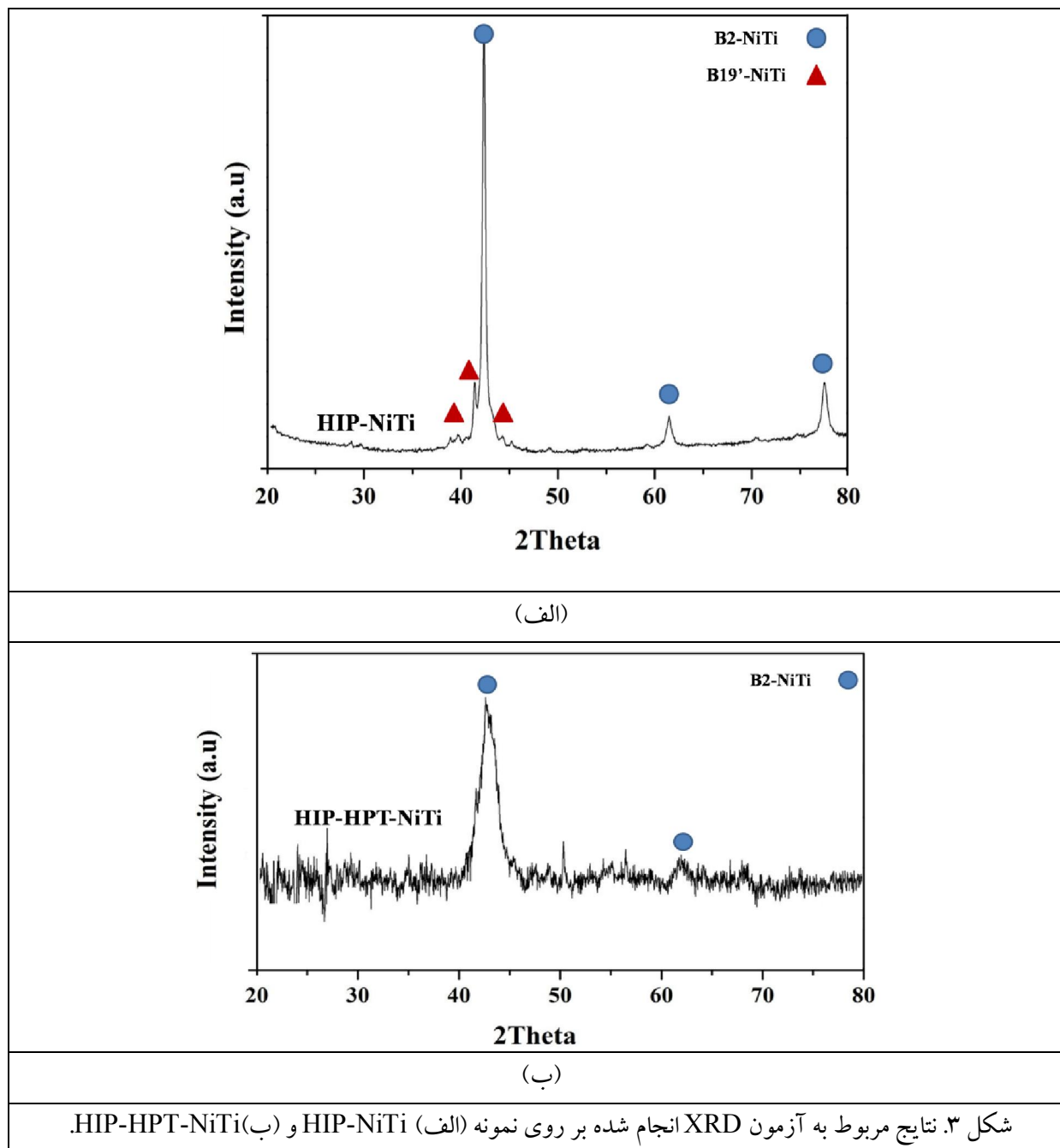
## مراجع

- [۱] A. P. Zhilyaev, T. G. Langdon, "Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications", *Progress in Materials Science* ۵۳, ۲۰۰۸, ۸۹۳-۹۷۹.
- [۲] E.Y. Yoon, D.J. Lee, B.H. Park, M.R. Akbarpour, M. Farvizi, H.S. Kim, "Grain refinement and tensile strength of carbon nanotube-reinforced Cu matrix nanocomposites processed by high-pressure torsion" *Metal. Mater. Inter.* ۱۹ (۵), ۲۰۱۳, ۹۲۷-۹۳۲.
- [۳] M. Farvizi, T. Ebadzadeh, M.R. Vaezi, H.S. Kim, A. Simchi, "Effect of nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on mechanical properties and wear behavior of NiTi intermetallic" *Mater. Des.* ۵۱C, ۲۰۱۳, ۳۷۵-۳۸۲.
- [۴] M. Farvizi, T. Ebadzadeh, M.R. Vaezi, E.Y. Yoon, Y-J. Kim, H.S. Kim, A. Simchi, "Microstructural Characterization of HIP Consolidated NiTi-nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites" *J. Alloy Comp.* ۶۰۶, ۲۰۱۴, ۲۱-۲۶.
- [۵] L. Krone, E. Schüller, M. Bram, O. Hamed, H-P. Buchkremer, D. Stöver, "Mechanical Behaviour of NiTi Parts Prepared by Powder Metallurgical Methods", *Mater. Sci Eng A*, ۲۰۰۴, ۳۷۸, ۱۸۵-۹۰.
- [۶] T. Waitz, H.P. Karnthaler, "Martensitic transformation of NiTi nanocrystals embedded in an amorphous matrix" *Acta Materialia* ۵۲, ۲۰۰۴, ۵۴۶۱-۵۴۶۹.
- [۷] Y. Zhang, S. Jiang, L. Hu, Y. Liang, "Deformation mechanism of NiTi shape memory alloy subjected to severe plastic deformation at low temperature", *Mater. Sci Eng A*, ۲۰۱۳, ۵۵۹, ۶۰۷-۶۱۴.

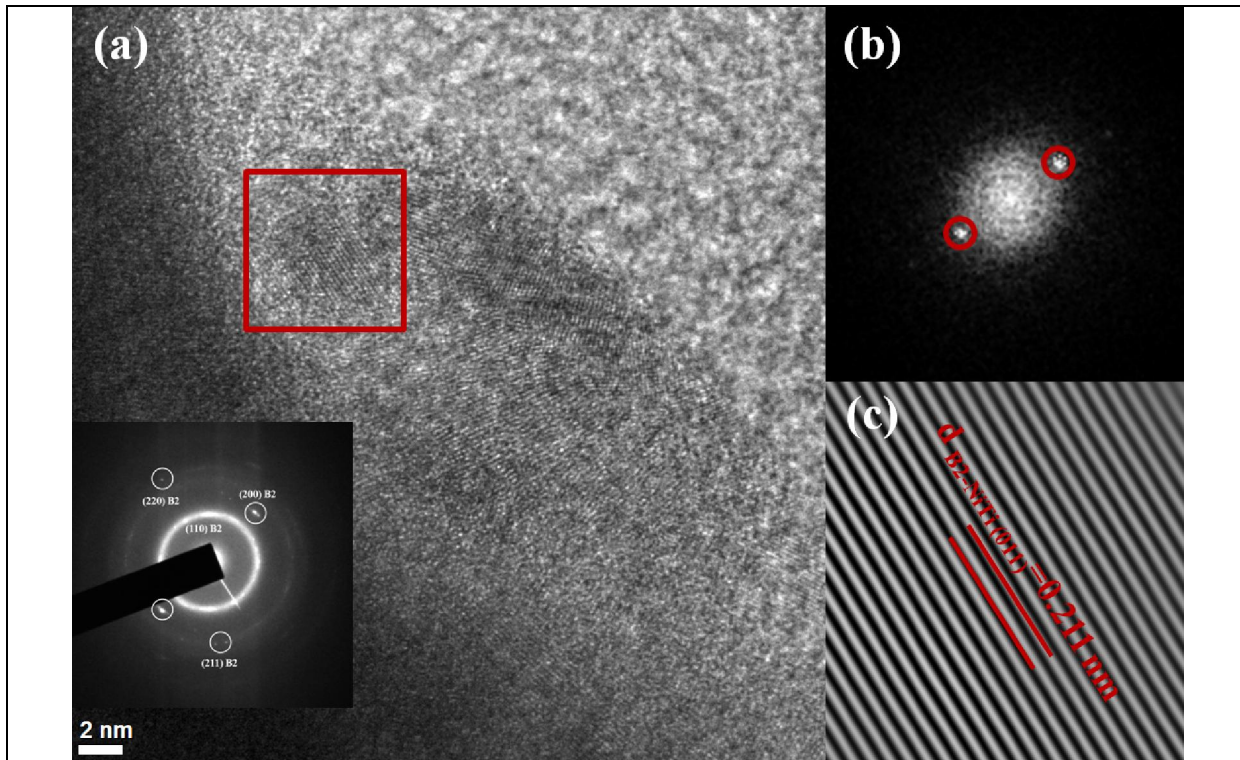
جدول ۱: دماهای مربوط به استحاله مارتنزیتی مربوط به پودر اتمیزه نایتینول مورد استفاده در این تحقیق.

	$M_s$ (°C)	$M_f$ (°C)	$A_s$ (°C)	$A_f$ (°C)
Atomized NiTi	۳	-۲۲	۶	۲۸

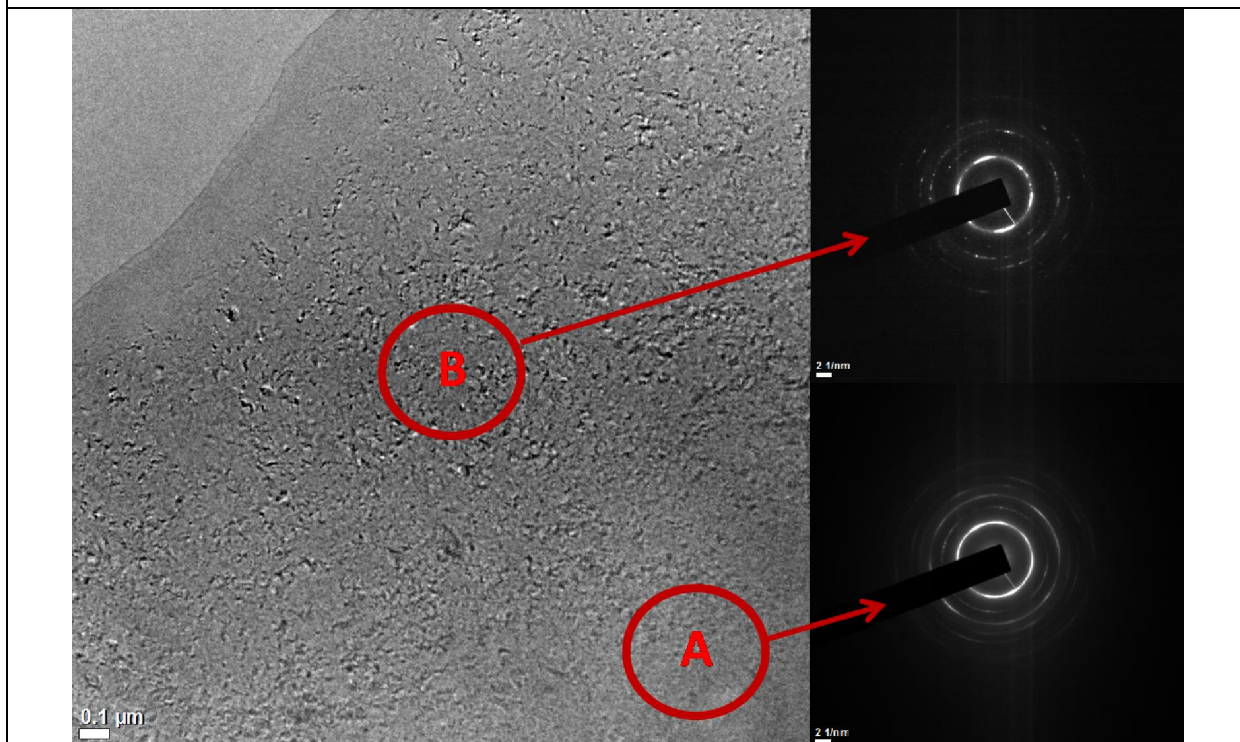








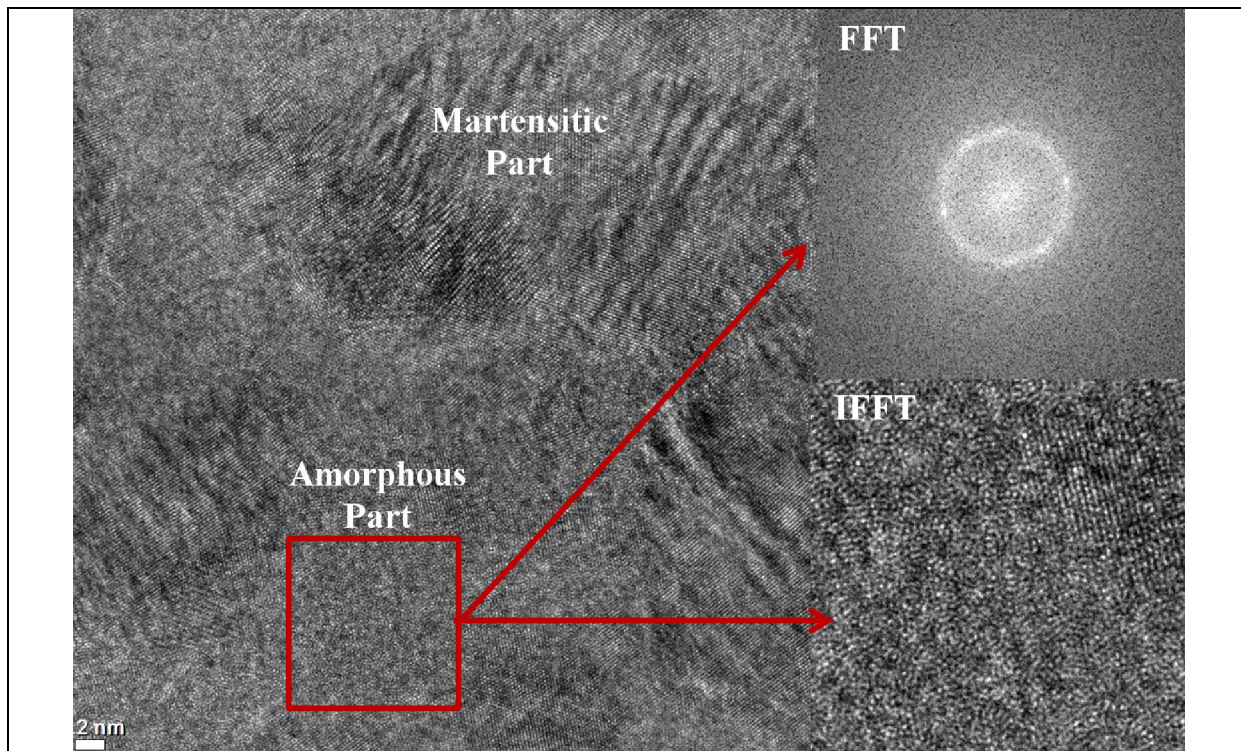
(الف)



(ب)

شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا از نمونه (الف) HIP-NiTi و (ب) HIP-HPT-NiTi.





شکل ۵. تصویر HRTEM از ریزساختار نمونه HPT شده (با استفاده از تصاویر FFT و IFFT بدست آمده از ریزساختار می توان حذف نظم اتمی و ایجاد فاز آمورف را نشان داد).