

بررسی تأثیر فعال سازی مکانیکی و سرعت گرمایش بر تشکیل کامپوزیت نانوساختار $NiAl-Al_2O_3$ به روش سنتز احتراقی

مریم بیهقی^{۱*}، علیرضا کیانی رشید^۲، مهرداد کاشفی تربتی^۳، جلیل وحدتی خاکی^۴، استفان یونسون^۵

۱- استادیار، گروه متالورژی و سرامیک، دانشکده فنی مهندسی، واحد مشهد، دانشگاه آزاد اسلامی، مشهد، ایران

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

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

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

۵- استادیار، گروه مهندسی و علم مواد، دانشگاه سلطنتی سوئد، استکهلم، سوئد

*Beyhaghi@mshdiau.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۲/۲۵، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۳/۱۰)

چکیده

در این مقاله، تأثیر فعال سازی مکانیکی و سرعت افزایش دما (۲۰ و $40^\circ\text{C}/\text{min}$) بر رخداد واکنش ها در فرآیند سنتز کامپوزیت نانوساختار $NiAl/Al_2O_3$ از مخلوط پودری Ni ، NiO و Al در گرمایش از ۲۰ تا 1300°C مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی واکنش های رخ دهنده در نمونه ها، آنالیز دیفرانسیلی حرارتی، پراش سنجی اشعه ایکس و میکروسکوپی الکترونی روبشی انجام شد. در گرمایش نمونه های پودری بدون فعال سازی، واکنش گرمای احیای NiO با Al و تشکیل فازهای $Ni-Al$ در حضور آلومینیم مذاب رخ داد، درحالی که در اثر فعال سازی مکانیکی این واکنش ها در حالت جامد و در دمای پایین تر و به صورت مجزا از هم اتفاق افتاد. با کاهش سرعت گرمایش، واکنش ها در دمای پایین تر و به صورت تفکیک شده انجام شد. مکانیزم پیشنهادی برای رخداد واکنش ها در حین گرمایش پودر فعال سازی مکانیکی شده مطرح شد.

واژه های کلیدی:

کامپوزیت، مواد نانوساختار، سنتز احتراقی، $NiAl$ ، Al_2O_3 ، فعال سازی مکانیکی.

۱- مقدمه

آلومینیم، ترکیب $NiAl$ دارای ویژگی های منحصر به فردی از جمله دمای ذوب بالا، دانسیته پایین، هدایت حرارتی بالا، مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون بالا است. حلی رخم امتیازات قابل توجه $NiAl$ ، ضعف های این ماده از جمله چقرمگی شکست

ترکیبات بین فلزی بین نیکل و آلومینیم ویژگی های قابل توجهی برای کاربردهای مواد نو دارند. سیستم دو تایی نیکل-آلومینیم شامل پنج فاز بین فلزی منظم است که دیاگرام فازی آن در شکل ۱ قابل مشاهده است [۱]. در میان ترکیبات بین فلزی نیکل و

معمول دارای امتیازات قابل توجهی است از جمله: خلوص بالای محصول، امکان تولید قطعات با هزینه نسبتاً پایین و امکان تولید پودرهای شدیداً ریز و زینترپذیری آسان محصولات، سنتز کامپوزیت‌های محلول جامد یا ترکیبات کمپلکس فازهای اکسیدی به صورت همگن، سنتز و انجماد مواد غیرآلی در یک مرحله با استفاده از انرژی‌های شیمیایی واکنش‌دهنده‌ها، سنتز درجای ماتریس و تقویت‌کننده کامپوزیت [۱۵].

آسیاکاری مکانیکی روشی است که پژوهشگران برای رخدادهای واکنش‌های سنتز احتراقی از آن به دو صورت بهره می‌برند: (۱) واکنش‌های سنتز احتراقی که از آسیاکاری در داخل ظرف آسیا و پس از رسیدن پودرها به شرایط بحرانی مدنظر رخ می‌دهد که به آن آلیاژسازی مکانیکی نیز گفته می‌شود، (۲) واکنش‌های سنتز احتراقی که پس از انجام یک فرآیند آسیاکاری با انرژی بالای کوتاه‌مدت، بطور جداگانه رخ می‌دهد، این واکنش‌ها پس از مرحله آسیاکاری نیاز به یک مرحله گرمایش دارد. در مورد دوم، از انرژی مکانیکی برای فعال‌سازی فرآیند سنتز احتراقی استفاده می‌شود و به این واکنش‌ها «واکنش‌های سنتز احتراقی فعال شده با انرژی مکانیکی» گفته می‌شود. فعال‌سازی مکانیکی پودرها در آسیاها توسط عمل برش و یا ضربه گلوله‌های پرسرعت به پودر اتفاق می‌افتد [۱۶]. اخیراً، ترکیب فعال‌سازی مکانیکی با آسیاکاری گلوله‌ای پر انرژی و فعال‌سازی حرارتی واکنش‌های شیمیایی مثلاً احیای آلومینوترمیک برای تولید کامپوزیت‌های پایه فلزی و بین فلزی درجا کاربردهای احتمالی هر دو روش را گسترش داده است.

پژوهشگران موفق شده‌اند به کامپوزیت $NiAl-Al_2O_3$ با سنتز احتراقی دست پیدا کنند. انوری و همکارانش این کامپوزیت را به صورت درجا در طی یک فرآیند آسیاکاری پرانرژی در یک آسیای سیاره‌ای و بدون استفاده از عملیات حرارتی بعدی سنتز کردند [۱۷]. Oleszak نیز با آسیاکاری NiO و Al ، تشکیل $NiAl$ و Al_2O_3 را مشاهده کرد و برای تراکم پودر از روش متراکم سازی انفجاری و پرس داغ استفاده کرد [۱۸]. Lin و همکارانش نیز با آسیاکاری پرانرژی مخلوط نیکل، آلومینیم و

پایین در دمای اتاق، مقاومت خزشی و استحکام دما بالای کم کاربرد آن را برای مصارف سازه‌ای محدود می‌سازد [۲]. از آنجا که چکش‌پذیری به طور قابل توجهی با ریزدانه شدن ماده بهبود می‌یابد [۳]، تلاش‌هایی برای دستیابی به $NiAl$ نانو ساختار صورت گرفته است. استفاده از تقویت‌کننده‌ها و ساخت مواد کامپوزیتی، روش مناسبی برای بهبود مقاومت خزشی و استحکام دما بالا و در عین حال ارتقا خواص مکانیکی در دماهای پایین است [۴-۵]. پژوهشگران استفاده از تقویت‌کننده‌هایی از جمله: TiC [۶]، TiB_2 [۷]، TiB_2 و TiC [۸]، ZrB_2 [۹]، TaB و TaB_2 [۱۰]، ZrO_2 [۱۱] و ... را برای ماتریس $NiAl$ گزارش کرده‌اند. موفقیت در ساخت کامپوزیت‌های با زمینه بین فلزی تا درجه زیادی به دسترسی به تقویت‌کننده‌های مناسب بستگی دارد. به طور کلی، تقویت‌کننده‌ها باید از نظر ترمودینامیکی با زمینه بین-فلزی سازگار باشند و ضریب انبساط حرارتی نزدیکی به زمینه داشته باشند. در صورت عدم سازگاری ترمودینامیکی، بین اجزای کامپوزیت در زمان ساخت یا در دماهای کاری واکنش رخ می‌دهد. در صورت عدم انطباق بین ضرایب انبساط حرارتی، چرخه‌های گرمایی موجب ذخیره شدن تنش در نمونه کامپوزیتی می‌شوند [۱۲-۱۳].

آلومینا، در شکل تک کریستال یا پلی کریستال، به عنوان یک تقویت‌کننده مناسب برای مونوآلومیناید نیکل به شمار می‌رود چرا که هر دو شرط سازگاری ترمودینامیکی و نزدیکی ضرایب انبساط حرارتی را دارد. به علاوه، آلومینا دارای ویژگی‌های شایان توجهی مانند دانسیته پایین، استحکام ویژه بالا، مدول الاستیک بالا و مقاومت به اکسیداسیون مطلوب است [۱۲]. با استفاده از روش‌های تولید درجای تقویت‌کننده در کامپوزیت می‌توان به امتیازاتی از جمله فصل مشترک تمیز با ماتریس، پایداری ترمودینامیکی و پراکندگی یکنواخت دست پیدا کرد [۱۴].

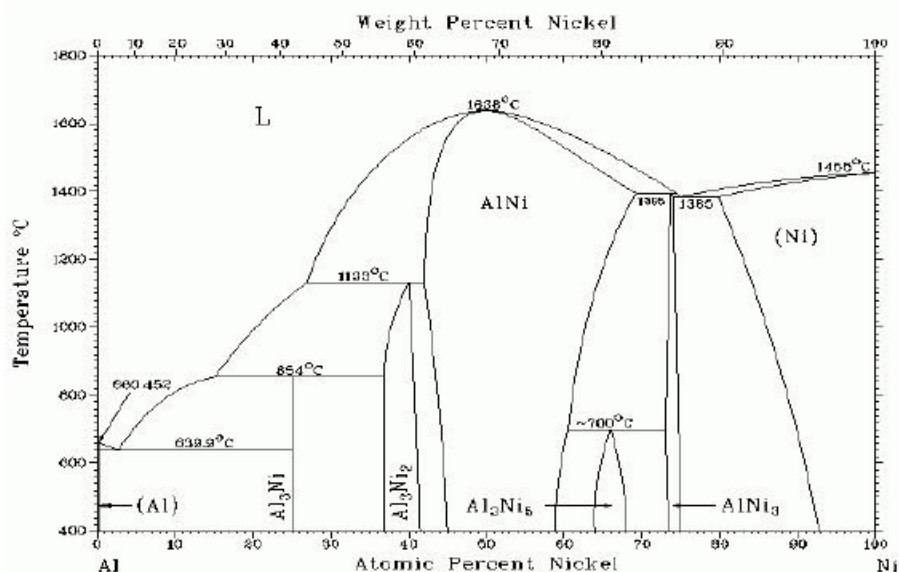
بهره‌گیری از روش‌های نوین به عنوان جایگزین برای روش‌های مرسوم و قدیمی ساخت کامپوزیت‌های با پایه آلومیناید نیکل ضروری به نظر می‌رسد. روش سنتز احتراقی نسبت به روش‌های

انجام شد [۲۰].
با این وجود، نویسندگان پژوهشی در رابطه با بررسی تأثیر فعال-سازی مکانیکی سیستم NiO-Ni-Al در سنتز NiAl/Al₂O₃ در حین فرآیند گرمایش مخلوط پودری و مکانیزم واکنش‌های رخ دهنده نیافتند.

در این پژوهش، تأثیر فعال‌سازی مکانیکی و نیز سرعت افزایش دما بر رخداد واکنش‌ها در سنتز درجای کامپوزیت نانو ساختار NiAl/Al₂O₃ از مخلوط پودری نیکل، اکسید نیکل و آلومینیم با افزایش دما از ۲۰ تا ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار می‌گیرد. در نهایت، با توجه به نتایج آنالیز فازی و ریزساختاری در دماهای مختلف، مکانیزمی برای رخداد واکنش‌ها در حین گرمایش برای پودر فعال‌سازی مکانیکی شده به مدت یک ساعت پیشنهاد می‌گردد.

افزودن مقادیر مختلف آلومینا، کامپوزیت‌های (NiAl)_x(Al₂O₃)_{100-x} را با x های برابر ۷۹، ۶۶ و ۴۹ را تولید کردند [۱۹]. در پژوهش‌های مذکور سنتز با روش آلیاژسازی مکانیکی صورت گرفت.

Zhu و همکارانش با بهره‌گیری از واکنش ترمیت در مخلوط پودری حاوی اکسید نیکل و آلومینیم سنتز واکنشی کامپوزیت NiAl-Al₂O₃ را با فرآیند پرس داغ بررسی کردند [۱۲]. Udhayabanu و همکارانش نمونه پودری را که در آن پس از ۲۰ ساعت آسیاکاری تر، واکنش تشکیل آلومیناید نیکل رخ داده و متشکل از اکسید نیکل احیا نشده و آلومیناید نیکل بود تحت عملیات حرارتی قرار دادند، به عبارتی دیگر واکنش در محفظه آسیا به صورت ناقص رخ داده بود. بررسی مکانیزم واکنش‌ها در حین گرمایش با توجه به این‌که باید ادامه فرآیند احیای اکسید نیکل توسط آلومیناید نیکل صورت می‌گرفت



شکل (۱): دیاگرام فازی دوتایی نیکل و آلومینیم [۱]

(No.1056 و اکسید نیکل (MERCK- art No. 6723).

اختلاط مواد اولیه بر اساس ترکیب استوکیومتری مطابق واکنش (۱) صورت گرفت.



۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه

مواد اولیه مورد استفاده در این پروژه عبارتند از: نیکل (MERCK- art No.12277)، آلومینیم (MERCK-

در نرم افزار Origin صورت گرفت. جهت مشاهده ریز ساختار و بررسی ترکیب شیمیایی فازهای مختلف در ریزساختار از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM به مدل LEO 1530 مجهز به اسپکترومتر تفکیک انرژی EDS استفاده شد. برای بررسی دقیق تر ریزساختار در سطح مقطع ذرات پودر، ذرات پودر در پلیمر رسانا مانت شده و با سمباده ۱۲۰۰ و پولیش ۳، ۱ و ۴۵۰ میکرون آماده سازی شدند و سپس تحت آنالیز SEM قرار گرفتند. برای تشخیص فازهای موجود در مواد اولیه و محصولات از دستگاه پراش اشعه ایکس XRD مدل PANalytical X'pert PRO با استفاده از اشعه $K\alpha$ مس با طول موج 0.15406 نانومتر استفاده شد. برای محاسبه اندازه کریستالیت فازها از روش شرر مبتنی بر پهنای پیک در طیف XRD استفاده شد. دستگاه مورد استفاده برای بررسی قطر ذرات مواد اولیه پودری SHIMADZU SALD-2101 ساخت کشور ژاپن بود. برای این کار ابتدا مقداری از پودر در داخل آب مقطر با کمک حمام امواج فراصوت به مدت ۱۵ دقیقه پراکنده سازی شد و سپس به داخل دستگاه شارژ شد.

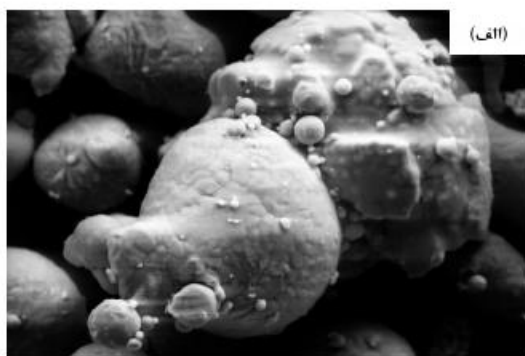
۳-۲- طراحی آزمایش ها

در این تحقیق برای بررسی تأثیر فعال سازی مکانیکی پودر بر اتفاقات حرارتی، روی نمونه های پودری فعال سازی نشده و فعال سازی شده به مدت یک ساعت در دستگاه DTA در بازه دمایی $20-1300$ درجه سانتی گراد آنالیز حرارتی صورت گرفت. به منظور بررسی تأثیر سرعت گرمایش، نمونه فعال سازی مکانیکی شده با دو سرعت دما 20 °C/min و 40 °C/min تا 1300 درجه سانتی گراد گرم شد. برای تشخیص واکنش رخ داده در مورد هر پیک در منحنی DTA، نمونه پودری از دمای اتاق تا قبل و بعد از دمای پیک گرم شد. لازم به ذکر است که برای یکسان بودن کامل شرایط، از کوره دستگاه DTA برای گرم کردن نمونه تا دمای مورد نظر استفاده شد. از کلیه نمونه های جمع آوری شده پس از هر مرحله گرمایش، آنالیز فازی صورت گرفت. در مورد نمونه های فعال سازی مکانیکی شده علاوه بر

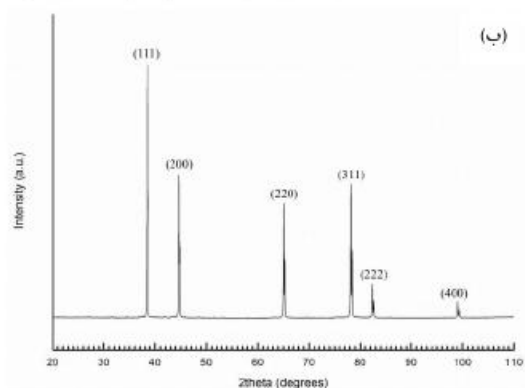
انتخاب سیستم مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش با در نظر قرار دادن این واقعیت صورت گرفت که در صورت استفاده از NiO و Al و بهره گیری از تنها واکنش ترمیت برای سنتز کامپوزیت $NiAl-Al_2O_3$ گرمای زیادی آزاد می شود و دمای آدیاباتیک تا بیش از 3500 درجه بالا می رود [۱۲]. این دمای آدیاباتیک بسیار بالا، تبخیر اجزاء را در محصولات واکنش به دنبال دارد و در نتیجه محصولات واکنش با یک حالت انفجاری شدید متلاشی شده و به این ترتیب دستیابی به یک محصول سالم امکان پذیر نیست. با افزودن نیکل و به ازای آن آلومینیم برای تولید NiAl، از سهم واکنش ترمیت کاسته می شود و بدین ترتیب کنترل واکنش آسان تر می گردد.

۲-۲- تجهیزات مورد استفاده

آسیاکاری مکانیکی مخلوط پودری در دستگاه آسیا با مدل PM200 ساخت شرکت Retsch از کشور آلمان انجام شد. آسیاکاری در محفظه آسیاکاری از جنس فولاد زنگ نزن و با حجم 250 میلی لیتر در سرعت چرخش آن برابر 280 دور بر دقیقه و نسبت وزنی گلوله به پودر برابر ده با گلوله های کاربید تنگستن انجام شد. یک درصد وزنی اسید استناریک به عنوان عامل کنترل کننده فرآیند به محفظه آسیا افزوده شد. آسیاکاری در دمای محیط و اتمسفر هوا صورت پذیرفت. برای بررسی واکنش های رخ دهنده در مخلوط پودری با بالا رفتن دما از دستگاه آنالیز حرارتی دیفرانسیلی DTA مدل TG-DTA 1600 Labsys انجام شد. گرمایش نمونه های پودری از 20 تا دمای پیشینه 1300 درجه سانتی گراد با سرعت گرمایش 20 و 40 درجه سانتی گراد بر دقیقه انجام شد. قبل از شروع گرمایش در DTA، گاز آرگون به مدت دو ساعت و در حین انجام آزمون به داخل محفظه دستگاه در جریان بود. وزن نمونه ها در تمام آزمایش ها یکسان و برابر 10 میلی گرم بود. همچنین برای اطمینان بیشتر، دستگاه DTA پیش از انجام آزمایش ها برای سرعت های 20 و 40 درجه سانتی گراد بر دقیقه کالیبره شد. محاسبه آنالیزی هر واکنش در نمودار DTA با محاسبه سطح زیر پیک مربوط به آن



(الف)



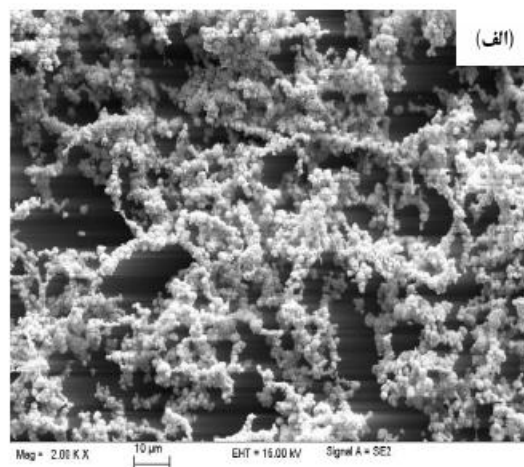
(ب)

شکل (۳): نتایج آنالیزهای پودر آلومینیم اولیه: (الف): تصویر ریزساختاری SEM و (ب): آنالیز فازی XRD

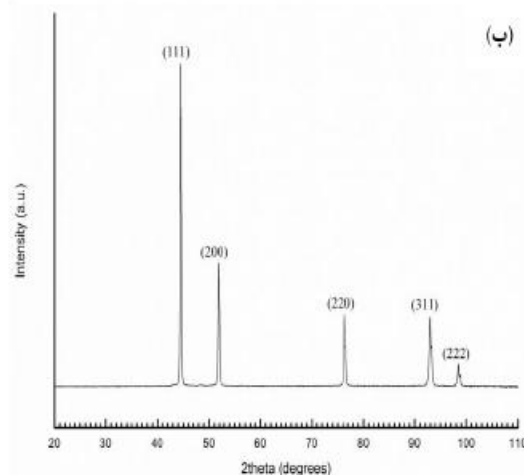
آنالیز فازی، تصویربرداری SEM و آنالیز شیمیایی EDS از نقاط دارای فازهای مختلف صورت گرفت.

۳- نتایج و بحث

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودرهای مواد اولیه نیکل، آلومینیم و اکسید نیکل به ترتیب در شکل ۲، ۳ و ۴ قابل مشاهده است. ذرات آلومینیم مورفولوژی کروی و ذرات نیکل و اکسید نیکل مورفولوژی بی نظمی از خود نشان می دهند. نتایج آنالیز فازی برای هر ماده وجود ترکیب مورد نظر را تأیید می کند. نتایج اندازه گیری اندازه ذرات مواد اولیه پودری نشان داد که d₅₀ آلومینیم، نیکل و اکسید نیکل به ترتیب برابر ۶۷/۵۳، ۲۵/۳۹ و ۸/۹۶ میکرون است.

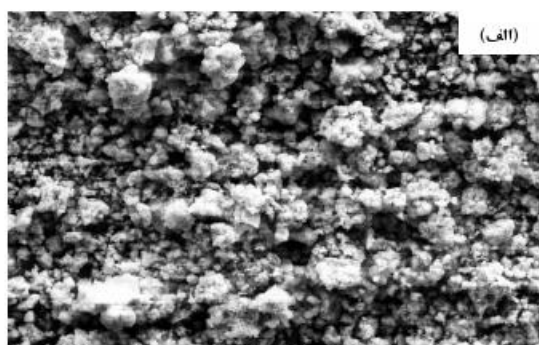


(الف)

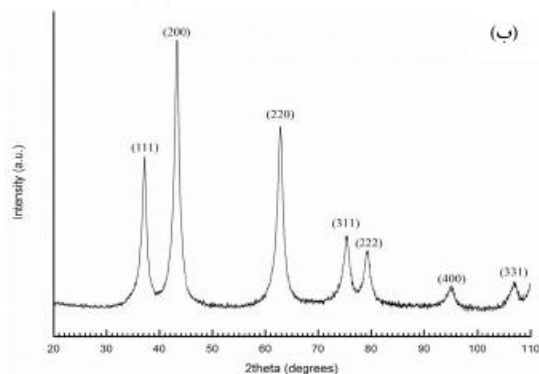


(ب)

شکل (۲): نتایج آنالیزهای پودر نیکل اولیه: (الف): تصویر ریزساختاری SEM و (ب): آنالیز فازی XRD

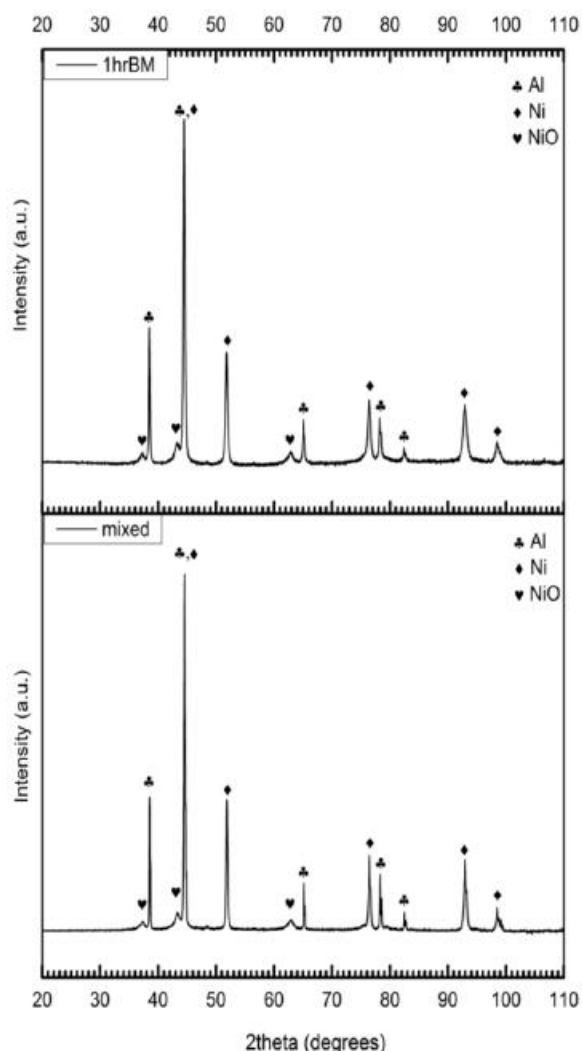


(الف)



(ب)

شکل (۴): نتایج آنالیزهای پودر اکسید نیکل اولیه: (الف): تصویر ریزساختاری SEM و (ب): آنالیز فازی XRD



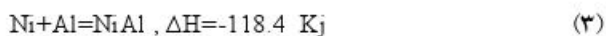
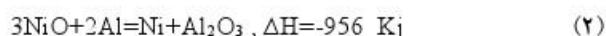
شکل (۵): طیف‌های پراش اشعه ایکس برای مخلوط پودری در زمان‌های مختلف آسیابکاری

۳-۱- تأثیر فعال‌سازی مکانیکی

۳-۱-۱- نمونه بدون فعال‌سازی

منحنی DTA نمونه پودری مخلوط شده در گرمایش از دمای اتاق تا ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت ۴۰ °C/min در شکل ۶ آمده است.

واکنش (۱) از تلفیق دو واکنش گرمایا تشکیل شده است:



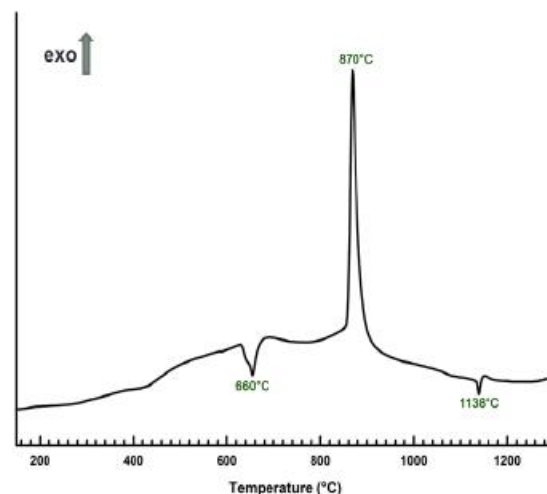
همان‌گونه که مشاهده می‌شود هر دو واکنش گرمایا هستند و گرمای آزاد شونده از واکنش (۲) به طور قابل توجهی از گرمای حاصل از واکنش (۳) بیشتر است. اگر واکنش (۱) در شرایط آدیاباتیک رخ دهد مطابق محاسبات ترمودینامیکی دمای سیستم به ۲۳۰۰ کلوین می‌رسد که این دما بالاتر از دمای معیار مرزانی برای رخ دادن واکنش‌های سنتز احتراقی ($T_{\text{ad}}=1800\text{K}$) است. بنابراین انتظار می‌رود که با گرمایش، سیستم واکنش سنتز احتراقی را تجربه کند.

نتایج آنالیز فازی نمونه‌های پودری مخلوط شده و آسیابکاری شده به مدت یک ساعت در شکل ۵ گزارش شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در پودر مخلوط شده و پودر آسیابکاری شده به مدت یک ساعت تنها پیک‌های مواد اولیه یعنی Ni، Al و NiO قابل مشاهده هستند و واکنشی بین مواد واکنش‌دهنده در ظرف آسیاب رخ نداده است. بنابراین آسیابکاری به مدت یک ساعت تنها می‌تواند موجب فعال‌سازی مکانیکی مخلوط پودری بدون رخداد واکنش بین مواد اولیه شود. نمونه‌های پودری مخلوط شده و فعال‌سازی شده با توجه به آزمایش‌های طراحی شده تحت گرمایش قرار گرفتند. تفاوت این کار با پژوهش Udhayabanu و همکارانش [۱۶] در این است که آنها در حین فرآیند آسیابکاری رخ دادن واکنش بین مواد اولیه و تشکیل محصولات را مشاهده کردند و از فرآیند گرمایشی بعدی با هدف تکمیل شدن واکنش‌ها بهره گرفتند. بنابراین واکنش‌های رخ‌دهنده در زمان گرمایش و نوع نگاه در پژوهش Udhayabanu و همکارانش، با این پژوهش که پودر تنها فعال‌سازی مکانیکی شده است متفاوت است.

می شود. می توان از گرمای آزاد شده از تشکیل ترکیبات نیکل آلومینایدی، در مقابل گرمای آزاد شده از واکنش احیای اکسید نیکل با آلومینیم چشم پوشی کرد. محاسبات ترمودینامیکی با توجه به ترکیب و جرم پودر مورد استفاده نشان می دهند که در حالت تئوری انرژی آزاد شده از فرآیند احیای اکسید نیکل با آلومینیم مذاب برابر ۹۷۷ kJ خواهد بود که با مقدار انرژی آزاد شده محاسبه شده از سطح زیر منحنی DTA (برابر ۹۷۷kJ) مطابقت عالی نشان می دهد. رویداد حرارتی در ۸۷۰ درجه سانتی گراد را می توان به احیای NiO با Al مذاب و اتمام کامل NiO و تشکیل آلومینا و فازهای بین فلزی (AlNi, Al₃Ni₂, Al₃Ni) به دلیل تأمین شدن انرژی اکتیواسیون تشکیل آنها از گرمای حاصل از واکنش احیا ارتباط داد که موجب آزاد شدن گرمای زیادی می شود. Udhayabanu و همکارانش نیز احیای اکسید نیکل را پس از رخ دادن ذوب آلومینیم در حین گرمایش مخلوط پودری NiO و Al آسیاکاری نشده گزارش کردند [۲۱].

در شکل ۶، پیک گرمایگر در منحنی DTA در دمای ۱۱۳۸ درجه سانتی گراد مطابق دیاگرام فاز Ni-Al در شکل ۱، مربوط به ذوب Al₃Ni₂ است، با بالاتر رفتن دما و حضور مذاب Al₃Ni₂، تشکیل بین فلزی ها تسهیل می شود و همانطور که در طیف XRD مربوط به این دما در شکل ۷ دیده می شود Ni عنصری کاملاً مصرف شده است.

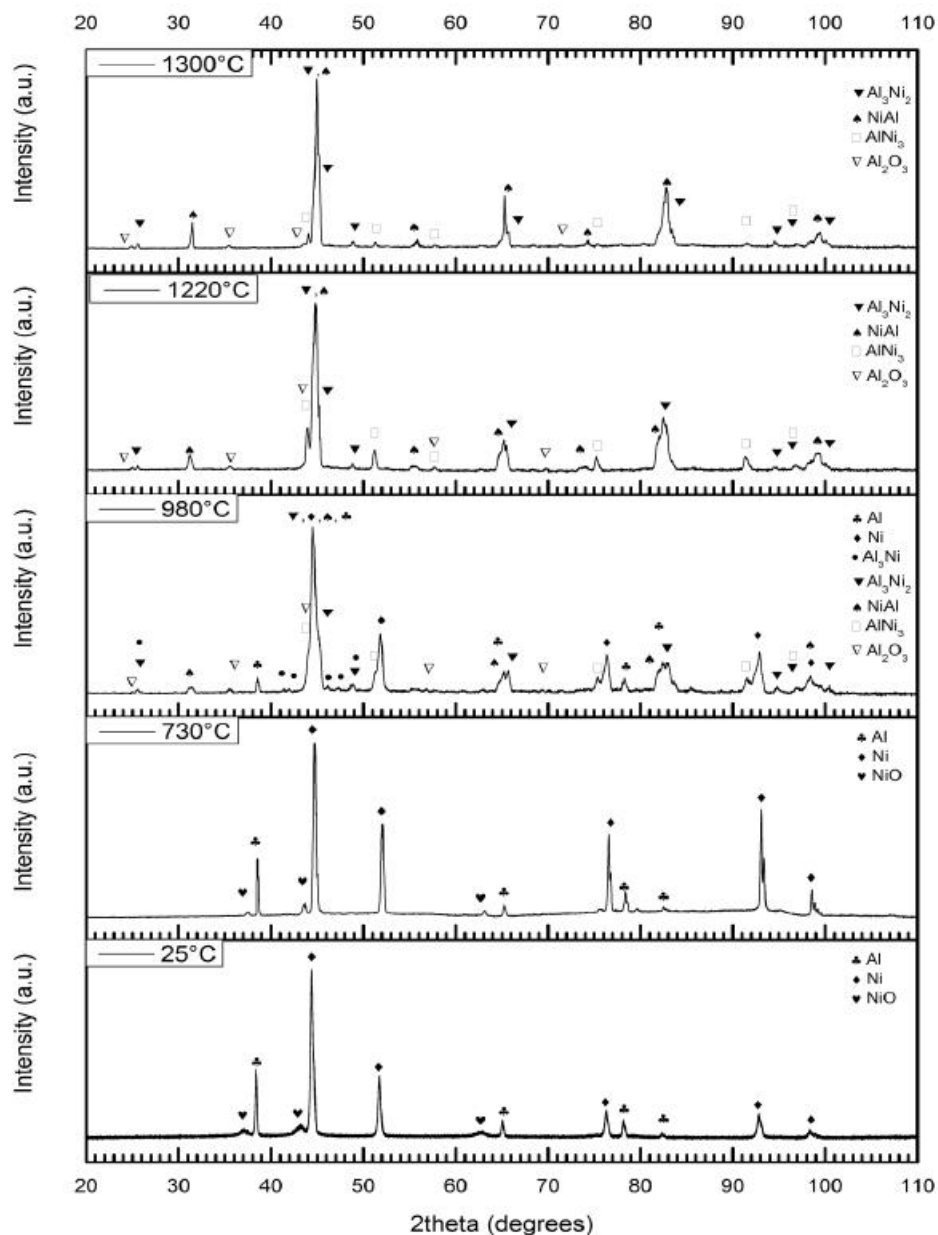
با گذشت زمان و افزایش دما، سیستم به سمت ترکیب تعادلی تعیین شده از استوکیومتری واکنش پیش می رود و همان گونه که آنالیز فاز نشان می دهد در ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد فازهای بین فلزی AlNi₃, Al₃Ni₂ در کنار فاز غالب NiAl وجود دارند. این به آن معنا است که در مخلوط پودری فعال سازی مکانیکی نشده با سرعت گرمایش ۴۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه برای دستیابی به محصول نهایی AlNi₃ و Al₂O₃ نیاز به دماهای بالاتر جهت پیشرفت بیشتر نفوذ وجود دارد.



شکل (۶): منحنی DTA نمونه پودری مخلوط فعال سازی نشده با سرعت گرمایش ۴۰ °C/min

از نمونه گرم شده از دمای اتاق تا دمای قبل و بعد هر پیک آنالیز فازی انجام شد که نتایج آن در شکل ۷ آورده شده است. بررسی منحنی DTA و آنالیز فازی سیستم در دماهای مختلف می تواند اتفاقات رخ دهنده در پیک ها را مشخص نماید. در شکل ۶ اولین پیک گرمایگر در منحنی DTA در دمای ۶۶۰ درجه سانتی گراد مشاهده می شود که مربوط به ذوب آلومینیم است. گرمای برآورد شده از منحنی برای پیک گرمایگر اول برابر ۱/۱۰ ژول است که با مقدار تئوری محاسبه شده آن برای جرم پودر تحت آزمون و ترکیب آن ۱/۳۸ ژول است مطابق نسبتاً خوبی دارد. مطابق منحنی DTA دمای ۷۳۰ درجه سانتی-گراد قبل از رخداد پیک گرمایگر بزرگ است و آلومینیم در این دما به صورت مذاب وجود دارد و مطابق شکل ۷ فازهای موجود همانند فازهای موجود در دمای اتاق هستند.

در شکل ۶ پیک گرمایگر بزرگ در حدود دمای ۸۷۰ درجه سانتی گراد در منحنی DTA مشاهده می شود، آنالیز فازی نمونه در این دما در شکل ۷، مصرف شدن کامل NiO و تشکیل فازهای نیکل آلومینایدی را نشان می دهد. بنابراین رویداد حرارتی در ۸۷۰ درجه سانتی گراد را می توان به احیای NiO با Al مذاب و تشکیل فازهای بین فلزی (AlNi, Al₃Ni₂, Al₃Ni) و AlNi₃ و آلومینا ارتباط داد که موجب آزاد شدن گرمای زیادی



شکل (۷): طیف‌های XRD نمونه پودری بدون فعال‌سازی مکانیکی پس از گرمایش در دماهای مختلف با سرعت گرمایش $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

دماهای مختلف را نشان می‌دهد. در شکل ۱۰ مشاهدات ریزساختاری SEM با حالت الکترون برگشتی به همراه نتیجه فازهای پیش‌بینی شده با در نظر گرفتن نتایج کمی آنالیز EDS در جدول ۱ و دیاگرام فازی تعادلی Ni-Al در شکل ۱، ارائه شده است.

۳-۱-۲- نمونه فعال‌سازی مکانیکی شده به مدت یک ساعت

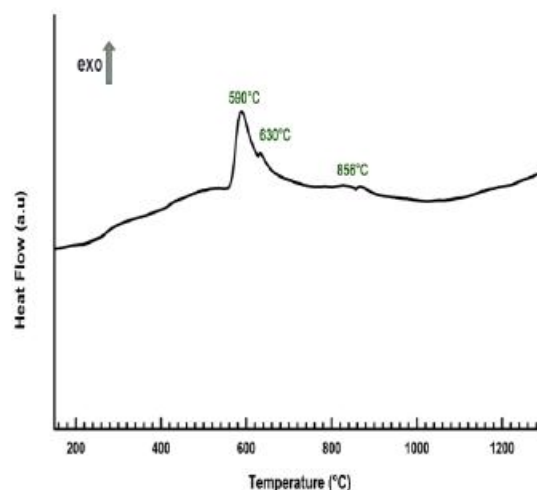
۳-۱-۲-۱- گرمایش با سرعت $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

در شکل ۸ نمودار DTA نمونه پودری فعال‌سازی شده به مدت یک ساعت در گرمایش از دمای اتاق تا $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ درجه سانتی‌گراد با سرعت $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ گزارش شده است. در شکل ۹ نتایج آنالیز فازی مربوط به نمونه‌های گرمایش یافته با سرعت $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تا

احیای اکسید نیکل با آلومینیم ایجاد شده است [۲۲]. با افزایش دما، واکنش گرمای بعدی در ۶۳۰ درجه سانتی گراد (شکل ۸) رخ می دهد، با ملاحظه طیف XRD مربوط ۶۹۰°C در شکل ۹ و تصاویر ریزساختاری نمونه در این دما (شکل ۱۰-ج) به نظر می رسد که در آن واکنش بین نیکل و آلومینیم اولیه و تشکیل فازهای بین فلزی تکمیل شده و گرما آزاد می شود. آلومینیم عنصری در تشکیل نیکل آلومینایدها به ویژه در فازهای غنی از آلومینیم مصرف می شود و در طیف XRD مربوط به این دما در شکل ۹ و تصاویر ریزساختاری نمونه در این دما (شکل ۱۰-ج) قابل مشاهده نیست. همانند ریزساختار در ۶۰۰°C، نفوذ لایه به لایه آلومینیم در ذرات نیکل و مناطق دارای ذرات منفرد آلومینا در یک بستر نیکل آلومینایدی قابل مشاهده هستند.

در دمای ۸۵۶°C در منحنی DTA در شکل ۸ یک پیک گرمگیر کوچک دیده می شود که مطابق شکل ۱، مربوط به ذوب پریکتیک Al₃Ni است. با بالاتر رفتن دما و تسهیل فرآیند دیفوزیون، نفوذ نیکل و آلومینیم از سمت فازهای غنی از آنها به سمت فازهای فقیر از آنها سیستم را به سمت رسیدن به ترکیب بین فلزی نهایی تعیین شده توسط استوکیومتری واکنش یعنی AlNi پیش می برد. حضور فاز مذاب Al₃Ni به پیشرفت این فرآیند کمک می کند. در طیف آنالیز فازی در ۹۴۰°C، فازهای غنی از آلومینیم و نیز نیکل عنصری دیده نمی شوند و تنها مقدار کمی AlNi₃ در کنار AlNi و Al₂O₃ قابل مشاهده است. در شکل ۱۰-د) اثری از ذرات نیکل خالص دیده نمی شود و دیفوزیون پیوسته آلومینیم، آنها را با AlNi جایگزین کرده است. البته مطابق شکل ۱۰-د) هنوز مناطقی وجود دارند که به یکنواختی ترکیبی نرسیده اند و در آنها AlNi₃ در مغزه ذره وجود دارد.

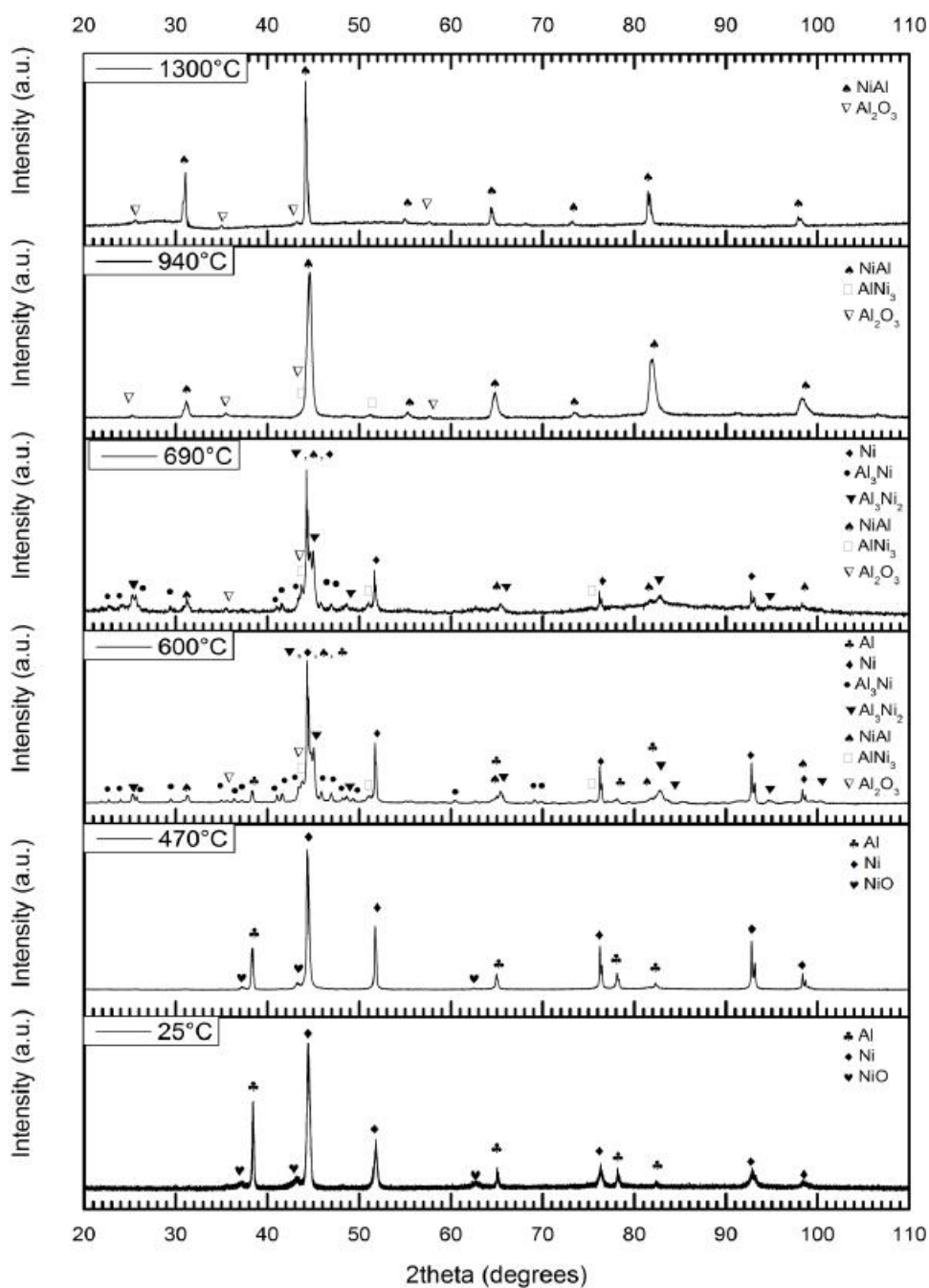
در ریزساختار مربوط به دمای ۱۳۰۰°C (شکل ۱۰-ه) دانه های تک فاز NiAl در مناطقی تشکیل شده از NiAl و Al₂O₃ قرار گرفته اند و نتیجه آنالیز فازی در شکل ۹ هم مؤید حضور این دو فاز است. در مقایسه با نمونه پودری بدون فعال سازی مکانیکی، در این دما دستیابی به محصولات نهایی واکنش (۱) با فعال سازی



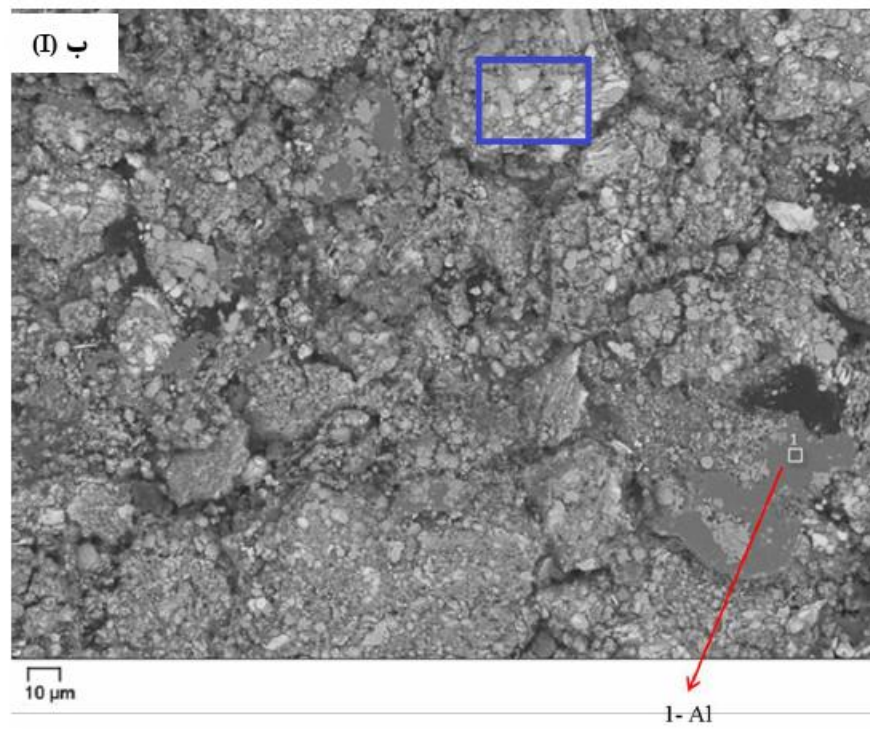
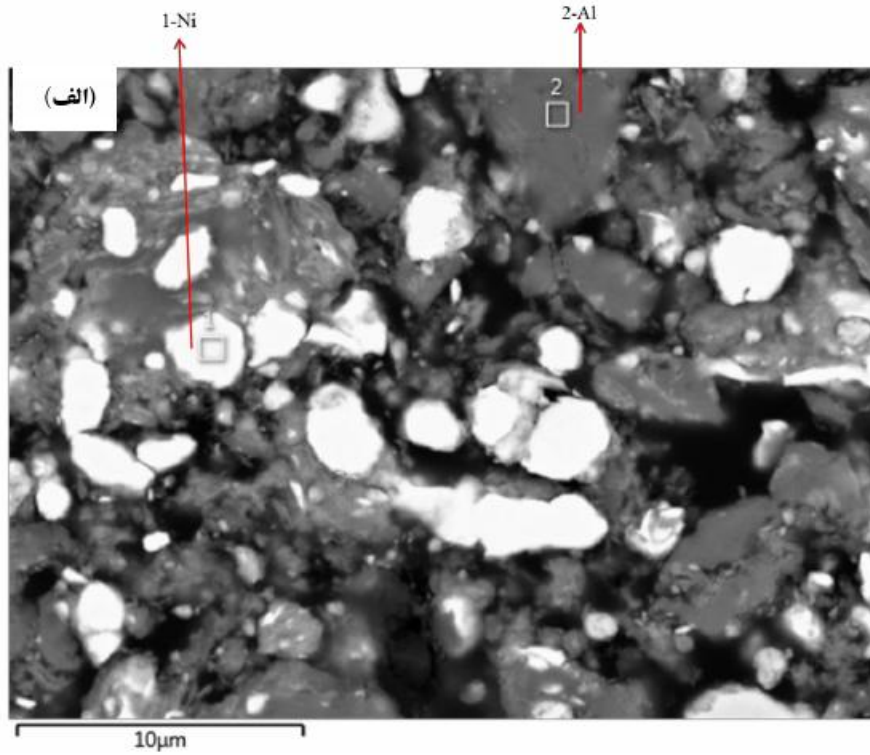
شکل (۸): منحنی DTA نمونه پودری مخلوط فعال سازی مکانیکی شده به مدت یک ساعت با سرعت گرمایش ۴۰ °C/min

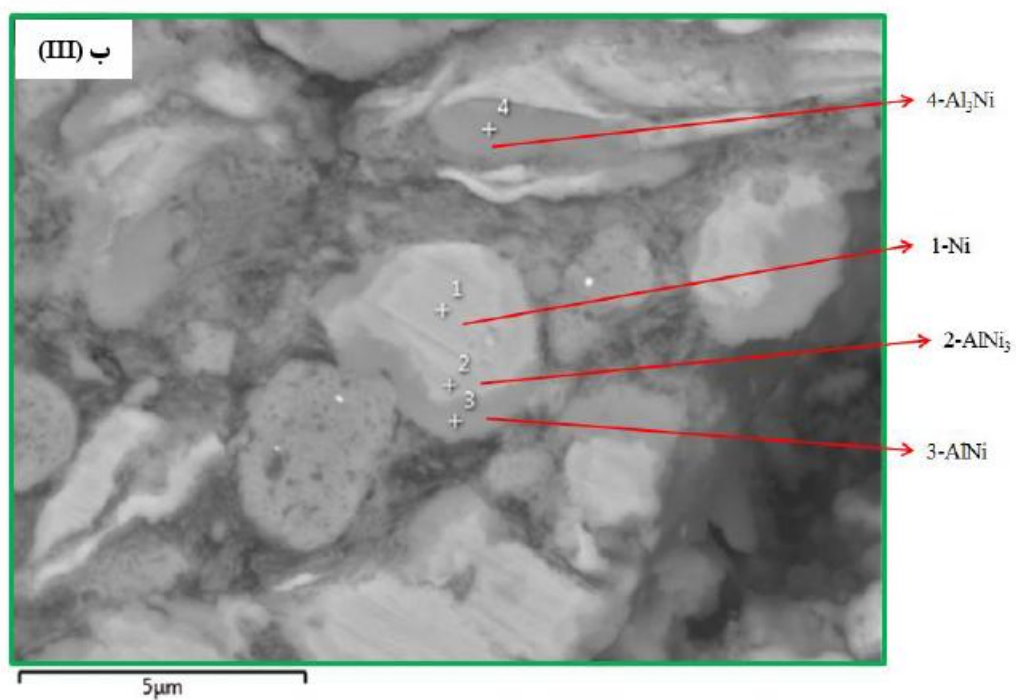
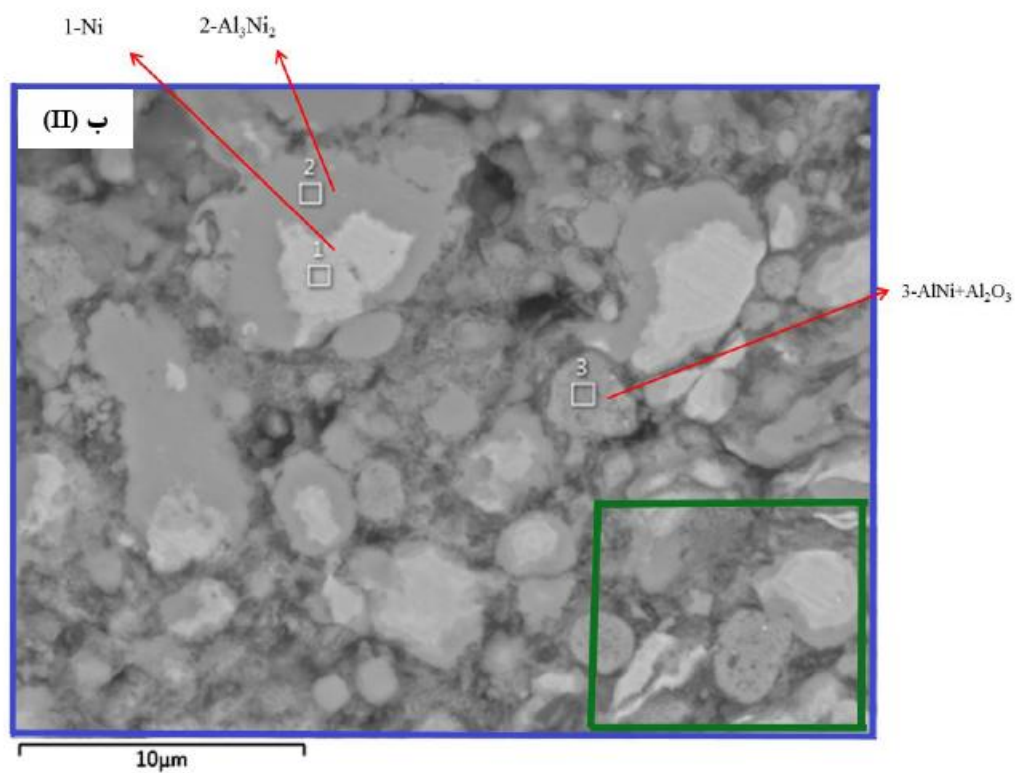
طیف آنالیز فازی نمونه پودری در دمای اتاق در شکل ۹، حضور مواد اولیه را نشان می دهد و در شکل ۱۰-الف) ریزساختار مربوط به نمونه در ۲۵°C مؤید آن است. در شکل ۹، با مقایسه طیف آنالیز فازی قبل (۴۷۰°C) و بعد (۶۰۰°C) از پیک گرمای DTA در ۵۹۰°C مشاهده می شود که پیک های مربوط به NiO موجود در مواد اولیه در ۶۰۰°C ناپدید و پیک های فازهای بین فلزی AlNi₃، AlNi، Al₃Ni₂، Al₃Ni و آلومینا پدیدار شده اند. حضور پیک های آلومینا و ناپدید شدن پیک های اکسید نیکل نشانگر رخداد واکنش بسیار گرمای احیای آلومینوترمی اکسید نیکل است، این گرمای آزاد شده انرژی اکتیواسیون تشکیل بین فلزی ها بین نیکل تازه تشکیل شده از احیا و نیکل موجود در مواد اولیه و آلومینیم را تأمین می کند و مقداری از ترکیبات بین فلزی در این دما تشکیل می شوند که مشاهدات ریزساختاری در شکل ۱۰-ب) آن را تأیید می کند. شکل ۱۰-ب) نشان می دهد که نفوذ آلومینیم به ذرات نیکل از سطح خارجی موجب ایجاد لایه های متشکل از نیکل آلومینایدهای با ترکیبات مختلف می شود که از بیرون به سمت مغزه ذره نیکل، لایه های نیکل آلومینایدی از آلومینیم فقیرتر می شوند. در همین حال در مناطقی یک فاز نیکل آلومینایدی در کنار ذرات منفرد ریز آلومینا دیده می شود. این آلومینای منفرد از

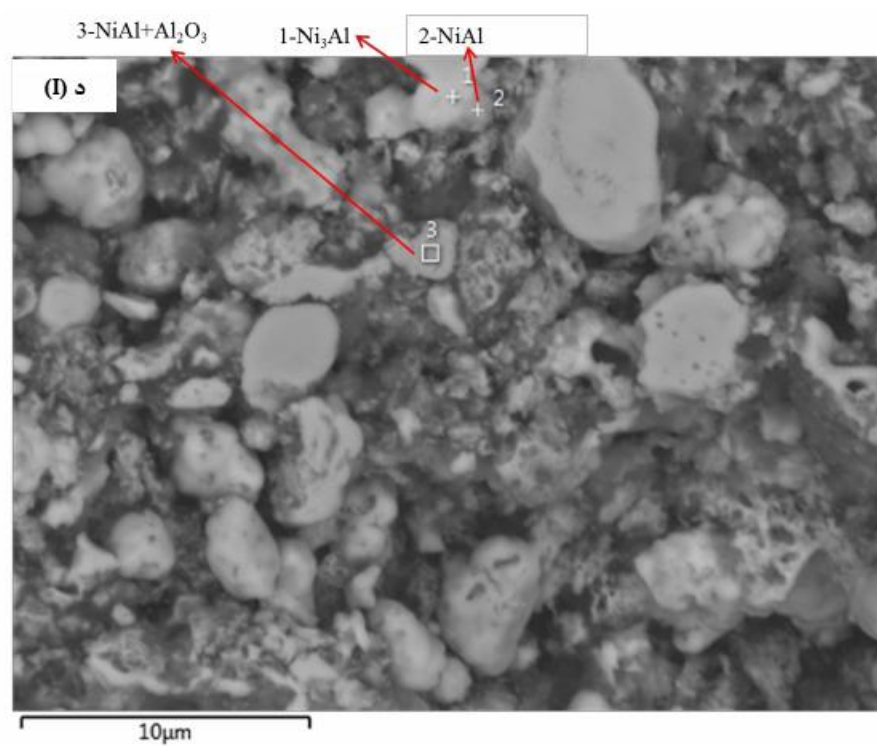
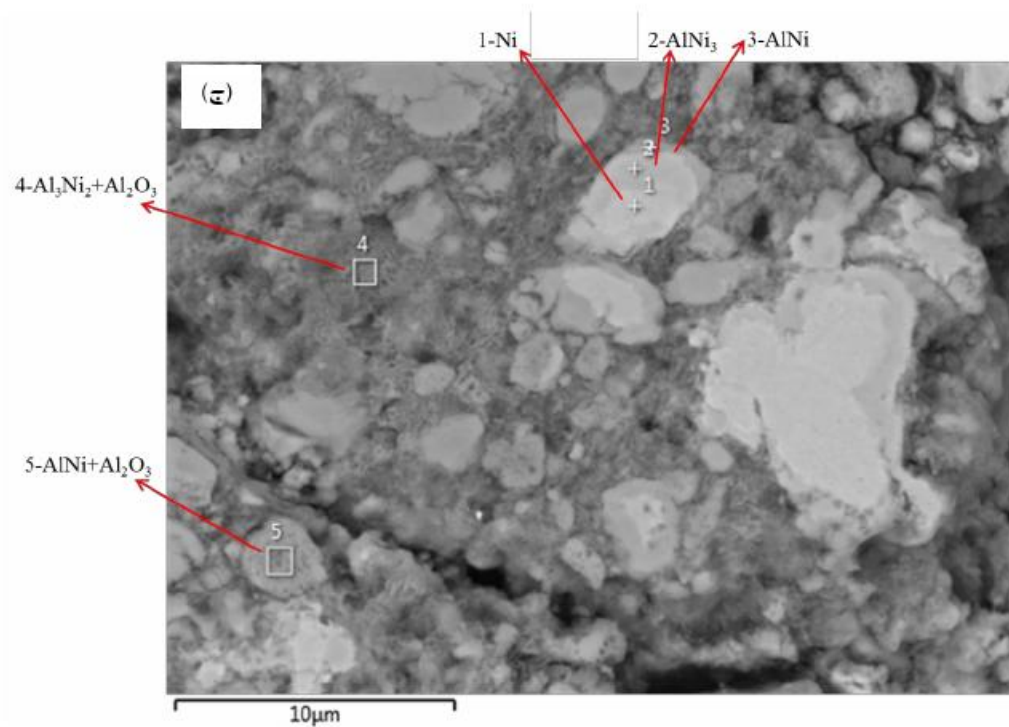
مکانیکی میسر شد. اندازه کریستالیت فاز NiAl و Al_2O_3 به روش شرر محاسبه شد و به ترتیب برابر ۸۰ و ۶۱ نانومتر بود.

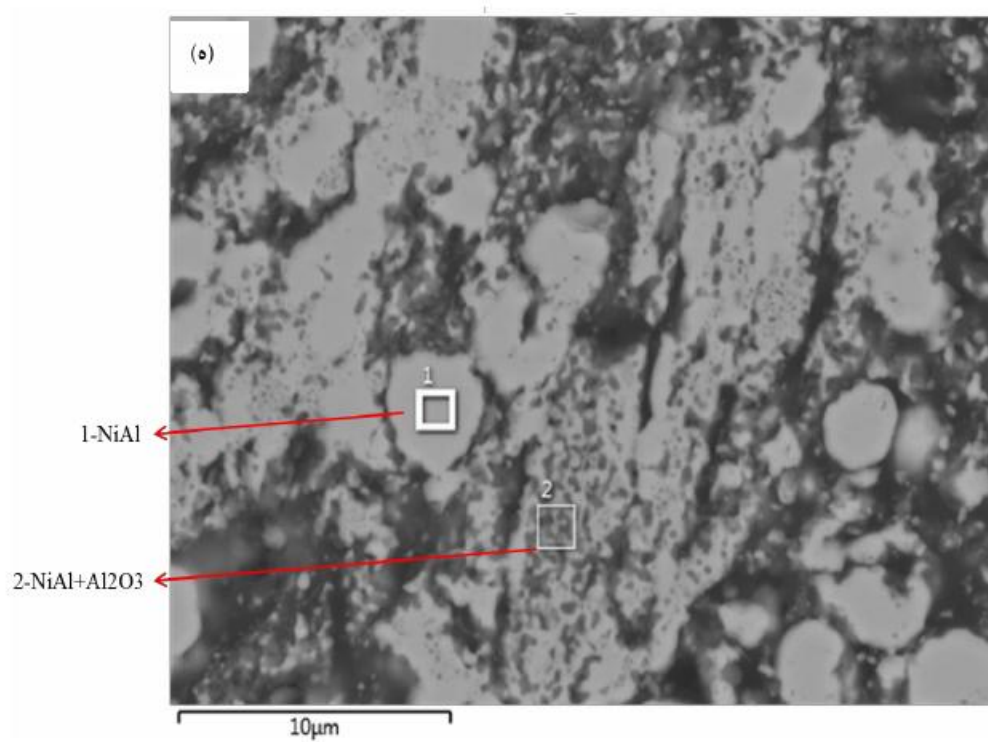
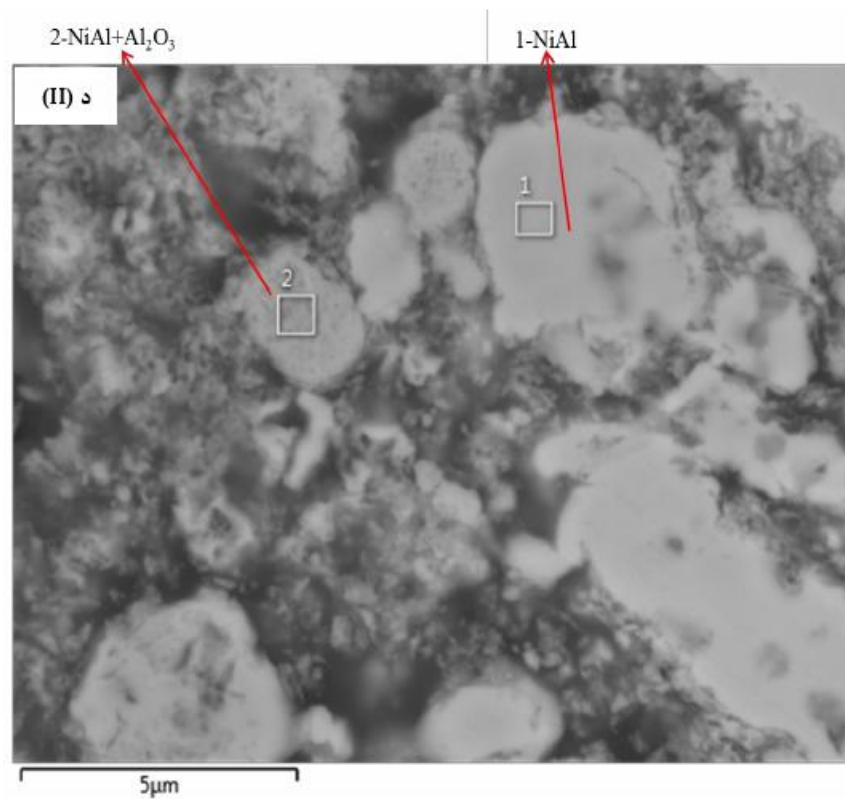


شکل (۹): طیف‌های XRD نمونه پودری فعال‌سازی مکانیکی شده به مدت یک ساعت پس از گرمایش در دماهای مختلف با سرعت گرمایش ۴۰°C/min.









شکل (۱۰): تصاویر SEM با حالت الکترون‌های برگشتی از ریزساختار نمونه پودری فعال‌سازی مکانیکی شده به مدت یک ساعت در گرمایش با سرعت $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، در دماهای مختلف و بزرگنمایی‌های مختلف: (الف): $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، (ب): $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، (ج): $690\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، (د): $940\text{ }^{\circ}\text{C}$ و (ه): $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$

جدول (۱): نتایج کمی آنالیز عنصری EDS برای تصاویر SEM در شکل ۱۰ مربوط به نمونه پودری فعال سازی مکانیکی شده به مدت یک ساعت در گرمایش با

سرعت ۴۰ °C/min

شکل	دما	شماره طیف	O at. %	Al at. %	Ni at. %
الف	۲۵°C	۱	۰/۰	۱/۵	۹۸/۵
الف	۲۵°C	۲	۳/۰	۹۵/۵	۱/۵
ب، (I)	۶۰۰°C	۱	۱/۲	۹۷/۹	۰/۹
ب، (II)	۶۰۰°C	۱	۰/۹	۲/۶	۹۶/۵
ب، (II)	۶۰۰°C	۲	۰/۷	۵۹/۵	۳۹/۸
ب، (II)	۶۰۰°C	۳	۱۷/۰	۴۶/۳	۳۵/۹
ب، (III)	۶۰۰°C	۱	۰/۸	۱/۰	۹۸/۲
ب، (III)	۶۰۰°C	۲	۰/۸	۲۹/۲	۷۰/۰
ب، (III)	۶۰۰°C	۳	۱/۳	۵۱/۵	۴۷/۲
ب، (III)	۶۰۰°C	۴	۰/۶	۷۴/۴	۲۵/۰
ج	۶۹۰°C	۱	۰/۴	۲/۰	۹۷/۶
ج	۶۹۰°C	۲	۱/۱	۲۷/۵	۷۱/۴
ج	۶۹۰°C	۳	۲/۴	۵۱/۵	۴۶/۱
ج	۶۹۰°C	۴	۲۹/۵	۵۰/۵	۲۰/۰
ج	۶۹۰°C	۵	۱۹/۵	۴۵/۸	۳۳/۹
د، (I)	۹۴۰°C	۱	۰/۸	۲۴/۱	۷۵/۱
د، (I)	۹۴۰°C	۲	۱/۵	۴۲/۸	۵۵/۷
د، (I)	۹۴۰°C	۳	۱۴/۲	۴۶/۷	۳۹/۱
د، (II)	۹۴۰°C	۱	۰/۷	۴۵/۵	۵۳/۸
د، (II)	۹۴۰°C	۲	۱۷/۷	۴۷/۰	۳۵/۳
ه	۱۳۰۰°C	۱	۰/۵	۴۹/۵	۵۰/۰
ه	۱۳۰۰°C	۲	۳۴/۲	۴۵/۸	۲۰/۰

اعمال آسیاکاری در پژوهش Udhayabanu و همکارانش نیز مشاهده شده است [۲۱]. همچنین پیک‌های احیای اکسید نیکل و تشکیل نیکل آلومینایدها که در حالت بدون آسیاکاری در یک پیک ادغام شده بودند با آسیاکاری به صورت مجزا از هم مشاهده می‌شوند. از آنجا که ثابت سرعت واکنش احیا و ثابت سرعت دیفوزیون آلومینیم برای تشکیل فازهای بین فلزی با دما رابطه‌ی نمایی دارد با رخ دادن واکنش‌ها در دماهای پایین‌تر (در حالت آسیاکاری یک ساعته) انتظار می‌رود که با افت نمایی

با مقایسه منحنی‌های DTA در حالت پودر بدون فعال‌سازی در شکل ۶ با پودر فعال‌سازی شده به مدت یک ساعت در شکل ۸ مشخص می‌شود که با آسیاکاری مکانیکی شروع واکنش گرمازا به دماهای پایین‌تر یعنی از ۸۷۰°C در حالت بدون فعال‌سازی به ۵۹۰°C با فعال‌سازی مکانیکی یک ساعته کشیده می‌شود، بدین ترتیب واکنش‌ها بدون حضور فاز مذاب و در حالت جامد رخ می‌دهند و بنابراین مکانیزم واکنش‌ها به طور کامل تفاوت می‌کند. کشیده شدن پیک احیای اکسید نیکل به دماهای پایین‌تر با

پیک، ناپدید شدن پیک‌های NiO و پدیدار شدن پیک‌های مربوط به فازهای نیکل آلومینایدی $AlNi$, Al_3Ni_2 , Al_3Ni و $AlNi_3$ و نیز آلومینا را در $600^\circ C$ نشان می‌دهد. این یافته‌ها مشابه رخداد حرارتی در $590^\circ C$ در شکل ۸ هستند و به همان دلایل ذکر شده در مورد آن پیک، می‌توان پیک گرمزای $590^\circ C$ در شکل ۱۱ نیز به واکنش احیای اکسید نیکل و آلومینیم و نیز تشکیل فازهای نیکل آلومینایدی به دلیل تأمین شدن انرژی اکتیواسیون تشکیل آنها از گرمای واکنش احیا نسبت داد. شکل ۱۳-الف) نفوذ آلومینیم به ذرات نیکل موجب شکل گرفتن لایه‌های غنی از آلومینیم در سطح خارجی ذره نیکل می‌شوند که به سمت مرکز ذره از مقدار آلومینیم آنها کاسته و بر مقدار نیکل آنها افزوده می‌شود. در این دما نیز، مناطقی متشکل از یک فاز نیکل آلومینایدی به صورت بستری برای ذرات ریز آلومینا قابل مشاهده است.

در شکل ۱۱ واکنش گرمزای بعدی در $630^\circ C$ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد که در آن آلومینیم به دلیل مصرف شدن در واکنش با نیکل و تشکیل بین‌فلزی‌ها در طیف XRD مربوط به دمای $660^\circ C$ در شکل ۱۲ و در تصاویر ریزساختاری شکل ۱۳-ب) مشاهده نمی‌شود. در شکل ۱۳-ب) همانند ریزساختار در $600^\circ C$ ، تشکیل لایه به لایه فازهای بین‌فلزی به دلیل نفوذ آلومینیم در ذرات نیکل و مناطق متشکل از آلومینا در یک بستر نیکل آلومینایدی قابل مشاهده است.

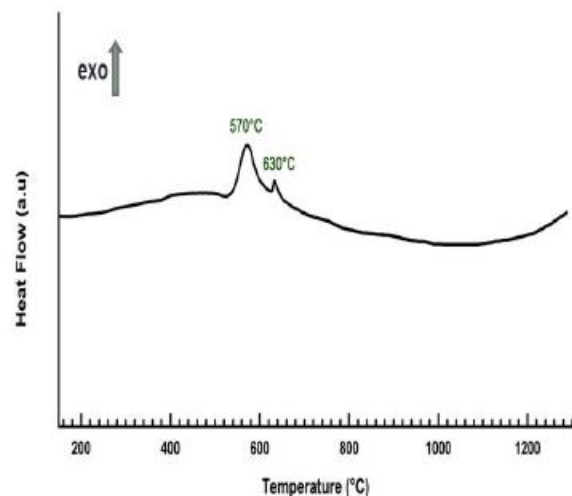
در منحنی DTA مربوط به سرعت گرمایش $20^\circ C/min$ در شکل ۱۱، پیک گرماگیر ذوب پریکتیک Al_3Ni همانند شکل ۸ دیده نمی‌شود، دلیل آن این است که با آرام‌تر شدن سرعت گرمایش زمان بیشتری برای انجام فرآیندهای نفوذی و در نتیجه مصرف شدن این ترکیب برای تشکیل بین‌فلزی‌های دیگر وجود دارد. با بالا رفتن دما و پیشرفت دیفوزیون عناصر، سیستم را برای رسیدن به ترکیب تعادلی تعیین شده در استوکیومتری پیش می‌برد.

در نهایت ریزساختار در دمای $1300^\circ C$ درجه سانتی‌گراد (شکل ۱۳-ج) مشابه نمونه با سرعت گرمایش بالاتر، شامل دانه‌های

ثابت سرعت واکنش و ثابت دیفوزیون، تفاوت بین این ثوابت افزایش یابد و بنابراین پیک‌های احیای اکسید نیکل و تشکیل فازهای نیکل آلومینایدی به صورت جداگانه در منحنی DTA (شکل ۸) ظاهر شوند.

۳-۱-۲-۲- گرمایش با سرعت $20^\circ C/min$

منحنی DTA نمونه پودری آسیاکاری شده به مدت یک ساعت در گرمایش از دمای اتاق تا $1300^\circ C$ درجه سانتی‌گراد با سرعت $20^\circ C/min$ در شکل ۱۱ آمده است. در شکل ۱۲ نتایج آنالیز فازی مربوط به نمونه‌های گرمایش یافته با سرعت $20^\circ C/min$ در دماهای مختلف دیده می‌شود. در شکل ۱۳ مشاهدات ریزساختاری SEM با حالت الکترون برگشتی به همراه نتیجه فازهای پیش‌بینی شده با در نظر گرفتن نتایج کمی آنالیز EDS در جدول ۲ و دیاگرام فازی تعادلی Ni-Al در شکل ۱، ارائه شده است.

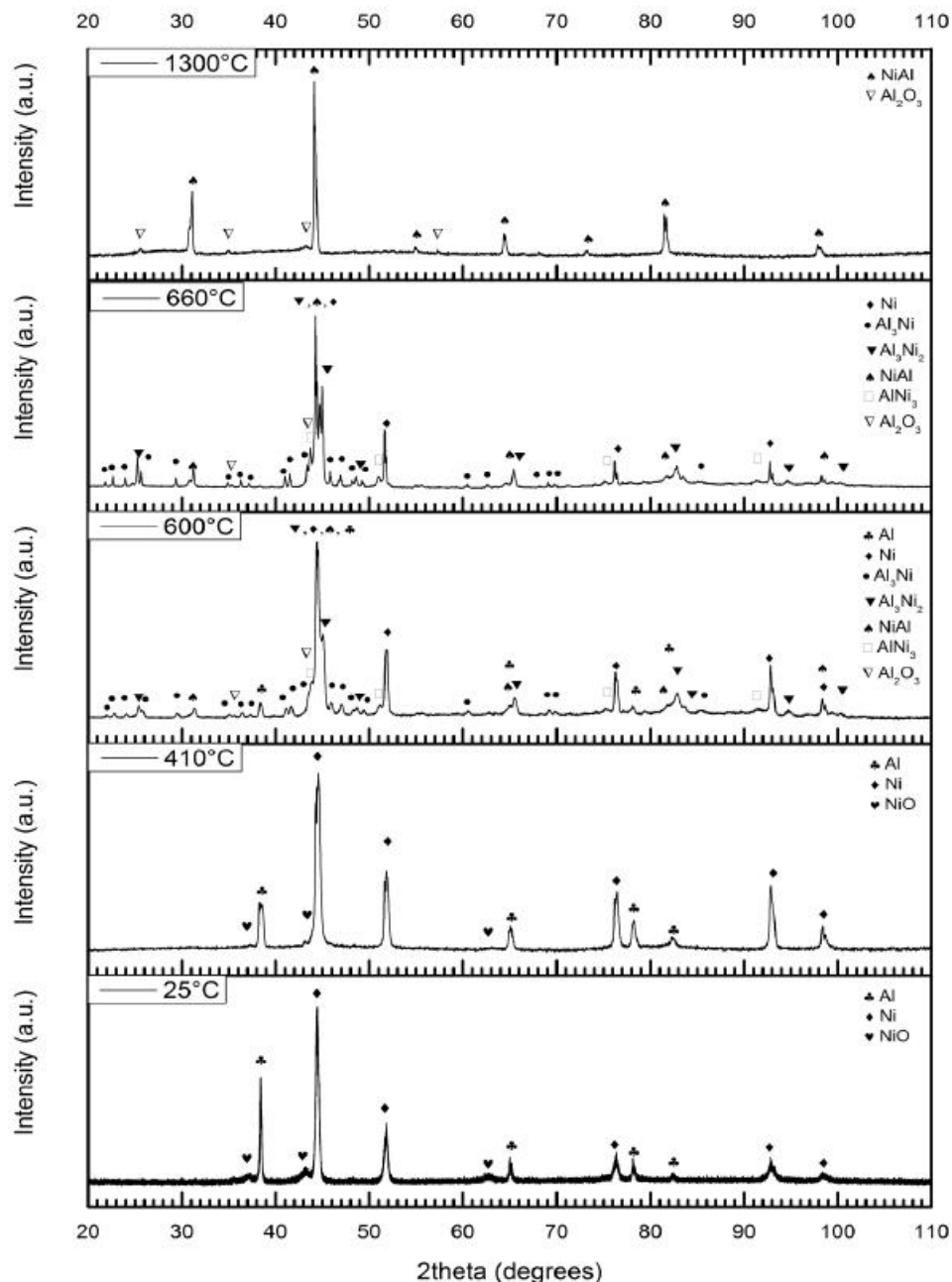


شکل (۱۱): منحنی DTA نمونه پودری فعال‌سازی مکانیکی شده به مدت یک ساعت با سرعت گرمایش $20^\circ C/min$

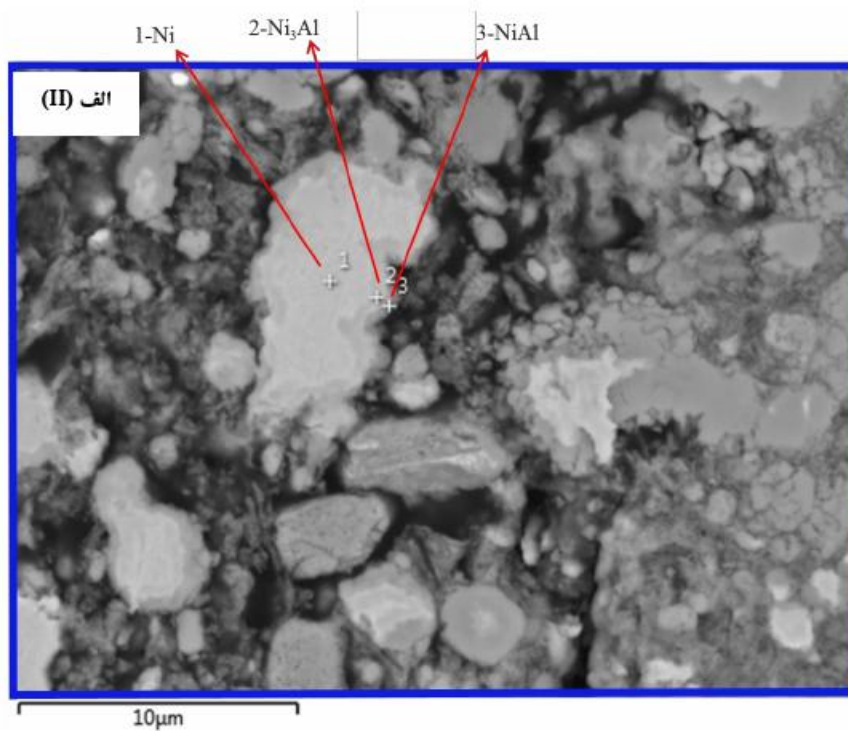
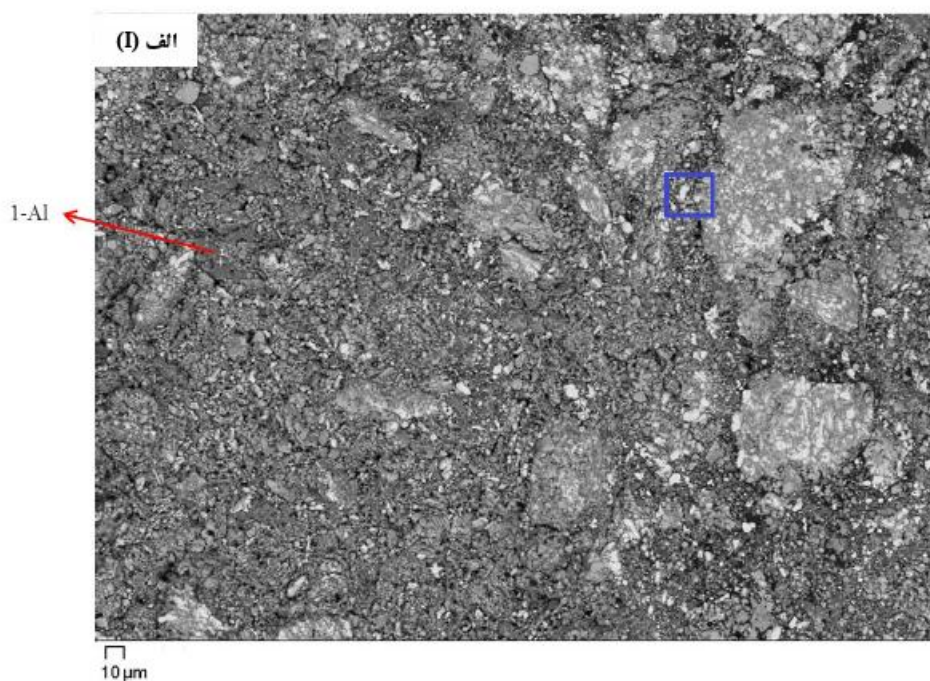
در شکل ۱۱ دیده می‌شود که اولین پیک گرمزا در دمای $570^\circ C$ رخ می‌دهد. تا این دما در شکل ۱۱ هیچ رخداد حرارتی دیگری دیده نمی‌شود و آنالیز فازی مربوط به $410^\circ C$ در شکل ۱۲، تنها حضور مواد اولیه را نشان می‌دهند. نتیجه آنالیز فازی نمونه در شکل ۱۲، در قبل ($410^\circ C$) و بعد ($600^\circ C$) از این

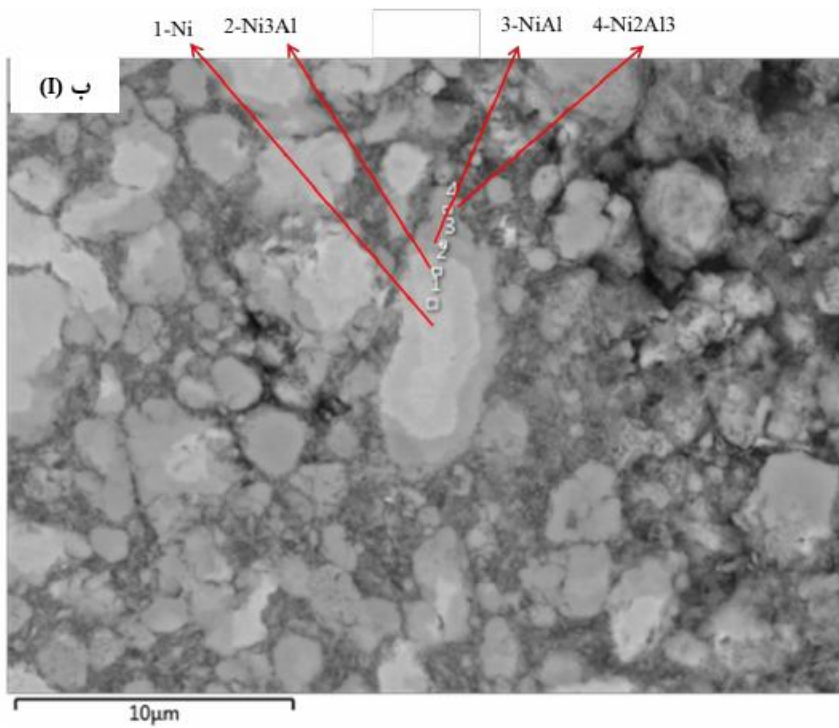
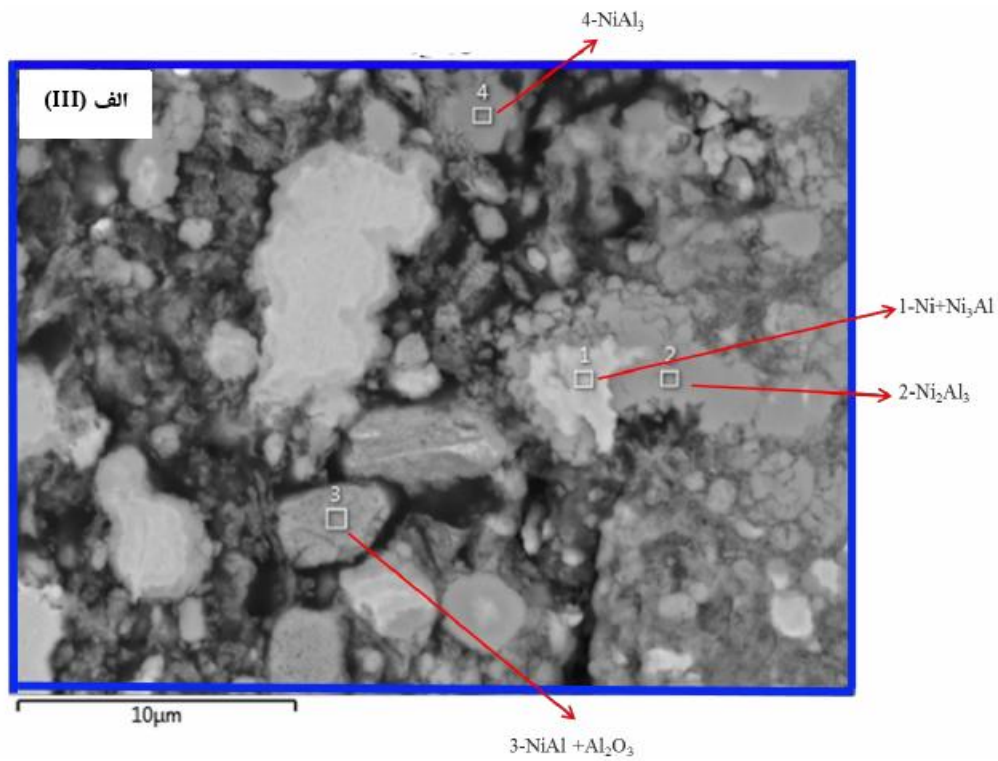
گرمایش ۴۰ °C/min در شکل ۸ برمی آید، با کاهش سرعت گرمایش پیک‌ها در دماهای پایین تر اتفاق می افتند. به دلیل ذکر شده در مورد کاهش نمایی ثابت سرعت واکنش احیا و ثابت سرعت دیفوزیون آلومینیم با کاهش دما، دو پیک مربوط به این واکنش‌ها در حالت با سرعت گرمایش ۲۰ °C/min نسبت به سرعت گرمایش ۴۰ °C/min از هم مجزاتر رخ می دهند.

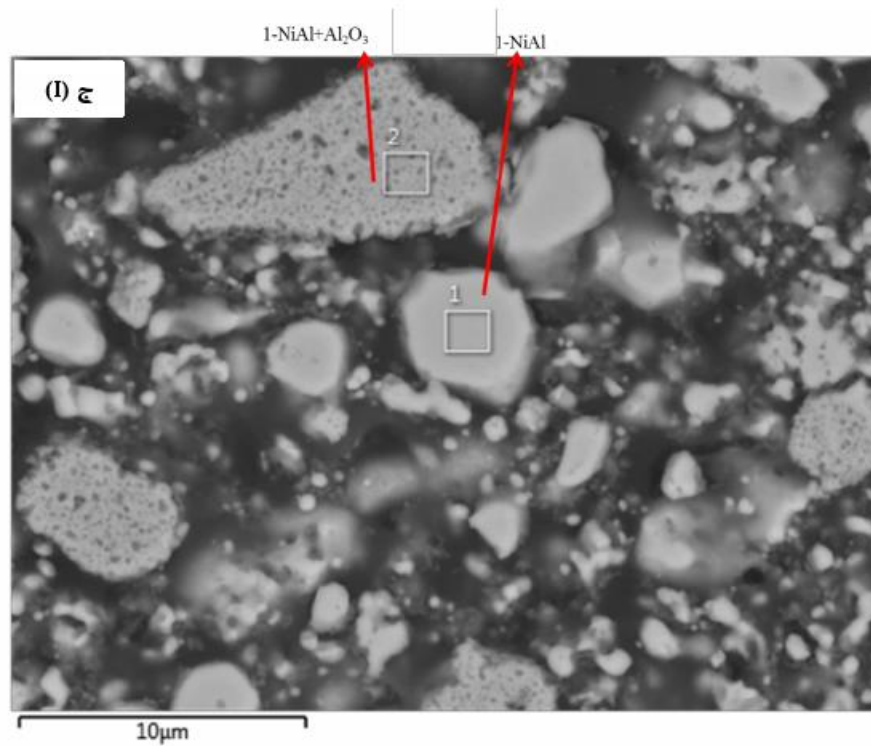
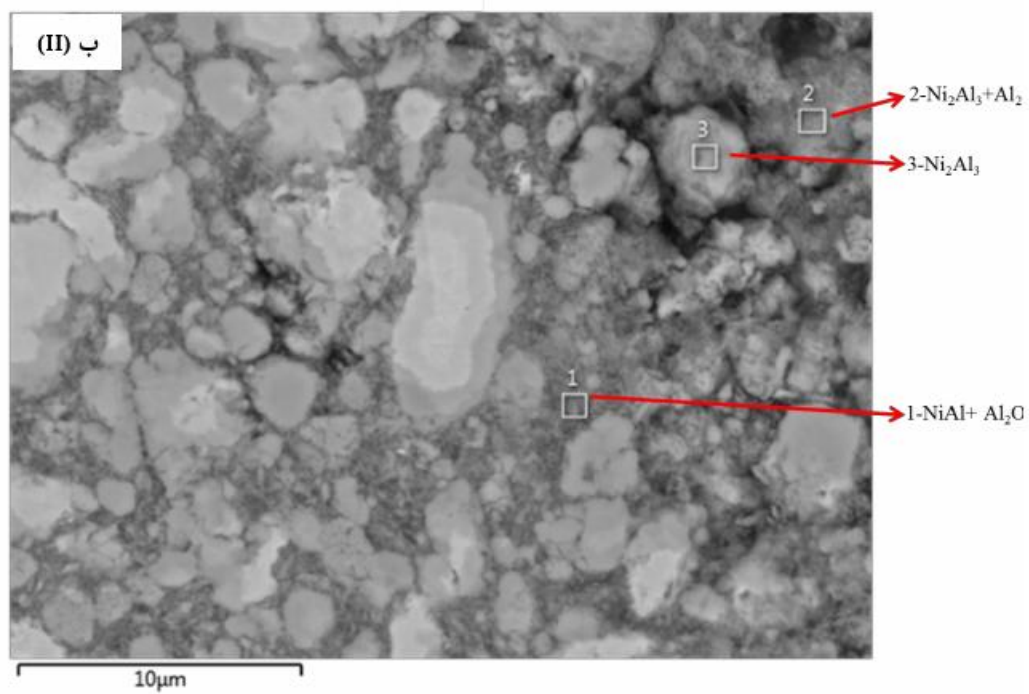
تک فاز NiAl در کنار مناطقی تشکیل شده از Al₂O₃ و NiAl قرار گرفته اند و نتایج XRD در شکل ۱۲ هم حضور این دو فاز را تأیید می کند. اندازه کریستالیت فاز NiAl و Al₂O₃ محاسبه شده به روش شرر به ترتیب برابر ۸۵ و ۶۵ نانومتر بود. همانطور که از مقایسه منحنی DTA پودر آسیا کاری یک ساعته با سرعت گرمایش ۲۰ °C/min در شکل ۱۱ و با سرعت

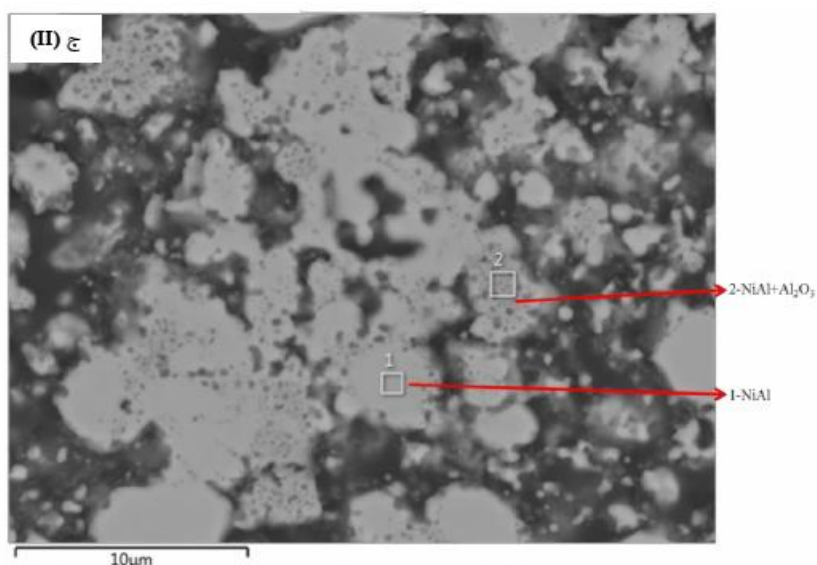


شکل (۱۲): طیف‌های XRD نمونه پودری فعال سازی مکانیکی شده به مدت یک ساعت پس از گرمایش در دماهای مختلف با سرعت گرمایش ۲۰ °C/min









شکل (۱۳): تصاویر ریزساختار نمونه پودری فعال سازی مکانیکی شده به مدت یک ساعت در گرمایش با سرعت ۲۰ °C/min و در دماهای مختلف: (الف): ۶۰۰ °C، (ب): ۶۶۰ °C و (ج): ۱۳۰۰ °C

جدول (۲): نتایج کمی آنالیز عنصری EDS برای تصاویر SEM در شکل ۱۳ مربوط به نمونه پودری فعال سازی مکانیکی شده به مدت یک ساعت در گرمایش با سرعت ۲۰ °C/min

شکل	دما	شماره طیف	O at. %	Al at. %	Ni at. %
(I)، الف	۶۰۰ °C	۱	۰/۹	۹۶/۸	۲/۳
(II)، الف	۶۰۰ °C	۱	۰/۶۵	۱/۰۵	۹۸/۳۰
(II)، الف	۶۰۰ °C	۲	۰/۸۵	۲۴/۸	۷۴/۳۵
(II)، الف	۶۰۰ °C	۳	۴/۹	۵۰/۷۵	۳۹/۸۵
(III)، الف	۶۰۰ °C	۱	۱/۱۷	۱۷/۱۲	۸۱/۷۱
(III)، الف	۶۰۰ °C	۲	۲/۲۲	۵۸/۶	۳۹/۱۸
(III)، الف	۶۰۰ °C	۳	۱۶/۱۴	۴۶/۱۶	۳۶/۹۱
(III)، الف	۶۰۰ °C	۴	۰/۸۵	۷۴/۰۰	۲۵/۱۵
(I)، ب	۶۶۰ °C	۱	۰/۶۵	۱/۰۵	۹۸/۳۰
(I)، ب	۶۶۰ °C	۲	۰/۳۱	۲۳/۶۷	۷۶/۰۱
(I)، ب	۶۶۰ °C	۳	۰/۴	۴۹/۰	۵۰/۶
(I)، ب	۶۶۰ °C	۴	۶/۴۷	۵۵/۸۹	۳۷/۶۴
(II)، ب	۶۶۰ °C	۱	۳۲/۱۴	۴۶/۴۶	۲۱/۴۰
(II)، ب	۶۶۰ °C	۲	۲۸/۱۱	۵۰/۴۲	۲۱/۴۷
(II)، ب	۶۶۰ °C	۳	۲/۲۱	۶۰/۵۴	۳۷/۲۵
(I)، ج	۱۳۰۰ °C	۱	۶/۲۹	۴۷/۱۶	۴۵/۷۷
(I)، ج	۱۳۰۰ °C	۲	۳۳/۳۷	۴۰/۴۷	۲۱/۹۴
(II)، ج	۱۳۰۰ °C	۱	۰/۹۹	۵۰/۲۳	۴۸/۷۹
(II)، ج	۱۳۰۰ °C	۲	۱۷/۲۲	۴۸/۱۳	۳۴/۶۶

می‌شوند. دانسیته فازهای محصول ($\rho_{Al_2O_3}=3.9\text{gr/cm}^3$)، $\rho_{Ni}=8\text{gr/cm}^3$ ، از دانسیته فازهای واکنش دهنده ($\rho_{NiO}=6.67\text{gr/cm}^3$ ، $\rho_{Al}=2.7\text{gr/cm}^3$) بیشتر است، بنابراین با رخ دادن واکنش ذرات آلومینای تشکیل شده به صورت گسسته و منفرد در اطراف ذرات نیکل تازه تشکیل شده قرار می‌گیرند نه به صورت یک شبکه پیوسته. حال باید آلومینیم برای رسیدن به نیکل از بین این ذرات آلومینایی منفرد بگذرد و با آن واکنش دهد و فازهای نیکل آلومینایدی ایجاد شوند.

مکانیزم دوم: فرض می‌شود آلومینیم با یک ذره نیکل اولیه در تماس است، آلومینیم ذره نیکل اولیه را از سطح خارجی مورد حمله قرار می‌دهد و فازهای بین‌فلزی به صورت لایه لایه (با ترتیب حضور فازهای غنی‌تر از آلومینیم به سمت خارج) در سطح ذره نیکل شکل می‌گیرند.

این دو مکانیزم برای تشکیل Ni-Al ها با یکدیگر رقابت می‌کنند. از آنجایی که در تصاویر ریزساختاری مشاهده می‌شود که دقیقاً پس از رخداد حرارتی اول (پیک اول DTA)، هم Ni-Al ها در کنار ذرات منفرد و پراکنده آلومینا و هم به صورت دیفوزیونی و لایه لایه تشکیل شده‌اند نشان می‌دهد که هر دو مکانیزم با هم رخ داده‌اند.

مرحله سوم: در این مرحله فازهای بین‌فلزی بیشتر تشکیل می‌شوند و گرما آزاد می‌کنند و رخداد حرارتی دوم مشاهده می‌گردد. آلومینیم در این مرحله کاملاً مصرف می‌شود.

بین مرحله سوم و چهارم، با افزایش دما فرآیند نفوذ پیشرفت می‌کند، آلومینیم به طور کامل در تشکیل فازهای بین فلزی مصرف می‌شود. از این پس تأمین کننده اتم‌های آلومینیم، فازهای نیکل آلومینایدی غنی از آلومینیم خواهند بود.



هسته نیکل اولیه با پیشرفت دیفوزیون به تدریج کوچک‌تر می‌شود. کل سیستم بین‌فلزی‌ها به سمت ترکیب تعادلی با توجه به نسبت استوکیومتری مواد اولیه یعنی تشکیل NiAl پیش می‌رود.

۳-۲- مکانیزم پیشنهادی رخداد واکنش‌ها در نمونه فعال-سازي مکانیکی شده با افزایش دما

با توجه به نتایج آنالیز فازی و ریزساختاری در دماهای مختلف، مکانیزم پیشنهادی برای رخداد واکنش‌ها در حین گرمایش پودر فعال‌سازی مکانیکی شده به مدت یک ساعت به صورت شماتیک در شکل ۱۴ با چهار مرحله ارائه شده است. در این تصویر شماتیک، انتخاب روشنی و تیرگی رنگ فازها با توجه به تصاویر SEM-BSE انجام شده است، به عنوان مثال آلومینیم به صورت تیره‌ترین فاز نشان داده شده است.

مرحله اول: تنها مواد اولیه در سیستم وجود دارند.

مرحله دوم: با افزایش دما و رخ دادن واکنش گرمای احیای اکسید نیکل با آلومینیم، فاز آلومینا در بستری از فازهای بین فلزی تشکیل می‌گردد. انرژی اکتیواسیون تشکیل فازهای بین فلزی از انرژی آزاد شده حاصل از واکنش احیا تأمین می‌شود. در این مرحله اکسید نیکل به طور کامل مصرف می‌شود و از میزان آلومینیم آزاد کاسته می‌شود. اولین واکنش که آزاد شدن گرمای زیادی را به دنبال دارد احیای اکسید نیکل است:

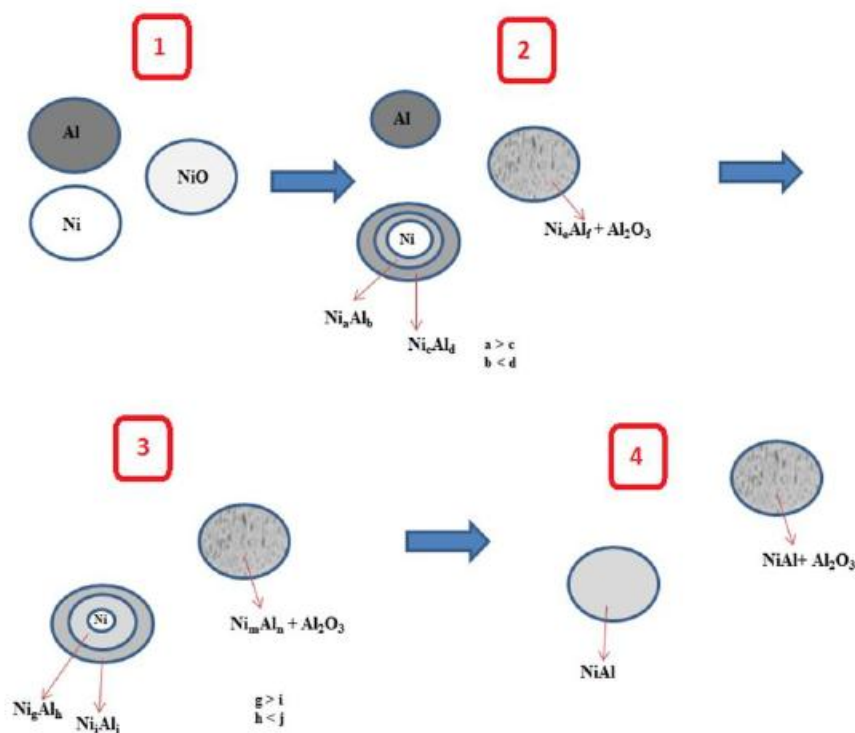


به این ترتیب، دو نوع نیکل در سیستم موجود خواهد بود: نیکل عنصری از مواد اولیه و نیکل تازه حاصل از احیای اکسید نیکل مطابق واکنش (۴). این نیکل‌ها با آلومینیم موجود در مواد اولیه مطابق واکنش‌های زیر واکنش می‌دهند و فازهای نیکل آلومینایدی را می‌سازند:



حال به نظر می‌رسد دو مکانیزم برای تشکیل فازهای Ni-Al وجود دارد. مکانیزم نخست: فرض می‌شود که یک ذره NiO در تماس با Al است، با رخ دادن واکنش احیا، Ni و Al_2O_3 تشکیل

مرحله چهارم؛ در نهایت فاز NiAl به صورت دانه‌های مجزا در مکان ذرات نیکل اولیه و همچنین به صورت بستر ذرات آلومینا تشکیل شده دیده می‌شود.



شکل (۱۴): شماتیک مکانیزم واکنش‌ها با افزایش دما در پودر فعال‌سازی شده به مدت یک ساعت

گردد، فازهای مشاهده شده در سیستم، NiAl و Al₂O₃ بودند و سیستم به محصول تعیین شده با استوکیومتری واکنش بین مواد اولیه رسید.

۳- در اثر فعال‌سازی مکانیکی و همچنین کاهش سرعت گرمایش، رخ دادن واکنش‌ها در دماهای پایین‌تر رخ می‌دهند.
۴- در اثر فعال‌سازی مکانیکی و نیز کاهش سرعت گرمایش، واکنش‌های احیای اکسید نیکل و تشکیل فازهای بین‌فلزی به صورت تفکیک شده از هم رخ می‌دهند.

۵- مراجع

- [1] P. Zhu, J. C. M. Li & C. T. Liu, "Reaction mechanism of combustion synthesis of NiAl", Materials Science and Engineering, Vol. 329-331A, pp. 57-68, 2002.
- [2] M. M. Moshksar & M. Mirzaee, "Formation of

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، تأثیر فعال‌سازی مکانیکی و سرعت افزایش دما (۲۰ و ۴۰°C/min) بر رخداد واکنش‌ها در فرآیند سنتز کامپوزیت نانو ساختار NiAl/Al₂O₃ از مخلوط پودری NiO، Ni و Al در گرمایش از ۲۰ تا ۱۳۰۰°C مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده به شرح زیر می‌باشند:

- ۱- در اثر گرمایش نمونه پودری بدون فعال‌سازی، واکنش گرماگیر ذوب آلومینیم پیش از واکنش شدیداً گرمازای احیای اکسید نیکل با آلومینیم و تشکیل فازهای نیکل آلومینیدی رخ داد. در ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد فازهای بین‌فلزی Ni₂Al₃ در Ni₃Al در کنار فاز غالب NiAl و نیز Al₂O₃ مشاهده شدند.
- ۲- در گرمایش پودرهای فعال‌سازی شده به مدت یک ساعت، واکنش احیای اکسید نیکل با آلومینیم و تشکیل فازهای نیکل آلومینیدی در حالت جامد اتفاق افتاد. در ۱۳۰۰ درجه سانتی-

- Vol. 16, pp. 12-17, 2007.
- [12] H. X. Zhu & R. Abbaschian, "In-situ processing of NiAl-alumina composites by thermite reaction", *Materials Science and Engineering*, Vol. 282A, pp. 1-7, 2000.
- [13] M. Khodaei, M. H. Enayati & F. Karimzadeh, "Mechanochemical behavior of Fe_2O_3 -Al-Fe powder mixtures to produce Fe_3Al - Al_2O_3 nanocomposite powder", *Journal of Materials Science*, Vol. 43, pp. 132-138, 2008.
- [14] S. C. Tjong & Z. Y. Ma, "Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites", *Materials Science and Engineering*, Vol. 29, pp. 49-113, 2000.
- [15] K. Morsi, "The diversity of combustion synthesis processing: a review", *Journal of Materials Science*, Vol. 47, pp. 68-92, 2012.
- [16] P. Mossino, "Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis", *Ceramics International*, Vol. 30, pp. 311-332, 2004.
- [17] S. Z. Anvari, F. Karimzadeh & M. H. Enayati, "Synthesis and characterization of NiAl- Al_2O_3 nanocomposite powder by mechanical alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 477, pp. 178-181, 2009.
- [18] D. Oleszak, "NiAl- Al_2O_3 intermetallic matrix composite prepared by reactive milling and consolidation of powders", *Journal of Materials Science*, Vol. 39, pp. 5169 - 5174, 2004.
- [19] C. Lin, S. Hong & P. Lee, "Formation of NiAl- Al_2O_3 intermetallic-matrix composite powders by mechanical alloying technique", *Intermetallics*, Vol. 8, pp. 1043-1048, 2000.
- [20] V. Udhayabanu, K. R. Ravi, V. Vinod & B. S. Murty, "Synthesis of in-situ NiAl- Al_2O_3 nanocomposite by reactive milling and subsequent heat treatment", *Intermetallics*, Vol. 18, pp. 353-358, 2010.
- [21] V. Udhayabanu, N. Singh & B. S. Murty, "Mechanical activation of aluminothermic reduction of NiO by high energy ball milling", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 497, pp. 142-146, 2010.
- [22] D. Padmavardhani, A. Gomez & R. Abbaschian, "Synthesis and microstructural characterization of NiAl intermetallic by gradual and explosive exothermic reaction mechanism during ball milling", *Intermetallics*, Vol. 12, pp. 1361-1366, 2004.
- [3] E. Liu, J. Jia, Y. Bai, W. Wang & Y. Gao, "Study on preparation and mechanical property of nanocrystalline NiAl intermetallic", *Materials and Design*, Vol. 53, pp. 596-601, 2014.
- [4] H. Zhao, F. Qiu, S. Jin & Q. Jiang, "High room-temperature plastic and work-hardening effect of the NiAl-matrix composites reinforced by particulates", *Intermetallics*, Vol. 19, pp. 376-381, 2011.
- [5] R. Ismail & I. I. Yaacob, "Fabrication of nickel aluminide intermetallic-alumina nanocomposite via reaction synthesis", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 200, pp. 279-282, 2008.
- [6] X. Yuan, G. Liu, H. Jin & K. Che, "In situ synthesis of TiC reinforced metal matrix composite (MMC) coating by self propagating high temperature synthesis (SHS)", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, pp. L301-L303, 2011.
- [7] Q. W. Wang, G. H. Fan, L. Geng, J. Zhang, X. P. Cui, J. C. Pang, S. H. Qin & Y. Du, "A novel fabrication route to microlaminated TiB_2 -NiAl composite sheet with (111) $\langle \mu v \omega \rangle$ texture by roll bonding and annealing treatment", *Intermetallics*, Vol. 37, pp. 46-51, 2013.
- [8] J. Guo, D. Jiang, Z. Xing & G. Li, "Tensile properties and microstructures of NiAl-20TiB₂ and NiAl-20TiC in situ composites", *Materials and Design*, Vol. 18, pp. 357-360, 1997.
- [9] H. Erdem Camurlua & F. Maglia, "Self-propagating high-temperature synthesis of ZrB₂ or TiB₂ reinforced Ni-Al composite powder", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 478, pp. 721-725, 2009.
- [10] H. L. Zhao, F. Qiu, S. B. Jin & Q. C. Jiang, "Compression properties and work-hardening effect of the NiAl-matrix composite with TaB₂ and TaB", *Intermetallics*, Vol. 27, pp. 1-5, 2012.
- [11] D. Tingaud, L. Stuppfler, S. Paris, D. Vrel, F. Bernard, C. Penot & F. Nardou, "Time-Resolved X-ray Diffraction Study of SHS-produced NiAl and NiAl-ZrO₂ Composites", *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*,

NiAl-Al₂O₃ functionally gradient composites", Intermetallics, Vol. 6, pp. 229-241, 1998.

۶- پی نوشت

- [1] Mechanically induced Self-propagating Reactions (MRS)
- [2] Mechanically Activated Self-propagating High-temperature Synthesis (MASHS)