

تشکیل فازهای آمورف و نانو بلور از آلیاژسازی مکانیکی مخلوط پودری عنصری با

استوکیومتری $Ni_{0.5}Ti_{0.4}Nb_{0.1}$ و بررسی ترمودینامیکی آنها براساس مدل میدماروزبه عباسی^۱، سید فرشید کاشانی بزرگ^{۱*}^۱دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده های فنی دانشگاه تهران

تاریخ ثبت اولیه: ۹۲/۱۲/۱۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۹۳/۳/۴، تاریخ پذیرش قطعی: ۹۳/۳/۵

چکیده هدف از تحقیق حاضر، سنتز ترکیب سه تایی $Ti_{0.4}Ni_{0.5}Nb_{0.1}$ به روش آلیاژسازی مکانیکی و ارزیابی ترمودینامیکی فازهای تشکیل شده به روش نیمه تجربی میدما است. به علاوه محصولات تولید شده به روش های مختلف مشخصه یابی شده و فازهای نهایی در هر مرحله تعیین گردید. نتایج الگوی پراش پرتو ایکس نشان داد که در ساعات اولیه آسیاکاری محلول جامد $Ni(Ti)$ تشکیل می شود، ولی نایوبیم به صورت نامحلول در شبکه باقی می ماند؛ پس از ۷/۵ ساعت آسیاکاری، ترکیب بین فلزی $NiTi$ تشکیل می گردد. اما کماکان عنصر نایوبیم به صورت نامحلول باقی می ماند. با ادامه آسیاکاری، پس از ۱۰ ساعت فاز آمورف تشکیل شده که با ادامه آسیاکاری باقی می ماند. مطالعه ی مورفولوژی محصولات آسیاکاری شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی با نشر میدانی نشان داد که ساختاری همگن پس از ۲۰ ساعت آسیاکاری حاصل می شود که با ادامه آسیاکاری، در اثر به هم چسبیدن و جوش سردمنتج به محصولات درشت تر می شود. نتایج میکروسکوپی الکترونی عبوری موید حضور همزمان فازهای آمورف و نانو بلورهای بر مبنای ترکیب بین فلزی $NiTi$ بود. بررسی های ترمودینامیکی سامانه های دوتایی نیکل-تیتانیم، نیکل-نایوبیم و تیتانیم-نایوبیم و سامانه سه تایی نیکل-تیتانیم-نایوبیم بر اساس مدل میدما تشکیل محلول جامد $Ni(Ti)$ و عدم حلالت نایوبیم را پیش بینی می نماید. این بررسی ها همچنین نشان داد که به علت اختلاف ناچیز در مقدار انرژی آزاد گیبس، تشکیل فازهای آمورف و ترکیب بین فلزی $NiTi$ در محصول نهایی آلیاژسازی مکانیکی ممکن است. بررسی های ترمودینامیکی بر اساس مدل میدما نشان از تطابق مناسب با نتایج تجربی آلیاژسازی مکانیکی مخلوط پودری با استوکیومتری $Ni_{0.5}Ti_{0.4}Nb_{0.1}$ داشت.

کلمات کلیدی: سامانه $NiTiNb$ ، مواد نانو ساختار، آلیاژسازی مکانیکی، محاسبات ترمودینامیکی بر اساس مدل میدما.

Formation of amorphous and nano-crystalline phases via mechanical alloying of elemental powder with stoichiometric composition of $Ni_{0.5}Ti_{0.4}Nb_{0.1}$ and their thermodynamic evaluation using Medima model

R. Abbasi¹ and S.F. Kashani-Bozorg^{1*}¹School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran

Abstract Mechanical alloying of an elemental powder mixture with stoichiometric composition of $Ti_{0.4}Ni_{0.5}Nb_{0.1}$ was conducted using planetary ball milling. The assessment of the formed phases was investigated using semi-empirical Miedema Model. In addition, the milled product was characterized using various techniques; X-ray diffraction studies revealed the formation of $Ni(Ti)$ solid solution after the first hour of milling. However, dissolution of Nb was not found in neither of the other elements. After 7.5 h of milling, the formation of $NiTi$ -based intermetallic compound begins while Nb still remained as a free element. Finally, after 10h of milling, an amorphous phase was formed which remained for the next 10h. Field emission scanning electron microscopy investigations showed that a homogeneous structure is formed after 20h of milling, but further milling increases the product size due to agglomeration and cold welding of the relatively finer milling products. Transmission electron microscopy confirmed the presence of both the nano-crystalline $NiTi$ intermetallic compound and amorphous phase. The experimental results were found to be in agreement with those of the thermodynamic calculations based on Miedema Model using Ni-Ti, Ni-Nb, Nb-Ti binary systems and Ni-Ti-Nb ternary system that predicted the formation of $Ni(Ti)$ solid solution and immiscibility of Nb in Ti and Ni. In addition, a slight difference in the value of Gibbs free energy of formation was found between the intermetallic compound and amorphous phase that confirms their presence in the final milled product.

Keywords: $NiTiNb$, nano-structured materials, mechanical alloying, thermodynamic calculations based on Miedema Model.

*عهده دار مکاتبات

نشانی:-

۱- مقدمه

ترکیب‌های بین‌فلزی برپایه ساختمان بلوری NiTi، به علت خواص ویژه حافظه‌داری و ابرالاستیسیت، زیست‌سازگاری و مقاومت به خوردگی خوب، جذب هیدروژن و ارتعاشات، توجه بسیاری از محققان را در دهه‌های اخیر به خود جلب کرده‌اند. این آلیاژهای بین فلزی، کاربردهای بسیاری در پزشکی، دندانپزشکی و مهندسی دارند [۱-۴].

پایش دقیق دمای استحاله مارتنزیتی و بهبود خواص حافظه‌داری این مواد در کاربردهای مختلف حائز اهمیت است. یک طریق جهت نیل به این هدف، افزودن عنصر آلیاژی سوم به این ترکیبات بین فلزی است. افزودن Nb به ترکیب بین فلزی NiTi باعث گسترش محدوده هیستریزس و خواص مکانیکی شده و آنها را مناسب کاربردهائی چون کوپلینگ و بست‌ها در صنایع مختلف نموده است. [۵-۶]

روش‌های مختلفی مانند ذوب القایی در خلا [۷] متالورژی پودر [۸]، سنتز خود احتراقی دما بالا [۹] و آلیاژسازی مکانیکی [۱۰] برای سنتز این ترکیب بین فلزی استفاده شده است. در بین این روش‌ها، آلیاژسازی مکانیکی به دلیل سنتز آسان ترکیبات بین‌فلزی و نانو ساختار در دمای محیط از عناصر اولیه، توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱۱].

بسته به شرایط فرایند آلیاژسازی مکانیکی و سامانه فازی عناصر انتخابی، فاز نهایی در این فرایند می‌تواند یکی از فازهای محلول جامد پایدار/ ناپایدار نانو بلوری، آمورف و یا ترکیب بین‌فلزی باشد. تلاش‌های زیادی به منظور ارائه یک مدل قابل قبول ترمودینامیکی جهت پیش بینی فازی ریزساختار انجام شده است. یکی از آنها مدل میدما^۱ می‌باشد که بطور گسترده به منظور محاسبه‌ی آنتالپی تشکیل مایعات و محلول‌های جامد و ترکیبات دوتایی استفاده شده است [۱۲].

زنگ و جسر [۱۳]، مدل میدما را برای سامانه‌های محلول جامد سه‌تایی ارائه نموده و آنتالپی تشکیل سامانه‌های سه‌تایی Al-Ga-Sn، Pb-Sn-Sb، Pb-Sn-Zn و Cd-Ga-In را محاسبه کردند. شایان ذکر است که سهم آنتالپی ساختاری در این سامانه‌ها در نظر گرفته نشد. در پژوهش حاضر، مخلوط پودری شامل سه عنصر Ni، Ti و Nb با ترکیب استوکیومتری

$Ti_{0.4}Ni_{0.5}Nb_{0.1}$ تحت عملیات آسیاکاری پراثری قرار گرفته و محصول نهایی به کمک روش‌های تجربی مختلف مشخصه-یابی می‌گردد. هدف از این پژوهش، پیش‌بینی تحولات ساختاری محصولات سه تائی آلیاژسازی مکانیکی با استفاده از محاسبات ترمودینامیکی بر اساس مدل میدما و مقایسه آنها با نتایج تجربی است.

۲- روش انجام آزمایش

مخلوطی از پودرهای تیتانیم (خلوص ۹۸/۵٪)، نیکل (خلوص ۹۹/۵٪) و نایوبیم (خلوص ۹۹٪) به عنوان مواد اولیه با نسبت‌های ترکیب استوکیومتری $Ni_{0.5}Ti_{0.4}Nb_{0.1}$ برای آلیاژسازی مکانیکی استفاده شدند. فرایند آلیاژسازی مکانیکی در یک آسیای سیاره‌ای با سرعت چرخش دیسک ۳۰۰ rpm (سرعت دورانی محفظه ۶۰۰ rpm) و با نسبت گلوله به پودر ۲۰:۱ در دو محفظه با حجم ۱۴۰ میلی‌لیتر تحت گاز آرگون انجام گردید. در هر محفظه از ۵ گلوله با قطر ۲۰ میلیمتر و ۳ گلوله با قطر ۱۵ میلیمتر استفاده شد.

بررسی مورفولوژی محصولات پودری آسیاشده توسط یک میکروسکوپ الکترونی روبشی با تفنگ از نوع نشر میدانی (FESEM) تحت ولتاژ شتاب دهنده ۱۵ kV و به کمک تصاویر الکترون‌های ثانویه ردیابی شده توسط آشکارساز داخل عدسی انجام گرفت و ترکیب شیمیایی محصولات توسط روش طیفسنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDS) مورد مطالعه قرار گرفت.

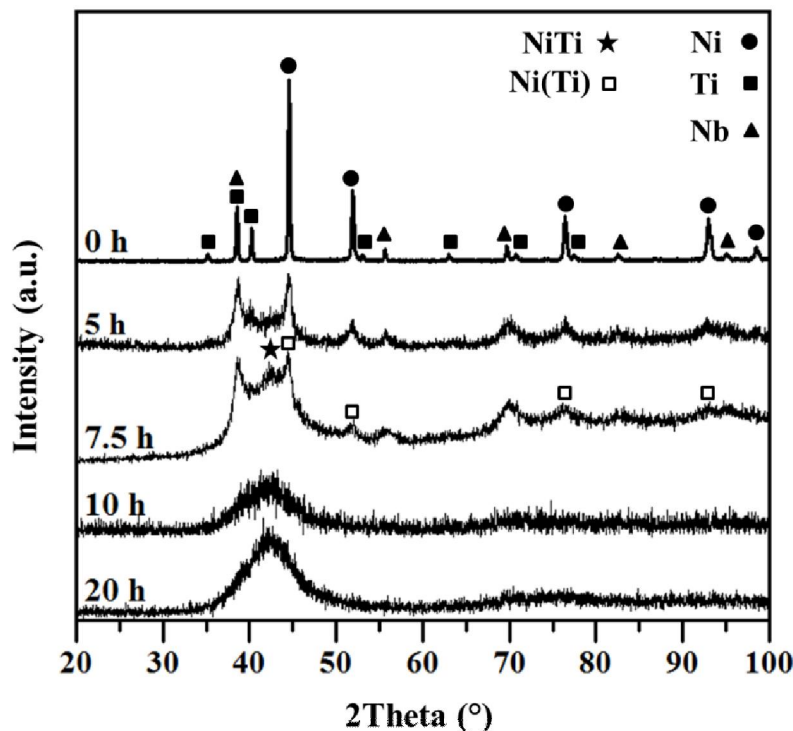
ساختمان بلوری محصولات پودری توسط پراش‌سنج پرتو ایکس مدل Philips X'pert Pro با استفاده از پرتو تکفام Cu-K α تحت جریان ۳۰mA و ولتاژ ۴۰ kV با اندازه گام ۰/۰۲ درجه و زمان گام ۰/۷۵ ثانیه در محدوده زاویه‌ای ۱۰۰°-۲۰° مورد بررسی قرار گرفت. همچنین بررسی‌های ترمودینامیکی به منظور تخمین فازهای تشکیل شده حین عملیات آسیاکاری بر اساس مدل میدما توسط نرم افزار متلب^۲ انجام پذیرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آلیاژسازی مکانیکی مخلوط پودری $Ti_{0.4}Ni_{0.5}Nb_{0.1}$

الگوی پراش پرتو ایکس ترکیب $Ti_{0.4}Ni_{0.5}Nb_{0.1}$ بعد از زمان‌های مختلف آسیاکاری در شکل (۱) ارائه شده است، همانطور که مشاهده می‌شود در ساعات اولیه آسیاکاری پس از ۵ ساعت، قله‌های مربوط به عناصر اولیه پهن شده و از شدت آنها کاسته می‌شود. در واقع برخورد گلوله‌ها به مخلوط پودری در فرایند آلیاژسازی مکانیکی باعث تغییر شکل مکانیکی بسیار شدید آنها می‌شود که در نتیجه چگالی زیادی از نابجایی‌ها را در ماده بوجود آورده، موجب اعوجاج شبکه‌های بلوری آنها می‌گردد. همچنین این برخوردها باعث کاهش اندازه دانه مواد پودری از طریق ایجاد مرز دانه‌ها و سطوح جدید می‌شود [۱۴]. این دو عامل علت پهن شدگی و کاهش شدت قله‌های پراش مواد اولیه در طول فرایند آلیاژسازی مکانیکی است. همانطور که مشاهده می‌شود پس از ۷/۵ ساعت آسیاکاری، قله‌های پراش مربوط به تیتانیم به سختی قابل مشاهده هستند. از آنجاییکه قله‌های پراش نیکل به سمت زوایای کمتر جابجا می‌شوند می‌توان استنتاج نمود که تیتانیم در شبکه FCC نیکل

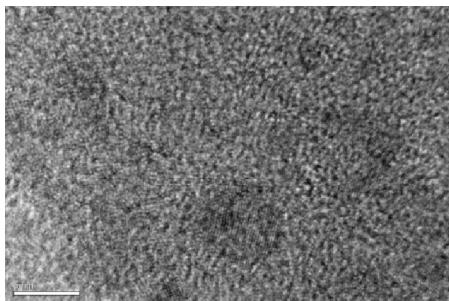
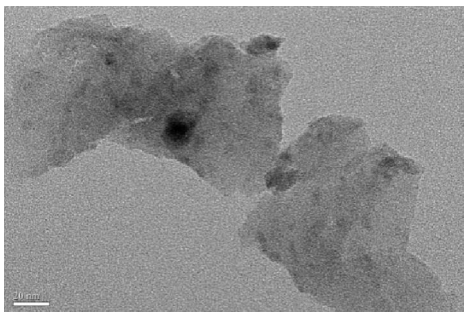
حل می‌شود (شعاع اتمی تیتانیم از نیکل بزرگتر است و باعث افزایش پارامتر شبکه آن می‌شود) و محلول جامد Ni(Ti) پس از ۷/۵ ساعت آسیاکاری تشکیل می‌گردد. این مورد می‌تواند به دلیل افزایش دمای موضعی و افزایش تعداد عیوب ایجاد شده در حین آسیاکاری باشد که همراه با نفوذ اتم‌های حل شونده در زمینه و تشکیل محلول جامد است [۱۵]. از طرف دیگر، قله‌های پراش نایوبیم تغییر چندانی نداشته‌اند که نشانی از عدم حلالیت این عنصر در دو عنصر دیگر است. همچنین جابجایی محسوسی در پراش‌های صفحات بلوری نایوبیم تشخیص داده نمی‌شود که علت آن حل نشدن تیتانیم یا نیکل در شبکه بلوری نایوبیم است. با کمی دقت به الگوی پراش محصولات پودری ۷/۵ ساعت آسیا شده، قله پراش ترکیب بین فلزی نانوساختار NiTi در زاویه پراش حدود ۴۲ درجه قابل تشخیص است. با ادامه آسیاکاری تا ۱۰ ساعت هاله آمورف ظاهر می‌شود و محصولات آمورف شده تا ۲۰ ساعت آسیاکاری بدون تغییر باقی می‌ماند.



شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس مخلوط پودری اولیه و محصولات آسیا شده بر حسب زمان‌های مختلف آسیاکاری.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری محصول با استوکیومتری $Ni_{0.5}Ti_{0.4}Nb_{0.1}$ را پس از ۲۰ ساعت آسیاکاری در شکل (۳) ارائه می‌نماید. همانطور که مشاهده می‌شود با توجه به تصاویر TEM بخش‌های آمورف و بخش‌های بلوری در تصاویر به وضوح قابل تفکیک هستند. همچنین تمامی بلورچه‌ها اندازه‌هایی کمتر از حدود ۵ nm دارند.

بررسی‌های الگوی پراش الکترونی (شکل ۴) نشان داد که بلورچه‌های مشاهده شده در تصویر همانطور که نتایج الگوی پراش پرتو ایکس پیش‌بینی می‌نماید مربوط به ترکیب بین‌فلزی NiTi هستند. همچنین حلقه اول مربوط به صفحه ۲۰۰ عنصر نایوبیم است که نشان می‌دهد نایوبیم بصورت آزاد در ترکیب وجود دارد. در نتیجه می‌توان گفت محصول نهایی آلیاژسازی مکانیکی مخلوطی از دو فاز آمورف و نانوبلورهای ترکیب بین‌فلزی بر پایه NiTi است.

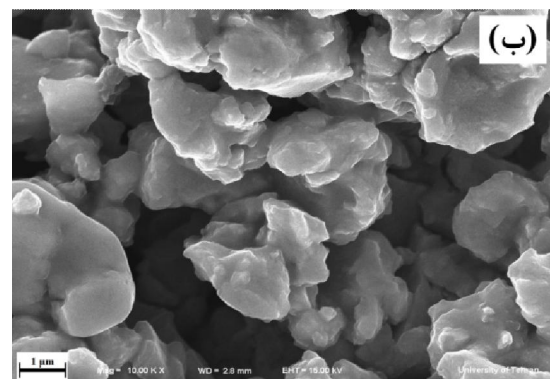
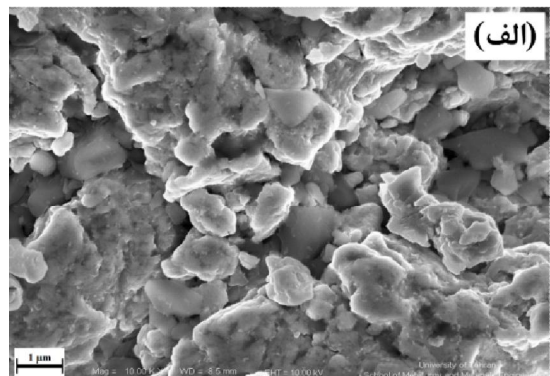


شکل ۳. تصاویر TEM محصولات آسیا شده با استوکیومتری $Ni_{0.5}Ti_{0.4}Nb_{0.1}$ پس از ۲۰ ساعت آسیاکاری

۳-۲- بررسی ترمودینامیک فرآیند

به منظور پیش‌بینی فاز پایدار حاصل از آلیاژسازی مکانیکی و همچنین مقایسه با نتایج تجربی بدست آمده از آن، بررسی ترمودینامیکی فرآیند آلیاژسازی مکانیکی بر اساس مدل میدما انجام شد. تغییرات انرژی آزاد گیبس تشکیل محلول

تصاویر SEM محصول با استوکیومتری $Ni_{0.5}Ti_{0.4}Nb_{0.1}$ را پس از ۱۰ و ۲۰ ساعت آسیاکاری در شکل (۲) ارائه می‌نماید. با افزایش زمان آسیاکاری، ذرات پودر کامپوزیتی کارسخت شده، تدریجاً آنها به تدریج افزایش می‌یابد و لذا خرد می‌شوند. با ادامه آسیاکاری، لایه‌هایی از عناصر جوش خورده و پودرهای ریز و درشت بجای اینکه خطی باشند بصورت حلقه‌ای در می‌آیند. بر طبق نظریه بنجامین^۱ و والین^۲ آلیاژسازی مکانیکی منجر به کاهش فواصل نفوذ، افزایش چگالی عیوب شبکه و افزایش حرارت موضعی بصورت همزمان می‌شود که با آسیاکاری بیشتر، فاصله لایه‌ها بطور تدریجی کمتر شده و در نهایت ناپدید می‌شود [۱۶]. می‌توان گفت با افزایش زمان آسیاکاری ساختار لایه‌ای از بین می‌رود و یک ساختار همگن و نانو ساختار بر مبنای ترکیب بین فلزی NiTi و فاز آمورف تشکیل می‌شود. افزودن نایوبیم به سامانه دوتائی Ti-Ni به علت مدول برشی کمتر منجر به کاهش اعوجاج در شبکه شده لذا سامانه‌های لغزشی کمتری فعال می‌شوند که در نتیجه می‌تواند میزان چکش خواری را در دمای اتاق کاهش دهد.



شکل ۲. تصاویر SEM محصولات آسیا شده با استوکیومتری $Ni_{0.5}Ti_{0.4}Nb_{0.1}$ پس از (الف) ۱۰ ساعت و (ب) ۲۰ ساعت آسیاکاری

که X_B و X_A کسر مولی عناصر بوده و مقدار آن از رابطه‌ی (۴) قابل محاسبه است:

(معادله ۴)

$$\Delta H_{\text{sol}}^{\text{AinB}} = \frac{2PV_A^{2/3}}{(n_{\text{ws}}^{\text{A}})^{-1/3} + (n_{\text{ws}}^{\text{B}})^{-1/3}} \times \left[(\Delta\phi^*)^2 + \frac{Q}{P} (\Delta n_{\text{ws}})^{2/3} - \frac{R}{P} \right]$$

در این رابطه ϕ تابع کار، V حجم مولی، n_{ws} چگالی الکترونی، P و Q ثوابت تجربی هستند و f_B^{A} متغیری است که بیانگر میزان احاطه شدن اتم‌های A توسط اتم‌های B بوده و از رابطه‌ی (۵) محاسبه می‌شود: [۱۹]

$$f_B^{\text{A}} = C_A^{\text{S}} (1 + \delta(C_A^{\text{S}} \cdot C_B^{\text{S}})^2) \quad (\text{معادله ۵})$$

C_B^{S} و C_A^{S} مقدار غلظت اتم‌های A و B بوده و به ترتیب از روابط (۶-۱) و (۶-۲) قابل محاسبه است.

$$C_A^{\text{S}} = \frac{x_A V_A^{2/3}}{x_A V_A^{2/3} + x_B V_B^{2/3}} \quad (\text{معادلات ۶-۱ و ۶-۲})$$

$$C_B^{\text{S}} = \frac{x_B V_B^{2/3}}{x_B V_B^{2/3} + x_A V_A^{2/3}}$$

که در آنها δ یک متغیر تجربی جهت تشریح نظم کم‌دامنه‌ی مایعات و ترکیبات منظم بوده و برای محلول جامد، فاز آمورف و ترکیبات منظم به ترتیب ۰، ۵ و ۸ در نظر گرفته می‌شود [۲۰].

همچنین $\Delta H_{\text{elastic}}$ طبق رابطه‌ی (۷) بیان می‌گردد [۱۸]:

$$\Delta H_{\text{elastic}} = X_A X_B (X_B \Delta E_{\text{AinB}} + X_A \Delta E_{\text{BinA}}) \quad (\text{معادله ۷})$$

که ΔE انرژی الاستیکی ناشی از انحلال عناصر در یکدیگر و طبق روابط (۸) بیان می‌گردد:

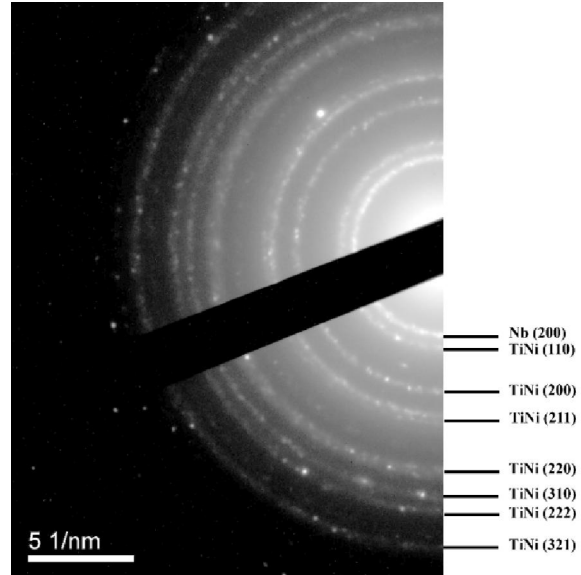
$$\Delta E_{\text{AinB}} = \frac{2K_A \cdot G_B (\Delta V)^2}{3K_A \cdot V_B + 4G_B \cdot V_A} \quad (\text{معادله ۸})$$

$$\Delta E_{\text{BinA}} = \frac{2K_B \cdot G_A (\Delta V)^2}{3K_B \cdot V_A + 4G_A \cdot V_B}$$

جامد، ترکیب بین‌فلزی و فاز آمورف به صورت رابطه‌ی (۱) بیان می‌شود [۱۷]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{معادله ۱})$$

که در آن ΔH و ΔS به ترتیب تغییرات آنتالپی و انتروپی اختلاط است.



شکل ۴. الگوی پراش الکترونی محصولات آسیا شده با استوکومتری $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.4}\text{Nb}_{0.1}$ پس از ۲۰ ساعت آسیاکاری

۳-۲-۱- محاسبه ΔH

مطابق مدل میدما، آنتالپی تشکیل محلول جامد شامل سه جمله و به صورت رابطه‌ی (۲) است [۱۸]:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{chemical}} + \Delta H_{\text{elastic}} + \Delta H_{\text{structural}} \quad (\text{معادله ۲})$$

که در آن $\Delta H_{\text{chemical}}$ ، $\Delta H_{\text{elastic}}$ و $\Delta H_{\text{structural}}$ به ترتیب آنتالپی ناشی از مخلوط شدن اتم‌ها، عدم تطابق در اثر اختلاف اندازه‌ی اتم‌ها و تفاوت در الکترون‌های ظرفیت ساختار بلوری اتم‌های حلال و محلول است.

مقدار آنتالپی تشکیل سامانه‌های دوتایی مختلف از رابطه‌ی (۳) بدست می‌آید:

$$\Delta H_{\text{Chemical}}^{\text{AB}} = X_A X_B (f_B^{\text{A}} \Delta H_{\text{Sol}}^{\text{AinB}} + f_A^{\text{B}} \Delta H_{\text{Sol}}^{\text{BinA}}) \quad (\text{معادله ۳})$$

۳-۲-۳ ترمودینامیک سامانه‌های سه‌تایی

آنتالپی تشکیل برای سامانه‌های سه‌تایی با در نظر نگرفتن برهم‌کنش‌های سه‌تایی بین عناصر از رابطه‌ی (۱۳) بدست می‌آید [۲۱]:

$$\Delta H_{ABC} = \Delta H_{ABC}^C + \Delta H_{ABC}^{el} + \Delta H_{ABC}^S \quad (معادله ۱۳)$$

که مقدار آنتالپی تشکیل، الاستیک و ساختاری ترکیبات سه‌تایی با استفاده از رابطه‌ی (۱۴) و (۱۵) بدست می‌آید:

$$\Delta H_{ABC}^C = \Delta H_{AB}^C + \Delta H_{AC}^C + \Delta H_{BC}^C \quad (معادله ۱۴)$$

که در آن ΔH_{AB}^C ، ΔH_{BC}^C و ΔH_{AC}^C به ترتیب آنتالپی تشکیل ترکیبات دوتایی A-B، B-C و A-C است.

$$\Delta H_{ABC}^{el} = \Delta H_{AB}^{el} + \Delta H_{AC}^{el} + \Delta H_{BC}^{el} \quad (معادله ۱۵)$$

که در آن ΔH_{AB}^{el} ، ΔH_{BC}^{el} و ΔH_{AC}^{el} به ترتیب آنتالپی الاستیک ترکیبات دوتایی A-B، B-C، A-C است.

همچنین آنتالپی ساختاری سامانه‌های سه‌تایی با استفاده از روابط (۱۶) و (۱۷) قابل محاسبه است. [۲۲].

(معادله ۱۶)

$$H^{ref}(Z_A) = x_A H(Z_A) + x_B H(Z_B) + x_C H(Z_C)$$

(معادله ۱۷)

$$\Delta H_{ABC}^S = H^{str}(\bar{Z}) - (x_A H(Z_A) + x_B H(Z_B) + x_C H(Z_C))$$

مقدار آنتالپی فاز آمورف نیز با توجه به آنچه در سامانه دوتایی گفته شد، از رابطه‌ی (۱۸) بدست می‌آید:

$$\Delta H_{amorphous} = \Delta H_{chemical} + 3.5 \langle T_m \rangle \quad (معادله ۱۸)$$

که مقدار T_m از رابطه‌ی (۱۹) بدست می‌آید:

که در آنها K و G به ترتیب مدول حجمی و برشی هستند.

$\Delta H_{structural}$ بیانگر این امر است که بسته به تعداد الکترون‌های ظرفیت، فلزات واسطه تمایل به ایجاد شبکه‌های ساده‌ی بلوری مانند bcc، fcc و hcp دارند. این قانون برای محلول‌های جامد فلزات واسطه مانند سامانه دوتایی آهن-تیتانیم برقرار است. در نتیجه آنتالپی ساختاری این محلول‌های جامد با میانگین تعداد الکترون‌های ظرفیت (\bar{Z}) مطابق با رابطه‌ی (۹) بیان می‌شود [۱۸]:

$$\bar{Z} = x_A Z_A + x_B Z_B \quad (معادله ۹)$$

که Z_B و Z_A به ترتیب الکترون‌های ظرفیت عناصر A و B است. سهم ساختاری آنتالپی تشکیل از طریق تفریق آنتالپی مرجع در \bar{Z} از آنتالپی مربوط به آن الکترون ظرفیت در منحنی تجربی به دست می‌آید.

در حالت آمورف هر دو جمله الاستیک و ساختاری قابل صرف‌نظر کردن است و آنتالپی فاز آمورف طبق رابطه‌ی (۱۰) بیان می‌گردد:

$$\Delta H_{amorphous} = \Delta H_{chemical} + 3.5 \langle T_m \rangle \quad (معادله ۱۰)$$

که T_m از رابطه‌ی (۱۱) بدست می‌آید [۱۸]:

$$\langle T_m \rangle = x_A T_m^A + x_B T_m^B \quad (معادله ۱۱)$$

۳-۲-۳ محاسبه ΔS

در تشکیل محلول جامد از پودر عناصر، ΔS با فرض انتروپی وضعیتی اختلاط طبق رابطه‌ی (۱۲) محاسبه می‌شود:

$$\Delta S^S = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (معادله ۱۲)$$

که در آن R ثابت گازها است. برای تشکیل فاز آمورف، علاوه بر آنتروپی وضعیتی، تغییرات انتروپی به مقدار $3/5 \text{ J/K.mol}$ نیز به دلیل طبیعت بی‌نظم فاز آمورف در مقایسه با محلول جامد در نظر گرفته می‌شود [۱۸].

نمودار تغییرات آنتالپی شیمیایی فازهای آمورف، ترکیب بین فلزی و محلول جامد سامانه‌های دوتایی Ti-Nb، Ti-Ni و Ni-Nb در شکل (۵) آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود مقدار آنتالپی شیمیایی فازهای آمورف، ترکیب بین فلزی و محلول جامد در تمامی ترکیب‌های استوکیومتری برای سامانه‌های دوتایی Ti-Ni و Ni-Nb دارای مقادیر منفی است که نشان از اختلاط فلزات نیکل-تیتانیوم و نایوبیم-نیکل در یکدیگر دارد. اما مقدار آنتالپی شیمیایی فازهای آمورف، ترکیب بین فلزی و محلول جامد در تمامی ترکیب‌های استوکیومتری برای سامانه دوتایی Nb-Ti دارای مقادیر مثبت است که نشان می‌دهد که دو فلز نایوبیم و تیتانیوم از نظر ترمودینامیکی در یکدیگر اختلاط ندارند.

$$\langle T_m \rangle = x_A T_m^A + x_B T_m^B + x_C T_m^C \quad (\text{معادله ۱۹})$$

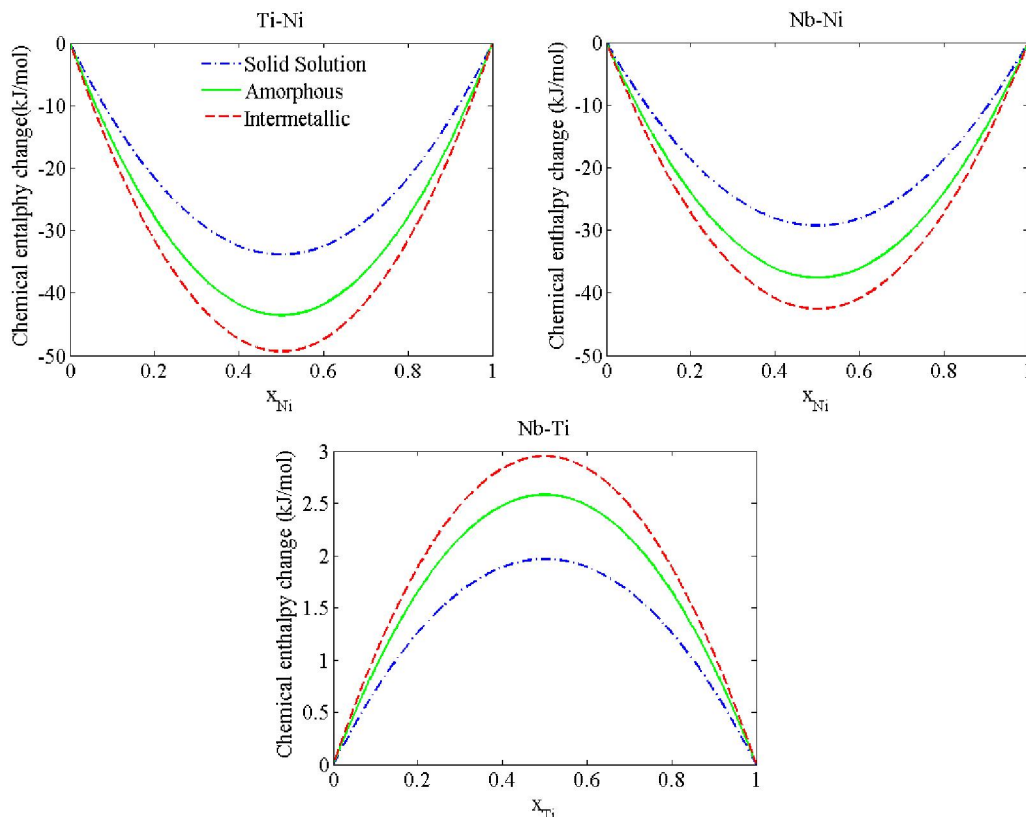
و مقدار انتروپی اختلاط با استفاده از رابطه‌ی (۲۰) بدست می‌آید:

$$(\text{معادله ۲۰})$$

$$\Delta S^s = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + x_C \ln x_C)$$

که در آن R ثابت گازها است. مشابه سامانه‌های دوتایی برای تشکیل فاز آمورف، علاوه بر انتروپی وضعیتی، تغییرات انتروپی به مقدار $3/5 \text{ J/K.mol}$ نیز به دلیل طبیعت بی‌نظم فاز آمورف در مقایسه با محلول جامد در نظر گرفته شد.

۳-۳- ارزیابی ترمودینامیکی



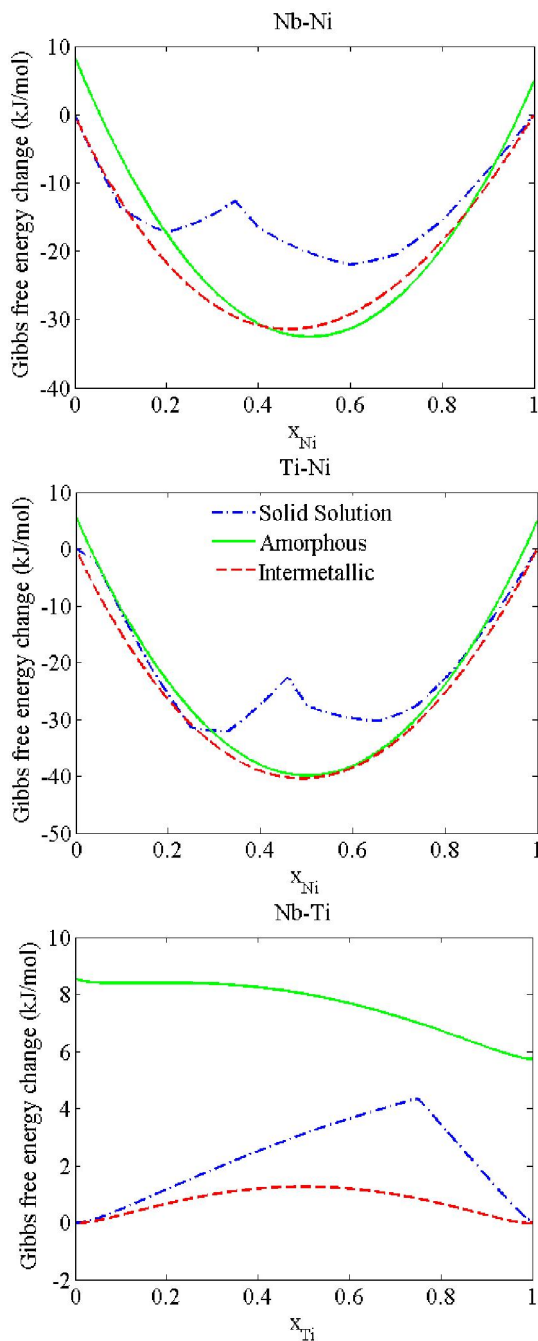
شکل ۵. تغییرات آنتالپی شیمیایی فازهای آمورف، ترکیب بین فلزی و محلول جامد سامانه‌های دوتایی Ti-Nb، Ti-Ni و Ni-Nb

بطور کلی میدما نشان داد که برای سامانه‌های دوتایی که در آن ترکیب بین فلزی و یا ساختار منظم پایدار در دمای اتاق وجود داشته باشد، ΔH مقداری منفی دارد. اما اگر ترکیب بین فلزی در سامانه دوتایی وجود نداشته باشد و علاوه بر آن دو عنصر در حالت جامد کمتر از ۱۰ درصد اتمی در یکدیگر حل

به منظور محاسبه تغییرات آنتالپی تشکیل و در نتیجه تغییرات انرژی آزاد گیبس فاز محلول جامد در سه سامانه دوتایی، آنتالپی ساختاری سامانه‌های دوتایی Ti-Nb، Ti-Ni و Ni-Nb با توجه به رابطه (۹) محاسبه شده و در شکل (۶) آورده شده است.

با توجه به اینکه در نمودار تعادلی دوتایی Ti-Nb هیچ ترکیب بین فلزی مشاهده نمی‌شود و انحلال این دو عنصر در یکدیگر کم است، می‌توان گفت نتایجی که مدل میدما پیش‌بینی کرده است با نمودار فازی دو عنصر کاملاً در تطابق است.

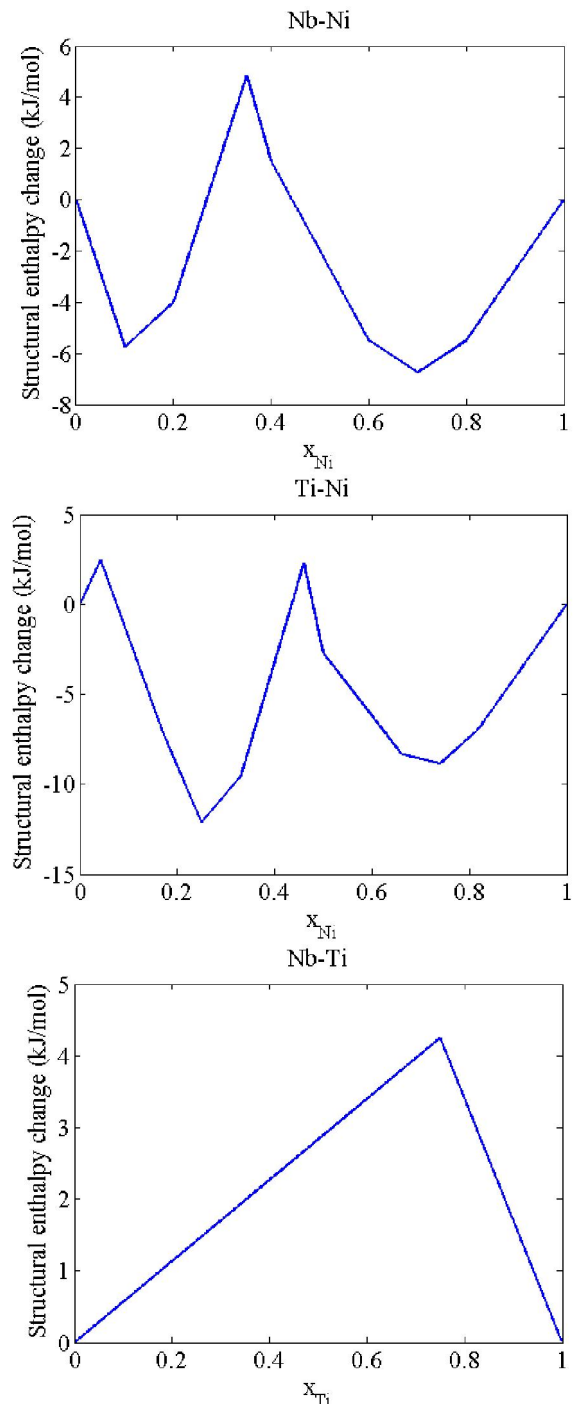
نمودار انرژی آزاد گیبس تشکیل فازهای آمورف، ترکیب بین‌فلزی و محلول جامد سامانه‌های دوتایی Ti-Nb، Ti-Ni و Ni-Nb در شکل (۷) آورده شده است.



شکل ۷. تغییرات انرژی آزاد گیبس فازهای آمورف، ترکیب بین‌فلزی و

محلول جامد در سامانه‌های دوتایی Ti-Nb و Ni-Nb، Ti-Ni

شوند، مقدار ΔH مقداری مثبت خواهد بود. در سامانه‌ای که در آن ترکیب بین فلزی یا ساختار منظم پایدار وجود ندارد، اما بیشتر از ۱۰ درصد اتمی انحلال در حالت جامد مشاهده شود، مقدار ΔH مقداری تقریباً برابر با صفر خواهد بود. نتایج تجربی نشان داده که سامانه‌هایی دارای مقدار ΔH کوچک و مثبت هستند که شامل دو فلز با ساختار بلوری یکسان بوده و عدم انحلال در حالت جامد از خود نشان دهند. علاوه بر آن با کاهش دما انحلال آنها در یکدیگر کاهش می‌یابد [۱۹].



شکل ۸. نمودار انتالپی ساختاری سامانه‌های دوتایی Ti-Nb، Ti-Ni و Ni-

Nb

گفت در ابتدای تیتانیوم در نیکل حل می‌شود و محلول جامد Ni(Ti) تشکیل می‌دهد. در نتیجه نایوبیم در نیکل و تیتانیوم حل نمی‌شود، همچنین با توجه به اینکه مقدار انرژی آزاد گیبس دو فاز آمورف و ترکیب بین فلزی تقریباً برابر بوده و منفی‌تر از انرژی آزاد گیبس محلول جامد است لذا می‌توان گفت محصول نهایی آسیاکاری مخلوطی از فازهای آمورف و ترکیب بین فلزی و یا یکی از آنهاست که از فاز محلول جامد Ni(Ti) تشکیل می‌شوند.

به منظور بررسی فازهای تشکیل شده در حین عملیات آسیاکاری مکانیکی ترکیبات استوکیومتری سه تایی، نمودار انرژی آزاد گیبس سامانه سه تایی Ni-Ti-Nb در شکل (۸) ارائه شده است:

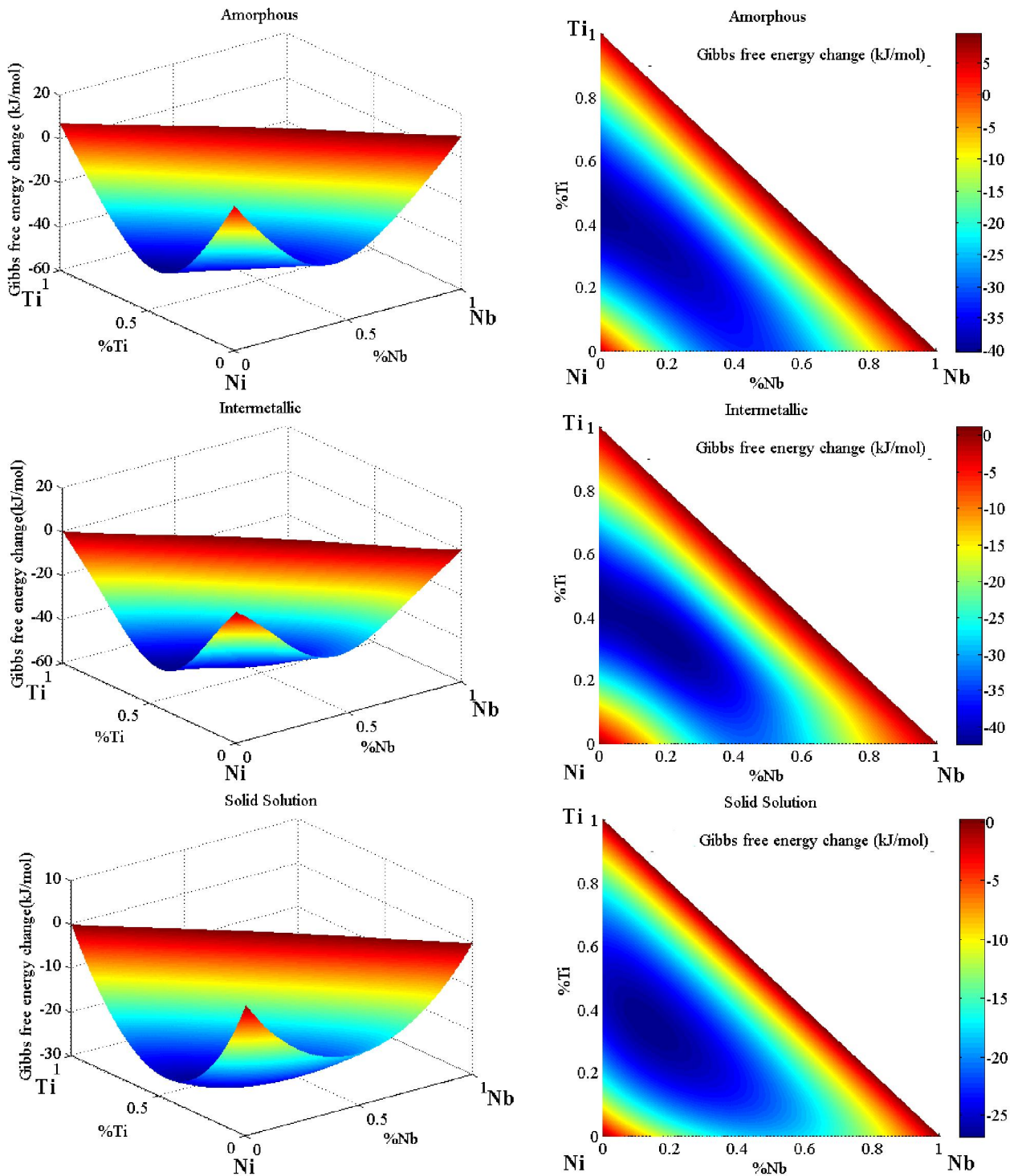
همانطور که مشاهده می‌شود با جایگزین کردن نایوبیم به جای تیتانیوم مقدار انرژی آزاد گیبس برای هر دو فاز ترکیب بین فلزی و محلول جامد به تدریج منفی‌تر می‌شود. بطوریکه ترکیباتی که در آنها حدوداً ۲۵ درصد اتمی نایوبیم جایگزین تیتانیوم شده است دارای مقدار انرژی آزاد گیبس ترکیب بین فلزی منفی‌تری نسبت به سایر ترکیبات هستند. در واقع با افزایش مقدار نایوبیم به جای تیتانیوم در ترکیب سه تایی، نیرو محرکه تشکیل فاز بین فلزی بین سه عنصر افزایش می‌یابد که البته باید توجه کرد که هیچ ترکیب بین فلزی از هر سه عنصر وجود ندارد. با جایگزین کردن نایوبیم بجای تیتانیوم، مقدار تیتانیوم ترکیب استوکیومتری کاهش می‌یابد لذا ترکیب بین فلزی NiTi کمتری تشکیل می‌شود و از طرفی نیکل اضافی به همراه نایوبیم ترکیب بین فلزی بر پایه Ni-Nb تشکیل می‌دهد.

نمودار انرژی آزاد گیبس ترسیم شده بر اساس مدل میدما برای فاز محلول جامد نایوبیم- نیکل، می‌توان گفت با افزایش مقدار نایوبیم، احتمال تشکیل محلول جامد Ni(Nb) از نظر ترمودینامیکی ممکن بوده اما با کاهش مقدار تیتانیوم و لذا کاهش مقدار محلول جامد Ni(Ti)، مقدار انرژی آزاد گیبس محلول جامد سامانه سه تایی باید مثبت‌تر شود. لذا این ناهماهنگی با مقدار پیش‌بینی شده توسط مدل نشان می‌دهد که مدل میدما توسعه یافته نیز نیاز به اصلاح دارد.

همانطور که ذکر شد با توجه به نتایج پراش پرتو ایکس، در اثر آسیاکاری مخلوط با ترکیب استوکیومتری $Ni_{0.5}Ti_{0.4}Nb_{0.1}$ ، در ساعات اولیه تا ۷/۵ ساعت، محلول جامد Ni(Ti) تشکیل می‌شود و نایوبیم در هیچکدام از دو عنصر تیتانیوم و نیکل حل نمی‌شود و پس از ۷/۵ ساعت آسیاکاری ترکیب بین فلزی NiTi تشکیل شده و پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری فاز آمورف تشکیل می‌شود که با ادامه آسیاکاری باقی می‌ماند. حضور مقداری ترکیب بین فلزی نانو ساختار در کنار فاز آمورف با نتایج TEM نیز موافقت دارد.

با توجه به شکل (۷) می‌توان گفت که در ترکیب ۵۰-۵۰ درصد اتمی تیتانیوم-نیکل، انرژی آزاد گیبس فاز محلول جامد، ترکیب بین فلزی و فاز آمورف دارای مقدار منفی است. این نشان می‌دهد نیرو محرکه ترمودینامیکی برای تشکیل هر سه فاز در حین عملیات آلیاژسازی مکانیکی وجود دارد. از آنجایی که تشکیل ترکیب بین فلزی به علت دارا بودن نظم همیشه با تأخیر همراه است و در ساعات اول آسیاکاری تشکیل نمی‌شود لذا علی‌رغم منفی‌تر بودن مقدار انرژی آزاد گیبس دو فاز آمورف و ترکیب بین فلزی پیش‌بینی می‌شود در حین عملیات آلیاژسازی مکانیکی در ابتدا تیتانیوم در شبکه نیکل حل شده و فاز محلول جامد Ni(Ti) حاصل شود.

با جایگزین کردن مقادیر استوکیومتری کم نایوبیم از آنجایی که انرژی آزاد گیبس فاز محلول جامد نیکل-نایوبیم مثبت‌تر از انرژی آزاد گیبس فاز محلول جامد تیتانیوم-نیکل است و از طرفی در سامانه دوتایی تیتانیوم-نایوبیم، انرژی آزاد گیبس هر سه فاز در اکثر ترکیبات مثبت است، لذا می‌توان از آنجایی که انرژی آزاد گیبس ترکیبات بین فلزی بر پایه Ni-Ti منفی‌تر از ترکیبات بین فلزی بر پایه Ni-Nb است، لذا با کاهش سهم ترکیبات بین فلزی بر پایه Ti-Ni و افزایش سهم ترکیبات بین فلزی بر پایه Ni-Nb، باید میزان انرژی آزاد گیبس برای ترکیبات استوکیومتری که در مرکز مثلث قرار دارند مثبت‌تر از دو سطح Ti-Ni و Ni-Nb باشد، در حالی که از روی شکل‌ها مشخص است که اینگونه نیست. بطور مشابه محلول جامد ترکیباتی که در آنها حدوداً ۲۰ درصد اتمی نایوبیم جایگزین تیتانیوم شده است نسبت به سایر ترکیبات دارای انرژی آزاد گیبس محلول جامد منفی‌تری هستند. با توجه به



شکل ۸. تغییرات انرژی آزاد گیبس فازهای آمورف، ترکیب بین فلزی و محلول جامد در سامانه سه تایی Ni-Ti-Nb

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، مخلوط نانوبلورهای ترکیب بین فلزی NiTi و فاز آمورف توسط آسیابکاری مخلوط پودری عناصر با استوکیومتری $Ni_{0.5}Ti_{0.4}Nb_{0.1}$ انجام پذیرفت. در زمان‌های اولیه آسیابکاری محلول جامد Ni(Ti) تشکیل شد و نایوبیم در هیچ‌یک از دو شبکه تیتانیوم و نیکل حل نشد. پس از ۷/۵ ساعت

آسیابکاری ترکیب بین فلزی NiTi تشکیل شد و پس از ۱۰ ساعت آسیابکاری هاله آمورف در نتایج الگوی پراش پرتو ایکس مشاهده شد. با توجه به تصاویر میکروسکپ الکترونی عبوری مشخص شد که محصول نهایی آسیابکاری مخلوطی از دو فاز بلوری و فاز آمورف می‌باشد. که با بررسی های بیشتر الگوی پراش الکترونی، حلقه‌های مربوط به ترکیب NiTi مشاهده شده که می‌توان گفت فاز بلوری مربوط به ترکیب NiTi

9. A.E.W. Jarfors, C.S. Goh, E.S. Thian, Mater. Sci. Forum 437, 2003, 475-478.
10. Mousavi, T., Karimzadeh, F., & Abbasi, M. H. Synthesis and characterization of nanocrystalline NiTi intermetallic by mechanical alloying. Materials Science and Engineering: A, 487(1-2), 2008, 46-51.
11. S. K. Sadrezaad Ph.D. & A. R. Selahi, Effect of Mechanical Alloying and Sintering on Ni-Ti Powders, Materials and Manufacturing Processes, 2004, 475-486.
12. H. Bakker, Enthalpies in Alloys: Miedema's Semi-Empirical Model, Trans. Tech. Publications, Zurich, 1998.
13. B. Zhang, W.A. Jesser, Physica B, 315, 2002, 123-132.
14. A. Takasaki, Phys. Status Solidi (a), 169, 1998, 183-191.
15. A. Suryanarayana. Mechanical alloying and milling. J. Progress in Materials. Sci. 46, 2001, 1-184.
16. Shirani Bidabadi, M.H. Enayati, E. Dastanpoor, R.A. Varin, M. Biglari, Nanocrystalline intermetallic compounds in the Ni-Al-Cr system synthesized by mechanical alloying and their thermodynamic analysis, Journal of Alloys and Compounds, 581, 25 December 2013, 91-100.
17. A.R. Miedema and A.K. Neissen, Volume effects upon alloying of two transition metal, Physica, 114B, 1982, 367-374.
18. G. J. Van der Kolk, A. R. Miedema and A. K. Niessen Philips, on the composition range of amorphous binary transition metal alloys, Journal of the Less-Common metal, 145, 1988, 1-17.
19. A.R. Miedema, R. Boom* and F. R. DE Boer, on the heat of formation of solid alloys, Journal of the Less-Common Metals, 41, 1975, 283 - 298.
20. A.W. Weeber, Application of the Miedema model to formation enthalpies and crystallisation temperatures of amorphous alloys, J. Phys. F: Met. Phys. 17, 1987, 809-813, Printed in the UK.
21. L.J. Gallego, J.A. Somoza, J.A. Alonso, J. Phys. Condens. Mat. 2, 1990, 6245-6250.
22. P.I. Loeff, A.W. Weeber, A.R. Miedema, J. Less-Common Met. 140, 1988, 299-305.
- است. لذا نتایج نشان داد فاز نهایی فرایند آلیاژسازی مکانیکی مخلوطی از فاز آمورف و ترکیب بین فلزی NiTi است. به منظور تخمین فازهای تشکیل شده بر اساس روابط ترمودینامیکی از مدل میدما استفاده شد و ترمودینامیک سامانه‌های دوتایی Ni-Ti، Ni-Nb و Ti-Nb و سامانه سه تایی Ni-Ti-Nb با استفاده از مدل بررسی شد که نشان داد دو فاز آمورف و ترکیب بین فلزی NiTi دارای مقدار انرژی آزاد گیبس منفی تری نسبت به فاز محلول جامد هستند. لذا نیروی محرکه ترمودینامیکی برای تشکیل هردوفاز در محصول نهایی وجود دارد، که با نتایج حاصل از XRD و TEM کاملاً در تطابق بود.

مراجع

- Otsuka K, Ren X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys. Progress in Materials Science, 50(5), 2005, 511-678.
- Cai W, Meng XL, Zhao LC. Recent development of NiTi-based shape memory alloys. Current Opinion Solid State and Materials Science, 2005.
- Cai W, Lu X L, Zhao L C. Damping behavior of NiTi-based shape memory alloys. Materials Science and Engineering: A, 394(1-2), 2005, 78-82.
- Drenchev, B., Spassov, T. Electrochemical hydriding of amorphous and nanocrystalline NiTi-based alloys. Journal of Alloys and Compounds, 441(1-2), 2007, 197-201.
- Piao, M., MIAZAKI, S., Otsuka, K., & Nishida, N. Effects of Nb addition on the microstructure of Ti-Ni alloys. Materials Transactions-JIM, 33(4), 1992, 337-345.
- He XM, Rong LJ, Yan DS, Li YY. NiTiNb wide hysteresis shape memory alloy with low niobium content. Materials Science and Engineering A, 2004.
- J. Frenzel, Z. Zhang, K. Neuking, and G. Eggeler, High Quality Vacuum Induction Melting of Small Quantities of NiTi Shape Memory Alloys in Graphite Crucibles, J. Alloys Compd., 385, 2004, 214-223.
- D.S. Grummon, J.A. Shaw, A. Gremillet, Appl. Phys. Lett. 82, 2003, 2727-2729.