METALLURGICAL ENGINEERING
The Journal of Iranian Metallurgical and Materials Engineering Society

Winter 2019, Volume 21, number 4

Research Paper

Production and characterization of Ni_2AlSi nanocrystalline intermetallic compound via mechanical alloying process

***Mahdi Rafiei[1], Mehrdad Javadi[2], Hossein Mostaan[3], Ahmad Reza Abbasian[4]**

1- Assistant Professor, Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran.
2- M. Sc. Student, Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran.
3- Assistant Professor, Faculty of Engineering, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Arak University, Arak, Iran.
4- Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran.

Citation: Rafiei M, Javadi M, Mostaan H, Abbasian A. R. Production and characterization of Ni_2AlSi nanocrystalline intermetallic compound via mechanical alloying process. Metallurgical Engineering 2019: 21(4): 284 -291 http://dx. doi. org/ 10. 22076/me. 2019. 85124. 1189

doi : http://dx. doi. org/ 10. 22076/me. 2019. 85124. 1189

ABSTRACT

In this research, Ni_2AlSi intermetallic compound was synthesized by mechanical alloying and its formation mechanism was compared with NiAl intermetallic compound during mechanical alloying. For this purpose, $Ni_{50}Al_{50}$ and $Ni_{50}Al_{25}Si_{25}$ powder mixtures were mechanically alloyed for 30 h. Phase, microstructural and morphological evolutions of the powder mixtures were studied by X-ray diffraction and scanning electron microscope. Also, thermal behavior of the powders was investigated by differential thermal analysis. It was found that NiAl and Ni_2AlSi nanocrystalline intermetallic compounds were successfully synthesized after 30 h of mechanical alloying. The reaction pathway of $Ni_{50}Al_{50}$ powder mixture was direct reaction between Ni and Al elemental powders to produce NiAl intermetallic compound without any solid solution formation or intermediate phase during mechanical alloying. Also, during mechanical alloying of $Ni_{50}Al_{25}Si_{25}$ powder mixture, first NiAl intermetallic compound formed. In continue, with dissolution of Si into NiAl lattice, (Ni,Si)Al intermetallic compound formed. Finally, with further mechanical alloying, (Ni,Si)Al phase transformed to ordered Ni_2AlSi intermetallic compound (super lattice structure).

Keywords: Mechanical alloying, Intermetallic compound, X-ray diffraction, Thermal analysis.

*** *Corresponding Author*:**
Mahdi Rafiei, PhD
Address: Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran.
Tel: +98 (31) 42292629
E-mail: m. rafiei@pmt. iaun. ac. ir

تولید و مشخصه‌یابی ترکیب بین‌فلزی نانوکریستال Ni_2AlSi از طریق فرایند آلیاژسازی مکانیکی

*مهدی رفیعی[۱]، مهرداد جوادی[۲]، حسین مستعان[۳]، احمدرضا عباسیان[۴]

۱- استادیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف‌آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف‌آباد، ایران.
۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده فنی و مهندسی مواد، واحد نجف‌آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف‌آباد، ایران.
۳- استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، ایران.
۴-استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران.

چکیده

در این تحقیق، ترکیب بین‌فلزی Ni_2AlSi توسط فرایند آلیاژسازی مکانیکی تولید و مکانیزم تشکیل آن در حین آلیاژسازی با ترکیب بین فلزی NiAl مقایسه شد. بدین منظور، مخلوط‌های پودری $Ni_{50}Al_{50}$ و $Ni_{50}Al_{25}Si_{25}$ به مدت‌زمان ۳۰ ساعت مورد عملیات آلیاژسازی مکانیکی قرار گرفتند. تغییرات فازی، ریزساختاری و مورفولوژیکی مخلوط‌های پودری در حین آلیاژسازی مکانیکی توسط پراش پرتوایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین رفتار حرارتی پودرها توسط آنالیز حرارتی افتراقی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که ترکیب‌های بین‌فلزی نانوکریستال NiAl و Ni_2AlSi با موفقیت پس از ۳۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی تولید شدند. مسیر تشکیل ترکیب بین‌فلزی NiAl به‌صورت وقوع واکنش مستقیم بین ذرات دو عنصر نیکل و آلومینیوم در حین فرایند آلیاژسازی مکانیکی بود و هیچ‌گونه محلول جامدی در حین آلیاژسازی مکانیکی قبل از تشکیل ترکیب بین فلزی تشکیل نشد. همچنین در حین آلیاژسازی مکانیکی مخلوط پودری Ni-Al-Si در ابتدا ترکیب بین‌فلزی NiAl تشکیل شد. در ادامه با انحلال سیلیسیوم در ساختار این ترکیب، فاز بین‌فلزی (Ni,Si)Al ایجاد شد و درنهایت با انجام آلیاژسازی بیشتر ترکیب (Ni,Si)Al به ترکیب بین‌فلزی منظم (ساختار ابر شبکه) Ni_2AlSi تبدیل گردید.

واژه‌های کلیدی: آلیاژسازی مکانیکی، ترکیب بین‌فلزی، پراش اشعه ایکس، آنالیز حرارتی.

۱. مقدمه

ترکیب بین‌فلزی NiAl خواصی نظیر نقطه ذوب بالا، هدایت حرارتی بالا، چگالی کم و مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون مناسب تا دمای ۱۵۳۷ کلوین از خود نشان می‌دهد و به همین دلیل این ترکیب را می‌توان در کاربردهایی نظیر روتورهای موتور توربین‌های گاز، غلتک‌های نورد، قالب‌های شکل‌دهی، قطعات مقاوم به خوردگی و اکسیداسیون در دمای بالا در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی بکار برد. از مهم‌ترین محدودیت‌های این ترکیب، ترد بودن و انعطاف‌پذیری پایین آن در دمای محیط و استحکام کم آن در دماهای بالاست که این امر باعث محدود شدن کاربرد آن می‌گردد[۴-۱]. تحقیقات نشان می‌دهند که دو راه‌کار اصلی برای غلبه بر این مشکلات وجود دارد که عبارت‌اند از ایجاد ساختار نانوکریستال و اضافه نمودن عنصر آلیاژی سوم به ترکیبات بین‌فلزی [۵]. این دو راه‌کار در برخی از تحقیقات در سال‌های اخیر بکار گرفته شده‌اند. به‌عنوان‌مثال می‌توان به افزودن عناصر تیتانیوم و کروم به ترکیب بین‌فلزی Fe_3Al، و همچنین عنصر آهن به ترکیب بین‌فلزی Ni_3Al اشاره نمود [۸-۶]. میراکل[1] روی خواص فیزیکی و مکانیکی NiAl تحقیقاتی را انجام داد و دریافت که این ترکیب بین‌فلزی به‌طور بالقوه می‌تواند دارای خواص مطلوب فیزیکی و مکانیکی باشد و این امر نیازمند یک سری اصلاحات، همچنین در بعضی از موارد افزودن بعضی از عناصر به ترکیب می‌باشد [۹].

فرایند آلیاژسازی مکانیکی یکی از فرایندهای تولید ترکیبات بین‌فلزی نانوساختار است که در سال‌های اخیر جهت سنتز این ترکیبات بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۲-۱۰]. در این فرایند، سنتز ترکیبات بین‌فلزی بدون نیاز به ذوب کردن مواد اولیه و در حالت جامد انجام می‌گیرد. بسیاری از ترکیبات بین‌فلزی توسط فرایند آلیاژسازی مکانیکی با موفقیت تولید شده‌اند و مورد بررسی قرار گرفته‌اند. کوباسکی[2] و همکارانش [۱۳] تأثیر متغیرهای

1. Miracle
2. Kubaski

* نویسنده مسئول:
دکتر مهدی رفیعی
نشانی: نجف‌آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف‌آباد، دانشکده مهندسی مواد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته.
تلفن: ۴۲۲۹۲۶۲۹ (۳۱) ۹۸+
پست الکترونیکی: m. rafiei@pmt. iaun. ac. ir

آسیاکاری روی سنتز ترکیب بین‌فلزی NiAl توسط آلیاژسازی مکانیکی را بررسی کردند. نتایج حاکی از آن بود که علاوه بر اندازه ذرات نیکل، نسبت گلوله به پودر روی زمان احتراق در فرآیند آسیاکاری بسیار مؤثر می‌باشد. تشکیل و ثبات ریزساختاری ترکیبات بین‌فلزی چندفازی بر پایه NiAl توسط گال[3] و نمانی[4][۱۴] مورد تحقیق و بررسی قرار گرفت. تحقیقات آن‌ها نشان داد که توسعه ریزساختاری در سه آلیاژ β، γ و γ′ بر پایه ترکیب Ni-24at. %Al به همراه 8-21at. % Cr و 0-12at. % Co بود. این فازهای به‌دست‌آمده هرکدام دارای مکانیزم تشکیل و همچنین خواص متفاوتی می‌باشند. عنایتی[5] و همکارانش [۱۵] روی سنتز نانوکریستال‌های NiAl به روش آلیاژسازی مکانیکی تحقیق نمودند. آنها توانستند ترکیب بین‌فلزی نانوساختار NiAl را از پودر عناصر اولیه با روش آلیاژسازی مکانیکی تولید کنند. آنها گزارش دادند که ترکیب بین فلزی NiAl از نفوذ پیوسته و تدریجی اتم‌ها در ساختار لایه‌ای Al/Ni به‌جای واکنش احتراقی خود پیش‌رونده تولید می‌شود.

اکرت[6] و بورنر[7][۱۶] روی تشکیل ساختار نانو و خواص به‌دست‌آمده از ترکیبات بین‌فلزی NiAl، تولید شده با روش آسیای گلوله‌ای تحقیق و بررسی کردند. نتایج نشان داد که سایش مکانیکی ذرات پودر نانوکریستالی NiAl با ساختار دوتایی و افزایش سطح کشش اتمی، افزایش آنتالپی ذخیره شده و ریزسختی در مواد را ایجاد می‌کند. سنتز ترکیب نانوکریستال NiAl با روش آسیاکاری مکانیکی توسط جوردار[8] و همکارانش[۱۷] مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به‌دست‌آمده حاکی از آن بود که این محققین توانستند رابطه‌ای بین آنتالپی تشکیل و انرژی لازم برای تشکیل این ترکیب در طول آسیاکاری مکانیکی پیدا کنند. کیم[9] و همکارانش [۱۸] به بررسی ریزساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت‌های چندفازی بر پایه ترکیبات بین‌فلزی Ni-Al در سیستم آلیاژی Ni-Al-Cu-Si پرداختند. این محققین گزارش دادند که تشکیل یک ساختار چندفازی شامل ترکیب بین‌فلزی Al_3Ni_2 و زمینه یوتکتیکی شامل فازهای α-Al و Al_2Cu شکل‌پذیری و چقرمگی آلیاژ را افزایش می‌دهد.

با توجه به مطالعات و تحقیقات اشاره شده و بررسی دقیق متون علمی مرتبط با موضوع این تحقیق، هیچ تحقیقی در زمینه آلیاژسازی مخلوط پودری سه‌تایی Ni-Al-Si و تشکیل ترکیب بین‌فلزی سه‌تایی Ni_2AlSi در متون علمی مشاهده نشد. با توجه به اینکه حضور عنصر سیلیسیوم در ساختار ترکیب بین‌فلزی Ni_2AlSi می‌تواند باعث بهبود خواص این ترکیب در مقایسه با ترکیب بین‌فلزی دوتایی NiAl گردد و همچنین با توجه به اینکه عنصر سیلیسیوم خواص اکسیداسیون دمای بالای خوبی از خود نشان می‌دهد و منجر به اکسیداسیون انتخابی می‌شود، تصمیم بر آن شد که نیمی از آلومینیوم با سیلیسیوم جایگزین گردد. دلیل انتخاب این استوکیومتری هم مطالعات قبلی در زمینه ترکیبات بین فلزی مشابه بود [۸-۵ و ۱۲-۱۰]. همچنین ناشناخته بودن ترکیب بین‌فلزی Ni_2AlSi نیز خود دلیلی بر آن شد که نویسندگان به بررسی خواص این ترکیب بپردازند. لذا در این تحقیق به بررسی اثر افزودن عنصر سیلیسیوم به ترکیب بین‌فلزی NiAl در حین آلیاژسازی مکانیکی و مقایسه آن با ترکیب بین فلزی دوتایی پرداخته شده است.

۲. مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از پودرهای عنصری Ni، Al و Si ساخت کشور روسیه به ترتیب با خلوص ۹۹/۸، ۹۹/۹ و ۹۹/۷ درصد و اندازه ذرات زیر ۱۰۰ میکرون استفاده گردید. ترکیب دوتایی NiAl به‌عنوان ترکیب پایه و عنصر Si به‌عنوان عنصر افزودنی برای بررسی تغییرات در حین آلیاژسازی مکانیکی استفاده شدند. مخلوط‌های پودری Ni و Al و همچنین Ni، Al و Si طبق استوکیومتری ارائه شده در واکنش‌های (۱) و (۲) با هم مخلوط شدند.

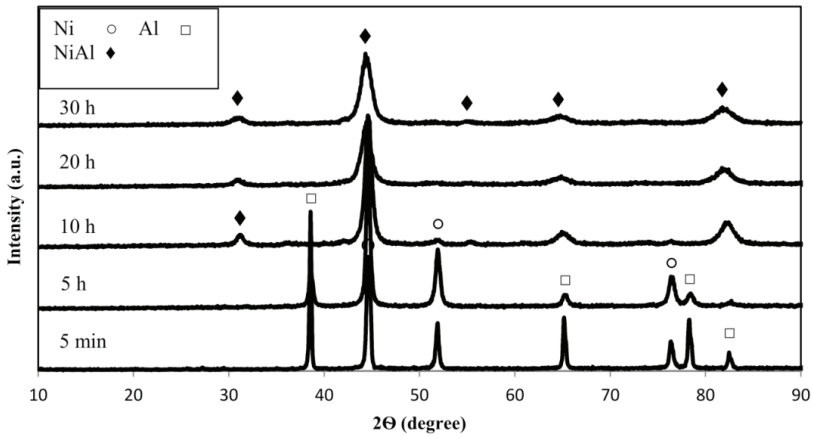
$$Ni+Al \rightarrow NiAl \quad (۱)$$

$$2Ni+Al+Si \rightarrow Ni_2AlSi \quad (۲)$$

عملیات آلیاژسازی مکانیکی در یک آسیای سیاره‌ای گلوله‌ای مدل PM100 و تحت اتمسفر گاز آرگون انجام شد. نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰ به ۱، سرعت چرخش محفظه ۶۰۰ دور بر دقیقه و فرایند آلیاژسازی مکانیکی در دمای محیط انجام شد. جنس محفظه و گلوله‌های مورد استفاده از فولاد سخت پرکروم و قطر گلوله‌ها ۱۰ میلی‌متر بود. همچنین به‌منظور جلوگیری از چسبندگی ذرات پودر به گلوله‌ها و محفظه آسیا، مقدار ۰/۳ درصد وزنی اسید استئاریک به‌عنوان عامل کنترل فرایند به مخلوط پودری در هر مرحله اضافه گردید. معیار انتخاب این شرایط برای آلیاژسازی مکانیکی مطالعات قبلی روی سیستم‌های مشابه با دستگاه آسیای مشابه می‌باشد [۵و ۶]. فرایند آلیاژسازی مکانیکی به مدت‌زمان‌های مختلف (۵ دقیقه، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ ساعت) انجام گرفت و پس از هر بازه زمانی، مقداری پودر به‌منظور بررسی روند آلیاژسازی (تغییرات فازی، مورفولوژیکی و ریزساختاری) از درون محفظه خارج شد و مورد بررسی قرار گرفت.

به‌منظور بررسی تغییرات فازی صورت گرفته در حین فرایند آلیاژسازی مکانیکی ذرات پودر، آنالیز پراش پرتوایکس

3. Gale
4. Nemani
5. Enayati
6. Eckert
7. Borner
8. Joardar
9. Kim



شکل ۱. الگوهای پراش اشعه ایکس مخلوط پودری $Ni_{50}Al_{50}$ در زمان‌های مختلف آلیاژسازی مکانیکی.

(XRD) توسط دستگاه Philips PW 3040 تحت زوایای ۱۰ تا ۹۰ درجه با زاویه گام ۰/۰۵ و پرتو k_α عنصر مس انجام شد. اندازه کریستالیت‌ها در هر دو سیستم پس از ۳۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی توسط رابطه ویلیامسون-هال[۱۰][۱۹] محاسبه گردید. همچنین ریزساختار و مورفولوژی ذرات پودر در زمان‌های مختلف فرایند آلیاژسازی مکانیکی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل LEO 435VP مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. متوسط اندازه ذرات در زمان‌های مختلف آلیاژسازی مکانیکی توسط نرم‌افزار Image Tool. 2 اندازه‌گیری شد. جهت تهیه تصاویر سطح مقطع ذرات پودر مقداری کمی از پودر روی سطح دستگاه مانت گرم ریخته شد و پس از پراکنده نمودن ذرات روی سطح با ریختن پودر مانت عملیات مانت گرم انجام شد. در ادامه عملیات سنباده‌زنی و پولیش‌کاری نیز انجام شد. به‌منظور بررسی رفتار حرارتی مخلوط پودری قبل از انجام واکنش، آنالیز حرارتی افتراقی (DSC) توسط دستگاه آنالیز حرارتی با مدل Polymer Laboratories STA-1640 ساخت کشور انگلستان انجام شد. در این آزمایش نمونه‌ها با سرعت ۱۰ درجه بر دقیقه از دمای اتاق تا دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد در اتمسفر گاز آرگون با نرخ دمش ۳۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، حرارت داده‌شده و نتایج افت تفاضل دمایی با نمونه مرجع ثبت گردید.

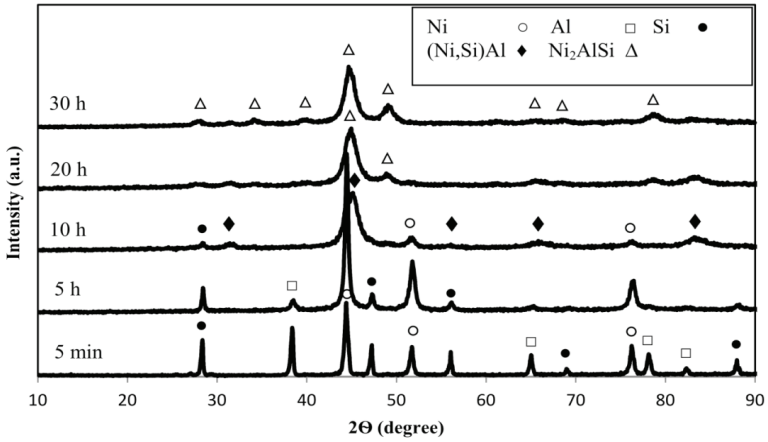
۳. نتایج و بحث

بررسی‌های فازی

شکل ۱ الگوهای اشعه ایکس مخلوط پودری $Ni_{50}Al_{50}$ را در زمان‌های مختلف فرایند آلیاژسازی مکانیکی نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود پس از ۵ دقیقه آلیاژسازی مکانیکی حضور پیک‌های پودرهای اولیه یعنی نیکل و آلومینیوم به ترتیب با پارامترهای شبکه ۳/۵۲ و ۴/۰۴ آنگستروم در مخلوط پودری کاملاً مشهود است. با افزایش زمان آسیاکاری تا ۵ ساعت تغییر خاصی در ترکیب فازی مخلوط پودری مشاهده نشد. تنها تفاوت قابل مشاهده کاهش شدید شدت پیک‌های عنصر آلومینیوم بود. در کنار این کاهش شدت پیک‌های عنصر آلومینیوم، هیچ‌گونه جابجایی در موقعیت پیک‌های عنصر نیکل اتفاق نیفتاد و پارامتر شبکه عنصر نیکل همان مقدار ۳/۵۲ آنگستروم بود. این موضوع نشان می‌دهد که انحلال عنصر آلومینیوم در شبکه نیکل تا ۵ ساعت آسیاکاری اتفاق نیفتاده است و کاهش شدت پیک‌های این عنصر تا این زمان می‌تواند به علت ریزشدن تدریجی اندازه ذرات و همچنین افزایش کرنش ساختاری این عنصر در اثر کار مکانیکی باشد. با افزایش بیشتر زمان آسیاکاری تا ۱۰ ساعت، پیک‌های عنصر آلومینیوم تقریباً به‌طور کامل حذف شدند و شدت پیک‌های عنصر نیکل نیز به‌طور قابل توجهی کاهش یافت.

به‌طور هم‌زمان پیک‌های ترکیب بین‌فلزی NiAl با پارامتر شبکه ۲/۸۸ آنگستروم در الگوی اشعه ایکس در این زمان مشاهده شدند. این بدان معناست که پس از ۱۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی ترکیب بین‌فلزی NiAl از مخلوط پودری $Ni_{50}Al_{50}$ تشکیل شده است. هرچند که حضور پیک‌های بسیار ضعیفی از عنصر نیکل در این زمان بیانگر عدم تشکیل کامل این ترکیب بین فلزی بود. پس از ۲۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی ترکیب بین‌فلزی NiAl به‌طور کامل تشکیل شد. نهایتاً پس از ۳۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی پیک‌های نسبتاً قوی‌تری از ترکیب بین‌فلزی NiAl بدون تغییر در پارامتر شبکه مشاهده شد که بیانگر تشکیل تدریجی این ترکیب بین‌فلزی در حین آلیاژسازی مکانیکی بود. اندازه کریستالیت‌های ترکیب بین‌فلزی NiAl پس از ۳۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی حدود ۶۰ نانومتر محاسبه شد که بیانگر ایجاد ترکیب نانوکریستال بود. ΔH^0_{298} برای ترکیب بین‌فلزی NiAl برابر است با ۱۱۸/۴۰۷- کیلوژول بر مول [۲۰] که نشان می‌دهد تشکیل

10. Williamson-Hall



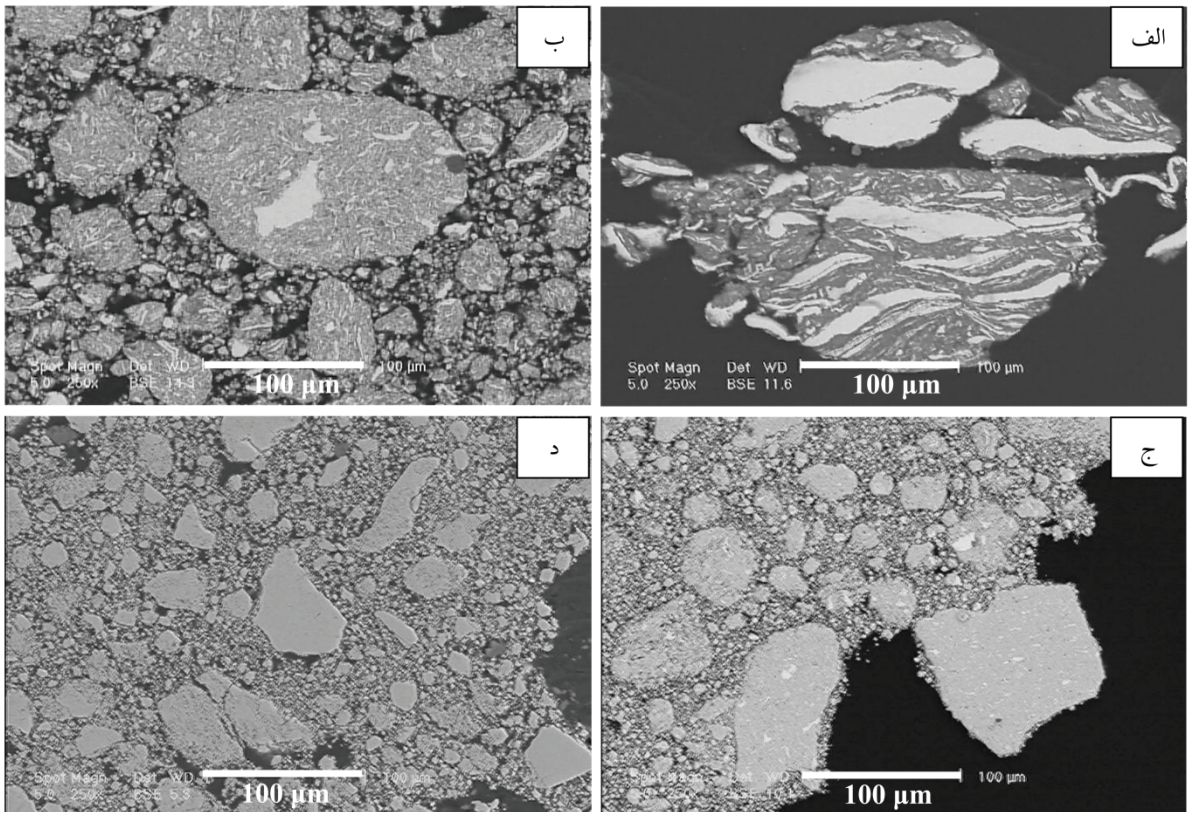
شکل ۲. الگوهای پراش اشعه ایکس مخلوط پودری $Ni_{50}Al_{25}Si_{25}$ در زمان‌های مختلف آلیاژسازی مکانیکی.

این ترکیب بین‌فلزی یک فرایند گرمازاست. ولی به‌هرحال این مقدار حرارت آزاد شده در مقایسه با بسیاری از واکنش‌های احتراقی مانند واکنش احیای هماتیت توسط آلومینیوم بسیار کمتر است. این موضوع تشکیل تدریجی این ترکیب بین‌فلزی را در حین فرایند آلیاژسازی مکانیکی توجیه می‌کند.

بنابراین با توجه به مطالب عنوان شده می‌توان گفت که مسیر تشکیل ترکیب بین‌فلزی NiAl به‌صورت وقوع واکنش مستقیم بین ذرات دو عنصر نیکل و آلومینیوم در حین فرایند آلیاژسازی مکانیکی می‌باشد و هیچ‌گونه محلول جامدی در حین آلیاژسازی مکانیکی قبل از تشکیل ترکیب بین‌فلزی تشکیل نمی‌شود. عنایتی و همکارانش [۱۵] با تولید ترکیب بین‌فلزی NiAl توسط فرایند آلیاژسازی مکانیکی گزارش دادند که قبل از تشکیل این ترکیب بین‌فلزی هیچ‌گونه محلول جامدی تشکیل نمی‌شود که این موضوع با نتایج این تحقیق همخوانی دارد.

شکل ۲ الگوهای اشعه ایکس مخلوط پودری $Ni_{50}Al_{25}Si_{25}$ را در زمان‌های مختلف فرایند آلیاژسازی مکانیکی نشان می‌دهد. با توجه به الگوی اشعه ایکس این مخلوط پودری پس از ۵ دقیقه آلیاژسازی مکانیکی فقط پیک‌های عنصری نیکل، آلومینیوم و سیلیسیوم به ترتیب با پارامترهای شبکه ۳/۵۲، ۴/۰۴ و ۵/۴۳ آنگستروم مشخص هستند که تنها نشان‌دهنده اختلاط این سه عنصر پس از ۵ دقیقه آلیاژسازی مکانیکی می‌باشد. باگذشت ۵ ساعت از فرایند آلیاژسازی مکانیکی هیچ تغییری در پارامتر شبکه عناصر مذکور رخ نداد و از شدت پیک‌های پراش عناصر آلومینیوم و سیلیسیوم کاسته شد، درحالی‌که موقعیت پیک‌های پراش عنصر نیکل تغییری پیدا نکرد. این موضوع می‌تواند به علت ریزشدن ذرات این دو عنصر و افزایش کرنش ساختاری آن‌ها در حین فرایند آلیاژسازی مکانیکی باشد. عدم‌تغییر در پارامتر شبکه و موقعیت پیک‌های اشعه ایکس نیکل در این زمان بیانگر عدم انحلال عناصر آلومینیوم و سیلیسیوم در شبکه این عنصر پس از ۵ ساعت آلیاژسازی مکانیکی می‌باشد. پس از ۱۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی پیک‌های عنصر آلومینیوم به‌طور کامل حذف شدند درحالی‌که پیک‌های ضعیفی از عنصر نیکل و همچنین یک پیک بسیار ضعیف از عنصر سیلیسیوم در الگوی اشعه ایکس حضور داشتند.

اتفاق قابل‌ملاحظه در این زمان تشکیل ترکیب بین‌فلزی NiAl و انحلال جانشینی عنصر سیلیسیوم به‌جای نیکل در شبکه این ترکیب و تشکیل ترکیب (Ni,Si)Al بود. پارامتر شبکه محاسبه شده برای این فاز ۲/۸۴ آنگستروم بود که نسبت به پارامتر شبکه فاز NiAl (۲/۸۸ آنگستروم) اندکی کمتر بود که بیانگر انحلال عنصر سیلیسیوم با شعاع اتمی کوچک‌تر به‌جای عنصر نیکل در شبکه NiAl و کاهش پارامتر شبکه این فاز می‌باشد. درواقع علت حذف کامل پیک‌های عنصر آلومینیوم در این زمان به واکنش این عنصر با نیکل و تشکیل ترکیب بین‌فلزی NiAl برمی‌گردد. همچنین به دلیل انحلال عنصر سیلیسیوم در شبکه ترکیب بین‌فلزی NiAl از شدت پیک‌های این عنصر در این زمان به‌شدت کاسته شد و همچنین پیک‌های ترکیب بین‌فلزی NiAl به‌واسطه انحلال سیلیسیوم در این شبکه به زوایای بیشتر انتقال پیدا کردند. پس از ۲۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی طبق الگوی اشعه ایکس این مخلوط پودری، ترکیب بین‌فلزی (Ni,Si)Al به ترکیب بین‌فلزی سه‌تایی Ni_2AlSi با پارامتر شبکه ۴/۵۳ آنگستروم تبدیل شد و شواهدی از تشکیل این فاز در الگوی اشعه ایکس این مخلوط پودری در این زمان مشاهده شد. با افزایش زمان آلیاژسازی مکانیکی شدت پیک‌های فاز Ni_2AlSi افزایش یافت و همچنین پیک‌های کوچک (پیک‌های ابر شبکه) این فاز نیز مشاهده شدند. این موضوع نشان می‌دهد که همانند سیستم دوتایی که قبلاً بحث شد تشکیل ترکیب بین‌فلزی سه‌تایی نیز به‌صورت تدریجی در حین آلیاژسازی مکانیکی اتفاق می‌افتد. اندازه کریستالیت‌های ترکیب بین‌فلزی Ni_2AlSi پس از ۳۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی حدود ۳۲ نانومتر محاسبه شد



شکل ۳. تصاویر الکترون‌های برگشتیSEM از سطح مقطع ذرات پودر سیستم سه‌تایی پس از (الف) ۲، (ب) ۵، (ج) ۱۰ و (د) ۳۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی.

که بیانگر ایجاد ترکیب نانوکریستال بود. این موضوع نشان می‌دهد که افزودن سیلیسیوم به ترکیب بین‌فلزی NiAl منجر به ریزتر شدن اندازه کریستالیت‌های این ترکیب می‌شود. با توجه به مطالب عنوان شده می‌توان گفت که مکانیزم تشکیل ترکیب بین‌فلزی Ni_2AlSi در حین آلیاژسازی مکانیکی به این صورت است که در ابتدا ترکیب بین‌فلزی NiAl تشکیل می‌شود. در ادامه با انحلال سیلیسیوم در ساختار این ترکیب، فاز بین‌فلزی (Ni,Si)Al ایجاد می‌شود و درنهایت با انجام آلیاژسازی بیشتر ترکیب (Ni,Si)Al به ترکیب بین‌فلزی منظم (ساختار ابرشبکه) Ni_2AlSi تبدیل می‌شود.

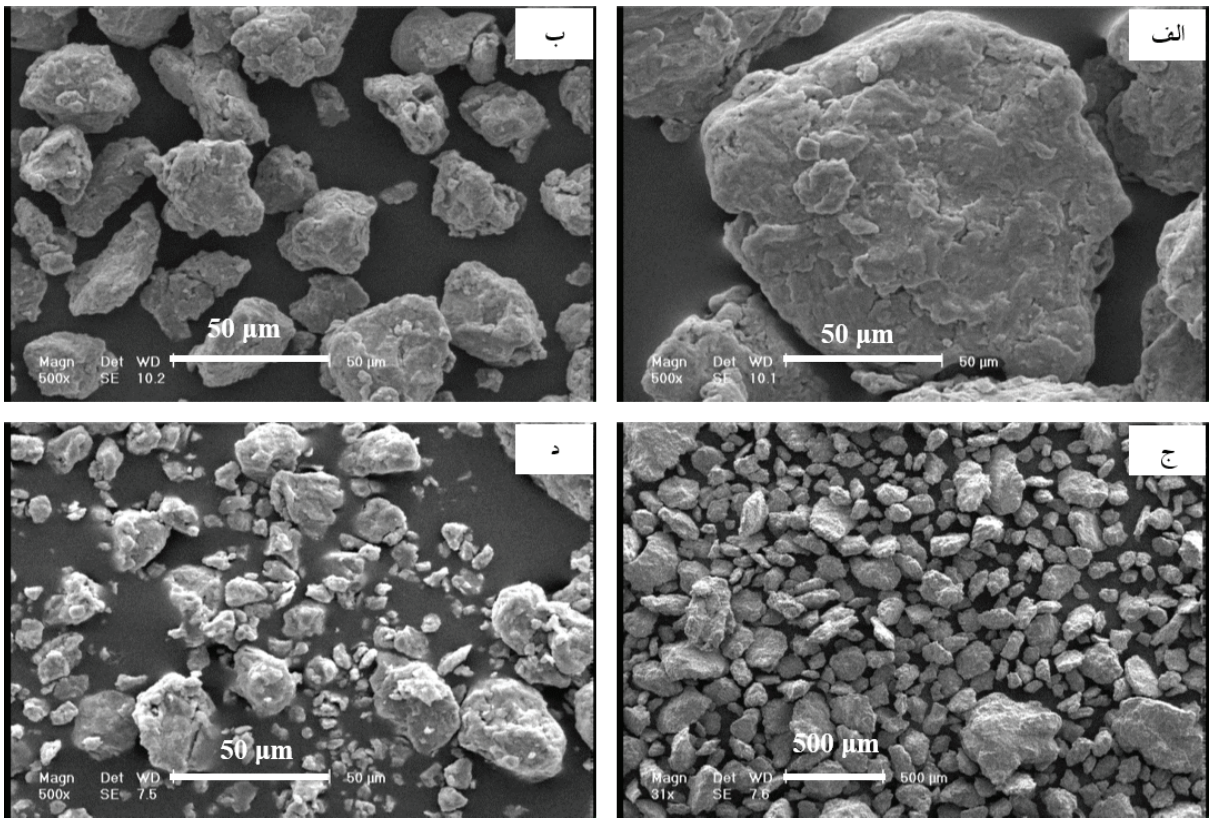
بررسی‌های مورفولوژیکی و ریزساختاری

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریزساختار سطح مقطع مخلوط پودری سه‌تایی Ni-Al-Si را در زمان‌های مختلف فرایند آلیاژسازی مکانیکی نشان می‌دهد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، پس از ۲ ساعت آلیاژسازی مکانیکی یک ساختار لایه‌ای نسبتاً ضخیم و غیریکنواخت از هر سه عنصر تشکیل شده است. حضور این ساختار لایه‌ای میان فلزات در زمان‌های ابتدایی فرایند آلیاژسازی مکانیکی در مطالعات قبلی نیز مشاهده شده‌است [۵].

پس از ۵ ساعت آلیاژسازی مکانیکی این ساختار لایه‌ای همچنان مشاهده می‌شود با این تفاوت که ساختار، ریزتر و یکنواخت‌تر شده‌است. با افزایش زمان فرایند آلیاژسازی مکانیکی و بر اثر شدت ضربات ناشی از گلوله‌های فولادی، چگالی نابجایی‌ها در ذرات پودر افزایش یافته و لایه‌های درشت فلزی به لایه‌های ریزتر شکسته شده و یک ساختار لایه‌ای ظریف ایجاد می‌گردد. همان‌طور که در الگوی پراش پرتوایکس مربوط به این نمونه نیز اشاره شد، در این زمان (۵ ساعت) هنوز ترکیب بین‌فلزی تشکیل نشده است و قاعدتاً حضور این ساختار لایه‌ای منطقی به نظر می‌رسد. ایجاد این ساختار لایه‌ای با فصل مشترک گسترده میان ذرات پودر، شرایط را برای نفوذ اتمی و متعاقباً ایجاد محلول جامد یا ترکیبات بین‌فلزی مهیا می‌نماید. پس از ۱۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی، ساختار لایه‌ای تقریباً مشاهده نمی‌شود، هرچند با بررسی دقیق‌تر شواهدی از حضور ساختار لایه‌ای هم دیده می‌شود. این موضوع با الگوی اشعه ایکس این نمونه در زمان ۱۰ ساعت کاملاً مطابقت دارد.

فازیابی نشان داد که پس از ۱۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی علاوه بر پیک‌های عناصر نیکل و سیلیسیوم، پیک‌های مربوط به ترکیب بین‌فلزی (Ni,Si)Al نیز در الگوی اشعه ایکس مشاهده می‌شوند. با افزایش زمان آلیاژسازی مکانیکی تا ۳۰ ساعت ساختار لایه‌ای به‌طور کامل از بین رفت و یک ساختار همگن و یکنواخت ایجاد شد.



شکل ۴. تصاویر الکترون‌های ثانویهSEM از مورفولوژی ذرات پودر سیستم سه‌تایی پس از (الف) ۲، (ب) ۵، (ج) ۱۰ و (د) ۳۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی.

شکل ۴ تصاویر مورفولوژی ذرات پودر سیستم سه‌تایی را در زمان‌های مختلف فرایند آلیاژسازی مکانیکی نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پس از ۲ ساعت آلیاژسازی مکانیکی متوسط اندازه ذرات پودر ۱۵±۱۵۰ میکرومتر بود و ذرات عمدتاً ورقه‌ای شکل بودند. اندازه درشت ذرات در این زمان به علت پدیده جوش سرد ذرات در حین آلیاژسازی مکانیکی، عمدتاً به علت حضور فلز نرم آلومینیوم می‌باشد.

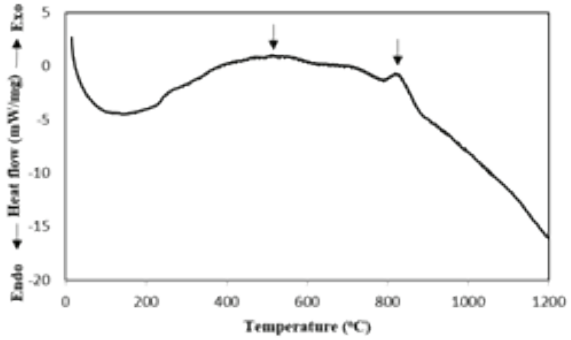
با افزایش زمان آسیاکاری به ۵ ساعت متوسط اندازه ذرات به مقدار ۵±۴۲ میکرومتر کاهش یافت که این کاهش شدید اندازه ذرات پودر در این زمان به علت پدیده شکست ترد ذرات در اثر فرایند کارسختی اعمال شده روی ذرات می‌باشد. با افزایش بیشتر زمان آسیاکاری به ۱۰ و ۳۰ ساعت، به ترتیب متوسط اندازه ذرات به اعداد ۱۵±۳۰ و ۱۰±۱۵ میکرومتر رسید. درواقع می‌توان گفت که طبق الگوهای اشعه ایکس ارائه شده در شکل ۲ با تشکیل ترکیب بین‌فلزی سخت Ni_2AlSi در زمان‌های بالای آلیاژسازی مکانیکی، پدیده شکست ترد ذرات بر پدیده جوش سرد ذرات غلبه کرده و متوسط اندازه ذرات کاهش می‌یابد. پس از ۳۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی علاوه بر ذرات ریز موجود، ذرات بزرگ‌تری هم مشاهده می‌شوند که البته این ذرات آگلومره‌هایی از ذرات ریزتر هستند. شکل ۵ نمودار DSC مخلوط پودری سه‌تایی Ni-Al-Si را پس از ۲ ساعت آلیاژسازی مکانیکی (قبل از وقوع واکنش) نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است دو پیک گرمازا در نمودار مشاهده می‌شود.

یک پیک گرمازای پهن در دمای حدود ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و یک پیک گرمازای نسبتاً قوی در دمای ۸۱۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌گردد. با توجه به الگوهای پراش پرتوایکس ارائه شده در اشکال ۲ و ۶ می‌توان گفت که پیک گرمازای پهن اول مربوط به انحلال عنصر سیلیسیوم در شبکه ترکیب NiAl و تشکیل ترکیب بین فلزی (Ni,Si)Al می‌باشد و پیک گرمازای نسبتاً قوی دوم مربوط به تبدیل ترکیب (Ni,Si)Al به ترکیب بین‌فلزی سه‌تایی Ni_2AlSi می‌باشد. این موضوع نشان می‌دهد که تشکیل ترکیب بین‌فلزی Ni_2AlSi در مقایسه با ترکیب (Ni,Si)Al گرمای بیشتری آزاد می‌نماید. درواقع نمودار DSC نیز مکانیزم ارائه شده برای تشکیل ترکیب بین فلزی Ni_2AlSi را تائید می‌کند.

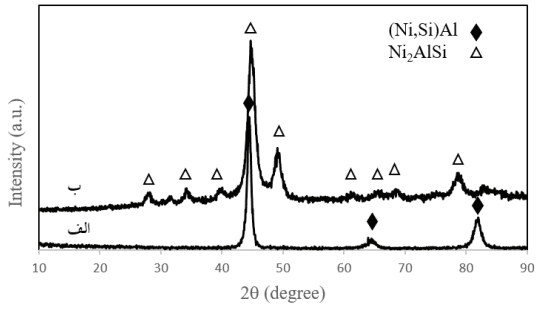
۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش ترکیب بین‌فلزی Ni_2AlSi با موفقیت توسط فرایند آلیاژسازی مکانیکی پودرهای عنصری نیکل، آلومینیوم و سیلیسیوم تولید شد و با ترکیب بین‌فلزی NiAl مقایسه گردید. مهم‌ترین نتایج حاصل از این پژوهش عبارت‌اند از:

۱- مسیر تشکیل ترکیب بین‌فلزی NiAl به‌صورت وقوع واکنش مستقیم بین ذرات دو عنصر نیکل و آلومینیوم



شکل ۵. نمودار DSC سیستم سه‌تایی پس از ۲ ساعت آلیاژسازی مکانیکی.



شکل ۶. الگوهای اشعه ایکس سیستم سه‌تایی پس از ۲ ساعت آلیاژسازی مکانیکی (الف) حرارت دهی شده با نرخ ۱۰ درجه بر دقیقه تا دمای ۵۱۰ درجه سانتی‌گراد و (ب) حرارت دهی شده با نرخ ۱۰ درجه بر دقیقه تا دمای ۸۲۰ درجه سانتی‌گراد.

در حین فرایند آلیاژسازی مکانیکی می‌باشد و هیچ‌گونه محلول جامدی در حین آلیاژسازی مکانیکی قبل از تشکیل ترکیب بین فلزی ایجاد نمی‌شود.

۲- مکانیزم تشکیل ترکیب بین‌فلزی Ni_2AlSi در حین آلیاژسازی مکانیکی به این صورت است که در ابتدا ترکیب بین‌فلزی NiAl تشکیل می‌شود. در ادامه با انحلال سیلیسیوم در ساختار این ترکیب، فاز بین‌فلزی (Ni,Si)Al ایجاد می‌شود و درنهایت با انجام آلیاژسازی بیشتر، ترکیب (Ni,Si)Al به ترکیب بین‌فلزی منظم (ساختار ابرشبکه) Ni_2AlSi تبدیل می‌شود.

۳- نتایج آزمون DSC نیز نشان داد که در سیستم سه‌تایی $Ni_{50}Al_{25}Si_{25}$ ابتدا سیلیسیوم در ترکیب بین‌فلزی NiAl حل‌شده و در ادامه ترکیب بین‌فلزی (Ni,Si)Al تشکیل می‌شود. درنهایت با واکنش این سه عنصر، ترکیب بین‌فلزی Ni_2AlSi تشکیل می‌شود.

References

[1]Y. Youjun, Z. Jiansong, C. Jianmin, Z. Huidi, G. Chun, W. Lingqian, Y. Lianbin, "Preparation, microstructure and tribological behavior of laser cladding NiAl intermetallic compound coating" , Wear , 274– 275 (2012) 298– 305.

[2] M. Mohammadnezhad, M. Shamanian, M. H. Enayati "Formation of nanostructured NiAl coating on carbon steel by using mechanical alloying" Applied Surface Science, 263 (2012) 730–736.

[3] R. D. Noebe, R. R. Bowman, N. V. Nathal, Int. Mater. Rev. Vol. 38 (1993) 193–232.

[4] N. S. Stolo, C. T. Liu, S. C. Deevi, Emerging applications of intermetallics, Intermetallics 8 (2000) 1313-1320.

[5] M. Rafiei, M. H. Enayati, F. Karimzadeh, Characterization and formation mechanism of nanocrystalline (Fe,Ti)3Alintermetallic compound prepared by mechanical alloying, Journal of Alloys and Compounds, 480 (2009) 392–396.

[6] M. Rafiei,M. H. Enayati, F. Karimzadeh, The effect of Ti addition on alloying and formation of nanocrystalline structure in Fe–Al system, J Mater Sci, 45 (2010) 4058–4062.

[7] S. E. Aghili, M. H. Enayati, F. Karimzadeh, Synthesis of (Fe,Cr)3Al–Al2O3 nanocomposite through mechanochemical-combustion reaction induced by ball milling of Cr, Al and Fe2O3 powders, Advanced Powder Technology, 25 (2014) 408–414.

[8] Z. Adabavazeh, F. Karimzadeh, M. H. Enayati, Synthesis and structural characterization of nanocrystalline (Ni,Fe)3Alintermetallic compound prepared by mechanical alloying, Advanced Powder Technology, 23 (2012) 284–289.

[9] D. B. Miracle, Air Force Wright Laboratory, WL/MLLM Wright-Patterson AFB, OH 45433, U. S. A "THE PHISYCAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF NiAl" Acta metal, mater. 41 (1993) 649-684.

[10] M. Rafiei, M. H. Enayati, F. Karimzadeh, Mechanochemical synthesis of (Fe,Ti)3Al–Al O nanocomposite, Journal of Alloys and Compounds, 488 (2010) 144–147.

[11] M. Rafiei, M. H. Enayati, F. Karimzadeh b, Thermodynamic analysis of solid solution formation in the nanocrystallineFe–Ti–Al ternary system during mechanical alloying, J. Chem. Thermodynamics, 59 (2013) 243–249.

[12] M. Rafiei,M. H. Enayati, F. Karimzadeh b, Kinetic analysis of thermite reaction in Al–Ti–Fe2O3 system to produce(Fe,Ti)3Al–Al2O3 nanocomposite, Powder Technology, 253 (2014) 553–560.

[13] E. T. Kubaski , O. M. Cintho , J. D. T. Capocchi "Effect of milling variables on the synthesis of NiAl intermetallic compound by mechanical alloying" Powder Technology, 214 (2011) 77–82.

[14] W. F. Gale, R. V. Nemani "Formation and microstructural stability of multiphase intermetallics based on NiAl" Materials Science and Engineering, A192/193 (1995) 868-872.

[15] M. H. Enayati, F. Karimzadeh, S. Z. Anvari "Synthesis of nanocrystalline NiAl by mechanical alloying" journal of materials processing technology, 200 (2008) 312–315.

[16] J. Eckert, I. Borner "Nanostructure formation and properties of ball-milled NiAl intermetallic compound" Materials Science and Engineering, A239–240 (1997) 619–624.

[17] J. Joardar, S. K. Pabi, B. S. Murty "Milling criteria for the synthesis of nanocrystalline NiAl by mechanical alloying" Journal of Alloys and Compounds, 429 (2007) 204–210.

[18] J. T. Kim, S. H. Hong, J. M. Park, J. Eckert, K. B. Kim, Microstructure and mechanical properties of hierarchical multi-phase compositesbased on Al-Ni-type intermetallic compounds in the Al-Ni-Cu-Si alloy system, Journal of Alloys and Compounds, 749 (2018) 205-210.

[19] G. K. Williamson,W. H. Hall, X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, Acta Metall. 1 (1953) 22–31.

[20] O. Kubaschewski, C. B. Alcock, Thermochemical data. Metallurgical Thermochemistry, Pergamon, Oxford, pp. 258-449, 1979.