

اثر افزودن بور بر ساختار، سختی و دماهای استحاله آلیاژ حافظهدار Cu-12AI-4Ni تهیه شده به روش آلیاژسازی مکانیکی، پرس و نورد

زینب جراحی'، شهرام رایگان'^{*} 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: ۱۰/۰۸/۰۱ – دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۴/۰۶/۱۹)

چکیده- در این پژوهش، ساخت آلیاژ حافظهدار Cu-12wt%Al-4wt%Ni حاوی بور بهروش آلیاژسازی مکانیکی، پرس و نورد مورد بررسی قرار گرفت. برای تهیه نمونه بالک از پودرهای آلیاژسازی مکانیکی شده بهمدت 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 درجـه سانتی گراد افزایش پیدا می کند. همچنین، نتایج نشان داد که افزودن عنصر بور به مقدار ۵/۰ درصد وزنی باعث افت دمای استحاله به ۲۱۴ درجه سانتی گراد و افزایش میکروسختی از مقدار ۱۵۴ به ۱۹۳ ویکرز می شود 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 مرحله ای 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-12AI-4Ni Memory Alloy Prepared by Mechanical Alloying, Pressing and Rolling

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

Department of Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.
 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 مكاتبات، پست الكترونيكي: shraygan@ut.ac.ir

vickers. These alternations were attributed to the fine structure caused by Boron rich precipitations. Moreover, two martenistic 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 (Ms) 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 می شوند که وقتی در معرض فرایندهای حرارتی قرار می گیرند 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 برگشت پذیر از فاز آستنیت (فاز مادر) به مارتنزیت و بالعکس، اساس رفتار و خواص منحصر به فرد آلیاژهای حافظهدار است [۳-1].

آلیاژهای حافظهدار پایه مس، هیسترزیس دمایی کمتری نسبت به نایتینول دارند و دماهای استحاله در آنها بهمیزان 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 بههمراه شکل پذیری بهتر در مقایسه با آلیاژهای حافظهدار نایتینول اشاره کرد. در میان آلیاژهای حافظهدار تجاری پایه مس، آلیاژ Cu-Al-Ni بهدلیل پایداری حرارتی بالا، یکی از پرکاربردترین آلیاژهای این خانواده است [۷-۵].

خواص حافظ مداری آلیاژه ای Cu-Al-Ni به حضور فاز دمابالای دوتایی Cu-Al یعنی فاز β وابسته است که ساختار مکعبی مرکزدار (BCC) دارد. در طی سرد شدن تعادلی این فاز تحت تجزیه یوتکتوئیدی $\gamma + \alpha + \gamma = \alpha$ در دمای ۵۶۷ درجه سانتی گراد قرار می گیرد. سرعت بالای سرد شدن، از وقوع تجزیه یوتکتوئیدی جلوگیری میکند و استحاله مارتنزیتی را فعال میکند [۸].

یکی از چالشهای اصلی در زمینه آلیاژهای حافظ دار پایـه

مس، مشکل بودن روش تولید آنها است. به طور کلی از دو شیوه ریخته گری و متالورژی پودر برای تولید آلیاژهای حافظهدار استفاده می شود. آلیاژهای تولید شده به روش های ریخته گری متداول درجه نظم و اندازه دانه بزرگ و انعطاف پذیری کمی دارند که این امر می تواند باعث کاهش خواص حافظهداری و خواص مکانیکی آنها شود [۵ و ۹]. به علاوه در روش های ریخته گری کنترل دقیق ترکیب شیمیایی می شود. این معایب در سالهای اخیر باعث مورد توجه قرار می شود. این معایب در سالهای اخیر باعث مورد توجه قرار شده[†] و روش آلیاژسازی مکانیکی^۵ شده است [۱۰، ۱۱ و ۱۲]. افزودنی^۸ نیز به تازگی برای ساخت این آلیاژها مورد تحقیق قرار روش های دیگری چون انجماد سریع^۶، اسپری^۷ و ساخت گرفته اند [۱۲].

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] . در این پژوهش آلیاژ Cu-12wt%Al-4wt%Ni حاوی مقادیر

توليد كننده پودر	خلوص (درصد)	اندازه ذرات (میکرومتر)	عنصر		
آلمان	१ ९/९	۵>	مس		
آلمان	٩٩/٩	<7 •	آلومينيوم		
آلمان	٩٩/۵	۵>	نيكل		
كره جنوبي	٩٩/۵	<۵	بور		

جدول ۱– مشخصات پودرهای مورد استفاده

محدوده کارکرد دستگاه های موجود باشد و سپس اینکه در محدوده مقادیری باشد که بهطور معمول در فرایندها بهکار گرفته می شوند. 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 محدوده های انتخاب شده در این مقاله بوده است [۱۲]. برای تهیه نمونه های بالک از آلیاژ مورد نظر، پودرهای آلیاژسازی شده با گلیسیرین بهعنوان مواد کنترل کننـده فراینـد^۹ مخلوط و در قالب مستطیلی با ابعاد ۳۱ ×۱۲ میلیمتر بـا فشـار ۵۰۰ مگاپاسکال با استفاده از یک پرس دستی هیـدرولیک تـک 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 نمونه ها به مدت چهار ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد درون آون قرار داده شد تا گلیسیرین به آرامی تبخیر شود. در ادامه، نمونهها در کوره تیوبی تحت اتمسفر آرگـون در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد بهمدت یک ساعت و سپس در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد بهمدت دو ساعت سینتر شده و تحت اتمسفر آرگون در کوره خنک شدند. نمونههای سینتر شده، در دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد تحت نورد قرار گرفتند. برای این منظور ابتدا نمونهها درون یک قالب مسی قرار گرفتند، سپس دو ورق مسی به ضخامت یک میلےمتر در دو طرف این قالب با پین ثابت شدند. قبل از پین کردن دو ورق به قالب مسی، برای کاهش اصطکاک و جدایش راحت تر ورقه ها 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 متالوژی پودر و بررسی تأثیر مقدار عنصر بور بر سختی، ساختارو 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

۲– مواد و روش تحقیق

مشخصات پودرهای عناصر خالص Ni ، Al ، Cu و B مورد استفاده در این تحقیق در جدول (۱) آورده شده است. فلز بور با سه مقدار مختلف ۱/۰، ۲/۰ و ۵/۰ درصد وزنی به آلیاژ ایا تا سه مقدار مختلف شد. برای آلیاژسازی مکانیکی از دستگاه آسیای سیارهای مدل PM2400 با گلولههای فولاد سخت شده آسیای سیارهای مدل PM2400 با گلولههای فولاد سخت شده (قطر ۶، ۱۰، ۵۵ و ۲۰ میلی متر)، 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 درنظر گرفته شد. مقدار پارامترهای ثابت گرفته شده به قسمی انتخاب شد که ابتدا در

از سطح نمونه پس از نورد، سطوح بین ورقه ها و قالب به محلول نیترید بور آغشته شدند. تعداد پاس های نورد ۱۵ پاس و کاهش سطح مقطع در هر پاس تقریباً ۵ درصد بود. بین هـر دو پاس متوالی نمونه بهمدت پنج دقیقه در دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد آنیل شد. دمای غلتکهای مورد استفاده در نورد ۲۷ درجه سانتی گراد و سرعت چرخش آنها ۱۷ دور در دقیقه بـود. نمونه تهیه شده کوچک و ترد بود بنابراین می بایست عملیات نورد بهصورتی انجام میشد که نمونه دچار شکست نشود. تعداد پاس،ها و میزان کاهش سطح مقطع در هـر پـاس بـر ایـن اساس بهصورت تجربی تا رسیدن به ضخامت حدود یک میلی متر تعیین شد. به عبارت 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 نقطـه ذوب آلیاژ که حدود ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد بود و دوری از خطر ذوب شدن موضعی آلیاژ حین نورد انتخاب شد. نمونههای نورد شده برای یکنواخت شدن ترکیب در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد 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 دیاگرامهای فازی برای ایجاد فاز یکنواخت β، در دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد و بهمدت یک ساعت عملیات حرارتی شده است و برای بهدست آوردن مارتنزیت در آب صفر درجه سانتی گراد تحت کوئنچ قرار گرفتند.

برای بررسی مورفولوژی پودرها و ریزساختار نمونهها از میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۱۰} (SEM)CamScan MV2300 با و UEGA\/TESCAN-XMU با ولتاژ شتابدهنده بهترتیب و ۱۵ کیلوولت مجهز به آزمون پراکنش انرژی^{۱۱} (EDS) استفاده شد. تغییرات توزیع اندازه ذرات پودری پس از آلیاژسازی توسط نرمافزار Clemex اندازه گیری شد. از میکروسکوپ نوری^{۱۲} clypupus 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 سنباده های ۶۰، ۱۵۰، ۲۴۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۸۰۰، ۱۲۰۰، ۱۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۴۰۰۰ سنباده کاری شدند و سپس توسط نمد و خمیر الماس با قطر یک میکرون پولیش داده شد. برای حکاکی کردن نمونه ها از محلول کلرید فریک تهیه شده با استفاده از ۲/۵ گرم کلرید آهن سه ظرفیتی، ۱۵ میلی لیتر اسید هیدروکلریک و ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر استفاده شد. نمونه های ساخته شده پس از تفجوشی و نمونه های نورد شده پس از عملیات حرارتی، برای بررسی میزان تخلخل، مورد بررسی چگالی قرار گرفتند. برای این کار از رابطه γ-m استفاده شد. با اندازه گیری ابعاد و وزن نمونه و قرار دادن در این رابطه چگالی محاسبه شد.

برای بررسی ساختار فازی نمونه ها نیز از آزمون پراش پرتو با دستگاه پراش سنج ایکس^{۱۳} مدل Philips X'pert Pro و تابش Cu Ka، با طول موج ۵۵٬۱۵۴٬۰ نانومتر و با گام ۲۰/۰ درجه استفاده شد. برای تحلیل نتایج از نرم افزار Plus Score استفاده شد. استفاده شد. برای تحلیل نتایج از نرم افزار Plus V2.2 b software of PANalytical Company منجتی سنجی نمونه ها توسط دستگاه Otto Wolpert استفاده شد. 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 اندازه گیری شد و میانگین سختی این سه نقطه گزارش شد.

دماهای استحاله با استفاده از آزمون گرماسنجی تفاضلی روبشی^{۱۴} (DSC) به کمک دستگاه Toledo مدل Mettler م ساخت آلمان تعیین شد. در این آزمایش نرخ گرمایش ۱۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه، نرخ عبور گاز نیتروژن حدود ۲۰ سانتی متر مکعب بر دقیقه، مقدار نمونه در آزمایشهای مختلف حدود ۲۰ میلی گرم بود. دمای استحاله این آلیاژها بالاتر از دمای محیط بوده ولی از ۲۰۰ درجه سانتی گراد کمتر است. با توجه به توانایی های دستگاه و شرایط انجام آزمایش توسط آزمایشگاه سرویس دهنده محدوده دمایی آزمایش از دمای محیط تا ۲۰۰ درجه سانتی گراد درنظر گرفته شد. نوع گاز خنثی (نیتروژن) نیز بر اساس امکانات آزمایشگاه سرویس دهنده انتخاب شد.

DOI: 10.29252/jame.37.4.59



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

۳- نتایج و بحث
۳-۱- ساختار فازی پس از نورد و عملیات حرارتی
شکل (۱) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های تولید شده به روش
پرس سرد- سینتر- نورد را از پودرهای ۲۰ و ۴۰ ساعت
آسیاکاری 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 نمونهها مخلوطی از فازهای مارتنزیت نوع 'β۱ (با ساختار 18R)، مارتنزیت نوع 'γ۱ (با ساختار 2H) و فاز مادر آستنیتی β هستند. مطالعات انجام

شده توسط پژوهشگران نیز وجود این سه فاز را در ساختار برای نمونههای تهیه شده بهروش مشابه تأیید میکند [۲۸ و ۲۹]. با توجه به عدم حضور پیکهای مربوط به فاز بین فلزی (CupAl4) 27 در الگوی پراش پرتو ایکس میتوان نتیجه گرفت این فاز با عملیات حرارتی حلسازی 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 نمیتواند به تنهایی نشان گر عدم تشکیل آن باشد زیرا فازها با مقادیر کم در محدوده آشکارسازی با دستگاه پراش پرتو ایکس قرار ندارند.



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی نوری نمونه های: 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)

چون فاز (Cu₉Al4) γ2 فازی سخت و شکننده است لـذا حتـی الامکان از حضور آن در ساختار باید جلوگیری شود [۲۹].

با مقایسه الگوهای پراش پرتو ایکس در شکل (۱) می توان گفت که با افزایش زمان آسیاکاری، فرایند تولید آلیاژ کامل تر 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.

۳–۲– ریزساختار پس از عملیات حرارتی و کوئنچ شکلهای (۲) و (۳) بهترتیب 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. بهدلیل ریز بودن بودن فاز مارتنزیت تشکیل شده، این فاز در ریزساختار نشان داده شده در شکل (۲) قابل مشاهده نیست. شکل (۳) بهصورت کیفی نشان میدهد که پس از نورد، در نمونه ۴۰ ساعت

DOI: 10.29252/jame.37.4.59



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

آسیاکاری شده تخلخلهای ریز بسیار کمی وجود دارند. برخی از این تخلخلها در این شکل با فلش نشان داده شدهاند. تعیین میزان تخلخلها بهصورت کمی باید از روی تصاویر حاصل از میکروسکوپ نوری انجام شود. اما بهدلیل نزدیک بودن رنگ اجزای ساختاری این اندازهگیری روی تصاویر میکروسکوپی مشکل بوده و با خطای زیادی همراه است. اما اندازهگیری میزان چگالی نمونهها نشان میدهد که چگالی نمونه ۲۰ و ۴۰ ساعت آسیاکاری شده پس از مرحله سینتر بهترتیب ۸/۸ و ۵/۵ گرم بر سانتی متر مکعب بوده (چگالی نسبی ۹۸/۹ و ۱/۶ گرم بر سانتی متر مکعب (چگالی نسبی ۹۸/۹ و ۱/۶ گرم بر سانتی متر مکعب (چگالی نسبی ۹۸/۹ و ۱/۶ گرم بر سانتی متر مکعب (چگالی نسبی ۹۸/۹ و ۱/۶ گرم بر سانتی متر مکعب (چگالی نسبی ۱۸/۹ و ۹۸/۹) رسیده است. پس از نورد و عملیات حرارتی بوده است. پژوهشگران ادعا پس از نورد و عملیات حرارتی بوده است. پژوهشگران ادعا کردهاند تولید این آلیاژ به روی آسیاکاری مکانیکی و سینتر کردن می تواند منجر به تخلخل زیاد و خواص مکانیکی ضعیفی

شود. اما نوارهای نازک ساخته شده بهروش متراکمسازی سرد و سپس سینتر کردن در دمای ۸۷۳ کلوین و بهدنبال آن نورد گرم در دمای ۱۲۷۳ کلوین خواص مکانیکی مناسبی در آلیاژ تولید میکند. تولید آلیاژ بهروش آلیاژسازی مکانیکی، پرس گرم تحت خلأ و سپس اکستروژن گرم پودر نیز منجر به خواص عالی شده است [۱۲]. گرارش شده است که آلیاژسازی مکانیکی معمول بههمراه پرس تک محوره پودر و سپس سینتر کردن در دمای ۱۰۶۰ درجه سانتی گراد بهمدت ۱/۵ ساعت منجر به چگالی معادل ۹۰ درصد مقدار تئوریک و خواص مکانیکی بسیار خوب میشود [۳۰].

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

DOI: 10.29252/jame.37.4.59



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 کوئنچ: الف) ۱/۰درصد بور، ب) ۲/۰درصد بور و ج) ۵/۰درصد بور (فلشها نشاندهنده ذرات غنی از بور هستند)

برای بررسی اثر عنصر بور بر ریزساختار آلیاژ مورد نظر، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نیز از نمونههای حاوی ۱/۰، ۲/۰ و ۵/۰ 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، 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 کوچ ک 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 ۱/۰ درصد بور مشاهده نمی شود که احتمالاً دلیل آن کم بودن مقدار بور است.

۳-۳- ميکروسختي

میکروسختی نمونه های تهیه شده پس از نورد و عملیات حرارتی اندازه گیری و نتایج آن در جدول (۲) آورده شده است. با افزایش زمان آسیاکاری از ۲۰ به ۴۰ ساعت میکروسختی از ۱۹۴ 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 شده پس از مرحله نورد – عملیات حرارتی است. با توجه به سختی نمونه های حاوی ۲/۰ و ۵/۰ درصد بور از نمونه بادون 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 ۴۰ ساعت آسیاکاری شده حاوی ۰/۱ و ۵/۵ درصد بور را نشان میدهد. در هر یک از نمودارهای سرمایش و گرمایش دو



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

	-		• •	•	
40	40	40	40	۲۰	زمان آسیا کاری (ساعت)
•/۵	۰/۲	۰/۱	٥	٥	درصد بور
197	141	171	١٧٥	104	ميكروسختى(ويكرز)

مربوط به استحاله مارتنزیت به آستنیت است. در حین گرمایش، نقاط شروع و پایان پیکها (شروع و پایان واکنش گرماگیر) بهترتیب مربوط به دماهای شروع (As) و پایان (Af) تشکیل آستنیت هستند. در حین سرمایش شروع و پایان پیک گرمازا بهترتیب مربوط به دمای شروع (Ms) و پایان (Mf) مارتنزیت هستند. بدین ترتیب برای مثال دو پیک مشاهده شده در واکنش گرماگیر نشاندهنده دو دمای شروع (As) و دو دمای پایان (Ar) 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 می شود. این امر به دلیل تشکیل مارتنزیت با دو ساختار متفاوت 'β۱ و 'γ۱ در اثر اختلاف در غلظت آلومینیوم در ساختار آلیاژ (مطابق نقشه توزیع عناصر نشان داده شده در شکل (۴)) است که می تواند موجب بروز دماهای متفاوت استحاله یا استحاله دو مرحله ای شود. درصدهای بالاتر آلومینیوم (بیش از ۱۳ درصد وزنی) موجب تشکیل مارتنزیت از نوع '۹۱ می شود [۳۱ و ۲۲]. دماهای استحاله اندازه گیری 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 نمونه های بدون بور، دماهای Ms 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

مارتنزیت به آستنیت است [10]. این درحالی است که مطابق شکل (۷– ب) (استحاله مارتنزیت به آستنیت) با افزایش زمان آسیاکاری از ۲۰ به ۴۰ ساعت، دمای As و Af برای پیک اول کاهش نشان میدهد، اما این دماها برای پیک دوم تقریباً بدون تغییر باقی مانده است.

۳-۲-۲- مقایسه دماهای استحاله نمونه های 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) ، کاملا آشکار است که وجود بور در آلیاژ هم موجب افت دماهای استحاله (Ms و Mf الستنيت به مارتنزيت ((شکل ۷- الف)، منحنی های ۳ و ۴ در مقایسه با منحنی های ۱ و ۲) و هم موجب افت دماهای استحاله (A_f و A_f) مارتنزیت به آستنیت ((شکل ۷- ب)، منحنی های ۳ و ۴ در مقایسه با منحنی های ۱ و ۲) شده است. دلیل کاهش دماهای استحاله در تغییر فاز آستنیت به مارتنزیت را می توان به حضور رسوبات غنی از بور و ساختار ریز و میزان بی نظمی بیشتر ساختار نسبت داد. ایـن رسـوبات بهعنوان موانعی در مقابل حرکت مرز بین فازها عمل میکنند و باعث می شوند که نیروی محرکه بیشتری برای انجام استحاله مارتنزیتی نیاز باشد. این نیروی محرکه حرارتی از افت دماهای استحاله تأمين مي شود [۶ و ۱۵]. دليل كم بودن دماهاي استحاله مارتنزیت به آستنیت نمونههای حاوی بور نسبت به نمونههای عاری از بور را نیز می توان به کاهش اندازه ذرات ساختار و افزایش درجه بینظمی آن بهدلیل حضور بور نسبت داد. هرچـه ساختار ریزتر و درجه بینظمی آن بیشتر باشد، نیـروی محرکـه برای استحاله نیز کمتر خواهـد بود [10، ۲۴ و ۲۵]. همچنین





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 ۱/۰ و ۵/۰ درصد بور

جدول ۳– دماهای استحاله (برحسب درجه سانتی گراد) نمونههای ۲۰ و ۴۰ ساعت آسیاکاری شده و ۴۰ ساعت

اسیاکاری شده حاوی به ترتیب ۱/۰ و ۵/۰ درصد بور پیک اول

	-			
$\mathbf{A}_{\mathbf{f}}$	As	M_{f}	Ms	نمونه (نوع آسيا كاري)
794	781	707	709	۲۰ ساعت
753	209	797	790	۴۰ ساعت
779	222	717	717	۴۰ ساعت حاوی ۱/۰ درصد بور
704	۲۰۱	۲۰۷	717	۴۰ ساعت حاوی ۵/۵ درصد بور

آسیاکاری شده حاوی بهترتیب ۱/۰ و ۵/۰ درصد بور پیک دوم				
A_{f}	As	M_{f}	M_S	نمونه (نوع آسيا كاري)
٢٣٩	739	219	774	۲۰ ساعت
777	677	737	7777	۴۰ ساعت
۲۰۰	191	1AV	197	۴۰ ساعت حاوی ۱/۰ درصد بور
177	188	١٨۶	١٨٩	۴۰ ساعت حاوی ۵/۵ درصد بور

جدول ۴- دماهای استحاله (برحسب درجه سانتی گراد) نمونههای ۲۰ و ۴۰ ساعت آسیاکاری شده و ۴۰ ساعت

۱- میکروسختی نمونه های ۲۰ و ۴۰ ساعت آسیاکاری شده و ۴۰ ساعت آسیاکاری شدہ حاوی ہور پس از عملیات حرارتے اندازه گیری و مشاهده شد با افزایش زمان آسیاکاری و میزان بور، ميكروسختي افزايش مييابد.

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

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

۴- با افزایش زمان آسیاکاری از ۲۰ ساعت به ۴۰ ساعت، دماهای استحاله مارتنزیتی (Ms و Mf) در هر دو مرحله افزایش ییدا کرد. این درحالی بود که دماهای استحاله آستنیتی (As و A_f) برای مرحله اول در حدود ۱۰ درجه سانتی گراد کاهش و براي استحاله مرحله دوم تقريباً بدون تغيير باقي ماند.

٥- افزودن بور به تركيب آلياژ و همچنين افزايش مقدار آن موجب کاهش دماهای (Af ، Ms ، Mf ، Ms) هر دو استحاله (مارتنزیت به آستنیت و آستنیت به مارتنزیت) در هر دو مرحله شد. امکان تبدیل ساختارهای مارتنزیت به یک دیگر نیز در حین گرمایش و سرمایش آلیاژ می توانید موجب تغییر در دماهای استحاله های 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) می توان دریافت که افزایش مقدار بور در آلیاژ موجب افت بیشتر دماهای (As ، Mf ، Ms و Af) هر دو استحاله (آستنیت به مارتنزیت و مارتنزیت به آستنیت) شده است. دلیل این امر می تواند 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 غلبـه بـر این مشکل باشد [8]. ریے شدن ریز ساختار و افزایش درجه بینظمی آن نیز می تواند دلیل بر کاهش نیروی محرکه لازم برای استحاله فاز مارتنزيت به أستنيت و درنتيجه انجام استحاله در دماهای یایین باشد [۲۴ و ۲۵].

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

واژەنامە

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

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

9. process control agent (PCA)

10. scanning electron microscope (SEM) 11. energy dispersive spectroscopy(EDS)

- 1. Lagoudas, D. C., Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications, Springer, USA, 2007.
- Ibarra, A., Rodr'iguez, 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.
- 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.
- 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 Ebrahimnia 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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*,

12. optical microscope (OM)

- 13. X-ray diffraction
- 14. differential scanning calorimetry (DSC)

Vol. 21, pp. 2037-2043, 2011.

 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.

مراجع

- 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.
- 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 of 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.

[DOI: 10.29252/jame.37.4.59

192-198, 2010.

- 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.
- 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.