

بررسی تأثیر اندازه ذرات نیکل و چگالی خام بر فازهای تشکیل شده و توزیع تخلخل در کامپوزیت NiAl-TiB₂-TiC تولید شده به روش سنتز احتراقی

رسول عبدالله پور^۱، ماندانا عادل^{۲*}، منصور سلطانی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۲- استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۳- استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

* مسئول مکاتبات: adelim@iust.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۳/۱۷، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۷/۲۷

چکیده: در پژوهش حاضر تأثیر اندازه ذرات نیکل و چگالی نسبی نمونه‌های خام بر فازهای تشکیل شده، زمان افروزش، میزان تخلخل و توزیع آن در نمونه‌های کامپوزیتی NiAl-TiB₂-TiC تولید شده به روش سنتز احتراقی مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور پودرهای واکنش گر طبق استوکیومتری $Ni+Al+x(3Ti+B_4C)$ توزین و مخلوط شدند. نمونه‌های خام به شکل استوانه فشرده شدند و اشتعال آن‌ها با استفاده از گرمایش سریع در کوره القایی با نرخ حرارت دهی ثابت و تحت جریان گاز آرگون انجام گرفت. میزان تخلخل‌های باز، بسته و کل با در نظر داشتن چگالی‌های تئوری NiAl، TiB₂ و TiC و با کمک روش ازشمیدس، و نحوه توزیع آن‌ها به کمک نرم افزار آنالیز تصاویر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با کاهش اندازه متوسط ذرات نیکل از ۸۷ میکرون به ۳ میکرون، به جهت افزایش سطوح تماس، زمان افروزش نمونه‌ها کاهش یافته و واکنش در نمونه‌ها با شدت بیشتری رخ می‌دهد. ضمناً استفاده از پودر نیکل ریزدانه کاهشی در حدود ۱۰٪ در تخلخل کل ایجاد نمود. نمودار تغییرات زمان افروزش با چگالی نسبی دارای نقطه‌ی کمینه در چگالی نسبی ۰/۸۵ بود، افزایش چگالی نسبی خام، میزان تخلخل‌های باز ثانویه را کاهش داد، به طوری که میزان تخلخل نمونه‌هایی با چگالی نسبی ۰/۶۵ و ۰/۹۵ بعد از سنتز به ترتیب ۵۸/۸٪ و ۲۶/۹٪ بود.

واژه‌های کلیدی: سنتز احتراقی، کامپوزیت زمینه بین‌فلزی، کامپوزیت NiAl-TiB₂-TiC، مخلوط گرمازا.

۱- مقدمه

برابر خوردگی و اکسیداسیون، چگالی کم و تردی از دیگر خصوصیات این ترکیب‌ها است که مورد آخر خصوصاً در دماهای پایین یکی از بزرگترین محدودیت‌های این دسته از مواد است [۲]. از مهمترین ترکیبات بین‌فلزی می‌توان به ترکیبات بین فلزی سیستم Ni-Al اشاره کرد. ترکیب بین فلزی NiAl بیشترین نقطه‌ی ذوب (۱۶۳۸°C) را در میان ترکیب‌های سیستم Ni-Al دارد. چگالی آن نسبتاً کم و در حدود $5/68 \text{ g/cm}^3$ و در برابر

ترکیب‌های بین فلزی گروهی از مواد پیشرفته هستند که از انجام واکنش میان دو یا چند عنصر فلزی به وجود می‌آیند و ساختمان کریستالی متفاوتی با فلزات تشکیل دهنده‌شان دارند [۱]. علاوه بر پیوند فلزی، داشتن پیوند کوالانسی به آنها خصوصیات مابین فلزات و سرامیک‌ها داده است. از جمله ویژگی‌های این ترکیبات، هدایت حرارتی و الکتریکی نسبتاً بالا و نزدیک به فلزات است و علاوه بر آن مدول الاستیک و سختی بالایی دارند. مقاومت در

گرمایا در داخل نمونه، انرژی مورد نیاز جهت ادامه‌ی فرآیند را تامین می‌کند. امروزه به دلایل مزایای متعدد این روش استفاده از آن بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۳].

در پژوهش انجام شده توسط وانگ و همکاران [۱۴] با افزودن Ni+Al به سیستم B₄C-Ti، کامپوزیت زمینه TiB₂-TiC به وسیله سنتز احتراقی به وجود آمد. هدف از پژوهش بررسی اثر میزان افزودنی Ni+Al روی میکروساختار، چگالش و خواص مکانیکی بود. نتایج آنالیزهای XRD، FESEM و EDS نشان داد که کامپوزیت سرامیکی از ذرات مستطیل شکل TiB₂ و ذرات نامنظم TiC که به وسیله ترکیب بین فلزی NiAl احاطه شده‌اند، تشکیل شده است. همچنین در مقدار ۱۵٪ وزنی از مواد افزودنی بیشترین مقدار سختی و یکپارگی، چقرمگی شکست، دانسیته و استحکام-کشی به دست آمد. بهبود خواص به اصلاح میکروساختار و بهبود همگنی ریزساختار ارتباط داده شد.

در پژوهش انجام شده توسط هونگ‌ژی و همکاران [۱۵] سنتز احتراقی کامپوزیت TiB₂-TiC-NiAl از مخلوط پودری نیکل، آلومینیم، تیتانیم و کاربید بور به منظور بررسی اثر میزان آلومیناید نیکل بر اجزای تشکیل دهنده فازی، مورفولوژی ریزساختاری، استحکام فشاری و مکانیزم شکست انجام شد. محاسبات ترمودینامیکی ایشان در زمینه واکنش‌های محتمل در سیستم 3Ti+B₄C+x(Ni+Al) نشان داد که در صورت رعایت نسبت‌های مولی لازم بین Ti و B₄C و نیز Ni و Al، محصولات پایدار واکنش فاز فلزی NiAl و ترکیبات سرامیکی TiB₂ و TiC خواهند بود.

در پژوهش انجام شده توسط وی و همکاران [۱۶] سنتز کامپوزیت NiAl-TiB₂-TiC از مخلوط پودری Ni+Al همراه با 3Ti+B₄C و نیز مخلوط Ni+Al+TiC+TiB₂ به منظور بررسی اثر نوع سنتز و میزان TiB₂-TiC بر فازهای تشکیل شده، مورفولوژی ریزساختار، میکروسختی و مکانیزم شکست انجام شد. در پژوهش دیگری از وی و همکاران [۱۷] اثر میزان Ni+Al و اندازه B₄C روی فازهای تشکیل شده و ویژگی‌های میکروساختاری، ساختار تخلخل و میزان آن در کامپوزیت TiB₂-TiC-NiAl بررسی شد.

خوردگی و اکسیداسیون مقاوم بوده، هدایت حرارتی آن در حدود ۷۶W/mk و مدول یانگ آن ۲۹۴GPa است [۳، ۶-۴]. از این ترکیب جهت کاربردهای مختلفی استفاده می‌شود که از جمله‌ی آنها می‌توان به پوشش‌های مقاوم در دمای بالا اشاره کرد، چرا که این ماده علاوه بر خواص ذکر شده دارای مقاومت به سایش بالایی است [۸-۷]. همچنین از این ماده در تولید پره‌های توربین‌های گازی و نیز سپرهای حرارتی محفظه‌های احتراق استفاده می‌شود [۱۰-۸]. این ترکیب بین فلزی در دماهای پایین کاملاً ترد بوده و شکل‌پذیری آن اندک است و علاوه بر این خاصیت حافظه‌داری را نیز از خود نشان داده‌است [۶-۴]. ساختار کریستالی این ترکیب BCC بوده و استحکام و مقاومت به خزش آن در دماهای بالا کم است [۳].

با وجود خواص مطلوب ترکیب بین فلزی NiAl، وجود نقایصی از جمله تردی در دمای اتاق و مقاومت به خزش پایین در دمای بالا، کاربرد و تولید این ترکیبات را با مشکلاتی مواجه می‌کند که با توزیع مناسب فازهای دیگر در زمینه و ایجاد کامپوزیت‌های زمینه NiAl، تا حدود زیادی می‌توان بر مشکلاتی از این قبیل غلبه کرد. جهت افزایش چقرمگی زمینه می‌توان از ترکیبات با داکتیلیته بالا، به‌طور نمونه از فلزات دیرگداز و یا ذرات یا فیبرهای سرامیکی با استحکام بالا استفاده کرد که سبب افزایش مقاومت به خزش در دمای بالا و اصلاح رفتار شکست به وسیله بهبود چقرمگی در دمای اتاق می‌شود [۱۱]. تحقیقات صورت گرفته بیانگر این است که افزودن برخی ترکیبات سرامیکی سخت مانند TiB₂ و TiC می‌تواند استحکام این ترکیب را به مقدار قابل توجهی افزایش دهد. علاوه بر این بهبود ساختار دانه‌ها منجر به کاهش تردی در دمای محیط شده و الحاق یک فاز ثانویه می‌تواند خواص دما بالای این ترکیب را بهبود بخشد [۳، ۴، ۱۲]. از روش‌های سریع و کم‌هزینه تولید کامپوزیت NiAl-TiB₂-TiC فرآیند سنتز احتراقی است. در این روش با انجام یک واکنش گرمایا بین مخلوط پودری مواد واکنش‌دهنده در مدت زمان بسیار کوتاهی در حد چند ثانیه کامپوزیت تولید می‌شود. مصرف انرژی اضافی در این روش بسیار ناچیز است زیرا گرمای ناشی از واکنش‌های

به سطح داخلی قالب و سطح سنبه، سطوح مورد نظر روغن کاری شدند. در ادامه مخلوط‌های پودری به درون قالب ریخته شده و به کمک پرس هیدرولیک فشرده شدند. نیروی مورد استفاده در فشرده سازی نمونه‌ها متفاوت بود. در طول فشرده سازی برای رسیدن به چگالی ظاهری (چگالی خام) معین برای یک نمونه، ابتدا با دانستن چگالی نسبی و چگالی حقیقی، چگالی ظاهری برای نمونه حساب شد. چگالی نسبی نمونه‌ها مطابق رابطه (۲) محاسبه شد.

$$\rho_0 = \frac{m_1+m_2+\dots+m_n}{v_1+v_2+\dots+v_n} \quad (1)$$

$$\rho_{relative} = \frac{\rho}{\rho_0} \quad (2)$$

در این رابطه، ρ چگالی خام (چگالی ظاهری) و ρ_0 چگالی حقیقی است. با دانستن چگالی ظاهری و وزن نمونه، حجم آن قابل محاسبه بوده و با توجه به ثابت بودن قطر داخلی قالب حجم نمونه تابع ارتفاع نمونه درون قالب بود. ارتفاع مورد نیاز سنبه جهت رسیدن به حجم یا ارتفاع معینی از نمونه روی آن مشخص شده، اعمال فشار تا زمان رسیدن به ارتفاع تعیین شده ادامه یافت. به این ترتیب نمونه‌هایی با چگالی خام مورد نظر به دست آمد. نمونه‌های مورد استفاده در این پژوهش استوانه‌های به قطر ۱۲/۳mm و ارتفاع متغیر (بر اساس چگالی نسبی) بودند. پارامترهای مورد بررسی در این پژوهش اندازه ذرات نیکل (مشخص شده با کد N-n)، و چگالی نسبی خام (مشخص شده با کد D-n) بودند. در جدول (۱) خلاصه‌ای از شرایط آزمایش‌ها، کد اختصاص یافته برای هر نمونه به همراه چگالی حقیقی و ظاهری نمونه‌های تهیه شده ارائه شده است.

نتایج نشان داد که با افزایش میزان NiAl میزان تخلخل‌های باز افزایش پیدا کرده و میزان تخلخل کل کاهش می‌یابد که در نهایت در نسبت وزنی ۵۵٪ از آلومیناید نیکل، تخلخل‌های بسته تقریباً محو می‌شوند. همچنین استحکام فشاری افزایش می‌یابد.

با توجه به اینکه در فرایندهای سنتز احتراقی گرمایش سریع نمونه اهمیت زیادی در تشکیل فازهای مورد نظر و کیفیت محصول دارد، در پژوهش حاضر از روشی نوین برای تولید این کامپوزیت-ها به کمک گرمایش القایی استفاده شده است. علیرغم اهمیت پارامترهایی مانند اندازه ذرات اجزاء واکنشگر و چگالی نسبی در نحوه پیشروی واکنشهای سنتز احتراقی، اثر این پارامترها بر سنتز کامپوزیت‌های پایه آلومیناید نیکل در پژوهش‌های پیشین گزارش نشده است. از این رو در تحقیق حاضر به بررسی تأثیر متغیرهایی چون اندازه ذرات نیکل و چگالی نسبی نمونه‌های خام بر کیفیت و مشخصات محصول پرداخته شده و تغییرات زمان آفرز، فازهای تشکیل شده، انواع و توزیع تخلخل در محصول در نتیجه تغییر این پارامترها مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش انجام تحقیق

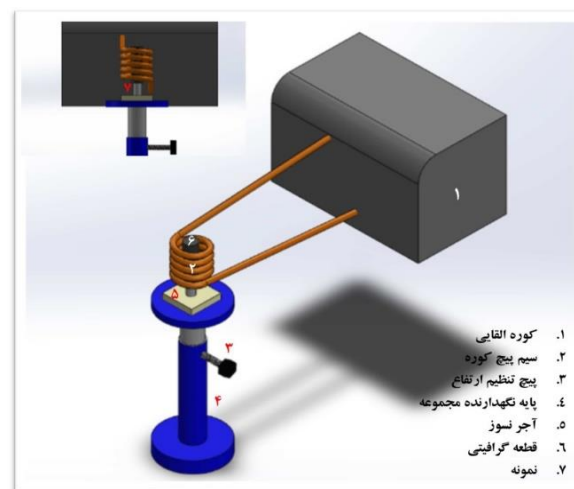
در این پژوهش از پودر نیکل (میانگین اندازه ۳μm، ۲۳μm، ۴۹μm و ۸۷μm، خلوص ۹۹/۵٪)، آلومینیم (۸۷μm، خلوص ۹۹/۹٪) کاربیدبور (۱۶۰μm) و تیتانیوم (۴۷μm) به عنوان پودرهای واکنشگر استفاده شد. به منظور انجام واکنش‌های سنتز احتراقی جهت تشکیل کامپوزیت NiAl-TiB₂-TiC، نسبت مولی اختلاط پودرهای نیکل و آلومینیم ۱:۱ و پودرهای تیتانیوم و کاربیدبور ۳:۱ در نظر گرفته شد. با در نظر داشتن جرم مولی مواد واکنشگر، نسبت استوکیومتری و نسبت وزنی اختلاط، مقادیر پودرهای مورد نیاز از مواد اولیه برای تهیه نمونه‌هایی به وزن ۶ گرم بدست آمد. همچنین محاسبات برای دستیابی به چگالی حقیقی مخلوط‌های پودری Ni+Al:(3Ti+B₄C) با نسبت معین طبق رابطه (۱) انجام شد. مقادیر مورد نیاز از پودرهای اولیه برداشته شد و اختلاط آنها درون یک هاون به صورت دستی و به مدت ۱۵ دقیقه انجام شد. قبل از عملیات پرس سرد به منظور جلوگیری از چسبندگی پودرها

جدول (۱): شرایط آزمایش‌های انجام شده

چگالی نسبی	چگالی ظاهری ($\frac{g}{cm^3}$)	چگالی حقیقی ($\frac{g}{cm^3}$)	اندازه متوسط ذرات پودر (μm)Ti	اندازه متوسط ذرات پودر (μm)Ni	نسبت وزنی (پایه به گرمازا)	کد نمونه	
۸۵٪	۳/۹۳۱	۴/۶۲۶	۴۷	۳	۳۰ به ۷۰	N-1	1
۸۵٪	۳/۹۳۱	۴/۶۲۶	۴۷	۲۳	۳۰ به ۷۰	N-2	2
۸۵٪	۳/۹۳۱	۴/۶۲۶	۴۷	۴۹	۳۰ به ۷۰	N-3	3
۸۵٪	۳/۹۳۱	۴/۶۲۶	۴۷	۸۷	۳۰ به ۷۰	N-4	4
۹۵٪	۴/۴۶۴	۴/۶۹۹	۴۷	۴۹	۳۰ به ۷۰	D-95	5
۸۵٪	۳/۹۹۴	۴/۶۹۹	۴۷	۴۹	۳۰ به ۷۰	D-85	6
۷۵٪	۳/۵۲۴	۴/۶۹۹	۴۷	۴۹	۳۰ به ۷۰	D-75	7
۶۵٪	۳/۰۵۴	۴/۶۹۹	۴۷	۴۹	۳۰ به ۷۰	D-65	8

در همه آزمایش‌ها نمونه و قطعه گرافیتی درون لوله‌ای از جنس کوارتز قرار داشتند که جهت وضوح اجزای تصویر، در تصویر شماتیک نشان داده نشده است. جریانی از گاز آرگون از شروع آزمایش تا سرد شدن کامل نمونه‌ها درون لوله کوارتز برقرار بود تا از اکسیداسیون نمونه‌ها در حین انجام آزمایش و پس از آن جلوگیری شود. فرآیند سنتز احتراقی برای تمامی نمونه‌ها ابتدا با روشن شدن کوره، گرم شدن سریع قطعه گرافیتی (حدود ۵۰ ثانیه) و سپس با افزودن ناگهانی نمونه‌ها (انتشار ناگهانی جبهه نورانی واکنش در مدت چند ثانیه) و در نهایت فروکش کردن واکنش به انجام رسید. زمان لازم برای افزودن ناگهانی نمونه‌ها با استفاده از کروномتر برای تمامی نمونه‌ها ثبت شد. پس از پایان عملیات سنتز، چگالی نمونه‌های سنتز شده با روش ارشمیدس و با استفاده از ترازوی ۴ رقم اعشار مدل ATX224 بدست آمد، با استفاده از رابطه (۳) درصد تخلخل کل محاسبه شد. در این رابطه ρ چگالی بدست آمده با روش ارشمیدس (چگالی نهایی نمونه سنتز شده) و ρ_0 چگالی تئوری (حقیقی) نمونه‌های سنتز شده است. برای بدست آوردن درصد تخلخل‌های باز از رابطه (۴) استفاده شد، که در آن m وزن آب نفوذ کرده به درون نمونه‌ای است که به مدت ۲ ساعت در آب مقطر \square ۶۰ معلق بود. V نشان‌دهنده حجم کلی

جهت انجام آزمون‌ها از روشی نوین برای گرمایش نمونه استفاده شد که در آن استوانه‌ی گرافیتی که در محدوده کویل یک کوره القایی قرار داشت با روشن شدن کوره به سرعت گرم شده، گرما را از طریق رسانش به سطح فوقانی نمونه منتقل می‌کرد. ارتفاع نمونه توسط پایه نگهدارنده آن قابل تغییر بوده و به نحوی تنظیم شد که نمونه در فاصله ثابتی از سیم‌پیچ کوره قرار گرفته و به‌طور مستقیم تحت گرمایش القایی قرار نگیرد. در شکل (۱) سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده به‌صورت شماتیک ارائه شده و قسمت‌های مختلف آن مشخص شده‌اند.



شکل (۱): سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده در آزمایش‌های سنتز احتراقی

منظور تشخیص فازهای موجود در محصولات واکنش از دستگاه پراش اشعه ایکس مدل JEOL-JDX8030 با طول موج $\text{CuK}\alpha = 1.54\text{\AA}$ در محدوده زاویه ای $2\theta = 20-90^\circ$ ، گام $2\theta = 0.04^\circ$ و سرعت اسکن $2.4/\text{min}$ استفاده شد. همچنین جهت مشاهده مورفولوژی پودرها، ریزساختار و تخلخل محصولات دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی Vega-TESCAN مورد استفاده قرار گرفت.

نمونه سنتز شده است. همچنین اختلاف بین درصد تخلخل کل و درصد تخلخل باز، درصد تخلخل بسته نمونه را نشان می‌دهد (رابطه ۵).

$$\gamma = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right) \times 100 \quad (3)$$

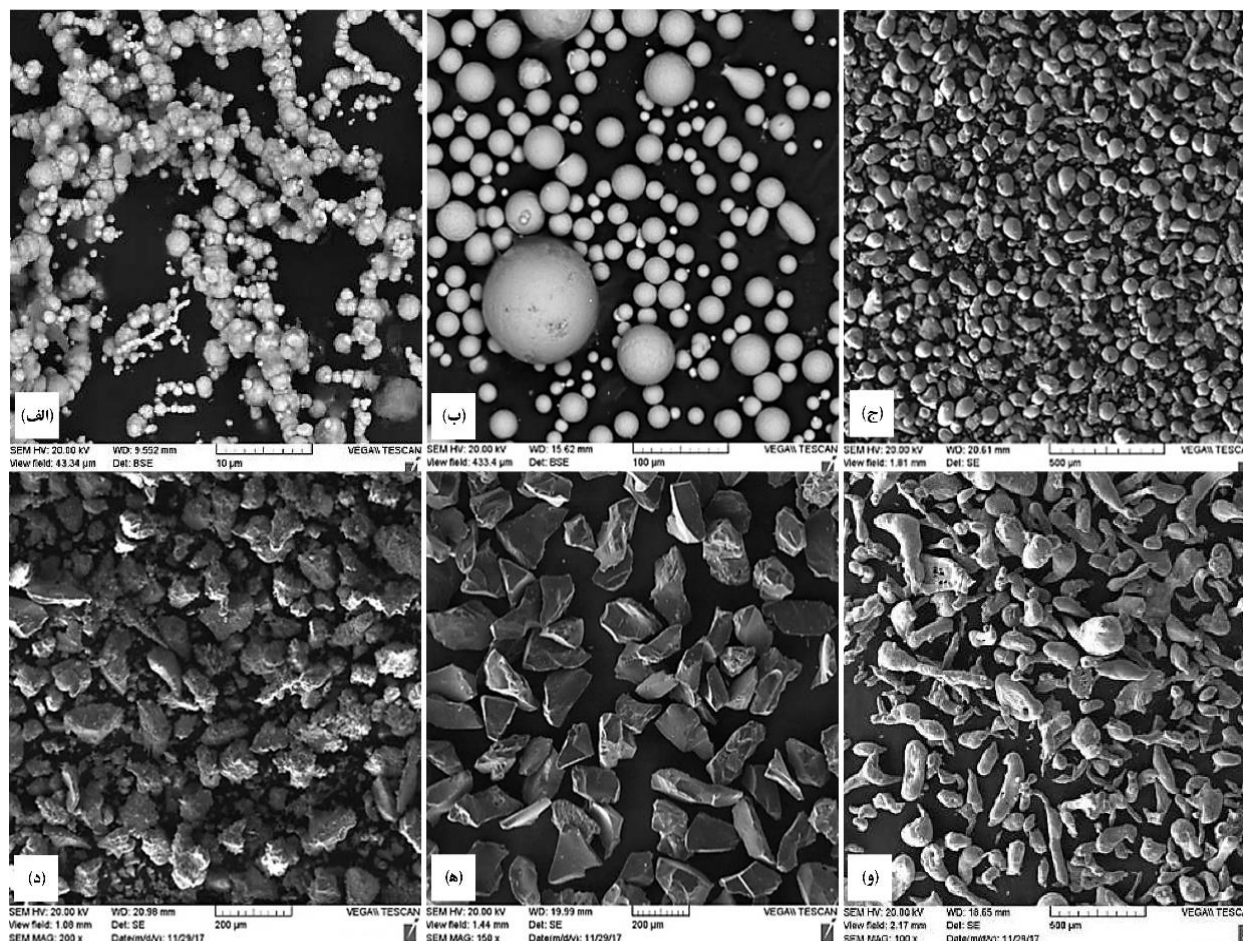
$$\alpha = m/v \quad (4)$$

$$\beta = \gamma - \alpha \quad (5)$$

۳- نتایج و بحث

در شکل (۲) تصاویر SEM نشان‌دهنده مورفولوژی اجزای موجود در مخلوط واکنش گر (پودرهای نیکل، آلومینیم، تیتانیم و کاربید بور) ارائه شده است.

در روابط فوق γ درصد تخلخل کل، α درصد تخلخل باز و β درصد تخلخل بسته است. پس از تخلخل سنجی، نمونه‌ها به منظور آماده‌سازی برای آنالیز XRD و SEM پرداخت سطحی شدند. به



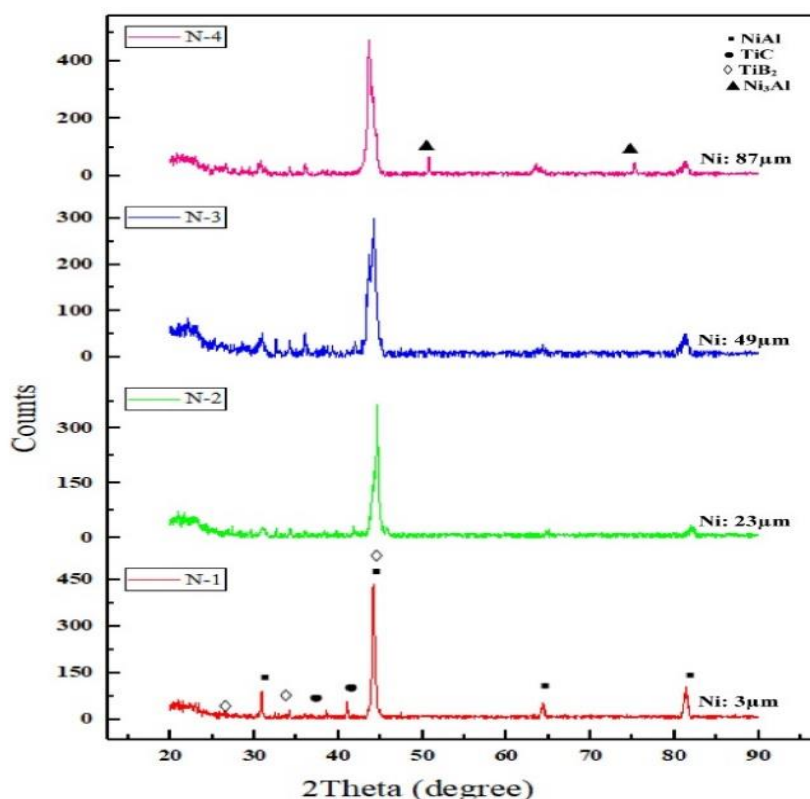
شکل (۲): مورفولوژی پودر نیکل با اندازه متوسط: (الف): $3\ \mu\text{m}$ ، (ب): $23\ \mu\text{m}$ ، (ج): $49\ \mu\text{m}$ ، (د): پودر تیتانیم با اندازه متوسط $47\ \mu\text{m}$ ، (ه): کاربید بور با اندازه متوسط $160\ \mu\text{m}$ و (و): آلومینیم با اندازه متوسط $86\ \mu\text{m}$

۳-۱- اثر اندازه ذرات نیکل

۳-۱-۱- آنالیز فازی و ریزساختاری

نتایج آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس نمونه‌ها در شکل (۳) نشان داده شده‌است.

پس از سنتز نمونه‌ها، بررسی‌های فازی و ریزساختاری روی محصولات واکنش انجام شده که در این بخش به بررسی تأثیر اندازه ذرات نیکل و چگالی نسبی روی فازهای تشکیل شده، زمان افروزش نمونه‌ها، تخلخل و توزیع آن پرداخته می‌شود.



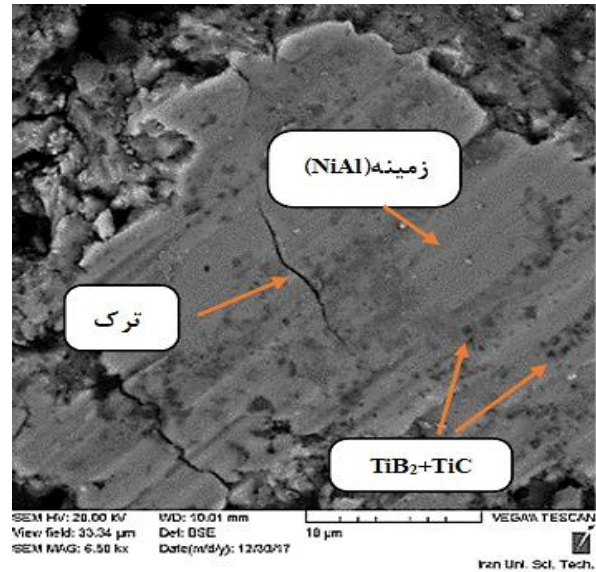
شکل (۳): نتایج آزمون پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه‌ها با کد N-n (تغییر اندازه ذرات نیکل)

(۸۷ میکرون) و در نتیجه آن، واکنش ناقص بین آلومینیم و نیکل است. همچنین محاسبات انجام شده برای انرژی آزاد گیبس سیستم Ni-Al توسط هونگ‌ژی و همکاران [۱۵] نشان داد که احتمال تشکیل این فاز از نظر ترمودینامیکی زیاد است، بنابراین در قسمتی از نمونه خام که میزان آلومینیم کمتر از نسبت استوکیومتری لازم برای تشکیل NiAl باشد فاز Ni₃Al تشکیل خواهد شد. در شکل (۴) تصویر SEM مربوط به نمونه N-2 ارائه شده‌است. مشاهده می‌شود که ذرات ریز TiC و TiB₂ در زمینه NiAl پراکنده شده‌اند. همچنین ترک‌هایی در زمینه مشاهده می‌شود که مربوط به

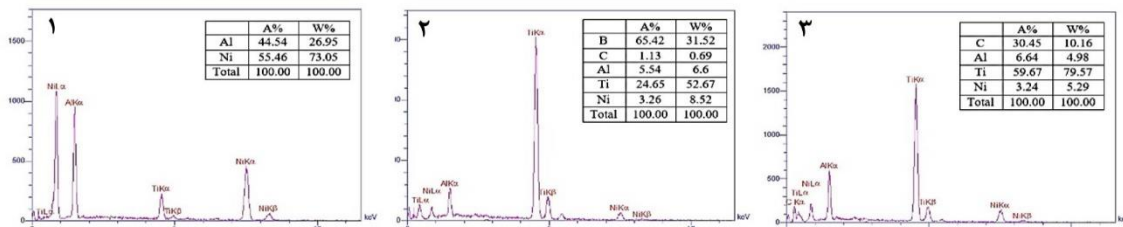
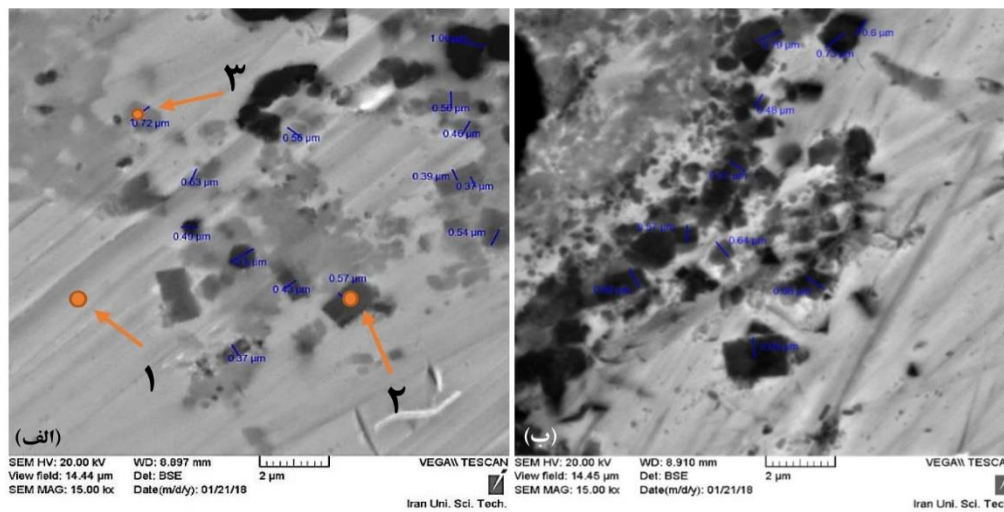
نتایج نشان می‌دهد که محصولات شامل فاز بین‌فازی NiAl و فازهای سرامیکی TiC و TiB₂ است و پیک‌های مربوط به NiAl دارای شدت بیشتری نسبت به فازهای سرامیکی است که علت این مسأله نسبت بالای وزنی عوامل پایه (Ni+Al) به عوامل گرم‌مازا (3Ti+B₄C) است. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش اندازه متوسط ذرات نیکل از ۳ تا ۴۹ میکرون، تفاوت عمده‌ای از نظر فازها حاصل نشده‌است و صرفاً شدت پیک‌ها تغییر کرده‌است، اما در مورد نمونه‌ی N-4، فاز Ni₃Al به میزان کمی در نتایج قابل مشاهده‌است. حضور این فاز نشان‌دهنده کاهش سطح تماس مؤثر بین پودرهای واکنش‌گر در صورت استفاده از نیکل درشت دانه

در شکل (۵) تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های N-1 و N-3 با بزرگنمایی بالاتر ارائه شده‌است. آنالیز EDS از نقاط مختلف تصویر، وجود TiB_2 و TiC به عنوان فازهای تقویت‌کننده سرامیکی که در زمینه $NiAl$ پراکنده شده‌اند را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش اندازه ذرات نیکل از ۳ به ۴۹ میکرون، اندازه فازهای سرامیکی تحت تأثیر قرار گرفته و ابعاد آنها به طور محسوسی افزایش می‌یابد. علت درشت شدن ذرات سرامیکی با افزایش اندازه ذرات نیکل را می‌توان اینگونه توجیه کرد که با کاهش اندازه ذرات نیکل، واکنش‌ها با شدت بیشتری انجام می‌شوند و در نتیجه دمای احتراق افزایش می‌یابد [۱۹-۱۸]، دمای احتراق بالا باعث کاهش ویسکوزیته (افزایش سیالیت) مذاب $NiAl$ می‌شود که نتیجه آن ورود آسان‌تر مذاب ترکیب بین‌فلزی به داخل حفرات و پرشدن آنها در اثر خاصیت موینگی، در نهایت افزایش چگالی نمونه است.

انبساط حرارتی نمونه در حین واکنش و انقباض آن در طول سرمایش پس از واکنش سنتز احتراقی است.



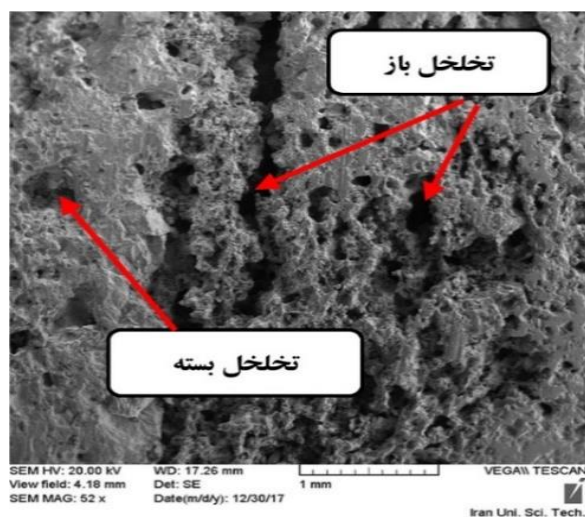
شکل (۴): تصویر SEM از ریزساختار مربوط به نمونه‌ی N-2 (اندازه دانه نیکل: ۲۳ μm)



شکل (۵): تصاویر SEM مربوط به ریزساختار نمونه‌های: (الف): N-1 و (ب): N-3 به همراه نتایج آنالیز EDS از نقاط ۱، ۲، و ۳

۳-۱-۳- تخلخل

در شکل (۷) تصویر SEM از سطح مقطع نمونه N-2 ارائه شده است. مشاهده می شود که در محصولات فرایند هم تخلخل از نوع باز و هم تخلخل بسته وجود دارد. علت وجود تخلخل های باز تخلخل اولیه حین فشرده کردن و نیز انبساط و انقباض حجمی مواد است، و پیدایش تخلخل های بسته به آزاد شدن گازهای جذب شده روی مواد واکنش گر (به خصوص آلومینیم) در حین واکنش و همچنین تبخیر عناصر فرار و ناخالصی ها در دمای بالا نسبت داده شده است [۱۵].



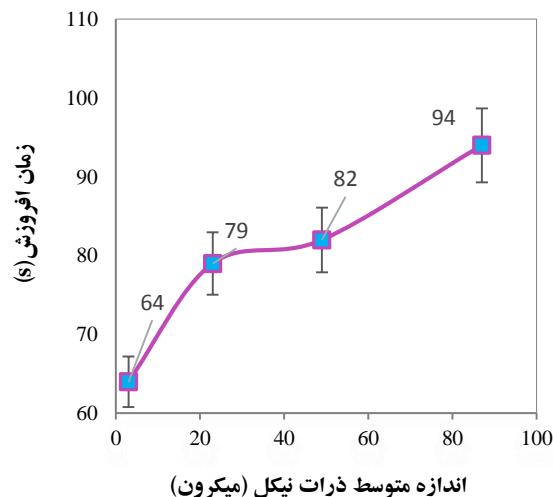
شکل (۷): تصویر SEM از سطح مقطع نمونه ی N-2

در شکل (۸) نمودار میزان تخلخل برحسب اندازه ذرات ارائه شده است. مشاهده می شود که میزان تخلخل کل با افزایش اندازه ذرات نیکل افزایش می یابد، به طوری که میزان تخلخل برای نمونه N-1، ۲۸/۴٪ و برای N-4، ۳۸/۷٪ است. میزان تخلخل بسته به طور محدودی با افزایش ذرات افزایش می یابد ولی مقدار بیشینه آن کمتر از ۵٪ است. لی و سخار [۱۹] نیز کاهش تخلخل در سیستم Ni-Al با کاهش اندازه ذرات نیکل را بررسی کرده، آن را با افزایش دمای احتراق مرتبط دانستند. افزایش دمای احتراق مقدار فاز مذاب و سیالیت آن را افزایش داده، مذاب آسان تر حرکت کرده و خلل و فرج را اشغال می کند. در سیستم حاضر نیز افزایش سیالیت ناشی از بالا بودن دمای احتراق باعث اشغال

افزایش بیشتر چگالی باعث افزایش هدایت حرارتی نمونه می شود که در نتیجه آن نمونه با نرخ بیشتری سرد می شود و فرصت کافی برای رشد ذرات سرامیکی وجود نخواهد داشت و در نهایت ذرات سرامیکی TiC و TiB_2 با اندازه کوچک تر حاصل خواهد شد. با استدلال مشابه اندازه ذرات درشت نیکل موجب ایجاد فازهای سرامیکی با اندازه بزرگ تر می شود.

۳-۱-۲- زمان افروزش

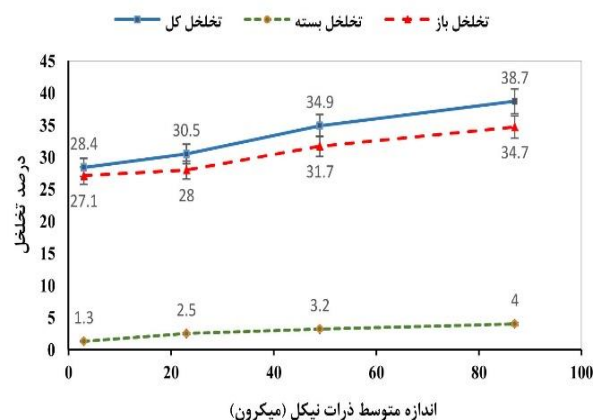
در شکل (۶) نمودار تغییرات زمان افروزش نمونه ها با اندازه متوسط ذرات نیکل ارائه شده است. مشاهده می شود که با کاهش اندازه ذرات نیکل زمان افروزش کاهش می یابد. لی و سخار [۱۹] در مطالعات خود که با هدف بررسی تأثیر اندازه ذرات اولیه نیکل روی سنتز احتراقی ترکیب بین فلزی NiAl انجام گرفت، نشان دادند که استفاده از نیکل ریزتر به دلیل افزایش سطح تماس مؤثر، زمان افروزش نمونه ها را کاهش می دهد. یه و وانگ [۱۸] نیز در پژوهش های خود نشان دادند که استفاده از نیکل و آلومینیم ریزتر زمان شروع واکنش ها را کاهش می دهد. در پژوهش حاضر استفاده از نیکل با اندازه متوسط ۳ میکرون در مقایسه با نیکل با اندازه متوسط ۸۷ میکرون، زمان افروزش را به میزان چشمگیری در حدود ۳۰ ثانیه کاهش داده است.



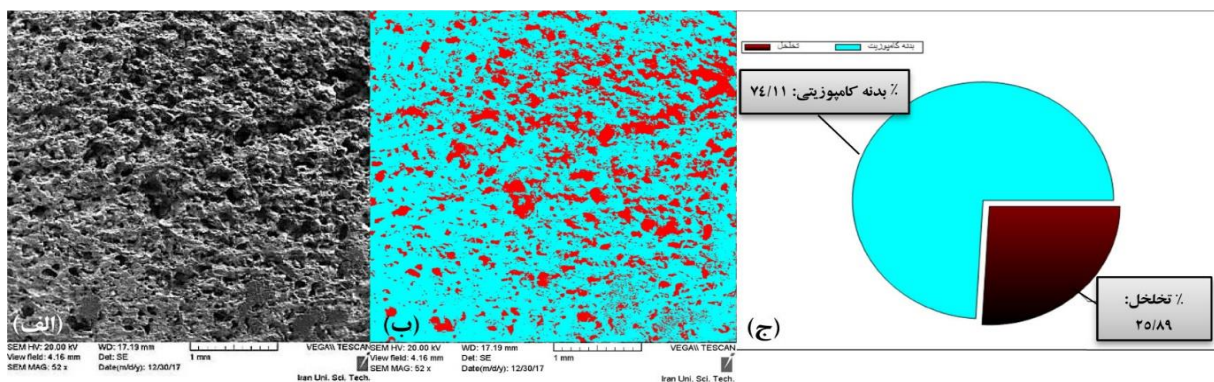
شکل (۶): نمودار تغییرات زمان شروع واکنش با اندازه ذرات نیکل

تصاویر میکروسکوپی مشاهده می‌شود که با افزایش اندازه ذرات نیکل، اندازه تخلخل‌ها افزایش می‌یابد. از آنجایی که یکی از دلایل حضور تخلخل در محصول نهایی، وجود تخلخل در نمونه خام است، استفاده از ذرات درشت‌تر به معنای افزایش فضای خالی بین ذرات اولیه و حضور حفرات بزرگ‌تر در محصول است. به علاوه با توجه به افزایش سطح تماس مؤثر بین مواد واکنشگر و شدت بیشتر واکنش در صورت استفاده از نیکل ریزدانه، دمای احتراق افزایش و ویسکوزیته فازهای مذاب تشکیل شده کاهش یافته منجر به پرشدن نسبی حفرات می‌گردد. آنالیز تصویری نیز نشان‌دهنده حضور درصد بیشتری از تخلخل در سطح نشان داده شده از نمونه N-4 نسبت به سطح نشان داده شده از نمونه N-2 است.

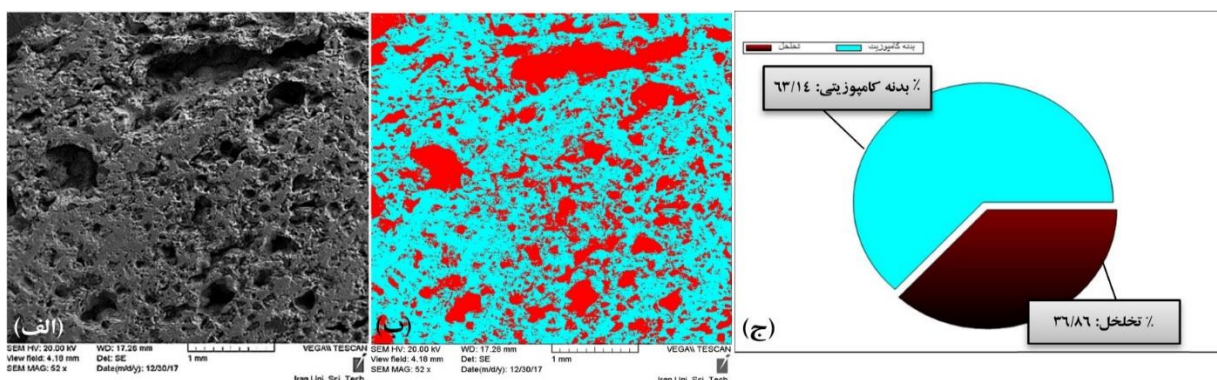
فضاهای خالی موجود در نمونه شده و در نتیجه تخلخل کاهش می‌یابد.



شکل (۸): نمودار تغییرات درصد تخلخل با اندازه ذرات نیکل در شکل‌های (۹) و (۱۰) تصاویر SEM از سطح مقطع نمونه‌های N-2 و N-4 به همراه آنالیز تصویری آنها ارائه شده است.



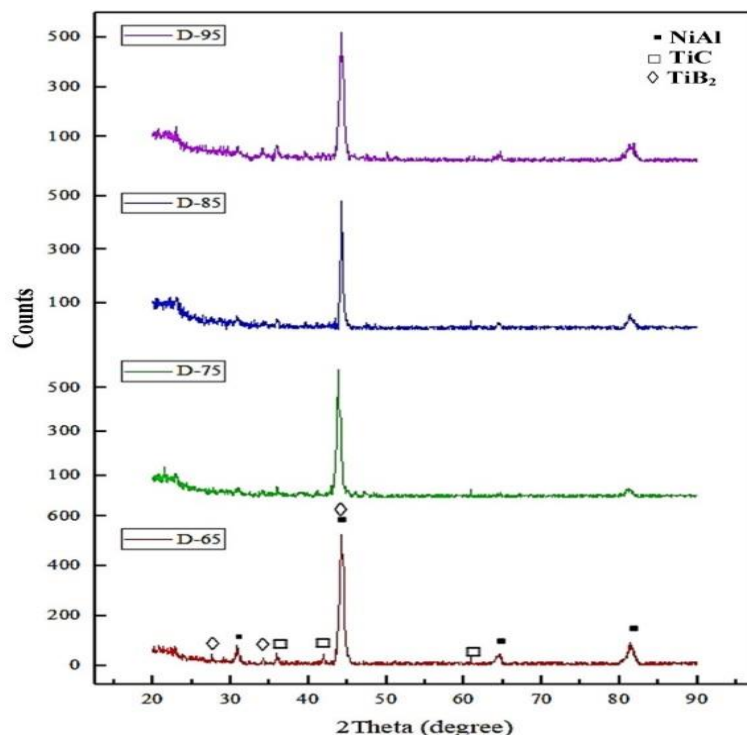
شکل (۹): (الف): تصویر SEM مربوط به نمونه N-2 (Ni: 23µm)، (ب): آنالیز تصویری نشان‌دهنده نحوه توزیع تخلخل در سطح و (ج): درصد تخلخل و بدنه کامپوزیتی در سطح



شکل (۱۰): (الف): تصویر SEM مربوط به نمونه N-4 (Ni: 7µm)، (ب): آنالیز تصویری نشان‌دهنده نحوه توزیع تخلخل در سطح و (ج): درصد تخلخل و بدنه کامپوزیتی در سطح

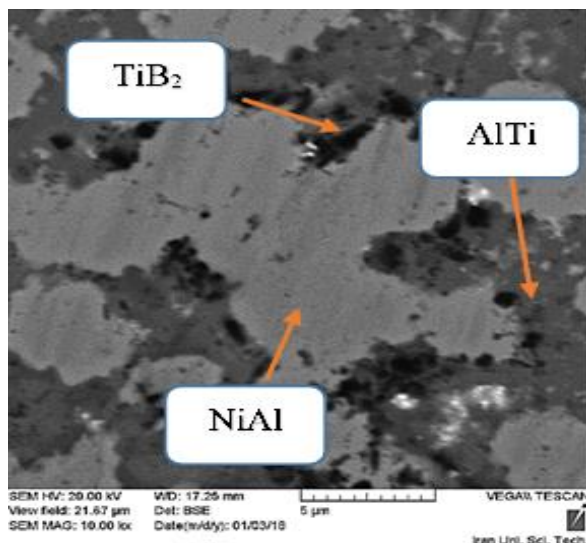
۳-۲-۱- آنالیز فازی و ریزساختاری

در شکل (۱۱) نتایج مربوط به آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه‌های با چگالی خام متفاوت ارائه شده است.



شکل (۱۱): تصویر مربوط به الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) محصولات (تغییر چگالی نسبی نمونه خام)

است. در نمونه‌های با چگالی خام بالاتر فازهای ناخواسته مشاهده نشد.

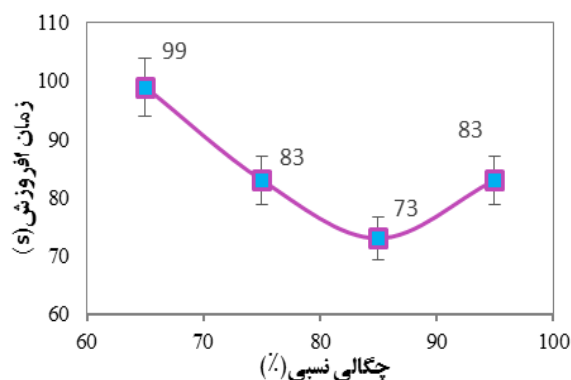


شکل (۱۲): تصویر SEM مربوط به نمونه D-65

چنان که مشاهده می‌شود، فاز غالب موجود در تمامی نمونه‌ها فاز NiAl است و TiC و TiB₂ فازهای بعدی موجود در نمونه هستند. با تغییر چگالی نسبی تغییر قابل توجهی در نوع فازهای تشکیل شده ایجاد نمی‌شود. در شکل (۱۲) تصویر SEM مربوط به نمونه D-65 قابل مشاهده است. علاوه بر حضور فازهای مشخص شده در الگوی پراش پرتو ایکس، در برخی مناطق نمونه فاز دیگری هم به میزان کم مشاهده می‌شود. نتایج آنالیز EDS نشان داد که این فاز غنی از تیتانیم و آلومینیم بوده، آنالیز شیمیایی آن (at.% Al) ۴۳~ و ۵۳~ (at.% Ti) مطابق با فاز AlTi است. تشکیل این فاز نشان می‌دهد که علیرغم واکنش‌پذیری بالای Ti و B₄C با یکدیگر، در صورت پایین بودن چگالی خام نمونه و عدم برقراری تماس مناسب بین مواد واکنش‌کننده، تشکیل ترکیبات بین‌فلزی دیگری مانند AlTi در مناطقی که تمرکز Ti وجود دارد محتمل

۲-۲-۳- زمان افروزش

شکل (۱۳) تغییرات زمان افروزش نمونه‌ها با چگالی نسبی خام را نشان می‌دهد.



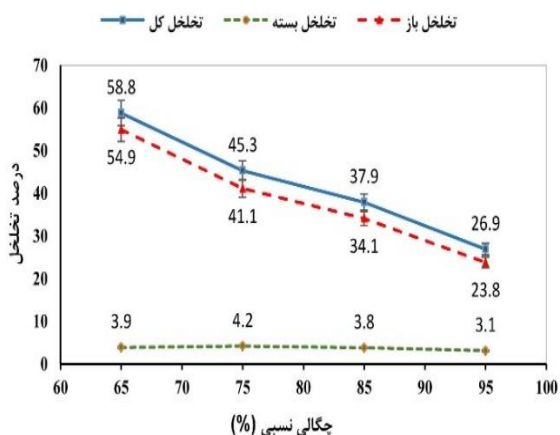
شکل (۱۳): تغییرات زمان شروع واکنش با چگالی نسبی خام

چنان که مشاهده می‌شود با افزایش چگالی نسبی (از ۶۵٪ به ۸۵٪) به دلیل افزایش سطوح تماس بین مواد واکنش گر زمان افروزش نمونه‌ها کاهش می‌یابد. به ازای چگالی ۸۵٪ افروزش در کوتاهترین زمان روی می‌دهد. در چگالی‌های بیشتر از ۸۵٪ سطوح در تماس با هم افزایش یافته که نتیجه آن افزایش انتقال حرارت در مخلوط واکنش گر و انتقال سریع گرما به محیط اطراف بوده و لذا زمان لازم برای انباشت انرژی گرمایی در لایه‌های در معرض افروزش و رساندن آنها به دمای شروع واکنش افزایش می‌یابد. یه و وانگ [۲۰] در پژوهش خود در مورد سیستم Ta-Si تشریح کردند که در چگالی خام بالا، به دلیل افزایش سطوح تماس بین ذرات پودری مواد واکنش گر، انجام واکنش بین آنها تسهیل می‌شود. از طرف دیگر در صورت افزایش بیش از حد چگالی، سرعت استهلاک حرارت به محیط اطراف نیز افزایش می‌یابد که سبب افت دمای جبهه متحرک احتراق شده و زمان بیشتری برای رسیدن دما در جلوی جبهه واکنش به دمای احتراق مورد نیاز است.

۲-۲-۳- تخلخل

در شکل (۱۴) نمودار درصد تخلخل (کل، بسته و باز) بر حسب چگالی نسبی (%) ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش

چگالی نسبی، درصد تخلخل کل و درصد تخلخل باز کاهش می‌یابد، در صورتی که میزان تخلخل بسته تغییر چندانی را نشان نمی‌دهد و همواره مقدار کمتر از ۵٪ را به خود اختصاص داده است. یه و سانگ [۱۸] نشان دادند که میزان تخلخل اولیه به طور مستقیم با تخلخل نهایی در ارتباط است. به طوری که نمونه‌هایی با چگالی کمتر (تخلخل بیشتر) در نهایت پس از سنتز نیز چگالی کمتر و تخلخل بیشتری از خود نشان می‌دهند. در پژوهش انجام شده توسط وی و همکاران [۱۷] به منشاء تخلخل در سیستم Ni-Al-Ti-B4C اشاره شده و ۷۰٪ از تخلخل‌های باز نهایی به تخلخل اولیه نمونه خام نسبت داده شد. همچنین منشاء تخلخل‌های بسته تجزیه کاربیدبور، واکنش با تیتانیم و ایجاد ساختار پوسته‌ای از محصولات سرامیکی واکنش در اطراف کاربیدبور است و با افزایش میزان آلومیناید نیکل میزان تخلخل‌های بسته کاهش می‌یابد به طوری که در نسبت وزنی مواد پایه به گرمای ۴۵:۵۵ این تخلخل‌ها کاملاً محو می‌شوند.

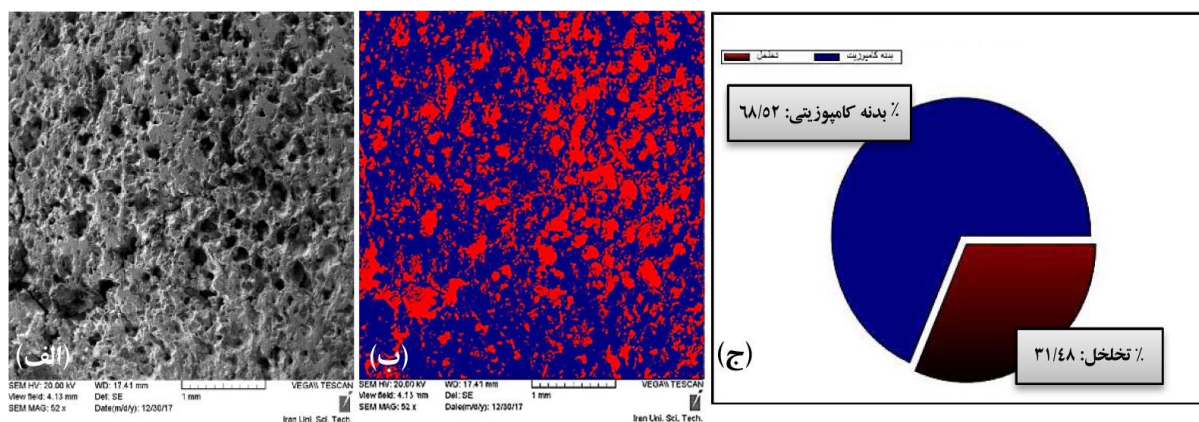


شکل (۱۴): تغییرات درصد تخلخل (باز، بسته و کل) با چگالی نسبی خام

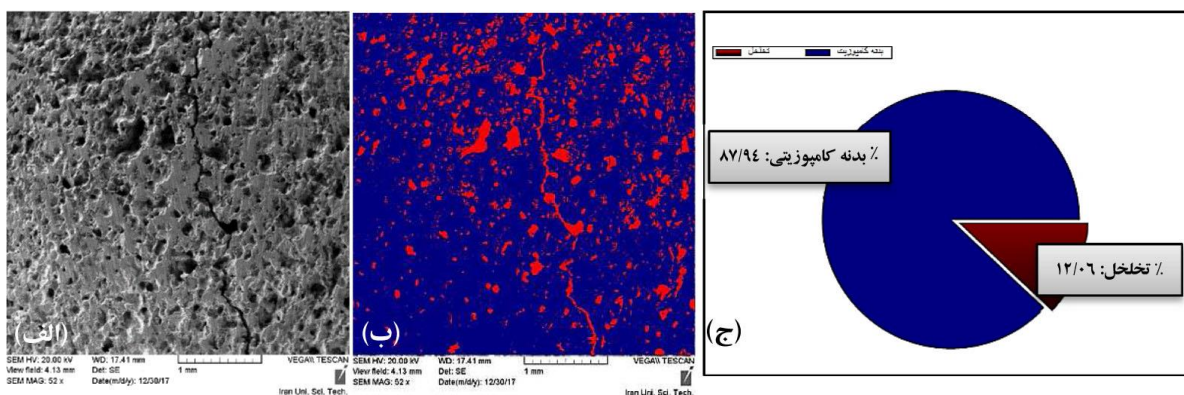
منبع تخلخل‌های بسته مشاهده شده در این پژوهش که به طور مشخص در آزمون تخلخل سنجی ارشمیدس و نتایج آنالیز میکروسکوپی تأیید شد، به آزاد شدن گازهای جذب شده روی مواد پودری در حین واکنش و تبخیر عناصر با نقطه ذوب پایین نسبت داده می‌شود. کوباشی و کاناناکی [۲۱-۲۲] تشریح کردند

و تخلخل های بسته تغییر چندانی با تغییر چگالی نمی کنند. در شکل های (۱۵) و (۱۶) تصاویر SEM مربوط به نمونه های D-65 و D-85 به همراه آنالیز تصاویر مربوط به آن ها نشان داده شده است. چنان که مشاهده می شود با افزایش چگالی خام، درصد تخلخل محصولات به طور محسوس کاهش یافته ولیکن نحوه ی توزیع تخلخل تقریباً ثابت می ماند.

که عمده ماده جذب شده روی مواد واکنش گر به خصوص آلومینیم، رطوبت است که مقداری از هیدروژن موجود در آن جذب آلومینیم شده و مابقی به همان صورت باقی می ماند، در نتیجه با افزایش میزان آلومینیم بایستی میزان تخلخل در محصول نهایی افزایش یابد. در پژوهش حاضر به دلیل اینکه در بررسی اثر چگالی نسبی میزان آلومینیم (و سایر پودرهای واکنش گر) ثابت است میزان تخلخل نهایی تابعی از میزان تخلخل های باز می باشد



شکل (۱۵): (الف): تصویر SEM مربوط به نمونه D-65 (چگالی نسبی ۰.۶۵)، (ب): نحوه ی توزیع تخلخل و (ج): میزان حضور تخلخل در بدنه کامپوزیت



شکل (۱۶): (الف): تصویر SEM مربوط به نمونه D-85 (چگالی نسبی ۰.۸۵)، (ب): نحوه ی توزیع تخلخل و (ج): میزان حضور تخلخل در بدنه کامپوزیت

۴- نتیجه گیری

در پژوهش حاضر سنتز احتراقی کامپوزیت $NiAl-TiC-TiB_2$ از مخلوط پودری نیکل، آلومینیم، تیتانیم و کاربید بور مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مطالعات انجام شده را می توان به شرح زیر خلاصه کرد:

- ۱- نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس و همچنین آنالیز EDS نشان داد که فازهای تشکیل شده در محصول، $NiAl$ (فاز زمینه) و TiC و TiB_2 (ذرات سرامیکی پخش شده در زمینه) هستند.
- ۲- اندازه ذرات نیکل تأثیر قابل توجهی بر سرعت انجام سنتز و تخلخل محصول دارد. با کاهش اندازه ی متوسط ذرات نیکل،

with metallic bonding”, *Materials Transactions*, Vol 43, pp. 3167-3176, 2002.

- [6] S. Bhaumic, C. Divakar, L. Rangaraj & A. Singh, “Reaction sintering of NiAl and TiB₂-NiAl composite under pressure”, *Material Science and Engineering A*, Vol. 257, pp. 341-348, 1998.
- [7] C. S. Bautisca, A. Ferriere, G. Rodriguesz, M. Lopez- Almodovar, A. Barba, C. Sierra & A. Vazquez, “Intermetallic coating elaborated by a solar assisted SHS process”, *Intermetallics*, Vol. 14, pp. 1270-1275, 2006
- [8] O. Ozdemir, S. Zeytin & C. Bindal, “Tribological properties of NiAl produced by pressure-assisted combustion Synthesis”, *Wear*, Vol. 256, pp. 979-985, 2008.
- [9] L. Duarte, C. Leinenbach, U. Klotz, M. Marker, K. Richter & J. Loffler, “Experimental study of the FeAl-NiAl-TiAl section”, *Intermetallics*, Vol. 23, pp. 80-90, 2012.

[۱۰] ع. اسمعیلی علی آبادی و ع. سعیدی، "تولید کامپوزیت TiC در زمینه آلومیناید نیکل به روش سنتز احتراقی انفجاری"، فصلنامه فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال ۲، شماره ۶، صفحه ۸-۱، پاییز ۱۳۸۷.

- [11] C. M. Ward-Close, R. Minor & P. J. Doorbar “Intermetallic matrix composites - a review”, *Intermetallics*, Vol. 4, pp. 217-229, 1996.

[۱۲] م. بیهقی، ع. کیانی رشید، م. کاشفی تربتی، ج. وحدتی خاکی و ا. یونسون، "بررسی تأثیر فعالسازی مکانیکی و سرعت گرمایش بر تشکیل کامپوزیت نانوساختار NiAl-Al₂O₃ به روش سنتز احتراقی"، فصلنامه فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال ۱۱، شماره ۲، صفحه ۲۵-۱، تابستان ۱۳۹۶.

- [13] J. J. Moore & H. J. Feng, “Combustion synthesis of advanced materials: Part 1. Reaction parameters”, *Material Science*, Vol. 39. pp. 243-273, 1995.
- [14] W. Wang, L. Zhang & X. Zhang, “Microstructure, densification and mechanical properties of TiB₂-TiC-NiAl ceramic-based composite”, *Key Engineering Materials*, Vol. 680. pp. 152-157, 2016.
- [15] C. Hong-zhi, M. Li, C. Li-Li, T. Fang-lei & C. Ning, “Effect of NiAl content on phase and microstructure of TiC-TiB₂-NiAl composites fabricated by reaction

زمان افروزش کاهش زیادی پیدا می کند که نتیجه بهبود سطح تماس مؤثر بین مواد واکنش گر است. در میزان تخلخل کل نیز کاهش حاصل می شود که علت آن به افزایش دمای احتراق در اثر انجام واکنش ربط داده می شود. در نتیجه با افزایش دما سیالیت مذاب افزایش پیدا کرده و با توجه به خاصیت موینگی فضاهای خالی بین ذرات را پر می کند. به دلیل ثابت بودن ترکیب مواد واکنش گر، میزان تخلخل بسته ظاهر شده در محصول نهایی تقریباً ثابت و زیر ۵٪ است. در نتیجه ی کاهش تخلخل نرخ سرمایش افزایش می یابد، در نتیجه ذرات سرامیکی فرصت رشد کمتری خواهند داشت و ریزدانه تر خواهند بود.

۳- چگالی خام مخلوط پودری بر زمان افروزش تأثیر گذار است. در چگالی های پایین تماس مؤثری بین ذرات واکنش کننده وجود ندارد و در چگالی های بالا افزایش هدایت حرارتی نمونه باعث اتلاف حرارت از طریق رسانش می شود، در نتیجه منحنی تغییرات زمان افروزش با چگالی خام مقدار بهینه ای را برای چگالی نسبی به دست می دهد که در مورد سیستم حاضر، این مقدار برابر با ۸۵٪ بدست آمد. افزایش چگالی خام نسبی باعث کاهش تخلخل نهایی نمونه می شود. میزان تخلخل های باز به دلیل ثابت بودن ترکیب زیر ۵٪ گزارش شد.

۵- مراجع

- [1] G. Sauthoff, “Titanium aluminides and related phases”, *Intermetallics*, Wiley GmbH, pp. 14-38, 2007.
- [2] E. Aitken & J. Westbrook, “Intermetallic compounds”, Wiley, New York, pp. 491-515, 1967.
- [3] K. Morsi, “Review: reaction synthesis processing of Ni-Al intermetallic materials”, *Material Science and Engineering A*, Vol. 299. pp. 1-15, 2001.
- [4] Michalaski, J. jaroszewich, M. Rosinski & D. Siemiaszko, “NiAl-Al₂O₃ composite produced by pulse plasma sintering with the participation of the SHS reaction”, *Intermetallics*, Vol. 14, pp. 603-606, 2006.
- [5] Y. Terada, K. Ohkubu, T. Muhri & T. Suzuki, “Thermal conductivity of intermetallic compounds

- synthesis”, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 24, pp. 346-353, 2014.
- [16] N. Wei, H. Cui, J. Wu & J. Wang, “Effect of forming conditions and TiC-TiB₂ contents on the microstructure of self-propagating high-temperature synthesized NiAl-TiC-TiB₂ composites”, Acta Metall, Vol. 28. pp. 39-47, 2015.
- [17] N. Wei, H. Cui, L. Ma, X. Song, W. Liu & N. Hou, “Porous TiC-TiB₂-NiAl composite and effect of NiAl contents on pore structure and microstructure”, Powder Metallurgy, Vol. 58. No. 4, pp. 273-280, 2015.
- [18] C. L. Yeh & W. Y. Sung, “Combustion synthesis of Ni₃Al intermetallics compound in self-propagating mode”, Journal of Alloy and Compounds. Vol. 384, pp. 181-191, 2004.
- [19] H. P. Li & J. A. Sekhar, “The Influence of the size on micro-pyretic synthesis of NiAl intermetallic compounds”, Journal of Materials Research Society, Vol. 10, No. 10, pp. 2471-2480, 1995.
- [20] C. L. Yeh & H. J. Wang, “A comparative study on combustion synthesis of Ta-Si compounds”, Intermetallics, Vol. 15. pp. 1277-1284, 2007.
- [21] N. Kanetake & M. Kobashi, “Innovative processing of porous and cellular materials by chemical reaction”, Scripta Material, Vol. 54. pp. 521-525, 2006.
- [22] M. Kobashi & N. Kanetake, “A self-propagating foaming process of Porous Al-Ni intermetallics assisted by combustion reactions”, Materials, Vol. 2, pp. 2360-2368, 2009.

Investigating the effect of nickel particle size and green density on the properties of NiAl-TiB₂-TiC composite produced by combustion synthesis

Rasoul Abdollahpour¹, Mandana Adeli^{2, *}, Mansour Soltanieh³

1- M.Sc. Student, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

2- Assistant Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

3- Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

*Corresponding author: adelim@iust.ac.ir

Abstract

In this study, the effect of nickel particle size and sample green density on the obtained phases, ignition time, and distribution of porosity in NiAl-TiB₂-TiC composite produced by combustion synthesis method was investigated. For this purpose, the reacting powders were weighed and mixed to form a mixture of Ni + Al + x (3Ti + B₄C). The green mixture was compressed in the form of a cylinder. The samples were synthesized using an induction furnace in which the sample was heated with a constant heating rate. The sample was ignited in a quartz tube under a flow of argon gas. The microstructure of the products was examined using Scanning Electron Microscopy (SEM), and the phases in the products were determined using X-ray diffraction (XRD). The amount of open, closed and total porosity was measured using Archimedes' method, and the distribution of porosity was analyzed by using image analysis software. The results showed that by decreasing the average particle size of nickel from 87 μm to 3 μm, there was a decrease in ignition time of the samples due to increase in reaction surface, hence more intensive reactions were encountered. Using finer nickel powder resulted in a ca. 10% decrease in the porosity of products. The minimum ignition time was obtained at green density of 85%. Increase in the relative density of green sample reduced the amount of secondary open pores; the porosities of the as-synthesized samples with a relative green density of 65% and 95% were 58.8% and 26.9%, respectively.

Keywords: Combustion Synthesis, Intermetallic Matrix Composite, NiAl-TiB₂-TiC Composite, Exothermic Mixture.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Rasoul Abdollahpour, Mandana Adeli², Mansour Soltanieh, Investigating the effect of nickel particle size and green density on the properties of NiAl-TiB₂-TiC composite produced by combustion synthesis, in Persian, New Process in Material Engineering, 2019, 13(3), 65-79.