

## تولید آلیاژ نانو ساختار Cu-20Zn-10Al به روش آلیاژسازی مکانیکی و تفجوشی فاز مایع

بهزاد عبدی<sup>۱</sup>، مازیار آزادبه<sup>۱</sup>، احد محمدزاده<sup>۲\*</sup><sup>۱</sup> دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران.<sup>۲</sup> گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۱۲/۱۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۸/۰۲/۰۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۰۳/۰۸

**چکیده** در این پژوهش پودر پیش‌آلیاژی نانوبلورین Cu-20Zn-10Al با استفاده از روش آلیاژسازی مکانیکی از پودرهای عنصری تولید و با استفاده از فرآیند تفجوشی فاز مایع، قطعات نانو ساختار تولید شد. پارامترهایی نظیر زمان آسیاکاری و عامل کنترل‌کننده فرآیند جهت تعیین شرایط بهینه آلیاژسازی مورد مطالعه قرار گرفت. پودرهای آسیاکاری شده با استفاده از آنالیز تفرق اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، آنالیز اندازه ذرات با روش لیزر و آنالیز حرارتی هم‌زمان مورد بررسی قرار گرفتند. سپس پودرهای آسیاکاری شده در زمان‌های مختلف در فشار ۶۰۰ مگاپاسگال فشرده شده و براساس پنجره دمایی تفجوشی حاصل از آنالیز حرارتی، در دماهای مختلف در بازه ۷۶۰ تا ۷۹۰ درجه سانتی‌گراد تفجوشی شدند. بعد از تفجوشی مشخصه‌های ریزساختاری، قابلیت فشردن، چگالش، ریزسختی‌سنجی و تفرق اشعه ایکس نمونه‌ها بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که محلول جامد فوق‌اشباع همگن Cu-Zn-Al از پودر آسیاکاری شده با اندازه بلورک ۲٫۴ نانومتر و بیشینه چگالش بعد از تفجوشی نمونه آسیاکاری شده به مدت ۵۶ ساعت و در دمای ۷۷۵°C به دست می‌آید.

**کلمات کلیدی:** آلیاژسازی مکانیکی، پودر پیش‌آلیاژی، نانوبلورک Cu-20Zn-10Al، تفجوشی فاز مایع.

## Production of Cu-20Zn-10Al Nanostructured Alloy by Mechanical Alloying and Liquid Phase Sintering

Behzad Abdi<sup>1</sup>, Mazyar Azadbeh<sup>1</sup>, Ahad Mohammadzadeh<sup>2\*</sup><sup>1</sup>Department of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.<sup>2</sup>Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Maragheh, Maragheh, Iran.

**Abstract** In this study, a nanocrystallite Cu-20Zn-10Al prealloyed powder was produced by mechanical alloying method from elemental powders and nanostructured samples prepared via liquid phase sintering process. The different milling times and process control agents were considered as milling parameters to determine of optimum conditions. The milled powder was investigated by means of X-ray diffraction measurements, scanning electron microscopy, particle size analysis by means of laser technique and simultaneous thermal analysis. Then the milled powder at various milling times was cold compacted at 600 MPa and sintered at different temperatures ranging from 760 to 790 °C according to liquid phase temperature measuring by diffraction thermal analysis. Microstructural characterization, compaction and densification, micro-hardness measurement and X-ray diffraction measurements were conducted from consolidated samples at different sintering temperature and milling times. The results show that a Cu-Zn-Al homogenous supersaturated solid solution with a crystallite size of 2.4 nm (by Stearic acid as PCA) was obtained after 56 h of milling time. Furthermore, the maximum densification occurred at 775 °C with a milling time of 56 h.

**Keywords:** Mechanical Alloying, Prealloyed Powder, Nanocrystalline Cu-20Zn-10Al, Liquid Phase sintering

## ۱- مقدمه

آلیاژسازی مکانیکی یک واژه کلی برای فرآوری پودرهای فلزی در آسیاب‌های گلوله‌ای پرانرژی است. بسته به نوع پودر مخلوط ابتدایی و مراحل فرآوری شامل نام‌های مختلفی می‌شود که در ادبیات متالورژی پودر به کار می‌روند [۱]. آلیاژسازی مکانیکی فرآیندی را توضیح می‌دهد که مخلوطی از پودرها (از فلزات، آلیاژها یا ترکیبات مختلف) با یکدیگر آسیاب می‌شوند. بنابراین اگر پودرهای فلزات خالص A و B با یکدیگر آسیاب شوند منجر به تولید محلول جامد (در حالت تعادلی یا فوق‌اشباع)، ترکیب بین‌فلزی یا فاز آمورف می‌شود که به این فرآیند آلیاژسازی مکانیکی<sup>۱</sup> گفته می‌شود. انتقال و نفوذ مواد در این فرآیند سبب به دست آمدن یک آلیاژ همگن می‌شود [۲]. مزیت اصلی این روش تولید آسان پودرهای آلیاژی از عناصر با نقطه ذوب‌های بالا و پایین می‌باشد [۳].

از اواسط دهه ۱۹۸۰ میلادی تحقیقات بر سنتز فازهای آلیاژی مختلف شامل محلول‌های جامد فوق‌اشباع و تعادلی، فازهای بین‌فلزی نیمه‌بلورین<sup>۲</sup> و بلورین و آلیاژهای بی‌شکل<sup>۳</sup> آغاز گردید. مواد نانوبلورین<sup>۴</sup> (با اندازه دانه چند نانومتری، به‌طور کلی کمتر از ۱۰۰ نانومتر) با استفاده از روش آلیاژسازی مکانیکی از مخلوط پودری تولید گردید [۴].

در سال‌های اخیر، آلیاژهای حافظه‌دار پایه مس به‌عنوان یک جایگزین مناسب برای آلیاژهای Ni-Ti شناخته شده‌اند که به دلیل نیروی بازبایی مشابه آنها و ارزان‌قیمت بودن نسبت به آلیاژهای Ti-Ni است [۵]. همچنین آلیاژهای حافظه‌دار پایه مس به دلیل سهولت در فرآیند تولید، قابلیت شکل‌پذیری بالا و هدایت الکتریکی و حرارتی عالی توجهات زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۷]. از جمله کاربردهای این دسته از آلیاژهای حافظه‌دار می‌توان به تجهیزات مورد استفاده در سیستم‌های ایمنی در برابر زلزله و حریق، سیم‌های راهنما در کاربردهای پزشکی و میکرو محرک‌ها<sup>۵</sup> اشاره کرد [۸].

در میان سیستم‌های آلیاژی فراوانی که اثر حافظه‌داری را

نشان می‌دهند، آلیاژهای حافظه‌دار شکلی Cu-Zn-Al و Cu-Al-Ni سالها است که مورد توجه محققین قرار گرفته‌اند. با این حال آلیاژهای Cu-Zn-Al تولید شده به روش ریخته‌گری بسیار شکننده هستند که این عامل سبب محدودیت کارایی آنها می‌شود. ترد بودن در حالت چندبلوری از مهم‌ترین محدودیت‌های این آلیاژها است که به شدت مستعد شکست مرزخانه‌ای می‌باشند [۹ و ۱۰]. خواص مکانیکی این آلیاژها را می‌توان با ریزدانه کردن به‌طور قابل توجهی بهبود داد [۱۱].

به‌طور کلی قطعات حافظه‌دار Cu-Zn-Al با روش‌های ریخته‌گری [۱۲] و متالورژی پودر [۱۳] تولید می‌شوند. در متالورژی پودر می‌توان پودرهای آلیاژ حافظه‌دار را به روش آلیاژسازی مکانیکی فرآوری کرد. به‌طور کلی به دلیل مقدار کم عنصر آلومینیوم (۶-۱۲ درصد وزنی) در این آلیاژها، دستیابی به قطعات همگن با استفاده از فرآیند متالورژی پودر از پودرهای عنصری مشکل است و جهت دستیابی به ساختاری همگن، زمان نفوذ بالایی نیاز است. به همین خاطر از پودرهای پیش‌آلیاژی Cu-20Zn-10Al جهت تولید قطعات متالورژی پودری استفاده شد.

در این پژوهش تاثیر پارامترهای مختلف آلیاژسازی مکانیکی نظیر عامل کنترل‌کننده فرآیند و زمان آسیاکاری برای فرآوری پودر نانوبلورین مورد بررسی قرار گرفته است. بعد از تولید پودر، خواص فیزیکی پودرهای حاصل بررسی و در نهایت به منظور بررسی نحوه چگالش پودرهای حاصل در دماهای مختلف در فاز مایع تفجوشی شدند.

## ۲- روش تحقیق

## ۲-۱- تولید پودر پیش‌آلیاژی

برای دستیابی به آلیاژ نانوساختار با ترکیب شیمیایی Cu-20Zn-10Al، ابتدا پودرهای عنصری مس، روی و آلومینیوم خالص که به‌ترتیب از شرکت متالورژی پودر تبریز، شرکت خالص‌سازان روی زنجان و مرک آلمان خریداری شدند، در آسیاب سیاره‌ای با سرعت دوران ۲۵۰ دور بر دقیقه آسیاکاری شدند. مشخصات پودرهای اولیه (اندازه ذرات و خلوص آنها) در جدول ۱ ارائه شده است. نسبت وزنی گلوله

<sup>1</sup> Mechanical Alloying (MA)

<sup>2</sup> Quasicrystalline Intermediate Phases

<sup>3</sup> Amorphous Alloys

<sup>4</sup> Nanocrystallite Materials

<sup>5</sup> Microactuators

توسط تغییرشکل مکانیکی بوده و  $k$  عددی ثابت (۰٫۹) می‌باشد. علاوه بر این پارامتر شبکه پودرها حین آسیاکاری از هر پراش با استفاده از روش بیان شده در مرجع [۱۵] محاسبه شد.

مورفولوژی و ترکیب شیمیایی ذرات پودر فرآوری شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل CAM SCAN 2300 مجهز به طیف‌سنج تفرق انرژی اشعه ایکس (EDS)<sup>۱۳</sup> بررسی شد. توزیع تجمعی و دیفرانسیلی اندازه ذرات آسیاکاری شده نیز با استفاده از آنالیز اندازه ذرات به روش لیزر با دستگاه مدل Analytische Nanotech اندازه‌گیری شد. به منظور بررسی جامع‌تر، پودرهای تولید شده به روش آلیاژسازی مکانیکی فشرده شده و بر روی آنها آزمایش ریزسختی براساس استاندارد ASTM E 384 انجام پذیرفت.

هم‌چنین به منظور مطالعه تغییرات ساختاری پودرهای سنتز شده در زمان‌های ۱۰، ۳۲ و ۵۶ ساعت حین گرم‌شدن و تعیین پنجره دمایی تف‌جوشی آنالیز گرماسنجی تفاضلی<sup>۱۴</sup> و آنالیز توزین حرارتی<sup>۱۵</sup> با استفاده از دستگاه آنالیز حرارتی هم‌زمان مدل STA Instruments 1640 تحت اتمسفر گاز آرگون انجام گرفت. نمونه‌ها از دمای محیط تا دمای ۹۰۰°C با نرخ گرمایش ۱۰°C/min گرم شدند.

## ۲-۲- فشردن سرد و تف‌جوشی

فرآیند فشرده‌سازی با استفاده از یک دستگاه پرس هیدرولیک تک‌محوره دستی با ظرفیت اعمال ۴۰ تن نیرو بر اینچ مربع و قالب پیستونی با قطر سوراخ ۱۰ میلی‌متر استفاده شده است. پودرهای پیش‌آلیاژی در فشار ۶۰۰ مگاپاسگال در قالب فشرده شده و نمونه‌های خام قرصی شکل ساخته شدند. هم‌چنین چگالی خام نمونه‌های فشرده شده به روش هندسی محاسبه شد. تف‌جوشی قطعات خام با استفاده از کوره تیوبی در دماهای ۷۶۰، ۷۷۵ و ۷۹۰ درجه سانتی‌گراد با نرخ گرمایش ۱۰°C/min به مدت ۳۰ دقیقه تحت اتمسفر گاز نیتروژن انجام گرفته و سپس در انتهای کوره سرد شد. چگالی نمونه‌های تف‌جوشی شده با استفاده از روش ارشمیدس براساس

به پودر استفاده شده (BPR)<sup>۶</sup> ۲۰:۱ بوده و گلوله‌هایی از جنس فولاد سخت‌کاری شده با قطرهای ۲۰، ۱۰ و ۶ میلی‌متر استفاده شد [۱۵].

جدول ۱. مشخصات پودرهای اولیه.

عنصر آلیاژی	مس	روی	آلومینیوم
اندازه ذرات ( $\mu\text{m}$ )	۲۰-۴۵	۴۰-۶۳	۱۰-۲۵
خلوص (%)	۹۹٫۹۸	۹۹٫۷	۹۹٫۹۷

پودرها با نسبت‌های وزنی متناسب با آلیاژ مورد نظر (Cu-20Zn-10Al) وزن شده و برای جلوگیری از آگلومره شدن آنها حین فرآیند آسیاکاری به همراه ۱/۵ درصد وزنی عامل کنترل‌کننده فرآیند<sup>۷</sup> درون محفظه آسیاکاری قرار گرفت. مخلوط پودری در مدت زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۶، ۳۲، ۴۰، ۴۸، ۵۶ و ۶۸ ساعت تحت اتمسفر آرگون آسیاکاری شدند.

به منظور مطالعه تاثیر نوع PCA در جلوگیری از آگلومره شدن از دو ماده اسید استناریک<sup>۸</sup> و متانول<sup>۹</sup> استفاده شد.

تغییرات ساختاری پودرها حین آسیاکاری و نمونه‌های متراکم شده نانوساختار از پودرهای Cu-Zn-Al به وسیله الگوی پراش اشعه ایکس<sup>۱۰</sup> با استفاده از پراش‌سنج فیلیپس با توان ۴۰kV و پرتو Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=0.15406\text{nm}$ ) مطالعه شد. الگوهای XRD در محدوده زاویه‌ای ( $2\theta$ ) ۳۰ تا ۹۰ درجه و با گام ۰٫۰۳ درجه بر ثانیه به دست آمد. اندازه بلورک (d) و کرنش شبکه ( $\varepsilon$ ) با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال<sup>۱۱</sup> از پهنای پیک‌های XRD محاسبه شد [۱۴]:

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{d} + 2\varepsilon \sin \theta \quad \text{معادله (۱)}$$

که در اینجا  $\beta$  پهنای پیک در نصف بیشینه ارتفاع (FWHM)<sup>۱۲</sup> پیک پراش بوده و  $\theta$  زاویه پراش براگ،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس،  $d$  اندازه بلورک و  $\varepsilon$  کرنش شبکه اعمال شده

<sup>6</sup> Ball-to Powder Weight Ratio

<sup>7</sup> Process Control Agent (PCA)

<sup>8</sup> Stearic acid,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$

<sup>9</sup> Methanol,  $(\text{CH}_3\text{OH})$

<sup>10</sup> X-Ray Diffraction

<sup>11</sup> Williamson-Hall Equation

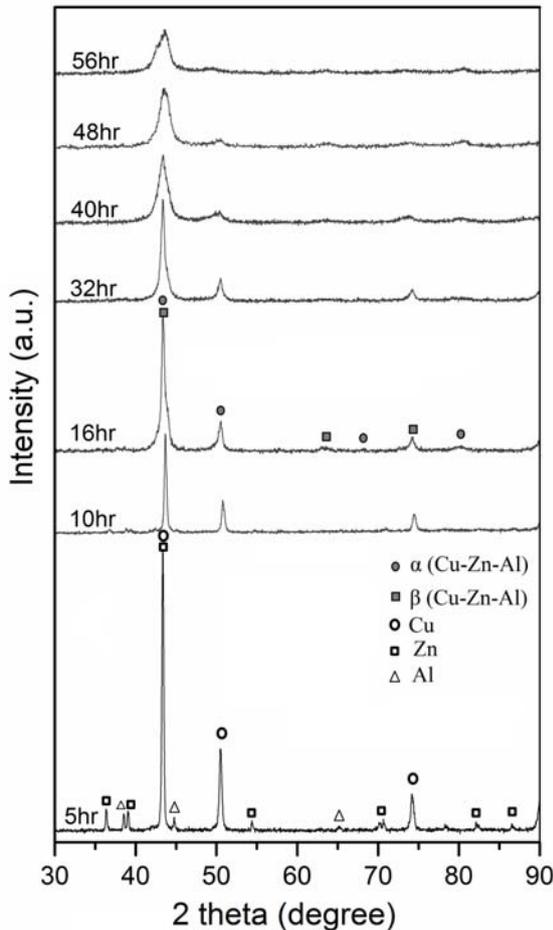
<sup>12</sup> Full-Width that Half-Maximum

<sup>13</sup> Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

<sup>14</sup> Differential Thermal Analysis

<sup>15</sup> Thermogravimetric Analysis

الگوی پراش نمونه پنج ساعت هنوز آلیاژسازی اتفاق نیفتاده و تنها پهن‌شدگی پیک‌ها مشاهده می‌شود که حاکی از ریز شدن ذرات پودر می‌باشد [۱۷]. با افزایش زمان (نمونه ۱۰ ساعت آسیا شده) عناصر آلومینیوم و مس در شبکه بلوری مس نفوذ کرده‌اند ولی فرآیند آلیاژسازی و تشکیل محلول جامد Cu-Zn-Al اتفاق نیفتاده است.



شکل ۱. الگوی پراش اشعه ایکس از پودر Cu-20Zn-10Al آسیاکاری شده در زمان‌های مختلف آسیاکاری.

همان‌طور که دیده می‌شود پیک‌های فاز آلفا و بتا از پودر آلیاژی Cu-Zn-Al به‌وجود آمده است؛ که در نمونه ۱۶ ساعت پیک‌ها تیز هستند و پیک‌های ریزتر نیز به‌خوبی مشخص است اما با افزایش زمان آلیاژسازی پیک‌ها به‌شدت پهن شده است که بیانگر ریز شدن مداوم اندازه بلورک‌ها در اثر فرآیند آسیاکاری است.

در شکل ۲ موقعیت پیک فاز آلفا (۱۱۱) نشان داده شده است. در نمونه پنج ساعت پیک‌های عناصر آلومینیوم و مس دیده می‌شود که با افزایش زمان آسیاکاری آلومینیوم در

استاندارد DIN ISO 3369 تعیین گردید.

میزان چگالش پس از تف‌جوشی با استفاده از پارامتر چگالش ( $\psi$ ) که از معادله ۲ به‌دست می‌آید، محاسبه شد:

$$\psi = \frac{\rho_s - \rho_g}{\rho_{th} - \rho_g} \quad \text{معادله (۲)}$$

که در این رابطه  $\rho_s$  چگالی نمونه تف‌جوشی شده ( $\text{g.cm}^{-3}$ )،  $\rho_{th}$  چگالی تئوری ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) و  $\rho_g$  چگالی خام ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) می‌باشد. چگالی تئوری را می‌توان با استفاده از معادله ۳ محاسبه نمود [۱۶]:

$$\frac{1}{\rho_{th}} = \sum_{i=1}^N \frac{w_i}{\rho_i} \quad \text{معادله (۳)}$$

که N تعداد عناصر موجود در ترکیب پودر پیش‌آلیاژی،  $w_i$  کسر وزنی عناصر (wt. %) و  $\rho_i$  دانسیته تئوری ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) آئین عنصر است. هم‌چنین جهت بررسی تاثیر زمان فرآوری بر نمونه‌های تف‌جوشی شده، اندازه‌گیری میکروسختی از مقطع عرضی با اعمال بار ۲۵ گرم و در مدت زمان اثر ۱۰ ثانیه از پنج نقطه نمونه گرفته شده و مقادیر حداکثر و حداقل حذف و میانگین مقادیر باقی‌مانده گزارش شده است.

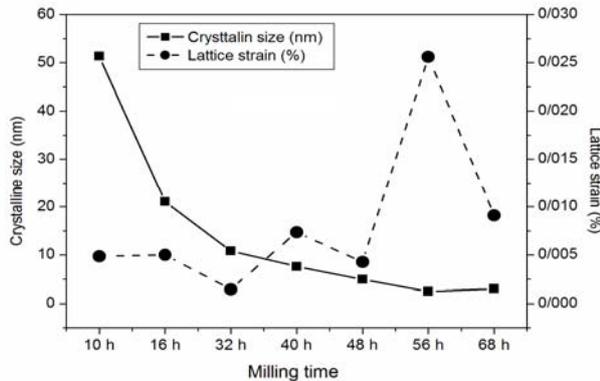
برای بررسی‌های ریزساختاری قطعات تف‌جوشی شده ابتدا نمونه‌ها مانت سرد شده و سپس از مقطع عرضی برش داده شد. جهت آماده‌سازی قطعات، سنباده‌زنی با مش ۲۴۰ تا ۳۰۰۰ انجام شد و سپس با استفاده از نمد و خمیر الماسه با اندازه ۰/۰۱ میکرومتر پولیش نهایی شد. برای آشکارسازی دانه‌ها از محلول اچ شیمیایی حاوی ۵۰ میلی‌لیتر HCl، ۱۰ گرم  $\text{FeCl}_3$  و ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر استفاده شد.

### ۳- بحث و نتایج

#### ۳-۱- مشخصه‌یابی نمونه‌های پودر

در شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس پودرهای آلیاژ حافظه‌دار Cu-20Zn-10Al آسیاکاری شده در زمان‌های مختلف نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در

نکرده و مواد به شدت به دیواره محفظه و گلوله‌ها می‌چسبند (شکل ۴ الف)، درحالی‌که استتاریک اسید رفتار بهتری جهت جلوگیری از آگلومره شدن و چسبیدن ذرات به محفظه و گلوله‌ها دارد.



شکل ۳. اندازه بلورک و کرنش شبکه پودرها به صورت تابعی از زمان آسیاکاری.

جدول ۲. مشخصات بلوری پودرهای فراوری شده به روش آلیاژسازی مکانیکی.

زمان فرآوری (ساعت)	اندازه بلورک (nm)	کرنش شبکه	پارامتر شبکه	
			$\alpha$ (fcc)	$\beta$ (bcc)
۱۰	۵۱٫۳۲	۰٫۰۰۴۸۵	۳٫۵۹۳۵	۲٫۹۲۹۳
۱۶	۲۱	۰٫۰۰۰۵	۳٫۶۱۳۱	۲٫۹۴۱۹
۳۲	۱۰٫۸۲	۰٫۰۰۱۴۵	۳٫۶۱۳۲	۲٫۹۴۱۷
۴۰	۷٫۶۲	۰٫۰۰۷۳۵	۳٫۶۱۷۶	۲٫۹۳۷۵
۴۸	۴٫۹۷	۰٫۰۰۴۲۵	۳٫۶۱۵۷	۲٫۹۳۱۷
۵۶	۲٫۴۵	۰٫۰۲۵۶	۳٫۶۴۶۵	۲٫۹۲۶۸
۶۸	۳٫۰۸	۰٫۰۰۹۱	۳٫۶۱۳۳	۲٫۹۳۵۷

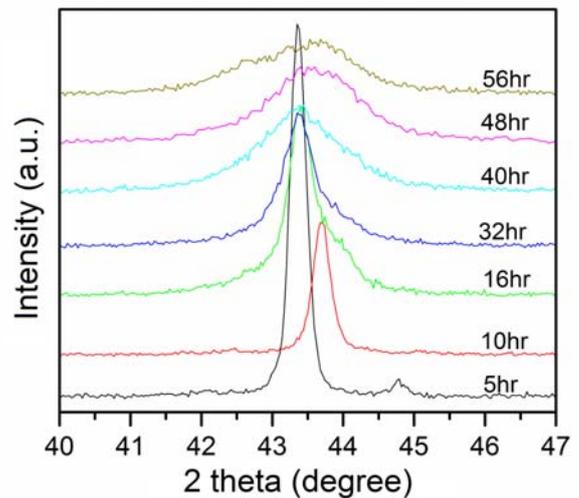
بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که انتخاب اسید استتاریک برای فرآیند آلیاژسازی به عنوان عامل کنترل‌کننده فرآیند اثربخشی بیشتری دارد.



شکل ۴. تاثیر PCA بر فرآیند آلیاژسازی پودر CuZnAl (نمونه ۵۶ ساعت تحت حفاظت گاز آرگون)؛ (الف) استفاده از متانول به عنوان PCA، (ب) استفاده از اسید استتاریک به عنوان PCA.

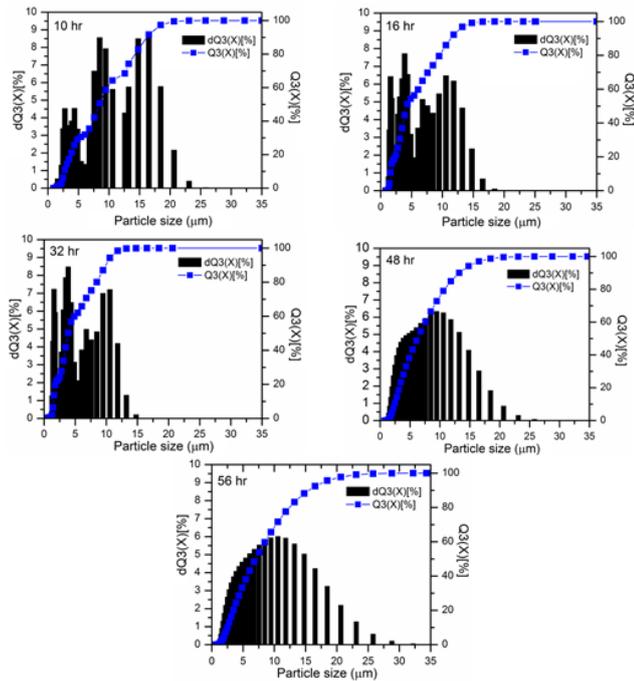
مس نفوذ کرده و سبب تغییر مکان پیک می‌شود. اما در زمان‌های آسیاکاری بیشتر پیک‌ها به موقعیت فاز آلفای محلول جامد Cu-Zn-Al سوق داده شده و افزایش بیشتر زمان تنها موجب پهن تر شدن پیک می‌شود که ناشی از افزایش کرنش شبکه و کاهش اندازه بلورک است.

شکل ۲. موقعیت پیک  $\alpha(111)$  در زمان‌های آسیاکاری مختلف.



نتایج محاسبه اندازه بلورها به روش ویلیامسون هال در نمودار شکل ۳ آمده است. ریز شدن اندازه دانه به خوبی در پودرها حتی در ۱۰ ساعت آلیاژسازی نیز اتفاق افتاده و با ادامه عملیات آسیاکاری اندازه بلورک نیز در ابتدا با شیب تندی کاهش پیدا می‌کند اما پس از ۳۲ ساعت روند کاهشی با شیب کمتری اتفاق افتاده و در نهایت در زمان ۵۶ ساعت به کمینه اندازه خود می‌رسد. پس از آن در زمان ۶۸ ساعت دوباره اندازه بلورک افزایش یافته که به دلیل ادغام نابجایی‌ها و رشد دانه در اثر بازیابی دینامیکی است و به همین دلیل کرنش شبکه نیز در زمان ۶۸ ساعت کاهش یافته است. همانطور که مشاهده می‌شود تا قبل از این زمان کرنش شبکه با افزایش زمان آلیاژسازی افزایش یافته است.

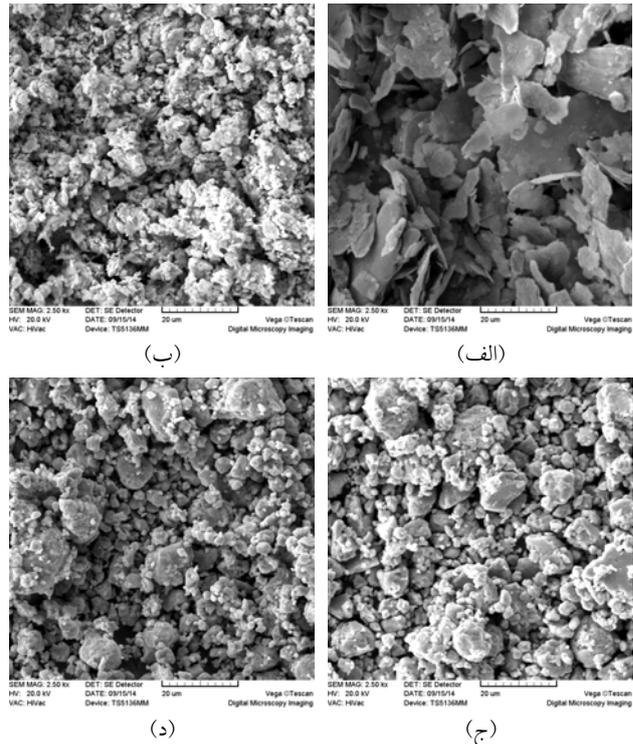
در شکل ۴ اثر عامل کنترل‌کننده فرآیند نشان داده شده است. از دو ماده متانول و اسید استتاریک استفاده شده است که به عنوان عامل کنترل‌کننده فرآیند به‌خاطر جلوگیری از آگلومره شدن ماده حین آسیاکاری، افزوده می‌شود [۱۸]، شرایط آسیاکاری یکسان بوده و نمونه‌ها به مدت ۵۶ ساعت آسیاکاری شده‌اند. متانول به دلیل آنکه دمای تبخیر کمتری نسبت به استتاریک اسید دارد، در زمان‌های آسیاکاری بالا به خوبی عمل



شکل ۶. نمودار توزیع تجمعی ( $Q3(x)$ ) و توزیع دیرنسیلی ( $dQ3(x)$ ) ذرات پودر Cu-20Zn-10Al در زمانهای مختلف.

یکنواخت‌تر شده و تقریباً حالت همگنی در آن ایجاد می‌شود که این موضوع در تصاویر SEM نیز دیده شده است. نتایج مشابه با نتایجی که برای آلیاژهای مختلف فرآوری شده به روش آلیاژسازی مواد که توسط سایر پژوهشگران گزارش شده است، می‌باشد. [۱۹ و ۲۰].

در شکل ۷ سختی پودرهای فرآوری شده در زمانهای مختلف نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان در فرآیند آلیاژسازی مکانیکی تا سیکل ۱۰ ساعت تغییر کمی در سختی نمونه‌ها دیده می‌شود. اما پس از ۱۶ ساعت آلیاژسازی مکانیکی سختی نمونه‌ها افزایش یافته است. علت افزایش سختی در این مرحله از آلیاژسازی مکانیکی تشکیل محلول جامد Cu-Zn-Al می‌باشد که در مقایسه با پودرهای اولیه مس و روی دارای سختی بالاتری می‌باشد. ادامه آلیاژسازی مکانیکی تا ۵۶ ساعت باعث افزایش سختی تا مقدار ۴۴۲ ویکرز می‌شود. علت افزایش سختی در این مرحله نیز مربوط به ریز شدن دانه‌های پودر فرآوری شده تا حد نانومتری می‌باشد. در زمان آلیاژسازی ۶۸ ساعت به دلیل کاهش کرنش داخلی سختی پودر فرآوری شده نیز کاهش یافته است.

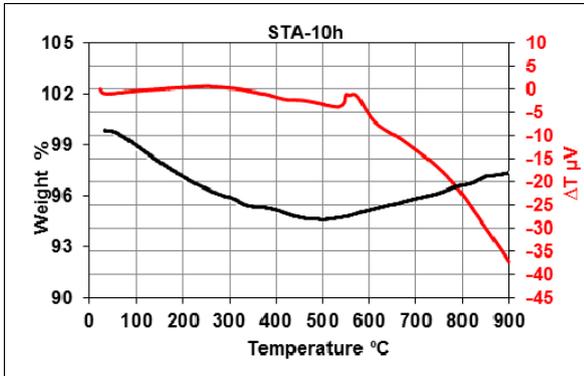


شکل ۵. مورفولوژی‌های مختلف ذرات پس از (الف) ۵ ساعت، (ب) ۱۶ ساعت، (ج) ۴۸ ساعت و (د) ۵۶ ساعت آسیابکاری.

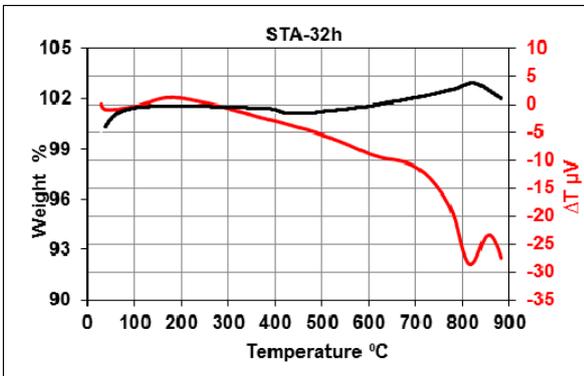
در شکل ۵ تکامل مورفولوژی پودر حین آلیاژسازی مکانیکی نشان داده شده است. در نمونه ۵ ساعت آسیابکاری شده ذرات به صورت ورقه‌ای شکل تشکیل شده و اندازه آن افزایش می‌یابد. می‌توان نتیجه گرفت که نرخ تغییر شکل پلاستیک در این مرحله بیشتر از پدیده جوش خوردن بوده و به همین دلیل سبب شده تا ساختار لایه‌ای به وجود آید. در ادامه با افزایش زمان آسیابکاری ذرات کروی‌تر شده و همچنین یکنواختی ساختار نیز افزایش یافته است. برای بررسی بهتر این تغییر، حین زمان آسیابکاری، اندازه ذرات پودر به صورت تابعی از زمان آسیابکاری که به روش لیزر اندازه‌گیری شده در شکل ۶ رسم شده است.

در زمان ۱۰ ساعت پراکندگی اندازه ذرات بسیار زیاد بوده و نمونه دارای توزیع اندازه ذرات پهنی می‌باشد. ۹۰٪ ذرات دارای اندازه کمتر از ۲۰ میکرون می‌باشند. با افزایش زمان آسیابکاری پراکندگی اندازه ذرات کمتر شده و ذرات در حال ریز شدن هستند. در زمان ۳۲ ساعت نیمی از ذرات اندازه بین ۶-۱۲ میکرون داشته و نیم دیگری از آن اندازه کمتر از پنج میکرون دارند و نمودار توزیع اندازه به صورت دوپه‌ای می‌باشد. پس از زمان ۴۸ ساعت نمودار توزیع اندازه ذرات

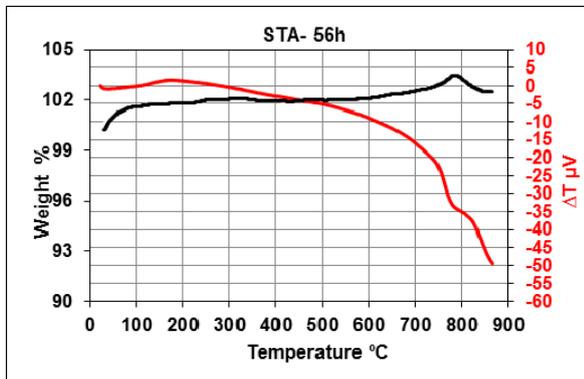
نمونه با زمان آسیاکاری بیشتر (۵۶ ساعت) نیز مشابه این پیک در محدوده دمایی  $95^{\circ}\text{C}$  تا  $212^{\circ}\text{C}$  دیده می‌شود. نمونه‌ها حین فرآیند آسیاکاری متحمل دو پروسه هم‌زمان هستند؛ (۱)



الف) نمونه آسیاکاری شده به مدت ۱۰ ساعت



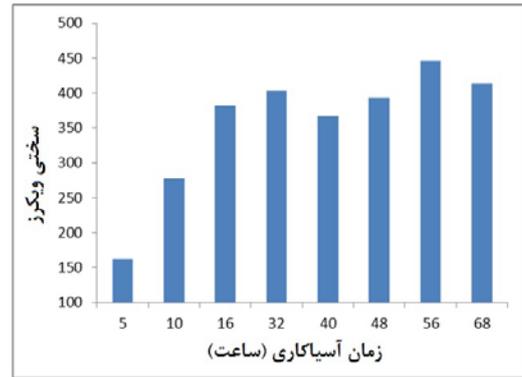
ب) نمونه آسیاکاری شده به مدت ۳۲ ساعت



ج) نمونه آسیاکاری شده به مدت ۵۶ ساعت

شکل ۸. منحنی‌های آنالیز حرارتی هم‌زمان از پودرهای Cu-20 Zn-10 Al آسیاکاری شده در زمان‌های مختلف.

ضربات با انرژی بالا که سبب تغییر شکل پلاستیک نمونه‌ها شده و منجر به افزایش انرژی داخلی و سختی آن می‌شود و (۲) افزایش دما که به‌طور معمول به دلیل ضربات بین گلوله‌ها و یا گلوله و دیواره که به صورت پرتاب گلوله‌ها با سرعت بالا بوده و منجر به تغییر شکل پودر حین آسیاکاری می‌شود. این دو پروسه منجر به انرژی انباشته شده در ذرات



شکل ۷. نمودار تغییرات ریزسختی پودر پرس شده به صورت تابعی از زمان آلیاژسازی.

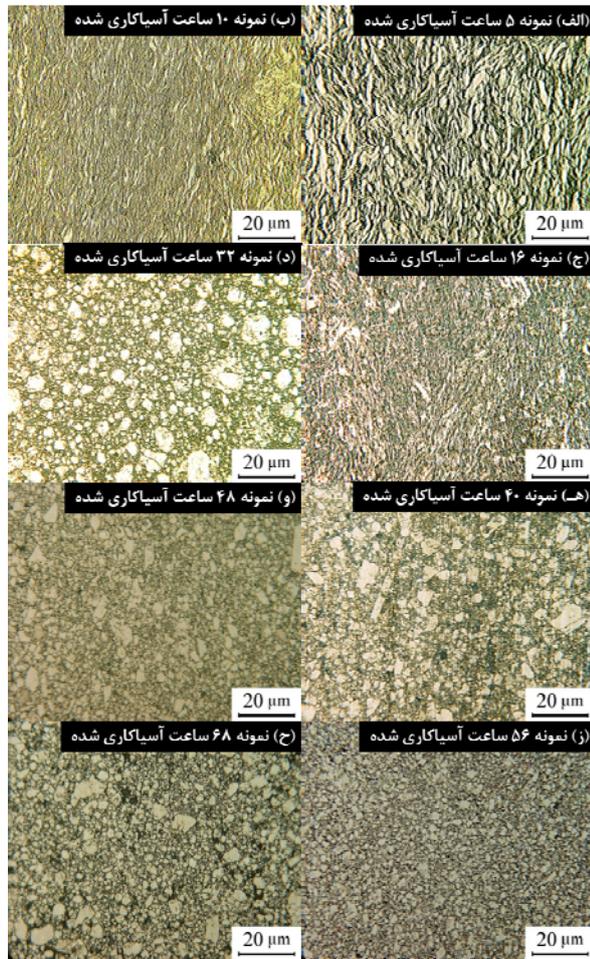
در واقع با توجه به رابطه هال-پیچ می‌توان نتیجه گرفت، از آنجایی که اندازه دانه رابطه معکوسی با سختی دارد بنابراین با توجه به نتایج اخیر می‌توان گفت که سختی ترکیب موردنظر با افزایش زمان آسیاکاری افزایش می‌یابد [۲۱].

$$H \propto d^{-\frac{1}{2}} \quad \text{معادله (۴)}$$

که در این معادله  $d$  اندازه دانه و  $H$  سختی نمونه است. افزایش قابل توجه در سختی مربوط به نانوساختار شدن این محلول جامد است.

### ۳-۲- آنالیز حرارتی هم‌زمان

منحنی‌های آنالیز حرارتی هم‌زمان (DTA-TGA) از نمونه‌های فرآوری شده در زمان ۱۰، ۳۲ و ۵۶ ساعت در اتمسفر آرگون در بازه دمایی  $90-250^{\circ}\text{C}$  در شکل ۸ مشاهده می‌شود. همان‌طور که در قسمت (الف) دیده می‌شود، آسیاکاری به مدت ۱۰ ساعت به دلیل آنکه نفوذ عناصر آلیاژی در شبکه بلوری مس به‌طور کامل انجام نگرفته و آلیاژسازی جزئی رخ داده است، تبخیر روی اتفاق افتاده است و شیب منحنی TG کاهش می‌یابد. در محدوده دمایی  $604-515^{\circ}\text{C}$  پیک گرمایی در منحنی DTA مشاهده می‌شود که بیانگر اکسیداسیون روی بخار شده در این دما بوده و دوباره منحنی TG با شیب ملایمی افزایش می‌یابد. در منحنی DTA نمونه ۳۲ ساعت (شکل ۸ ب) یک پیک گرمایی پهن و با شدت کم در محدوده دمایی  $58^{\circ}\text{C}$  تا  $239^{\circ}\text{C}$  دیده می‌شود در حالی که در همان دما هیچ تغییری در منحنی TG دیده نمی‌شود. برای

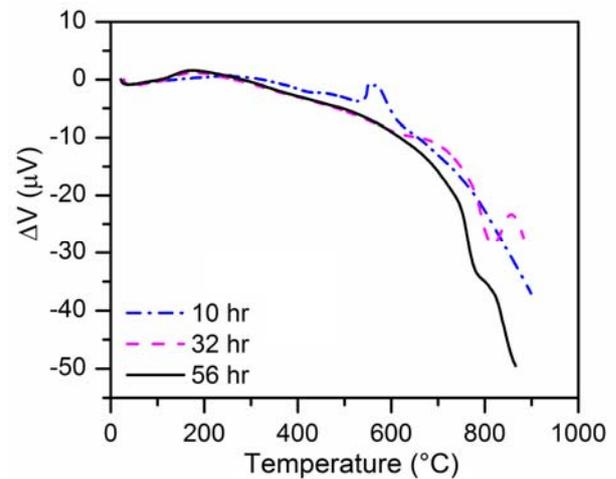


شکل ۱۰. ریزساختار نمونه‌های Cu-20Zn-10Al آلیاژسازی شده در زمان‌های مختلف آسیاکاری و تف‌جوشی در دمای  $775^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه در اتمسفر نیتروژن.

#### شکل ۱۱ چگالی تف‌جوشی نمونه‌های Cu-20Zn-10Al

که در دماهای  $760^{\circ}\text{C}$ ،  $775^{\circ}\text{C}$  و  $790^{\circ}\text{C}$  تف‌جوشی شده‌اند، را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود کمترین چگالی مربوط به نمونه‌های ۵ و ۱۰ ساعت است. با توجه به نتایج آنالیزهای حرارتی می‌توان بیان نمود که دلیل این موضوع پدیده تبخیر روی حین تف‌جوشی بوده که سبب شده تا تورق در نمونه‌ها ایجاد شود. در نمونه‌های دیگر که زمان آسیاکاری برای تشکیل محلول جامد Cu-Zn-Al مناسب بوده، افزایش چگالش را مشاهده می‌شود. همان‌طور که در بخش آنالیز حرارتی بیان شد با افزایش زمان آسیاکاری به دلیل افزایش انرژی درونی و افزایش مرزدهانه‌ها که با کاهش اندازه دانه به وجود آمده، بیشینه چگالش در دمای کمتری رخ داده است. همچنین برای نمونه ۵۶ ساعت مشاهده می‌شود که در دمای  $790^{\circ}\text{C}$  چگالی تف‌جوشی کمتر از دمای  $775^{\circ}\text{C}$  بوده است.

پودر می‌شود که هنگام گرم شدن به دلیل بازیابی استاتیکی و آزاد شدن این انرژی پیک‌های مشابه ایجاد می‌شود [۲۲].



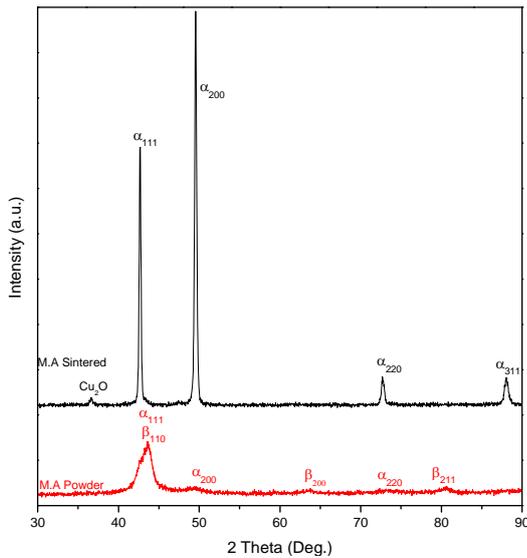
شکل ۹. مقایسه تغییرات حرارتی پودرهای آسیا شده در زمان‌های مختلف.

در شکل ۹ مقایسه‌ای از نمودارهای DTA پودرهای مختلف آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه ۱۰ ساعت رفتاری کاملاً متفاوت از دو نمونه دیگر داشته که به دلیل عدم دستیابی به پودر آلیاژی است. در منحنی‌های DTA نمونه‌های ۵۶ ساعت و ۳۲ ساعت از دمای محیط تا دمای  $600^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد بر یکدیگر منطبق بوده و از این دما به بعد همان‌طور که گفته شد نمونه ۵۶ ساعت به دلیل انرژی داخلی بیشتر استحاله ذوب شدن متفاوتی نسبت به نمونه ۳۲ ساعت دارد.

#### ۳-۳- خواص نمونه‌های تف‌جوشی شده

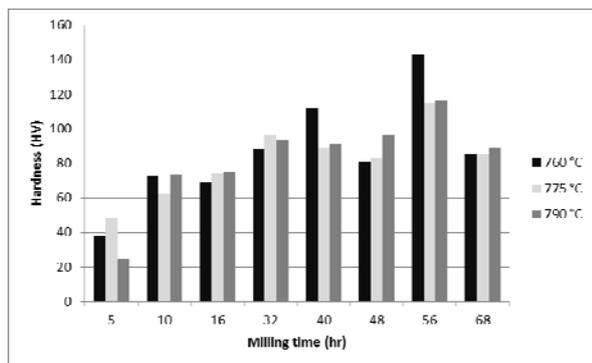
در شکل ۱۰ تاثیر زمان آسیاکاری بر ریزساختار آلیاژهای Cu-20Zn-10Al تف‌جوشی شده در دمای  $775^{\circ}\text{C}$  نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود در نمونه‌های ۵، ۱۰ و ۱۶ ساعت ساختار حاصل دارای دانه‌های ورقه‌ای شکل بوده که به علت تاثیر مورفولوژی اولیه پودر بر ساختار نمونه تف‌جوشی شده است. همچنین در این نمونه‌ها تخلخل‌های بیشتری وجود دارد که با افزایش ساعت آلیاژسازی چگالش بیشتری رخ داده و این تخلخل‌ها از بین می‌روند. در نمونه‌های ۳۲ ساعت به بعد ذرات به شکل دانه‌های هم‌محور تبدیل شده و هرچه ساعت آلیاژسازی بیشتر شده ریزدانه‌تر می‌گردد. ریزترین دانه‌ها در نمونه ۵۶ ساعت به دست آمده است.

۰/۰۰۴۴ کاهش یافته است.



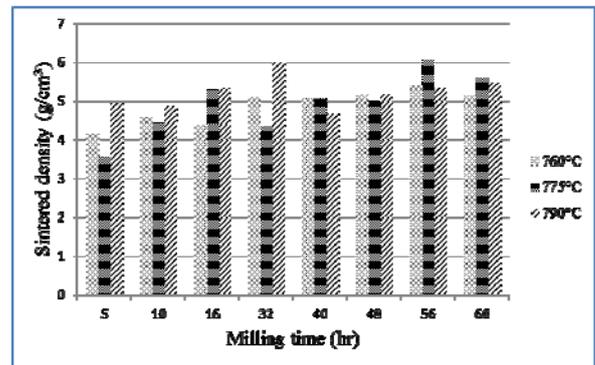
شکل ۱۳. پراش اشعه ایکس از نمونه ۵۶ ساعت قبل و بعد از تفجوشی.

نکته دومی که از الگوهای پراش نتیجه می‌توان گرفت حذف کلی فاز  $\beta$  در ساختار آلیاژ تفجوشی شده است و ساختار تشکیل شده به‌طور کامل فاز  $\alpha$  است. هم‌چنین در الگوهای پراش مرجع از فاز  $\alpha$  صفحه (۱۱۱) دارای شدیدترین پیک است اما در ساختار تشکیل شده به دلیل ایجاد بافت شدت پیک صفحه (۲۰۰) به شدت افزایش یافته است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در الگوی پراش نمونه تفجوشی شده پیک ضعیفی از اکسید مس کوپریت ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) دیده می‌شود که به دلیل عدم خلوص مناسب گاز نیتروژن می‌باشد. اما نکته ظریف در این بین وجود دارد که با وجود حضور اکسیژن در اتمسفر کوره، هیچ‌گونه اکسید روی در الگوهای پراش مشاهده نمی‌شود و این موضوع می‌تواند به دلیل حضور عنصر آلومینیوم باشد که از تبخیر روی جلوگیری کرده است.

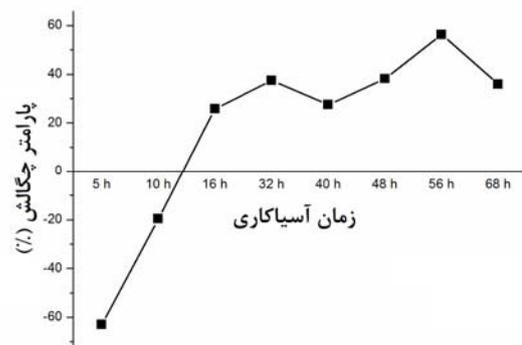


شکل ۱۴. سختی قطعات تفجوشی شده از پودر Cu-20Zn-10Al در دماهای  $760^\circ\text{C}$ ،  $775^\circ\text{C}$  و  $790^\circ\text{C}$  و تاثیر زمان آسیاکاری بر آن.

که به‌خاطر این موضوع است که در این دما کسر مذاب به‌وجود آمده خیلی زیاد است و این موضوع سبب شده تا عنصر روی نفوذ کرده و مقداری تبخیر روی در نمونه اتفاق افتد که موجب کاهش چگالی شده است. شکل ۱۲ مقایسه‌ای از پارامتر چگالش نمونه‌های آسیاکاری شده در زمان‌های مختلف را نشان می‌دهد. در نمونه ۵۶ ساعت پارامتر چگالش بیشینه مقدار خود بوده است. هم‌چنین در نمونه‌های ۵ ساعت و ۱۰ ساعت به دلیل بادکردگی ناشی از تبخیر روی پارامتر چگالش منفی است.



شکل ۱۱. چگالی تفجوشی نمونه‌های آلیاژسازی شده در زمان‌های مختلف.



شکل ۱۲. مقایسه پارامتر چگالش نمونه‌های پودر آلیاژسازی شده.

در شکل ۱۳ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ۵۶ ساعت پس از تفجوشی به همراه الگوی پراش نمونه قبل از تفجوشی جهت مقایسه بهتر آورده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود در اثر فرآیند تفجوشی مقداری از پهنای پیک‌ها کاسته شده و شدت آنها بیشتر شده است که مهم‌ترین دلیل این موضوع آزاد شدن انرژی انباشته شده در نمونه است که در آنالیز حرارتی نیز دیده شده بود. هم‌چنین در اثر فرآیند تفجوشی مقداری رشد دانه اتفاق افتاده و اندازه بلورک از  $2.5 \text{ nm}$  به  $100 \text{ nm}$  افزایش و کرنش شبکه از  $0.256\%$  به

- 171(1), 257-262.
3. Soni, P., Mechanical alloying: fundamentals and applications, Cambridge Int Science Publishing, 1998.
  4. Suryanarayana, C., E. Ivanov, and V. Boldyrev, The science and technology of mechanical alloying. *Materials Science and Engineering: A*, 2001, 304, 151-158.
  5. Sesma, F., et al., An optimum path to obtain  $\beta$  Cu-Zn-Al by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 573, 122-127.
  6. Pourkhorshidi, S., et al., 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*, 2012, 556, 658-663.
  7. Van Humbeeck, J., Non-medical applications of shape memory alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 1999, 273, 134-148.
  8. Lovey, F. and V. Torra, Shape memory in Cu-based alloys: phenomenological behavior at the mesoscale level and interaction of martensitic transformation with structural defects in Cu-Zn-Al. *Progress in Materials Science*, 1999, 44(3), 189-289.
  9. Yang, G.-S., J.-K. Lee, and W.-Y. Jang, Effect of grain refinement on phase transformation behavior and mechanical properties of Cu-based alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19(4), 979-983.
  10. Melton, K. N., and O. Mercier, Fatigue life of CuZnAl alloys, *Scripta Metallurgica*, 1979, 13(1), 73-75.
  11. Kim, Hyoun Woo, A study of the two-way shape memory effect in Cu-Zn-Al alloys by the thermomechanical cycling method, *Journal of materials processing technology*, 2004, 146 (3), 326-329.
  12. Suzuki, Y., K. Otsukaand, and C. Wayman, Fabrication of shape memory alloys. *Shape memory materials*, 1999, 133-148.
  13. Dericioglu, A.F., B. Ögel, and S. Bor, Production of Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys by Powder Metallurgy from Elemental Powders. *Materials Development and Processing-Bulk Amorphous Materials, Undercooling and Powder Metallurgy*, 2000, 8, 340-344.
  14. Williamson, G. and W. Hall, X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*, 1953, 1(1), 22-31.
  15. Cullity, B.D. and S.R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*, Pearson, 2001.
  16. Azadbeh, M., Mohammadzadeh, A., Danninger, H. and Gierl-Mayer, C., On the Densification and Elastic Modulus of Sintered Cr-Mo Steels, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2015, 46(3), 1471-1483.
  17. Suryanarayana, C., Mechanical alloying and milling. *Progress in materials science*, 2001, 46(1), 1-184.
  18. Zhang, Y., L. Lu, and S. Yap, Prediction of the amount of PCA for mechanical milling. *Journal of Materials Processing Technology*, 1999, 89, 260-265.
  19. Alamo, A., et al. Microstructure and textures of ODS ferritic alloys obtained by mechanical alloying. in *Materials Science Forum, Trans Tech Publ*, 1992.
  20. Koch, C., Materials synthesis by mechanical alloying. *Annual Review of Materials Science*, 1989, 19(1), 121-143.
  21. Callister, W. D., *Materials Science and Engineering*, John Wiley & Sons, 8th Edition, 2010.
  22. Haines, P. J., *Thermal methods of analysis- principles, applications and problems*, London: *Blackie Academic & Professional*, 1995.

در شکل ۱۴ سختی قطعات تفجوشی شده از آلیاژ

فرآوری شده به روش آلیاژسازی مکانیکی را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود با افزایش زمان آسیاکاری سختی نمونه‌ها افزایش یافته و در نمونه ۵۶ ساعت به بیشینه مقدار خود می‌رسد. در نمونه ۵۶ ساعت در دمای  $760^{\circ}\text{C}$  نسبت به دماهای بالاتر سختی بیشتری به دست آمده که می‌توان دلیل آن را ریزتر بودن اندازه ذرات فرآوری شده در این دما و رشد ذرات در دماهای بالاتر دانست.

#### ۴- نتیجه‌گیری

استفاده از استتاریک اسید به عنوان عامل کنترل‌کننده فرآیند، به دلیل دارا بودن نقطه تبخیر بالاتر نسبت به متانول عملکرد بهتری در جلوگیری از آگلومره شدن حین فرآیند آسیاکاری دارد.

در زمان‌های آلیاژ سازی کم پودر Cu-20Zn-10Al به دلیل فزونی پدیده جوش سرد نسبت به پدیده شکست، ذراتی با مورفولوژی لایه‌ای و ترکیب شیمیایی غیرهمگنی تشکیل می‌شود. در ادامه و با افزایش زمان آسیاکاری دانه‌های هم‌محور تشکیل می‌شوند. هم‌چنین کاهش اندازه بلورک با افزایش زمان آسیاکاری رخ داده و در زمان ۵۶ ساعت به مقدار بهینه خود می‌رسد. میزان سختی پودرهای فرآوری شده با افزایش زمان آسیاکاری بیشتر می‌شود که این موضوع به دلیل کاهش بلورک‌ها و افزایش انرژی داخلی ذرات می‌باشد. از نتایج آنالیزهای حرارتی می‌توان نتیجه گرفت که با زمان مناسب آلیاژسازی از تبخیر روی و اتلاف آن جلوگیری نمود. هم‌چنین افزایش زمان آسیاکاری سبب شده تا به دلیل کاهش اندازه دانه و افزایش انرژی سطحی ذرات، ذوب شدن در دماهای پایین‌تری رخ دهد.

برای نمونه‌های تفجوشی شده بهینه‌ترین حالت برای نمونه ۵۶ ساعت آسیاکاری شده و تفجوشی آن در دمای  $775^{\circ}\text{C}$  است.

#### مراجع

1. Mohammadzadeh, A., Akbarpour, M. R., Heidarzadeh, A., Production of nanostructured copper powder: *microstructural assessments and modeling. Materials Research Express*, 2018, 5(6), 1-10.
2. Zhang, S., L. Lu, and M. Lai, Cu-based shape memory powder preparation using the mechanical alloying technique. *Materials Science and Engineering: A*, 1993.