

## 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\*\*\*

دانشکده 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 و تیتانیوم تولید شد. همچنین مکانیزم تشکیل NiTi حین آسیاب کاری مشخص و انتالپی تشکیل آن محاسبه شد. نتایج بررسیها نشان داد که تشکیل NiTi نانوساختار در فرایند آلیاژسازی مکانیکی با تشکیل ساختار لایه‌ای و نفوذ اتمهای تیتانیوم در نیکل آغاز می‌شود. با گذشت زمان محلول جامد فوق اشباع نیکل (تیتانیوم) به دست می‌آید که با ادامه فرایند به NiTi غیراستوکیومتری تبدیل می‌شود. در نهایت پس از ۶۰ ساعت آسیاب کاری، ترکیب B2-NiTi با اندازه دانه ۲۵ نانومتر و کرنش ۱/۲٪ به دست می‌آید. محاسبات ترمودینامیکی نشان داد که انتالپی تشکیل NiTi در دمای محیط برابر ۶۳ کیلوژول بر مول است که این مقدار بیشتر ناشی از انتالپی شیمیایی در مقایسه با انتالپی ساختاری و الاستیکی است.

واژگان کلیدی: ترکیب بین فلزی NiTi، نانوساختار، آلیاژسازی مکانیکی، انتالپی

## 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. Finally, 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 temperature 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.*

\*\*\* - استادیار

\*\* - دانشیار

\* - دانشجوی کارشناسی ارشد

موقعیت اتم در شبکه بلور	uvw	غلظت سطحی اتمها در محلول	$c^s$
حجم مولی	V	فاکتور ساختاری	F
کسر مولی	X	فاکتور پراکندگی اتمی	$f_n$
الکترونهاى لایه ظرفیت	Z	تابع غلظت	$f(c^s)$
میانگین الکترونهاى ظرفیت در محلول جامد	$\bar{z}$	مدول برشی	G
تغییر انتالپی	$\Delta H$	شاخص میلر صفحه کریستالی	hkl
تغییر انتالپی تشکیل محلول جامد	$\Delta H_{\text{solid solution}}$	انتالپی مرجع	$H^{\text{ref}}(\bar{z})$
تغییر انتالپی شیمیایی	$\Delta H_{\text{chemical}}$	انتالپی ساختاری فلزات واسطه	$H^{\text{str}}(\bar{z})$
تغییر انتالپی الاستیکی	$\Delta H_{\text{elastic}}$	مدول صلیبیت	K
تغییر انتالپی ساختاری	$\Delta H_{\text{structural}}$	چگالی سطحی الکترون	$n_{\text{ws}}$
تابع کار	$\varphi^*$	پارامتر تجربی	P
زاویه براگ	$\theta$	پارامتر تجربی	Q

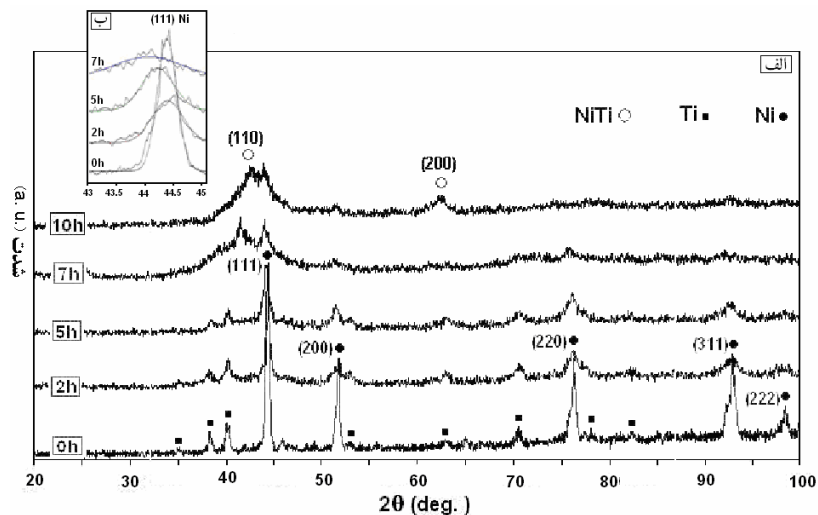
#### ۱- مقدمه

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 می‌شوند [۱۰]. در برخی دیگر فاز آمورف در مراحل میانی آسیاب کاری ایجاد شده که در نهایت به ترکیب بین فلزی تبدیل می‌شود [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 نانو ساختار به همراه یک فاز آمورف به دست می‌آید [۱۹]. تاکاساکی نیز گزارش کرده است که محصول آلیاژسازی مکانیکی تیتانیوم-۵۰-نیکل ۵۰ می‌تواند ترکیبات بین فلزی باشد [۸]. با توجه به نتایج متفاوت ارائه شده، در این

ترکیب بین فلزی NiTi دارای خواص ویژه‌ای چون ایرکشسانی<sup>۱</sup>، 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] به کار رفته است. در بین این روشها، آلیاژسازی مکانیکی یکی از روشهای مناسب برای تولید NiTi است. یکی از مشخصه‌های این روش امکان تشکیل محصول به صورت نانو ساختار است [۱۰]. کاهش اندازه دانه تا حد نانومتر می‌تواند منجر به بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی محصول شود [۱۱-۱۳]. تا کنون ترکیبات بین فلزی زیادی نظیر TiAl [۱۴]، FeAl [۱۵]، MoSi<sub>2</sub> [۱۶] و Ni<sub>3</sub>Al [۱۷] با روش آلیاژسازی مکانیکی تولید شده‌اند. در این راستا مکانیزم تشکیل



شکل ۱- الف- الگوی پراش پرتو X مخلوط پودر تیتانیوم-۵۰ نیکل ۵۰ در زمانهای مختلف آسیاب کاری قبل از تشکیل NiTi (ب) جابه‌جایی پیک نیکل به زوایای کمتر

پژوهش آلیاژسازی مکانیکی سیستم تیتانیوم-۵۰ نیکل ۵۰ به‌طور دقیق‌تر 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 در این پژوهش، مکانیزم تولید پودر نانوساختار ترکیب بین فلزی NiTi بررسی و روند تغییرات 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.

برداشته شد و برای ثابت ماندن نسبت وزنی گلوله به پودر، پس از هر بار نمونه‌گیری، آزمایش از ابتدا انجام شد. آزمایش پراش پرتو X با پرتو Cuk $\alpha$  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<sup>۲</sup> استفاده شد. در این روش پهنای پیک ناشی از کرنش شبکه و ریز شدن دانه‌ها در نظر گرفته می‌شود [۲۱، ۲۰]. این رابطه به صورت زیر بیان می‌شود:

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

در این رابطه  $\beta$  پهنای پیک در نیمه ارتفاع،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس،  $d$  اندازه دانه،  $\theta$  زاویه براگ و  $\varepsilon$  کرنش شبکه می‌باشد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مکانیزم تشکیل NiTi

به منظور تعیین 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

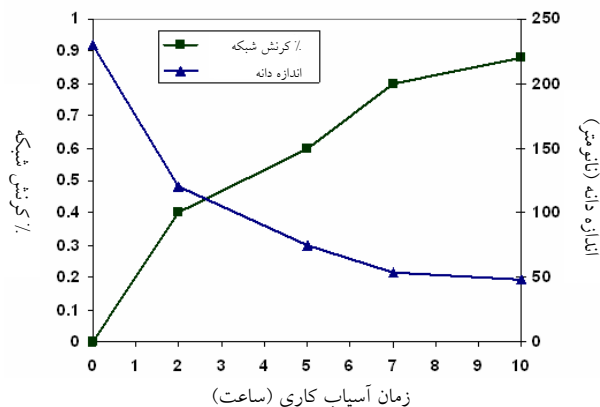
#### ۲- روش انجام آزمایش

در این تحقیق مواد اولیه شامل پودرهای نیکل (خلوص ۹۹/۹۸٪) و تیتانیوم (خلوص ۹۹/۹۶٪) است. که با نسبت مولی برابر در اتمسفر آرگون (خلوص ۹۹/۹۹) 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 ۶۰۰ 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

افزایش یافته و به صورت مرز دانه ظاهر می‌شوند [۱۰].

با بررسی دقیق‌تر 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 مربوط به صفحه (۱۱۱) نیکل را نشان می‌دهد که با افزایش زمان آسیاب کاری میزان این جابه‌جایی 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 تدریج وارد ساختار نیکل شده و منجر به جابه‌جایی پیکهای نیکل به زوایای کمتر شده است. به این ترتیب حین فرایند آسیاب کاری محلول جامد نیکل (تیتانیوم) تشکیل می‌شود. از آنجا که ممکن است در اثر سایش محفظه و گلوله‌ها، مواد دیگری مانند آهن وارد ساختار 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 می‌توان گفت که تغییر موقعیت پیکهای نیکل فقط می‌تواند ناشی از انحلال اتمهای تیتانیوم در آن باشد.

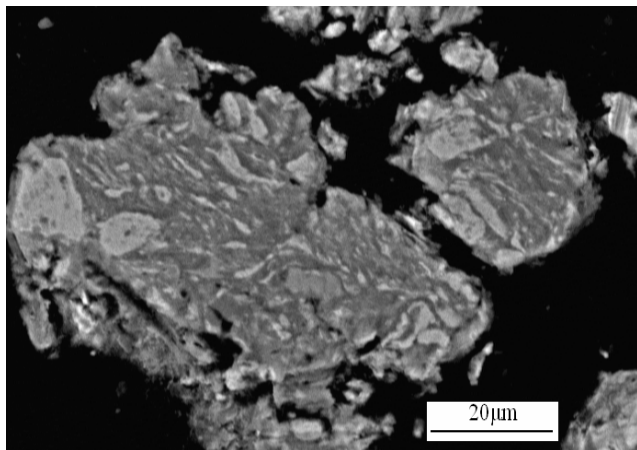
تحقیقات انجام شده بر روی سیستم Ni-Ti نشان داده است که به ازای انحلال ۱٪ اتمی تیتانیوم در ساختار نیکل، پارامتر شبکه نیکل به مقدار ۰/۱٪ افزایش می‌یابد [۲۲]. با توجه به این مطلب می‌توان میزان انحلال تیتانیوم در نیکل را بر اساس تغییرات پارامتر شبکه نیکل در ساعتهای مختلف آسیاب کاری محاسبه کرد. بدین منظور 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 می‌شود 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 تیتانیوم در نیکل ۸/۱ درصد اتمی محاسبه شد. این در حالی



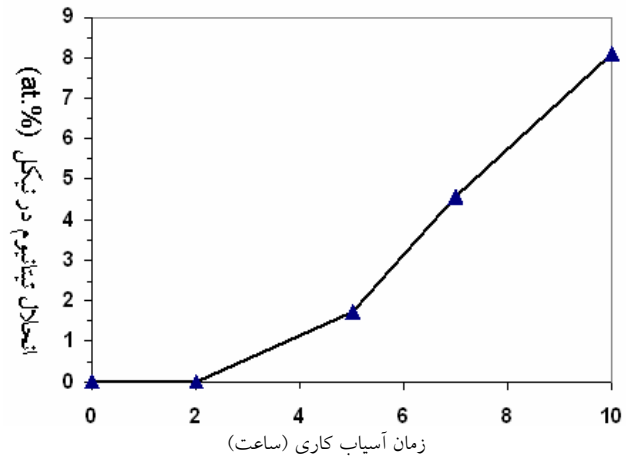
شکل ۲- اندازه دانه و کرنش شبکه نیکل در زمانهای مختلف آسیاب کاری

می‌دهد. ملاحظه می‌شود که پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری، پیکهای جدیدی در زوایای ۴۴ و ۶۲ درجه ظاهر می‌شود که منطبق با پیکهای اصلی فاز B2-NiTi است. بنابراین تشکیل ترکیب NiTi پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری آغاز می‌شود. 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 می‌تواند ناشی از کاهش اندازه دانه و افزایش کرنش شبکه باشد [۲۰]. بر این اساس برای بررسی تغییرات اندازه دانه و کرنش شبکه اجزای موجود در مخلوط پودری حین فرایند آلیاژسازی مکانیکی، رابطه ویلیامسون-هال برای پیکهای نیکل استفاده شد و تغییرات اندازه دانه و کرنش شبکه نیکل در زمانهای مختلف آسیاب کاری مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل (۲) روند این تغییرات را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که با افزایش زمان آسیاب کاری اندازه دانه‌های نیکل به تدریج کاهش و میزان کرنش افزایش می‌یابد. در نهایت پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری اندازه دانه و کرنش شبکه نیکل به ترتیب ۴۸ نانومتر و ۰/۸۸٪ محاسبه شد. علت کاهش اندازه دانه حین آسیاب کاری ایجاد نابجایی‌های بسیار زیاد است که برای کاهش انرژی خود به صورت مرزهای فرعی شکل می‌گیرند و یک ساختار سلولی را تشکیل می‌دهند. با افزایش زمان آسیاب کاری، به تدریج زاویه مرزهای فرعی



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



شکل ۳ - میزان انحلال تیتانیوم در نیکل در ساعت‌های مختلف آسیاب کاری

همان‌طور 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، می‌توان نتیجه گرفت که نفوذ اتمها همزمان با شکل‌گیری ساختار لایه‌ای، آغاز می‌شود. 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 می‌رود با ادامه فرایند آسیاب کاری، پیکهای نیکل نیز به تدریج حذف و پیکهای مربوط به کامل فاز NiTi و نانوساختار شدن آن، فرایند آلیاژسازی مکانیکی تا زمانهای بالاتر ادامه یافت. شکل (۵) الگوی پراش مخلوط پودر تیتانیوم ۵۰-نیکل ۵۰ را پس از تشکیل NiTi نشان می‌دهد که در آن پس از ۶۰ ساعت آسیاب کاری پیکهای نیکل کاملاً حذف و فقط پیکهای پهن شده NiTi مشاهده می‌شود.

برای بررسی دقیق موقعیت پیکهای ترکیب NiTi در حالت منظم و نامنظم فاکتور ساختاری<sup>۳</sup> ترکیب NiTi محاسبه شد. به‌طور کلی فاکتور ساختاری به‌صورت زیر بیان می‌شود [۲۰]:

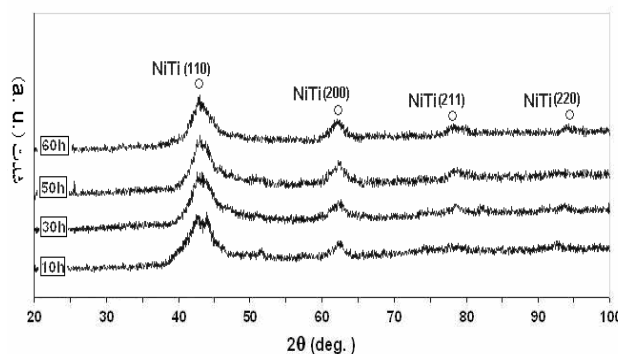
$$F = \sum_{n=1}^n f_n \exp 2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n) \quad (2)$$

است که میزان انحلال تعادلی تیتانیوم در نیکل در دمای محیط ۶ درصد اتمی گزارش شده است [۱۰]. بنابراین محلول جامد به دست 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 [۲۳]. بنابراین علاوه بر افزایش حد حلالیت، تسریع پدیده نفوذ باعث تشکیل محلول فوق اشباع نیکل (تیتانیوم) شده است.

شکل (۴) ساختار ذرات پودر را پس از ۵ ساعت آسیاب کاری نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود یک ساختار لایه‌ای شکل از نیکل و تیتانیوم تشکیل شده است. ذرات پودر هنگام آسیاب کاری تحت تنشهای ضربه‌ای شدیدی قرار می‌گیرند. از آنجا که نیکل و تیتانیوم هر دو فلزات نرمی هستند تحت این تنشها تغییر شکل داده و به‌صورت ورقه‌های پهن درمی‌آیند. 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 به دست آمده است [۲۴].

## جدول ۱- موقعیت پیکهای اصلی و ابرشبهه ترکیب B2-NiTi

پیکهای اصلی NiTi		پیکهای ابرشبهه NiTi	
2θ (درجه)	(hkl)	2θ (درجه)	(hkl)
۴۲/۶	(۱۱۰)	۲۹/۷	(۱۰۰)
۶۱/۸	(۲۰۰)	۵۲/۹	(۱۱۱)
۷۸/۳	(۲۱۱)	۷۰/۱	(۲۱۰)
۹۳/۴۴	(۲۲۰)		



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

پیکهای اصلی NiTi است و هیچ یک از پیکهای ابرشبهه ظاهر 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 حفره ها و نابجایی هاست که حین فرایند آسیاب کاری ایجاد می شود [۱۰].

ویژگی دیگر پیکهای NiTi در الگوی پراش پرتو ایکس، شکل (۵)، پهن شدگی آنهاست که با نسبت دادن این پهن شدگی به میزان کرنش و ریز شدن دانه ها، اندازه دانه و کرنش شبکه NiTi با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال محاسبه شد. شکل (۶) نتیجه این محاسبات را نشان می دهد. همان طور که ملاحظه می شود در زمانهای اولیه تشکیل NiTi اندازه دانه به شدت با افزایش زمان آسیاب کاری تا حد ۳۵ نانومتر کاهش 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 نانومتر می رسد. در این راستا کرنش شبکه با افزایش زمان آسیاب کاری افزایش می یابد و پس از ۵۰ ساعت آسیاب کاری، تقریباً 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)، مشاهده

در این معادله F فاکتور ساختاری،  $f_n$  فاکتور پراکندگی اتم n ام در شبکه،  $u_n, v_n, w_n$  بیانگر موقعیت اتم n ام در شبکه و hkl شاخص میلر صفحات بلورین در شبکه اند. با توجه به اینکه ساختار کریستالی NiTi از نوع B2 (مشابه ساختار کریستالی CsCl) است، موقعیت اتمهای نیکل (یا تیتانیوم) در گوشه ها با مختصات (۰۰۰) و موقعیت اتمهای تیتانیوم (یا نیکل) در مرکز مکعب با مختصات (۱/۲، ۱/۲، ۱/۲) است. بر این اساس فاکتور ساختاری B2-NiTi به صورت زیر محاسبه شد:

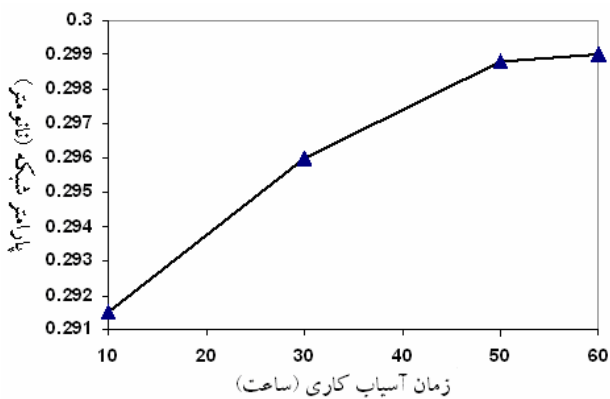
$$F = f_A + f_B \exp i\pi(h + k + l) \quad (3)$$

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<sup>۵</sup> NiTi است برقرار بوده و اگر  $h+k+l$  فرد باشد، معادله (۵) که مربوط به پیکهای ابرشبهه<sup>۶</sup> NiTi است برقرار می باشد. بنابراین شاخص میلر و موقعیت پیکهای اصلی و ابرشبهه برای B2-NiTi به صورت جدول (۱) محاسبه شد.

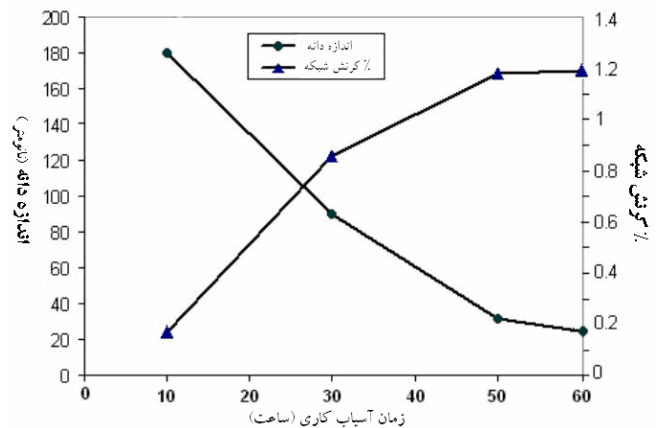
$$F^2 = (f_A + f_B)^2 \quad (4)$$

$$F^2 = (f_A - f_B)^2 \quad (5)$$

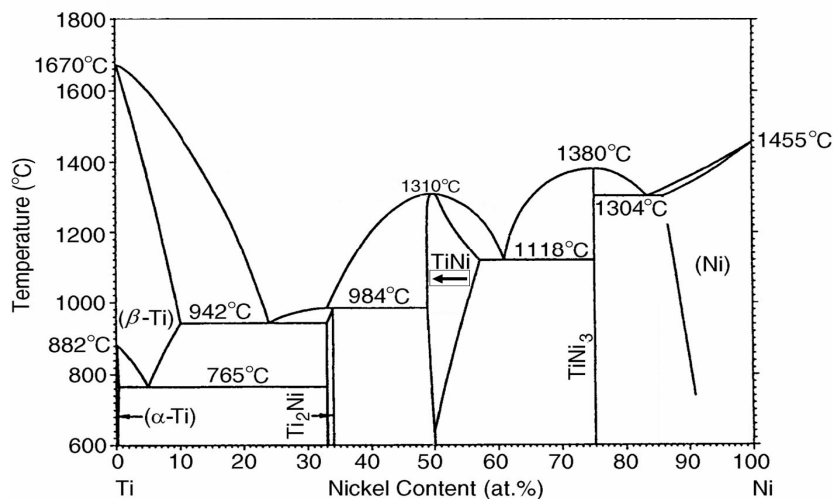
با مقایسه موقعیت پیکهای موجود در الگوی پراش پرتو ایکس، شکل (۵)، با نتایج به دست آمده در جدول (۱) نتیجه می شود که پیکهای مشاهده شده در الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به



شکل ۷- پارامتر شبکه NiTi در زمانهای مختلف آسیاب کاری



شکل ۶- اندازه دانه و کرنش شبکه NiTi در زمانهای مختلف آسیاب کاری



شکل ۸- نمودار فاز نیکل-تیتانیوم [۲۵]

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 و در یک بازه ای از

شد که این پیکها با افزایش زمان آسیاب کاری به مقدار بسیار جزیی به سمت زوایای بزرگتر جابه جا 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 مقدار واقعی آن (۳/۰ نانومتر برای ترکیب B2-NiTi [۸]) مشاهده می شود که در زمانهای اولیه تشکیل NiTi، پارامتر شبکه از حالت واقعی بسیار کمتر است و به تدریج با افزایش زمان آسیاب کاری، به مقدار واقعی نزدیکتر می شود.

انحراف پارامتر شبکه از حالت واقعی می تواند مربوط به تغییر ترکیب شیمیایی NiTi از حالت استوکیومتری ۱:۱ باشد. با

$$f(c^s) = c_A^s \cdot c_B^s \quad (8)$$

$$f(c^s) = c_A^s \cdot c_B^s [1 + 8(c_A^s \cdot c_B^s)^2] \quad (9)$$

در دو معادله فوق  $c_A^s$  و  $c_B^s$  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.

$$c_A^s = \frac{x_A V_A^{2/3}}{x_A V_A^{2/3} + x_B V_B^{2/3}} \quad (10)$$

معادله‌ای مشابه معادله (10) برای  $c_B^s$  می توان نوشت.

### ۳-۲-۲- بخش الاستیکی انتالپی

بخش الاستیکی انتالپی از تفاوت حجم اتمهای حل شده در هم ایجاد شده و با تلفیق نظریه حجمی شبکه و نظریه الاستیسیته به صورت زیر تعریف می شود [۲۸].

$$\Delta H_{\text{elastic}} = X_A X_B \left( X_B \frac{2K_A \cdot G_B (\Delta V)^2}{3K_A \cdot V_B + 4G_B V_A} + X_A \frac{2K_B \cdot G_A (\Delta V)^2}{3K_B \cdot V_A + 4G_A V_B} \right) \quad (11)$$

در این معادله  $K$ ,  $G$  و  $V$  به ترتیب مدول صلیبیت<sup>۱</sup>، مدول برشی<sup>۱۱</sup> و حجم مولی اند.

### 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 در یک سطح انرژی قرار می دهد. انتالپی ساختاری از این واقعیت نشات می گیرد که در فلزات واسطه‌ای که اوربیتالهای d 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

ترکیب شیمیایی پایدار است. بنابراین مسیر تشکیل NiTi از لحاظ ترکیب شیمیایی را می توان به صورت پیکانی که در نمودار فازی شکل (۸) مشخص شده، نشان داد.

### ۳-۲- محاسبه انتالپی تشکیل NiTi

با توجه به اینکه ترکیب NiTi را می توان یک محلول جامد منظم فرض کرد [۲۶]، انتالپی تشکیل NiTi بر اساس نظریه‌های موجود برای تشکیل محلول جامد، محاسبه شد. انتالپی تشکیل محلول جامد از مواد خالص تشکیل دهنده، شامل سه بخش شیمیایی، الاستیکی و ساختاری است [۲۷].

$$\Delta H_{\text{solid solution}} = \Delta H_{\text{chemical}} + \Delta H_{\text{elastic}} + \Delta H_{\text{structural}} \quad (6)$$

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.

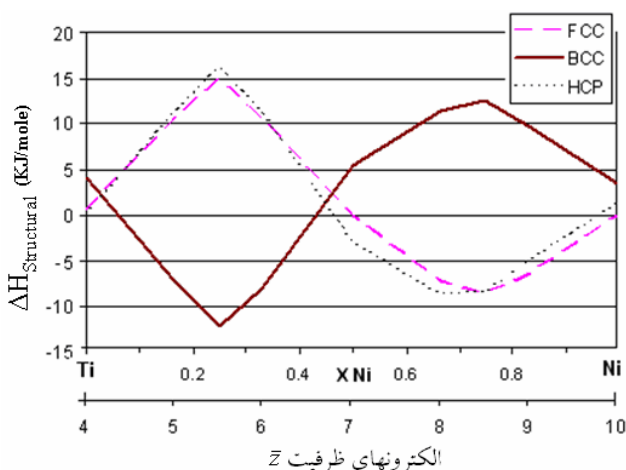
### ۳-۲-۱- بخش شیمیایی انتالپی

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

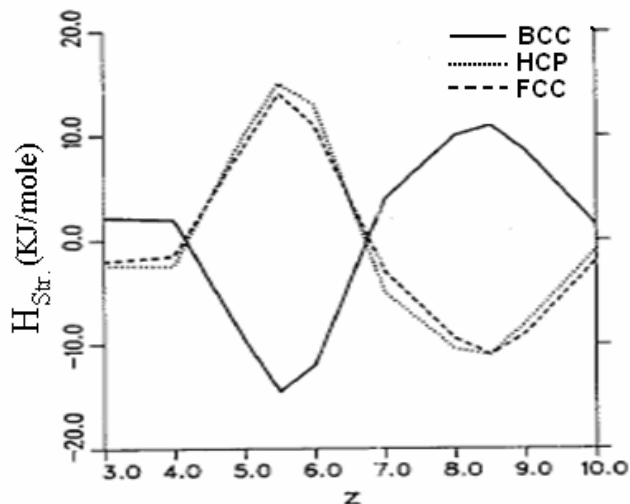
$$\Delta H_{\text{chemical}} = \frac{2f(c^s)(X_A V_A^{2/3} + X_B V_B^{2/3})}{(n_{ws}^A)^{-1/3} + (n_{ws}^B)^{-1/3}} \times \left[ -P(\Delta\phi^*)^2 + Q(\Delta n_{ws})^{2/3} \right] \quad (7)$$

در این معادله  $V$  حجم مولی،  $X$  کسر مولی،  $n_{ws}$  چگالی سطحی الکترون<sup>۸</sup>،  $\phi^*$  تابع کار برحسب ولت و  $P$  و  $Q$  پارامترهای تجربی و وابسته به سیستم اند.  $f(c^s)$  در این معادله تابع غلظت<sup>۹</sup> است و برای محلول جامد یا مایع و محلول جامد منظم (ترکیب بین فلزی) به ترتیب طبق معادلات (۸) و (۹) تعریف می شود:





شکل ۱۰ - تغییر انتالپی ساختاری محلول جامد نیکل-تیتانیوم در ترکیبهای مختلف



شکل ۹- انتالپی فلزات واسطه بر حسب الکترونیهای ظرفیتی z در ساختارهای کریستالی متفاوت [۳۰]

جدول ۲ - پارامترهای به کار رفته برای محاسبه انتالپی تشکیل NiTi در دمای محیط [۲۹، ۳۲ و ۳۳]

	V (cm <sup>3</sup> /mol)	n <sub>ws</sub> (10 <sup>23</sup> e/cm <sup>3</sup> )	φ* (V)	P (KjV <sup>-2</sup> cm <sup>-1</sup> )	Q (KjV <sup>-1</sup> )	K (GPa)	G (GPa)
نیکل	۶/۶	۵/۳۶	۵/۲	۱۴/۱	۱۳۲/۵۴	۱۷/۷۳	۷/۶
تیتانیوم	۱۰/۶	۳/۱۸	۳/۶۵	۱۴/۱	۱۳۲/۵۴	۱۰/۸	۴/۵۶

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

$$\Delta H_{\text{structural}} = H^{\text{str}}(\bar{z}) - H^{\text{ref}}(\bar{z}) \quad (13)$$

در این معادله  $H^{\text{ref}}(\bar{z})$  و  $H^{\text{str}}(\bar{z})$  به ترتیب انتالپی مرجع و انتالپی ساختاری فلزات واسطه در میانگین الکترونیهای ظرفیتی  $\bar{z}$  است.

### ۳-۲-۴- نتیجه محاسبات انتالپی تشکیل NiTi

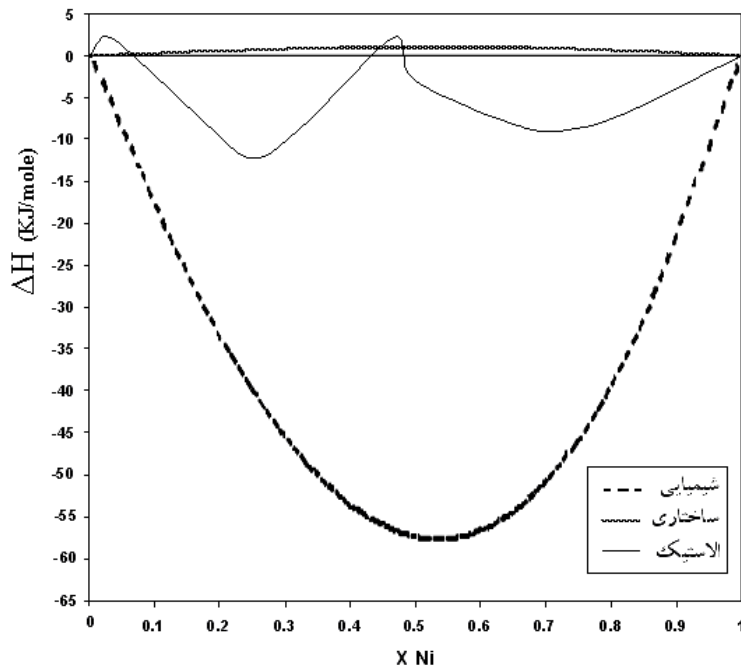
با استفاده از پارامترهای موجود در جدول (۲)، هر سه بخش انتالپی برای تشکیل محلول جامد منظم در سیستم نیکل-تیتانیوم به صورت شکل (۱۱) به دست آمد. در این شکل،

همسایگی<sup>۱۲</sup> و به دنبال آن ساختار کریستالی در فلزات متاثر از انرژی پیوند است، می توان انتظار داشت که تعداد الکترونیهای اوربیتال d بر روی ساختار کریستالی فلزات واسطه تاثیر گذار باشد. شکل (۹) تغییرات انرژی بر حسب الکترونیهای ظرفیتی<sup>۱۳</sup> در سه ساختار کریستالی متداول را نشان می دهد.

اما رفتار محلولهای جامدی که از دو فلز واسطه تشکیل 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 الکترونیهای ظرفیت دو فلز است. پس می توان به هر ترکیب شیمیایی از محلول جامد، یک عدد الکترون ظرفیت نسبت داد که این عدد از معادله (۱۲) به دست می آید [۳۲].

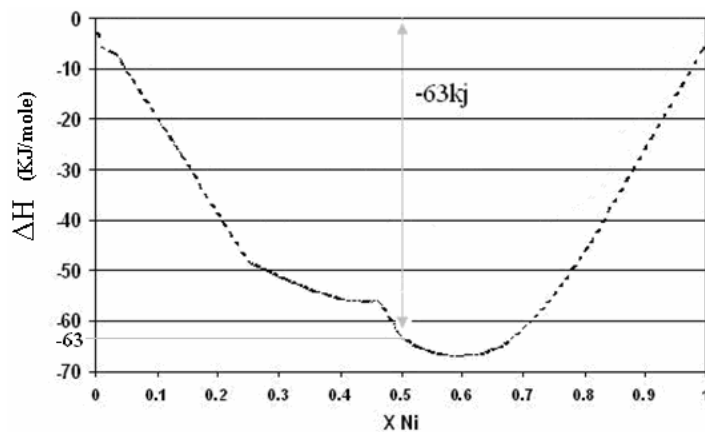
$$\bar{z} = x_A z_A + x_B z_B \quad (12)$$

$\bar{z}$  میانگین الکترونیهای ظرفیتی در محلول جامد و z الکترونیهای ظرفیتی فلزات تشکیل دهنده محلول جامدند. برای



شکل ۱۱- سه بخش تغییر انتالپی ( شیمیایی، ساختاری و الاستیک)

برای تشکیل محلول جامد منظم در سیستم نیکل-تیتانیوم



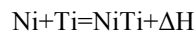
شکل ۱۲- انتالپی تشکیل محلول جامد منظم (ترکیب بین فلزی) در سیستم نیکل-تیتانیوم

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) برآیند هر سه بخش انتالپی را نشان می‌دهد. با توجه به شکل می‌توان انتالپی تشکیل محلول جامد منظم را در هر ترکیب شیمیایی به دست آورد. در ترکیب  $(X_{Ni}=0.5)NiTi$  انتالپی تشکیل، ۶۳ کیلوژول بر مول به دست می‌آید که با تغییر انتالپی گزارش شده

نمودار مربوط به انتالپی ساختاری با توجه به شکل (۱۰) رسم شده است. به این صورت که در هر ترکیب شیمیایی ساختار کریستالی که کمترین انتالپی را دارد در نظر گرفته شده و تغییرات انتالپی مربوط به آن ساختار کریستالی لحاظ شده است. مشاهده می‌شود که برای تشکیل  $NiTi$  (ترکیب  $X_{Ni}=0.5$ ) سهم انتالپی شیمیایی نسبت به انتالپی ساختاری و الاستیکی بسیار بیشتر است. زیرا در این ترکیب شیمیایی تعداد پیوندهای

در مراجع برای واکنش زیر تطابق خوبی دارد.



$$\Delta H = -67/8 \text{ kJ/mole [34]}, \Delta H = -67 \text{ kJ/mole [35]} \quad (14)$$

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 و تیتانیوم 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 میزان کرنش به ترتیب ۲۵ نانومتر 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 NiTi برابر ۶۳ کیلوژول بر مول است. همچنین در این مقدار به دست آمده، بیشترین سهم مربوط به انتالپی شیمیایی است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

۱- امکان تشکیل ترکیب بین فلزی NiTi نانو ساختار به وسیله آلیاژسازی مکانیکی وجود دارد. تشکیل NiTi پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری آغاز شده و پس از ۶۰ ساعت آسیاب کاری به پایان می‌رسد.

۲- مکانیزم تشکیل NiTi در فرایند آلیاژسازی مکانیکی با تشکیل ساختار لایه‌ای از نیکل و تیتانیوم آغاز می‌شود. سپس نفوذ اتمهای تیتانیوم در نیکل صورت گرفته و محلول جامد نیکل (تیتانیوم) تشکیل می‌شود. با گذشت زمان محلول جامد فوق اشباع به دست می‌آید که با ادامه آسیاب کاری به NiTi غیر استوکیومتری تبدیل می‌شود. در نهایت پس از ۶۰ ساعت آسیاب کاری NiTi نانو ساختار با ترکیب تقریباً استوکیومتری به دست می‌آید.

#### واژه نامه

- |                             |                             |                         |
|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| 1. superelasticity          | 6. superlattice             | 11. shear modulus       |
| 2. Williamson-Hall          | 7. Miedema                  | 12. coordination number |
| 3. structure factor         | 8. surface electron density | 13. valence electron    |
| 4. atomic scattering factor | 9. concentration function   |                         |
| 5. fundamental              | 10. bulk modulus            |                         |

#### مراجع

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
  9. 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.
  10. 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.
  12. 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.
  13. 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.
  14. Liu, Y., and Liu, W., "Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering of the Intermetallic Compound  $Ti_{50}Al_{50}$ ," *Journal of Alloys and Compounds*, In Press, Available online 19 October 2006.
  15. 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  $MoSi_2$  by Mechanical Alloying," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 403, pp. 258-261, 2005.
  17. Enayati, M. H., Sadeghian, Z., Salehi, M., and Saidi, A., "The Effect of Milling Parameters on the Synthesis of  $Ni_3Al$  Intermetallic Compound by Mechanical Alloying," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 375-377, pp. 809-811, 2004.
  18. 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.
  29. 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.