

# تولید کامپوزیت TiC در زمینه آلومیناید نیکل به روش سنتز احتراقی انفجاری

علیرضا اسمعیلی علی آبادی<sup>۱</sup>، علی سعیدی<sup>۲</sup>

۱- کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز

۲- استاد، دانشگاه صنعتی اصفهان

A\_Smaili@gmail.com

## چکیده

امکان تولید کامپوزیت TiC-NiAl به روش سنتز احتراقی (انفجار حرارتی) و با استفاده از پودر آلیاژ NiTi<sub>2</sub> (که نسبت به پودرهای عنصری بسیار ارزان قیمت است) مورد بررسی قرار گرفت. از پراش پرتو X جهت شناسایی فازها و از SEM جهت بررسی ساختار تولید شده استفاده شد. نتایج نشان داد تولید کامپوزیت فوق به روش سنتز احتراقی با استفاده از پودر نیکل تیتانیوم به عنوان منبع Ni و Ti به همراه پودر Al و C امکان پذیر می باشد. با افزایش میزان فاز زمینه تا ۶۸٪ واکنش سنتز احتراقی به صورت انفجار حرارتی انجام پذیر است. با حفظ نسبت  $\frac{Ni}{Al} = 1$  نتایج XRD نشان می دهد فاز زمینه ترکیب بین فلزی NiAl است. با افزایش میزان فاز زمینه دمای احتراق کاهش یافته و بررسی های میکروسکوپی نشان می دهد اندازه ذرات استحکام دهنده (TiC) در کامپوزیت کاهش می یابد.

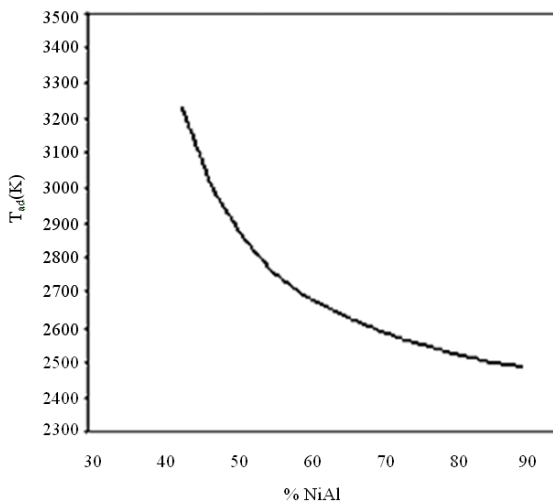
## واژه های کلیدی:

روی، ایندیم، شرایط ریخته گری، آند فداشونده، ظرفیت جریان.

## ۱- مقدمه

یک ماده اساسی در صنعت هوا و فضا و در ساخت پره های توربین های گازی به کار گرفته شده است [۲ و ۳]. با این وجود دو مانع در استفاده این ماده به عنوان ماده مهندسی وجود دارد، یکی انعطاف پذیری کم در دمای محیط و دیگری استحکام و مقاومت خزشی کم در دماهای بالا است [۴]. یکی از روش های ممکن برای افزایش سختی و استحکام دما بالای آلومیناید نیکل استفاده از ذرات سرامیکی سخت و ریز در آنها می باشد.

در میان آلومیناید های نیکل ترکیب بین فلزی NiAl به دلیل خواص فیزیکی و مکانیکی برجسته در سال های اخیر مورد توجه محققین و مهندسين قرار گرفته است [۱]. ترکیب آلومیناید نیکل با ساختار کریستالی B<sub>2</sub> دارای نظم پر دامنه تا حدود (۰/۶Tm) نقطه ذوب بالا، چگالی کم، مقاومت محیطی خوب، هدایت حرارتی بالا، خواص شبه فلزی، دمای انتقال نرمی به تدری متوسط و هزینه مواد خام کم، قابل مقایسه با سوپر آلیاژ های پایه نیکلی می باشد، و به طور گسترده ای به عنوان



شکل (۱): تأثیر افزایش میزان فاز زمینه (NiAl) بر دمای آدیاباتیک (K) T<sub>ad</sub>

تولید محدوده وسیعی از مواد نظیر سرامیک‌های پیشرفته، ترکیبات بین فلزی و کامپوزیت‌ها می‌باشد [۷]. حالت خاصی از فرآیند سنتز احتراقی، فرآیند انفجار حرارتی است که در آن تمامی نمونه تا دمای شروع احتراق (Tig) گرم می‌شود و لذا واکنش در تمام نمونه در یک لحظه شروع می‌شود و در مدت کوتاهی حدود ۱ تا ۵ ثانیه خاتمه می‌یابد. با توجه به سرعت زیاد انجام واکنش، راندمان تولید در این روش بالاست و همچنین به دلیل بالا بودن دمای جبهه احتراق (Tcom) بسیاری از ناخالصی‌ها تاخیر شده و از محیط خارج می‌شوند، لذا محصول نهایی دارای درجه خلوص بالاتری نسبت به روش‌های دیگری است که در این راستا می‌تواند روش مناسبی جهت تولید این نوع کامپوزیت مورد استفاده قرار گیرد [۸].

در این تحقیق هدف تولید کامپوزیت TiC - NiAl به روش سنتز احتراقی انفجاری با استفاده از ترکیب Ti<sub>2</sub>Ni به عنوان ماده اولیه ارزاقیمت به جای عناصر Ti و Ni و اثر آن روی محصول نهایی است. همچنین بررسی امکان تغییر در کسر حجمی فاز زمینه و تقویت کننده در تولید کامپوزیت و تأثیر این تغییر بر روی اندازه، نحوه توزیع و مورفولوژی ذرات TiC می‌باشد.

جدول (۱): مشخصات مواد اولیه مصرفی.

| عنصر               | دانه بندی | درصد خلوص |
|--------------------|-----------|-----------|
| Ti <sub>2</sub> Ni | < ۱۵۰ μm  | > ۹۹٪     |
| Ni                 | < ۵۰ μm   | > ۹۸٪     |
| Al                 | < ۱۰ μm   | > ۹۹٪     |
| C                  | < ۱ μm    | > ۹۹٪     |

در این راستا جهت بهبود کاربرد NiAl از فازهای تقویت کننده ذره‌ای نظیر TiC، TiB<sub>2</sub>، Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، AlN، Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> استفاده شده است [۵]. کاربرد فلزی نوع TiC با مزایای منحصر به فرد نظیر: مقاومت به سایش و سختی بسیار بالا، نقطه ذوب بالا، مقاومت به خوردگی عالی حتی در اسیدهای غلیظ و داغ، چگالی کم، جهت تقویت آلومیناید نیکل مناسب می‌باشد [۶].

نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که استفاده از ذرات TiC در زمینه آلومیناید نیکل، استحکام تسلیم کامپوزیت را نسبت به NiAl خالص سه برابر افزایش می‌دهد. همچنین چقرمگی شکست به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد [۵]. بدین ترتیب کامپوزیت NiAl - TiC می‌تواند با توجه به زمینه سوپر آلیاژ و ذرات سخت TiC استفاده‌های صنعتی خوبی در تولید اجزاء ساختاری دما بالا، پوشش‌های مقاوم به سایش و خوردگی و به عنوان آلیاژساز در صنعت ریخته‌گری داشته باشد. در مجموعه تحقیقات انجام شده در راستای ساخت کامپوزیت کاربید تیتانیوم در زمینه آلومیناید نیکل از روش‌هایی مثل سنتز تراکمی، واکنش حالت جامد به وسیله آلیاژسازی مکانیکی، رخنه‌دهی واکنشی، سنتز دما بالای خود انتشار و همچنین لیزر با توان بالا استفاده شده است که در تمامی این روش‌ها از تیتانیوم عنصری و یا از ذرات ترکیب TiC در مواد اولیه آزمایشات استفاده شده است [۵ و ۶].

فرآیند سنتز احتراقی که براساس خاصیت واکنش‌های گرمازا (ترمیت) عمل می‌کند، روش جدید، اقتصادی و جالب جهت

جدول (۲): مشخصات نمونه‌ها و خلاصه‌ای از نتایج.

| کد نمونه       | درصد وزنی Ti <sub>2</sub> Ni | درصد وزنی Ni | درصد وزنی Al | درصد وزنی C | دمای کوره Tig (K°) | دمای آدیباتیک Tad (K°) | فازهای تولید شده                 | درصد وزنی فاز TiC | مورفولوژی ذرات TiC |
|----------------|------------------------------|--------------|--------------|-------------|--------------------|------------------------|----------------------------------|-------------------|--------------------|
| A <sub>0</sub> | ۷۵/۲                         | ۰            | ۱۳/۲         | ۱۱/۶        | ۱۴۷۳               | ۳۱۳۲/۵                 | کاربید تیتانیوم + آلومیناید نیکل | ۵۸/۲۵             | گوشه‌دار           |
| A <sub>1</sub> | ۵۳/۰                         | ۲۰           | ۱۸/۴         | ۸/۲         | ۱۴۷۳               | ۲۹۹۰                   | کاربید تیتانیوم + آلومیناید نیکل | ۴۱/۰۹             | گوشه‌دار           |
| A <sub>2</sub> | ۴۱                           | ۳۱/۵         | ۲۱/۳         | ۶/۲         | ۱۴۷۳               | ۲۸۵۲                   | کاربید تیتانیوم + آلومیناید نیکل | ۳۲                | گوشه‌دار           |

جدول (۳): مشخصات ترکیب محصول، دمای آدیباتیک و آنتالپی واکنش با افزایش میزان نیکل و آلومینیوم در مواد اولیه مصرفی.

| ضریب x | ترکیب محصول    | دمای آدیباتیک (K°) | آنتالپی واکنش ΔH° (Kj/mol) |
|--------|----------------|--------------------|----------------------------|
| x=0    | TiC-۴۱/۷۵/NiAl | ۳۲۳۱/۵             | -۴۰۶/۶                     |
| x=1    | TiC-۵۸/۹۱/NiAl | ۲۹۹۰               | -۵۲۵                       |
| x=2    | TiC-۶۸/NiAl    | ۲۸۵۲               | -۶۴۳/۴                     |
| x=3    | TiC-۷۴/NiAl    | ۲۷۵۹               | -۷۶۱/۸                     |
| x=4    | TiC-۷۸/NiAl    | ۲۶۸۹               | -۸۸۰/۲                     |
| x=5    | TiC-۸۱/NiAl    | ۲۶۳۸               | -۹۹۸/۶                     |
| x=6    | TiC-۸۳/NiAl    | ۲۶۰۲               | -۱۱۱۷/۰                    |
| x=7    | TiC-۸۵/NiAl    | ۲۵۶۶               | -۱۲۲۵/۴                    |
| x=8    | TiC-۸۶/NiAl    | ۲۵۴۰               | -۱۳۵۳/۸                    |
| x=9    | TiC-۸۷/NiAl    | ۲۵۲۱               | -۱۴۷۲/۲                    |
| x=10   | TiC-۸۸/NiAl    | ۲۵۰۴               | -۱۵۹۰/۶                    |
| x=11   | TiC-۹۰/NiAl    | ۲۴۸۶               | -۱۷۰۹                      |

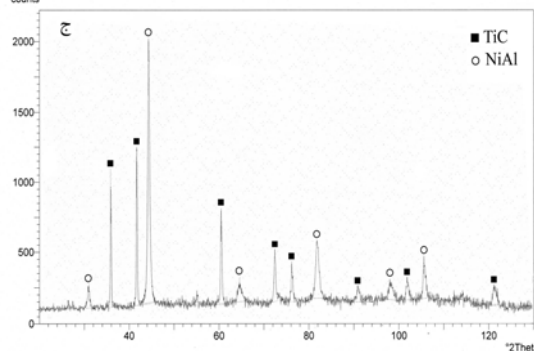
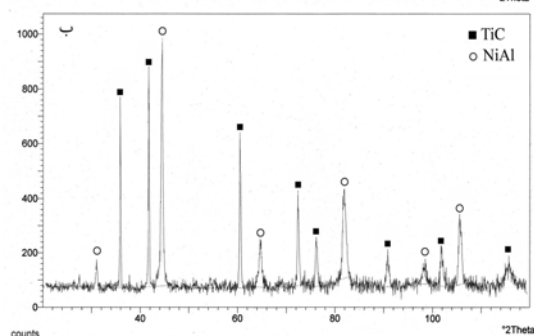
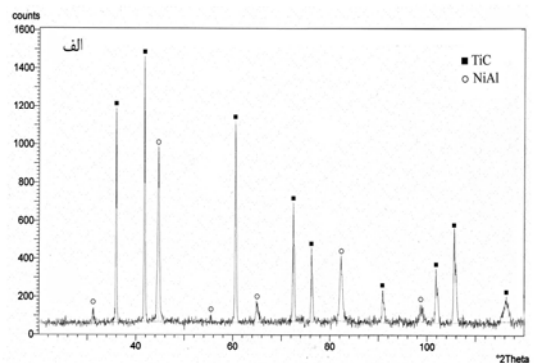
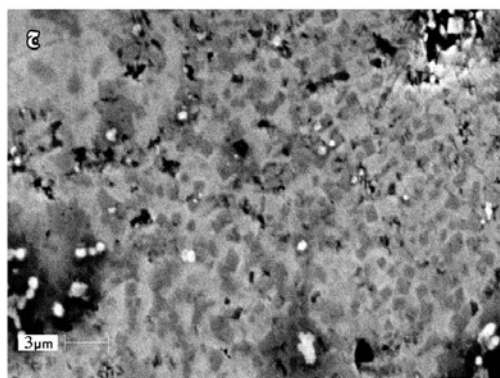
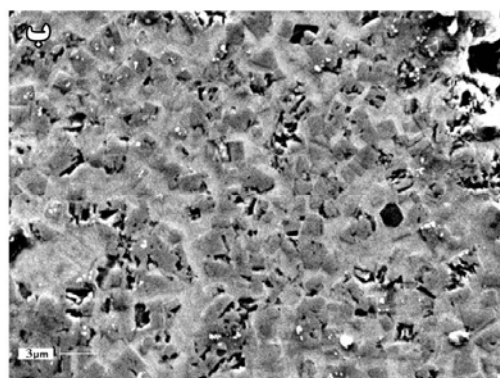
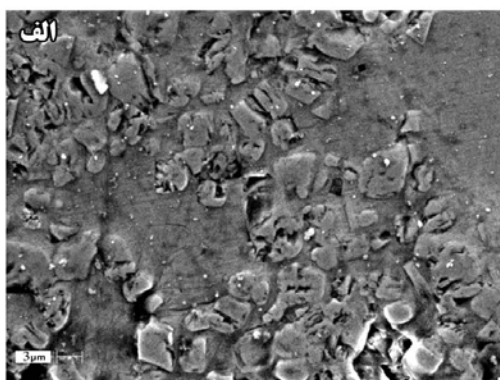
## ۲- روش تحقیق

مواد اولیه شامل پودر Ti<sub>2</sub>Ni، نیکل، آلومینیوم و گرافیت از شرکت MERCK تهیه شد. مشخصات پودرهای مصرفی در جدول (۱) آورده شده است. جهت انجام هر آزمایش پودرهای مورد مصرف بدقت توزین شده و به منظور ایجاد یک مخلوط پودری همگن، مواد اولیه هر نمونه همراه با چهار ساچمه فولادی به قطر هفت میلی‌متر در حضور گاز آرگون به مدت ۱۵ دقیقه توسط آسیاب سیاره‌ای مخلوط شدند. سپس هر یک از نمونه‌ها توسط قالب سمبه و ماتریس، تحت فشار ۱۰Mpa، به پلت‌های استوانه‌ای به قطر ۱۰ میلی‌متر تبدیل شدند. نمونه‌ها جهت خشک شدن در خشک‌کن با دمای ۱۵۰°C به مدت ۱ ساعت

قرار گرفتند. از کوره لوله‌ای با اتمسفر آرگون جهت سنتز نمونه‌ها استفاده شد. دمای شروع واکنش که به صورت تجربی ۱۲۰۰°C به دست آمده بود در نظر گرفته شد و مدت ۱۵ دقیقه به منظور کامل شدن واکنش زمان داده شد. جهت شناسایی ترکیب فازی محصول آزمایش از دستگاه ریفراکتومتر اشعه ایکس مدل Philips Expert با پرتو CuKα استفاده شد و از میکروسکوپ الکترونی SEM برای بررسی ساختار محصول سنتز شده استفاده شد.

## ۳- نتایج و مباحث

جهت بررسی تأثیر افزایش میزان فاز زمینه با حفظ نسبت Ni:Al = 1 بر امکان پذیری واکنش‌های سنتز احتراقی، ترکیب و



شکل (۲): نتایج پراش اشعه ایکس برای سه نمونه کامپوزیت

۵۸/۲۵٪ (Ti+C) + ۴۱/۷۵٪ (Ni+Al) (الف)

۴۱/۰۹٪ (Ti+C) + ۵۸/۹۱٪ (Ni+Al) (ب)

۳۲٪ (Ti+C) + ۶۸٪ (Ni+Al). (ج)

شکل (۳): تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) سه نمونه کامپوزیت

۵۸/۲۵٪ (Ti+C) + ۴۱/۷۵٪ (Ni+Al) (الف)

۴۱/۰۹٪ (Ti+C) + ۵۸/۹۱٪ (Ni+Al) (ب)

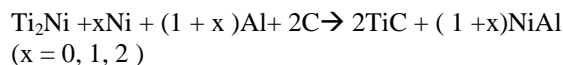
۳۲٪ (Ti+C) + ۶۸٪ (Ni+Al). (ج)

احتراق اولیه بتواند بطور خود پیشرونده ادامه یابد لازم است  $K$

$T_{ad} > 1800$  و یا  $\frac{\Delta H_{f, 298}}{C_p, 298} > 2 \dots$  باشد. برای محاسبه دمای

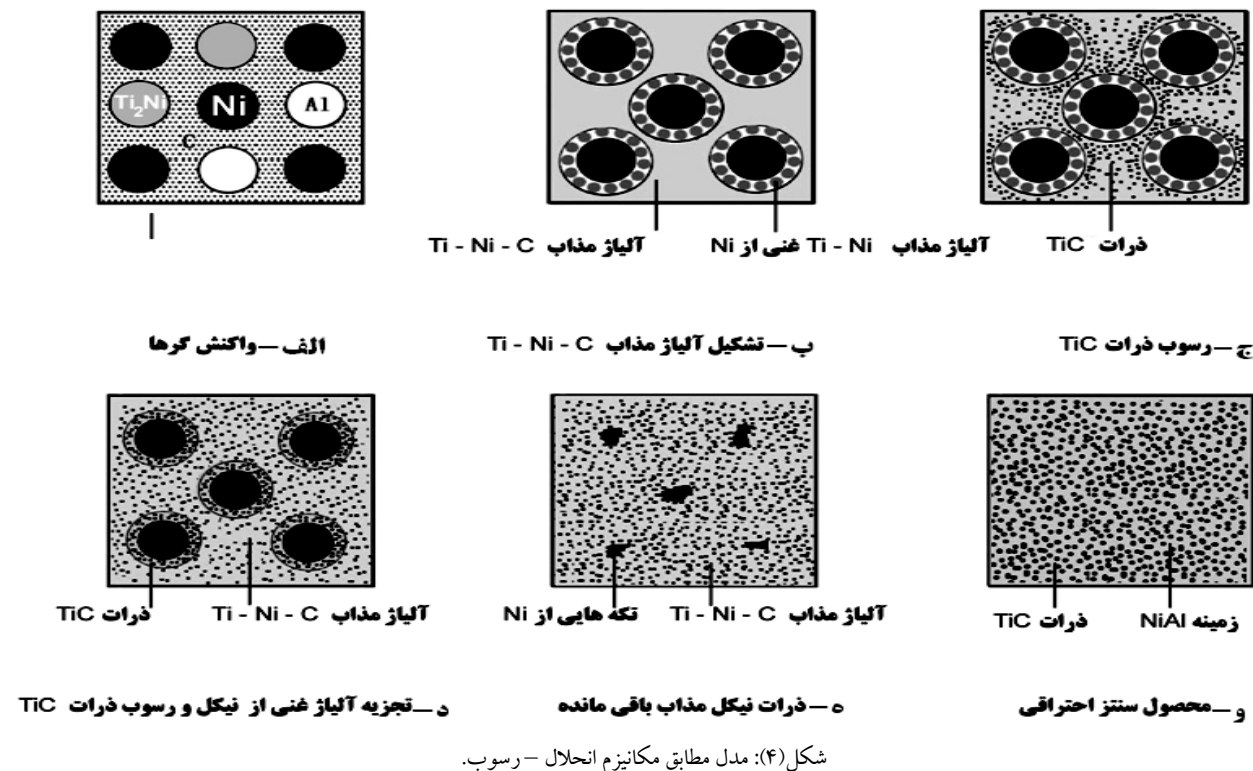
آدیاباتیک واکنشها از رابطه (۱) در جاییکه  $T_{ad} > T_{melt, NiAl}$  است استفاده شد.

مورفولوژی محصول، مخلوطهایی برای انجام واکنش عمومی



زیر تهیه شد. ابتدا مخلوطهای مختلفی از پودر نیکل تیتانیوم، نیکل، آلومینیوم و کربن (گرافیت) طبق جدول (۲) تهیه شد. در هر سه نمونه بعد از قرار دادن در داخل کوره در شرایط غیر آدیاباتیک پس از گذشت ۱۰ الی ۲۰ ثانیه واکنش سنتز احتراقی به صورت انفجار حرارتی در کمتر از چند ثانیه انجام پذیرفت.

طبق نظریه مونیر برای اینکه واکنش در شرایط  $T = 298 K$  پس از



تشکیل  $TiC$  (-184 KJ/mol) می‌باشد. حداکثر دمای احتراق ( $T_{com}$ ) وقتی حاصل می‌شود که واکنش در شرایط آدیباتیک انجام شود و به آن دمای آدیباتیک ( $T_{ad}$ ) می‌گویند. اما نتایج آزمایشگاهی نشان می‌دهد که دمای احتراق نسبت به دمای آدیباتیک کمتر است، علت اختلاف بین  $T_{ad}$  و  $T_{com}$  می‌تواند موارد زیر باشد:

۱- دمای احتراق اندازه‌گیری شده توسط ترموکوپل ممکن است کمتر از مقدار واقعی دمای احتراق در نمونه باشد، زیرا نرخ واکنش احتراقی خیلی سریع بوده و گرادیان دمای احتراق طی فرایند SHS بسیار زیاد است در صورتیکه سرعت پاسخ ترموکوپل محدود می‌باشد.

۲- فرآیند سنتز احتراقی در شرایط آدیباتیک ایده‌آل انجام نشود، پس اتلاف گرمایی به سبب جریان گرما از جبهه احتراق به مناطق مجاور اجتناب‌ناپذیر است به این سبب دمای احتراق نسبت به دمای آدیباتیک احتراق محاسبه شده کمتر می‌باشد.

$$\Delta H_{298}^0 = (X + 1) \int_{T_R}^{T_m} C_p(NiAl) dt + (x + 1)$$

$$\Delta H_m + (X + 1) \int_{T_m}^{T_{ad}} C_p(NiAl, melt) dT + 2 \int_{T_R}^{T_{ad}} C_p(TiC) dT$$

در جائیکه: ظرفیت گرمایی ویژه آلومیناید نیکل  $C_p(NiAl)$ ، ظرفیت گرمایی ویژه آلومیناید نیکل مذاب  $C_p(melt)$ ، ظرفیت گرمایی ویژه کاربید تیتانیوم  $C_p(TiC)$ ، دمای شروع واکنش  $T_R=1473K$ ، دمای آدیباتیک  $T_{ad}$ ، دمای ذوب آلومیناید نیکل  $T_m=1912K$ ، آنتالپی واکنش  $\Delta H_{298}$ ، آنتالپی ذوب آلومیناید نیکل  $\Delta H_m$  است. نتایج محاسبات ترمودینامیکی جهت تعیین دمای آدیباتیک هر واکنش که در جدول (۳) آمده بیانگر آن است که، امکان خود پیشرونده بودن واکنش حتی تا درصدهای بالایی از فاز زمینه  $(NiAl)$  به میزان ۹۰ درصد در شرایط آدیباتیک وجود دارد. مطابق شکل (۱) با افزایش میزان فاز زمینه، دمای آدیباتیک واکنش کاهش می‌یابد که علت آن کاهش گرمای تولید شده در سیستم با افزایش میزان زمینه است زیرا که آنتالپی تشکیل  $NiAl$  (-118/4KJ/mol) کمتر از آنتالپی

۳- واکنش  $Ti+C \rightarrow TiC$  به صورت کامل انجام نشود [۹]. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح پالیش شده کامپوزیت تولیدی با مقادیر مختلف از فاز زمینه بیانگر چند واقعیت است. اول اینکه فاز سخت  $TiC$  با مورفولوژی زاویه دار (مقاطععی از مکعب) رسوب کرده است. دوم اینکه ذرات  $TiC$  همواره توسط فاز زمینه ( $NiAl$ ) احاطه شده که این مطلب بیانگر توزیع نسبتاً یکنواخت ذرات استحکام بخش در فاز زمینه و سوم کاهش سایز ذرات  $TiC$  با افزایش فاز زمینه می باشد. که این مورد اخیر می تواند ناشی از کاهش دمای احتراق ( $T_{com}$ ) با افزایش میزان زمینه و به دنبال آن کاهش زمان لازم برای رشد دانه های  $TiC$  باشد و یا وجود مقادیر زیاد فاز زمینه می تواند مانع از زینترینگ ذرات و ایجاد دانه های بزرگ و یا کلونین های  $TiC$  در کامپوزیت شود.

#### ۴- نتیجه گیری

۱- امکان تولید کامپوزیت  $TiC-NiAl$  به روش سنتز احتراقی انفجاری با استفاده از پودر  $Ti_2Ni$  بعنوان ماده اولیه ارزانیتم تر نسبت به پودر عنصری و منبع  $Ni$  و  $Ti$  بهمراه پودر  $Al$  و  $C$  امکان پذیر است.

۲- امکان خود پیشرونده بودن واکنش احتراقی سیستم  $Ti_2Ni - Ni - C - Al$  تا حدود ۹۰ درصد از فاز زمینه در شرایط آدیاباتیک وجود دارد و در شرایط غیر آدیاباتیک امکان تولید کامپوزیت از این سیستم تا حدود ۷۰ درصد از فاز زمینه به صورت انفجاری ممکن می باشد.

۳- براساس نتایج آنالیز  $XRD$  واکنش جهت تولید کامپوزیت با  $(۶۸ - ۴۶/۷۵)$  درصد آلومیناید نیکل به صورت کامل انجام می شود.

۴- مورفولوژی ذرات  $TiC$  تولید شده در زمینه آلومیناید نیکل زاویه دار دیده می شود که با افزایش فاز زمینه و کاهش دمای احتراق اندازه ذرات کاهش می یابند. همچنین  $Ti_2Ni$  با کاهش گرمائزایی واکنش امکان ریزتر شدن ذرات  $TiC$  را فراهم می آورد.

۵- مکانیزم تشکیل کامپوزیت  $TiC-NiAl$  را می توان مطابق با مکانیزم انحلال - رسوب بیان نمود.

همانطور که در شکل (۳) ملاحظه می شود، با افزایش مقدار فاز زمینه از  $۴۱/۷۵\%$  به  $۵۸/۹۱\%$  و  $۶۸\%$  به ترتیب محدوده قطر ذرات از  $(۳-۵ \mu m)$  به  $(۱-۲ \mu m)$  و  $(۰/۵ - ۱ \mu m)$  کاهش می یابد. لازم به ذکر است که محدوده اندازه ذرات  $TiC$  در این کامپوزیت کوچکتر از ذرات  $TiC$  در نمونه مشابه تولیدی با استفاده از پودر عنصری است که علت آن استفاده از ترکیب  $Ti_2Ni$  به عنوان ماده اولیه به جای  $Ti$  و  $Ni$  است که می تواند آنتالپی واکنش را به سمت مقادیر کمتر منفی ببرد و گرمایی واکنش را کم کند که بدین ترتیب امکان تولید کامپوزیت با ذرات ریز از فاز تقویت کننده ( $TiC$ ) را فراهم می آورد.

مکانیزم تشکیل کامپوزیت  $TiC-NiAl$  به روش سنتز احتراقی انفجاری از سیستم  $Ti_2Ni-Ni-Al-C$  اینگونه است که: واکنش احتراقی با تشکیل آلیاژ مذاب  $Ti-Ni-Al$  شروع شده که این فرآیند با مکانیزم انحلال - رسوب ادامه می یابد، بطوریکه ذرات نیکل و کربن در آلیاژ مذاب حل شده و سپس ذرات  $TiC$  از آلیاژ مذاب اشباع شده جوانه زده و رشد می کند و سپس با انجماد مذاب باقیمانده از آلومینیوم و نیکل با نسبت وزنی 50:50 به صورت ترکیب بین فلزی  $NiAl$  خاتمه می یابد.

ابتدا آلیاژ مذاب از ذوب  $Ti_2Ni$  و  $Al$  به ترتیب با نقطه ذوب

## ۵- مراجع

- [6] Chen, Y. and wong, H.M., "Laser melted TiC reinforced nickel aluminide matrix in situ composites", journal of Alloys and Compounds 391, PP. 49 – 54, 2005.
- [7] Morsi, K. and Wang, N., "pressure un - assisted reactive powder processing of high-density aluminide Cmpounds", Vol. 452, PP. 367-372, 2008.
- [8] Saidi, A., "Reaction synthesis of Fe-(W, Ti )C composites", journal materials processing Technology, No. 89-90, PP. 141 – 144, 1999.
- [9] Li, Y.X., Hu, J.D., Wang, Hy.and Guo, Z.X., "study of TiC/Ni<sub>3</sub>Al Composites by Laser ignited self-propagating high-temperature synthesis (LISHS)", chemical Engineering journal 140, PP.621-625, 2008.
- [10] Xiao, g., fan, Q., Gu, M. and wang, Z., " Dissolution – precipitation mechanism of self-propagating high-temperature synthesis of TiC-Ni Cermet", materials Science and Engineering A 382, PP.132 – 140, 2004.
- [1] Westbrook, J.H., Fleisher, R.L., wiley, J. and Ltd S, "structural applications of intermetallic Compounds", NiAl Alloys, PP 55-74, 2000.
- [2] Liu, C.TM, ASM Handbook, 10 thed, Vol.12, PP. 913 – 943, 1992.
- [3] wang S.Q, Li X.X., chen, K.M. and Jin, H.J., "TiC/ Ni<sub>3</sub>Al coating on steel via combustion synthesis during casting", Materials Letters 61, PP. 2532 – 2534, 2007
- [4] Gao, M.X., pan, Y., oliveira, F.J. and Baptista, J.L. "Interpen etrating microstructure and fracture mechanism of NiAl/TiC Composite by pressureless melt infiltration", materials Letters 58, PP.1761-1765, 2004.
- [5] Yeh, C.L., Su, S.H. and chang, H.Y., "Effects of TiC Addition on Combustion synthesis of NiAl in SHS mode", journal of Alloys and Compounds 398, PP.85 – 93, 2005.