

## سنتز ساختار نانو کریستال NiTi از فاز آمورف ایجاد شده با فرایند آلیاژ سازی مکانیکی و بررسی رفتار تف جوشی آن

شهریار اکبری نیا (۱) سید خطیب الاسلام صدرنژاد (۲) سید علیرضا حسینی (۳)

shahryarakbarinia@yahoo.com

### چکیده :

امکان سنتز مستقیم از طریق فرایند آلیاژ سازی مکانیکی و کریستالیزاسیون فاز آمورف برای تشکیل ترکیب بین فلزی NiTi و در نهایت ساخت قطعات نانو ساختار بررسی شد. دو نوع پودر عنصری تیتانیوم و نیکل خالص داخلی و خارجی آزمایش شد. آلیاژ سازی مکانیکی به مدت 50 ساعت درون آسیاب گلوله ای سیاره ای تحت گاز آرگون انجام شد. برای بررسی فرایند آمورفیزاسیون و تشکیل فاز از دستگاه های پراش اشعه ایکس، کالریمتری تفریقی روبشی و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. بررسی ها تشکیل ترکیب حافظه دار NiTi با ابعاد نانو متری پس از کریستالیزاسیون فاز آمورف حاصل از آلیاژ سازی مکانیکی را نشان داد. در حالی که غیر از NiTi هیچ ترکیب بین فلزی دیگری در الگوی پراش اشعه ایکس قابل شناسایی نبود. ولی انجام فرایند تف جوشی، باعث جایگزینی ترکیب حافظه دار NiTi با ترکیبات Ti<sub>2</sub>Ni و Ni<sub>3</sub>Ti گردید.

کلمات کلیدی : نایتینول، آلیاژ سازی مکانیکی، تف جوشی

## سنتر ساختار نانو کریستال *NiTi* از فاز آمورف ایجاد شده با فرایند آلیاژ سازی مکانیکی و بررسی رفتار تف

### جوشی آن

شهریار اکبری نیا\*، سید خطیب الاسلام صدرنژاد، سید علیرضا حسینی

\*shahryarakbarinia@yahoo.com

چکیده:

امکان سنتر مستقیم از طریق فرایند آلیاژ سازی مکانیکی و کریستالیزاسیون فاز آمورف برای تشکیل ترکیب بین فلزی *NiTi* و در نهایت ساخت قطعات نانو ساختار بررسی شد. دو نوع پودر عنصری تیتانیم و نیکل خالص داخلی و خارجی آزمایش شد. آلیاژ سازی مکانیکی به مدت ۵۰ ساعت درون آسیاب گلوله ای سیاره ای تحت گاز آرگون انجام شد. برای بررسی فرایند آمورفیزاسیون و تشکیل فاز از دستگاه های پراش اشعه ایکس، کالریمتری تفریقی روبشی و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. بررسی ها تشکیل ترکیب حافظه دار *NiTi* با ابعاد نانو متری پس از کریستالیزاسیون فاز آمورف حاصل از آلیاژ سازی مکانیکی را نشان داد. در حالی که غیر از *NiTi* هیچ ترکیب بین فلزی دیگری در الگوی پراش اشعه ایکس قابل شناسایی نبود. ولی انجام فرایند تف جوشی، باعث جایگزینی ترکیب حافظه دار *NiTi* با ترکیبات *Ti2Ni* و *Ni3Ti* گردید.

مقدمه:

روش آلیاژ سازی مکانیکی اولین بار توسط بنیامین و همکارانش در اواخر دهه شصت قرن بیستم میلادی معرفی شد. آن ها این روش را به منظور تولید سوپرآلیاژهای پایه نیکلی استحکام یافته با ذرات اکسیدی به کار بردند. ایجاد ساختار نانو کریستال با روش آلیاژ سازی مکانیکی در بسیاری از فلزات، آلیاژها، ترکیبات بین فلزی و سرامیک ها مورد بررسی قرار گرفته و نتایج نشان می دهد که این روش قادر به ایجاد ساختار نانو کریستال در تقریباً همه این مواد است. این ویژگی در کنار تجهیزات ساده و همچنین یکنواختی محصول نهایی باعث گردیده که روش آلیاژ سازی مکانیکی به طور گسترده ای برای ساخت مواد نانو کریستال در مقیاس آزمایشگاهی و صنعتی مورد استفاده قرار گیرد [1].

مواد با خواص مکانیکی و کارکردی بالا، در بسیاری از حوزه های پزشکی و تولیدی مورد نیاز می باشد. یکی از روش های بسیار موثر جهت ایجاد خواص کارکردی و مکانیکی بالا در آلیاژ حافظه دار نیکل تیتانیم، انجام عملیات مکانیکی بر مبنای افزایش دانسیته نابجایی ها و نهایتاً کاهش اندازه دانه ها می باشد. زیست سازگاری قابل قبول، مقاومت به خوردگی خوب، خواص فیزیکی و مکانیکی منحصر به فرد، مانند انعطاف پذیری خوب در دمای اطاق، قابلیت جذب ارتعاشات، اثر حافظه شکل حرارتی و پتانسیل ایجاد پیوند با استخوان برای *Ni-Ti* گزارش شده است. از طرفی نانو ذرات کاملاً خالص با کریستال های زیاد، تولید شده توسط فرایند آلیاژ سازی مکانیکی مساحت سطح زیادی را تولید می کند که برای ایجاد خواص پیوند استخوانی مطلوب است. بکارگیری فناوری نانو می تواند نرخ موفقیت در ساخت ایمپلنت های ارتوپدی و کاربرد های دندان را بهبود بخشد. از این رو در

میان روش های متالورژی پودر بکار گرفته برای تولید ترکیب  $NiTi$  بین فلزی، روش آلیاژ سازی مکانیکی در صورت کنترل دقیق فرایند و بهینه سازی پارامتر های آن روش مناسب و موفق خواهد بود. [1-7].

اما با توجه به ماهیت ترمودینامیکی این آلیاژ امکان ایجاد فاز آمورف در حین فرایند آلیاژ سازی مکانیکی بسیار محتمل است. چرا که شرایط لازم برای تشکیل ساختار آمورف در سیستم آلیاژی  $Ni-Ti$  وجود دارد. در حالت کلی برای تشکیل فاز آمورف و انجام واکنش آمورفیزاسیون در حالت جامد در یک سیستم آلیاژی دو شرط باید برقرار باشد:

۱ - د

و عنصر آلیاژی باید گرمای اختلاط منفی بزرگی داشته باشند.

۲ - ی

کی از عناصر باید قابلیت نفوذ بسیار سریع در دیگری را داشته باشد.

در واقع شرط اول، نیروی محرکه کافی برای انجام واکنش کریستال به آمورف را تضمین می کند و شرط دوم تضمین کننده تشکیل فاز آمورف با نرخ معقول و قابل قبولی می باشد [8]. که هر دو شرط در آلیاژ  $NiTi$  صدق می کند. آلیاژ  $NiTi$  با ترکیب  $Ti_{50}-Ni_{50}$  دارای گرمای اختلاط منفی بزرگی به میزان  $-9.44 \text{KJ/mol}^1$  است. همچنین ضریب نفوذ نیکل در تیتانیم بالاتر از ضریب نفوذ تیتانیم در نیکل است [9 و 10]. از طرفی با توجه به دیاگرام فازی سیستم دوتایی  $Ni-Ti$ ، ترکیبات بین فلزی پایدار متعددی شامل  $NiTi$  و  $NiTi_2, Ni_3Ti$  در این سیستم حضور دارند. که دو ترکیب اول فاقد مشخصه حافظه داری بوده و فقط ترکیب  $NiTi$  دارای خاصیت حافظه شکل می باشد. و تغییرات انرژی آزاد در فازها به گونه ای است که تشکیل فاز های  $Ti_2Ni$  و  $TiNi_3$  را آسان تر از  $NiTi$  می نماید. همچنین با توجه به تحقیقات صورت گرفته توسط محققین مختلف، آلیاژ سازی مکانیکی پودر های عنصری نیکل و تیتانیم، منجر به نتایج مختلف و متفاوتی شده است. به عنوان مثال امکان تشکیل مستقیم ترکیب بین فلزی  $NiTi$  با انجام آلیاژ سازی مکانیکی پودر های مذکور گزارش شده است و یا مخلوطی از محلول جامد و فاز آمورف در نتیجه انجام این فرایند تشکیل شده است. در هر حال تشکیل مستقیم ترکیب حافظه دار  $NiTi$  از طریق فرایند آلیاژ سازی مکانیکی، بدون حضور هیچ ترکیب بین فلزی دیگر بسیار دشوار به نظر می رسد. بنابراین و با توجه به قابلیت تشکیل فاز آمورف در سیستم  $NiTi$ ، مطالعه رفتار کریستالیزاسیون فاز آمورف ایجاد شده در حین آلیاژ سازی مکانیکی با هدف تشکیل ترکیب بین فلزی  $NiTi$ ، و با رویکرد جلوگیری از رشد کریستال های ایجاد شده در حین کریستالیزاسیون، برای ایجاد ساختار نانو کریستال بسیار جالب توجه به نظر می رسد. حالتی که بتوان فاز آمورف را بصورت ترکیب بین فلزی  $NiTi$  نانو کریستال، متبلور کرد. در این پژوهش رفتار پودر های عنصری تجاری و خالص تیتانیم و پودر نیکل در حین آلیاژ سازی مکانیکی با یکدیگر مقایسه شده است. و با تشکیل فاز آمورف در حین این فرایند و مطالعه پایداری حرارتی و رفتار تبلور آن، ترکیب بین فلزی  $NiTi$

سنتز شده است. و در ادامه رفتار پودر های حاصل در حین تف جوشی مورد بررسی قرار گرفته است.

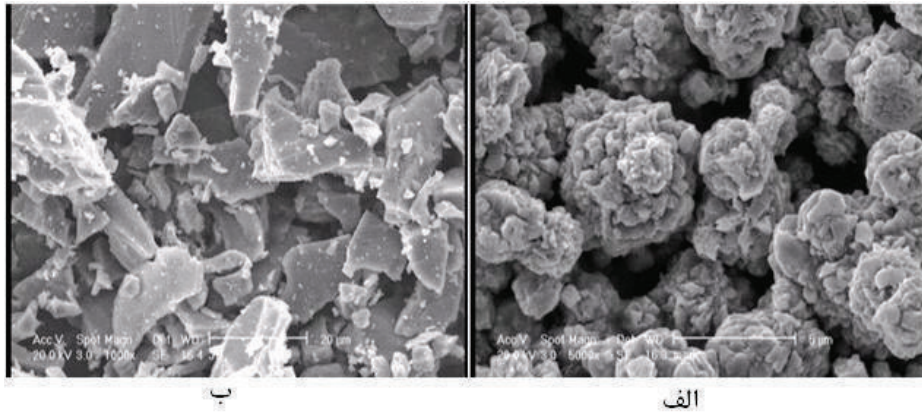
### روش تحقیق:

در این تحقیق از دو نوع پودر های عنصری نیکل و تیتانیوم استفاده شد. مشخصات این پودر ها در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- مشخصات پودر های مورد استفاده

مشخصه	نوع پودر	خلوص (%)	اندازه ذره ( $\mu$ )	توضیحات
<b>A</b>	تیتانیوم (تجاری)	-----	۲۵۰ میکرون	پودر اسفنجی تولید شده توسط فرایند آسیاب کاری
<b>A</b>	نیکل	۹۹/۵	زیر ۱۰ میکرون	-----
<b>B</b>	تیتانیوم (خالص)	۹۹/۹۹	زیر ۵۰ میکرون	پودر هیدروژنه تیتانیوم (دارای ۴ درصد اتمی هیدروژن) تهیه شده از شرکت <i>Jonhson Matthey</i>
<b>B</b>	نیکل (خالص)	بالای ۹۹/۵	زیر ۱۰ میکرون	تهیه شده از شرکت <i>Merck</i>

در شکل ۱ تصاویر *SEM* پودر های نوع *B* آورده شده است. همان طور که مشخص است پودر نیکل دارای شکل کروی می باشد. در حالی که ذرات تیتانیوم دارای اشکال غیر منظم و کشیده هستند.



شکل ۱- تصاویر *SEM* الف- پودر نیکل نوع *B* و ب- پودر تیتانیوم نوع *B*

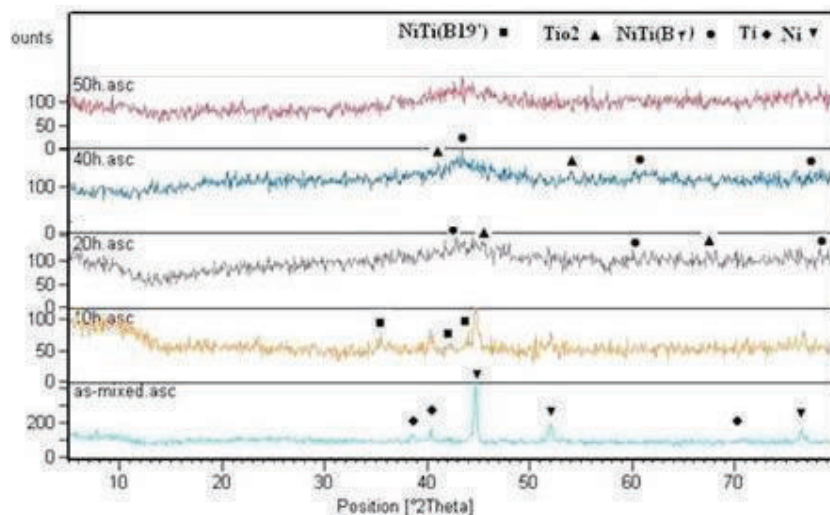
ابتدا پودر ها با نسبت اتمی ۵۰-۵۰، توزین شدند. سپس در دستگاه آسیاب گلوله ای سیاره ای با سرعت چرخش ۳۰۰ دور بر دقیقه و تحت اتمسفر گاز آرگون آسیاب کاری شدند. نسبت گلوله به پودر ۱۰:۱ انتخاب شد و جنس کاپ و گلوله های مورد استفاده از فولاد زنگ نزن بود. عملیات آسیاب کاری تا ۵۰ ساعت ادامه یافت و در پایان هر ۱۰ ساعت دستگاه خاموش شده و نمونه برداری انجام شد. و نیز در هر بار نمونه برداری فرایند آسیاب کاری پس از ۱۲ ساعت ادامه یافت تا در این مدت دمای پودر ها کاهش یافته و از گرم شدن بیش از حد ذرات پودر جلوگیری شود. از دو نوع دستگاه *XRD*

استفاده شد. لامپ کاتدی بکار گرفته شده در یکی از آنها از جنس مس ( $Cu K - \lambda = 0.154 \text{ nm}$ ) و در دیگری از جنس کبالت ( $Co K - \lambda = 0.178 \text{ nm}$ ) بود. محاسبه اندازه کریستالیت ها از طریق رابطه ویلیامسون - هال و شرر و بر مبنای پهنایش الگوهای XRD انجام شد. برای بررسی مورفولوژی پودر ها و نیز ساختار نمونه ها پس از فرایند تف جوشی از دستگاه SEM ساخت شرکت LEO استفاده شد. دستگاه میکروسکوپ الکترونی مجهز به سیستم EDX بود و برای آنالیز عنصری فاز های مشاهده شده در تصاویر میکروسکوپی این سیستم بکار گرفته شد. برای بررسی ساختار آمورف و رفتار حرارتی پودر آسیاب شده آزمون کالریمتری تفریقی روبشی (DSC) در محدوده دمای اتاق تا  $500^{\circ}\text{C}$  انجام شد. برای پودر نوع B که منجر به تشکیل ساختار آمورف شده بود، با توجه به نتایج بدست آمده از آزمون DSC عملیات کریستالیزاسیون در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  در جه سانتی گراد انجام شد. نمونه های قرص شکل از پودر های حاصل از فرایند آسیاب کاری توسط پرس تک محوره تحت فشار  $500 \text{ MPa}$  فشرده سازی و در دمای  $1050^{\circ}\text{C}$  تف جوشی شدند. همچنین برای جلوگیری از رشد دانه های نانو متری ایجاد شده در حین فرایند آسیاب کاری، کارایی روش تف جوشی دو مرحله ای (TSS) مورد بررسی قرار گرفت. برای انجام این روش، نمونه های قرصی شکل دیگری از پودر آسیاب کاری شده به مدت 50 ساعت و آنیل شده در  $500^{\circ}\text{C}$  فشرده سازی و در دماهای  $600^{\circ}\text{C}$ ،  $700^{\circ}\text{C}$ ،  $800^{\circ}\text{C}$ ،  $900^{\circ}\text{C}$  و  $1000^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی گراد تف جوشی شده و فاز ها و ترکیبات تشکیل شده در آنها پس از فرایند تف جوشی مورد بررسی قرار گرفت.

## نتایج و بحث

### تغییرات ساختاری در حین آلیاژ سازی مکانیکی

شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس را برای نمونه آلیاژ سازی مکانیکی شده به مدت 50 ساعت از پودر  $Ni_{50}Ti_{50}$  نوع A بر حسب تابعی از زمان نشان می دهد. همان طور که در این شکل دیده می شود، پیک های مربوط به نیکل و تیتانیم عنصری در نمونه در حالت مخلوط شده و قبل از عملیات آلیاژ سازی مکانیکی کاملاً مشخص است. با تداوم فرایند آسیاب کاری، شدت پیک های مربوط به نیکل و تیتانیم عنصری کاهش زیادی را نشان می دهد. این روند نشانگر انجام فرایند آلیاژ سازی و کاهش میزان عناصر در حالت فلزی می باشد. تشکیل ترکیب بین فلزی  $NiTi$  ( $B19'$ ) (مارتنزیتی) پس از گذشت 10 ساعت از انجام فرایند آلیاژ سازی مکانیکی مویید این مطلب می باشد. در واقع در اثر انرژی اعمالی توسط برخورد گلوله ها به ذرات پودر، و پهن شدن و جوش سرد متعددی که در طی فرایند آسیاب کاری اتفاق می افتد، ساختار لایه ای از عناصر نیکل و تیتانیم شکل می گیرد که منجر به شروع فرایند آلیاژ سازی می شود. همچنین بی نظمی های اتمی زیادی در ساختار پودر ها بوجود می آید که باعث ایجاد مسیر های نفوذ بازتری در ساختار می شود. و بنابراین تحت این شرایط فرایند آلیاژ سازی شروع به وقوع و پیشروی خواهد کرد. همچنین در اثر انجام فرایند آلیاژ سازی مکانیکی، کرنش های شبکه ای زیادی در ساختار بوجود آمده و اندازه کریستالیت ها نیز کاهش می یابد. و از طرفی چون دگرگونی تشکیل مارتنزیت نیاز به اعوجاج و کرنش شبکه ای دارد، اعوجاج بوجود آمده و کاهش اندازه دانه ها باعث سهولت تشکیل و پایداری بیشتر فاز مارتنزیتی شده است. همان طور که در الگوی پراش مربوط به 20 ساعت دیده می شود، پیک نیکل در حال حذف شدن بوده و همراه با پیک ظاهر شده در زاویه مربوط ترکیب  $NiTi$ ، تشکیل یک

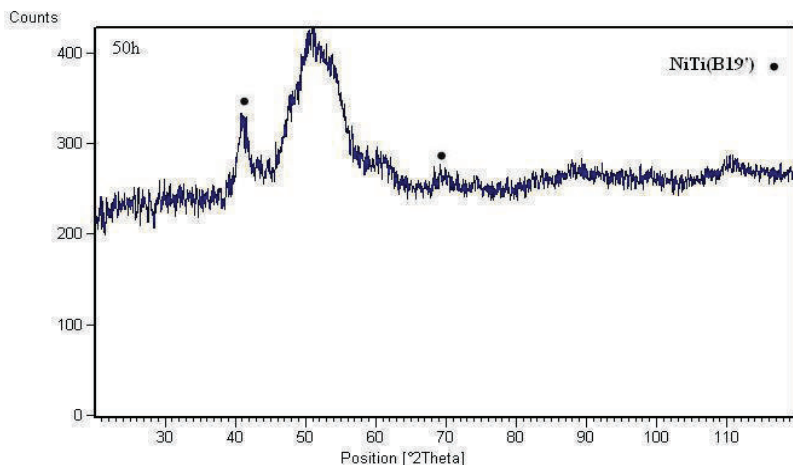


شکل ۲- الگوهای پراش اشعه X را برای پودر نوع  $Ni_{50}Ti_{50}A$  در زمان های مختلف آلیاژ سازی مکانیکی ( $Cu K - \lambda = 0.154 \text{ nm}$ )

پیک پهن را داده است. که نشانگر تداوم و پیشروی فرایند آلیاژسازی می باشد. ترکیب دیگری که در الگوی تفرقی اشعه X این نمونه شناسایی شد، ترکیب اکسید تیتانیم  $TiO_2$  بود. که یک ترکیب ناخواسته و مضر است. با توجه به این که تلاش زیادی در تمیز کردن ابزار های آسیاب کاری، برای اجتناب از حضور اکسیژن و یا ترکیبات اکسیدی دیگر در آنها، انجام شده بود، و با توجه به تمایل بسیار بالای عنصر تیتانیم به اکسیداسیون، وجود ناخالصی ها و ترکیبات اکسیدی در پودر مصرفی محتمل به نظر می رسد. همان طور که در الگوی تفرقی اشعه X نمونه آلیاژ سازی مکانیکی شده به مدت ۴۰ دیده می شود، به غیر از پیک های مربوط به اکسید تیتانیم  $TiO_2$ ، که در مراحل قبلی فرایند بوجود آمده بود، فقط پیک های مربوط به ترکیب بین فلزی  $NiTi(B_2)$  ( فاز مادر آستنیتی) قابل تشخیص می باشد. همان طور که از تصویر مشخص است پیک کاملاً پهن شده ترکیب بین فلزی  $NiTi(B_2)$  ظاهر گردیده است.

برای تعیین اندازه کریستالیت ها در زمان های مختلف آلیاژ سازی مکانیکی از رابطه شرر استفاده شد. بر این اساس، اندازه تقریبی دانه بدست آمده برای ۲۰، ۴۰ و ۵۰ ساعت به ترتیب برابر ۸۴، ۴۴ و ۴۰ نانومتر می باشد. اما ایجاد ترکیب  $TiO_2$  در حین فرایند، از تف جوشی مناسب پودر در مراحل بعدی جلوگیری کرد. بنابراین بار دیگر پودر نیکل و تیتانیم با خلوص بالا ( نوع B) مجدداً تحت فرایند آلیاژ سازی مکانیکی قرار گرفتند. دلیل این مسئله این بود که اولاً این پودر ها خلوص بسیار بالایی داشتند و مقادیر ترکیبات ناخواسته و اکسیدی در آن حداقل بود و ثانیاً چون پودر تیتانیم هیدروژنه تحت اتمسفر هیدروژن تولید شده بود، مقداری هیدروژن در ساختار آن، خصوصاً در لایه های سطحی پودر ها وارد ترکیب با تیتانیم شده و فاز  $TiH_x$  را بوجود آورده بود. بنابراین انتظار می رفت در مقایسه با پودر قبلی پتانسیل پائینی برای اکسیداسیون در آن وجود داشته باشد. الگوی پراش اشعه X برای پودر نوع B آلیاژ سازی مکانیکی شده به مدت ۵۰

ساعت در شکل ۳ آورده شده است. همان طور که در این شکل دیده می شود، انجام ۵۰ ساعت آلیاژ سازی مکانیکی بر روی این پودر باعث ایجاد مخلوطی از فاز آمورف و نانو کریستال های فاز مارتزیتی ( $NiTi (B19')$ ) شده است.



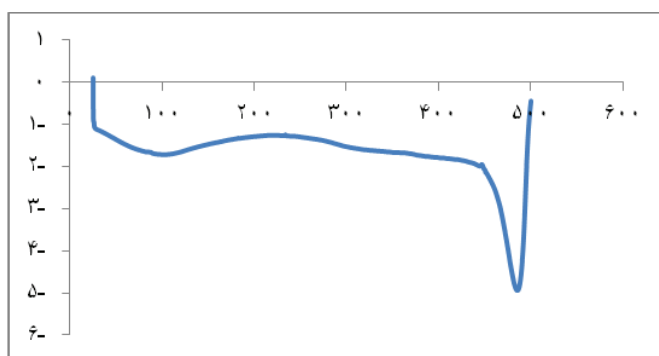
شکل ۳- الگوی پراش اشعه X. نمونه پودر نوع  $Ni_{50}Ti_{50} B$  آلیاژ سازی مکانیکی شده به مدت ۵۰ ساعت ( $Co K - \lambda = 0.178 \text{ nm}$ )

پیک با پهنای بسیار وسیع و هاله مانند ایجاد شده در این الگو نشان گر تشکیل فاز آمورف می باشد. همچنین، علاوه بر فاز آمورف، ترکیب بین فلزی ( $NiTi (B19')$ ) در نمونه شناسایی شد. این امر نشان گر همزیستی ساختار کریستالی و فاز آمورف می باشد. در واقع فاز کریستالی متشکل از مجموعه ای از نانو کریستالها بوده که ابتداً تمامی قسمت های ماده را پوشش می دادند که بعداً در اثر انرژی اعمالی در حین آسیاب کاری، بخش زیادی از آن تبدیل به فاز آمورف شده است. این مسئله در گزارش های متعددی از دیگر محققین نیز اشاره شده است [۶،۷،۸،۱۱،۱۴،۱۵،۳]. در رابطه با تشکیل فاز آمورف، از نقطه نظر تغییرات ساختاری ایجاد شده، قابل ذکر است که اعمال تغییر شکل پلاستیک شدید کریستالیت های زیادی را تولید می کند. بنابراین در اثر شکسته شدن کریستالیت ها و افزایش تعداد آنها، میزان مساحت مرز های بین آنها نیز افزایش می یابد. افزایش مساحت مرز دانه ها از یک طرف باعث افزایش انرژی آزاد فاز کریستالی می شود و از طرف دیگر مسیر های نفوذ سریع و آسان را برای اتم های دو عنصر فراهم می کند. حال به دلیل افزایش انرژی آزاد فاز کریستالی، این فاز رو به ناپایدار شدن خواهد گذاشت، و انرژی آن به مقادیر بالاتر از انرژی آزاد مربوط به فاز آمورف منتقل خواهد شد. تحت این شرایط سیستم ترجیح می دهد تا با تبدیل شدن به فاز آمورف، انرژی آزاد خود را کاهش دهد. البته با توجه به آنچه که قبلاً نیز ذکر شد، سیستم آلیاژی دوتایی  $NiTi$  از لحاظ ترمودینامیکی شرایط تشکیل فاز آمورف را به خوبی دارا می باشد (گرمای اختلاط منفی بزرگ). در واقع با افزایش مساحت مرز دانه ها، دانسیته اتم هایی که در حالت بی نظم قرار گرفته اند، افزایش می یابد و این یعنی نزدیک شدن به ساختار آمورف که در آن کلیه اتم ها فاقد نظم دامنه بلند می باشند.

### کریستالیزاسیون فاز آمورف

با توجه به این که هدف از انجام فرایند آلیاژ سازی مکانیکی، سنتز کریستالهای ریز ترکیب  $NiTi$  بود، امکان کریستالیزاسیون فاز

آمورف به ترکیب بین فلزی  $NiTi$  و نیز جلوگیری از رشد دانه های کریستالی جوانه زده از فاز آمورف مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس یافته های محققین امکان نانو کریستالیزاسیون فاز آمورف با انجام اعمال حرارتی خاص وجود دارد [۱۶]. اساس عملیات حرارتی خاص بر روی پودر، بر کنترل فرایند رشد و جوانه زنی فاز کریستالی از فاز آمورف استوار است. بنابراین استفاده از این روش برای نانو کریستالیزاسیون فاز آمورف حاصل از آلیاژ سازی مکانیکی در آلیاژ  $NiTi$  مد نظر قرار گرفت. برای طراحی موفق عملیات حرارتی کریستالیزاسیون، تعیین دمای تبلور فاز آمورف ایجاد شده در آلیاژ ضروری می باشد. نتایج بدست آمده از آزمون  $(DSC)$  در شکل ۴ آمده است. همان طور که در این شکل دیده می شود، یک پیک گرمای شدید در دمای  $486/3^{\circ}C$  پدیدار شده است، که مربوط به دمای تبلور فاز آمورف می باشد. این پیک گرمای، حضور فاز آمورف را در ساختار پودر، به خوبی تایید می کند.



شکل ۴- نمودار  $DSC$  پودر آلیاژ سازی مکانیکی شده به مدت ۵۰ ساعت

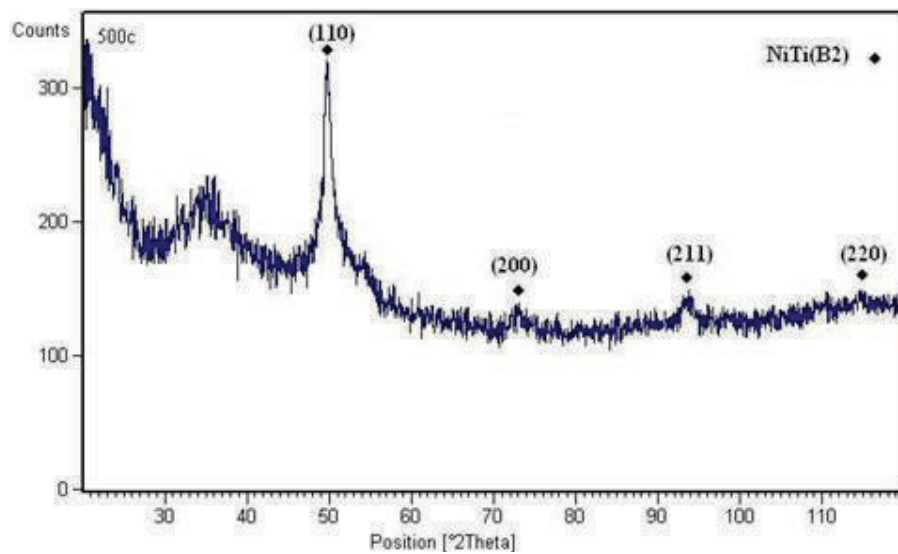
چرا که فاز آمورف از لحاظ ترمودینامیکی به شدت ناپایدار می باشد و در صورت ایجاد نیروی محرکه کافی، یقیناً به فازهای کریستالی تبدیل خواهد شد. در واقع با افزایش دما، شرایط برای انجام فرایند نفوذ اتمی فراهم شده و موقعیت را برای تحرک اتم ها و نظم یابی مجدد آنها به صورت فاز های کریستالین ذاتی خود مهیا می کند. و از آنجایی که فرایند کریستالیزاسیون، یک فرایند گرمای می باشد، این پیک گرمای در نمودار  $DSC$  پودر بوجود آمده است. با توجه به نتایج حاصل از آزمون  $DSC$  دمای عملیات حرارتی برای فرایند کریستالیزاسیون،  $500^{\circ}C$  تعیین شد. تا حداقل دمایی باشد که در آن فرایند کریستالیزاسیون قابل انجام است. در واقع این دما حداقل دمایی است که در آن انرژی حرارتی ایجاد شده، نیروی محرکه کافی را برای نفوذ اتم ها و تشکیل کریستال های جامد فراهم می کند. همچنین برای این که اندازه کریستال های جامد در حد نانو باقی بماند، بایستی نرخ جوانه زنی حداکثر و نرخ رشد در حداقل مقدار ممکن نگه داشته شود. از این رو دمای حداقل برای کریستالیزاسیون انتخاب شد تا حداکثر نیروی محرکه ترمو دینامیکی برای جوانه زنی ایجاد شود. چرا که با توجه به رابطه قطر بحرانی مورد نیاز برای تشکیل جوانه های پایدار (رابطه ۱)، هر قدر دما در حداقل مقادیر ممکن نگه داشته شود، میزان نیروی محرکه برای افزایش تعداد جوانه ها، افزایش می یابد.

$$D (critical) = \frac{4\sigma T_s}{\Delta H \Delta T} \quad \text{رابطه ۱/۱۶}$$

در این رابطه  $\sigma$ ، انرژی فصل مشترک کریستال/آمورف،  $T_e$  دمای تعادلی یا دمای ذوب آلیاژ،  $T_a$  دمای آنیل،  $\Delta H$  آنتالپی



تبلور و  $\Delta T$  میزان تحت تبرید بوده و برابر  $(\Delta T = T_e - T_a)$  می باشد. همان طور که دیده می شود با افزایش میزان تحت تبرید  $\Delta T$ ، قطر بحرانی مورد نیاز برای پایداری جوانه های ایجاد شده از فاز آمورف کوچکتر خواهد بود [۱۶]. از اینرو با افزایش  $\Delta T$  نیروی محرکه ترمودینامیکی برای تشکیل هر چه بیشتر جوانه های پایدار افزایش می یابد. بنابراین هر قدر دمای آنیل اختلاف بیشتری با دمای ذوب آلیاژ ( $T_m$ ) داشته باشد، با توجه به این که باعث ایجاد  $\Delta T$  های بزرگتری می شود، نیروی محرکه ترمودینامیکی برای تشکیل کریستال های جامد بیشتر خواهد بود. البته این دما باید در حدی باشد که در آن، فرایند نفوذ فعال شود. در شکل ۵ الگوی پراش اشعه X برای نمونه آنیل شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  آورده شده است. این الگو نیز موید نتایج بدست آمده از آزمون DSC می باشد به طوری که آنیل در  $500^{\circ}\text{C}$  باعث تبلور فاز آمورف شده است.



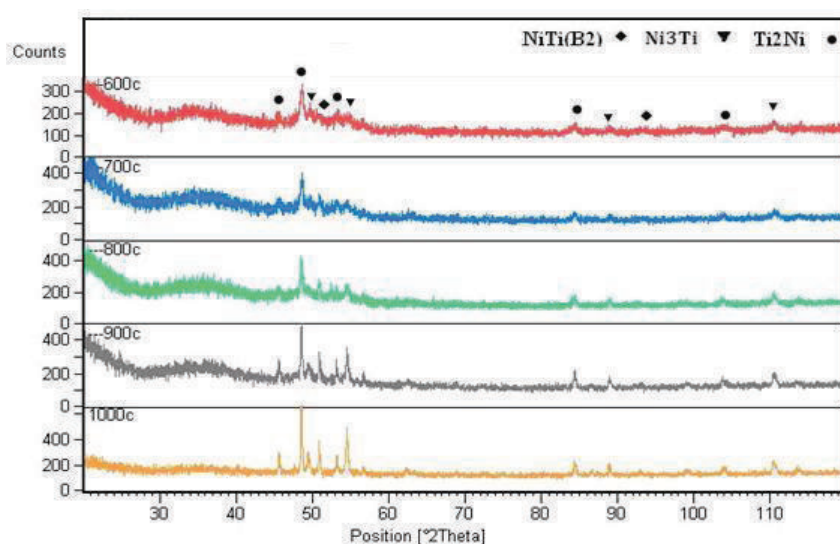
شکل ۵- الگوی پراش اشعه X برای نمونه آلیاژ سازی مکانیکی شده به مدت ۵۰ ساعت و آنیل شده در  $500^{\circ}\text{C}$

همان طور که در این شکل دیده می شود، نتیجه بسیار مطلوب و جالبی پس از انجام فرایند آنیل، حاصل شده است. به طوری که تمامی ساختار آمورف در پودر به طور کامل به ترکیب بین فلزی حافظه دار  $NiTi(B_2)$  یا فاز مادر آستنیتی تبدیل شده است. و هیچ پیک تفرقی دیگری متناظر با ترکیبات بین فلزی دیگر در آن وجود ندارد. همچنین پیک های تفرقی حاصل شده به صورت کامل شارپ نبوده و تا حدودی پهن می باشند. این مسئله نشان گر این است که کریستال های تشکیل شده، فرصت زیادی برای رشد نداشته و در حد نانو کریستال باقی مانده اند. اندازه کریستالیت ها از روی الگوی تفرق اشعه X برابر با  $109\text{ nm}$  بدست آمد. در واقع ریز شدن اندازه دانه ها در این مورد ناشی از پایین بودن درجه حرارت کریستالیزاسیون است که نرخ جوانه زنی را افزایش می دهد. و یکنواختی ساختار پس از آنیل ناشی از یکنواختی خود ساختار آمورف می باشد.

### بررسی رفتار تف جوشی نمونه ها

در این پژوهش تلاش داشتیم تا پودر نانو ساختار را سنتز کرده و آن را پس از تف جوشی در نمونه بالک نیز حفظ کنیم. با توجه به عدم دسترسی به سیستم تف جوشی (SPS)، که روشی موفق برای این کار است، روش تف جوشی دو مرحله ای که تا به حال

برای ساخت نمونه های نانو ساختار سرامیکی با موفقیت انجام شده بود، برای بررسی امکان ساخت نمونه نانو ساختار از آلیاژ  $NiTi$  مورد بررسی قرار گرفت. در این روش ابتدا نمونه تا دماهای بالا ( $T_1$ ) حرارت داده می شود تا مرحله اول تف جوشی با رسیدن به دانسیته بحرانی ( $\rho^*$ ) و ناپایدار شدن حفرات انجام شود. در مرحله بعدی با کاهش دما تا دمای پایین ( $T_2$ ) و نگه داری در این دما فرایند چگالش بدون رشد دانه ها ادامه می یابد. برای این منظور دو دمای  $T_1$  و  $T_2$  باید بهینه می شد. برای تعیین بهترین دماها برای  $T_1$  و  $T_2$  (تعیین دمایی که در آن رشد افراطی دانه ها اتفاق می افتد)، نمونه هایی از پودر آلیاژ سازی مکانیکی شده (نوع  $B$ ) و آنیل شده، فشرده سازی شد و در دماهای مختلف تحت فرایند تف جوشی قرار گرفتند. در شکل (۷) الگو های پراش اشعه  $X$  برای نمونه های تف جوشی شده در دماهای مختلف آمده است. همان گونه که در این شکل مشخص است، انجام فرایند تف جوشی در دمای  $600^{\circ}C$  نتایج نامطلوبی بدنبال داشته است. به طوری که منجر به ایجاد ترکیبات ناخواسته شده است. و در واقع قسمتی زیادی از آن تبدیل به ترکیبات ناخواسته  $Ni_3Ti$  و  $Ti_2Ni$  شده است. همان گونه که از این پیک های شارپ مشخص است، کریستال های نانو متری ترکیب  $NiTi(B_2)$  با کریستال های درشت ترکیبات  $Ni_3Ti$  و  $Ti_2Ni$  جایگزین شده است.

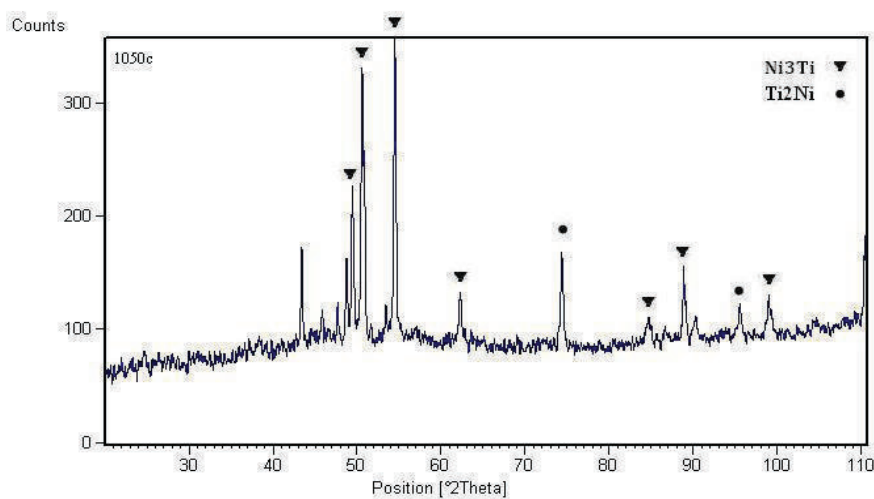


شکل ۷- الگو های پراش اشعه  $X$  برای نمونه های تف جوشی شده در دماهای مختلف

همان طو که در این شکل دیده می شود، روند تغییرات ساختاری به سمت تشکیل بیشتر فاز های یاد شده می باشد. در واقع پیک های مربوط به ترکیبات  $Ni_3Ti$  و  $Ti_2Ni$  با افزایش دمای تف جوشی تیز تر شده و شدت بیشتری پیدا کرده است، که نشان گر افزایش درصد این ترکیبات در ساختار پودر می باشد. بنابراین تحت این شرایط دستیابی به ترکیب  $NiTi(B_2)$  غیر ممکن می باشد. چرا که با توجه به نتایج حاصل شده، حفظ ترکیب  $NiTi(B_2)$  ایجاد شده، در حین تف جوشی امکان پذیر نمی باشد. حتی در مورد تف جوشی دو مرحله ای نیز با توجه به این مسئله که نیاز به گذر از دماهای پایین تا دمای بالای  $T_1$  و سپس برگشت به دماهای پایین اجتناب ناپذیر است، در هر صورت، این ترکیبات بین فلزی نامطلوب ایجاد خواهند شد. بنابراین انجام فرایند تف جوشی دو مرحله ای برای حفظ ساختار نانو کریستال در آلیاژ  $Ni$

Ti، ناموفق بوده و بی فایده می باشد.

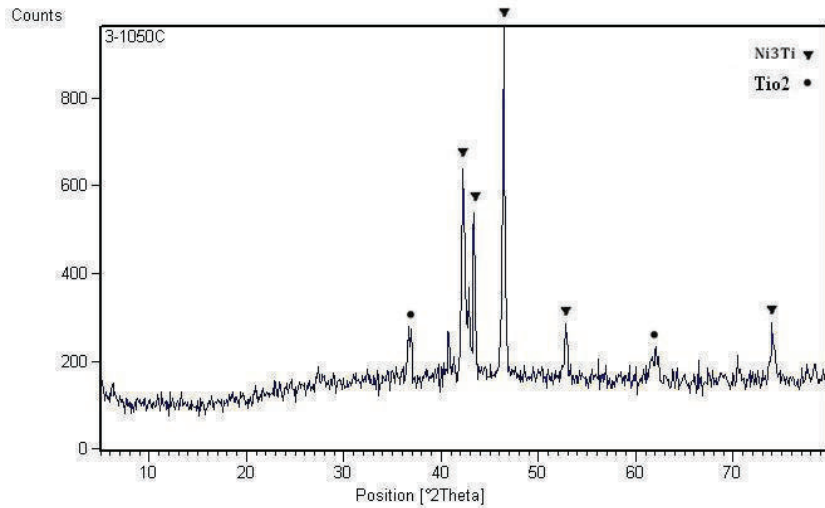
همچنین نتیجه انجام تف جوشی معمول این آلیاژ که در دمای  $1050^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت انجام شد. مشابه با آنچه که در تف جوشی در دماهای پایین مشاهده شد، باعث ایجاد ترکیبات نامطلوب  $Ni_3Ti$  و  $Ti_2Ni$  گردید. (شکل ۸). این نتیجه برای حصول رفتار حافظه داری آلیاژ قابل قبول نمی باشد. تحت این شرایط، به نظر می رسد که انجام تف جوشی معمول نیز برای حصول رفتار حافظه داری در پودر آلیاژ سازی مکانیکی شده  $Ni-Ti$ ، مناسب نمی باشد. چرا که فعل و انفعالات انجام شده در حین تف جوشی در جهت حذف ترکیب بین فلزی  $NiTi(B_2)$  و تشکیل دیگر ترکیبات بین فلزی نامطلوب پیش رفته است.



شکل ۸- الگوی پراش /شعه X برای نمونه تف جوشی شده در  $1050^{\circ}\text{C}$  (پودر نوع B)

این مسئله برای پودر نوع A آلیاژ سازی مکانیکی شده به مدت ۵۰ ساعت نیز صادق بود. به طوری که تف جوشی این پودر نیز منجر به حذف ترکیب  $NiTi$  و ایجاد ترکیبات  $Ni_3Ti$  و  $Ti_2Ni$  گردید. (شکل ۹). همچنین پس از تف جوشی مشخص شد که این نمونه رفتار تف جوشی مناسبی از خود نشان نداده است و از استحکام بسیار پایینی برخوردار است. این مسئله به تشکیل ترکیب اکسیدی  $TiO_2$ ، نسبت داده می شود. بطوری که این ترکیب اکسیدی در الگوی پراش نمونه تف جوشی شده نیز کاملاً مشخص است. حضور این ترکیب اکسیدی باعث ایجاد یک لایه اکسیدی روی ذرات پودر شده و از تماس مستقیم فلزی بین ذرات جلوگیری کرده است. و بواسطه پوشش ذرات پودر با این لایه اکسیدی، سرعت نفوذ به شدت کاهش پیدا کرده است، لذا واکنش ها کامل نگردیده و نهایتاً فرایند تف جوشی به نحو مطلوبی انجام نشده است.

با این وصف به نظر می رسد در صورت انجام آلیاژ سازی مکانیکی بر روی پودر  $Ni$  و  $Ti$  به منظور ایجاد ساختار نانو

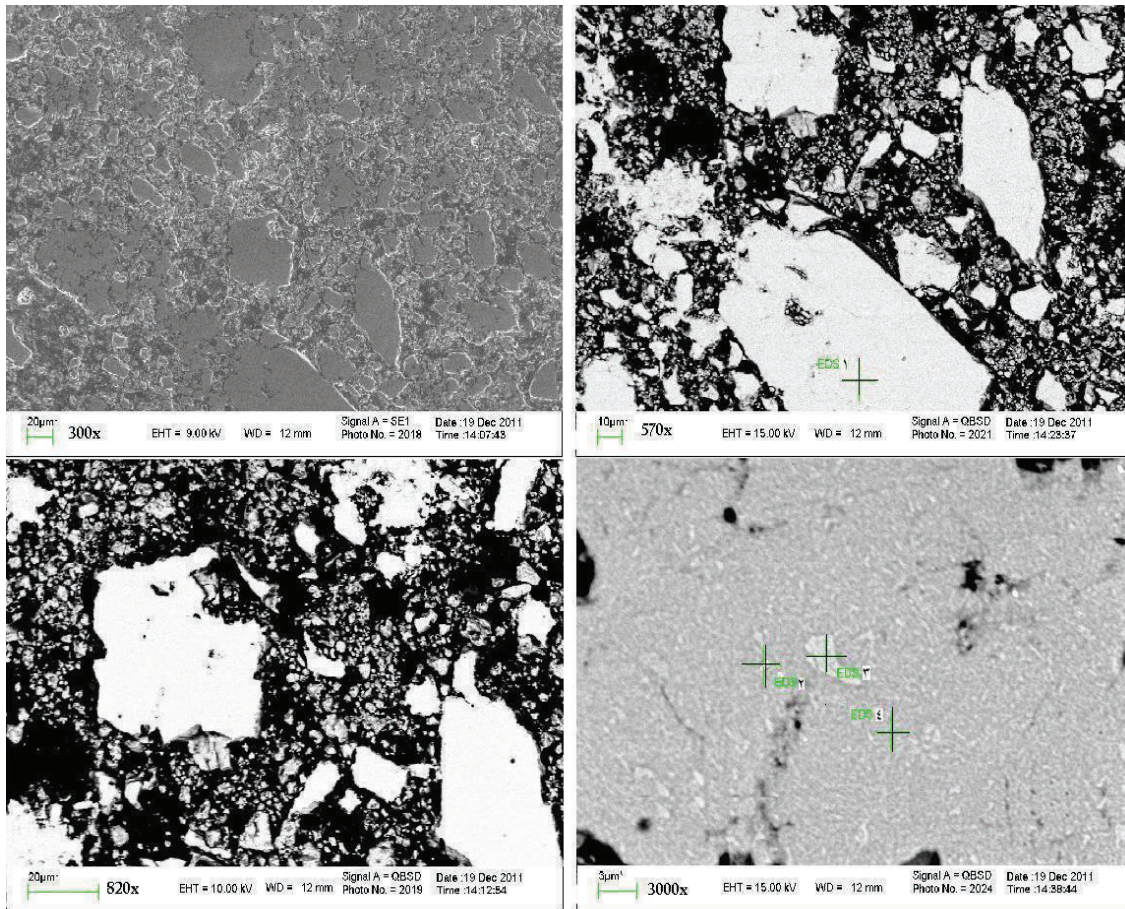


شکل ۹- الگوی پراش اشعه X، پودر آلیاژ سازی مکانیکی شده (نوع A) به مدت ۵۰ ساعت و تف جوشی شده در  $1050^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت

کریستال در آن، بایستی برای تف جوشی از روشی استفاده کرد که در آن دما و زمان فرایند تف جوشی به حداقل ممکن کاهش یابد، تا از تجزیه ترکیب بین فلزی نایتینول در حین تف جوشی جلوگیری به عمل آید و نیز رشد دانه ها در آن حداقل باشد. به نظر می رسد استفاده از روش هایی که مبتنی بر اعمال همزمان فشار و افزایش درجه حرارت هستند نتایج بهتری بدنبال داشته باشند.

### بررسی های میکروسکوپی

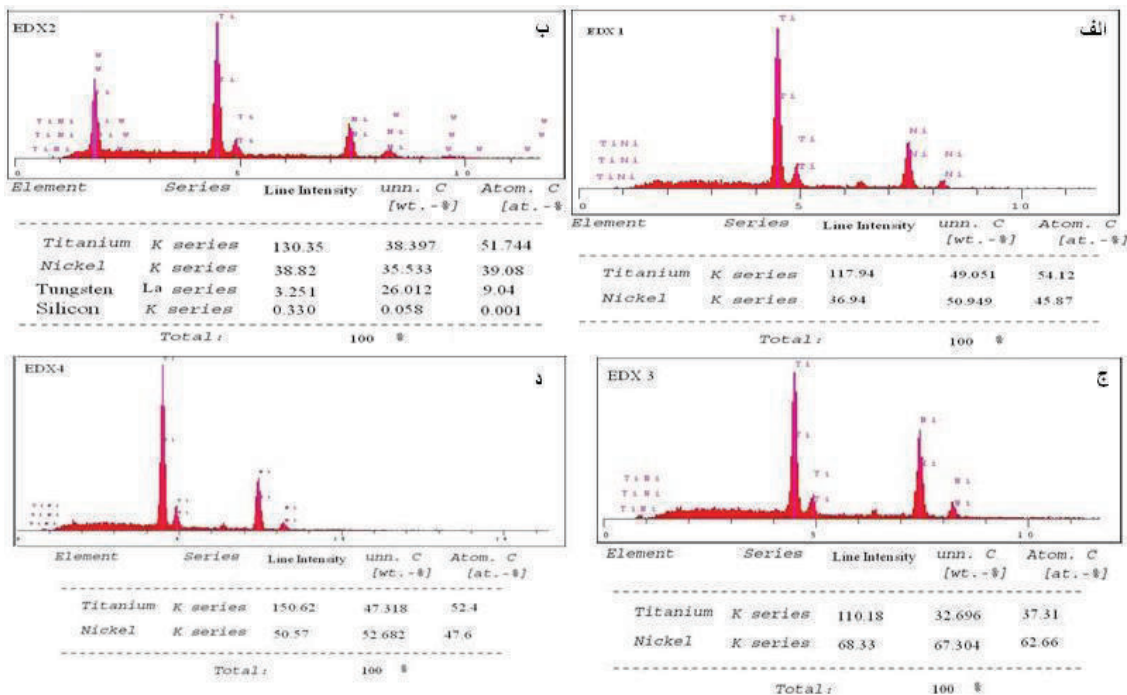
نمونه های تف جوشی شده در دماهای مختلف از پودر آلیاژ سازی مکانیکی شده، که برای تعیین شرایط بهینه برای تف جوشی دو مرحله ای تحت تف جوشی قرار گرفتند، برای بررسی های ریزساختاری با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد ارزیابی قرار گرفتند. در شکل ۱۰ تصاویر (SEM) نمونه تف جوشی شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$ ، در بزرگنمایی های مختلف آورده شده است. همان طوری که از این تصاویر مشخص است در نمونه ها چگالش آنچنانی اتفاق نیافتاده است و درصد بالای تخلخل در ساختار موید این مطلب می باشد. البته انتظار هم نمی رفت که در این مرحله چگالش زیادی اتفاق بیافتد، چرا که قرار بود رسیدن به ساختار کاملاً چگال در مرحله دوم تف جوشی و در زمان های طولانی و دماهای پایین صورت بگیرد. لکن در این مرحله حداقل باید میزان چگالی به دانسیته بحرانی که برای اتمام فرایند چگالش در مرحله دوم ضروری می باشد، می رسید. البته مهمتر از این مسئله بحث ترکیبات ایجاد شده در حین فرایند تف جوشی بود. که از این لحاظ فرایند تف جوشی دو مرحله ای انتظارات ما را بر آورده نکرد. چرا که عمده فاز های تشکیل شده در حین این فرایند، فازهای نامطلوب و ناخواسته بودند و ترکیب  $NiTi$  که ترکیب مورد نظر بود، تشکیل نشد. این مسئله همچنین در آنالیزهای عنصری که بر روی نقاط مشخص شده در روی فازهای مشاهده شده در تصاویر (SEM) انجام شد



شکل ۱۰- تصاویر SEM نمونه تف جوشی شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$ ، در بزرگنمایی های مختلف

نیز، به خوبی تایید شد. آزمون EDX بر روی فازها و ترکیبات مختلف مشاهده شده در تصاویر SEM که با علامت در

شکل ۱۰ مشخص شده اند انجام شد و نتایج آن در شکل ۱۱ (الف تا د) آورده شده است.



شکل ۱۱- آنالیز EDS فاز های مشاهده شده در تصویر SEM (الف) نقطه ۱، (ب) نقطه ۲، (ج) نقطه ۳ و (د) نقطه ۴.

همان طور که مشخص است، فاز های قابل مشاهده در تصویر SEM (*SEM*)، دارای ترکیبات استکیومتری مختلف غنی از نیکل و یا غنی از تیتانیوم می باشند. در حالی که ترکیب بین فلزی *NiTi* دارای ترکیب استکیومتری ۵۰ - ۵۰ می باشد. حال آنکه بر اساس نتایج بدست آمده از آزمون *EDX*، هیچ کدام از فاز های مشاهده شده در تصاویر (*SEM*) دارای این ترکیب نمی باشند. بنابراین فاز های غنی از تیتانیوم شناسایی شده در این تصاویر به ترکیب بین فلزی *Ti<sub>۳</sub>Ni* و نیز فاز های غنی از نیکل شناسایی شده به ترکیب بین فلزی *NiTi* نسبت داده می شوند. که البته نتایج حاصل از آزمون *XRD* موید این مطلب می باشد.

### نتیجه گیری

امکان سنتز انو ساختار ترکیب *NiTi* از طریق فرایند آلیاژ سازی مکانیکی وجود دارد. اکسیداسیون ذرات پودر در حین فرایند آلیاژ سازی مکانیکی با ایجاد یک لایه اکسید بر روی ذرات پودر از نفوذ اتمی و تف جوشی مناسب پودر ها جلوگیری می کند. بنابراین و با توجه به تمایل بالای تیتانیوم به اکسیداسیون، عاری بودن مواد مصرفی و ابزار مورد استفاده از ترکیبات اکسیدی و برخورداری ذرات پودر از خلوص بالا ضروری است.

استفاده از پودر های با خلوص بسیار بالا و حضور هیدروژن در ترکیب پودر علاوه بر اینکه با کاهش پتانسیل اکسیژن، از اکسیداسیون ذرات پودر جلوگیری کرد، تشکیل فاز آمورف در ذرات پودر را در حین آلیاژ سازی مکانیکی نیز تسهیل

نمود.

کریستالیزاسیون فاز آمورف ایجاد شده در اثر آلیاژ سازی مکانیکی، سبب تولید ترکیب حافظه دار  $NiTi$  بدون حضور ترکیبات بین فلزی دیگر شد.

کنترل دقیق زمان و دمای کریستالیزاسیون، امکان جلوگیری از رشد دانه های جوانه زده از فاز آمورف و حفظ آنها در ابعاد نانومتری را به وجود آورد.

فرایند تف جوشی دو مرحله ای برای جلوگیری از رشد دانه در آلیاژ  $Ni-Ti$  مناسب نبود. بکار گیری روش معمول تف جوشی نیز کمکی به حفظ ترکیب حافظه دار  $NiTi$  تشکیل شده در فرایند آلیاژ سازی مکانیکی و سنتز فاز آمورف ننمود. لذا ترکیب حافظه دار  $NiTi$ ، در اثر انجام فرایند تف جوشی در همه موارد با ترکیبات ناخواسته  $Ti_2Ni$  و  $Ni_2Ti$  جایگزین شد.

مراجع

- [1] C. Suryanarayana , " Mechanical alloying and milling " *Progress in Materials Science* 46 1-184(2001)
- [2] Afonina V.S., Gizatullin R.M., Gunderov D.V., Kalashnikov V.S. , Koledov V.V., Shavrov V.G., Istomin-Kastrovsky V.V." STUDY OF NANO STRUCTURED NI TI SHAPE MEMORY ALLOYS STRUCTURE AND functional properties", *ESOMAT* 2009, 07001 (2009)
- [3] Y.W. Gua, C.W. Goha,b, L.S. Goia , C.S. Limb, A.E.W. Jarforsc, B.Y. Taya, M.S. Yonga"Solid state synthesis of nanocrystalline and/or amorphous 50Ni-50Ti alloy" *Materials Science and Engineering A* 392 222-228(2005)
- [4] J.T. Al-Haidary, Shadi Al-Khatiab , " Manufacturing and characterization of dental shape memory alloy" *Materials Science and Engineering A* 419 45-49(2006)
- [5] S. K. Sadrnezhaad and A. R. Selahi , " Effect of Mechanical Alloying and Sintering on Ni-Ti Powders", *MATERIALS AND MANUFACTURING PROCESSES* Vol. 19. No. 3, pp. 475-486, 2004
- [6] LIVIO BATTEZZATI , " FORMATION AND CRYSTALLIZATION OF AMORPHOUS Ni-Ti POWDERS PREPARED BY MECHANICAL ALLOYING" , *Journal of the Less-common Metals*, 145 301-308(1988)
- [7] Marco Huller , Galina G. Chernik , Elena L. Fokin and Nadezda I.Budium " , *Mechanical ALLOing in Plantary Mills Of High Acceleration* " , *Rev.Adv.Master.Sci.*18366-374 (2008)
- [8] R.B. SCHWARZ, R.R. PETRICH and C.K. SAW , "THE SYNTHESIS OF AMORPHOUS Ni-Ti ALLOY POWDERS BY MECHANICAL ALLOYING" , *Journal of Non-Crystalline Solids* 76 281-302 North-Holland, Amsterdam, (1985)
- [9] R. B. SCHWARZ and R. R. PETRICH , "CALORIMETRY STUDY OF THE SYNTHESIS OF AMORPHOUS Ni-Ti ALLOYS BY MECHANICAL ALLOYING" , *Journal of the Less-Common Metals*, 140 171 - 184(1988)
- [10] E.P. Ryklinaa, S.D. Prokoshkin, A.A. Chernavina , "Shape memory behavior of nanostructured Ti-Ni alloy" *ESOMAT* 2009, 05025 (2009)
- [11] Shengqi CHEN , Yanchun ZHOU and Yiyi LI, *Synthesis and characterization of Nanocrystalline NiTi and Ni-Cr powders by mechanical alloying* , *J. MATER. Sci. Technol.*, Vol. 13, 1997

- [12] Yuriko Terunuma and Michihko Nagumo , "structural Relaxation in Amorphous Ni<sub>50</sub> Ti<sub>50</sub> Alloy Prepared by mechanical Alloying" , *Materials Transaction , JIM* , Vol. 36 ,No. 7, PP. 842 to 847, (1995)
- [۱۳]- محمد حسین عنایتی، مواد نانو ساختار، انتشارات جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان، ۱۳۸۶
- [14] J. Eckert 1 and L. Schultz , K. Urban , " Synthesis of Ni-Ti and Fe-Ti alloys by mechanical alloying :formation of amorphous phases and extended solid solutions" *Journal of Non-Crystalline Solids* 127 90-96 , North-Holland, (1991)
- [15] M.H. Enayati , P. Schumacher ,B. Cantor , *Amorphization of Ni<sub>60</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub> by mechanical alloying*, *Materials Science and Engineering A* 375–377 812–814(2004)
- [16] Tadeusz Kulik , *Nanocrystallization of metallic glasses* , *Journal of Non– Crystalline Solids* , 145-16 2001 ,
- [17] S.M. Green, D.M. Grant and J.V. Wood , " Shape Memory Transformation in Mechanically Alloyed Ni-50at % Ti" , *J PHYS. IV FRANCE* , Colloque C5, SupplBment au Journal de Physique I11 de novembre 1997
- [18] Bernard Dennis , *Cullity, Elements OF X-Ray Diffraction* , 1977
- [19] M.V.Kotenko V. A. Kopysova, V. V. Razdorsky, and V. V. Kishkarev ,*Shape-Memory Dental Quadriradical Implants for Single Stage Immediate Implantation and Undelayed Dental Prosthetics*, *Biomedical Engineering*, Vol. 42, No. 3, pp. 156-1582008,
- [20] V.S Afonina, N.I. Borisenko, R.M. Gizatullin, D.V. Gunderov, V.S. Kalashnikov, V.V. Koledov, E.P. Krasnoperov, V.G. Shavrov, V.I. Suslov, N.A. Yusov, *Application of nanostructural nickel titanium implants with shape memory effect to modern dental practice ESOMAT*, 07001 1-6, 2009
- [21] S.K. Sadrnezhaad , S.A. Hosseini , " Fabrication of porous NiTi-shape memory alloy objects by partially hydride titanium powder for biomedical applications " *Materials and Design* 30 4483–4487(2009)
- [22] Mehdi Mazaheri, A. Simchi , F. Golestani-Fard , "Densification and grain growth of nanocrystalline 3Y-TZPduring two-step sintering" *Journal of the European Ceramic Society* 28 2933–2939(2008)
- [23] Mehdi Mazaheri, M. Valefi, Z. Razavi Hesabi, S.K. Sadrnezhaad , "Two-step sintering of nanocrystalline 8Y2O<sub>3</sub> stabilized ZrO<sub>2</sub> synthesized by glycine nitrate process" *Ceramics International* 35 13–20(2009)
- [24] Z. Razavi Hesabi, M. Haghightzadeh, Mehdi Mazaheri, Dusan Galusek, S.K. Sadrnezhaad "Suppression of grain growth in sub-micrometer alumina via two-step sintering method" *Journal of the European Ceramic Society* 29 1371–1377(2009)
- [25] Mehdi Mazaheri, A. M. Zahedi, and S. K. Sadrnezhaad , *Two-Step Sintering of Nanocrystalline ZnO Compacts: Effect of Temperature on Densification and Grain Growth* , *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 [1] 56–63 (2008)
- [26] Mehdi Mazaheri, A.M. Zahedi, M. Haghightzadeh, S.K. Sadrnezhaad , *Sintering of titania nanoceramic: Densification and grain growth* , *Ceramics International* 35 685–691(2009)
- [27] Chih-Jen Wang, Chi-Yuen Huang, Yu-Chun Wu , "Two-step sintering of fine alumina–zirconia ceramics" *Ceramics International* (2008)
- [28] Mehdi Mazaheri, Z. Razavi Hesabi and S.K. Sadrnezhaad, "Two-step sintering of titania nanoceramics assisted by anatase-to-rutile phase transformation" *Scripta Materialia* 59 139–142(2008)
- [29] Farhad Golestani-fard a, Mehdi Mazaheri b, Masoud Aminzare a, T. Ebadzadeh, "Microstructural evolution of a commercial ultrafine alumina powder densified by different methods", *Journal of the European Ceramic Society*– (2011)
- [30] Mehdi Mazaheri , " Processing and properties of nanostructured 8YSZ" , 11<sup>th</sup> International conference on ceramic processing Science Zurich , Switzerland 2010



- [31] T. Mousavi, F. Karimzadeh, M.H. Abbasi , *Synthesis and characterization of nanocrystalline NiTi intermetallic by mechanical alloying*, *Materials Science and Engineering A* 487 46–51(2008)
- [32] Xiao Xu, Naresh Thadhani "' Shock synthesis and characterization of nanostructured NITINOL alloy"  
*Materials Science and Engineering A* 384 194–201, (2004)
- [33] S.K. Sadrnezhad, S.H. Mirabolghasemi, "Optimum temperature for recovery and recrystallization of 52Ni48Ti shape memory alloy", *Materials and Design* 28 1945–1948, (2007).