



آلیاژ حافظه‌دار Cu-Al-Ni: ذوب، انجماد و تعیین خواص

سید خطیب الاسلام صدرنژاد^(۱)، داود مرادخانی^(۲) و مهدی اشتری ماهینی^(۳)

خلاصه

آلیاژ Cu-Al-Ni به روش ذوب و ریخته‌گری ساخته شد. برای ایجاد خاصیت حافظه‌داری، فرایندهای همگن‌سازی، نورد و تک‌فازسازی بر آلیاژ اعمال گردیدند. به منظور کاهش اندازه دانه، از تیتانیوم و منگنز بعنوان جوانه‌زا استفاده شد. برای بررسی اثر حافظه‌داری و اثر فوق‌الاستیک، فرآیند پیر کردن بر آلیاژ اعمال گردید. دیده شد که با افزایش زمان و دمای پیر کردن، دماهای تغییر حالت افزایش یافته و در حالت فوق‌الاستیک، کرنش الاستیک آلیاژ به حدود ۳/۵٪ می‌رسد.

مقدمه

آلیاژهای حافظه‌دار Cu-Al-Ni به دو صورت "تک‌کریستال" و "چندکریستال" تهیه می‌شوند. تک‌کریستالهای حافظه‌دار را می‌توان به روش بریجمن^(۱) [۱] ساخت. اما چندکریستالهای حافظه‌دار به روش متالورژی پودر^(۲) یا "ذوب و ریخته‌گری" قابل تولیدند. روش متالورژی پودر به دلیل سهولت تنظیم ترکیب شیمیایی، امکان کاهش ناخالصی‌ها، توانایی اصلاح اندازه دانه و امکان بهبود خواص مکانیکی نسبت به روش ذوب و ریخته‌گری برتری دارد. اما بعلت گرانی مواد اولیه، محدودیت ابعاد قطعه و بالا بودن هزینه قالب، بجز در موارد خاص مقرون به صرفه نیست [۲]. در روش ذوب و ریخته‌گری، مواد اولیه با خلوص بالا را با نسبت مناسب در کوره‌های القایی بار می‌کنند [۳، ۴]. در این کوره‌ها بر اثر القای جریان الکترومغناطیسی، بار ذوب شده و نهایتاً تبدیل به محصول می‌شود.

خواص حافظه‌داری می‌تواند از طریق کنترل ترکیب شیمیایی، اجرای چرخه‌های حرارتی و انجام فرآیند پیر کردن^(۳) در آلیاژ بروز نماید. آزمایش نشان داده است که عملیات پیر کردن تنها بر خواص حافظه‌داری بلکه بر ایجاد و میزان فوق‌الاستیک نیز اثر می‌گذارد [۳]. برای مثال افزایش زمان و دمای پیری باعث بالا رفتن دماهای

۱ - دانشیار دانشگاه صنعتی شریف و سرپرست پروژه در پژوهشکده علوم و مهندسی پزشکی جانبازان

۲ - دانشجوی دانشگاه صنعتی شریف و پژوهشگر در پژوهشکده علوم و مهندسی پزشکی جانبازان

۳ - دانشجوی دانشگاه صنعتی شریف و پژوهشگر در پژوهشکده علوم و مهندسی پزشکی جانبازان

تغییر حالت می شود. دماهای تغییر حالت^(۱) از مشخصات مهم آلیاژهای حافظه دار هستند که در اثر تغییر فاز آستنیت به مارتنزیت همراه با مقاومت الکتریکی آلیاژ تغییر می نمایند. دو نوع مارتنزیت حرارتی و مکانیکی وجود دارد. مارتنزیت نوع حرارتی در اثر سریع سرد کردن قطعه بوجود می آید. لکن مارتنزیت مکانیکی در اثر اعمال تنش حتی در دماهای بالای Ms تشکیل می شود [۱۶]. در این پژوهش ابتدا ساخت آلیاژ حافظه دار پرورش ذوب و ریخته گری با استفاده از یک کوره الکتریکی مقاومتی انجام شد. سپس بروز اثر حافظه داری از طریق کنترل ترکیب شیمیایی و عملیات حرارتی و تأثیر فرآیند پیری بر دماهای تغییر حالت و خاصیت فوق الاستیک مورد تحقیق قرار گرفت.

روش آزمایش

مواد اولیه مشتمل بر مس، آلومینیوم و نیکل به ترتیب با خلوص ۹۹/۹۹، ۹۹/۸۵ و ۹۹/۹۵ درصد در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد پیشگرم شدند. مس و نیکل پیشگرم شده بداخل بوتله گرافیتی (از نوع گرافیت فشرده) با دمای ۱۱۵۰ درجه سانتیگراد بار شدند. از کوره تامن ساخت THYSSSEN STAHLUNION مدل TAHDW برای حرارت دادن بوتله استفاده شد. بعد از ذوب شدن مس و نیکل، تکه های آلومینیوم به داخل مذاب اضافه شد. با توجه به وجود تفاوت در چگالی عناصر سازنده، فاز مذاب قبل از ریخته گری چندین مرتبه بهم زده شد. آلیاژ حاصل آنگاه بدرون قالب فلزی ریخته شد. تعداد پنج نمونه با کدهای A_۱ تا A_۳ و تجزیه شیمیایی نشان داده شده در جدول ۱ به این ترتیب ساخته شد.

به منظور همگن سازی، نمونه ها در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت در کوره Carbolite مدل RHF1600 گرم نگهداشته شدند. برای جلوگیری از جذب گاز، نمونه ها در این مدت در داخل جعبه ای حاوی پودر گرافیت قرار داشتند. سپس نمونه ها در ۸۵۰ درجه سانتیگراد توسط دستگاه نورد STANAT مدل TA-315-6X8 به ترتیب زیر نورد گرم شدند:

(۱) هر نمونه قبل از نورد به مدت ۱۰ دقیقه در ۸۵۰ درجه سانتیگراد پیش گرم شد.

(۲) در هر دور کاهش سطح مقطع^(۲) در حدود ۳-۴٪ بود پس از آنیل میانی اعمال می شد.

(۳) با کاهش ضخامت، زمان آنیل نیز کاهش می یافت.

عملیات نورد از ضخامت ۹/۷ میلیمتر تا ضخامت ۰/۳ میلیمتر ادامه یافت. در نتیجه میانگین کاهش سطح مقطع ۹۵٪ شد.

نمونه های نورد شده در کوره Exciton مدل AZAR 1250 در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۵ دقیقه تحت عملیات حل سازی قرار گرفتند. سپس در آب یخ کوئچ شدند.

دماهای تغییر حالت از روی تغییرات مقاومت الکتریکی در حین گرم کردن و سپس سرد کردن اندازه گیری شدند [۶]. برای بررسی اثر فرآیند پیری^(۳) بر دماهای تغییر حالت، نمونه A_۳ انتخاب شد. پس از انجام عملیات تکفاز کردن، تاثیر زمانهای پیری (۵/۰، ۱، ۲ و ۳ ساعت) در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد و تاثیر دماهای پیری (۲۰۰، ۲۵۰ و ۳۰۰ درجه سانتیگراد) در مدت یک ساعت بررسی شدند.

1. Transformation Temperature

2. Reduction

3. Aging

اثرات فوق‌الاستیک^(۱) و خواص مکانیکی با استفاده از نمونه A_4 تعیین شدند. برای این منظور نمونه های کششی [۶] توسط دستگاه اینسترون^(۲) ۱۱۱۵ کشیده شدند. نحوه عمل شامل دو نیم‌سیکل بارگذاری و باربرداری بود.

نتایج و بحث

الف - آلیاژ سازی - در ساختن آلیاژ با مشکلاتی نظیر (۱) کندی انحلال و نتیجتاً ایجاد دو فاز جدا از هم، (۲) دشواری کنترل اتمسفر و (۳) طول کشیدن زمان ذوب و آلیاژ سازی مواجه بودیم. تلفات آلومینیوم بعلت اکسید شدن در حدود ۱۷-۱۶٪ بود که می بایست مورد توجه قرار می گرفت. به علت حلالیت کناری با نیکل، کربن سبب کاهش مطلوبیت خصوصیات متالورژیکی آلیاژ می شد. البته بعلت کم بودن درصد نیکل، میزان حلالیت کربن بسیار پایین بود که نتیجتاً استفاده از بوته‌های گرافیتی را برای ذوب کردن آلیاژ مجاز می ساخت. بوته‌های آلومینایی بعلت احیاء و خورده شدن توسط فلز مذاب مورد مصرف قرار نگرفت.

در مرحله نورد بعلت بالا بودن درجه حرارت و تماس نمونه با هوا، یک لایه اکسیدی روی آلیاژ تشکیل می شد. افزایش دما و زمان آنیل کردن باعث افزایش اندازه دانه و ضخیم شدن لایه اکسید می شد که این دو عامل می توانستند منشأ جوانه زنی ترک شوند. افزایش میزان بارگذاری در نورد باعث افزایش کارسختی و ترد شدن آلیاژ می شد.

جذب گازهای اکسیژن و نیتروژن در هنگام ذوب، ریخته‌گری و هموژن کردن، کارسختی در هنگام تغییر فرم و جدایش فاز دوم در مرز دانه‌ها همگی باعث ترد شدن آلیاژ می شدند. نتیجه ترد شدن، جوانه‌زنی ترک و شکست نمونه از نوع بین‌دانه‌ای بود [۷]. مکانیزم اصلی ایجاد این نوع ترک، تمرکز تنش^(۳) در امتداد مرز دانه‌ها بود [۸].

برای انجام عملیات تک فاز کردن مطابق با دیاگرام تعادلی شکل ۱، آلیاژ تا منطقه β حرارت داده می شد. سپس با سریع سرد کردن، فاز شبه پایدار^(۴) β در دمای محیط بوجود می آمد. در شکل ۲ ریز ساختار تک فاز شده نمونه A_3 مشاهده می شود. در اثر سرد شدن تعادلی در ساختار امکان تشکیل فازهای γ_2 (غنی نسبت به آلومینیوم)، α (غنی نسبت به مس) و β_2 (با ترکیب شیمیایی بین فلزی NiAl) وجود داشت [۹].

ب - تاثیر ترکیب شیمیایی - افزایش درصد آلومینیوم باعث کاهش دماهای تغییر حالت آلیاژ شد (شکل ۳). این موضوع موبد نتایج بدست آمده توسط براون [۱۴] بود. در اینجا به علت افزایش انرژی پیوند فلزی بین آنها به سبب اختلاف پارامتر شبکه آلومینیوم با مس و افزایش انرژی لازم برای لغزش صفحات دوقلوئی در حالتی که آلومینیوم زمینه بیشتر بود، افزایش مصرف انرژی برای تشکیل مارتنزیت و کاهش دماهای تغییر حالت بوجود می آمد.

بر اساس تحقیقات قبلی عناصری همچون تیتانیوم، منگنز و زیرکونیوم [۱۰] بر خواص مکانیکی [۱۱]، اندازه و چگالی صفحات مارتنزیت و دوقلوئی [۱۳] و نتیجتاً بر خواص حافظه داری تأثیر می گذارند. در تحقیق حاضر به نمونه‌های A_4 و A_5 عناصر تیتانیوم و منگنز افزوده شد. این عمل باعث کاهش اندازه دانه از حدود

1. Super Elastic

2. Instron

3. Stress Concentration

4. Metastable

۶۴۰ میکرون به مقادیر کمتر تا حدود ۲۹۰ میکرون و بهبود خواص مکانیکی و انعطاف پذیری آلیاژ شد [۶]. ذرات تیتانیوم به صورت فاز X (غنی از تیتانیوم) مانع از رشد و خشن شدن دانه‌ها در مدت همگن سازی، کار گرم و حل سازی شدند [۱۱]

ج - تاثیر پیری بر دماهای تغییرحالت - عملیات پیری سبب افزایش دماهای تغییرحالت می شود (شکل‌های ۴ و ۵). دمای پیری برای آلیاژ مورد استفاده در این تحقیق بین ۲۰۰ تا ۳۰۰ درجه سانتیگراد انتخاب شد. دیده شد که انجام عملیات پیرکردن در دماهای بالاتر (حدود ۴۰۰ درجه سانتیگراد)، باعث افت دمای تغییرحالت می شود [۵].

مکانیزم فرآیند پیری بدین‌قرار است :

۱- تشکیل رسوبات γ_2 حاصل از تجزیه فاز آستنیت (β)

۲- مرتب شدن قسمتهای نامنظم در زمینه منظم DO3

فاز γ_2 یک ترکیب بین فلزی (Al_4Cu) است [۹]. با تشکیل این فاز، آلومینیم زمینه کاهش یافته و دماهای تغییرحالت افزایش می یابند.

همانطور که در شکل ۵ مشاهده می شود، با افزایش دمای پیری تا ۲۰۰ درجه سانتیگراد، دماهای تغییرحالت کاهش یافته و در بالا تر از آن افزایش می یابند. فاز β بطور ذاتی دارای ساختار کریستالی منظم DO3 است. در اثر کوانچ کردن نواحی نامنظمی، در زمینه منظم این فاز بوجود می آید. منظم شدن این نواحی در اثر فرآیند پیری بر دماهای تغییرحالت تاثیر میگذارد. در آلیاژ Cu-Al-Ni بعد از کوانچ کردن دو سری بی نظمی اولیه و ثانویه بوجود می آید و ترتیب منظم شدن این بی نظمی ها بگونه‌ای است که دماهای تغییرحالت با منظم شدن نواحی اولیه افت و با منظم شدن نواحی ثانویه، افزایش می یابند.

اگر درجه حرارت پیرکردن کمتر از ۲۰۰ درجه سانتیگراد باشد، منطقه افت دمای تغییرحالت بطور کامل مشاهده می شود [۱۵] ولی برای درجه حرارت پیرکردن بالا تر از ۲۰۰ درجه سانتیگراد منطقه افت به روشنی معلوم نمی باشد. زیرا در این دماها بعلت وجود شرایط سینتیکی مناسب بی نظمی های اولیه بطور سریع منظم شده و منطقه افت در منحنی مشاهده نمی شود.

در درجه حرارت‌های پیرکردن $T \leq 200$ بعلت طولانی بودن زمان منظم شدن بی نظمی های اولیه، افت دمای تغییرحالت بخوبی قابل مشاهده است [۱۳].

در این تحقیق نمونه‌ای را به مدت یک ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد تحت عملیات پیرکردن قرار دادیم. هیچگونه تغییرحالتی که نشان دهنده از بین رفتن اثر حافظه‌داری در آلیاژ باشد مشاهده نشد. اما در عوض نمونه بسیار ترد و شکننده شد.

د - رفتار مکانیکی و اثر فوق‌الاستیک - دمای شروع تحول مارتنزیت در نمونه A_4 ، ۱۹۰ درجه سانتیگراد است. برای بررسی خواص مکانیکی، یکی از نمونه‌های کششی در درجه حرارت محیط تحت کشش قرار گرفت. نمونه در تنش شکست $49/2 \text{ kg/mm}^2$ و کرنش شکست ۱۵/۷ درصد پاره شد.

برای بروز پدیده فوق‌الاستیک در آلیاژ آزمایش کشش در $T > M_s$ انجام شد. پدیده فوق‌الاستیک، بر اثر تشکیل مارتنزیت متأثر از تنش بوجود آمد. تنش بعنوان یک کاتالیزور عمل نموده و انرژی اولیه لازم برای شروع تغییرحالت را کاهش می دهد در نتیجه شروع تحول تشکیل مارتنزیت در درجه حرارت بالاتر از M_s اتفاق می افتد. شکل ۶ بیانگر اثر فوق‌الاستیک در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد است. بدون اعمال تنش در این دما نمونه در حالت آستنیتی است. شیب اولیه منحنی مربوط به تغییرشکل الاستیک فاز آستنیت است. در تنش بحرانی (تنش لازم برای تبدیل آستنیت به مارتنزیت در بالای M_s) تحول ایجاد مارتنزیت صورت گرفته و فاز آستنیت به

مارتنزیت تبدیل می شود (منطقه افقی). با ادامه اعمال تنش (شیب ثانویه) تغییر شکل الاستیک مارتنزیت تحقق می پذیرد. در نهایت جمع کرنش الاستیک حاصل حدود ۳/۵ درصد می شود.
 در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد، چنانچه تنش از حد الاستیک مارتنزیت تجاوز نماید و منحنی وارد منطقه پلاستیک شود، مقداری کرنش در نمونه باقی خواهد ماند (شکل ۷). باقی ماندن این کرنش بخاطر ۱۰۰٪ نبودن آستنیت در دمای بالای Ms و ایجاد نقایص غیرقابل برگشت همچون نابجایی ها ارتباط دارد [۱۷].

نتیجه گیری

- ۱- مدت زمان ذوب باید تا حد امکان کوتاه باشد تا جذب اکسیژن و اتلاف مواد به حداقل برسد.
- ۲- اتمسفر کوره حتی الامکان کنترل شده و خنثی باشد.
- ۳- برای جلوگیری از اتلاف، بهتر است آلومینیم به صورت تکه ای افزوده شود.
- ۴- افزایش دما و زمان پیرکردن سبب افزایش دماهای تغییر حالت می شود.
- ۵- در فرآیند پیرکردن چنانچه دما از حد مشخصی بیشتر شود، اثر حافظه داری از بین خواهد رفت.
- ۶- ترکیب شیمیایی بر خواص مکانیکی و حافظه داری تاثیر بسزایی دارد.
- ۷- افزودن عوامل جوانه زا نظیر تیتانیوم و منگنز سبب بهبود خواص مکانیکی می شود.

مراجع

- 1- M. C. Flemings, "Solidification", NEWYORK, McGraw-Hill, (1974)
- 2- T. W. Duerig, J. Albrecht & G. H. Gessinger, *JOM*, December (1982), 14-20.
- 3- K. Adachi, Y. Hamado & Y. Tagawa, *Scripta Metall*, Vol.21, (1987), 453-458.
- 4- V. Agafonov, P. Naudot, A. Dubeirtret & B. Dubois, *Scripta Metall*, Vol.22, (1988), 489-494.
- 5- T. W. Duerig et al, "Eng. Aspect of Shape Memory Alloys" 1th Edition Butterworth. Heinon, (1990).
- ۶- مهدی اشتری ماهینی، داود مرادخانی؛ استاد راهنما: دکتر خطیب اسلام صدرنژاد، پروژه کارشناسی، دانشگاه صنعتی شریف - آبان ماه ۱۳۷۴.
- 7- H. Sakamoto & K. Shimizu, *Trans. Jap. Ins. Met*, Vol.27, No.8, (1986), 592-600.
- 8- S. Miyazaki, T. Kawai & K. Otsuka, *Scripta Metall*, Vol.16, (1982), 431-436.
- 9- Y. S. Sun. G. W. Lorimer & N. Ridley, *Metall. Trans. A*, Vol.21A, (1990), 575-588.
- 10- J. W. KIM, D. W. ROH, E. S. LEE and Y. G. KIM, *Metall. Trans*, Vol.21A, (1990), 741-744.
- 11- K. Adochi, K. Shoji & Y. Hamada, *ISIJ. Inter*, Vol.29, (1989), No. 5, 378-387.
- 12- J. S. Lee & C. M. Wayman, *Trans. Jap. Inst. Met.*, Vol.27, No.8, (1986), 584-591.
- 13- V. Humbeeck, M. Chandrosekaran & L. Delaey, *ISIJ. Inter.*, Vol.29, No. 8, (1986), 592-600.
- 14- K. Mukanthan & L. C. Brown, *Metall. Trans.*, Vol.19A, (1988), 2921-2929.

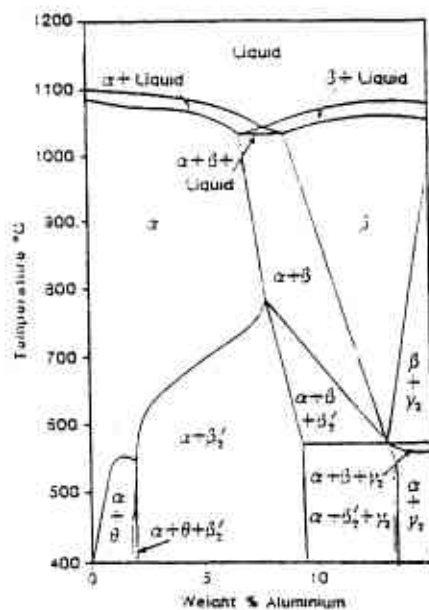
15- R. Rapacioli and M. Ahlers : *Acta Metall.*, 27 (1979), 777.

16- K. Oishi & L. C. Brown, *Metall. Trans.*, Vol.2. (1971), 1971-1977.

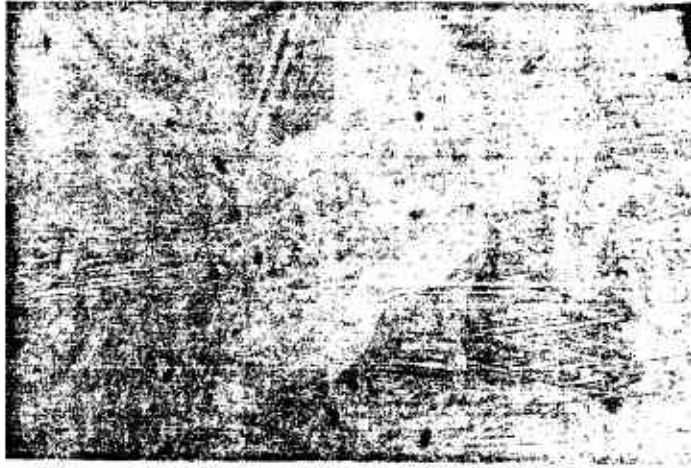
۱۷- رضا شرقی مستقین، استاد راهنما : دکتر خطیب‌اسلام صدرنژاد، پروژه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، تابستان ۱۳۷۴.

مشخصات نمونه	Cu%	Al%	Ni%	Ti%	Mn%
A ₁	۷۹/۵	۱۵/۶	۳/۹	-	-
A ₂	۷۹/۹	۱۴/۹	۳/۷	-	-
A ₃	۸۲/۵۱	۱۳/۳۹	۳/۷۶	-	-
A ₄	۸۴/۰۶	۹/۹۶	۳/۴۹	۰/۱۹۶	-
A ₅	۷۸/۳	۱۲/۹۸	۵/۳	۰/۲۵۷	۰/۸۵

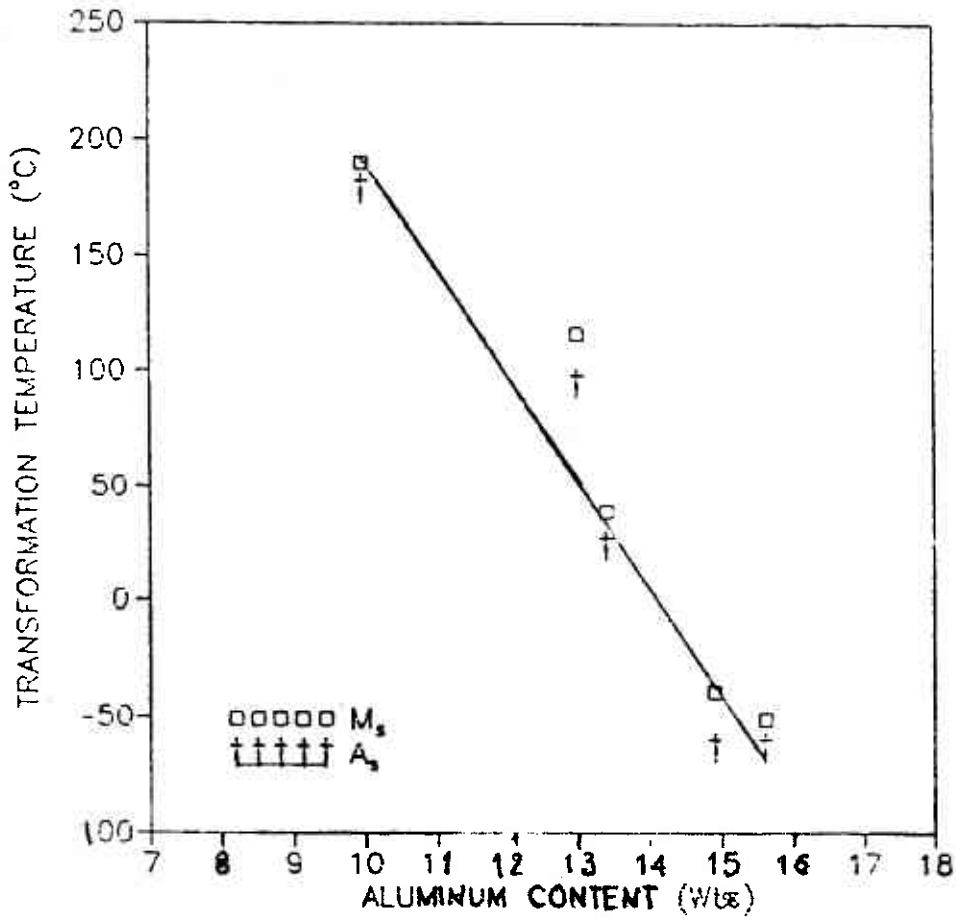
جدول ۱- ترکیب شیمیایی نمونه های تهیه شده (برحسب درصد وزنی).



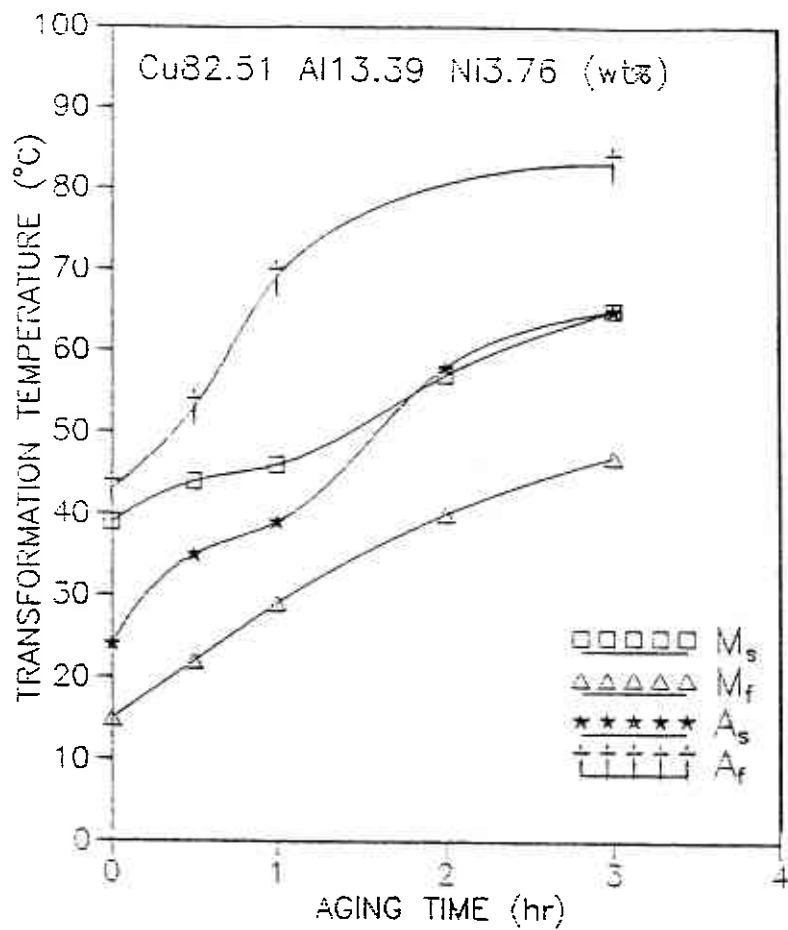
شکل ۱- دیاگرام تعادلی آلیاژ Cu-Al-Ni با ۳ درصد نیکل [۹]



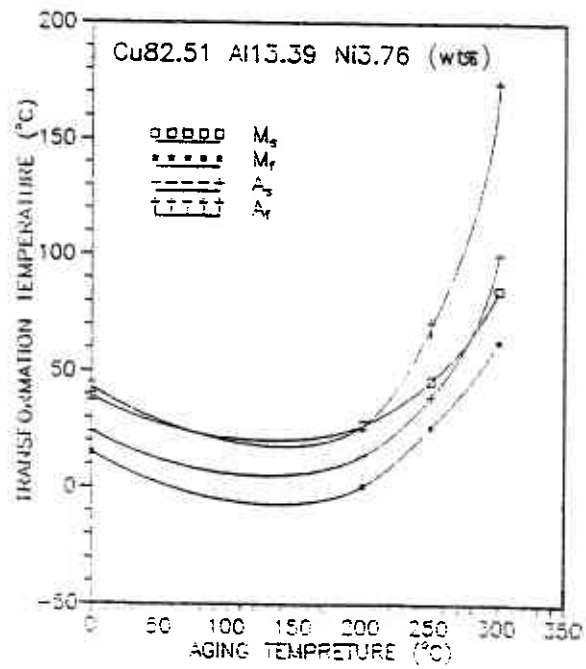
شکل ۲- ریزساختار نمونه A_3 تک فاز شده (۵۰×)



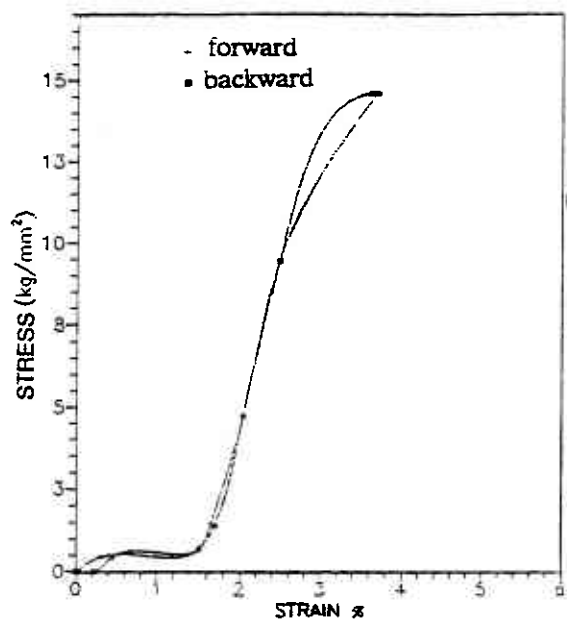
شکل ۳- تکثیر ترکیب شیمیایی بر دماهای تغییر حالت.



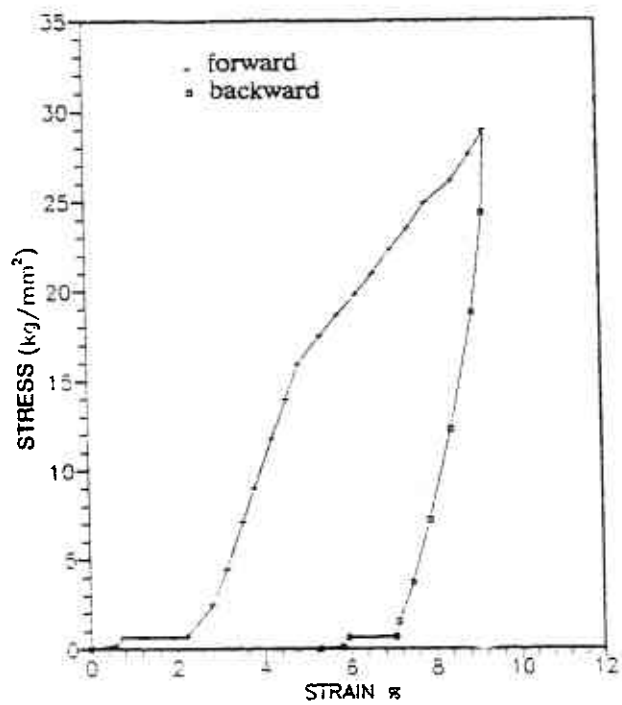
شکل ۴- تاثیر زمان پیرکردن بر دماهای تغییرحالت.



شکل ۵- تاثیر دمای پیرکردن بر دماهای تغییرحالت.



شکل ۶- اثر فوق الاستیک در آلیاژ Cu-Al-Ni (T=200).



شکل ۷- اثر فوق الاستیک همراه با تغییر شکل پلاستیک در آلیاژ Cu-Al-Ni (T=200).