

ẢNH HƯỞNG CỦA NIKEN TỚI KHẢ NĂNG NHỚ HÌNH CỦA HỆ Cu-Al-Fe INFLUENCE OF NICKEL ON SHAPE MEMORY EFFECT OF Cu-Al-Fe ALLOYS

VŨ ANH TUẤN*, NGUYỄN HẢI YẾN

Khoa Cơ sở Cơ bản, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam

*Email liên hệ: anhtuan.cscb@vamaru.edu.vn

Tóm tắt

Nghiên cứu được tiến hành trên hai mẫu CuAl9Fe4 và CuAl9Fe4Ni2 nhằm sử dụng đánh giá ảnh hưởng của Niken tới tổ chức tế vi và khả năng nhớ hình của hợp kim, sử dụng phân tích tổ chức bằng kính hiển vi quang học, XRD, EDS, SEM. Kết quả thu được cho thấy, Niken có tác dụng làm nhỏ kích thước hạt của α và các pha liên kim hình thành trong thí nghiệm nhớ hình. Ngoài ra, Niken góp phần nâng cao khả năng nhớ hình của hợp kim.

Từ khóa: Hợp kim nhớ hình, Cu-Al-Fe-Ni, chuyển biến Martensit, chuyển biến pha, pha β' .

Abstract

In this research, the influence of nickel on microstructure and shape memory effect of two samples of CuAl9Fe4 and CuAl9Fe4Ni2 were investigated by using the optical microscope, EDS, XRD, SEM. The results indicated that Nickel affected reducing particle size α and the intermetallic phases that formed during the shape memory test. Furthermore, Nickel contributed to improving the alloy's shape memory effect.

Keywords: Shape memory alloy, Cu-Al-Fe, martensitic transformation, phase transformation, β' phase.

1. Mở đầu

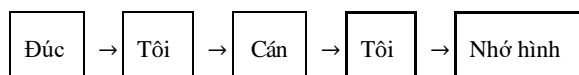
Trong các hệ hợp kim nhớ hình, hệ Cu-Al đang ngày càng được sử dụng rộng rãi do giá thành rẻ, nhiệt độ chuyển biến rộng, dễ sản xuất, tính ổn định nhiệt cao và độ trễ với hiệu ứng nhớ hình nhỏ [1]. Từ những năm 1979, nhà luyện kim người Anh [2] tiến hành các khảo sát hợp kim Cu-Al-Fe với 9-13% Al và 15-40% Fe để đánh giá mức độ thay thế sắt cho đồng. Mục đích trong nghiên cứu của ông là tập trung vào sự hình thành các pha và ảnh hưởng của chúng tới cơ tính của vật liệu. Trong các nghiên cứu tiếp đó, hầu hết các nhà khoa học đều tập trung vào việc nâng cao khả năng chịu mài mòn, ăn mòn và cơ tính của hợp kim Cu-Al bằng cách hợp kim hóa với

Fe, Ni, Cr, Mn, Mo [3-6] hoặc thay đổi các chế độ xử lý nhiệt khác nhau [7, 8]. Năm 2011, khả năng nhớ hình của hợp kim Cu-Al được hai nhà kim loại học người Ấn Độ là T.N.Raju và V.Sampath thực hiện và họ đã đưa ra mối quan hệ giữa nhiệt độ chuyển biến nhớ hình của hợp kim Cu-Al-Fe khi thay đổi thành phần. Nghiên cứu ban đầu cho thấy độ dẻo và các tính chất cơ học khác của các hợp kim nhớ hình Cu-Al có thể được cải thiện đáng kể bằng cách thêm các nguyên tố thứ ba như Ni, Mn và Fe. Theo [10], hợp kim nhớ hình Cu-Al-Ni có sự ổn định nhiệt tốt và nhiệt độ hoạt động cao, tuy nhiên ứng dụng thực tế của hợp kim này bị hạn chế vì khả năng gia công kém. Còn hợp kim nhớ hình Cu-Al-Mn có độ dẻo dai cao và khả năng gia công tốt, nhưng nhiệt độ hoạt động của chúng thấp [11].

Theo giản đồ pha Cu-Al sau khi bổ sung thêm Fe, nếu tiến hành nung hợp kim đến nhiệt độ 850°C sẽ xuất hiện ba pha chính là pha α , pha β và pha liên kim của Fe. Bên cạnh đó, pha Kappa sẽ xuất hiện trong hợp kim nếu bổ sung thêm Ni. Tổ chức β' có kiểu mạng sáu phương xếp chặt hay pha martensit sẽ thu được sau khi làm nguội nhanh hợp kim trong nước. Ngoài ra, sau khi biến dạng, pha β với cấu trúc mạng dạng DO₃ sẽ chuyển biến thành các biến thể của cấu trúc martensit (18R hoặc 2H) [12].

Dựa trên các nghiên cứu trước đây cho thấy, một trong những phương pháp để nâng cao cơ tính và khả năng nhớ hình của hợp kim là kết hợp hợp kim hóa cùng với xử lý nhiệt. Để nối tiếp các kết quả thu được, bài báo này sẽ tập trung nghiên cứu ảnh hưởng của Ni tới chuyển biến pha, tổ chức tế vi và khả năng nhớ hình của hợp kim hệ Cu-Al-Fe.

2. Phương pháp thực nghiệm



Hình 1. Trình tự thí nghiệm

Thí nghiệm được tiến hành trên hai mẫu thử CuAl9Fe4 và CuAl9Fe4Ni2. Thành phần hóa học của hai mẫu được đưa ra trong Bảng 1. Để nghiên cứu ảnh hưởng của Ni tới tổ chức và khả năng nhớ

hình của hợp kim, trình tự thí nghiệm được thực hiện như trong Hình 1.

Ban đầu, các kim loại được nấu trong lò cảm ứng và rót vào khuôn có kích thước 150x150x3mm. Các mẫu đúc sẽ được nung ở nhiệt độ 900°C trong 6h (trong điều kiện có khí Ar bảo vệ) để làm đồng đều hóa tổ chức sau đúc và xuất hiện pha β , sau đó làm nguội để xảy ra chuyển biến từ β thành mactenxit (β'). Tiếp đến, các mẫu được cán xuống chiều dày 1mm. Mục đích của giai đoạn này là tích tụ năng lượng cho chuyển biến từ $\beta \rightarrow \beta'$ (Mactenxit) trong giai đoạn tôi tiếp theo. Các mẫu cán sẽ được tôi ở nhiệt độ 900°C trong 15ph, nguội nhanh trong nước tới 100°C nhằm tiếp tục thúc đẩy chuyển biến từ $\beta \rightarrow \beta'$ (Mactenxit). Để nghiên cứu ảnh hưởng của Ni tới sự hình thành các pha của hợp kim, tiến hành chụp ảnh tổ chức tế vi quang học (thiết bị hiển vi quang học Axiovert 100A, FESEM (máy hiển vi điện tử quét FESEM S4800), XRD (thiết bị phân tích nhiễu xạ Ronghen D500) của các mẫu trong mỗi giai đoạn. Để nghiên cứu hiệu ứng nhớ hình của hợp kim, các mẫu sau khi tôi lần 2 (tôi sau cán) sẽ được uốn quanh trục gá hình chữ U, sau đó nung nóng tới nhiệt độ 500°C và đo sự thay đổi góc uốn trước và sau khi nung.

Bảng 1. Thành phần hóa học của mẫu thử

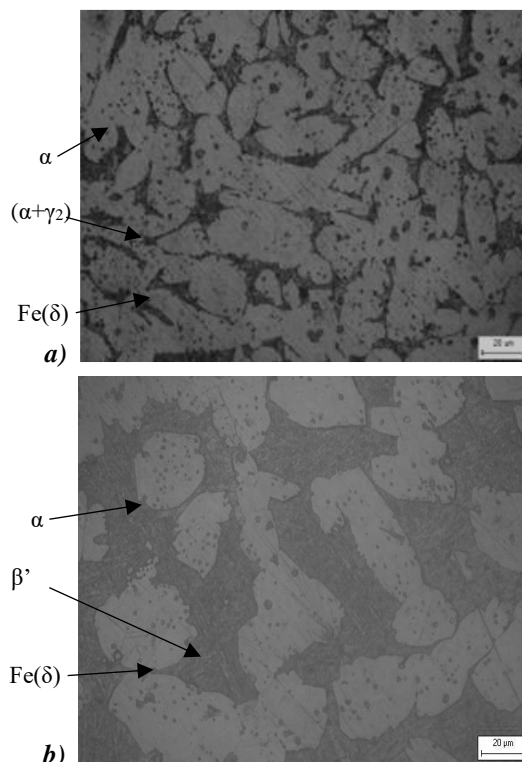
Mẫu thử	CuAlFe4	CuAlFe4Ni2
Al (%)	9,25	9,41
Fe (%)	3,92	4,97
Mn (%)	0,15	0,15
Ni (%)	0,15	2,40
Pub (%)	0,22	0,07
Si (%)	0,21	0,07
Cu (%)	Còn lại	Còn lại

3. Kết quả và bàn luận

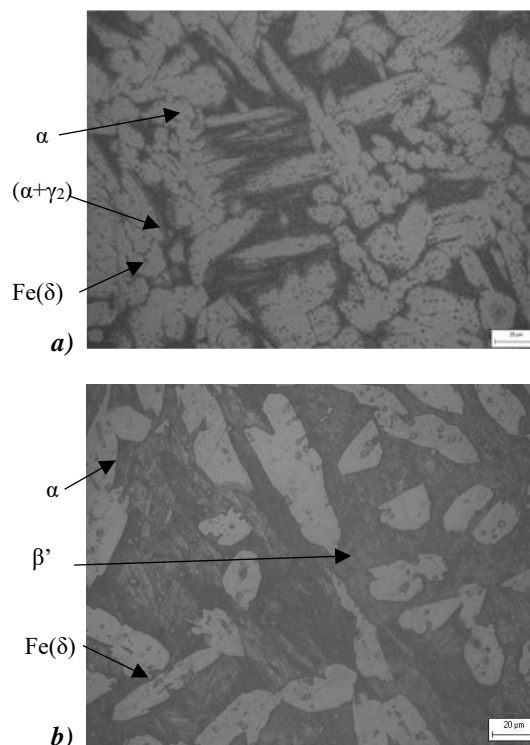
3.1. Ảnh hưởng của Niken tới tổ chức tế vi

a. Sau đúc và xử lý nhiệt

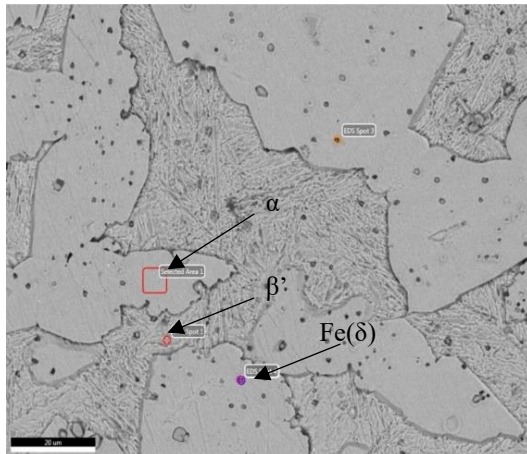
Phân tích tổ chức tế vi của hợp kim sau đúc (Hình 2a, 3a) cho thấy, tổ chức tế vi trong cả hai mẫu gồm các pha α (vùng sáng), pha $(\alpha+\gamma_2)$ (vùng tối) và các hạt màu đen nằm phân tán tại biên giới hạt và trên nền α , $(\alpha+\gamma_2)$. Tuy nhiên, khi hợp kim hóa thêm Ni, kích thước hạt của pha α giảm so với trường hợp không hợp kim hóa Ni, các hạt màu đen mịn và phân tán đều hơn. Theo giản đồ pha, các hạt này có thể là các pha giàu sắt Fe(δ) - pha liên kim trên cơ sở hợp chất điện tử Fe₃Al hoặc pha κ I được tiết ra từ pha lỏng.



Hình 2. Ảnh tổ chức tế vi của mẫu CuAlFe4 (a) sau đúc, (b) Tôi sau đúc



Hình 3. Ảnh tổ chức tế vi của mẫu CuAlFe4Ni2 (a) sau đúc, (b) Tôi sau đúc

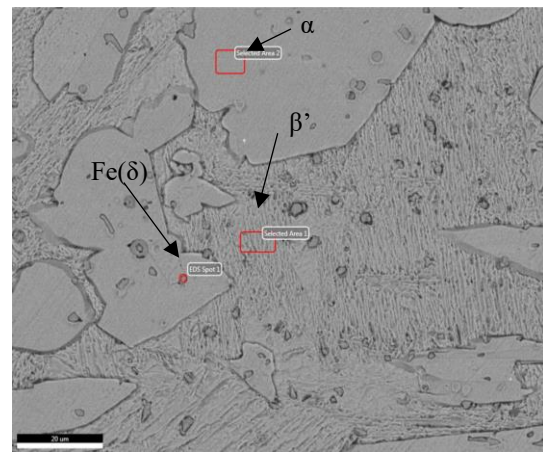


Điểm 1			
TT	Nguyên tố	% Trọng lượng	% Nguyên tử
1	Cu	86.62	77.00
2	Al	8.75	18.32
3	Fe	4.63	4.68

Hình 4. Phân tích EDS mẫu CuAl9Fe4 sau đúc

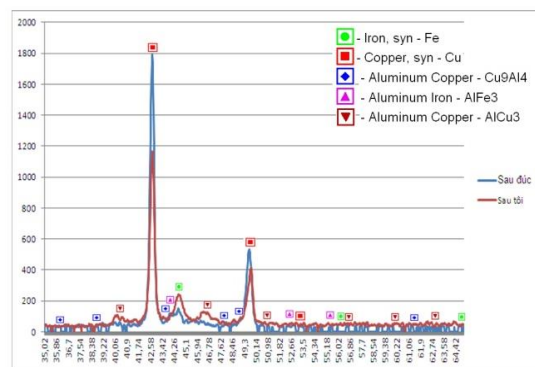
Mục đích của quá trình tôi sau đúc ở nhiệt độ 900°C trong 6 giờ giúp đồng đều thành phần hóa học và tạo ra pha β trong tổ chức. Sau khi nguội nhanh trong nước sẽ xảy ra chuyển biến $\beta \rightarrow \beta'$ (mactenxit). Phân tích tổ chức tế vi sau khi tôi cho thấy tỉ phần của pha α giảm mạnh từ 80% và 81% tương ứng với hợp kim CuAl9Fe4 và CuAl9Fe4Ni2 sau đúc, xuống còn 47% và 39% do chúng bị hòa tan vào trong dung dịch rắn của pha β (Hình 2b và 3b). Bên cạnh đó, sự gia tăng kích thước hạt của pha α là do sự lớn lên của hạt khi giữ nhiệt trong thời gian dài. Khi chụp ảnh SEM với mức độ phóng đại lớn hơn, cả hai hợp kim đều xuất hiện thêm các tấm mactenxit hình kim, trong đó các vạch tối mỏng là β mactenxit gọi là β' và các vạch sáng là α (Hình 4,5).

Để làm rõ hơn các pha xuất hiện trong hợp kim, các phân tích XRD đã được thực hiện cho các mẫu đúc và tôi sau đúc. Theo kết quả XRD (Hình 6, 7) cho thấy, các đỉnh nhiễu xạ sau khi tôi có sự dịch chuyển sang bên phải một đoạn nhỏ so với trạng thái đúc. Tuy nhiên, các đỉnh nhiễu xạ của pha liên kim và pha mactenxit được thể hiện một cách rõ ràng hơn. Kết hợp với kết quả phân tích SEM + EDS (Hình 4, 5) có thể kết luận rằng các hạt nhỏ xuất hiện trong ảnh tổ chức tế vi là pha liên kim giàu sắt Fe(δ) và pha β' (Cu_3Al là cấu trúc của pha mactenxit).

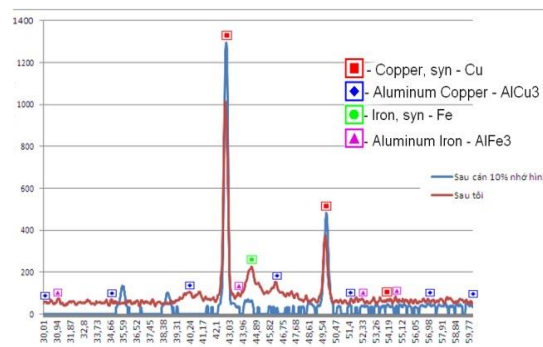


Điểm 1			
TT	Nguyên tố	% Trọng lượng	% Nguyên tử
1	Ni	3.92	3.56
2	Cu	6.48	5.44
3	Al	5.38	10.63
4	Fe	84.22	80.37

Hình 5. Phân tích EDS mẫu CuAl9Fe4Ni2 sau đúc

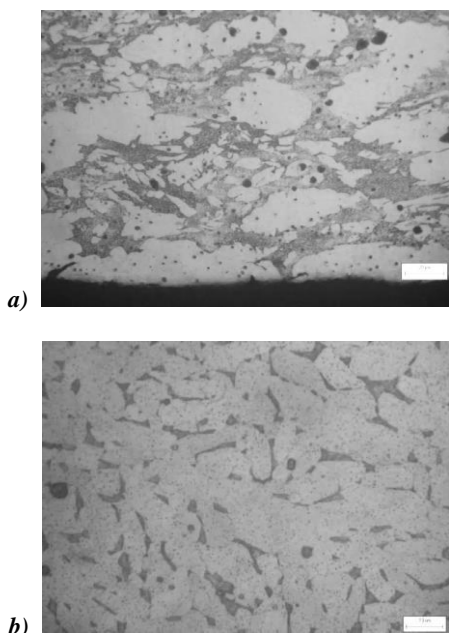


Hình 6. So sánh đồ thị XRD mẫu sau đúc và sau tôi của hợp kim CuAl9Fe4



Hình 7. So sánh đồ thị XRD mẫu sau đúc và sau tôi của hợp kim CuAl9Fe4Ni2

b. Trước và sau thí nghiệm nhớ hình



Hình 8. Ảnh tổ chức tế vi của mẫu CuAl9Fe4
(a) Trước khi nhớ hình; (b) sau khi nhớ hình

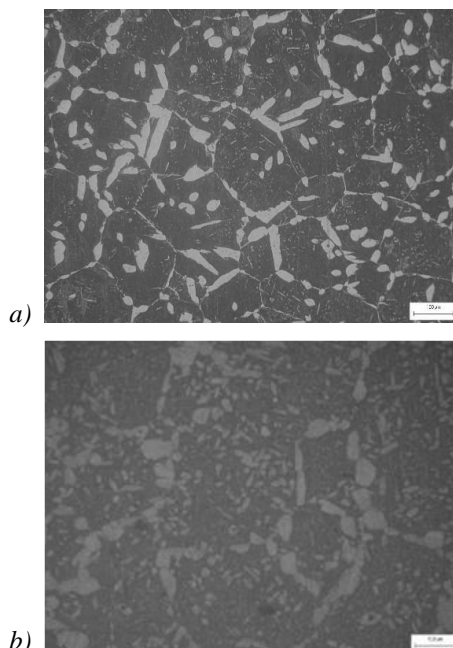
Hình 8, Hình 9 chỉ ra sự thay đổi tổ chức của các mẫu trước khi nhớ hình (sau khi tôi mẫu cán) và sau nhớ hình (khi nung trở lại ở nhiệt độ 500°C). Từ kết quả phân tích cho thấy, trước thí nghiệm nhớ hình, các mẫu sau cán được tôi ở nhiệt độ 900°C trong 15 phút để tạo ra các pha mactenxit β' có dạng hình kim xuất hiện tại biên giới các hạt α . Tuy nhiên, sau thí nghiệm nhớ hình, các pha này đã không còn xuất hiện. Điều này được giải thích là do chuyển biến đảo ngược $\beta' \rightarrow (\alpha + \gamma_2)$ khi nung hợp kim trở lại. Bên cạnh đó, trong hợp kim vẫn còn có pha giàu sắt Fe(δ) giống với tổ chức đúc ban đầu nhưng các pha được tiết ra nhỏ mịn, phân tán đều trong tổ chức và một lượng nhỏ mactenxit dư vẫn còn tồn tại.

Bảng 2. Tỷ phần pha α của hợp kim CuAl9Fe4 và CuAl9Fe4Ni2 trước và sau thí nghiệm nhớ hình

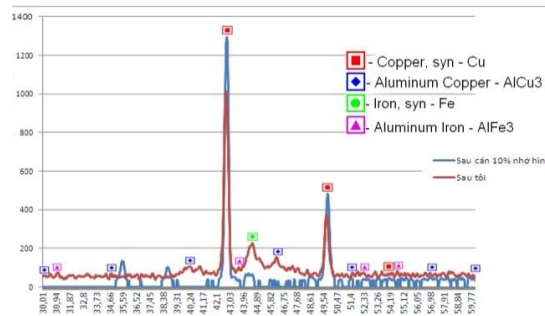
Tỷ phần pha	CuAl9Fe4		CuAl9Fe4Ni2	
	Trước nhớ hình	Sau nhớ hình	Trước nhớ hình	Sau nhớ hình
Pha α %	21	32	10	52

Xét đối với hợp kim khi có thêm Ni, chuyển biến pha hình thành tương tự như đối với hợp kim không có Ni. Tuy nhiên, tỷ phần pha α của hợp kim này lớn hơn nhiều so với hợp kim không có Ni (Bảng 2).

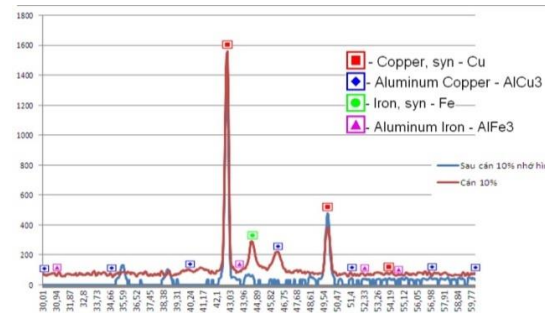
Điều này có thể thấy, sự phân hủy của pha mactenxit tăng lên đáng kể và nó tác động tích cực tới khả năng nhớ hình của hợp kim.



Hình 9. Ảnh tổ chức tế vi của mẫu CuAl9Fe4Ni2
(a) Trước khi nhớ hình; (b) sau khi nhớ hình



Hình 10. Phân tích XRD hợp kim CuAl9Fe4 trước và sau nhớ hình



Hình 11. Phân tích XRD trước và sau khi nhớ hình hợp kim CuAl9Fe4Ni2

Để giải thích rõ hơn sự xuất hiện của các pha, tiến hành phân tích XRD và EDS với hai hợp kim nêu trên.

Dựa theo kết quả XRD (Hình 10, Hình 11) nhận thấy, các đỉnh nhiễu xạ có xu hướng lệch sang trái là do chuyển biến $\beta' \rightarrow (\alpha + \gamma_2)$ đã làm thay đổi cấu trúc mạng. Bên cạnh đó, sau khi nung nóng, các đỉnh nhiễu xạ của β' mactenxit không còn nữa hoặc do hàm lượng quá ít nên không phát hiện được trên XRD. Điều này hoàn toàn phù hợp với phân tích về tổ chức tế vi ở trên.

3.2. Ảnh hưởng của Ni tới khả năng nhớ hình

Bản chất của hiệu ứng nhớ hình là do sự hình thành mactenxit trước khi tiến hành thí nghiệm nhớ hình, sau đó dưới tác dụng của nhiệt độ β' chuyển biến thành $(\alpha + \gamma_2)$ để trở về tổ chức ban đầu. Trong quá trình này, sự thay đổi về cấu trúc mạng và kích thước hạt ảnh hưởng tới hiệu ứng nhớ hình của hợp kim. Kết quả nhớ hình của hai mẫu thu được như trong Bảng 3 và Bảng 4.

Bảng 3. Kết quả về lượng nhớ hình của CuAl9Fe4

Góc trước khi nung (°)	Góc sau khi nung (°)	Lượng biến dạng (%)	Lượng nhớ hình (%)
90	96	5	7
150	164	5	9
150	174	10	16

Bảng 4. Kết quả về lượng nhớ hình của CuAl9Fe4Ni2

Góc trước khi nung (°)	Góc sau khi nung (°)	Lượng biến dạng (%)	Lượng nhớ hình (%)
90	84	5	7
30	16	5	47
30	6	10	80

Đối với hợp kim CuAl9Fe4, lượng nhớ hình đạt được cũng tương đối lớn (từ 7-16%) được thể hiện thông qua sự thay đổi góc trước khi biến dạng và sau khi nung nóng trong thí nghiệm nhớ hình.

Trong trường hợp bổ sung thêm Ni, lượng nhớ hình của hợp kim tăng lên đáng kể. Theo như kết quả phân tích ở trên, khi bổ sung Ni, tỉ phần pha mactenxit thu được lớn hơn, quá trình chuyển biến từ β' sang $(\alpha + \gamma_2)$ thuận lợi hơn nên góp phần thúc đẩy trong tăng cường lượng nhớ hình của hợp kim.

Kết quả đánh giá lượng nhớ hình cho thấy vẫn còn tồn tại một lượng mactenxit nhất định. Nếu góc biến dạng lớn vượt qua biến dạng chảy dẻo cục bộ thì khi nung nóng chỉ có các sai lệch nhỏ hơn thông

số mạng thì mới được hồi phục. Các biến dạng sai lệch vượt qua kích thước của thông số mạng sẽ không có khả năng phục hồi lại. Cộng với sự cản trở của các pha liên kim dẫn đến quá trình nhớ hình sẽ kém đi khi bề góc lớn. Điều này lý giải được cho tại sao hợp kim không thể nhớ hình được 100%.

4. Kết luận

Các kết quả thu được cho thấy với quy trình thí nghiệm đưa ra trong nghiên cứu này đã tạo ra khả năng nhớ hình cho hệ hợp kim Cu-Al-Fe. Ngoài ra, khi bổ sung thêm Ni có tác dụng làm nhỏ kích thước hạt của α và các pha liên kim, đồng thời làm tăng khả năng nhớ hình của hợp kim.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Hàng hải Việt Nam trong đề tài mã số: **DT20-21.92**.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Saud, S. N., Hamzah, E., Abubakar, T., Zamri, M., & Tanemura, M. *Influence of Ti additions on the martensitic phase transformation and mechanical properties of Cu-Al-Ni shape memory alloys*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol.118(1), pp.111-122. 2014.
- [2] N. N. Myuller and A. V. Agafonova, Mechanical properties of Cu-Al-Fe alloys, *Met. Sci. Heat Treat.*, Vol. 21, No. 3, pp.217-220, Mar. 1979.
- [3] Łabanowski and T. Olkowski, *Effect of Microstructure on Mechanical Properties of BA1055 Bronze Castings*, Arch. FOUNDRY Eng., Vol.14, No.2, pp.73-78, 2014.
- [4] B. P. Pisarek, *Model of Cu-Al-Fe-Ni Bronze Crystallization*, Arch. FOUNDRY Eng., Vol.13, No.3, pp.72-79, 2013.
- [5] Y. Lv et al., *Effect of Post Heat Treatment on the Microstructure and Microhardness of Friction Stir Processed NiAl Bronze (NAB) Alloy*, Metals (Basel), Vol.5, No. 3, pp.1695-1703, Sep. 2015.
- [6] W. S. Li, Z. P. Wang, Y. Lu, Y. H. Jin, L. H. Yuan, and F. Wang, *Mechanical and tribological properties of a novel aluminum bronze material for drawing dies*, Wear, Vol.261, No.2, pp.155-163, 2006.
- [7] J. Hájek, A. Kíz, O. Chocholatý, and D. Pakua, *Effect of heat treatment on microstructural changes in aluminium bronze*, Arch. Metall. Mater., Vol.61, No.3, pp.1271-1276, 2016.

- [8] U. M. J. Dutkiewicz, V.V.Martynov, *Structure of martensite formed in Cu-Al-Fe single crystals during in situ HVEM pseudoelastic tensile experiment*, Vol.24, pp.1-8, 1989.
- [9] T. N. Raju and V. Sampath, *Effect of Ternary Addition of Iron on Shape Memory Characteristics of Cu-Al Alloys*, Vol.20, No.July, pp.767-770, 2011.
- [10] S Vedantam and R. Abeyaratne, *A Helmholtz free-energy function for a Cu-Al-Ni shape memory alloy*, Vol.40, pp.177-193, 2005.
- [11] S. Stanciu and L. G. Bujoreanu, *Formation of β 1 stress-induced martensite in the presence of -phase, in a Cu-Al-Ni-Mn-Fe shape memory alloy*, Vol.482, pp.494-499, 2008.
- [12] A. S. M. Handbook, *Alloy Phase Diagram*, Vol.3. 1992.

Ngày nhận bài:	19/3/2021
Ngày nhận bản sửa:	31/3/2021
Ngày duyệt đăng:	11/4/2021