

اثر افزودن بور بر ساختار، سختی و دماهای استحاله آلیاژ حافظه‌دار Cu-12Al-4Ni

تهیه شده به روش آلیاژسازی مکانیکی، پرس و نورد

زینب جراحی^۱، شهرام رایگان^{۱*} و مهدی پورعبدلی^۲

۱. دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران

۲. گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه صنعتی همدان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۰۸/۰۱ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۷/۰۶/۱۹)

چکیده- در این پژوهش، ساخت آلیاژ حافظه‌دار Cu-12wt%Al-4wt%Ni حاوی بور به روش آلیاژسازی مکانیکی، پرس و نورد مورد بررسی قرار گرفت. برای تهیه نمونه بالک از پودرهای آلیاژسازی مکانیکی شده به مدت ۲۰ و ۴۰ ساعت، از روش‌های پرس سرد، تف-جوشی، نورد، عملیات حرارتی و کوئنچ استفاده شد. ساختار فازی، میکروساختار، میکروسختی و دمای استحاله نمونه‌های حاصل مورد مطالعه قرار گرفت. مشخص شد که با افزایش زمان آسیاکاری از ۲۰ به ۴۰ ساعت دماهای شروع استحاله مارتنزیتی از ۲۵۴ به ۲۶۴ درجه سانتی‌گراد افزایش پیدا می‌کند. همچنین، نتایج نشان داد که افزودن عنصر بور به مقدار ۰/۵ درصد وزنی باعث افت دمای استحاله به ۲۱۱ درجه سانتی‌گراد و افزایش میکروسختی از مقدار ۱۵۴ به ۱۹۳ ویکرز می‌شود که علت آن به ریزدانه شدن در اثر ظهور رسوبات غنی از بور نسبت داده شد. به دلیل ناهمگنی نسبی در غلظت آلومینیوم در زمینه و تشکیل مارتنزیت با ساختار متفاوت، استحاله دو مرحله‌ای بروز کرد که در نمودار آزمون گرماسنجی تفاضلی روبشی DSC به صورت دو پیک مجزا ظاهر شد.

واژه‌های کلیدی: آلیاژ حافظه‌دار، Cu-12Al-4Ni، دمای استحاله، بور، آزمون گرماسنجی تفاضلی روبشی.

The Effect of Boron Addition on the Microstructure, Hardness and Characteristic Temperatures of Cu-12Al-4Ni Memory Alloy Prepared by Mechanical Alloying, Pressing and Rolling

Z. Jarrahi¹, Sh. Raygan^{1*} and M. Pourabdoli²

1. Department of Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

2. Department of Materials Engineering, Hamedan University of Technology, Hamedan, Iran.

Abstract: In this study, boron containing Cu-12wt%Al-4wt%Ni shape memory alloy was prepared by mechanical alloying, pressing and rolling. In this regard, 20 and 40 hour-milled powder was compacted and changed to the bulk alloy by cold pressing, sintering, rolling, heat treatment and quenching. Phase structure, micro-structure, micro-hardness, and transformation temperatures of the prepared samples were studied. It was found that increasing the milling time from 20 to 40 hours led to the rise of the starting temperature of martensite transformation (M_s) from 254 to 264°C. Also, the results showed that adding 0.5 wt.% B decreased the M_s temperature to 211°C and enhanced the micro-hardness from 154 (for the sample without B) to 193

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: shraygan@ut.ac.ir

vickers. These alternations were attributed to the fine structure caused by Boron rich precipitations. Moreover, two martensitic transformations with different structures were formed due to the non-homogeneity of the Al concentration in the matrix, which appeared in the form of two different transformation temperatures (M_s) in the Differential Scanning Calorimetry curves.

Keywords: Shape memory alloy, Cu-12Al-4Ni, Phase transformation temperature, Boron, Differential Scanning Calorimetry.

۱- مقدمه

آلیاژهای حافظه‌دار^۱ به گروهی از مواد فلزی گفته می‌شوند که وقتی در معرض فرایندهای حرارتی قرار می‌گیرند توانایی برگشت به شکل قبلی خود را دارند. همچنین این آلیاژها هنگامی که در معرض یک بار مکانیکی سیکلی قرار گیرند، می‌توانند انرژی مکانیکی را جذب و پراکنده کنند. این ویژگی منحصر به فرد آلیاژهای حافظه‌دار، آنها را برای استفاده در محرک‌ها، حسگرها، جاذب‌های انرژی و کاربردهای میراکنندگی ارتعاشات مناسب کرده است. استحاله فازی برگشت‌پذیر از فاز آستنیت (فاز مادر) به مارتنزیت و بالعکس، اساس رفتار و خواص منحصر به فرد آلیاژهای حافظه‌دار است [۱-۳].

آلیاژهای حافظه‌دار پایه مس، هیستریزیس دمایی کمتری نسبت به نایتینول دارند و دماهای استحاله در آنها به میزان زیادی تابع ترکیب شیمیایی است [۴]. از جمله مزایای آلیاژهای حافظه‌دار پایه مس، می‌توان به دمای کاری بالا، قیمت پایین و راحت بودن فرایند تولید، هدایت الکتریکی و حرارتی مناسب به همراه شکل‌پذیری بهتر در مقایسه با آلیاژهای حافظه‌دار نایتینول اشاره کرد. در میان آلیاژهای حافظه‌دار تجاری پایه مس، آلیاژ Cu-Al-Ni به دلیل پایداری حرارتی بالا، یکی از پرکاربردترین آلیاژهای این خانواده است [۵-۷].

خواص حافظه‌داری آلیاژهای Cu-Al-Ni به حضور فاز دما بالای دو تایی Cu-Al یعنی فاز β وابسته است که ساختار مکعبی مرکزدار (BCC) دارد. در طی سرد شدن تعادلی این فاز تحت تجزیه یوتکتوئیدی $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$ در دمای ۵۶۷ درجه سانتی‌گراد قرار می‌گیرد. سرعت بالای سرد شدن، از وقوع تجزیه یوتکتوئیدی جلوگیری می‌کند و استحاله مارتنزیتی را فعال می‌کند [۸].

یکی از چالش‌های اصلی در زمینه آلیاژهای حافظه‌دار پایه

مس، مشکل بودن روش تولید آنها است. به‌طور کلی از دو شیوه ریخته‌گری و متالورژی پودر برای تولید آلیاژهای حافظه‌دار استفاده می‌شود. آلیاژهای تولید شده به روش‌های ریخته‌گری متداول درجه نظم و اندازه دانه بزرگ و انعطاف‌پذیری کمی دارند که این امر می‌تواند باعث کاهش خواص حافظه‌داری و خواص مکانیکی آنها شود [۵ و ۹]. به‌علاوه در روش‌های ریخته‌گری کنترل دقیق ترکیب شیمیایی بسیار مشکل است که این عامل سبب تغییر در دماهای استحاله می‌شود. این معایب در سال‌های اخیر باعث مورد توجه قرار گرفتن روش‌های متالورژی پودر با استفاده از پودر پیش‌آلیاژ شده^۴ و روش آلیاژسازی مکانیکی^۵ شده است [۱۰، ۱۱ و ۱۲]. روش‌های دیگری چون انجماد سریع^۶، اسپری^۷ و ساخت افزودنی^۸ نیز به‌تازگی برای ساخت این آلیاژها مورد تحقیق قرار گرفته‌اند [۱۲].

انواع آلیاژهای حافظه‌دار پایه مس از جمله Cu-14Al-4Ni [۹-۴ و ۱۳-۱۶]، Cu-Al-Nb [۱۷]، Cu-Al-Ni-Mn [۱۸-۲۱]، Cu-Al-Ni [۲۲ و ۲۳]، Cu-Zn-Al [۲۴ و ۲۵]، Cu-12.5Al-5Mn [۲۰] به روش آلیاژسازی مکانیکی تهیه شده‌اند و مشخصات آنها مورد بررسی قرار گرفته است. برای تقویت خواص مکانیکی و شکل‌پذیری نمونه‌های تهیه شده از پودر آلیاژهای گفته شده که به روش آلیاژسازی مکانیکی تهیه شده‌اند، عناصری مانند بور، منگنز، زیرکونیوم، تیتانیوم به ترکیب آنها افزوده شده است [۱۲ و ۲۱-۲۶]. مطابق این تحقیقات، افزودن عناصر آلیاژی مذکور موجب بهبود کارپذیری و خواص مکانیکی، تغییر دمای استحاله و کاهش اندازه دانه‌های آلیاژهای حافظه‌دار پایه مس می‌شود.

به‌طورکلی مشکل تردی شدید در آلیاژهای حافظه‌دار Cu-Al-Ni همواره عاملی بازدارنده در پیشرفت این آلیاژها بوده و تلاش‌های زیادی برای رفع آن صورت گرفته است [۱۲]. این پژوهش آلیاژ Cu-12wt%Al-4wt%Ni حاوی مقادیر

جدول ۱- مشخصات پودرهای مورد استفاده

عنصر	اندازه ذرات (میکرومتر)	خلوص (درصد)	تولید کننده پودر
مس	<۵	۹۹/۹	آلمان
آلومینیوم	<۲۰	۹۹/۹	آلمان
نیکل	<۵	۹۹/۵	آلمان
بور	<۵	۹۹/۵	کره جنوبی

مختلف عنصر بور از طریق آلیاژسازی مکانیکی، سینتر کردن، پرس و نورد گرم تهیه شد. سپس سختی، ساختار و دمای استحاله آلیاژهای تولید شده مورد بررسی قرار گرفت. هدف عمده این تحقیق امکان‌سنجی ساخت آلیاژهای فوق به‌روش متالورژی پودر و بررسی تأثیر مقدار عنصر بور بر سختی، ساختار و دمای استحاله آلیاژ بوده است. با توجه به اینکه شیوه ساخت و نوع و درصد عناصر آلیاژی می‌تواند تأثیر عمده‌ای روی خواص آلیاژ داشته باشد، بررسی خواص مکانیکی و میزان حافظه‌داری آلیاژ می‌تواند موضوع تحقیقات آتی قرار گیرد.

۲- مواد و روش تحقیق

مشخصات پودرهای عناصر خالص Cu ، Al ، Ni و B مورد استفاده در این تحقیق در جدول (۱) آورده شده است. فلز بور با سه مقدار مختلف ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۵ درصد وزنی به آلیاژ Cu-12Al-4Ni اضافه شد. برای آلیاژسازی مکانیکی از دستگاه آسیای سیاره‌ای مدل PM2400 با گلوله‌های فولاد سخت شده (قطر ۶، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌متر)، نسبت گلوله به پودر ۲۰ به ۱، سرعت چرخش ۲۵۰ دور بر دقیقه، اتمسفر گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹ درصد استفاده شد.

با توجه به تحقیقات قبلی نویسندگان [۲۷]، پودرهای ۲۰ و ۴۰ ساعت آسیاکاری شده و پودرهای ۴۰ ساعت آسیاکاری شده حاوی بور برای ساخت نمونه انتخاب شدند. با توجه به اینکه تعداد متغیرهای کل فرایند بسیار زیاد بود، برای کاهش تعداد متغیرها بعضی از آنها ثابت در نظر گرفته شد. مقدار پارامترهای ثابت گرفته شده به قسمی انتخاب شد که ابتدا در

محدوده کارکرد دستگاه‌های موجود باشد و سپس اینکه در محدوده مفادیری باشد که به‌طور معمول در فرایندها به‌کار گرفته می‌شوند. با توجه به دو اصل فوق و تجارب پیشین محققین، سرعت گردش ۲۵۰ دور در دقیقه و نسبت وزنی گلوله به پودر نیز ۲۰ به یک انتخاب شد. بررسی مطالعات سایر محققین نیز نشان می‌دهد که در اکثر آنها محدوده متغیرها در همین محدوده‌های انتخاب شده در این مقاله بوده است [۱۲]. برای تهیه نمونه‌های بالک از آلیاژ مورد نظر، پودرهای آلیاژسازی شده با گلیسیرین به‌عنوان مواد کنترل کننده فرایند^۹ مخلوط و در قالب مستطیلی با ابعاد ۱۲×۳۱ میلی‌متر با فشار ۵۰۰ مگاپاسکال با استفاده از یک پرس دستی هیدرولیک تک محوره ۶۳ تنی پرس سرد شدند. انتخاب شرایط پرس و سینتر بر اساس توانایی‌های دستگاه موجود و همچنین آزمون‌های متعدد اولیه انجام شده برای تعیین شرایط مناسب بوده است [۲۷]. سپس نمونه‌ها به مدت چهار ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد درون آون قرار داده شد تا گلیسیرین به آرامی تبخیر شود. در ادامه، نمونه‌ها در کوره تیوبی تحت اتمسفر آرگون در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت و سپس در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت سینتر شده و تحت اتمسفر آرگون در کوره خنک شدند. نمونه‌های سینتر شده، در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد تحت نورد قرار گرفتند. برای این منظور ابتدا نمونه‌ها درون یک قالب مسی قرار گرفتند، سپس دو ورق مسی به ضخامت یک میلی‌متر در دو طرف این قالب با پین ثابت شدند. قبل از پین کردن دو ورق به قالب مسی، برای کاهش اصطکاک و جدایش راحت‌تر ورقه‌ها

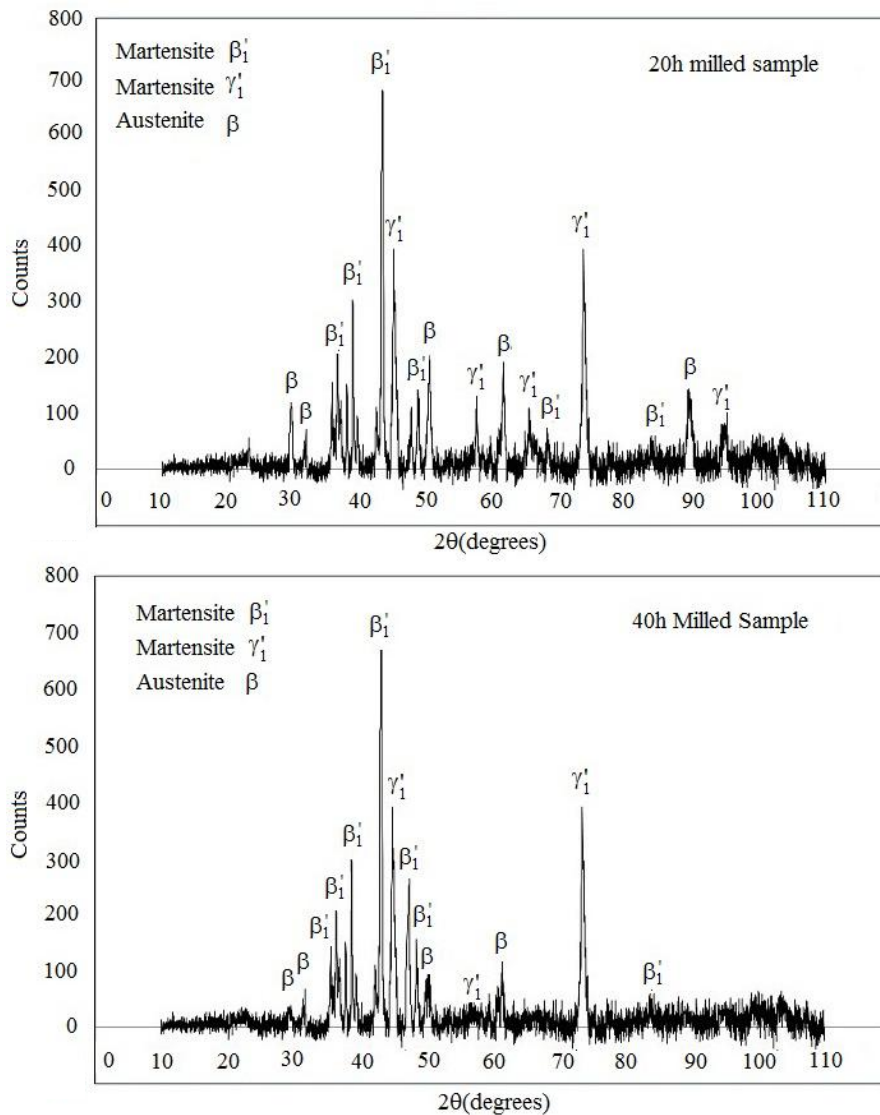
از سطح نمونه پس از نورد، سطوح بین ورقه‌ها و قالب به محلول نیتريد بور آغشته شدند. تعداد پاس‌های نورد ۱۵ پاس و کاهش سطح مقطع در هر پاس تقریباً ۵ درصد بود. بین هر دو پاس متوالی نمونه به‌مدت پنج دقیقه در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد آئیل شد. دمای غلتک‌های مورد استفاده در نورد ۲۷ درجه سانتی‌گراد و سرعت چرخش آنها ۱۷ دور در دقیقه بود. نمونه تهیه شده کوچک و ترد بود بنابراین می‌بایست عملیات نورد به‌صورتی انجام می‌شد که نمونه دچار شکست نشود. تعداد پاس‌ها و میزان کاهش سطح مقطع در هر پاس بر این اساس به‌صورت تجربی تا رسیدن به ضخامت حدود یک میلی‌متر تعیین شد. به‌عبارت دیگر شرایط مناسب پس از انجام آزمایش‌های متعدد اولیه و به‌دست آوردن شرایط مناسب از روی آنها تعیین شد [۲۷]. دمای نورد نیز با توجه به نقطه ذوب آلیاژ که حدود ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد بود و دوری از خطر ذوب شدن موضعی آلیاژ حین نورد انتخاب شد. نمونه‌های نورد شده برای یکنواخت شدن ترکیب در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد و به‌مدت شش ساعت تحت اتمسفر آرگون عملیات حرارتی قرار گرفت و سپس در کوره تحت اتمسفر آرگون سرد شدند. نمونه‌های نهایی و نورد شده بر اساس دی‌گرام‌های فازی برای ایجاد فاز یکنواخت β ، در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد و به‌مدت یک ساعت عملیات حرارتی شده است و برای به‌دست آوردن مارتنزیت در آب صفر درجه سانتی‌گراد تحت کوئنچ قرار گرفتند.

برای بررسی مورفولوژی پودرها و ریزساختار نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۱۰} (SEM) CamScan MV2300 و VEGA\TESCAN-XMU با ولتاژ شتاب‌دهنده به‌ترتیب ۲۰ و ۱۵ کیلوولت مجهز به آزمون پراکنش انرژی^{۱۱} (EDS) استفاده شد. تغییرات توزیع اندازه ذرات پودری پس از آلیاژسازی توسط نرم‌افزار Clemex اندازه‌گیری شد. از میکروسکوپ نوری^{۱۲} Olympus مدل BH2-UMA با حداکثر بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر نیز برای بررسی ریزساختار نمونه‌ها استفاده شد. نمونه‌های نهایی به‌دست آمده از مرحله نورد پس از عملیات

حرارتی و کوئنچ، با استفاده از سنباده‌های ۶۰، ۱۵۰، ۲۴۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۲۰۰، ۱۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۴۰۰۰ سنباده‌کاری شدند و سپس توسط نمد و خمیر الماس با قطر یک میکرون پولیش داده شد. برای حکاکی کردن نمونه‌ها از محلول کلرید فریک تهیه شده با استفاده از ۲/۵ گرم کلرید آهن سه ظرفیتی، ۱۵ میلی‌لیتر اسید هیدروکلریک و ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر استفاده شد. نمونه‌های ساخته شده پس از تف‌جوشی و نمونه‌های نورد شده پس از عملیات حرارتی، برای بررسی میزان تخلخل، مورد بررسی چگالی قرار گرفتند. برای این کار از رابطه $\rho = m/v$ استفاده شد. با اندازه‌گیری ابعاد و وزن نمونه و قرار دادن در این رابطه چگالی محاسبه شد.

برای بررسی ساختار فازی نمونه‌ها نیز از آزمون پراش پرتو با دستگاه پراش سنج ایکس^{۱۳} مدل Philips X'pert Pro و تابش Cu K α ، با طول موج ۰/۱۵۴۰۵ نانومتر و با گام ۰/۰۲ درجه استفاده شد. برای تحلیل نتایج از نرم‌افزار X'Pert High Score Plus v2.2 b software of PANalytical Company استفاده شد. سختی سنجی نمونه‌ها توسط دستگاه Otto Wolpert در مقیاس ویکرز و نیروی ۱۰۰ گرم و زمان اعمال نیروی ۱۰ ثانیه انجام و نتایج ثبت شد. در هر مورد، سختی سه محل در نمونه اندازه‌گیری شد و میانگین سختی این سه نقطه گزارش شد.

دماهای استحاله با استفاده از آزمون گرماسنجی تفاضلی روبشی^{۱۴} (DSC) به‌کمک دستگاه Toledo مدل Mettler ساخت آلمان تعیین شد. در این آزمایش نرخ گرمایش ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه، نرخ عبور گاز نیتروژن حدود ۲۰ سانتی‌متر مکعب بر دقیقه، مقدار نمونه در آزمایش‌های مختلف حدود ۲۰ میلی‌گرم بود. دمای استحاله این آلیاژها بالاتر از دمای محیط بوده ولی از ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد کمتر است. با توجه به توانایی‌های دستگاه و شرایط انجام آزمایش توسط آزمایشگاه سرویس‌دهنده محدوده دمایی آزمایش از دمای محیط تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شد. نوع گاز خنثی (نیتروژن) نیز بر اساس امکانات آزمایشگاه سرویس‌دهنده انتخاب شد.



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های ۲۰ و ۴۰ ساعت آسیابکاری شده پس از عملیات حرارتی حل سازی و کوئنچ.

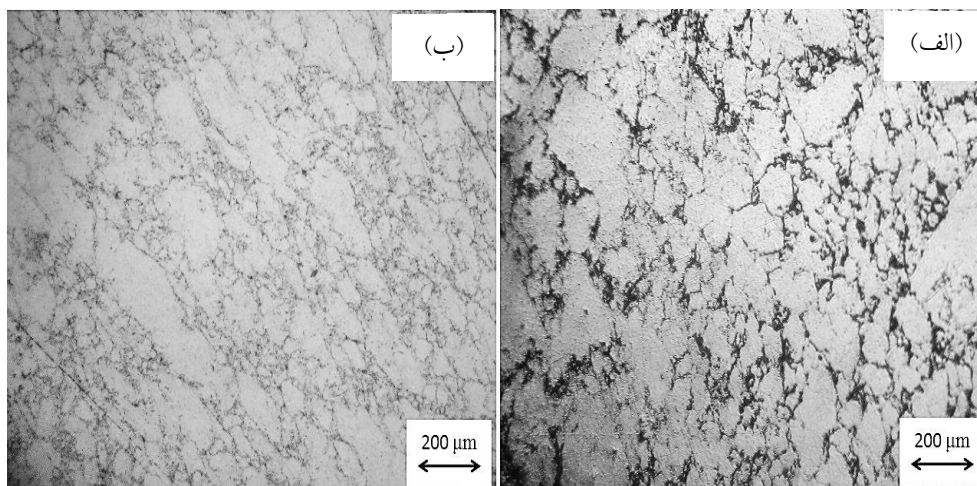
۳- نتایج و بحث

۳-۱- ساختار فازی پس از خورد و عملیات حرارتی

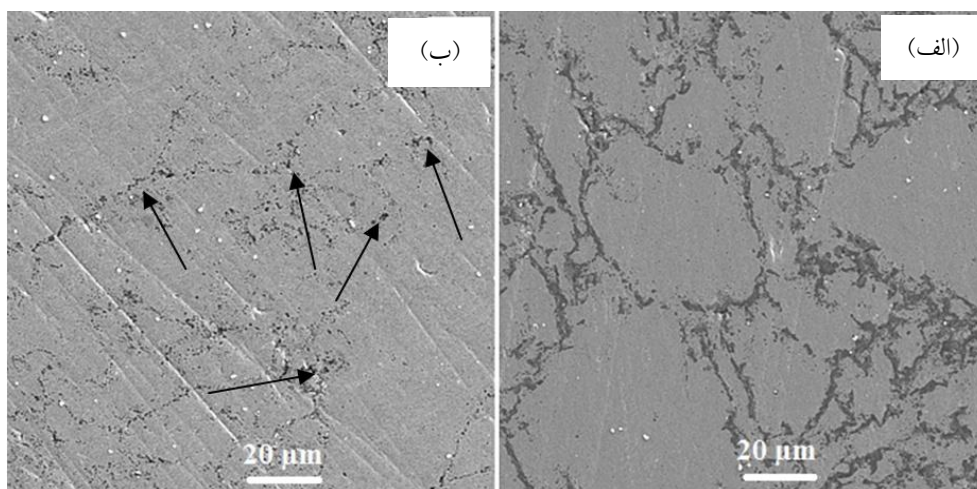
شکل (۱) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های تولید شده به روش پرس سرد- سیتر- خورد را از پودرهای ۲۰ و ۴۰ ساعت آسیابکاری پس از عملیات حرارتی در دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد و کوئنچ در آب با دمای صفر درجه سانتی گراد نشان می دهد.

طبق الگوهای پراش، ساختار فازی نمونه ها مخلوطی از فازهای مارتنزیت نوع β_1' (با ساختار 18R)، مارتنزیت نوع γ_1' (با ساختار 2H) و فاز مادر آستنیتی β هستند. مطالعات انجام

شده توسط پژوهشگران نیز وجود این سه فاز را در ساختار برای نمونه های تهیه شده به روش مشابه تأیید می کند [۲۸] و [۲۹]. با توجه به عدم حضور پیک های مربوط به فاز بین فلزی γ_2 (Cu_9Al_4) در الگوی پراش پرتو ایکس می توان نتیجه گرفت این فاز با عملیات حرارتی حل سازی در زمینه حل شده است و بعد از سرد کردن سریع نمونه در آب نتوانسته است تشکیل شود. اما عدم وجود پیک مربوط به این فاز نمی تواند به تنهایی نشانگر عدم تشکیل آن باشد زیرا فازها با مقادیر کم در محدوده آشکارسازی با دستگاه پراش پرتو ایکس قرار ندارند.



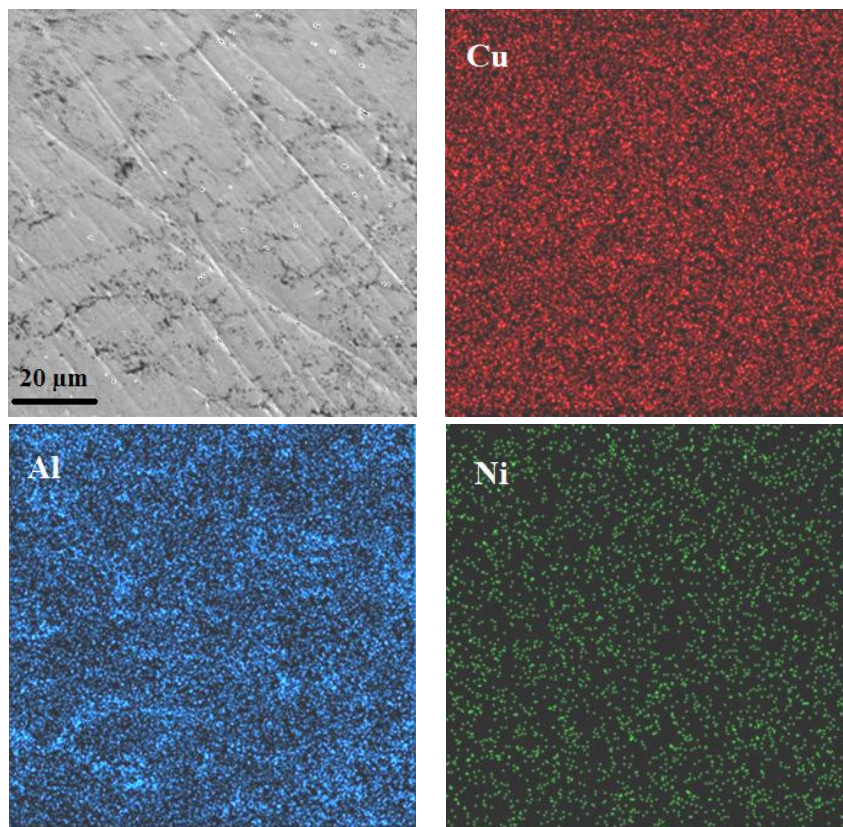
شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی نوری نمونه‌های: الف) ۲۰ ساعت آسیاکاری شده و ب) ۴۰ ساعت آسیاکاری شده، پس از عملیات حرارتی حل‌سازی و کوئنچ



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه‌های: الف) ۲۰ ساعت آسیاکاری شده و ب) ۴۰ ساعت آسیاکاری شده، پس از عملیات حرارتی حل‌سازی و کوئنچ (فلش‌ها نشان‌دهنده تخلخل‌های موجود هستند)

۲-۳- ریزساختار پس از عملیات حرارتی و کوئنچ
 شکل‌های (۲) و (۳) به ترتیب تصاویر میکروسکوپی نوری و میکروسکوپی الکترونی روبشی از ریزساختار نمونه‌های تولید شده از پودرهای ۲۰ و ۴۰ ساعت آسیاکاری شده را پس از عملیات حل‌سازی و کوئنچ نشان می‌دهند. به دلیل ریز بودن بودن فاز مارتنزیت تشکیل شده، این فاز در ریزساختار نشان داده شده در شکل (۲) قابل مشاهده نیست. شکل (۳) به صورت کیفی نشان می‌دهد که پس از نورد، در نمونه ۴۰ ساعت

چون فاز γ_2 (Cu_9Al_4) فازی سخت و شکننده است لذا حتی الامکان از حضور آن در ساختار باید جلوگیری شود [۲۹]. با مقایسه الگوهای پراش پرتو ایکس در شکل (۱) می‌توان گفت که با افزایش زمان آسیاکاری، فرایند تولید آلیاژ کامل‌تر شده است. چرا که با افزایش زمان آسیاکاری به ۴۰ ساعت شدت پیک‌های فاز β کاهش یافته و شدت پیک‌های فاز مارتنزیت به میزان بسیار کمی افزایش یافته است.

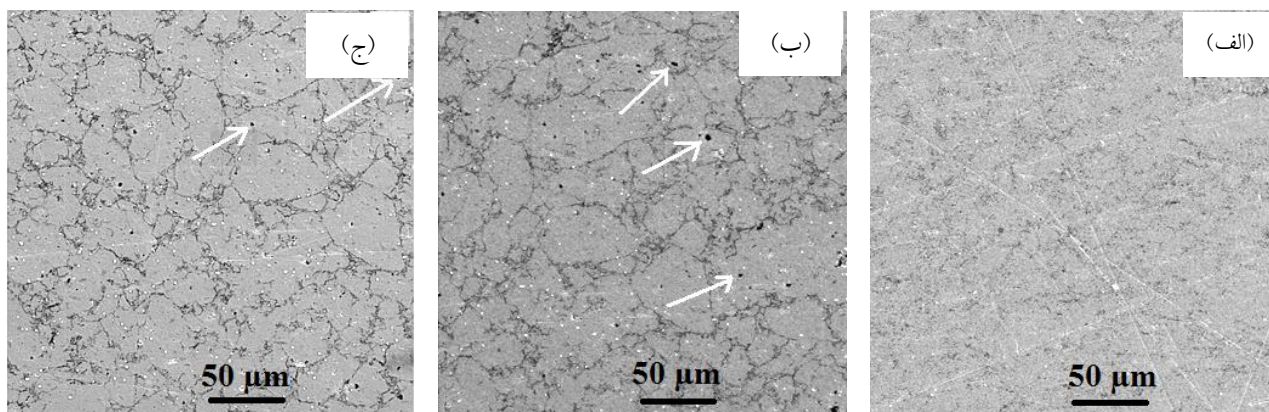


شکل ۴- نقشه آزمون پراکنش انرژی پرتو ایکس نمونه تولید شده از پودرهای ۴۰ ساعت آسیاکاری شده

شود. اما نوارهای نازک ساخته شده به روش متراکم سازی سرد و سپس سیتر کردن در دمای ۸۷۳ کلوین و به دنبال آن نورد گرم در دمای ۱۲۷۳ کلوین خواص مکانیکی مناسبی در آلیاژ تولید می کند. تولید آلیاژ به روش آلیاژسازی مکانیکی، پرس گرم تحت خلأ و سپس اکستروژن گرم پودر نیز منجر به خواص عالی شده است [۱۲]. گزارش شده است که آلیاژسازی مکانیکی معمول به همراه پرس تک محوره پودر و سپس سیتر کردن در دمای ۱۰۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱/۵ ساعت منجر به چگالی معادل ۹۰ درصد مقدار تئوریک و خواص مکانیکی بسیار خوب می شود [۳۰].

شکل (۴) نقشه توزیع عنصری نمونه تولید شده از پودر ۴۰ ساعت آسیاکاری شده را نشان می دهد. توزیع عناصر مس و نیکل یکنواخت به نظر می رسد، اما ذرات آلومینیوم در برخی نقاط تجمع بیشتری دارند. احتمالاً ناهمگنی در میزان آلومینیوم باعث تفاوت در دماهای استحاله خواهد شد.

آسیاکاری شده تخلخل های ریز بسیار کمی وجود دارند. برخی از این تخلخل ها در این شکل با فلش نشان داده شده اند. تعیین میزان تخلخل ها به صورت کمی باید از روی تصاویر حاصل از میکروسکوپ نوری انجام شود. اما به دلیل نزدیک بودن رنگ اجزای ساختاری این اندازه گیری روی تصاویر میکروسکوپی مشکل بوده و با خطای زیادی همراه است. اما اندازه گیری میزان چگالی نمونه ها نشان می دهد که چگالی نمونه ۲۰ و ۴۰ ساعت آسیاکاری شده پس از مرحله سیتر به ترتیب ۵/۵ و ۵/۸ گرم بر سانتی متر مکعب بوده (چگالی نسبی ۰/۷۹ و ۰/۷۵) که پس از نورد و عملیات حرارتی به ترتیب به ۵/۹ و ۶/۱ گرم بر سانتی متر مکعب (چگالی نسبی ۰/۸۱ و ۰/۸۴) رسیده است. این موضوع بیانگر کاهش قابل توجه میزان تخلخل در نمونه ها پس از نورد و عملیات حرارتی بوده است. پژوهشگران ادعا کرده اند تولید این آلیاژ به روی آسیاکاری مکانیکی و سیتر کردن می تواند منجر به تخلخل زیاد و خواص مکانیکی ضعیفی



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه‌های تولید شده از پودر ۴۰ ساعت آسیاکاری شده حاوی درصد‌های مختلف بور پس از عملیات حرارتی همگن‌سازی و کوئچ: الف) ۰/۱ درصد بور، ب) ۰/۲ درصد بور و ج) ۰/۵ درصد بور (فلش‌ها نشان‌دهنده ذرات غنی از بور هستند)

۳-۳- میکروسختی

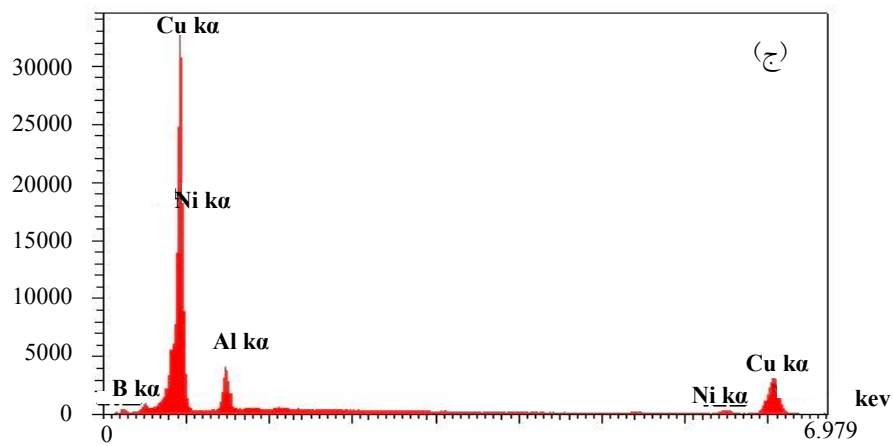
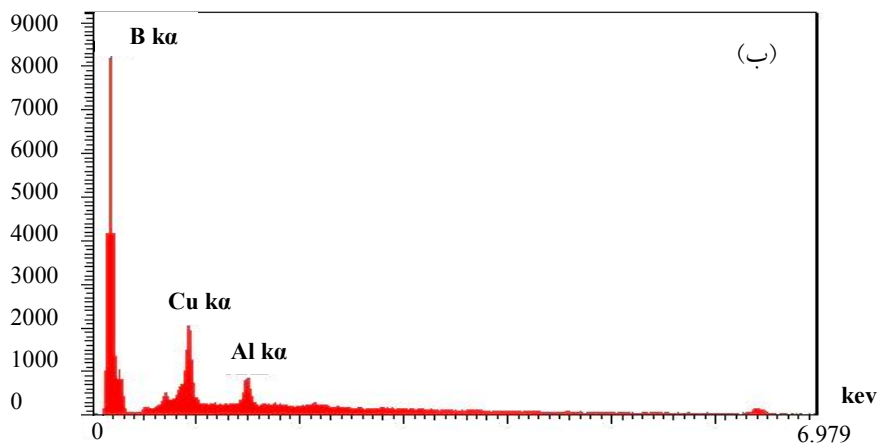
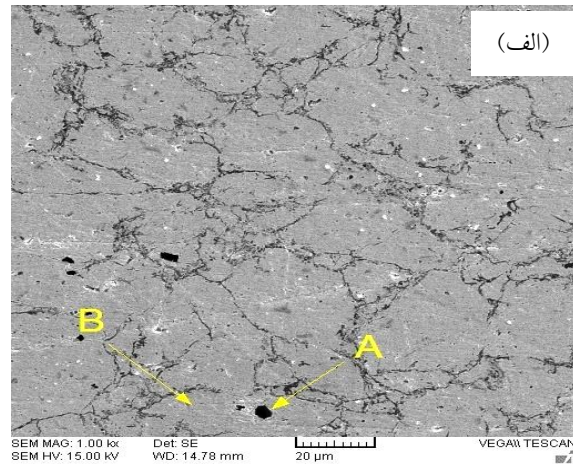
میکروسختی نمونه‌های تهیه شده پس از نورد و عملیات حرارتی اندازه‌گیری و نتایج آن در جدول (۲) آورده شده است. با افزایش زمان آسیاکاری از ۲۰ به ۴۰ ساعت میکروسختی از ۱۵۴ به ۱۷۰ ویکرز افزایش یافته است. علت این افزایش در میکروسختی، افزایش چگالی در اثر کاهش میزان تخلخل (بر اساس توضیحات ارائه شده در بخش ۳-۲) در نمونه ۴۰ ساعت آسیاکاری شده نسبت به نمونه ۲۰ ساعت آسیاکاری شده پس از مرحله نورد- عملیات حرارتی است. با توجه به جدول (۲)، مشاهده می‌شود که پس از ۴۰ ساعت آسیاکاری، سختی نمونه‌های حاوی ۰/۲ و ۰/۵ درصد بور از نمونه بدون بور بیشتر است که علت آن می‌تواند حضور ذرات ریز غنی از بور (احتمالاً براید آلومینیوم که در شکل (۷) نشان داده شده است) باشد.

۳-۴- بررسی دماهای استحاله

شکل (۷- الف) و (۷- ب) نمودارهای مربوط به دماهای استحاله نمونه‌های ۲۰ و ۴۰ ساعت آسیاکاری شده و ۰/۱ و ۰/۵ درصد بور را نشان می‌دهد. در هر یک از نمودارهای سرمایه‌ش و گرمایش دو

برای بررسی اثر عنصر بور بر ریزساختار آلیاژ مورد نظر، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نیز از نمونه‌های حاوی ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۵ درصد بور، گرفته شد که در شکل (۵) نشان داده شده است. در این شکل دانه‌ها در ساختار مشاهده می‌شوند. همچنین در این شکل، نقاط تیره رنگ کوچکی دیده می‌شود که با فلش مشخص شده‌اند. برای شناسایی این ذرات، آزمون پراکنش انرژی روی آنها انجام شد که نتایج آن در شکل (۶) نشان داده شده است. نتایج کمی ارائه شده در این شکل نشان داد که این ذرات فاز غنی از بور و به احتمال زیاد براید آلومینیوم هستند.

مطابق شکل (۵)، این ذرات کوچک غنی از بور در این آلیاژها توزیع همگنی دارند. مطالعات سایر پژوهشگران نشان داده است که حضور این ذرات در ریزساختار، در حین عملیات همگن‌سازی از رشد بیشتر دانه‌ها جلوگیری می‌کند و باعث ریزدانه شدن ساختار آلیاژ شده و همچنین مود شکست آلیاژ از بین دانه‌ای به میان‌دانه‌ای تغییر می‌یابد. این عوامل باعث افزایش انعطاف‌پذیری و استحکام شکست آلیاژ می‌شوند [۱۲]. این ذرات غنی از بور در نمونه حاوی ۰/۱ درصد بور مشاهده نمی‌شود که احتمالاً دلیل آن کم بودن مقدار بور است.



(د) مقایسه درصد اتمی

نقطه	عنصر	مس (درصد اتمی)	آلومینیوم (درصد اتمی)	نیکل (درصد اتمی)	بور (درصد اتمی)
نقطه A		۱۲/۴۵	۸/۰۸	۰/۰۰	۷۹/۴۷
نقطه B		۶۳/۷۷	۷/۵۹	۱/۶۸	۲۶/۹۶

شکل ۶- الف) آزمون پراکنش انرژی از ذرات فاز ثانویه غنی از بور، ب) نتایج آزمون پراکنش انرژی از نقطه A، ج) نتایج آزمون پراکنش انرژی از زمینه (نقطه B) و د) مقایسه درصد اتمی عناصر تشکیل دهنده نقطه A و B

جدول ۲- نتایج میکروسختی نمونه‌ها پس از نورد- عملیات حرارتی

زمان آسیا کاری (ساعت)	۲۰	۴۰	۴۰	۴۰	۴۰
درصد بور	۰	۰	۰/۱	۰/۲	۰/۵
میکروسختی (ویکرز)	۱۵۴	۱۷۰	۱۷۲	۱۸۱	۱۹۳

مارتنزیت به آستنیت است [۱۵]. این درحالی است که مطابق شکل (۷-ب) (استحاله مارتنزیت به آستنیت) با افزایش زمان آسیاکاری از ۲۰ به ۴۰ ساعت، دمای A_s و A_f برای پیک اول کاهش نشان می‌دهد، اما این دماها برای پیک دوم تقریباً بدون تغییر باقی مانده است.

۳-۴-۲- مقایسه دماهای استحاله نمونه‌های حاوی و عاری از بور

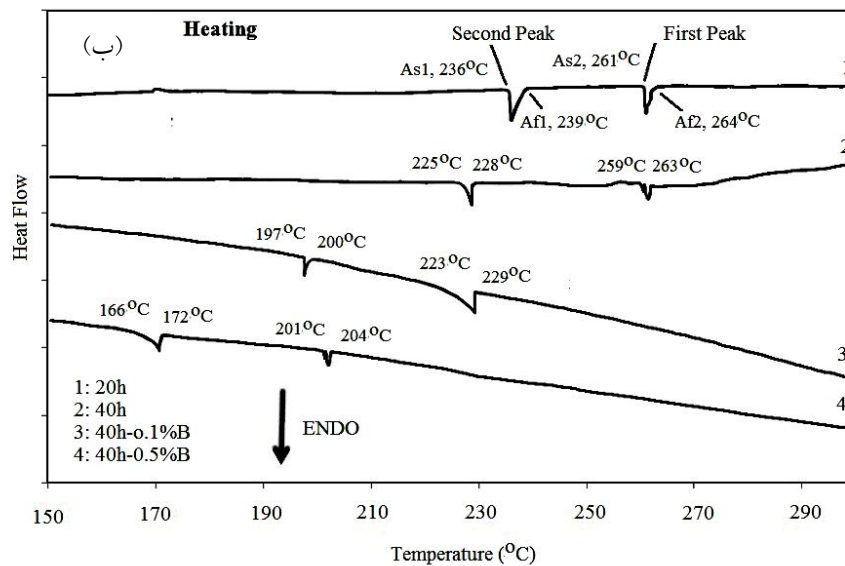
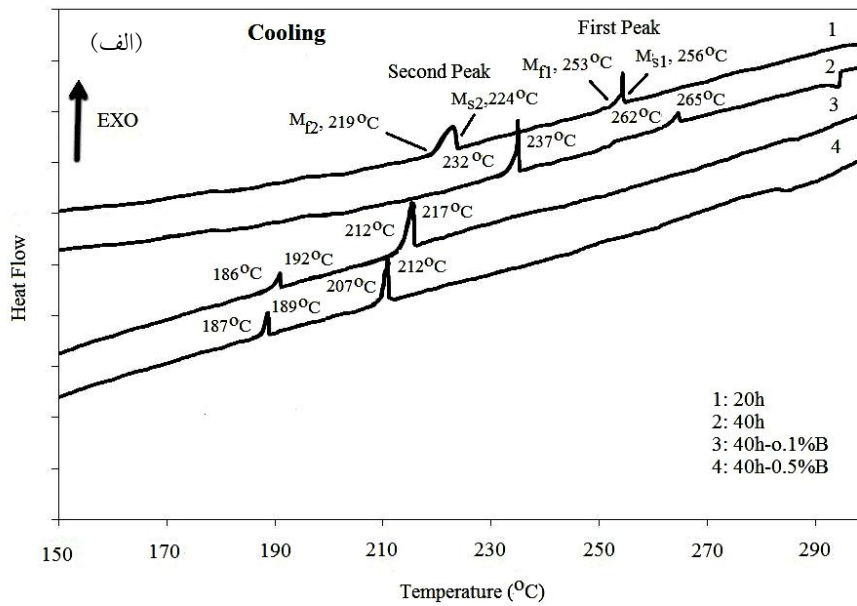
از مقایسه منحنی‌های مربوط به نمونه‌های حاوی بور و نمونه‌های عاری از بور در شکل‌های (۷-الف و ۷-ب)، کاملاً آشکار است که وجود بور در آلیاژ هم موجب افت دماهای استحاله (M_s و M_f) آستنیت به مارتنزیت ((شکل ۷-الف)، منحنی‌های ۳ و ۴ در مقایسه با منحنی‌های ۱ و ۲) و هم موجب افت دماهای استحاله (A_s و A_f) مارتنزیت به آستنیت ((شکل ۷-ب)، منحنی‌های ۳ و ۴ در مقایسه با منحنی‌های ۱ و ۲) شده است. دلیل کاهش دماهای استحاله در تغییر فاز آستنیت به مارتنزیت را می‌توان به حضور رسوبات غنی از بور و ساختار ریز و میزان بی‌نظمی بیشتر ساختار نسبت داد. این رسوبات به‌عنوان موانعی در مقابل حرکت مرز بین فازها عمل می‌کنند و باعث می‌شوند که نیروی محرکه بیشتری برای انجام استحاله مارتنزیتی نیاز باشد. این نیروی محرکه حرارتی از افت دماهای استحاله تأمین می‌شود [۶ و ۱۵]. دلیل کم بودن دماهای استحاله مارتنزیت به آستنیت نمونه‌های حاوی بور نسبت به نمونه‌های عاری از بور را نیز می‌توان به کاهش اندازه ذرات ساختار و افزایش درجه بی‌نظمی آن به دلیل حضور بور نسبت داد. هرچه ساختار ریزتر و درجه بی‌نظمی آن بیشتر باشد، نیروی محرکه برای استحاله نیز کمتر خواهد بود [۱۵، ۲۴ و ۲۵]. همچنین

مربوط به استحاله مارتنزیت به آستنیت است. در حین گرمایش، نقاط شروع و پایان پیک‌ها (شروع و پایان واکنش گرماگیر) به ترتیب مربوط به دماهای شروع (A_s) و پایان (A_f) تشکیل آستنیت هستند. در حین سرمایش شروع و پایان پیک گرمازا به ترتیب مربوط به دمای شروع (M_s) و پایان (M_f) مارتنزیت هستند. بدین ترتیب برای مثال دو پیک مشاهده شده در واکنش گرماگیر نشان‌دهنده دو دمای شروع (A_s) و دو دمای پایان (A_f) برای استحاله مارتنزیت به آستنیت است.

علت ظهور دو پیک در هر نمودار به این معنی است که استحاله در نمونه‌ها در دماهای مختلفی انجام می‌شود. این امر به دلیل تشکیل مارتنزیت با دو ساختار متفاوت β_1' و β_2' در اثر اختلاف در غلظت آلومینیوم در ساختار آلیاژ (مطابق نقشه توزیع عناصر نشان داده شده در شکل (۴)) است که می‌تواند موجب بروز دماهای متفاوت استحاله یا استحاله دو مرحله‌ای شود. درصد‌های بالاتر آلومینیوم (بیش از ۱۳ درصد وزنی) موجب تشکیل مارتنزیت از نوع γ_1' می‌شود [۳۱ و ۳۲]. دماهای استحاله اندازه‌گیری شده برای پیک‌های اول استحاله در جدول (۳) و برای پیک‌های دوم استحاله در جدول (۴) آورده شده‌اند.

۳-۴-۱- اثر زمان آسیاکاری بر دماهای استحاله نمونه‌های عاری از بور

مطابق شکل (۷-الف) (استحاله آستنیت به مارتنزیت) با افزایش زمان آسیاکاری در نمونه‌های بدون بور، دماهای M_s و M_f برای هر دو پیک افزایش داشته است که با نتایج گزارش شده مطابقت دارد. افزایش دمای M_s و M_f در نمونه ۴۰ ساعت آسیاکاری شده نسبت به ۲۰ ساعت آسیاکاری شده احتمالاً مربوط به ریز بودن ساختار مارتنزیت و سهولت انجام استحاله



شکل ۷- نمودارهای آزمون گرماسنجی تفاضلی رویشی مربوط به سیکل‌های سرمایش و گرمایش نمونه‌های ۲۰ و ۴۰ ساعت آسیاکاری شده و ۴۰ ساعت آسیاکاری شده حاوی ۰/۱ و ۰/۵ درصد بور

جدول ۳- دماهای استحاله (برحسب درجه سانتی‌گراد) نمونه‌های ۲۰ و ۴۰ ساعت آسیاکاری شده و ۴۰ ساعت آسیاکاری شده حاوی به ترتیب ۰/۱ و ۰/۵ درصد بور پیک اول

Ar	As	Mr	Ms	نمونه (نوع آسیاکاری)
۲۶۴	۲۶۱	۲۵۳	۲۵۶	۲۰ ساعت
۲۶۳	۲۵۹	۲۶۲	۲۶۵	۴۰ ساعت
۲۲۹	۲۲۳	۲۱۲	۲۱۷	۴۰ ساعت حاوی ۰/۱ درصد بور
۲۰۴	۲۰۱	۲۰۷	۲۱۲	۴۰ ساعت حاوی ۰/۵ درصد بور

جدول ۴- دماهای استحاله (برحسب درجه سانتی‌گراد) نمونه‌های ۲۰ و ۴۰ ساعت آسیاکاری شده و ۴۰ ساعت آسیاکاری شده حاوی به ترتیب ۱/۱ و ۵/۵ درصد بور پیک دوم

نمونه (نوع آسیاکاری)	M _s	M _f	A _s	A _f
۲۰ ساعت	۲۲۴	۲۱۹	۲۳۶	۲۳۹
۴۰ ساعت	۲۳۷	۲۳۲	۲۲۵	۲۲۸
۴۰ ساعت حاوی ۱/۱ درصد بور	۱۹۲	۱۸۷	۱۹۷	۲۰۰
۴۰ ساعت حاوی ۵/۵ درصد بور	۱۸۹	۱۸۶	۱۶۶	۱۷۲

۱- میکروسختی نمونه‌های ۲۰ و ۴۰ ساعت آسیاکاری شده و ۴۰ ساعت آسیاکاری شده حاوی بور پس از عملیات حرارتی اندازه‌گیری و مشاهده شد با افزایش زمان آسیاکاری و میزان بور، میکروسختی افزایش می‌یابد.

۲- افزایش زمان آسیاکاری و افزودن بور باعث کاهش اندازه ذرات پودر شد.

۳- به دلیل ناهمگنی نسبی در غلظت آلومینیوم در ساختار نمونه‌های نهایی، استحاله دو مرحله‌ای با اختلاف دمایی حدود ۳۰-۲۵ درجه سانتی‌گراد به صورت دو پیک مجزا در نمودار DSC ظاهر شد.

۴- با افزایش زمان آسیاکاری از ۲۰ ساعت به ۴۰ ساعت، دماهای استحاله مارتنزیتی (M_f و M_s) در هر دو مرحله افزایش پیدا کرد. این درحالی بود که دماهای استحاله آستنیتی (A_s و A_f) برای مرحله اول در حدود ۱۰ درجه سانتی‌گراد کاهش و برای استحاله مرحله دوم تقریباً بدون تغییر باقی ماند.

۵- افزودن بور به ترکیب آلیاژ و همچنین افزایش مقدار آن موجب کاهش دماهای (M_f، M_s، A_f و A_s) هر دو استحاله (مارتنزیت به آستنیت و آستنیت به مارتنزیت) در هر دو مرحله شد.

امکان تبدیل ساختارهای مارتنزیت به یکدیگر نیز در حین گرمایش و سرمایش آلیاژ می‌تواند موجب تغییر در دماهای استحاله‌های گفته شده شود [۲۱].

۳-۴-۳- اثر افزایش میزان بور بر دماهای استحاله‌ها

با مقایسه نمودارهای مربوط به نمونه‌های حاوی بور در شکل (۷-الف و ۷-ب) می‌توان دریافت که افزایش مقدار بور در آلیاژ موجب افت بیشتر دماهای (M_f، M_s، A_f و A_s) هر دو استحاله (آستنیت به مارتنزیت و مارتنزیت به آستنیت) شده است. دلیل این امر می‌تواند ناشی از افزایش مقدار رسوبات غنی از بور در ساختار و جلوگیری از حرکت مرز دانه‌ها در استحاله آستنیت به مارتنزیت و کاهش بیشتر دما برای غلبه بر این مشکل باشد [۶]. ریز شدن ریزساختار و افزایش درجه بی‌نظمی آن نیز می‌تواند دلیل بر کاهش نیروی محرکه لازم برای استحاله فاز مارتنزیت به آستنیت و در نتیجه انجام استحاله در دماهای پایین باشد [۲۴ و ۲۵].

۴- نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج آزمایش‌های انجام شده در این تحقیق، می‌توان نتایج زیر را جمع‌بندی کرد:

واژه‌نامه

1. shape Memory Alloys (SMAs)
2. actuators
3. sensors
4. pre-alloyed

5. mechanical alloying
6. rapid solidification processing
7. spray casting rout
8. additive manufacturing

9. process control agent (PCA)
10. scanning electron microscope (SEM)
11. energy dispersive spectroscopy (EDS)

12. optical microscope (OM)
13. X-ray diffraction
14. differential scanning calorimetry (DSC)

مراجع

1. Lagoudas, D. C., *Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications*, Springer, USA, 2007.
2. Ibarra, A., Rodríguez, P. P., Recarte, V., Pérez-Landazábal, J. I., No, M. L., and San Juan, J., "Internal Friction Behaviour During Martensitic Transformation in Shape Memory Alloys Processed by Powder Metallurgy", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 370, pp. 492-496, 2004.
3. Lopez-Ferreno, I., Breczewski, T., Ruiz Larrea, I., Lopez-Echarri, A., No, M. L., and San Juan, J., "Thermal Treatments and Transformation Behavior of Cu-Al-Be Shape Memory Alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 577, pp. 463-467, 2013.
4. Minemura, T., Andoh, H., and Ikuta, I., "Reversible Colour Change in Cu-Al-Ni Alloy Ribbon Associated with Phase Transformation", *Journal of Materials Science*, Vol. 22, pp. 932-936, 1987.
5. Vajpai, S. K., Dube, R. K., and Sharma, M., "Studies on the Mechanism of the Structural Evolution in Cu-Al-Ni Elemental Powder Mixture During High Energy Ball Milling", *Journal of Materials Science*, Vol. 44, pp. 4334-4341, 2009.
6. Pourkhorshidi, S., Parvin, N., Kenevisi, M. S., Naeimi, M., and Ebrahimmia Khaniki, H., "A Study on the Microstructure and Properties of Cu-based Shape Memory Alloy Produced by Hot Extrusion of Mechanically Alloyed Powders", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 556, pp. 658-663, 2012.
7. Sharma, M., Vajpai, S. K., and Dube, R. K., "Processing and Characterization of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy Strips Prepared from Elemental Powders via a Novel Powder Metallurgy Route", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 41, pp. 2905-2913, 2010.
8. Sari, U., and Aksoy, I., "Electron Microscopy Study of 2H and 18R Martensites in Cu-11.92 wt%Al-3.78 wt% Ni Shape Memory Alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 417, pp. 138-142, 2005.
9. Ibarra A., San Juan, J., Bocanegra, E. H., and No, M. L., "Thermo-mechanical Characterization of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys Elaborated by Powder Metallurgy", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 438-440, pp. 782-786, 2006.
10. Xiao, Z., Li, Z., Fang, M., Luo, M., Gong, S., and Tang, N., "Structure Evolution of Cu-based Shape Memory Powder During Mechanical Alloying", *Transactions of Nonferrous Metals Society China*, Vol. 17, pp. 1422-1427, 2007.
11. Izadinia, M., and Dehghani, K., "Structure and Properties of Nanostructured Cu-13.2Al-5.1Ni Shape Memory Alloy Produced by Melt Spinning", *Transactions of Nonferrous Metals Society China*, Vol. 21, pp. 2037-2043, 2011.
12. Agrawal, A., and Dube R. K., "Methods of Fabricating Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 750, pp. 235-247, 2018.
13. Chung, C. Y., and Lam, C. W. H., "Cu-based Shape Memory Alloys with Enhanced Thermal Stability and Mechanical Properties", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 273-275, pp. 622-624, 1999.
14. Vajpai, S. K., and Dube, R. K., Chatterjee, P., and Sangal, S., "A Novel Powder Metallurgy Approach to Prepare Fine-grained Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy Strips from Elemental", *Metallurgical and Materials Transaction A*, Vol. 43, pp. 2484-2499, 2012.
15. Tang, S. M., Chung, C. Y., and Liu, W. G., "Preparation of Cu-Al-Ni Based Shape Memory Alloys by Mechanical Alloying and Powder Metallurgy Method", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 63, pp. 307-312, 1997.
16. Vajpai, S. K., Dube, R. K., and Sangal, S., "Microstructure and Properties of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy Strips Prepared via Hot Densification Rolling of Argon Atomized Powder Preforms", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 529, pp. 378-387, 2011.
17. Silvaa, M., and Lima, S., "Evaluation of Mechanical Alloying to Obtain Cu-Al-Nb Shape Memory Alloy", *Materials Research*, Vol. 8, No. 2, pp. 169-172, 2005.
18. Li, Z., Pan, Z. Y., Tang, N., Jiang, Y. B., Liu, N., Fang, M., and Zheng, F., "Cu-Al-Ni-Mn Shape Memory Alloy Processed by Mechanical Alloying and Powder Metallurgy", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 417, pp. 225-229, 2006.
19. Xiao, Z., Li, Z., Fang, M., Xiong, S., Sheng, X., and Zhou, M., "Effect of Processing on Mechanical Alloying and Powder Metallurgy on Microstructure and Properties of Cu-Al-Ni-Mn Alloy", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 488, pp. 266-272, 2008.
20. Amini, R., Mousavizad, S. M. M., Abdollahpour, H., Ghaffari, M., Alizadeh, M., and Okyay, A. K., "Structural and Microstructural Phase Evolution During Mechano-synthesis of Nanocrystalline/Amorphous CuAlMn Alloy Powders", *Advanced Powder Technology*, Vol. 579, pp. 1-6, 2013.
21. Sari, U., "Influences of 2.5 wt% Mn Addition on the Microstructure and Mechanical Properties of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys", *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, Vol. 17, pp.

- 192-198, 2010.
22. Morris, M. A., "High Temperature Properties of Ductile Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys with Boron Additions", *Acta Metallurgica and Materiala*, Vol. 40, No. 7, pp. 1573-1586, 1992.
 23. Lee, J. S., and Wayman, C. M., "Grain Refinement of a Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy by Ti and Zr Addition", *Transactions of Japan Institute of Metals*, Vol. 27, No. 8, pp. 584-591, 1986.
 24. Enami, K., Takimoto, N., and Nenno, S., "Effect of the Vanadium Addition on the Grain Size and Mechanical Properties of the Copper-Aluminium-Zinc Shape Memory Alloys", *Journal de Physique*, Vol. 4, pp. 773-778, 1982.
 25. Han, Y. S., and Kim, Y. G., "The Effects of Boron and Aging on Mechanical Properties and Martensitic Temperatures in Cu-Zn-Al Shape Memory", *Scripta Metallurgica*, Vol. 21, pp. 947-952, 1987.
 26. Tuomine, S. M., and Biermann, R. J., "Shape Memory Wires", *Journal of Metals*, pp. 32-35, 1988.
 27. Jarahi, Z., "Synthesis of Cu-12Al-4Ni Memory Alloy by using Mechanical Alloying Method", MSc Thesis (in Persian), School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Feb, 2014.
 28. Dunne, D. P. and Kennon, N. F., "High Temperature Structural Evolution of a CuAlNi Alloy", *Metallurgical Forum*, Vol. 4, pp. 176-182, 1981.
 29. Sari, U., and Aksoy, I., "Electron Microscopy Study of 2H and 18R Martensites in Cu-11.92 wt% Al-3.78 wt% Ni Shape Memory Alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 417, pp. 138-142, 2006.
 30. Gera, D. B., Soyama, J., Cava, R. D., Spinelli, J. E., and Kiminami, C. S., "The Influence of Sintering Parameters in the Microstructure and Mechanical Properties of a Cu-Al-Ni-Mn-Zr Shape Memory Alloy", *Advanced Engineering Materials*, Vol. 20, Issue 10, p. 1800372, 2018.