



Investigating the Effect of the Presence of TiO₂ particles on the Preventing of the Growth of NiTi Granules during the Sintering Process*

Research Article

Hadi Nasiri^{1*}, Morteza Golmohammadi²

DOI: [10.22067/jmme.2022.76601.1051](https://doi.org/10.22067/jmme.2022.76601.1051)

1. Introduction

Nowadays, the use of nano materials is widespread in various industries due to their unique properties compared to coarse materials. The known methods for producing nano materials are: co-precipitation, mechanical alloying, use of colloidal solutions, combustion and supercritical water-based methods.

By increasing the temperature during the sintering process, recovery, recrystallization and especially grain growth are observed. The increasing concentration of vacancies and the reduction of preventing barriers of the movement of grain boundaries lead to grain growth. For stopping the grain growth phenomenon, strategies should be adopted to prevent the movement of grain boundaries. One of these solutions is the use of fine sediment particles or secondary phase particles. These particles prevent the movement of dislocations or slow down their movement. So, grain growth will be stopped or delayed at high temperatures. In other words, the grain growth process will not occur during annealing

In this study, TiO₂ has been used as the secondary phase in NiTi alloy nanostructure powder. This oxide is a thermally and chemically stable compound. From the price point of view, it is considered a cheap oxide, which has an acceptable abundance. The purpose of adding this oxide is to prevent the growth of NiTi phase grains during the sintering process.

2. Materials and Method

In this article, in order to investigate the effect of the presence of TiO₂ on maintaining the nanostructure of milled NiTi alloy, two samples were produced by mechanical alloying method from nickel and titanium elemental powder. One of the samples contains TiO₂ as the raw material. The samples were ground in a planetary mill with a speed of 250 rpm and a balls to powder ratio of 30:1 in a controlled atmosphere. In order to reach the same crystallite size for both samples, the milling time was chosen for 36 hours for the sample without TiO₂ and 22 hours for the sample with TiO₂.

Then the samples were pressed at 700 MPa and sintered in a furnace with a temperature of 900°C. After milling and sintering, XRD test was taken. The size of crystallites was estimated by Williamson-Hall method. DSC test (SETYS Evolution-175 model - SETARAM) was used to check the energy released during the annealing process. In order to simulate isothermal processes, the powder samples were heated at the maximum speed of the machine (100°C/min) to the test temperatures, and then were heated at a rate of one degree per minute for 2500 s.

3. Results and Discussion

Figure 1 shows the XRD patterns of samples after milling. As it is clear in the figure, NiTi peaks are clearly seen in both samples. Therefore, the powders are pre-alloyed before sintering. In this figure, the XRD of the samples after sintering are also shown. As can be clearly seen in both samples, the increase in the intensity of the peaks while the positions of desired peaks do not change indicates an increase in the size of the crystallites while no phase change happened in the samples.

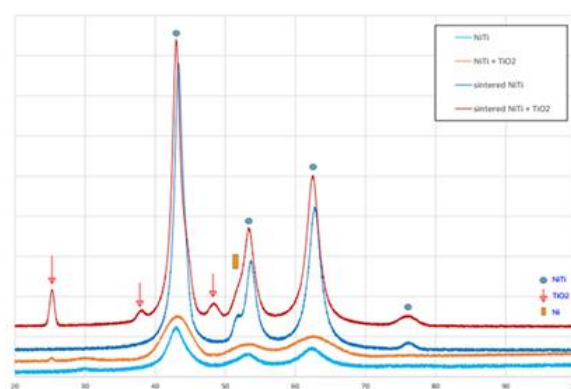


Figure 1- XRD results for milled and sintered samples.

Figure 2 a and b shows the DSC diagrams. The area under each peak represents the energy released during

*Manuscript received: 09 May 2022, Revised, 13 July 2022, Accepted, 05 September 2022.

¹ Corresponding Author, Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Birjand University of Technology, Birjand, Iran.

Email: nasiri@birjandut.ac.ir

² Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Birjand University of Technology, Birjand, Iran.

heating. Therefore, the conversion fraction at a certain time is proportional to the area under the peak at that time. In Figure 2 c and d, the changes of the transformed fraction with time at different temperatures are shown. In the graphs, it is clear that for both samples, the time to complete the annealing process has decreased with the increase of the test temperature.

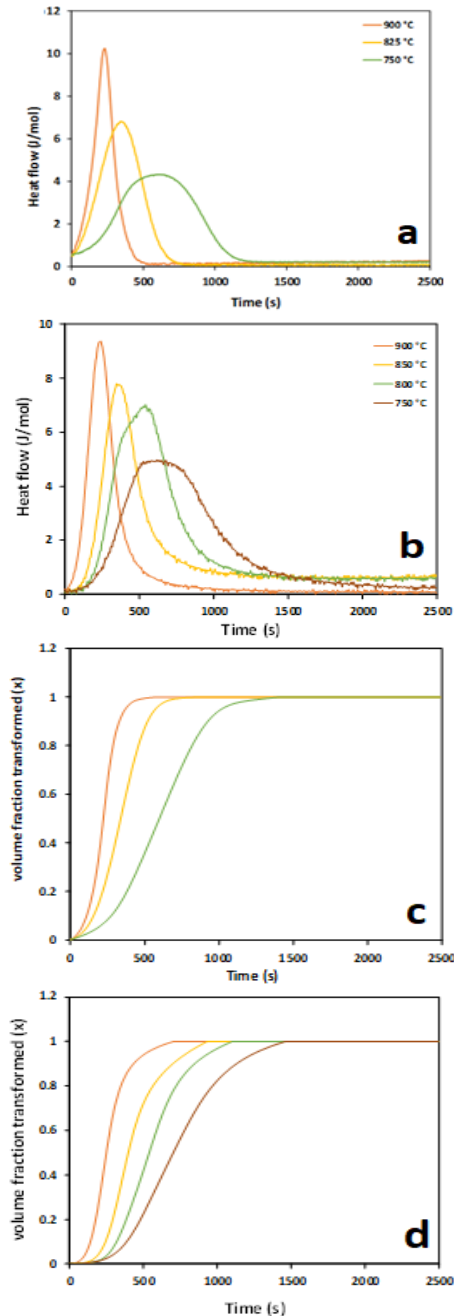


Figure 2- a and b: DSC diagrams for the milled samples (a in the presence of TiO₂, b: absence of TiO₂), c and d: the transformation fraction diagram based on time.

4- Conclusion

- 1- Milled NiTi powder showed an increase in size from the initial crystallite size of 198 nm to 987 nm after annealing at 900 °C, but the crystallite size of NiTi powder containing TiO₂ changed from 191 nm to 461 nm.
- 2- The activation energy of particle coarsening transformation during sintering was 31.85 and 96.47 KJ for the sintered NiTi samples without and with TiO₂, respectively. Also, the nucleation energy barriers were 93.9 and 75.7 KJ, respectively. The grain growth activation energy was calculated as 13.4 and 14.4 KJ, respectively.
- 3- The values of *a* (nucleation type representative) and *c* (growth control method) for NiTi and NiTi along with TiO₂ were estimated as 0.9, 0.5 and 0.58, 1, respectively. These values indicated the reduction of the nucleation rate during annealing for both samples. The grain growth in the sample without TiO₂ is controlled by diffusion while for the sample containing TiO₂, grain boundary movement controls the growth.



بررسی تأثیر حضور ذرات اکسید تیتانیوم در جلوگیری از رشد دانه‌های NiTi در فرایند تف جوشی*

مقاله پژوهشی

هادی نصیری^(۱) مرتضی گل محمدی^(۲)

DOI: 10.22067/jmme.2022.76601.1051

چکیده یکی از مشکلات تف جوشی مواد نانو اندازه، رشد دانه در حین این فرایند است. از آنجایی که کارایی‌های منحصر به فرد مواد نانو تا زمانی که در محدوده اندازه زیر ۱۰۰ نانومتر باشند، وجود دارد، به منظور جلوگیری از این پدیده و کاهش سرعت رشد دانه‌ها راهکارهای مختلفی از جمله افزودن ذرات اکسیدی اتخاذ می‌شود. در این پژوهش از ذرات اکسید تیتانیوم به علت دارا بودن پایداری حرارتی مناسب به میزان ده درصد برای جلوگیری از رشد دانه‌های آلیاژ نانو ساختار NiTi در هنگام عملیات تف جوشی استفاده شد. چگونگی تأثیر ذرات اکسید تیتانیوم توسط آزمون‌های پراش پرتو ایکس و گرماسنج تفاضلی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور دو گروه نمونه تهیه شدند، یک گروه از نمونه‌ها بدون حضور اکسید تیتانیوم و گروه دیگر در حضور این اکسید مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج بررسی سینتیکی در شرایط هم‌دم و غیرهم‌دم بر روی هر دو گروه نمونه نشان داد، رشد دانه‌ها بعد از فرایند، در حضور این اکسید تا دو برابر اندازه اولیه و قبل از تف جوشی رخ داد. اما میزان رشد در عدم حضور اکسید تیتانیوم تا پنج برابر افزایش یافت. علت این مسئله، میزان انرژی فعال سازی لازم برای رشد دانه‌ها است. این انرژی در نمونه بدون اکسید تیتانیوم برابر ۳۱/۸۵ کیلوژول و در نمونه با حضور ده درصد از این اکسید برابر ۴۷/۹۶ کیلوژول بوده است. همچنین نتایج برای دو گروه بدون اکسید و در حضور اکسید، برای سد انرژی جوانه‌زنی به ترتیب برابر ۹/۹۳ و ۷/۷۵ کیلوژول و برای انرژی فعال سازی رشد دانه به ترتیب ۱۳/۴ و ۱۴/۴ کیلوژول بر اساس داده‌های DSC محاسبه شد.

واژه‌های کلیدی رشد دانه، اکسید تیتانیوم، نانو ساختار NiTi، سینتیک.

Investigation on the presence of titanium oxide particles effect in preventing the growth of NiTi granules in the sintering process

Hadi Nasiri Morteza Golmohammadi

Abstract Grain growth during sintering of nanomaterial is one of the main drawback is this process. Since the nanomaterials maintain their unique performance as long as their size does not exceed a specific size range, various strategies, including the addition of oxide particles, are adopted to prevent this phenomenon and to slow down grain growth. In this research, titanium oxide particles were used to prevent the growth of NiTi nanostructured alloy grains during sintering operations due to their suitable thermal stability with amount of 10 wt.%. The effect of titanium oxide particles was investigated by X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC) analyses. For this purpose, two groups of samples including with and without presence of titanium oxide were prepared and studied. The results of kinetic analysis on both sample groups showed that grain growth occurred after the process, in the presence of this oxide, up to twice the initial size and before sintering. But the growth rate in the absence of titanium oxide increased up to five times. The reason for this is the amount of activation energy required for grain growth. This energy was 31.85 kJ in the sample without titanium oxide and 47.96 kJ in the sample with the presence of 10% of this oxide. Also, based on DSC data, the barrier energy were calculated as 9.93 and 7.75 kJ, and the grain growth activation energy were calculated as 13.4 and 14.4 kJ, for the samples with out and with titanium oxide respectively.

Key Words: Grain Growth, TiO₂, NiTi, DSC.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۲/۱۹ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۱/۶/۱۴ می‌باشد.

(۱) نویسنده مسئول، استادیار گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه صنعتی بیرجند، بیرجند، ایران. Email: nasiri@birjandut.ac.ir

(۲) استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی معدن، عمران و شیمی، دانشگاه صنعتی بیرجند، بیرجند، ایران.

مقدمه

[12-14].

در این مطالعه از اکسید تیتانیوم به عنوان فاز ثانویه در پودر نانو ساختار آلیاژ NiTi استفاده شده است. این اکسید یک ترکیب پایدار از لحاظ حرارتی و شیمیایی است. از جنبه قیمتی نیز یک اکسید ارزان قیمت محسوب می‌شود که فراوانی قابل قبولی نیز دارد. هدف از افزودن این اکسید، جلوگیری از رشد دانه‌های فاز زمینه NiTi در حین فرایند تفجوشی است [5,15,16].

مواد و روش تحقیق

در این مقاله به منظور بررسی اثر اکسید تیتانیوم بر حفظ نانو ساختار آلیاژ نایتینول آسیا کاری شده، دو نمونه با روش آلیاژسازی مکانیکی از پودر عنصری نیکل و تیتانیوم تولید شده است که یکی از نمونه‌ها حاوی اکسید تیتانیوم به عنوان ماده اولیه می‌باشد. نمونه‌ها در آسیاب سیاره‌ای با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه و نسبت گلوله به پودر ۳۰ به ۱ در اتمسفر کنترل شده آسیا کاری شده‌اند. برای رسیدن به اندازه کریستالیت یکسان برای هر دو نمونه زمان آسیا کاری برای نمونه بدون اکسید تیتانیوم ۳۶ ساعت و برای نمونه دارای اکسید تیتانیوم ۲۲ ساعت انتخاب شد. سپس نمونه‌ها با فشار ۷۰۰ مگاپاسکال پرس سرد شده و در کوره با دمای ۹۰۰ °C تفجوشی شدند. پس از آسیا کاری و تفجوشی از نمونه‌ها تست XRD گرفته شد تا اندازه کریستالیت‌های آن با روش ویلیامسون-هال تخمین زده شود.

برای بررسی انرژی آزاد شده در حین فرایندهای آنیل در زمان تفجوشی از تست DSC (مدل SETYS Evolution-175) (مدل SETARAM -) استفاده شد. به منظور شبیه‌سازی فرایندهای هم‌دما نمونه‌های پودری با حداکثر سرعت دستگاه (۱۰۰ °C/min) تا دماهای انجام تست گرم شدند و بعد از آن با سرعت یک درجه بر دقیقه به مدت ۲۵۰۰s گرم شده‌اند.

نتایج و بحث

در شکل (۱) طیف‌های XRD دو نمونه بعد از آسیاکاری دیده می‌شود. همان‌طور که در شکل مشخص است، در هر دو نمونه پیک‌های NiTi به وضوح دیده می‌شوند. بنابراین پودرها قبل از تفجوشی به صورت پیش‌آلیاژی درآمده‌اند. در این شکل همچنین طیف‌های XRD نمونه‌ها پس از تفجوشی نیز آورده شده است که به وضوح در هر دو نمونه افزایش ارتفاع پیک‌ها و عدم تغییر در محل پیک‌ها قابل مشاهده است که نشان‌دهنده افزایش اندازه کریستالیت‌ها و عدم تغییر فازی در نمونه‌ها در حین

امروزه استفاده از مواد نانو به علت خواص منحصر به فرد خود نسبت به مواد درشت‌دانه در صنایع مختلفی رواج یافته است. ریزدانه بودن سبب می‌شود تا مواردی همچون دمای ذوب کاهش یابد در نتیجه تولید محصول راحت‌تر است. از لحاظ خواص مکانیکی، ریز دانه شدن سبب ارتقای موارد مختلفی مخصوصاً مقاومت به سایش می‌شود. روش‌های شناخته شده برای تولید مواد نانو عبارتند از: هم‌رسوبی، آلیاژسازی مکانیکی، استفاده از محلول‌های کلئیدی، احتراق و آب فوق بحرانی [3-1]. در بعضی از موارد مواد پودری نانو اندازه، به تنهایی کاربرد بالایی ندارند و به همین منظور نیاز به یک مرحله تفجوشی برای ساخت یک قطعه کامل است. یکی از معضلات این عمل، بالا بودن دما و در نتیجه احتمال رشد ذرات نانو است. اگر رشد ذرات به بیشتر از حد نانو رخ بدهد، کیفیت خواص ماده نیز کاهش می‌یابد [4,5]. با افزایش دما در فرایند تفجوشی، رخ‌دادهایی از قبیل: بازیابی، تبلور مجدد و به‌ویژه رشد دانه مشاهده می‌شود. دلیل رشد کریستالیت‌ها، باز شدن قفل نابه‌جایی‌ها در اثر مکانیزم‌های صعود، افزایش تعداد تپی‌جای‌ها و در نهایت کاهش موانع جلوگیری از حرکت مرزهای دانه است. به همین منظور باید راهکارهایی برای جلوگیری از حرکت مرز دانه‌ها اتخاذ کرد. یکی از این راه‌حل‌ها، استفاده از ذرات رسوبی ریز و یا ذرات فاز ثانویه است. به طوری که این ذرات مانع حرکت نابه‌جایی‌ها شوند و یا حرکت آنها را کند کنند، در نتیجه رشد دانه در دمای بالا متوقف و یا به تعویق خواهد افتاد. به عبارت دیگر، فرایند رشد دانه در حین تفجوشی رخ نخواهد داد [6-9]. استفاده از ذرات ثانویه که ماهیت پایداری شیمیایی و دماهای ذوب بالا داشته باشند و همچنین بتوانند به صورت همگن در زمینه اصلی توزیع یابند تا بیشترین مقدار هم‌دوستی را در فصل مشترک با زمینه ایجاد کنند. استفاده از ذرات ثانویه یک راه حل ساده و مقرون به صرفه است. بیشتر مواد اکسیدی دارای این خاصیت هستند و در میان آنها TiO_2 به علت در دسترس بودن، قیمت پایین و پایداری شیمیایی بسیار بالا جزو پرکاربردترین آنها است [10,11]. استفاده از داده‌های به دست آمده از آزمون DSC و DTA یک روش مرسوم برای مطالعه سینتیکی فرایندهای مختلف و از آن طریق محاسبه انرژی فعال‌سازی است. در این روش، با توجه به وابستگی فرایند به دما و زمان می‌توان با اعمال سرعت‌های حرارت‌دهی مختلف و استخراج داده‌های مربوط به پیک گرم‌زا، داده‌ها را با مدل‌های مختلف انطباق داد و از آنجا انرژی فعال‌سازی را به دست آورد

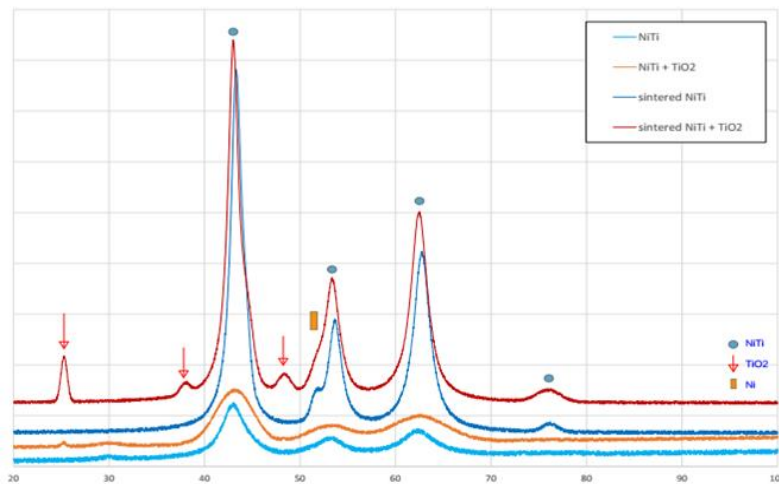
تفجوشی است.

برای محاسبات استفاده شده است که نتایج آن در جدول (۱) آورده شده است. اندازه کریستالیت در هر دو نمونه بعد از آلیاژسازی مکانیکی تقریباً یکسان است در حالی که بعد از تفجوشی تفاوت قابل ملاحظه بین آنها دیده می‌شود. علت آن به ممانعت از حرکت مرزدانه و نابه‌جایی توسط ذرات TiO_2 نسبت داده می‌شود. برای بررسی دقیق‌تر این موضوع از نمونه تست‌های DSC هم‌دما در دماهای مختلف مطابق جدول (۲) گرفته شده است

در نمونه‌ی حاوی ذرات TiO_2 پیک‌های کوچکی مربوط به آن قابل تشخیص هستند که بعد از تفجوشی با وضوح بیشتری قابل رؤیت هستند. مقدار کرنش شبکه (ϵ) و اندازه کریستالیت‌ها (d) بر اساس رابطه‌ی ویلیامسون- هال تخمین زده شد [17]:

$$B \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{d} + 2\epsilon \sin \theta \quad (1)$$

در این رابطه، B پهنای پیک در نصف ارتفاع، λ طول موج اشعه ایکس ($\lambda_{Cu} = 164.51 \text{ pm}$)، است. از ۳ پیک اصلی NiTi



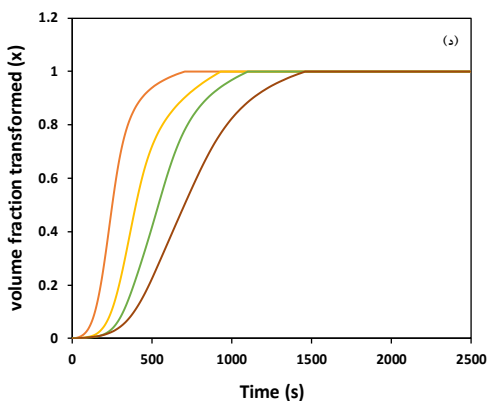
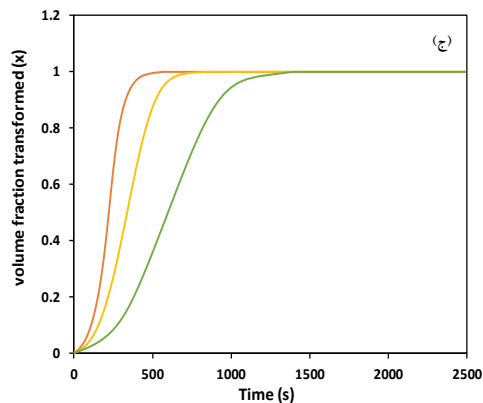
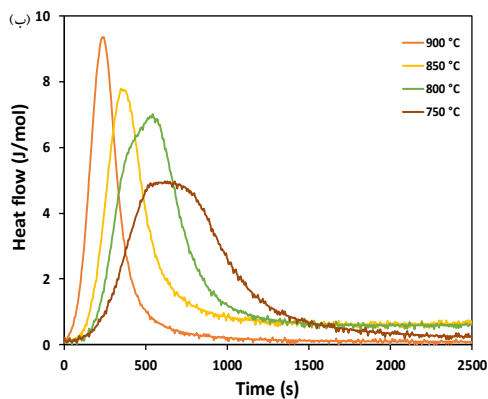
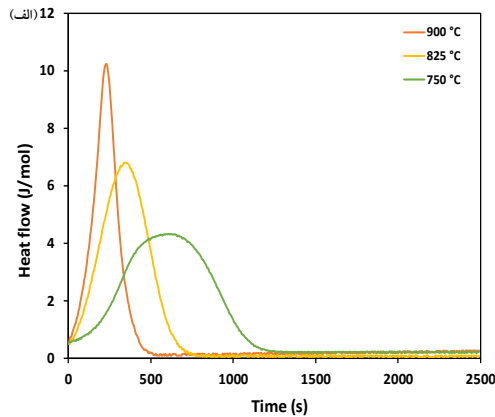
شکل ۱ نتایج آزمون XRD برای نمونه آسیاکاری شده و تفجوشی شده

جدول ۱ نتایج به‌دست آمده از الگوهای پراش

اندازه کریستالیت nm	کرنش شبکه %	نمونه
۱۹۸	۵/۹	NiTi
۱۹۱	۱۰	NiTi + TiO_2
۹۸۷	۱/۳	Sintered NiTi
۴۶۲	۲/۷	Sintered NiTi + TiO_2

جدول ۲ شرایط آزمایش DSC

E(KJ)	n میانگین	n	دمای انجام آزمایش (°C)	درصد TiO_2
۴۷/۹۶	۳/۵۸	۳/۳۹	۷۵۰	۱۰
		۳/۶۸	۸۰۰	
		۳/۹۲	۸۵۰	
		۳/۳	۹۰۰	
۳۱/۸۵	۲/۴	۲/۴۴	۷۵۰	۰
		۴/۴۹	۸۲۵	
		۴/۳۱	۹۰۰	



شکل ۲ (الف) و (ب) نمودارهای DSC برای نمونه‌های آسیاکاری شده (الف: در حضور اکسید تیتانیوم، ب: عدم حضور اکسید تیتانیوم)، (ج) و (د) نمودار کسر استحاله انجام شده بر حسب زمان

در حین تف‌جوشی پدیده‌های مختلفی رخ می‌دهد و باعث می‌شود نانو ساختار حاصل از آلیاژسازی مکانیکی از بین برود. این فرایندها وابسته به دما و زمان هستند و به‌وسیله معادله اورامی قابلیت مدل شدن را دارا هستند [18]:

$$x(t) = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (2)$$

در این معادله x کسر انجام استحاله و n ثابت و K برابر:

$$K(T) = K_0 \exp(-E_{\text{eff}} / RT) \quad (3)$$

انرژی فعال سازی مؤثر برای تمام استحاله با E_{eff} نشان داده شده است و R ثابت گازها و K_0 ثابت معادله است، که به آن فاکتور فرکانس گفته می‌شود. برای یک دمای خاص K مقدار ثابتی است. ثابت n به صورت زیر در نظر گرفته می‌شود:

$$n = a + bc \quad (4)$$

که a معرف نوع جوانه‌زنی است: اگر $a=0$ باشد یعنی فقط در ابتدای استحاله رخ می‌دهد و در حین استحاله جوانه‌زنی انجام نمی‌شود، اگر $0 < a < 1$ باشد یعنی در حین انجام استحاله سرعت جوانه‌زنی کم می‌شود، اگر $a=1$ باشد یعنی سرعت جوانه‌زنی در حین انجام استحاله ثابت است و اگر $a > 1$ باشد یعنی سرعت جوانه‌زنی در حین انجام استحاله زیاد می‌شود. بعد رشد جوانه‌ها با b مشخص می‌شود (۱، ۲ و ۳). c نحوه‌ی کنترل رشد را بیان می‌کند: $c=0/5$ نشان‌دهنده‌ی کنترل رشد با نفوذ است و $c=1$ کنترل با فصل مشترک را بیان می‌کند [19].

در شکل (۲-الف) و (۲-ب) نمودارهای DSC با دماهای مختلف نشان داده شده است. مساحت زیر هر پیک نشان‌دهنده انرژی آزاد شده در حین گرمایش است. بنابراین کسر انجام استحاله در یک زمان مشخص با مساحت زیر پیک در آن زمان متناسب است. در شکل (۲-ج) و (۲-د) تغییرات کسر تحول‌یافته با زمان در دماهای مختلف نشان داده شده است. در نمودارها مشخص است که برای هر دو نمونه با افزایش دمای تست زمان به اتمام رسیدن فرایندهای آنیل کاهش پیدا کرده است.

با رسم نمودارهای $\ln[-\ln(1-x)]$ در مقابل $\ln(t)$ می‌توان مقادیر n و K در رابطه اورامی به دست آورد که n شیب خط و K عرض از مبدأ است. هم‌چنین، با رسم نمودار $\ln(t)$ نسبت به $1/T$ از روی شیب خط می‌توان مقدار انرژی فعال‌سازی برای انجام تحول به دست آورد. این نمودار برای نمونه بدون و با TiO_2 در شکل (۳) رسم شده است و مقادیر به دست آمده در جدول (۲) گزارش شده است.

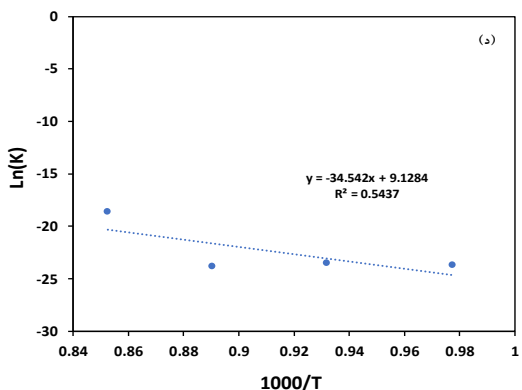
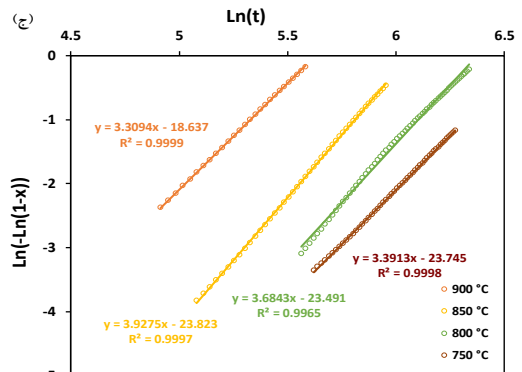
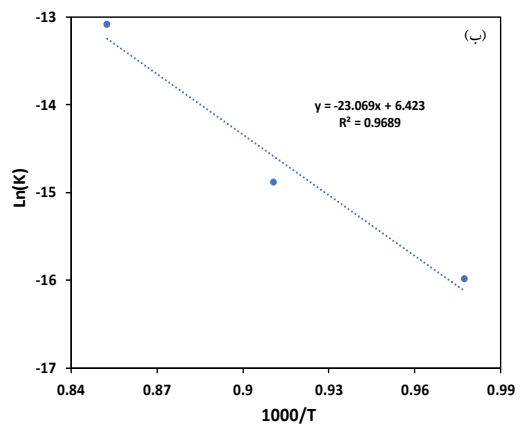
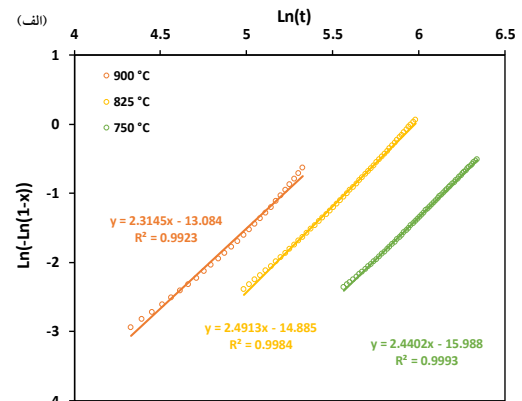
با توجه به رشد دانه در حین آنیل که به صورت سه‌بعدی است مقدار b در رابطه (۴) برابر ۳ است. بر این اساس مقدار c برای نمونه بدون TiO_2 باید $0/5$ باشد تا مقدار n بتواند کمتر از ۳ باشد. به بیان دیگر در نمونه بدون TiO_2 مکانیزم کنترل‌کننده رشد دانه‌ها در حین آنیل وابسته به نفوذ است، بنابراین دما بر سرعت رشد دانه بسیار تأثیرگذار است.

با توجه به مقادیر b و c برای نمونه بدون TiO_2 ، مقدار a برابر $0/9$ است که نشان‌دهنده کاهش نرخ جوانه‌زنی در حین فرایند آنیل است. این نتیجه اخیر با فرایندهای آنیل فلزات که ابتدا به دلیل دانسیته بالای ناهم‌جایی‌ها بازیابی و تبلور مجدد سریع انجام می‌شوند هم‌خوانی دارد. در مورد نمونه حاوی TiO_2 نیز مقدار b در معادله (۴)، با توجه به رشد سه‌بعدی دانه‌ها در حین آنیل، برابر ۳ است. با در نظر گرفتن شرایط جوانه‌زنی در حین آنیل در فلزات که بیان شد، مقدار a باید عددی کمتر از ۱ باشد بنابراین مقدار c را ۱ در نظر می‌گیریم تا n بتواند عددی بزرگتر از ۳ به دست آید؛ یعنی رشد دانه در نمونه حاوی TiO_2 توسط مکانیزم حرکت مرز دانه کنترل می‌شود. این موضوع را می‌توان به خاصیت قفل‌کنندگی ذرات فاز دوم نسبت داد؛ در حقیقت ذرات TiO_2 که با آسیاکاری در زمینه پراکنده شده‌اند می‌توانند مرزدانه‌ها را قفل کنند و مانع رشد دانه در حین تف‌جوشی بشوند. مقدار a از معادله (۴) برای نمونه حاوی TiO_2 برابر $0/53$ به دست می‌آید. کمتر بودن مقدار a در نمونه حاوی TiO_2 نسبت به نمونه بدون TiO_2 نشان می‌دهد که در مراحل اولیه آنیل جوانه‌های بیشتری در نمونه حاوی TiO_2 زده می‌شود.

مقدار سد انرژی فعال‌سازی فرایندهای آنیل در نمونه حاوی TiO_2 بیشتر از نمونه‌های بدون TiO_2 است؛ یعنی رشد دانه در نمونه حاوی TiO_2 سخت‌تر است و انتظار اندازه دانه کمتری در آن بعد از تف‌جوشی می‌رود که این نتایج با مقادیر اندازه دانه به دست آمده از XRD منطبق است. مقدار انرژی فعال‌سازی به دست آمده از رابطه اورامی، برآیند سد انرژی رشد (E_g) و جوانه‌زنی (E_n) است که با رابطه ذیل قابل تفکیک از هم هستند [18,19]:

$$E_{eff} = E_n + bcE_g \quad (5)$$

که مقادیر b و c همان مقادیر رابطه (۴) هستند. راه تخمین مقدار سد انرژی جوانه‌زنی استفاده از نمودارهای DSC هم‌دما است. از نمودارهای DSC مشخص است که وابستگی زمان انجام

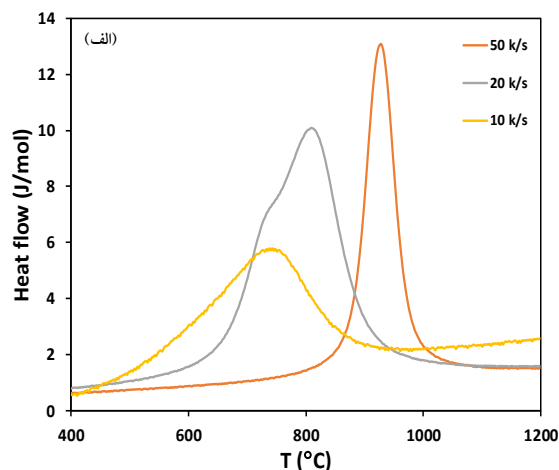


شکل ۳ نمودارهای $\ln[-\ln(1-x)]$ در مقابل $\ln k$ در مقابل $1000/T$ ، برای محاسبه n و E بدون حضور (الف) و در حضور اکسید تیتانیوم (ب) و (ج) و (د).

تفجوشی از دو نمونه پودرهای NiTi، با و بدون TiO₂ تست DTA با گرمایش پیوسته نیز به عمل آمد که در آن هر نمونه با سه سرعت گرمایش متفاوت از دمای محیط تا دمای ۱۰۰۰°C گرم شد. نتایج در شکل (۵) قابل مشاهده است که با افزایش سرعت گرمایش پیک نمودار به دماهای بالاتر منتقل شده و ارتفاع آن نیز افزایش یافته است. این رفتار در هر دو نمونه دیده می‌شود هر چند که در نمونه حاوی TiO₂ شدت این تغییرات کمتر است. کمتر بودن سد انرژی فعال‌سازی جوانه‌زنی در نمونه حاوی TiO₂ باعث می‌شود که سرعت شروع فرایندها بیشتر باشد و در نتیجه افزایش سرعت گرمایش (کاهش زمان) تأثیر کمتری بر دمای پیک نمودار DTA داشته باشد. همچنین نمودارهای مربوط به نمونه دارای TiO₂ پیک‌های پهن‌تری دارد که دلیل آن سخت‌تر بودن رشد دانه و در نتیجه زمان‌بر بودن تحول است. با استفاده از معادله کسینجر می‌توان سد انرژی فعال‌سازی فرایندهای آنیل را محاسبه کرد [18-19]:

$$\ln(T^2/\beta) = E/RT + \text{const} \quad (7)$$

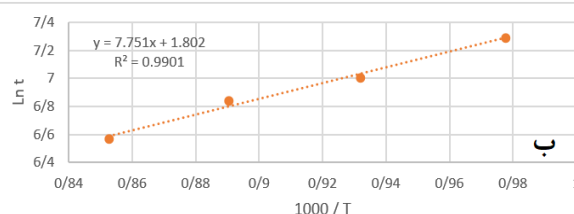
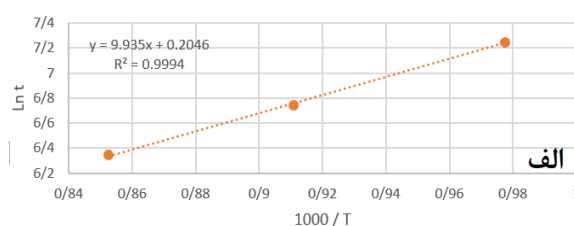
در این معادله β سرعت گرمایش و T دمای پیک و E سد انرژی فعال‌سازی است. شیب خط نمودار $\ln(T^2/\beta)$ به $1/RT$ نشان‌دهنده انرژی فعال‌سازی است که در شکل (۵-ب) و (۵-د) نمودارهای مربوط قابل مشاهده است. انرژی فعال‌سازی تحول در نمونه بدون TiO₂ ۴۱ کیلو ژول و در نمونه حاوی TiO₂ ۵۴ کیلو ژول محاسبه شد. این نتایج با نتایج حاصل از DSC در شرایط هم‌دما هماهنگی دارد و به عبارتی سد انرژی فعال‌سازی برای نمونه حاوی TiO₂ بیشتر است.



آنیل به دما بسیار زیاد است؛ این وابستگی توسط یک معادله آرنیوسی قابل توصیف است [18,19]:

$$t_i = t_0 \exp(E_n/k_B T) \quad (6)$$

t زمان انجام فرایندهای آنیل، E_n سد انرژی فعال‌سازی جوانه‌زنی، T دمای انجام آنیل و k_B ثابت بولتزمن است. شیب خط رگرسیون نمودار $\ln t$ به $1/T$ نشان‌دهنده مقدار سد انرژی جوانه‌زنی است. نمودارهای مربوط برای نمونه‌های با و بدون TiO₂ در شکل (۴) رسم شده است.



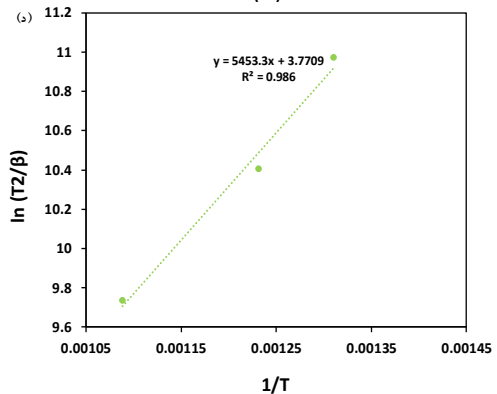
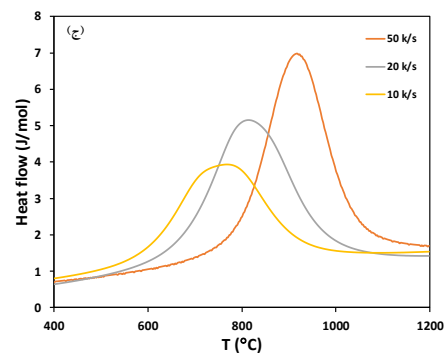
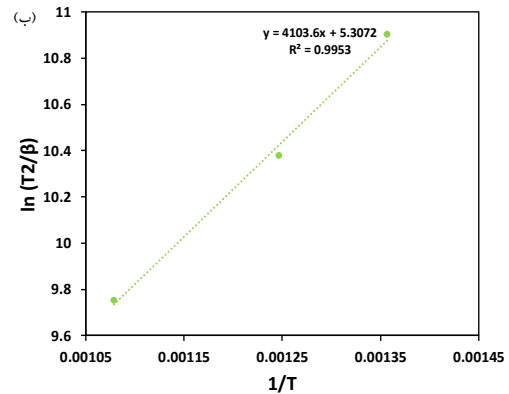
شکل ۴ نمودار $\ln t$ به $1000/T$ برای محاسبه سد انرژی جوانه‌زنی: (الف) بدون حضور اکسید، (ب) در حضور اکسید

مقدار سد انرژی جوانه‌زنی برای نمونه بدون TiO₂ ۹/۹۳ KJ و برای نمونه با TiO₂ ۷/۷۵ KJ به دست آمده است. این مقادیر نشان می‌دهد که در نمونه‌های حاوی TiO₂ جوانه‌زنی راحت‌تر انجام می‌شود. این نتایج با مقدار a محاسبه شده برای نمونه‌ها هماهنگی دارد و مؤید این موضوع است که نرخ جوانه‌زنی در اوایل فرایند آنیل در نمونه حاوی TiO₂ بیشتر است. با توجه به رابطه (۵) مقدار سد انرژی فعال‌سازی رشد برای نمونه بدون TiO₂ ۱۴/۴ KJ و برای نمونه حاوی TiO₂ ۱۳/۴ KJ محاسبه شد. بیشتر بودن سد انرژی فعال‌سازی رشد در نمونه حاوی TiO₂ مؤید کمتر بودن اندازه دانه این نمونه بعد از تفجوشی است. در هر دو نمونه مقدار سد انرژی جوانه‌زنی به مراتب کمتر از انرژی فعال‌سازی رشد است بنابراین عامل محدوده‌کننده تحول در هر دو نمونه مرحله رشد است.

به منظور بررسی غیر همدمای تحول رشد دانه در حین

نتیجه گیری

۱. پودر آسیاکاری شده NiTi بعد از تفجوشی شدن در دمای 900°C از اندازه کریستالیت اولیه 198nm به 987nm افزایش اندازه نشان دادند، اما اندازه کریستالیت پودر NiTi حاوی TiO_2 از 191nm به 461nm تغییر کردند.
۲. انرژی فعالسازی تحول درشت شدن ذرات پودر در طول تفجوشی در نمونه‌های تفجوشی شده برای NiTi، $47/96\text{KJ}$ و سد انرژی $31/85$ و برای NiTi به همراه TiO_2 ، $47/96\text{KJ}$ و سد انرژی جوانه‌زنی به ترتیب برای آنها $9/93\text{KJ}$ و $7/75\text{KJ}$ ؛ و انرژی فعالسازی رشد دانه برای آنها به ترتیب $13/4\text{KJ}$ و $14/4\text{KJ}$ بر اساس داده‌های DSC در شرایط هم‌دمای محاسبه شد.
۳. مقادیر a (معرف نوع جوانه‌زنی) و c (نحوه‌ی کنترل رشد) برای NiTi و NiTi به همراه TiO_2 به ترتیب $0/9$ ، $0/5$ و $0/58$ تخمین زده شد. این مقادیر نشان‌دهنده کاهش نرخ جوانه‌زنی در حین آنیل برای هر دو نمونه است و رشد دانه در نمونه بدون TiO_2 توسط نفوذ کنترل می‌شود برای نمونه حاوی TiO_2 کنترل‌کننده رشد حرکت مرز دانه است.
۴. ذرات فاز ثانویه TiO_2 در زمینه NiTi باعث قفل شدن مرز دانه‌ها شده و در حین تفجوشی ساختار ریزدانه حاصل از آسیاکاری را حفظ می‌کند.
۵. در گرمایش غیر هم‌دمای نیز نتایج حاصل از گرمایش هم‌دمای مشهود است و انرژی فعالسازی تحول در نمونه‌های تفجوشی شده برای NiTi، 41KJ و برای NiTi به همراه TiO_2 ، $54/5\text{KJ}$ محاسبه شد.



شکل ۵ نمودار DTA در سه نرخ گرمایش مختلف: الف) بدون حضور اکسید، ج) با حضور اکسید، نمودار $\ln(T^2/\beta)/(1/T)$ بدون حضور اکسید و د) با حضور اکسید.

مراجع

1. Golmohammadi, M., Nasiri, H., "Synthesis and Characterization of Bentonite-SnO₂ Nanocomposite in Supercritical Water Environment", *Journal of Metallurgical and Materials Engineering*, Vol. 33, Pp. 87-96, (2022).
2. Golmohammadi, M., Nasiri, H., "Synthesis and Characterization of CexZr1-xO₂ using Supercritical Water", *Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering*, Vol.3, Pp. 3-12 (2020).
3. Nasiri, H., Vahdati Khaki, J., Haddad Sabzevar, M., "Fast prepared Ni-Al₂O₃ nanocomposite through solution combustion synthesis", *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, Vol. 45, Pp. 1241-1244, (2015).

4. Yang, Y., Zhang, C., Lai, C., Zeng, G., Huang, D., Cheng, M., Wang, J., Chen, F., Zhou, C., Xiong, W., "BiOX (X= Cl, Br, I) photocatalytic nanomaterials: applications for fuels and environmental management", *Advances in colloid and interface science*, Vol. 254, Pp.76-93, (2018).
5. Sharma, N., Raj, T., Jangra, K. K., "Microstructural evaluation of NiTi-powder, steatite, and steel balls after different milling conditions", *Materials and Manufacturing Processes*, Vol. 31, Pp.628-632, (2016).
6. Obada, D. O., Dauda, E. T., Abifarin, J. K., Dodoo-Arhin, D., Bansod, N. D., "Mechanical properties of natural hydroxyapatite using low cold compaction pressure: Effect of sintering temperature", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 239, Pp. 122099, (2020).
7. Chen, P., Cai, H., Li, MaoyuanLi, Z., et.al, "Crystallization kinetics of polyetheretherketone during high temperature-selective laser sintering ", *Additive Manufacturing*, Vol. 36, Pp. 101615, (2020).
8. Robinston JeyasinghSwikker, K., Kanagasabapathy, H., NeethiManickam, I., Vijay PonrajNadar, N., Alwin, S., "Effect of sintering temperature on grain growth and mechanical properties of copper/graphene nanosheet composite", *Diamond and Related Materials*, Vol. 110, Pp. 108111, (2020).
9. Poletik, T. M., Girsov, S. L., Lotkov, A. I., "Ti₃Ni₄ precipitation features in heat-treated grain / subgrain nanostructure in Ni-rich TiNi alloy", *Intermetallics*, Vol.127, Pp. 106966, (2020).
10. Fu, W., Li, Z., Xu, W., Wang, Y., Sun, Y., Dai, Y., "Exceptionally thermal-stable Al₂O₃/TiO₂ nanofibers by depressing surface-initiated grain growth as new supports for anti-sintering Pt nanoparticles", *Materials Today Nano*, Vol. 11, Pp. 100088, (2020).
11. LifengXu, DongshengWang, "Grain growth characteristics of plasma-sprayed nanostructured Al₂O₃-13wt.%TiO₂ coatings during laser remelting", *Ceramics International*, Vol.47, Pp. 15052-15058, (2021).
12. Hou, J., Kumar, R., Qu, Y., Krsmanovic, D., "Crystallization kinetics and densification of YAG nanoparticles from various chelating agents", *Materials Research Bulletin*, Vol. 44, Pp.1786-1791, (2009).
13. Nowak-Woźny, D., Ferens, W., Wach, J., "Using dissipation factor method in testing the ash sintering process of cereal pellet and coal fuels", *Energy*, Vol. 250, Pp.123718, (2022).
14. Al-Shankiti, I. A., Ehrhart, B. D., Ward, B. J., Bayon, A., Wallace, M. A., Bader, R., Kreider, P., Weimer, A. W., "Particle design and oxidation kinetics of iron-manganese oxide redox materials for thermochemical energy storage", *Solar Energy*, Vol. 183, Pp. 17-29, (2019).
15. Arunkumar, S., Kumaravel, P., Velmurugan, C., Senthilkumar, V., "Microstructures and mechanical properties of nanocrystalline NiTi intermetallics formed by mechanosynthesis", *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, Vol.25, Pp.80-87, (2018).
16. Saeed, E. M., Dawood, N. M., Hasan, S. F., "Improvement corrosion resistance of Ni-Ti alloy by TiO₂ coating and hydroxyapatite/TiO₂ composite coating using micro arc oxidation process", *Materials Today: Proceedings*, Vol. 42, Pp.2789-2796, (2021).
17. Kibasomba, P. M., Dhlamini, S., Maaza, M., Liu, C. -P., Rashad, M. M., Rayan, D. A., Mwakikunga, B. W., "Strain and grain size of TiO₂ nanoparticles from TEM, Raman spectroscopy and XRD: The revisiting of the Williamson-Hall plot method", *Results in Physics*, Vol.9, Pp. 628-635, (2018).

18. Lorenzo, A. T., Arnal, M. L., Albuerno, J., Müller, A. J., "DSC isothermal polymer crystallization kinetics measurements and the use of the Avrami equation to fit the data: Guidelines to avoid common problems", *Polymer testing*, Vol.26, Pp.222-231, (2007).
19. Choi, H., Kim, Y., Rim, Y., Yang, Y., "Crystallization kinetics of lithium niobate glass: determination of the Johnson–Mehl – Avrami – Kolmogorov parameters", *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol.15, Pp.9940-9946, (2013).

