

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

بررسی تأثیر نوع احیاکننده بر رفتار سنتز و ریزساختار آلیاژ Ni-Cr-Mo تولید شده با روش سنتز احتراقی
به کمک امواج مایکروویو

مقاله پژوهشی

مصطفی طهری^۱، جلیل وحدتی خاکی^۲، مصطفی میرجلیلی^{۳*}

۱- دانشجوی دکتری، گروه مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی، مشهد، ایران.

۲- استاد، گروه مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی، مشهد، ایران.

۳- استادیار، گروه مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی، مشهد، ایران.

mirjalili@um.ac.ir*

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت: ۱۴۰۱/۱۲/۰۵	در این پژوهش اثر نوع احیاکننده بر رفتار سنتز و ریزساختار آلیاژ Ni-Cr-Mo که با روش سنتز خوداحتراقی خودپیشرونده به کمک امواج مایکروویو تهیه شده است مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور از NiO، MoO ₃ و Cr ₂ O ₃ به عنوان پیش ماده و نسبت های مختلف از آلومینیم به سیلیسیم به عنوان احیاکننده استفاده شد. مخلوط های پودری تهیه شده پس از همگن سازی فشرده سازی و به دیسک هایی با قطر ۲۰ میلی متر تبدیل شده و با یک آون مایکروویو سنتز شدند. نتایج نشان داد هنگامی که سیلیسیم به تنهایی به عنوان عامل احیاکننده در مخلوط های پودری قرار دارد، به دلیل دمای ذوب بالا وارد واکنش سنتز نمی شود و نمونه های سیلیکوترمی علیرغم داشتن دمای آدیاباتیک بالاتر از معیار مرزائف، سنتز نشدند. حداکثر میزان بازیابی عناصر نیکل و مولیبدن در نمونه آلومینو-سیلیکوترمی با سهم احیای برابر آلومینیم و سیلیسیم است که به ترتیب برابر ۹۲٪ و ۹۶٪ است؛ اما بازدهی بازیابی کروم در این نمونه در حدود ۳۶٪ است. استفاده از آلومینیم اضافی به مقدار ۱/۲ برابر مقدار استوکیومتری باعث شده میزان بازدهی کروم ۲۵٪ رشد داشته باشد و به ۴۵٪ برسد. وجود سیلیسیم باقیمانده از مواد اولیه در محصولات نهایی باعث تشکیل فاز غنی از مولیبدن و سیلیسیم Mo ₂ Ni ₃ Si در محصولات به صورت یک ساختار یونکتیکی شده است. نتایج نشان داد استفاده از آلومینیم اضافی باعث افزایش مقدار سیلیسیم و در نتیجه افزایش مقدار ترکیب بین فلزی Mo ₂ Ni ₃ Si در محصولات نهایی شده است، به طوری که در نمونه آلومینیم اضافی به مقدار ۱/۲ برابر مقدار استوکیومتری فاز پرویونکتیک Mo ₂ Ni ₃ Si با مورفولوژی گلبرگی شکل تشکیل شده است. علیرغم اینکه در نمونه آلومینوترمی به دلیل عدم وجود سیلیسیم ترکیبات بین فلزی مانند Mo ₂ Ni ₃ Si تشکیل نشده است، اما جدایش بسیار شدید مولیبدن و تجمع آن در مرز دندریت ها منجر به تشکیل یک شبکه پیوسته شبه ذوقازی در این نمونه شده است.
کلید واژگان:	
سنتز خود احتراقی	
سوپر آلیاژ	
Ni-Cr-Mo	
مایکروویو	
آلومینو-سیلیکوترمی	

Investigation on the Effect of Reducing Agent Type on the Synthesis Behavior and Microstructure of Ni-Cr-Mo Alloy Synthesized By Microwave-Assisted Combustion Synthesize

Mosafa Tahari¹, Jalil Vahdati Khaki², Mostafa Mirjalili^{3*}

1- PhD. Student, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Ferdowsi University, Mashhad, Iran.

2- Professor, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Ferdowsi University, Mashhad, Iran.

3- Assistant Professor, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Ferdowsi University, Mashhad, Iran.

* mirjalili@um.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Doi:

Keywords:

Self-Propagation

Synthesis

Superalloy

Ni-Cr-Mo

Microwave

Alumino-Silico-Thermic

Abstract

This research investigated the effect of reducing agent type on the synthesis behavior and microstructure of Ni-Cr-Mo alloy, which was synthesized by microwave-assisted self-propagation high-temperature. For this purpose, powder mixtures with the same amount of NiO, MoO₃ & Cr₂O₃ as precursors and different ratios of aluminum to silicon as reductants were prepared. The mixtures were homogenized, compacted to a 20 mm diameter disk & synthesized by a microwave oven. Results show that although the adiabatic temperature in the silico-thermic sample exceeded the merzhanov criteria, the synthesizing did not occur due to Si high-temperature melting point. The maximum recovery efficiency of Ni and Mo was observed in the Al50 with 92% and 96%, respectively. But, the recovery efficiency of Cr in this sample was 36%, which is very low. Using excess Al in 1.1 and 1.2 times more than the stoichiometric ratio in the Al50ex1.1 and Al50ex1.2 leads to the recovery efficiency of Cr rising 25% and reaching 45%. The presence of residual Si in the produced alloys caused to formation Mo₂Ni₃Si phase, which is a Mo and Si reach the compound. Microstructural investigation shows residual Si content & Mo₂Ni₃Si phase percent were increased by adding excess Al in the initial mixtures. Also, the Mo₂Ni₃Si proeutectic phase has petaloid morphology. Although the Mo₂Ni₃Si phase is not formed in the Al100 sample, the severe segregation of Mo led to a continuous network of semi-dual phases in the dendrite boundary.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Mosafa Tahari, Jalil Vahdati Khaki, Mostafa Mirjalili, Investigation on the Effect of Reducing Agent Type on the Synthesis Behavior and Microstructure of Ni-Cr-Mo Alloy Synthesized By Microwave-Assisted Combustion Synthesize, New Process in Material Engineering, 2024, 17(4), 67-82.

۱- مقدمه

امروزه آلیاژهای پایه نیکل به دلیل خواص مناسب شیمیایی و مکانیکی خود، از جمله مقاومت به خوردگی در محیط‌های خشن، مقاومت به اکسیداسیون و استحکام در دمای بالای کاربرد زیادی در صنایع یافته‌اند. این گونه خواص عالی برای این آلیاژها به عناصر آلیاژی بکار رفته در آنها نسبت داده شده است [۱-۲]. با افزودن مقادیر کافی از عناصری مانند کروم (Cr)، مولیبدن (Mo)، تنگستن (W)، سیلیسیم (Si) و آلومینیم (Al) مقاومت به خوردگی این آلیاژها در هر دو محیط اسیدهای احیایی و اکسیدی و همچنین مقاومت به انواع خوردگی موضعی افزایش می‌یابد [۳]. در آلیاژهای غنی از کروم، کروم با تشکیل یک لایه نازک از Cr_2O_3 آلیاژ را پسیو می‌نماید [۴]. مولیبدن و تنگستن با تشکیل فیلم اکسیدی در شیارها و حفرات از خوردگی حفره‌ای و شیاری جلوگیری می‌کنند [۵]. آلیاژهای سه‌تایی Ni-Cr-Mo از مشهورترین آلیاژهای پایه نیکل هستند که برای کاربرد در محیط‌های خشن، گسترش زیادی یافته‌اند. ترکیب شیمیایی این آلیاژها معمولاً حاوی ۲۳-۱۶ درصد وزنی کروم و ۱۸-۱۳ درصد وزنی مولیبدن هستند [۶].

سنتز احتراقی، یک روش تولید مواد غیر ارگانیک از واکنش‌های احتراقی گرمازا است. برای انجام فرآیند سنتز احتراقی واکنش‌های متنوعی وجود دارد که یکی از مهم‌ترین آن‌ها، احیای اکسید فلزات توسط یک عنصر فعال دیگر مانند آلومینیم، منیزیم و سیلیسیم است. یکی از انواع فرآیندهای سنتز احتراقی، فرآیند سنتز دمای بالای خود پیش‌رونده (SHS) است که در آن حرارت ناشی از واکنش به‌اندازه‌ای است که باعث پیشروی خود به خودی واکنش می‌شود [۷]. وجود گرمای حاصل از واکنش شیمیایی و تجهیزات ساده باعث شده است که از این روش به‌طور گسترده برای تولید مواد مختلف با کمترین هزینه استفاده شود [۸]. محققان تاکنون با استفاده از سنتز خود احتراقی، آلیاژهای پایه فلزی متعددی را سنتز کرده‌اند. کایا و همکارانش^۲ [۹] با استفاده از اکسیدهای فلزی به عنوان پیش‌ماده و Al به عنوان احیاکننده، با استفاده از روش سنتز خوداحتراقی، آلیاژ آنتروپی

بالای AlCoCrFeNi را سنتز نمودند. آنها نشان دادند با استفاده از روش سنتز خوداحتراقی و مواد اولیه اکسیدی می‌توان آلیاژهای آنتروپی بالا با ساختارهای بلوری متفاوت را سنتز نمود. فیض‌آبادی و همکارانش^۳ [۱۰] با استفاده از روش سنتز خوداحتراقی به کمک مایکروویو فولاد زنگ نزن ۳۰۴ را سنتز نمودند. آنها نشان دادند با استفاده از آلومینیم به عنوان احیاکننده، اکسیدهای آهن، نیکل و کروم با راندمان مناسبی بازیابی می‌شوند. نتایج آنها نشان داد وجود ذرات پراکنده Al_2O_3 در زمینه آلیاژ سنتز شده باعث می‌شود مقاومت به سایش آنها به مقدار قابل توجهی افزایش یابد.

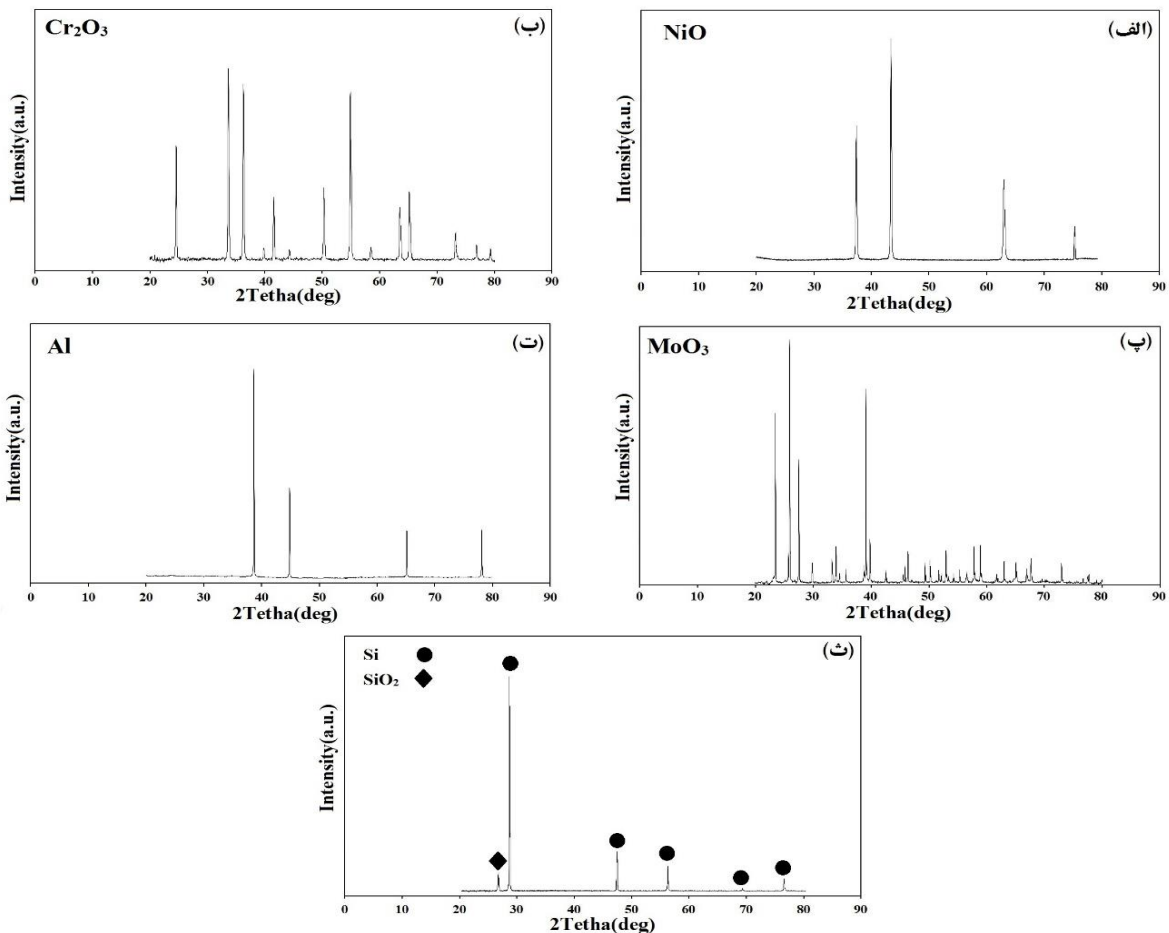
علیرغم مطالعات زیاد صورت گرفته بر روی تولید آلیاژهای مختلف صنعتی از جمله آلیاژهای مقاوم در محیط‌های خورنده با استفاده از روش SHS، تاکنون پژوهشی بر روی سنتز آلیاژهای Ni-Cr-Mo با استفاده از این روش انجام نشده است. به همین دلیل در این پژوهش سعی بر این است تا سنتز این دسته از آلیاژها با استفاده از روش آلومینو-سیلیکوترمی مورد بررسی قرار گیرد و اثر افزودن آلومینیم و سیلیسیم بر احیای عناصر سازنده آلیاژ و ریزساختار محصول به‌دست آمده مطالعه شود. به همین منظور ابتدا جنبه‌های ترمودینامیکی واکنش سنتز با استفاده از نرم‌افزار فکت سیج مورد مطالعه قرار گرفت، سپس رفتار سنتز آلیاژ و ریزساختار محصولات نهایی سنتز شده با استفاده از احیاکننده‌های مختلف بررسی گردید.

۲- مواد و روش تحقیق

پودرهای تجاری (99%) NiO، (99.8%) Cr_2O_3 ، MoO_3 (98%)، (99.5%) Al و (90%) Si شماره کارت‌های به ترتیب JCPDS- JCPDS-00-037-1479، JCPDS-01-075-0197، JCPDS-01-077- و JCPDS-00-001-1180، 00-035-0609 2109 به عنوان مواد اولیه برای سنتز آلیاژ Ni-Cr-Mo با روش سنتز خوداحتراقی استفاده شدند. الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به مواد اولیه در شکل (۱) آورده شده است. در این پژوهش سنتز آلیاژ در سه حالت آلومینوترمی، سیلیکوترمی و

نیکل، کروم و مولیبدن باشد. قبل از فرایند سنتز احتراقی، به منظور فعال سازی مخلوط های پودری، توسط آسیای مکانیکی سیاره ای به مدت ۳۰ دقیقه در یک ظرف فولادی با حجم ۲۵۰ سی سی با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه و نسبت گلوله به پودر ۱۰ به ۱ با استفاده از گلوله های فولاد پرکروم با قطر ۱۲ و ۸ میلی متر آسیا شدند. پودر های آسیا کاری شده باید به قرص های فشرده تبدیل شوند. بدین منظور مقدار ۳/۵ گرم از مخلوط پودری پس از توزین، با استفاده از پرس هیدرولیک، در قالب فولادی تحت فشار ۲۰۰ MPa قرار گرفته و پس از نگهداری به مدت ۲۰ ثانیه به قرص فشرده تبدیل شد.

آلومینوسیلیکوترمی مورد بررسی قرار گرفت. نسبت احیاکننده ها در نمونه آلومینو-سیلیکوترمی به گونه ای انتخاب شد که سهم احیای ترکیبات اکسیدی توسط سیلیسیم و آلومینیم برابر باشد. همچنین اثر اضافه کردن آلومینیم مازاد بر مقدار استوکیومتری، بر احیا شوندگی ترکیبات اکسیدی و ریزساختار محصولات با اضافه کردن آلومینیم به مقدار ۱۰٪ و ۲۰٪ وزنی بیشتر از مقدار استوکیومتری، مورد بررسی قرار گرفت. نسبت مخلوط های پودری اولیه و کدگذاری نمونه ها در جدول (۱) آورده شده است. نسبت اکسیدهای فلزی در مواد اولیه به گونه ای تنظیم شده است که اگر تمامی اکسیدها به صورت کامل احیا شوند، محصول نهایی باید به ترتیب حاوی ۵۹، ۲۳ و ۱۸ درصد وزنی



شکل (۱): الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به: الف) NiO، ب) Cr₂O₃، پ) MoO₃، ت) Al و ث) Si.

جدول (۱): ترکیب شیمیایی مخلوط‌های پودر اولیه با نسبت‌های مختلف احیاکننده.

نام نمونه	درصد احیا توسط آلومینیم	NiO(mol)	Cr ₂ O ₃ (mol)	MoO ₃ (mol)	Al(mol)	Si(mol)
Si100	صفر	۱	۰٫۲۲	۰٫۱۸۷	صفر	۱٫۱۱
Al-50	۵۰	۱	۰٫۲۲	۰٫۱۸۷	۰٫۷۴	۰٫۵۵
Al50ex1.1	۵۰	۱	۰٫۲۲	۰٫۱۸۷	۰٫۸۱	۰٫۵۵
Al50ex1.2	۵۰	۱	۰٫۲۲	۰٫۱۸۷	۰٫۸۹	۰٫۵۵
Al-100	۱۰۰	۱	۰٫۲۲	۰٫۱۸۷	۱٫۴۸	صفر

۳- نتایج و بحث

بر طبق معیار مرزائف [۱۲-۱۱]، یک واکنش فقط وقتی می‌تواند در حالت خود پیشرونده انجام شود که دمای آدیباتیک آن بالای ۱۸۰۰K باشد که به این فرایندها سنتز دما بالای خود پیشرونده گفته می‌شود. در حقیقت $T_{ad}=1800K$ مرز بین پایداری یا عدم پایداری یک واکنش گرمازا است [۱۳]. بر این اساس، قبل از انجام آزمون‌های تجربی باید انجام‌پذیری بودن واکنش‌ها، به صورت تئوری مورد بررسی قرار گیرد. به منظور بررسی دمای آدیباتیک مخلوط‌های پودری و خود پیشرونده بودن واکنش‌های سنتز، از نرم‌افزار ترمودینامیکی FactsageTM6.1 استفاده شد. دمای آدیباتیک محاسبه شده با این نرم‌افزار در جدول (۲) آورده شده است.

جدول (۲): دمای آدیباتیک و شدت واکنش سنتز احتراقی در نمونه‌های مختلف.

کد نمونه	دمای آدیباتیک (کلوین)	شدت واکنش
Si100	۲۶۹۵	انجام نشد
Al50	۲۹۴۵	متوسط
Al50ex1.1	۲۹۴۵	نسبتاً شدید
Al50ex1.2	۲۹۴۵	شدید
Al100	۲۹۴۵	خیلی شدید

همان‌طور که مشاهده می‌شود، در غیاب آلومینیم به عنوان عامل احیاکننده (واکنش سیلیکوترمی)، دمای آدیباتیک برابر ۲۶۹۵K می‌باشد. مشاهده می‌شود با افزودن آلومینیم به مخلوط‌های پودری، دمای آدیباتیک نیز افزایش می‌یابد. دلیل این امر بالاتر بودن گرمای تشکیل اکسید آلومینیم نسبت به اکسید سیلیسیم است. مقدار گرمای تشکیل استاندارد برای اکسید آلومینیم و اکسید سیلیسیم به ازای مصرف یک مول اکسیژن به ترتیب برابر

جهت انجام فرایند سنتز احتراقی از دستگاه مایکروویو با توان ۱۲۰۰ وات استفاده شد. فرایند در دمای اتاق و تحت فشار محیط انجام شد. به منظور جلوگیری از پیش‌گرمایش نمونه‌ها که احتمالاً منجر به اکسیداسیون احیاکننده‌ها توسط اکسیژن موجود در اتمسفر محیط می‌شود، از یک تکه سیم فولادی به عنوان محرک جرقه‌زنی استفاده شد تا پیش از گرم شدن نمونه توسط امواج مایکروویو، جرقه‌ی ایجاد شده بر سطح نمونه، باعث اشتعال نمونه و شروع فرایند سنتز شود. تکه سیم به گونه‌ای بر سطح نمونه قرار گرفت که نوک سیم و محل ایجاد جرقه در مرکز قرص فشرده باشد. در این حالت جبهه احتراق از مرکز نمونه به سمت خارج آن می‌باشد. به منظور محاسبه بازدهی احیای عناصر، همه نمونه‌ها قبل و بعد از سنتز و بعد از جداسازی فلز تولید شده از سرباره، با ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۱ میلی‌گرم توزین شدند.

به منظور بررسی ترکیب شیمیایی محصولات سنتز شده از طیف‌سنج پلاسمای جفت شده القایی مدل ICP-OES -Spectro Arcos- 76004555 plasma استفاده شد. بررسی فازی نمونه‌های سنتز شده با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس و با کمک دستگاه مدل PC1800 با پرتو λ Cu α ($=0.15406nm$) تحت ولتاژ ۴۰ kV و جریان ۳۰mA مورد مطالعه قرار گرفت. برای بررسی‌های ریزساختاری از میکروسکوپ نوری مدل Olympus-BX60M و میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل SEM-LEO-1450VP مجهز به دستگاه طیف‌سنجی پراکندگی انرژی (EDS) استفاده شد. به منظور حکاکی نمونه‌ها نیز از محلول کالینگ ۲ استفاده شد.

از طرف دیگر ژو و همکاران^۵ [۱۵] که بر روی احیای اکسید مولیبدن با استفاده از روش‌های آلومینوترمی و سیلیکوترمی تحقیقاتی انجام دادند، نشان دادند که احیای MoO_3 توسط سیلیسیم، در دمای کمتر از 1200°C اتفاق نمی‌افتد. آنها معتقدند در شرایطی که سیلیسیم در حالت جامد قرار دارد، سرعت واکنش احیا بسیار پایین می‌باشد. این امر نیز می‌تواند یکی دیگر از دلایل عدم انجام واکنش در این نمونه باشد. در واقع به دلیل استفاده از امواج مایکروویو به عنوان منبع حرارتی، دمای ذرات پودر به دمای ذوب سیلیسیم نرسیده و واکنش سنتز در نمونه سیلیکوترمی انجام نشده است. از طرف دیگر مشاهده می‌شود که شدت واکنش‌ها با افزودن آلومینیم بیشتر شده است به گونه‌ای که در نمونه Al100 واکنش با شدت بسیار زیادی انجام شد و در سه نمونه Al50ex1.1، Al50ex1.2، Al100 مقداری پاشش مذاب ملاحظه شد. با توجه به جدول ۳ مشخص است که مقدار بسیار زیاد گرمای واکنش در نمونه Al100 می‌تواند از مهم‌ترین دلایل پاشش مذاب قابل ملاحظه در این نمونه باشد.

جدول (۴) ترکیب شیمیایی محصولات سنتز شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که قبلاً ذکر شد نسبت اکسیدهای فلزی در مواد اولیه به گونه‌ای تنظیم شده است که اگر تمامی اکسیدها به صورت کامل احیا شوند، محصول نهایی باید به ترتیب حاوی ۵۹، ۲۳ و ۱۸ درصد وزنی نیکل، کروم و مولیبدن باشد. مشاهده می‌شود مقدار نیکل و مولیبدن در ترکیب شیمیایی تمامی نمونه‌ها بیشتر از مقدار برآورد شده می‌باشد که احتمالاً یکسان نبودن بازدهی بازیابی عناصر، منجر به تغییر در ترکیب شیمیایی آلیاژ شده است.

جدول (۴): ترکیب شیمیایی نمونه‌های سنتز شده (درصد وزنی).

Al	Si	Mo	Cr	Ni	کد نمونه
-	-	-	-	-	Al-0
۰٫۲	۲٫۷	۲۱٫۱	۹٫۴	۶۶٫۱	Al-50
۰٫۹	۳٫۹	۲۰٫۹	۱۰٫۱	۶۴٫۲	Al50ex1.1
۱٫۹	۸٫۵	۱۸٫۷	۱۱٫۴	۵۹٫۷	Al50ex1.2
۰٫۹۵	۰	۲۰٫۲	۱۵٫۱	۶۳٫۷	Al-100

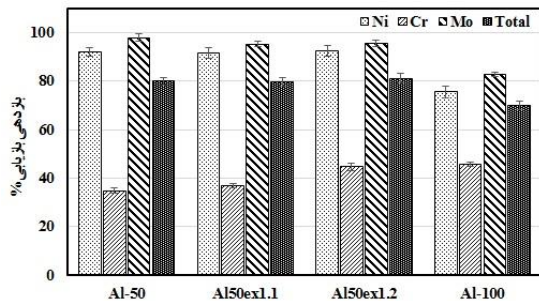
$\Delta H_{f, \text{SiO}_2}^0 = -910 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$ و $\Delta H_{f, \text{Al}_2\text{O}_3}^0 = -1116 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$ می‌باشد. با توجه به اینکه در تمامی مخلوط‌های پودری دمای آدیاباتیک بالاتر از معیار مرزائف ($T_{ad}=1800\text{K}$) است، پیش‌بینی می‌شود که تمامی مخلوط‌های پودری در سه حالت سیلیکوترمیک، آلومینو-سیلیکو ترمیک و آلومینوترمیک به صورت خودپیشرونده انجام شوند و در حین انجام سنتز واکنش پایدار باشد. علت یکسان بودن دمای آدیاباتیک چهار نمونه Al50، Al50ex1.1، Al50ex1.2، Al100 رسیدن به دمای تبخیر کروم (۲۹۴۵ کلوین) و گرمای نهان تبخیر آن می‌باشد. در واقع انتالپی تبخیر کروم به قدری بالاست (۳۵۰ کیلوژول بر مول) که قسمت عمده گرمای واکنش صرف تبخیر کروم می‌شود و از افزایش بیشتر دمای آدیاباتیک جلوگیری کرده است. محققین معتقدند در آزمایش‌های عملی رسیدن به این دما باعث می‌شود اتلاف کروم نیز به شدت افزایش یابد [۹]. همان‌طور که مشاهده می‌شود علیرغم اینکه دمای آدیاباتیک نمونه Si100 بالاتر از معیار مرزائف است، اما واکنش سنتز خوداحتراقی در این نمونه انجام نشده است. بر طبق معیار هال و دازنبرگ^۴ [۱۴] برای اینکه یک واکنش بتواند به صورت خودپیشرونده انجام شود باید گرمای ویژه واکنش در محدوده $1000-600 \text{ kcal kg}^{-1}$ باشد. به همین منظور برای تمامی نمونه‌ها مقدار گرمای ویژه واکنش محاسبه شده و در جدول (۳) آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود تمامی نمونه‌ها به جز نمونه Si100 دارای گرمای ویژه بالای 600 kcal kg^{-1} می‌باشند که همین امر می‌تواند یکی از دلایل اصلی عدم انجام واکنش در این نمونه باشد.

جدول (۳): گرمای ویژه محاسبه شده برای واکنش سنتز احتراقی در

نمونه‌های مختلف.

کد نمونه	گرمای ویژه (kcal kg^{-1})
Si100	۵۵۰
Al50	۷۰۱
Al50ex1.1	۷۱۰
Al50ex1.2	۷۱۸
Al100	۸۴۵

سیلیسیم به اندازه قابل ملاحظه‌ای نسبت به تغییرات انرژی آزاد احیای اکسید کروم توسط این دو عنصر منفی تر می‌باشد. همین امر باعث می‌شود که این دو عنصر با بازدهی بالایی احیا شوند. اما در مقابل مشاهده می‌شود فاصله بین خطوط مربوط به اکسید کروم با سیلیسیم بسیار کم است که بیانگر نیرو محرکه ترمودینامیکی پایین این واکنش است. همین امر باعث می‌شود که سیلیسیم نتواند نقش مهمی در احیای اکسید کروم ایفا نماید که منجر به کاهش بازدهی این عنصر شده است. جزئیات بیشتر در خصوص جنبه‌های ترمودینامیکی، سینتیکی و مکانیزم واکنش‌های احیا در مقاله دیگری که توسط نویسندگان منتشر شده، آورده شده است [۱۸]. با توجه به شکل (۲) مشاهده می‌شود در سه نمونه آلومینو-سیلیکوترمی با افزایش مقدار آلومینیم تغییرات قابل ملاحظه‌ای در بازدهی بازیابی نیکل و مولیبدن مشاهده نمی‌شود.



شکل (۲): بازدهی بازیابی عناصر مختلف و بازدهی کل در فرایند سنتز احتراقی.

دلیل این امر را می‌توان در بالا بودن درجه احیای این دو عنصر در این واکنش دانست که باعث می‌شود میزان اکسید مولیبدن و اکسید نیکل باقیمانده در سرباره به شدت پایین باشد. این امر منجر به کم شدن اکتیویته مولیبدن و نیکل در سرباره و کاهش واکنش پذیری آنها می‌شود. بر اساس رابطه ترمودینامیکی انرژی آزاد در محلول‌ها داریم:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln k_p \quad (1)$$

از طرف دیگر مشاهده می‌شود در تمامی نمونه‌ها به جز نمونه Al-100 مقدار قابل توجهی سیلیسیم وجود دارد. این امر نشان می‌دهد بخشی از سیلیسیم در نظر گرفته شده برای احیای ترکیبات اکسیدی، به جای شرکت در واکنش‌های احیا، وارد ترکیب آلیاژهای سنتز شده، شده است. در پژوهش‌های تقریباً مشابهی که توسط دیگر محققین در خصوص سنتز فولاد زنگ نزن و آلیاژهای پایه تنگستن با روش سیلیکو-کربوترمی و سیلیکوترمی صورت گرفته است نیز باقی ماندن مقدار قابل توجهی سیلیسیم در محصول نهایی سنتز شده، گزارش شده است [۱۴ و ۱۶]. در مقابل مشاهده می‌شود که مقادیر آلومینیم باقیمانده در آلیاژهای سنتز شده، بسیار ناچیز می‌باشد. مقدار کم آلومینیم در محصولات سنتز شده نشان می‌دهد، به دلیل واکنش پذیری بالای آلومینیم، این عنصر به صورت کامل با ترکیبات اکسیدی موجود در مواد اولیه واکنش داده و به صورت اکسیدهای آلومینیم وارد سرباره شده است. اما همان‌طور که قبلاً توضیح داده شد، برای سیلیسیم، شرایط ترمودینامیکی یا سینتیکی به گونه‌ای مهیا نبوده است که بتواند به صورت کامل وارد واکنش با ترکیبات اکسیدی شود. در نتیجه مقداری از سیلیسیم باقیمانده، وارد محصول نهایی شده است. در واقع با توجه به دیاگرام الینگهام [۱۷]، نیرو محرکه ترمودینامیکی کمتر برای احیای ترکیبات اکسیدی توسط سیلیسیم نسبت به آلومینیم از یک طرف و واکنش پذیری پایین سیلیسیم در دمای پایین باعث می‌شود که مقداری از سیلیسیم به صورت واکنش نداده باقی بماند [۱۸]. به منظور مقایسه میزان احیای ترکیبات اکسیدی مختلف در شرایط سنتز متفاوت، بازدهی بازیابی عناصر در نمونه‌های مختلف محاسبه و در شکل (۲) آورده شده است. میزان بازدهی عناصر نسبت مقدار هر عنصر در محصول نهایی به مقدار این عنصر در مخلوط پودری اولیه در نظر گرفته شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در بین سه ترکیب اکسیدی، مولیبدن و نیکل برخلاف کروم با بازدهی مناسبی احیا شده‌اند. مقایسه خطوط مربوط به این ترکیبات اکسیدی در دیاگرام الینگهام با اکسیدهای آلومینیم و سیلیسیم نشان می‌دهد که تغییرات انرژی آزاد احیای نیکل و مولیبدن توسط آلومینیم و

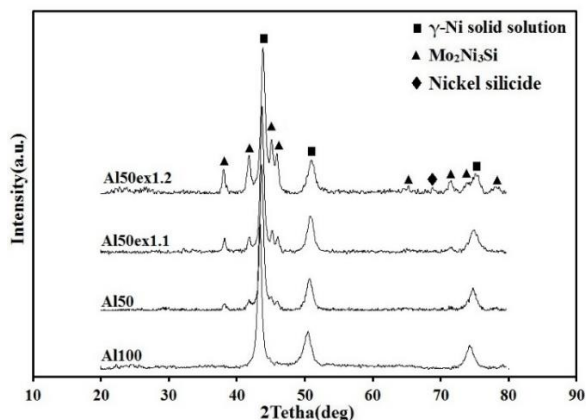
بوستر به عنوان جزء گرمازا استفاده شده است به حدود ۵۵٪ برسد. بیشتر بودن بازدهی بازیابی کروم در این پژوهش نسبت به پژوهش حاضر را می‌توان به استفاده از بوستر و گرمای اضافی موجود در سیستم واکنش نسبت داد.

اما نکته قابل ملاحظه در دو نمونه Al50ex1.1 و Al50ex1.2، بالاتر بودن مقدار سیلیسیم در محصول نهایی آنها نسبت به نمونه Al-50 است. مشاهده می‌شود وجود آلومینیم اضافی در نمونه Al50ex1.2 مقدار سیلیسیم را تا بیش از دو برابر نسبت به نمونه Al-50 افزایش داده است. بازدهی بازیابی بالای مولیدن و نیکل نشان می‌دهد که در این مخلوط پودری نیز ارجحیت احیا توسط آلومینیم، با این عناصر می‌باشد و کروم در اولویت بعدی قرار دارد. وجود مقدار زیاد آلومینیم برای احیای دو اکسید مولیدن و نیکل در دو نمونه Al50ex1.1 و Al50ex1.2 باعث می‌شود که بخش عمده‌ای از این دو اکسید توسط آلومینیم احیا شوند و مقدار زیادی از سیلیسیم موجود در مخلوط پودری که باید صرف احیای این دو عنصر می‌شد در مخلوط پودری باقی بماند. با توجه به ضعف سیلیسیم در احیای اکسید کروم که قبلاً ذکر شد، این سیلیسیم باقیمانده، توانایی احیای اکسید کروم را به صورت مؤثر ندارد و در نهایت بدون اینکه وارد واکنش احیا شود، در مذاب حل شده و وارد محصول سنتز شده می‌گردد. مقایسه نمونه آلومینوترمی با دیگر نمونه‌ها نشان می‌دهد در این نمونه بازدهی احیای نیکل و مولیدن با کاهش روبه‌رو بوده است، این در حالی است که بازدهی احیای کروم افزایش داشته است. با توجه به مشاهدات تجربی که قبلاً ذکر شد، دلیل کاهش بازدهی احیای نیکل و مولیدن را می‌توان به پاشش مذاب در این نمونه‌ها مرتبط دانست. به دلیل شدت بالای واکنش و پاشش مذاب در این نمونه، محصول جمع‌آوری شده در انتهای فرایند سنتز احتراقی در آن، کاهش یافته است که همین امر بر بازدهی کل اثر منفی داشته است؛ اما برخلاف نیکل و مولیدن مشاهده می‌شود که بازدهی احیای کروم علیرغم پاشش مذاب و کاهش بازدهی کل، با مقدار کمی افزایش رو به رو بوده است و به ۴۵٪ در نمونه Al-100 رسیده است. مقایسه این افزایش با کاهش

بر اساس این رابطه مشاهده می‌شود که با کاهش ترکیبات اکسیدی در سرباره انرژی آزاد واکنش به سمت صفر و یا حتی مثبت میل می‌نماید. در نتیجه، احیای اکسید مولیدن و اکسید نیکل باقیمانده بسیار سخت می‌باشد که حتی افزایش آلومینیم هم نمی‌تواند اثر مثبتی بر روی درجه بازیابی آن بگذارد. در پژوهش مشابهی که بر روی سنتز فولاد زنگ نزن ۳۰۴ با استفاده از روش آلومینوترمی انجام شده است نشان داده شد که بازدهی بازیابی اکسید نیکل و اکسید کروم به ترتیب برابر ۹۳٪ و ۷۵٪ می‌باشد. در این پژوهش با اضافه کردن پودر آهن به مخلوط پودری از پاشش مذاب و کاهش بازدهی محصولات جلوگیری شده است که همین امر باعث بیشتر شدن بازدهی بازیابی محصول نهایی شده است [۱۰]؛ اما در مقابل مشاهده می‌شود که افزودن آلومینیم اضافی به مخلوط‌های پودری Al50ex1.1 و Al50ex1.2 باعث شده که بازدهی بازیابی کروم نسبت به نمونه Al-50 افزایش قابل قبولی داشته باشد. ملاحظه می‌شود علیرغم بازدهی بازیابی پایین کروم، سیلیسیم باقیمانده موجود در سه نمونه Al-50، Al50ex1.1 و Al50ex1.2، تمایلی به احیای آن نداشته است و بدون اینکه با کروم واکنش دهد در محصولات نهایی باقی مانده است. با توجه به نمودار الینگهام، فاصله کم خطوط مربوط به دو عنصر سیلیسیم و کروم در این نمودار، نشان‌دهنده نیرو محرکه ترمودینامیکی پایین در واکنش احیای کروم توسط سیلیسیم می‌باشد که همین امر می‌تواند یکی از دلایل اصلی احیای ضعیف کروم توسط سیلیسیم باشد [۱۷]. در واقع در شرایط موجود در این واکنش، سیلیسیم تمایلی به احیای اکسید کروم از خود نشان نداده است. در پژوهشی که پائول و همکارانش^۶ [۱۴] بر روی سنتز آلیاژ W-Cr-Si انجام دادند، در برخی از نمونه‌ها بخش زیادی از سیلیسیم مورد نیاز برای احیا به صورت واکنش نداده باقیمانده است، به طوری که مقدار سیلیسیم در محصول نهایی به ۱۹wt.% که چهار برابر مقدار پیش‌بینی شده در آلیاژ می‌باشد رسیده است. این امر نشان می‌دهد که در این پژوهش نیز بخش زیادی از سیلیسیم وارد واکنش‌های احیا نشده است و همین امر باعث شده است که بازدهی بازیابی کروم حتی در زمانی که از

احیا می‌شود. این عامل در کنار احیاپذیری پایین فاز $NiCr_2O_4$ که مقداری از نیکل موجود رو در خود دارد، باعث می‌شود که راندمان احیای مولیبدن نسبت به نیکل به مقدار قابل ملاحظه‌ای بیشتر باشد.

شکل (۳) الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود آلیاژهای به‌دست آمده از دو فاز تشکیل شده‌اند. فاز اصلی در این آلیاژها فاز γ -FCC Ni_{17} با شماره فایل JCPDS-96-901-3032 می‌باشد. با توجه به اینکه در اینجا احتمال وجود نیکل خالص بسیار کم است، این فاز در واقع یک محلول جامد از عناصر مختلف مانند مولیبدن و کروم در نیکل با ساختار FCC است [۲۴-۲۳].



شکل (۳): الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه‌های سنتز شده.

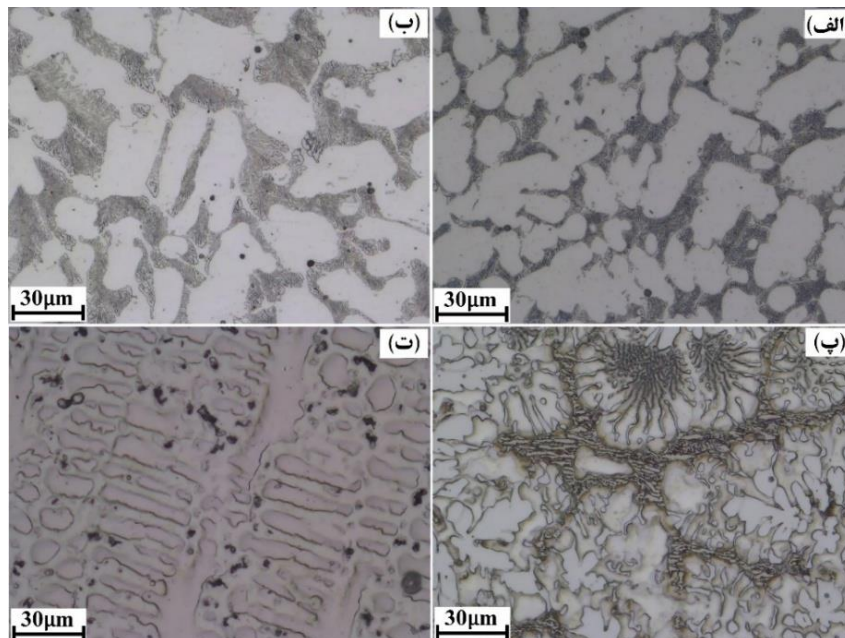
فاز دوم که در تمامی نمونه‌ها به‌جز Al-100 مشاهده می‌شود، ترکیب بین‌فلزی Mo_2Ni_3Si با شماره فایل JCPDS-00-15-0489 می‌باشد [۲۵]. این ترکیب در واقع یک فاز لاهه با ترکیب شیمیایی AB_2 و شبکه $MgZn_2$ با ساختار بلوری هگزاگونال ساختار لاهه^۸ موسوم به C14 است که در آن مولیبدن در موقعیت عنصر A و نیکل و سیلیسیم در موقعیت عنصر B قرار دارند و ترکیب شیمیایی آن به صورت $(Ni_3Si)Mo_2$ می‌باشد [۲۶]. بررسی مقاطع نمودار سه تایی Ni-Cr-Mo در دماهای مختلف [۲۷] نشان داد در این سیستم آلیاژی ترکیباتی با ساختار بلوری مشابه با ترکیب Mo_2Ni_3Si تشکیل نمی‌شود، که در آن سیلیسیم بتواند جانشین عنصر دیگری شود و ترکیب بین فلزی Mo_2Ni_3Si

بازدهی نیکل و مولیبدن نشان می‌دهد که احتمالاً بازیابی کروم در این نمونه بیشتر از این مقدار بوده است، اما پاشش مذاب و کاهش فلز جمع‌آوری شده منجر به کمتر شدن بازدهی این عنصر نسبت به مقدار واقعی شده است. مقایسه بازدهی بازیابی نیکل و مولیبدن نشان می‌دهد در تمامی نمونه‌ها، بازدهی احیای مولیبدن بیشتر از نیکل است. دلیل این امر را می‌توان از دو منظر مورد بررسی قرار داد. اولین عامل می‌تواند تشکیل ترکیبات کمپلکس مانند $NiCr_2O_4$ باشد. در بررسی‌های ترمودینامیکی که توسط نویسندگان با نرم‌افزار فکت سیج انجام شد، نشان داده شد که در این سیستم واکنشی امکان تشکیل این ترکیب از منظر ترمودینامیکی میسر می‌باشد. در آزمون‌های تجربی نیز تشکیل این ترکیب به اثبات رسید [۱۸]. محققین معتقدند به دلیل اینکه تغییرات انرژی آزاد تشکیل ترکیبات اکسیدی مانند $NiCr_2O_4$ به‌شدت منفی می‌باشد [۱۹] تشکیل این نوع ترکیبات در حین فرایندهایی که در دمای بالا انجام می‌شود محتمل است [۲۰]. آنها نشان دادند که اکسیدهای نیکل و کروم در این وضعیت نسبت به زمانی که این ترکیبات به صورت NiO و Cr_2O_3 هستند، اکتیویته کمتری دارند [۲۱-۲۲]. همین امر باعث می‌شود نیرومحرکه ترمودینامیکی برای احیای این عناصر هنگامی که در ساختار $NiCr_2O_4$ قرار دارند کاهش یابد و احیاپذیری این عناصر سخت‌تر شود. این امر می‌تواند باعث کاهش بازدهی احیای کروم و مخصوصاً نیکل در این واکنش‌ها در مقایسه با مولیبدن باشد. از دیگر دلایل این پدیده می‌توان به تفاوت در سینتیک واکنش‌های احیای مولیبدن و نیکل توسط آلومینیم و سیلیسیم اشاره کرد. از آنجا که دمای ذوب NiO برابر $1955^\circ C$ و دمای ذوب MoO_3 برابر $795^\circ C$ است، انتظار می‌رود که سرعت واکنش احیای اکسید مولیبدن توسط احیاکننده‌ها مخصوصاً آلومینیم، بیشتر از احیای اکسید نیکل توسط این عناصر باشد [۱۵]. زیرا در دمای $795^\circ C$ ، در واکنش احیای اکسید مولیبدن، هر دو جزء مواد اولیه در حالت مذاب هستند که همین امر سطح تماس اجزای واکنش را افزایش و سد سینتیکی آن را تا حدودی کاهش می‌دهد و باعث افزایش سرعت واکنش

احتمالاً مربوط به یکی از سیلیساید های نیکل مانند Ni_3Si_2 است که در ادامه مورد بررسی بیشتری قرار می گیرد [۳۰]. در پژوهشی که توسط جینگ و همکارانش [۳۱] بر روی آلیاژهای Ni-Mo-Si صورت گرفته است نیز این پیک مشاهده شده است که در آنجا نیز به دلیل ضعیف بودن شدت پیک و تعداد کم پیک های مربوطه، این فاز شناسایی نشده است.

شکل (۴) تصاویر میکروسکوپ نوری از نمونه های سنتز شده را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود نمونه های Al50 و Al50ex1.1 دارای ساختاری دوفازی و کاملاً مشابه می باشند. یک فاز دندریتی سفید رنگ که قسمت عمده همه آلیاژها را تشکیل داده است و یک فاز لایه ای مشابه با ساختارهای یوتکتیک که در فضای بین دندریتی تشکیل شده است.

را به وجود آورد. با توجه به این نمودارها به نظر می رسد، وجود سیلیسیم در آلیاژهای تولیدی، شرایط لازم برای تشکیل این فاز را به وجود آورده است. محققین نیز تأیید کرده اند که وجود سیلیسیم در این آلیاژها محرک تشکیل این ترکیب بین فلزی می باشد [۲۹-۲۸]. وجود پیک های شدیدتر مربوط به این فاز در دو نمونه Al50ex1.1 و Al50ex1.2 نشان می دهد که مقادیر بیشتری از این فاز در این دو نمونه تشکیل شده است که رابطه مستقیمی با مقدار سیلیسیم موجود در این نمونه ها دارد. همان طور که مشاهده می شود در نمونه Al50ex1.2 یک پیک اضافی نسبت به نمونه های قبلی مشاهده می شود که مربوط به هیچ کدام از فازهای شناسایی شده نیست. این امر نشان می دهد که احتمالاً یک فاز جدید در این نمونه تشکیل شده است. بررسی های صورت گرفته توسط دیگر محققین نشان داده است که این پیک



شکل (۴): تصاویر میکروسکوپ نوری از نمونه های: الف) Al50، ب) Al50ex1.1، پ) Al50ex1.2 و ت) Al100 پس از سنتز خود احتراقی.

می شود در این نمونه ها، این فاز دندریتی توسط یک ساختار یوتکتیکی بین دندریتی احاطه شده است که محققین معتقدند این ساختار یوتکتیکی متشکل از دو فاز $Ni_7-FCC+Mo_2Ni_3Si$ می باشد [۲۶]. مقایسه دو شکل (۴-الف) و (۴-ب) نشان می دهد

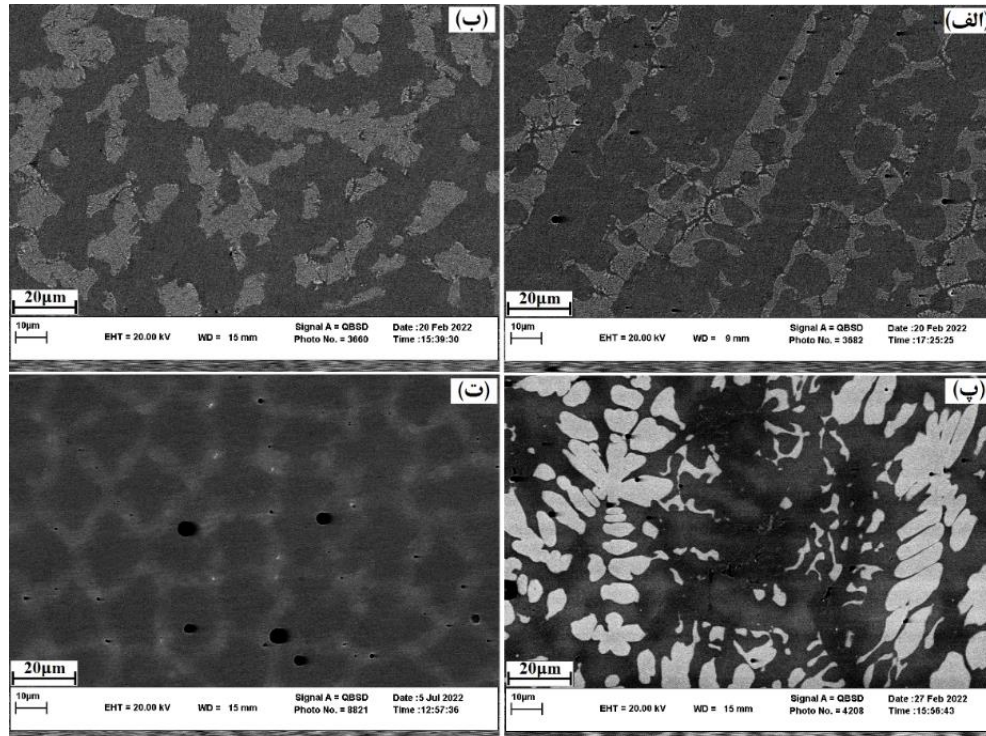
با توجه به تصاویر متالوگرافی و نتایج حاصل از آزمون پراش اشعه ایکس و مقایسه آن با نتایج دیگر محققین [۳۰ و ۳۲] می توان گفت که فاز دندریتی، فاز پرویوتکتیک Ni_7-FCC می باشد که فاز اصلی در آلیاژهای مورد بررسی است. مشاهده

نمونه دارند، نشان دادند که این فاز لایه‌ای در واقع همان ساختار حاصل از واکنش یوتکتیک است که در آن فازهای Ni₇-FCC و Mo₂Ni₃Si به صورت لایه لایه در کنار هم قرار گرفته‌اند. ایشان معتقدند لایه‌های Mo₂Ni₃Si که در حین واکنش یوتکتیک تشکیل شده‌اند، تمایل دارند که به فاز پرویوتکتیک Mo₂Ni₃Si بپیوندند و از حالت لایه‌ای خارج شوند. دلیل این امر می‌تواند تمایل به کاهش انرژی فصل مشترک این فاز در ریزساختار یوتکتیک باشد. به هم پیوستن فاز Mo₂Ni₃Si در ساختار یوتکتیک و تشکیل گلبه‌های درشت‌تر، باعث می‌شود که به جای ساختار یوتکتیک، فاز Ni₇-FCC فاز پیوسته در این نمونه باشد. به منظور بررسی بیشتر فاز گلبه‌گی شکل تشکیل شده، آزمون ریزسختی سنجی ویکرز در بار ۲۵ گرم بر روی این فاز انجام شد. نتایج نشان داد سختی این فاز برابر ۸۰۲±۱۲ ویکرز است که در مقایسه با سختی فاز اولیه تشکیل شده در نمونه Al-50 که برابر ۲۱۹±۸ است، بسیار بیشتر می‌باشد که نشان می‌دهد فاز اولیه تشکیل شده در این دو نمونه کاملاً متفاوت هستند. با توجه به سختی بالای فاز گلبه‌گی شکل و بررسی فازهای قابل تشکیل در این سیستم آلیاژی و مقایسه آن با نتایج آزمون پراش اشعه ایکس می‌توان با اطمینان بیشتری گفت که این فاز گلبه‌گی شکل، همان فاز بین‌فلزی Mo₂Ni₃Si است که در پژوهش‌های دیگر محققین نیز به آن اشاره شده است [۳۲-۳۰]. همان‌طور که در شکل (۴-پ) مشاهده می‌شود برخلاف دو نمونه دیگر، در نواحی بین دندریتی یک فاز پیوسته با ریزساختاری شبه یوتکتیکی وجود دارد که علیرغم مقدار بسیار کم به صورت پیوسته در مرز دندریت‌ها توزیع شده است. با مقایسه الگوهای پراش اشعه ایکس با تصاویر میکروسکوپ نوری می‌توان گفت احتمالاً این ریزساختار شامل ترکیباتی می‌باشد که پیک ناشناس ذکر شده در بالا مربوط به آن می‌باشد که در ادامه مورد بررسی قرار می‌گیرد. ریزساختار شکل (۴-ت) که مربوط به نمونه آلومینوترمی می‌باشد، نشان می‌دهد که عدم وجود سیلیسیم در ترکیب شیمیایی این آلیاژ باعث شده است که ساختار کاملاً تک فاز باشد و ترکیبات بین‌فلزی که در نمونه‌های

که نمونه Al50ex1.1 نسبت به نمونه Al50 مقدار فاز یوتکتیک بیشتری دارد که با نتایج آزمون پراش اشعه ایکس در تطابق است. این امر به دلیل سیلیسیم بالاتر این نمونه می‌باشد که باعث شده است ترکیب شیمیایی آلیاژ سنتز شده به نقطه یوتکتیک نزدیک‌تر باشد. انجام آزمون ریزسختی سنجی ویکرز در بار ۲۵ گرم بر روی فازهای مشاهده شده در نمونه Al-50 نشان داد که سختی فاز سفید رنگ برابر ۲۱۹±۸ و سختی ساختار یوتکتیکی برابر ۴۰۵±۱۱ است. با در نظر گرفتن این دو عدد سختی در کنار دیگر نتایج ذکر شده با اطمینان بیشتری می‌توان گفت که این فاز سفید رنگ، فاز پرویوتکتیک Ni₇-FCC است که سختی کمتری دارد و ساختار یوتکتیک که سختی بیشتری دارد ساختاری دوفازی از Ni₇-FCC+Mo₂Ni₃Si است که به دلیل دارا بودن مقدار زیادی فاز بین‌فلزی Mo₂Ni₃Si که سختی در حدود HV ۱۱۰۰ دارد [۳۳]، سختی بیشتری را از خود نشان داده است. شکل (۴-پ) تصویر به دست آمده از میکروسکوپ نوری برای نمونه Al50ex1.2 را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، علیرغم اینکه نتایج آزمون پراش اشعه ایکس در این نمونه نیز مشابه با دو نمونه Al50ex1.1 و Al50 می‌باشد، اما ریزساختار این نمونه با دو نمونه دیگر تفاوت اساسی دارد. در این نمونه سه فاز با مورفولوژی‌های متفاوت دیده می‌شود. یک فاز با مورفولوژی گلبه‌گی^۹ که قسمت زیادی از نمونه را تشکیل داده است و به صورت ناپیوسته در نمونه پراکنده شده است. محققین با بررسی ریزساختارهای مشابه با این نمونه در آلیاژهای Ni-Mo-Si، حاوی مقادیر بیشتر از ۱۳ و ۱۶ درصد اتمی سیلیسیم و مولبدن، نشان دادند این مورفولوژی مربوط به فاز اولیه یا همان فاز پرویوتکتیک Mo₂Ni₃Si است [۳۲-۳۰]. بررسی تصاویر متالوگرافی مربوط به نمونه Al50ex1.2 نشان می‌دهد که فاز گلبه‌گی شکلی که در بالا مورد بحث قرار گرفت توسط یک فاز سفید رنگ پیوسته احاطه شده است. و حتی در برخی قسمت‌ها این دو فاز به صورت لایه‌ای، مشابه با ساختار یوتکتیک در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند. زو و همکارانش^{۱۱} [۳۲] در بررسی آلیاژهای Ni-Mo-Si که ترکیب شیمیایی نزدیک به این

به منظور بررسی دقیق تر ریزساختار نمونه های سنتز شده، از سطح مقطع آنها تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به دست آمد که در شکل (۵) نشان داده شده است.

دیگر وجود داشت در این نمونه تشکیل نشود و فقط یک ساختار دندریتی که ناشی از انجماد مذاب می باشد در آن وجود دارد که در تطابق با نتایج آزمون پراش اشعه ایکس می باشد.



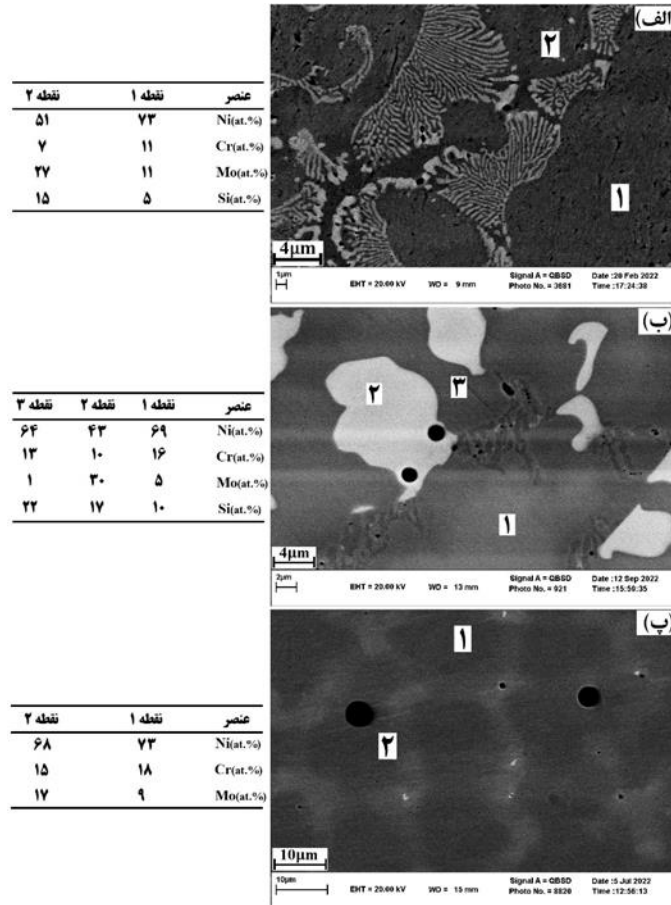
شکل (۵): تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه های: الف) Al50، ب) Al50ex1.1، پ) Al50ex1.2 و ت) Al100 پس از سنتز خود احتراقی.

نمونه Al50ex1.2 همان طور که در تصاویر میکروسکوپ نوری هم نشان داده شد مورفولوژی فاز Mo_2Ni_3Si کاملاً متفاوت می باشد و به صورت گلبرگی شکل به صورت یکنواخت در تمام زمینه توزیع شده است. وجود مقادیر زیاد سیلیسیم باقیمانده از فرایند احیا باعث شده است که بخش زیادی از آلیاژ سنتز شده را فاز Mo_2Ni_3Si تشکیل دهد. در این نمونه برخلاف دو نمونه قبلی یک ناحیه سیاه رنگ نیز در بین نواحی خاکستری دیده می شود. با توجه به اینکه تصاویر با استفاده از آشکار الکترون برگشتی تهیه شده است، انتظار می رود این نواحی دارای عناصر سنگین کمتری باشد که نیاز به بررسی بیشتری دارد. بررسی تصویر مربوط به نمونه Al100 نشان می دهد که این نمونه علیرغم تک فاز بودن دارای دو ناحیه با درخشش متفاوت می باشد. یک

همان طور که مشاهده می شود سه نمونه آلومینو-سیلیکوترمی دارای ساختاری دوفازی با رنگ های متفاوت هستند و در مقابل نمونه Al100 دارای ساختاری تک فاز می باشد. در نمونه های Al50 و Al50ex1.1 مشابه با تصاویر متالوگرافی ریزساختار کاملاً مشابه می باشد. از آنجاکه تصاویر با استفاده از آشکارگر الکترون برگشتی تهیه شده است، نواحی تیره رنگ در واقع می تواند فاز محلول جامد Ni_{γ} -FCC باشد و فاز روشن احتمالاً ترکیب بین فلزی Mo_2Ni_3Si است که به دلیل اینکه حاوی مقدار بسیار زیادی مولیبدن می باشد، به صورت روشن تر ظاهر شده است. با بررسی تصاویر این دو نمونه مشخص است که این دو فاز در برخی نواحی به صورت لایه ای در کنار هم قرار گرفته اند که بیانگر وجود یک ساختار یوتکتیکی می باشد؛ اما در مقابل در

عناصر آلیاژی در این آلیاژها باعث ایجاد تحت انجماد ترکیبی در جلوی جبهه انجماد می‌شود که این امر باعث ایجاد ساختار دندریتی در این آلیاژها می‌شود [۳۴]. با هدف شناخت بهتر فازها و نواحی متفاوت تشکیل شده در نمونه‌های سنتز شده، آنالیز شیمیایی نقطه‌ای EDS بر روی فازهای مشاهده شده انجام شد که در شکل (۶) آورده شده است.

شبکه پیوسته با رنگ روشن‌تر در ساختار دیده می‌شود که دارای مرز مشخصی با نواحی تیره رنگ تصویر نمی‌باشد. به همین دلیل نمی‌توان آن را به عنوان یک فاز مجزا در نظر گرفت و فقط تفاوت در غلظت عناصر آلیاژی منجر به ایجاد این ساختارها شده است. تشکیل این ساختارهای دندریتی در آلیاژهای تک فاز عمدتاً به جدایش عناصر آلیاژی ارتباط داده شده است. پس زدن



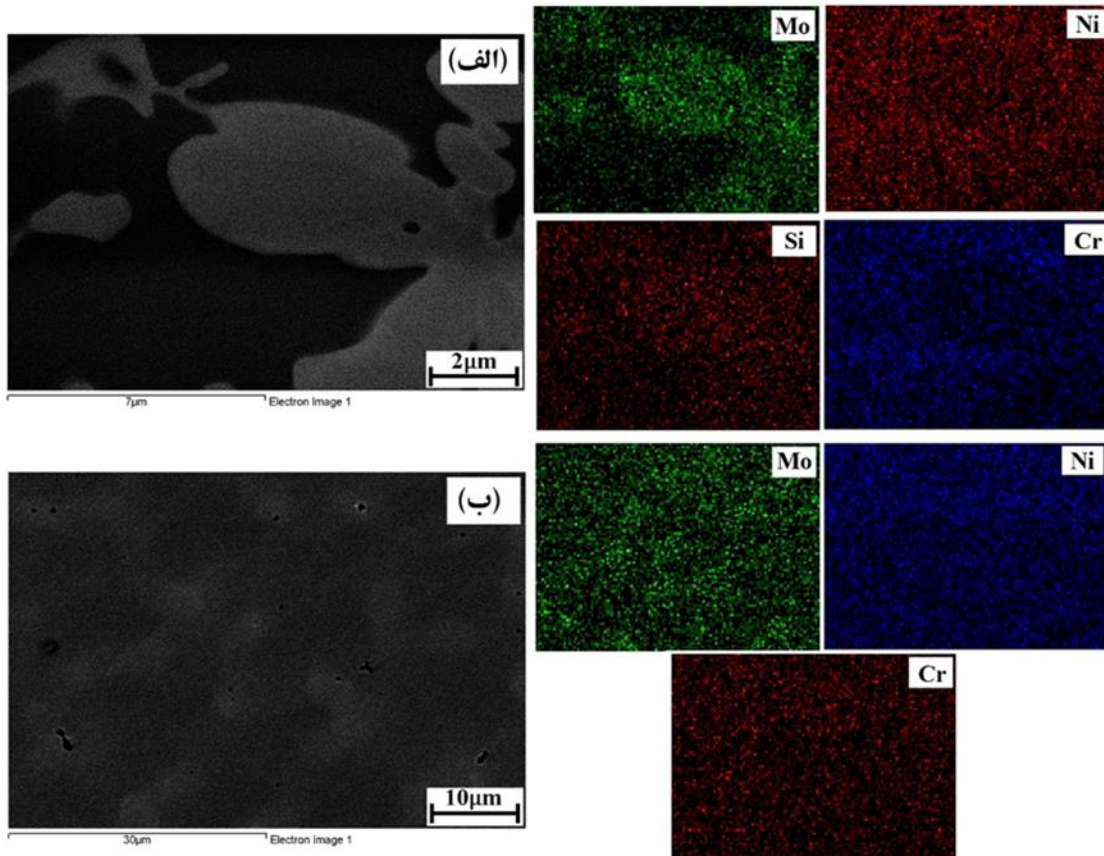
شکل (۶): آزمون آنالیز شیمیایی نقطه‌ای EDS بر روی فازهای مشاهده شده در نمونه‌های: الف) A150، ب) A150ex1.2 و ج) A1100.

فاز غنی از مولیبدن Mo_2Ni_3Si از حالت محلول جامد خارج شده‌اند. از طرف دیگر فاز Mo_2Ni_3Si نیز که در اثر جدایش مولیبدن و سیلیسیم تشکیل می‌شود، غلظت بالایی از این عناصر را دارد. به دلیل نسبت وزنی بالای مولیبدن در این فاز و جرم اتمی بالای این عنصر نسبت به نیکل، انتظار می‌رود که این فاز در تصاویر حاصل از آشکارگر BSE به صورت روشن‌تر ظاهر شوند که با نتایج حاصل از آنالیز نقطه‌ای و تصاویر ریزساختاری

بررسی آنالیز شیمیایی نقاط (۱) و (۲) در شکل‌های (۶-الف) و (۶-ب) نشان می‌دهد نشان می‌دهد که فاز تیره رنگ به طور قابل ملاحظه‌ای غنی از نیکل و کروم و فاز روشن غنی از مولیبدن و سیلیسیم می‌باشند. همان‌طور که قبلاً در بررسی الگوهای پراش اشعه ایکس گفته شد، فاز Ni_7 -FCC در واقع یک محلول جامد از کروم، مولیبدن، سیلیسیم و آلومینیم در نیکل است که در اینجا مقدار زیادی از مولیبدن و سیلیسیم محلول در آن، به دلیل تشکیل

سفیدرنگ که مربوط به ترکیب بین فلزی Mo_2Ni_3Si است غنی از مولیبدن و سیلیسیم می‌باشد. از طرف دیگر مشاهده می‌شود که فاز زمینه که محلول جامد Ni_7-FCC است غلظت بالاتری از کروم را در خود جای داده است.

به‌دست آمده در تطابق است. شکل (۷-الف) نقشه اشعه ایکس مربوط به نمونه $Al50ex1.2$ را نشان می‌دهد. در این شکل توزیع عناصر آلیاژی در فازهای مختلف موجود در این نمونه به خوبی مشخص است. همان‌طور که قبلاً نیز نشان داده شد، فاز



شکل (۷): نقشه اشعه ایکس و توزیع عناصر در فازهای مختلف مربوط به نمونه‌های: الف) $Al50ex1.2$ و ب) $Al100$.

پریکان و همکارانش^[۳۵] بر روی جوشکاری آلیاژهای Ni-Cr-Mo انجام دادند، مشاهده شد در این آلیاژها مولیبدن برخلاف کروم تمایل زیادی به جدایش از خود نشان می‌دهد. این امر باعث می‌شود که در آلیاژهایی که انتظار تشکیل ساختار یوتکتیک وجود ندارد، این ریزساختار در فضای بین دندریتی به وجود آید.

مقایسه نتایج آزمون آنالیز نقطه‌ای بر روی نمونه $Al100$ که در شکل (۶-پ) نشان داده شده است، مشاهده می‌شود که جدایش مولیبدن در حین انجماد باعث ایجاد این ریزساختار غیریکنواخت شده است. جدایش مولیبدن در نواحی مختلف در نقشه اشعه ایکس مربوط به این نمونه (۶-ب) نیز به خوبی مشهود است. جدایش مولیبدن در نواحی مختلف در نقشه اشعه ایکس مربوط به این نمونه (۶-ب) نیز به خوبی مشهود است. در پژوهشی که

۴- نتیجه گیری

۱- علیرغم اینکه دمای آدیباتیک تمامی مخلوط‌های پودری بالاتر از معیار مرز انف است، در نمونه Si100 واکنش سنتز به صورت خود پیشرونده انجام نشد. واکنش پذیری پایین سیلیسیم در حالت جامد می‌تواند دلیل اصلی این پدیده باشد.

۲- افزودن مقادیر ۲۰٪ آلومینیم اضافی نسبت به مقدار استوکیومتری، باعث می‌شود بازدهی بازیابی کروم به ۵۲٪ برسد، این در حالی است که تغییر چندان در بازدهی بازیابی نیکل و مولیبدن به وجود نیامده است. از طرف دیگر وجود آلومینیم اضافی در مخلوط پودر اولیه باعث می‌شود مقدار سیلیسیم باقیمانده در محصول نهایی افزایش یابد.

۳- بررسی ریزساختاری نشان داد وجود سیلیسیم باقیمانده در محصولات حاصل از سنتز احتراقی به روش آلومینو-سیلیکوترمی باعث می‌شود که مقدار قابل توجهی از فاز Mo_2Ni_3Si در زمینه Ni_3FCC تشکیل شود.

۴- در آلیاژهای سنتز شده به روش آلومینوترمی، مولیبدن برخلاف کروم جدایش بسیار شدیدی را از خود نشان داده است که همین امر باعث ایجاد یک شبکه پیوسته از غنی از مولیبدن در ریزساختار می‌شود.

۵- مراجع

[۱] س. س. خلیفه سلطانی، ر. ابراهیمی کهریزسنگی و ف. نعیمی، "بررسی رفتار سینتیکی اکسیداسیون ایزوترم دمای بالای پوشش‌های MCrAlY اعمال شده به روش HVOF"، فرایندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۰، شماره ۳، صفحه ۸۰-۶۷، ۱۳۹۵.

[۲] ر. سحرخیز، ض. والقی، م. میرجانی و س. تقی‌رمضانی، "مقایسه ریزساختار و مقاومت به اکسیداسیون دما بالای پوشش‌های NiCrAlY ایجاد شده به روش پاشش پلاسمایی اتمسفری (APS) و پاشش پلاسمایی با غلاف جامد محافظ (SSPS)"، فرایندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۵، شماره ۲، صفحه ۸۲-۶۵، ۱۴۰۰.

[3] A. Mishra, "Corrosion Study of Base Material and Welds of a Ni-Cr-Mo-W Alloy", Acta Metall. Sin. English Lett. vol. 30, no. 4, pp. 326-332, Apr. 2017.

[4] J. R. Hayes, J. J. Gray, A. W. Szmody & C. A. Orme, "Inhibiting Effects of Nitrates on the Passive Film Breakdown of Alloy 22 in Chloride

به منظور بررسی کمی میزان جدایش عناصر در حین انجماد، پارامتری تحت عنوان k تعریف شده است که بیانگر نسبت غلظت عنصر در مرکز دندریت به غلظت عنصر در آلیاژ می‌باشد. جدول (۵) مقادیر k برای سه عنصر Ni، Cr و Mo را نشان می‌دهد.

جدول (۵): میزان ضریب جدایش برای عناصر نیکل، کروم و مولیبدن در نمونه Al-100.

عنصر	نیکل	کروم	مولیبدن
مقدار k	۱،۰۶	۰،۹۸	۰،۶۹

این عدد معیاری از میزان جدایش عناصر است. هر چقدر مقدار k به یک نزدیک باشد، بیانگر این امر است که میکروجدایش کمتری اتفاق افتاده است. مقادیر به دست آمده برای k نشان می‌دهد مولیبدن جدایش شدیدتری را نسبت به کروم از خود نشان داده است. بررسی دیگرام فازی آلیاژهای سه تایی Ni-Cr-Mo نشان می‌دهد که دلیل انحلال کمتر مولیبدن نسبت به کروم در نیکل، در مسیر انجماد و سرمایش تا دمای محیط، جدایش بیشتر مولیبدن نسبت به کروم قابل انتظار است. از طرفی بررسی نمودار فازی دو تایی نیکل-مولیبدن و نیکل-کروم نشان می‌دهد که دامنه انجماد آلیاژهای نیکل-مولیبدن نسبت به نیکل-کروم بسیار بیشتر است که این امر نیز در جدایش بیشتر مولیبدن در حین انجماد مؤثر می‌باشد. سفالو و همکاران [۳۶] با انجام شبیه‌سازی و آزمون‌های تجربی بر روی آلیاژهای Ni-Cr-Mo، با غلظت‌های متفاوت از Cr و Mo، نتایج مشابهی را گزارش کرده‌اند. در پژوهش صورت گرفته توسط این محققین، نشان داده شد که اختلاف غلظت Cr در مرکز دندریت‌ها و مرز دندریت‌ها در حد نوسانات جزئی می‌باشد، اما برخلاف آن، مولیبدن اختلاف غلظت زیادی را در مرکز و مرز دندریت‌ها از خود نشان داده است. دیال و همکارانش [۳۷] نشان دادند که این گونه میکروجدایش‌ها که در حین انجماد در آلیاژهای تک فاز اتفاق می‌افتد، به دلیل اینکه جدایش در فواصل کوتاهی ایجاد می‌شود، با عملیات حرارتی آنیلینگ می‌تواند حذف شود.

- [15] H-Y. Zhu, R. Gao, W-T. Jin, L-W. Qiu & Z-L. Xue, "Reduction characteristics of molybdenum trioxide with aluminum and silicon", *Rare Met*, vol. 37, no. 7, pp. 621–624, 2018.
- [16] H-Y. Wang, G-H. Zhang & K-C. Chou, "Preparation of Low-Carbon and Low-Sulfur Fe-Cr-Ni-Si Alloy by Using CaSO₄-Containing Stainless Steel Pickling Sludge", *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 51, no. 5, pp. 2057–2067, 2020.
- [17] D. R. Gaskell, "Introduction to the Thermodynamics of Materials", 4th ed. New York: Taylor & Francis, 2003.
- [18] M. Tahari, J. Vahdati Khaki & M. Mirjalili, "Microwave-Assisted Combustion Synthesis of Ni-Cr-Mo Superalloy Using Mixed Oxides: Mechanism and Thermodynamics Aspects", *Metall. Mater. Trans. A*, 2023, doi: 10.1007/s11661-023-07038-4.
- [19] S. C. Kung, "Gibbs energy of formation of nickel chromite", *Metall. Trans. B*, vol. 22, no. 5, pp. 673–675, 1991.
- [20] H. Edris, D. G. McCartney & A. J. Sturgeon, "Microstructural characterization of high velocity oxy-fuel sprayed coatings of Inconel 625", *J. Mater. Sci*, vol. 32, no. 4, pp. 863–872, 1997.
- [21] X. D. Cheng, J. Min, Z. Q. Zhu & W. P. Ye, "Preparation of high emissivity NiCr 20 4 powders with a spinel structure by spray drying", *Int. J. Miner. Metall. Mater*, vol. 19, no. 2, pp. 173–178, 2012.
- [22] E. B. Rudnyi, E. A. Kaibicheva, L. N. Sidorov, M. T. Varshavskii & A. N. Men, "(Ion + molecule) equilibrium technique applied to the determination of the activities of Cr₂O₃ and NiO. Standard molar Gibbs energy of formation of NiCr₂O₄", *J. Chem. Thermodyn*, vol. 22, no. 7, pp. 623–632, 1990.
- [23] G. Gunduz-Meric, S. Kaytakoglu & L. Degirmenci, "Catalytic performance of silica covered bimetallic nickel-iron encapsulated core-shell microspheres for hydrogen production", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 60, pp. 34547–34556, Dec. 2020.
- [24] O. V. Chernyshova, D. K. Kanagatov & D. V. Drobot, "Production of nickel-cobalt concentrate in rhenium-containing refractory alloy processing", *Russ. J. Non-Ferrous Met*, vol. 58, no. 1, pp. 55–60, Jan. 2017.
- Environment", *Corrosion*, vol. 62, pp. 491-499, 2006.
- [5] A. K. Mishra & D. W. Shoesmith, "Effect of Alloying Elements on Crevice Corrosion Inhibition of Nickel-Chromium-Molybdenum-Tungsten Alloys Under Aggressive Conditions: An Electrochemical Study", *Corrosion*, vol. 70, pp. 721-731, 2014.
- [6] P. Clook, "NACE International", Denver, Colorado, 1996, NACE-96412.
- [7] J. H. Lee, S. K. Ko & C. W. Won, "Combustion characteristics of TiO₂/Al/C system", *Mater. Res. Bull*, vol. 36, no. 7–8, pp. 1157–1167, 2001.
- [8] G. Liu, J. Li & K. Chen, "Combustion synthesis of refractory and hard materials: A review", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, vol. 39, pp. 90–102, 2013.
- [9] F. Kaya, M. Yetiş, G. İ. Selimoğlu & B. Derin, "Influence of Co content on microstructure and hardness of AlCo_xCrFeNi (0 ≤ x ≤ 1) high-entropy alloys produced by self-propagating high-temperature synthesis", *Eng. Sci. Technol. an Int. J*, vol. 27, 2022.
- [10] J. Feizabadi, J. Vahdati Khaki, M. Haddad Sabzevar, M. Sharifitabar & S. Aliakbari Sani, "Fabrication of in situ Al₂O₃ reinforced nanostructure 304 stainless steel matrix composite by self-propagating high temperature synthesis process", *Mater. Des*, vol. 84, pp. 325–330, Nov. 2015.
- [11] P. Zhang, T. Xia, G. Zhang & L. Yan, "Study on preparation of Ti powder by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) with magnesiothermit reductive process", *Mater. Sci. Forum*, vol. 575–578, pp. 1086–1092, 2008.
- [12] A. Chakraborti, N. Vast & Y. Le Godec, "Synthesis of boron carbide from its elements at high pressures and high temperatures", *Solid State Sci*, vol. 104, p. 106265, 2020.
- [13] M. Sharifitabar, J. Vahdati Khaki & M. Haddad Sabzevar, "Effects of Fe additions on self propagating high temperature synthesis characteristics of TiO₂-Al-C system", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, vol. 47, pp. 93–101, 2014.
- [14] B. Paul, J. Kishor, A. Chatterjee, S. Majumdar, V. Kain, G.K. Dey, "A study on feasibility of preparation of W-Cr-Si alloys by silicothermic reduction and characterization of as cast co-reduced alloy", *J. Alloys Compd*, vol. 701, pp. 864e-869, 2017.

- [33] Y. W. Xu & H. M. Wang, "Microstructure and wear properties of laser melted γ -Ni/Mo₂Ni₃Si metal silicide 'in situ' composite", *Mater. Lett.*, vol. 61, no. 2, pp. 412–416, Jan. 2007.
- [34] U. Kumar Mohanty & H. Sarangi, "Solidification of Metals and Alloys", in *Casting Processes and Modelling of Metallic Materials*, IntechOpen, 2021, pp. 1–22.
- [35] M. J. Perricone & J. N. Dupont, "Effect of composition on the solidification behavior of several Ni-Cr-Mo and Fe-Ni-Cr-Mo alloys", *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 37, no. 4, pp. 1267–1280, Apr. 2006.
- [36] S. A. Cefalu & M. J. M. Krane, "Comparison of predictions of microsegregation in the Ni-Cr-Mo system to experimental measurements", *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 454–455, pp. 371–378, Apr. 2007.
- [37] K. Dyal Ukabhai, I. A. Mwamba & L. A. Cornish, "Studies of Co-Fe-Pd Alloys in the As-Cast Condition & After Annealing at 1000 and 650 °C", *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 41, no. 4, pp. 567–585, Aug. 2020.
- [25] A. Ghasemi & M. Pouranvari, "Intermetallic phase formation during brazing of a nickel alloy using a Ni-Cr-Si-Fe-B quinary filler alloy", *Sci. Technol. Weld. Join.*, vol. 24, no. 4, pp. 342–351, May 2019.
- [26] Y. W. Xu & H. M. Wang, "Oxidation behavior of γ / Mo₂ Ni₃ Si ternary metal silicide alloy", *J. Alloys Compd.*, vol. 457, pp. 239–243, 2008.
- [27] S. D. K. John N. DuPont, John & C. Lippold, "Welding metallurgy and weldability of nickel-base alloys", 1st ed. New Jersey: John Wiley & sons, 2009.
- [28] P. Crook, "Development of a new Ni-Cr-Mo alloy", in *CORROSION 96*, 1996.
- [29] R. Awasthi et al, "Corrosion Characteristics of Ni-Based Hardfacing Alloy Deposited on Stainless Steel Substrate by Laser Cladding", *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 48, no. 6, pp. 2915–2926, Jun. 2017.
- [30] P. Zhang, M. Li, H. Yan, J. Chen, Z. Yu & X. Ye, "Microstructure evolution of Ni-Mo-Fe-Si quaternary metal silicide alloy composite coatings by laser cladding on pure Ni", *J. Alloys Compd.*, vol. 785, pp. 984–1000, May 2019.
- [31] J. Liu, J. Zhang, L. Deng & G. Hao, "Microstructure and corrosion behaviour of laser-cladded γ -Ni/Mo₂ Ni₃ Si alloy coating", *Surf. Eng.*, vol. 35, no. 1, pp. 59–65, Jan. 2019.
- [32] Y. W. Xu & H. M. Wang, "Room-temperature dry sliding wear behavior of γ -Ni/Mo₂Ni₃Si metal silicide 'in situ' composites", *J. Alloys Compd.*, vol. 440, no. 1–2, pp. 101–107, Aug. 2007.

۶- پی نوشت

- [1] Self-Propagation High Temperature Synthesis
- [2] Kaya et al
- [3] Feizabadi et al
- [4] Hall et al
- [5] Dautzenberg
- [6] Zhu & Paul
- [7] Face Centered Cubic
- [8] Hexagonal Laves Structure
- [9] Petaloid
- [10] Xu et al
- [11] Perricone
- [12] Cefalu et al
- [13] Dyal et al