

مطالعه دگرگونی فازی و رفتار گرماکشسانی ترکیب NiTiCu نانوبلوری سنتز شده با فرآیند آلیاژسازی مکانیکی

مرتضی قدیمی^{۱*}، علی شکوه فر^۲، حمیدرضا رستمی^۳ و علی قلی زاده وزوانی^۴

چکیده

در این پژوهش ترکیب حافظه دار Ni40Ti50Cu10 نانوبلوری به گونه‌ای موفقیت آمیز با روش آلیاژسازی مکانیکی و عملیات تابکاری پسین سنتز شد. نتایج آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) مشخص کرد که آسیاب‌کاری مخلوط پودرهای عنصری با خلوص بالای اولیه در دستگاه آسیاب مکانیکی به مدت ۶۰ ساعت، منجر به انحلال مس در شبکه آستنیت و تشکیل ترکیب بین فلزی (NiTiCu (B2) شده است. تابکاری مخلوط پودرها در دمای ۱۱۷۳ کلوین و برای مدت زمان ۱۵ دقیقه تشکیل فاز (NiTiCu (B19) و وقوع پدیده رشد دانه و رهاپیش کرنش‌های داخلی را در پی داشته است. جهت ارزیابی ریزساختاری فرآورده‌ها از مشاهدات با میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی (SEM) و عبوری (TEM) سود برده شد. مطالعات صورت گرفته دلالت بر ریخت‌شناسی مناسب و توزیع همگن عناصر آلیاژی در ترکیب سنتز شده را داشته است. بر اساس نتایج آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) ایجاد ساختار نانومتری به دلیل کاهش چشمگیر هیستریزس گرمایی به بهبود رفتار گرماکشسانی و حافظه داری ترکیب منجر شده است.

واژه‌های کلیدی: ترکیب NiTiCu، آلیاژسازی مکانیکی، گرماکشسانی، نانوبلور.

۱- کارشناس ارشد مهندسی مواد (شناسایی و انتخاب مواد مهندسی)، آزمایشگاه مواد پیشرفته و نانوتکنولوژی، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی.

۲- استاد مهندسی مواد، آزمایشگاه مواد پیشرفته و نانوتکنولوژی، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی.

۳- کارشناس ارشد مهندسی مواد (خوردگی و حفاظت مواد)، دانشکده مهندسی مواد، واحد علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد اسلامی.

۴- کارشناس مهندسی مواد (متالورژی صنعتی)، دانشکده مهندسی مواد، واحد علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد اسلامی.

*- نویسنده مسئول مقاله: ghadimi1985@gmail.com

پیشگفتار

ترکیب NiTi هم‌اتمی به دلیل دارا بودن ویژگی‌های منحصر به فرد حافظه داری (گرماکشسانی)، ابرکشسانی و بر خورداری از خواص خوب مقاومت به خوردگی و سایشی در کاربردهایی گوناگون نظیر صنایع هوافضا و پزشکی بکار می‌رود [۶-۱]. در کنار این رفتارهای مناسب، پاره ای از نواقص منجر به محدود شدن کاربردهای این ترکیب می‌شود که از جمله آن‌ها می‌توان به هیستریزیس گرمایی بالا، مقاومت به خستگی پایین و مشکلات ناشی از جوشکاری اشاره کرد. یکی از راههای مناسب جهت چیره شدن بر این معایب؛ افزودن هوشمندانه عناصر آلیاژی به ترکیب NiTi و جایگزینی آن‌ها با یکی از عناصر نیکل یا تیتانیوم و ایجاد ترکیبات سه‌تایی می‌باشد. برای مثال، بهبود رفتار زیست‌سازگاری با افزودن مولیبدن، افزایش کارایی در دماهای بالا با افزودن آلومینیوم و افزایش مقاومت به خستگی با ایجاد ترکیب سه‌تایی حاوی مس گزارش شده است [۱۴-۷].

برای تولید آلیاژها و ترکیبات حافظه‌دار بیش‌تر از فرآوری های ذوب و ریخته گری استفاده می‌شود، اما این روش‌ها با مشکلاتی نظیر نیاز به کارگرم و ماشین کاری جهت حصول فرآورده نهایی، دشوار بودن کنترل همگن بودن آلیاژ و پدیده جدایش و رشد بیش از حد دانه‌ها توأم است [۱۲-۱۱]. آلیاژسازی مکانیکی روش سنتز دیگری بشمار می‌رود که با بهره‌گیری از آن امکان ایجاد ترکیبات گوناگون با ریزساختار نانومتری وجود دارد. این شیوه یک روش تولید مواد در حالت جامد بشمار می‌رود که شامل جوش و شکست متوالی ذرات پودر مواد اولیه در یک آسیاب پرنانرژی می‌باشد. آلیاژسازی مکانیکی با تسریع سینتیک بسیاری از واکنش‌های شیمیایی و تغییر حالت‌های متالورژیکی وقوع آن‌ها را در در دمای محیط امکان‌پذیر می‌سازد، در نتیجه، با این روش امکان تولید بسیاری از ترکیبات و آلیاژها در حالت جامد امکان‌پذیر می‌باشد. تجهیزات ساده، نیازنداشتن به درجه حرارت‌های بالا و انجام فرآوری تولید تنها در یک مرحله از ویژگی‌های این روش تلقی می‌شود که می‌تواند بسیاری از مواد و آلیاژها را مقرون به صرفه‌تر از شیوه‌های دیگر تولید نماید. افزون بر این، محصول نهایی ساختاری ریزدانه با

یکنواختی بسیار بالا دارد که این موضوع بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی ماده سنتز شده را در پی خواهد داشت [۱۸-۱۵].

در این پژوهش تلاش شده است تا ترکیب Ni₄₀Ti₅₀Cu₁₀ با روش آلیاژسازی مکانیکی تولید شده و تحولات ریزساختاری، رفتار گرماکشسانی و دگرگونی فازی رخ داده در آن مورد مطالعه و ارزیابی واقع شود.

مواد و روش پژوهش

برای سنتز ترکیب Ni₄₀Ti₅₀Cu₁₀ از پودرهای با خلوص بالا به عنوان مواد اولیه استفاده شد که در جدول ۱ مشخصات ساختاری آن‌ها درج شده است و در شکل ۱ نمایه ریخت شناسی آن‌ها نمایش داده شده است. برای شروع فرایند تولید در آغاز مخلوط پودرهای اولیه با نسبت شیمیایی مشخص (حاوی ۵۰ درصد اتمی تیتانیوم، ۴۰ درصد اتمی نیکل و ۱۰ درصد اتمی مس) در محفظه دستگاه آسیاب مکانیکی آزمایشگاهی مدل P6 قرار داده شدند. فرآیند آسیاب کاری در محفظه‌ای از جنس فولاد زنگ نزن به حجم ۲۲۵ ml و به وسیله ۱۰۰ گلوله ۱۰mm هم‌نوع با جنس محفظه انجام پذیرفت. به جهت جلوگیری از اکسایش پودرها، فرآوری تحت اتمسفر گاز آرگون صورت پذیرفت و از ۱/۵ Wt.% اسید استتاریک به عنوان عامل کنترل‌کننده فرآیند بمنظور جلوگیری از چسبیده شدن پودرها به گلوله‌ها و دیواره محفظه سود جسته شد. برای جلوگیری از افزایش دمای محفظه و چسبیده شدن ذرات به دیواره، چرخه فرآیند به صورت ۱۰ دقیقه آسیاب کاری و ۵ دقیقه استراحت تعیین گردید. نسبت بهینه وزنی گلوله به پودر و سرعت چرخش فرآیند به ترتیب ۱:۱۰ و ۳۰۰ دور بر دقیقه انتخاب شدند. پس از انجام آسیاب کاری در مدت زمان‌های مشخص، مقادیر اندکی از پودرها پس از سرد شدن کامل محفظه جمع‌آوری و برای بررسی مورد آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) قرار گرفتند. آزمون XRD با استفاده از دستگاه طیف سنج Philips (با اعمال تابش طیف Cu ka طول موج ۰/۱۵۴ نانومتر و ولتاژ ۲۰ کیلوولت و جریان ۳۰ میلی‌آمپر) در مرکز کانسارن بینالود انجام گرفت. پس از

در داخل شبکه نیکل، به تدریج از شدت پیک‌های ذکر شده کاسته شود. پیک‌های مربوط به عناصر اولیه پس از ۵ ساعت آسیاب کاری هم‌چنان وجود داشته و ادامه فرآیند برای مدت زمان ۱۰ ساعت منجر به ناپدید شدن آن می‌شود که این امر حاکی از انحلال کامل مس در شبکه نیکل می‌باشد. هم‌چنین، پیک‌های مربوط به عنصر تیتانیوم نیز پس از ۱۰ ساعت آسیاب محو می‌شود. با تداوم فرآیند آسیاب کاری تا ۴۰ ساعت، خطوط پراش مربوط به عنصر نیکل هم‌چنان در طیف‌های مربوطه مشاهده می‌شوند، از سویی موقعیت پیک‌های مربوط به این عنصر به سمت زوایای کم‌تر منتقل می‌شود. با این حال، پیدایش پیک‌های جدید نیز به تشکیل ترکیب بین فلزی NiTi ارتباط داده می‌شود. کاهش شدت پیک‌های این عنصر و افزایش میزان پهن‌شدگی آن‌ها، به فایق آمدن پدیده شکست بر جوش سرد و افزایش میزان کرنش شبکه نسبت داده می‌شود. ادامه فرآیند آسیاب کاری برای مدت زمان ۶۰ ساعت، باعث ناپدید شدن کامل پیک‌های عنصر نیکل شده و صرفاً پیک‌های مربوط به ترکیب بین فلزی NiTiCu با ساختار آستنیتی (B2) قابل مشاهده خواهد بود.

از آن جایی که خواص دگرگونی و مشخصه‌های ساختاری به شدت وابسته به اندازه بلورک‌ها می‌باشند، در نتیجه تعیین خواص ساختاری پودرهای آلیاژی‌سازی شده بسیار دارای اهمیت است. یکی از مهم‌ترین روش‌ها برای تعیین مشخصات ساختاری، استفاده از معادله ویلیامسون-هال [۱۵] می‌باشد:

$$B \cos \theta = 0.89 \lambda / d + e \sin \theta \quad (1)$$

$$B = \sqrt{B_i^2 + B_e^2 + B_d^2} \quad (2)$$

که در این رابطه B بیانگر پهنای پیک اندازه‌گیری شده در آزمون XRD، θ زاویه براگ، λ طول موج پرتوی تابیده شده (برابر ۰/۱۵۴ نانومتر)، d اندازه بلورک‌ها، e میکروکرنش شبکه‌ای پودر آسیاب کاری شده، B_i پهنای پیک ناشی از پارامترهای دستگاهی، B_e پهنای پیک ناشی از کرنش (کار سرد) و B_d پهنای پیک ناشی از اندازه بلورک می‌باشد. جهت تعیین مقادیر اندازه بلورک‌ها (d) و

آسیاب مخلوط پودرها به مدت ۶۰ ساعت، مقدار اندکی از آن برای مطالعه اندازه و شکل ذرات مورد مطالعه با میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی (SEM) و عبوری (TEM) قرار گرفت و مقادیر دیگری از آن جهت ایجاد ارزیابی دگرگونی‌های فازی، در ظروف نسوز در خلا بالا قرار گرفته و تحت عملیات تابکاری در دمای ۱۱۷۳ کلوین در کوره با اتمسفر گاز آرگون به مدت ۹۰۰ ثانیه واقع شده و پس از آبدهی بمنظور مشخصه‌یابی ترکیبات تشکیل شده و دگرگونی‌های مارتنزیتی، از آن‌ها آزمون‌های XRD و گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) انجام گرفت. مطالعات صورت گرفته با میکروسکوپ SEM به وسیله میکروسکوپ Vega-Tescan (ساخت کشور آلمان و تحت ولتاژ ۱۵ کیلوولت) در مرکز پژوهش متالورژی رازی و پژوهش‌های انجام گرفته با میکروسکوپ TEM به وسیله میکروسکوپ ZEISS (با ولتاژ ۸۰ کیلوولت تولید کشور آلمان) در آزمایشگاه موادپیشرفته دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی انجام گرفت. برای انجام آنالیز DSC حدود ۲۰ mg از مخلوط پودرها در داخل بوتله آلومینیومی دستگاه گرماسنج (با مدل NETZSCH DSC 200 ساخت کشور آلمان) قرار گرفت و آزمون با آهنگ گرمایش و سرمایش ۵ K/min (در آزمایشگاه گرماسنجی پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ) صورت پذیرفت. توالی انجام این آنالیز به صورت گرما دادن از دمای محیط تا حد بالایی دمای دگرگونی (۳۷۳ K)، توقف برای مدت زمان ۵ دقیقه از حد بالایی دما جهت رسیدن به تعادل، سرد کردن از حد بالایی تا حد پایینی دما (۲۲۳ K)، توقف به مدت ۵ دقیقه از حد پایینی دما جهت رسیدن به تعادل و در نهایت، گرم کردن از حد پایینی تا حد بالایی دما صورت پذیرفت.

نتایج و بحث

در شکل ۲ الگوهای پراش اشعه ایکس برحسب مدت زمان آسیاب کاری نشان داده است. همان‌گونه که از این شکل دیده می‌شود، پیش از انجام آسیاب کاری پیک‌های مربوط به کلیه عناصر آلیاژی در طیف‌های مربوطه وجود داشته و دارای شدت قابل ملاحظه‌ای است. انجام فرآیند آسیاب کاری باعث می‌شود تا به علت نفوذ عناصر آلیاژی

که بتوان اندازه آن را به وسیله قطر ذرات تعریف کرد. پودرهای آلیاژسازی مکانیکی شده به ندرت دارای شکل ظاهری کاملاً کروی هستند و در پاره ای از موارد در مراحل اولیه آسیاب کاری و در پاره ای دیگر در مراحل پایانی پوسته ای شدن ذرات و بی قاعده شدن شکل آن ها مشاهده می شود. محاسبات صورت گرفته با نرم افزار آنالیز تصاویر متالوگرافی Image J (مدل 1.46r طراحی شده به وسیله بنیاد ملی بهداشت ایالات متحده) متصل به رایانه پردازش تصاویر میکروسکوپ TEM دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی نیز دلالت بر قرار داشتن اندازه بلورک های مخلوط پودرها در محدوده تقریبی ۲۴ نانومتر را داشته است.

الگوی طیف پراش اشعه ایکس نمونه تابکاری و آبدهی شده در شکل ۷ نمایش داده شده است. حرارت دهی ترکیب سنتز شده با فرآیند آلیاژسازی مکانیکی، به دلیل فعال سازی گرمایی اتمها سبب مهاجرت طولانی آن ها و ایجاد نظم پدیده و در نتیجه، تشکیل فازهای گوناگون شده است. براساس این الگو افزون بر ترکیب بین فلزی B2، پیک های مربوط به فازهای (NiTiCu(B19')) با ساختار مارتنزیتی و $Ti_2(Ni,Cu)$ نیز در طیف مربوطه قابل مشاهده می باشد. از سوی دیگر، با توجه به بالا بودن دمای فرآیند تابکاری که بیش تر از نصف نقطه ذوب ترکیب NiTiCu بوده است، فرآیند تبلور دوباره رخ داده و رهایش کرنش های داخلی باعث وقوع فرآیند رشد دانه ها شده است. اندازه بلورک های تعیین شده با روش ویلیامسون - هال حاکی از قرار داشتن میانگین اندازه بلورک ها به میزان ۷۱ نانومتر را داشته است. بنابراین، پس از عملیات تابکاری به علت نفوذ اتمی، آزاد شدن انرژی و حرکت آسان نواقص اندازه بلورک ها با افزایش توام شده است. با این حال، پس از پایان عملیات گرمایی هم چنان اندازه بلورک ها در محدوده ابعاد نانومتری بوده است. این امر نشان می دهد که در شرایط مناسب و پس از انجام فرآوری های مکانیکی و گرمایی نیز می توان فرآورده ای با ساختار نانومتری بدست آورد.

شکل ۸ نمودار مربوط به آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) برای نمونه تابکاری و آبدهی شده را نشان می دهد. محاسبات انجام گرفته جهت تعیین دماهای

کرنش پسماند (e)، با استفاده از دستکم سه پیک، نمودار $B \cos \theta$ برحسب $\sin \theta$ ترسیم می گردد که شیب این نمودار e و عرض از مبدای آن مقدار $0.89 \lambda / d$ را مشخص خواهد ساخت که با معلوم بودن مقدار λ ، مقدار d قابل محاسبه خواهد بود.

منحنی تغییرات اندازه بلورک ها برحسب مدت زمان آسیاب کاری در شکل ۳ نشان داده شده است. همان گونه که در این شکل مشاهده می شود، افزایش مدت زمان آسیاب کاری باعث کاهش شدید اندازه بلورک ها شده است زیرا از یک سو پودرها حین آلیاژسازی مکانیکی به شدت مورد تغییر شکل مومسان واقع شده و از سوی دیگر، چگالی زیاد نواقص، باعث فراهم شدن مکان های جوانه زنی بیش تری شده است. هم چنین، در مراحل اولیه آسیاب کاری، اندازه بلورک ها به شدت کم شده و با افزایش بیش تر زمان آسیاب کاری اندازه بلورک ها تغییر نیافته و تقریباً ثابت شده است زیرا آهنگ فرآیندهای جوش سرد و شکست ذرات پودری تقریباً هم ارز شده است. میانگین اندازه بلورک های ترکیب آسیاب کاری شده برای مدت ۶۰ ساعت به ۲۴ نانومتر رسیده است.

ریخت شناسی مخلوط پودرها پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری در شکل ۴ مشخص شده است. از آن جایی که ذرات عنصری اولیه به صورت نرم می باشند، در مراحل نخستین آلیاژسازی در اثر وقوع میکروفورجینگ اجزای نرم به شکل صفحات پهن در می آیند. در مرحله بعدی، ذرات پس از پهن شدن به یکدیگر جوش خورده و ترکیبی پوسته - پوسته را تشکیل می دهند که این موضوع در تصویر SEM این ترکیب دیده می شود. افزایش مدت زمان آسیاب کاری تا مدت ۶۰ ساعت باعث می شود تا به واسطه افزایش کار سختی، پدیده خردایش و شکست ذرات منجر به تولید ذرات هم محور با ریخت شناسی گرانولی گردد که این موضوع در شکل ۵ نمایش داده شده است.

جهت مطالعه دقیق ریز ساختار و محاسبه اندازه ذرات از روش میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد. همان گونه که از شکل ۶ مشاهده می شود، ریخت شناسی ذرات تقریباً به صورت کروی و به بیان بهتر، شبه کروی می باشد. کروی بودن شکل ذرات موجب می شود

دگرگونی دومرحله ای $B19' \leftrightarrow B19 \leftrightarrow B2$ را به نمایش می‌گذارند [۲۰]، تغییر حالت رخ داده در این ترکیب به صورت تک مرحله ای $B19' \leftrightarrow B2$ و بدون ایجاد فاز میانی B19 بوده است. در واقع، از لحاظ ترمودینامیکی شرایط برای تشکیل فاز میانی مهیا نشده و دگرگونی به صورت مستقیم رخ داده است.

نتیجه گیری

در این پژوهش از مخلوط نمودن پودرهای با خلوص بالا در دستگاه آسیاب کاری مکانیکی و عملیات گرمایی تابکاری پسین جهت سنتز ترکیب آلیاژی NiTiCu با ریز ساختار نانومتری استفاده شد. مهم ترین دستاوردهای این پژوهش در زیر قید شده است:

- انجام فرآیند آسیاب کاری مکانیکی برای مدت ۶۰ ساعت، منجر به انحلال مس در ساختار B2 و تشکیل ترکیب بین فلزی NiTiCu نانو بلوری با ریخت شناسی کروی شکل شده است.
- تابکاری نمونه های آسیاب شده باعث ایجاد فازهای جدیدی از جمله (B19') NiTiCu، رخداد پدیده تبلور دوباره و افزایش اندازه دانه‌ها گردیده است. با وجود رخ دادن پدیده رشد، اندازه بلورکها هم چنان در محدوده نانومتری باقی مانده است.
- افزودن مس به ترکیب دوتایی NiTi و ایجاد ریزساختار نانومتری از راه فرآوری آلیاژسازی مکانیکی ضمن تغییر در چگونگی انجام تغییرحالت مارتنزیتی، با باریک نمودن هیستریزس گرمایی و کاهش و انتقال دماهای دگرگونی به درجه حرارت‌های پایین تر بهبود رفتار گرماکشسانی ترکیب را در پی داشته است.

آغاز و پایان دگرگونی آستنیتی (A_s و A_f) در چرخه گرمایش و دماهای آغاز و پایان دگرگونی مارتنزیتی در چرخه سرمایش (M_s و M_f) در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به نتایج این جدول مشخص است که در دمای محیط، ساختار دارای ترکیبی از فازهای آستنیت و مارتنزیت بوده و از این رو، قادر است تا در دمای محیط رفتارهای گرماکشسانی و ابرکشسانی را با هم به نمایش بگذارد. در مقایسه با ترکیبات هم‌نام تولید شده با روش‌های دیگر، دماهای تغییر حالت آلیاژ سنتز شده به دماهای پایین‌تری کاهش یافته است. هم چنین، با توجه به نتایج بدست آمده می‌توان نتیجه گرفت که هیستریزس گرمایی (A_f-M_s) در این ترکیب برابر ۷/۹ کلوین می‌باشد که در مقایسه با ترکیبات پودری و غیرپودری دارای ریزساختار میکرونی تولید شده با روش‌های متالورژی پودر (۱۱ کلوین) و ریخته گری (۱۶ کلوین) از میزان بسیار پایین‌تری برخوردار است [۱۹و۱۸]. هیستریزس گرمایی پایین این آلیاژ به منزله پاسخ سریع به تغییرات و محرک‌های محیطی است که این امر بویژه برای کاربردهای پزشکی از اهمیتی بسیار زیاد برخوردار است. بنابراین، کاهش هیستریزس گرمایی ترکیب سنتز شده دارای ریزساختار نانومتری نسبت به مواد حافظه دار با ساختارهای میکرونی مشخص می‌سازد که ایجاد ریزساختارهای نانومتری منجر به بهبود قابل ملاحظه رفتار گرماکشسانی و خاصیت حافظه‌داری می‌گردد. مقایسه دگرگونی مارتنزیتی ترکیب نانوبلوری سنتز شده با ترکیب هم‌نوع تولید شده با روش‌های دیگر حاکی از آن است که فرآیند آلیاژسازی مکانیکی باعث تغییر در چگونگی انجام تغییر حالت مارتنزیتی گردیده است، به این صورت که برخلاف آلیاژهای مرسوم با ترکیب شیمیایی مشابه که

References

- 1- K. Otsuka and X. Ren, "Physical metallurgy of Ni-Ti-based shape memory alloys", Progress in Materials Science, Vol. 50, pp. 511-678, 2005.
- 2- K. Otsuka and C. M. Wayman, Shape memory materials, pp. 50-72, Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- 3- T. Duerig, A. Pelton and D. Stockel, "An overview of Nitinol medical application",

Materials Science and engineering A, Vol. 273-275, pp. 149-160, 1999.

- 4- M. Pattabi, K. Ramakrishna and K. K. Mahehsh, "Effect of thermal cycling on the shape memory transformation behavior of NiTi alloy: Powder X-ray diffraction study", Materials Science and engineering A, Vol. 448, pp. 33-38, 2007.

5- D. W. Berzins and H. W. Roberts, "Phase transformation changes in thermocycled

- nickel-titanium orthodontic wires", Dental Materials, Vol. 26, pp. 666-674, 2010.
- 6- M. Akhlaghi, R. Mahmudi and M. Nili-Ahmadabadi, Deformation energy of NiTi shape memory wires, Materials and Design, Vol. 32, pp. 1923-1930, 2011.
- 7- T. Goryczka and J. V. Humbeeck, "NiTiCu shape memory alloy produced by powder technology", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 456, pp. 194-200, 2008.
- 8- M. Es-Souni, M. Es-Souni and H. Brandies, "On the transformation behavior, mechanical properties and biocompatibility of two NiTi-based shape memory alloys: NiTi42 and NiTi42Cu7", Biomaterials, Vol. 22, pp. 2153-2161, 2002.
- 9- S. Colombo, C. Cannizzo, F. Gariboldi and G. Airoidi, "Electrical resistance and deformation during the stress-assisted two-way memory effect in Ni45Ti50Cu5 alloy", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 422, pp. 313-320, 2006.
- 10- B. Yuan, C.Y. Chang, P. Huang and M. Zhu, "Superelastic properties of porous NiTi shape memory alloys prepared by hot isostatic pressing", Materials Science and engineering A, Vol. 438-440, pp. 657-660, 2006.
- 11- H. X. Zheng, J. Mentz, M. Bram, H. P. Buchkremer and D. Stover, "Powder metallurgical production of TiNiNb and TiNiCu shape memory alloys by combination of pre-alloyed and elemental powders", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 463, pp. 250-256, 2008.
- 12- T. Maeshima, S. Ushimaru, K. Yamauchi and M. Nishida, "Effect of heat treatment on shape memory effect and superelasticity in Ti-Mo-Sn alloys", Materials Science and engineering A, Vol. 438-440, pp. 844-847, 2006.
- 13- O. W. Bertacchini, D. C. Lagoudas and E. Patoor, "Thermomechanical transformation fatigue of TiNiCu SMA actuators under a corrosive environment-Part I: Experimental results", International Journal of Fatigue, Vol. 31, pp. 1571-1578, 2009.
- 14- S. O. Gashti, A. Shokuhfar, R. Ebrahimi-Kahrizsangi and B. Nasiri-Tabrizi, "Synthesis of nanocrystalline intermetallic compounds in Ni-Ti-Al system by mechanochemical method", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 491, pp. 344-348, 2010.
۱۵. ا. شیرانی، ع. شکوه فر و م. عنایتی، "اثر آلیاژسازی مکانیکی و عملیات حرارتی بر تغییر فاز مخلوط پودرهای Ni-Cr-Al"، نشریه موادنویسن، سال ۱ شماره ۱، ص ۳۱-۴۰، مهر ۱۳۸۹.
- 16- J. M. d. A. Abdala, B. B. Fernandesb, D. R. d. Santosc, V. A. R. Henriquesc, C. d. M. Netob and A. S. Ramosa, "Preparation of 50Ni-45Ti-5Zr powders by high-energy ball milling and hot pressing", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 495, pp. 423-427, 2010.
- 17- V.G. Pushin, V. V. Stolyarov, R. Z. Valiev, T. C. Lowe and Y.T. Zhu, "Nanostructured TiNi-based shape memory alloys processed by severe plastic deformation", Materials Science and engineering A, Vol. 410-411, pp. 386-389, 2005.
- 18- R. W. Siegel, Nanophase materials: synthesis, structure and properties, pp. 65-105, Springer Verlag, Berlin, 1994.
- 19- Q. Y. Wang, Y. F. Zheng and Y. Liu, "Microstructure, martensitic transformation and superelasticity of Ti49.6Ni45.1Cu5Cr0.3 shape memory alloy", Materials Letters, Vol. 65, pp. 74-77, 2011.
- 20- K. N. Lin, S. K. Wu, "Multi-stage transformation in annealed Ni-rich Ti49Ni41Cu10 shape memory alloy", Intermetallics, Vol. 18, pp. 87-91, 2010.

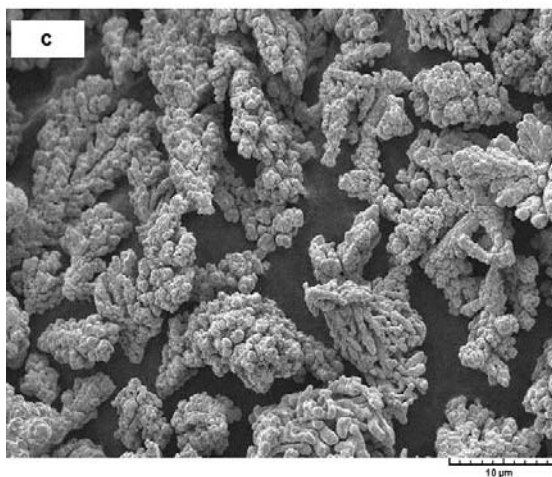
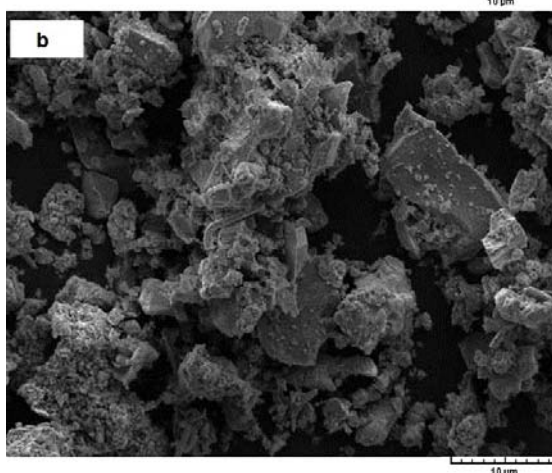
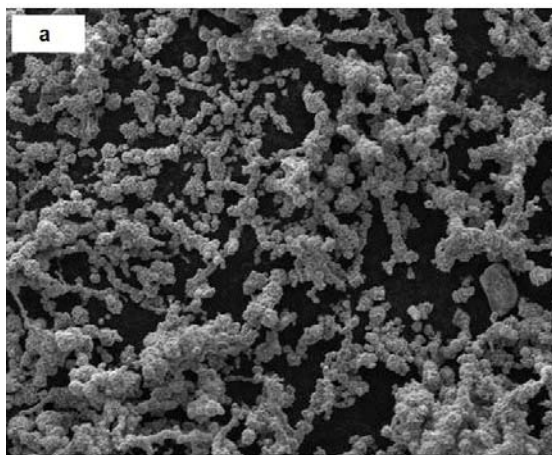
پیوست ها

جدول ۱- ویژگی‌های پودرهای اولیه جهت انجام فرآیند آسیاب کاری.

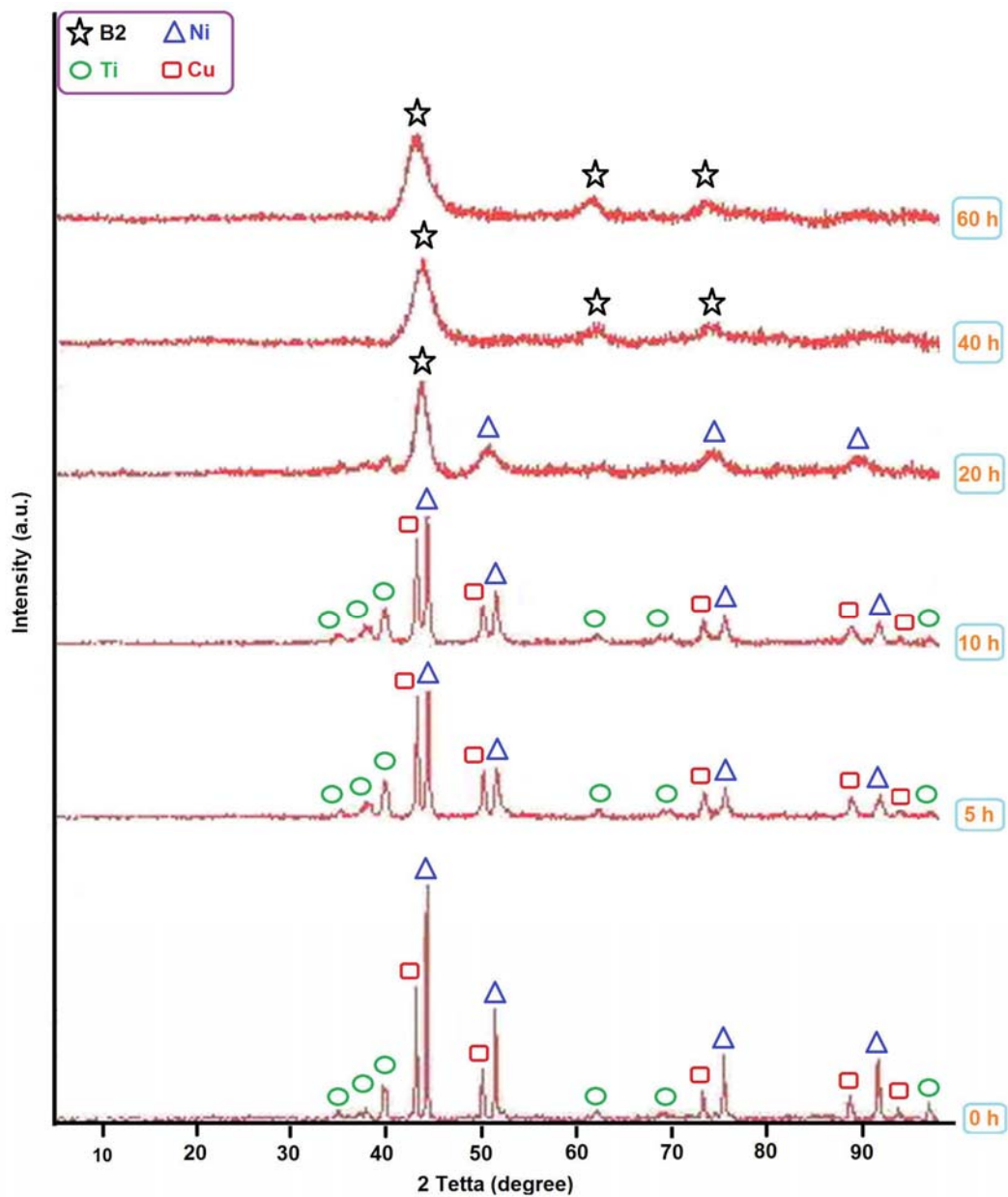
مشخصه	میانگین اندازه ذرات (میکرون)	خلوص (درصد)	ریخت شناسی
نیکل	۱۰	۹۹/۹	کروی
تیتانیوم	۴۵	۹۹/۰	نامنظم
مس	۲۰	۹۹/۹	منظم

جدول ۲- دماهای دگرگونی تعیین شده با آزمون گرماسنجی روبشی (DSC).

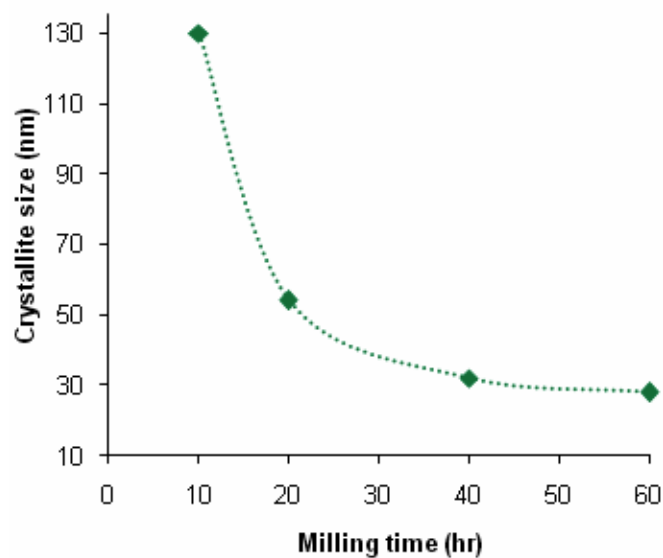
نمونه	A_s (K)	A_f (K)	M_s (K)	M_f (K)	A_f-M_s (K)
NiTiCu10	۲۹۸/۹	۳۱۷/۷	۳۰۹/۸	۲۸۶/۳	۷/۹



شکل ۱- نگاره میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ریخت شناسی پودرهای اولیه (a) نیکل، (b) تیتانیوم و (c) مس.



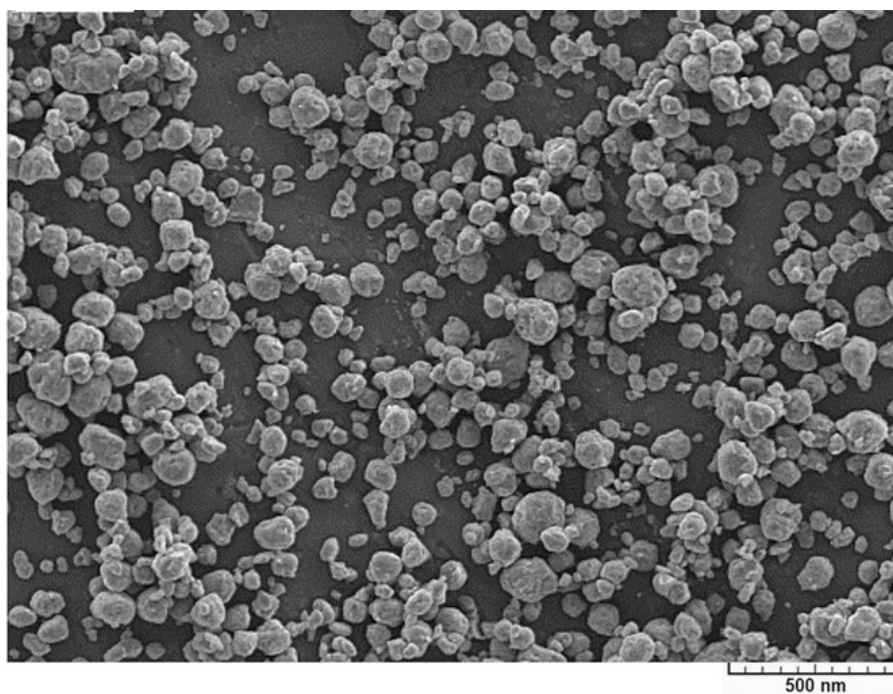
شکل ۲- الگوی طیف پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه های آسیاب کاری شده برای مدت زمان های گوناگون.



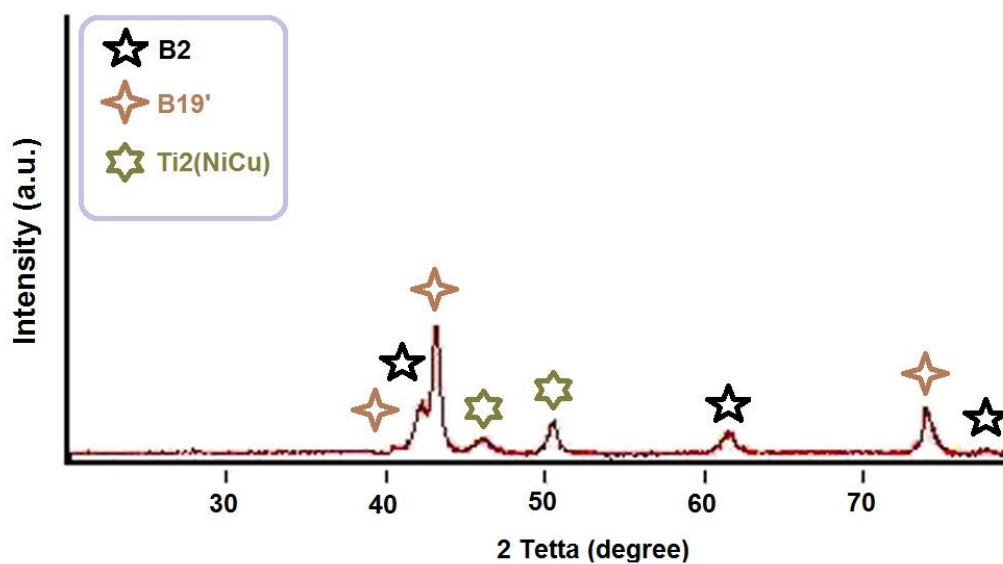
شکل ۳- نمودار تغییرات اندازه بلورک ها بر حسب مدت زمان آسیاب کاری.



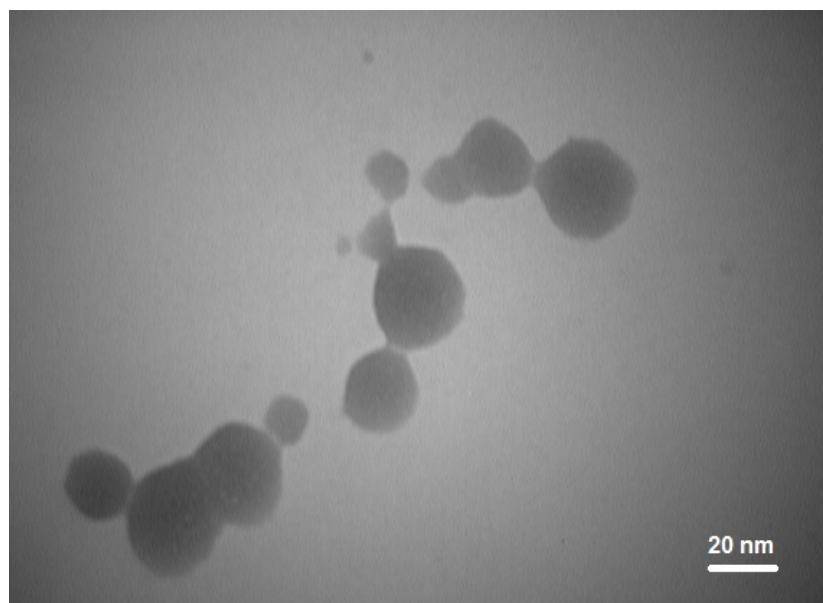
شکل ۴- نگاره میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ترکیب آسیاب شده برای ۱۰ ساعت.



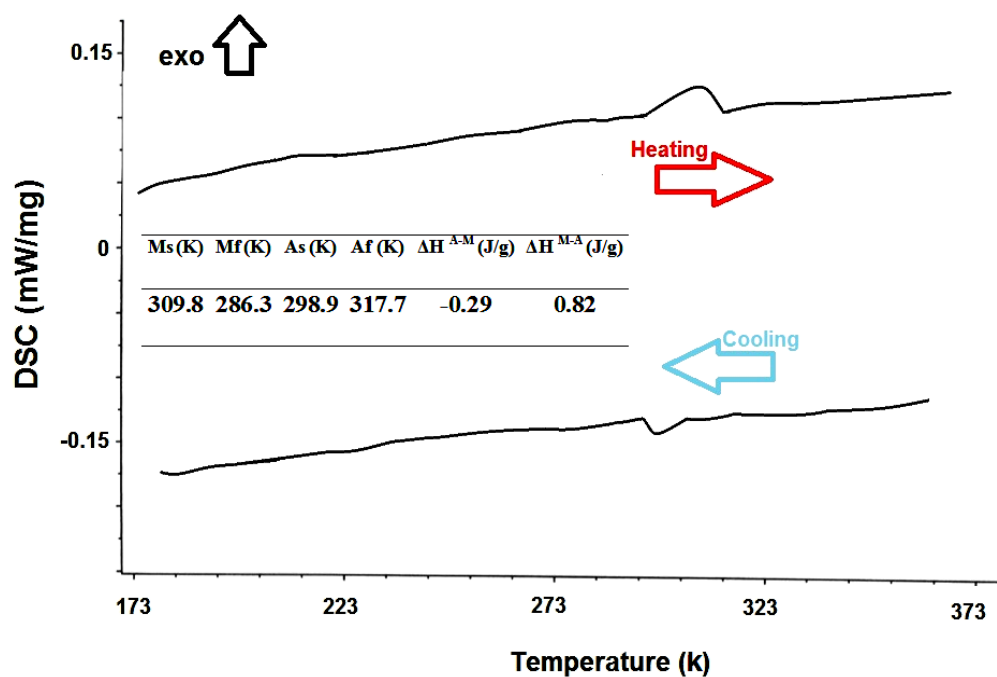
شکل ۵- نگاره میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ترکیب آسیاب شده برای ۶۰ ساعت.



شکل ۶- نگاره میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ترکیب آسیاب کاری شده برای ۶۰ ساعت.



شکل ۷- الگوی طیف پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه های آسیاب شده برای مدت ۶۰ ساعت، تابکاری شده در دمای ۱۱۷۳ کلومین و آبدهی شده.



شکل ۸- نمایه گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) نمونه های آسیاب شده برای مدت ۶۰ ساعت، تابکاری شده در دمای ۱۱۷۳ کلومین و آبدهی شده.

