

اثر آلیاژسازی مکانیکی و عملیات حرارتی بر تغییر فاز مخلوط پودرهای Ni-Cr-Al

امیررضا شیرانی^{۱*}، علی شکوه فر^۲، محمد حسین عنایتی^۳

چکیده

در این کار پژوهشی، ترکیبات $Ni_{50}Al_{50}$ و $Ni_{25}Cr_{25}Al_{50}$ (at%) مورد آلیاژسازی مکانیکی قرار گرفتند. تغییرات ساختاری ذرات پودر در طول آلیاژسازی مکانیکی به وسیله‌ی آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) بررسی گردید. نتایج حاکی از تشکیل ترکیب بین فلزی نانوکریستال NiAl منظم از ترکیب $Ni_{50}Al_{50}$ پس از آلیاژسازی مکانیکی و ترکیب بین فلزی نانوکریستال (NiCr)Al از ترکیب $Ni_{25}Cr_{25}Al_{50}$ پس از آلیاژسازی مکانیکی و عملیات حرارتی بود. ریخت شناسی و ریزساختار ذرات پودر با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مشخصه‌یابی شدند. نتایج نشان داد در مراحل نخستین آلیاژسازی مکانیکی ساختار لایه‌ای از Ni، Cr و Al تشکیل شده که با ادامه‌ی فرایند آلیاژسازی، این ساختار به محصول نهایی تغییر فاز داد.

واژه‌های کلیدی: آلیاژسازی مکانیکی، ترکیب بین فلزی، مواد نانوساختار، CrNiAl.

۱- کارشناسی ارشد مهندسی مواد شناسایی و انتخاب مواد دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج.

۲- استاد دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی.

۳- استادیار دانشگاه صنعتی اصفهان.

*- نویسنده‌ی مسئول مقاله: amir4738il@yahoo.com

پیشگفتار

همکاران (۱۹۹۷) تغییرات ساختاری در طول آلیاژسازی مکانیکی ترکیب پودر $Ni_{50}Al_{50-x}Se_x$ ($x=5, 10$) را بررسی کردند و اثبات کردند که حضور Se در سیستم Ni-Al منجر به تشکیل فاز آمورف می شود [۱۰]. هانگ و همکاران (۲۰۰۹) سیستم Ni-Al-Ti را بررسی کردند و سنتز نانوکریستال $Ni(Al,Ti)$ ، Ni_2AlTi و فاز $Ni_3(Al,Ti)$ در طول آلیاژسازی مکانیکی این سیستم سه تایی گزارش کردند [۱۱]. در این تحقیق آلیاژسازی مکانیکی پودر عناصر $Ni_{50}Al_{50}$ و $Ni_{25}Cr_{25}Al_{50}$ با هدف بررسی تغییرات فازی در طول آلیاژسازی مکانیکی و عملیات حرارتی انجام شد.

مواد و روش ها

مواد اولیهی آزمایش، پودرهای نیکل (۹۹٫۵٪ خلوص، اندازهی دانه $20-100 \mu m$ ، مرک آلمان)، آلومینیوم (۹۹٫۵٪ خلوص، اندازهی دانه $50-150 \mu m$ ، کارخانهی متالورژی پودر خراسان) و کروم (۹۹٪ خلوص، اندازهی دانه $400 \mu m$ ، مرک آلمان) بود. آلیاژسازی مکانیکی در آسیاب سیاره‌ای پر انرژی تحت اتمسفر آرگون جهت جلوگیری از اکسید شدن نمونه‌ها انجام گرفت. محفظه‌ی آسیاب شامل پنج گلوله با قطر $20 mm$ ، محفظه و گلوله‌ها از جنس فولاد کروم سخت شده و مجموع وزن پودر استفاده شده 16 گرم بود. تغییرات ساختاری ذرات پودر با تجزیه‌ی پراش پرتو ایکس با دستگاه Bruker ساخت کشور آلمان انجام شد. در این آزمایش، از تشعشع $Cu \text{ } \alpha$ با طول موج $1506/0$ نانومتر و فیلتر نیکل استفاده شد. روش ویلیامسون هال برای محاسبه‌ی اندازه‌ی کریستال‌ها و مقادیر کرنش شبکه بکار گرفته شد [۱۲]. ریخ شناسی و ریزساختار ذرات پودر با میکروسکوپ الکترونی روبشی VEGA مدل Tuskan مشاهده شد. آنیل نمونه‌های آسیاب شده در دمای $800^\circ C$ برای 1 ساعت در کوره‌ی لوله‌ای انجام گرفت و تغییرات ساختاری ذرات پودر در طول آنیل با تجزیه‌ی پراش پرتو ایکس ارزیابی شد.

ترکیب بین فلزی NiAl به دلیل دارا بودن ویژگی‌هایی چون استحکام و نقطه‌ی ذوب بالا، مقاومت به اکسیداسیون و هدایت حرارتی بالا توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است [۱ و ۲]. این ویژگی‌ها، NiAl را ماده‌ای مطلوب برای کاربردهای ساختاری کرده است، اما با وجود مزایای ذکر شده، این ترکیب دارای نقطه ضعف بزرگی است و آن پلاستیسیته و چقرمگی کم آن‌ها بویژه در دماهای پایین و استحکام ضعیف در دماهای بالاست که باعث عدم کاربرد این ترکیب بین فلزی به گونه‌ی گسترده شده است [۳]. چندین روش برای بهبود چقرمگی این ترکیب بکار گرفته شده است که از جمله می‌توان به اصلاح میکروساختار و کاهش اندازه‌ی دانه به کمک آلیاژسازی مکانیکی و آلیاژی کردن این ترکیب با عناصر دیگر نام برد [۴].

آلیاژسازی مکانیکی تاکنون جهت ساخت مواد نانوکریستال با موفقیت بکار گرفته شده است. پژوهشگران زیادی ساخت ترکیب بین فلزی نانوکریستال NiAl را با آلیاژسازی مکانیکی پودر مواد اولیه گزارش کرده اند [۵ و ۸]. آتزمون (۱۹۹۱)، نشان داد که در طول آسیاب این ترکیب واکنش خوداحتراقی رخ داده است [۵]. زبیرال و همکاران (۱۹۹۲) گزارش کردند که آلیاژسازی با ساز و کار نفوذ یک عنصر در دیگری همراه بوده است [۶]. مشرقی و مشکسار (۲۰۰۹) گزارش کردند که ساز و کار ساخت به صورت واکنش تدریجی گرمازا در طول آلیاژسازی مکانیکی بوده است (۷). عنایتی و همکاران (۲۰۰۸) آلیاژسازی مکانیکی NiAl را بررسی نمودند و گزارش کردند که تشکیل ترکیب بین فلزی NiAl پس از 30 ساعت آلیاژسازی مکانیکی رخ داده است [۷].

گزارش‌های کمی در مورد آلیاژسازی مکانیکی پودرهای Ni-Al و عنصر سوم موجود است. لیو و همکاران (۲۰۰۱)، تغییرات فازی و ساختاری در طول آسیاب سیستم سه تایی پودرهای Ni, Al, Ru را در طول آلیاژسازی مکانیکی بررسی کردند و سنتز ساختار تک فاز (Ru,Ni)Al را گزارش کردند [۹]. آپاچیتی و

نتایج و بحث

تغییرات فازی در طول آلیاژسازی مکانیکی

 $Ni_{50}Al_{50}$

شکل ۱ تغییرات الگوی XRD مخلوط اولیه‌ی پودر و آلیاژسازی مکانیکی شده‌ی $Ni_{50}Al_{50}$ را در زمان‌های گوناگون نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌شود، در ۵ ساعت آسیاب، از شدت پیک‌های Ni و Al کاسته و عریض‌تر شده‌اند؛ هم‌چنین، پیک‌های NiAl نیز شروع به آشکار شدن کردند. در ۱۵ ساعت آلیاژسازی مکانیکی، تغییر فاز کامل مخلوط پودرهای اولیه به ترکیب بین فازی NiAl رخ داده و اثری از پیک‌های مواد اولیه دیده نمی‌شود. ادامه‌ی آلیاژسازی مکانیکی تا ۵۰ ساعت منجر به تغییر خاصی در الگوهای XRD نشد. آنجلو و همکاران (۲۰۰۷) رفتاری متفاوتی از آلیاژسازی مکانیکی ترکیب $Ni_{50}Al_{50}$ نشان دادند. آن‌ها بیان کردند که در ابتدا، ترکیب بین فازی NiAl تشکیل شده و ادامه‌ی آلیاژسازی مکانیکی، به تغییر فاز جزئی به محلول جامد فوق اشباع Ni(Al) منجر شده است [۱۳]. حضور پیک‌های تفرق فرا شبکه برای ترکیب بین فازی NiAl در زوایای تفرق 31.305° ، 55.425° و 73.875° نشان داد که ترکیب تشکیل شده منظم است. جدول ۱ اندازه‌ی کریستالی و کرنش شبکه‌ی ترکیب NiAl را نشان می‌دهد. همان گونه که مشخص است، اندازه‌ی کریستالی در ۵ ساعت، ۹۷ نانومتر بوده و با افزایش زمان آلیاژسازی مکانیکی تا ۵۰ ساعت، به ۱۱ نانومتر کاهش یافته است.

شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از مخلوط پودرهای $Ni_{50}Al_{50}$ را پس از (الف) ۵ و (ب) ۳۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی نشان می‌دهد. همان گونه که تصاویر نشان می‌دهند، شکل ذرات کروی است و برآورد اندازه‌ی ذرات پودر با استفاده از نرم افزار تحلیل عکس نشان داد که در ۵ ساعت آلیاژسازی مکانیکی، اندازه‌ی ذرات $4\mu m$ بوده که با ادامه‌ی آلیاژسازی مکانیکی در ۳۰ ساعت به $1\mu m$ رسیده است.

تغییرات فازی در طول آلیاژسازی مکانیکی

 $Ni_{25}Cr_{25}Al_{50}$

شکل ۳ تغییرات الگوی پراش پرتوی ایکس را برای مخلوط پودر اولیه، آلیاژسازی مکانیکی شده و پس از عملیات حرارتی ترکیب $Ni_{25}Cr_{25}Al_{50}$ نشان می‌دهد. تغییرات ایجاد شده در ساختار داخلی ذرات پودر در اثر فرایند آلیاژسازی مکانیکی با روش پراش پرتو ایکس مطالعه گردید. در الگوی پراش پرتو ایکس پیش از آلیاژسازی مکانیکی، پیک‌های عناصر نیکل، کروم و آلومینیم دیده می‌شود. پس از گذشت ۵ ساعت آلیاژسازی مکانیکی، شدت پیک‌های عناصر اولیه کاهش یافته؛ هم‌چنین، به دلیل نزدیکی پیک‌های کروم و آلومینیم در برخی از زوایا، هم‌پوشانی آن‌ها نیز مشاهده شد. همان گونه که مشاهده گردید، در الگوی پراش مخلوط پودر $Ni_{50}Al_{50}$ (شکل ۱) در این زمان ترکیب بین فازی NiAl شروع به آشکار شدن کرده بود که می‌توان نتیجه گرفت به احتمال زیاد به دلیل حضور عنصر کروم، تشکیل این ترکیب به تعویق افتاده است. پس از ۱۵ ساعت آلیاژسازی مکانیکی، اثراتی از پیک ترکیب بین فازی NiAl مشاهده شد و دیگر اثری از پیک عناصر آلومینیم و نیکل مشاهده نشد؛ در حالی که پیک‌های عنصر کروم هنوز موجود بود. این روند در ۳۰ ساعت نیز تغییر نکرد تا این که در ۵۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی، تغییر موقعیتی در پیک‌های ترکیب بین فازی NiAl رخ داد که به احتمال زیاد، می‌تواند ناشی از نفوذ عنصر کروم در شبکه‌ی NiAl و قرار گرفتن به جای اتم‌های نیکل و تشکیل محلول جامد فوق اشباع (Ni,Cr)Al باشد. ادامه‌ی آلیاژسازی مکانیکی از ۵۰ تا ۶۰ ساعت باعث تغییری در الگوی پراش پرتو ایکس نشد. در پژوهشی دیگر، چن و همکاران (۱۹۹۷)، رفتار مشابهی را از آلیاژسازی مکانیکی سیستم Ni-Cr گزارش کردند و بیان نمودند که در طول زمان آلیاژسازی هیچ اثری از ترکیبات NiCr دیده نشد، ولی با افزایش زمان آلیاژسازی مکانیکی، تغییر موقعیتی به سمت زوایای کم‌تر در پیک‌های نیکل مشاهده شد. آن‌ها دلیل این رفتار را این چنین بیان کردند که به احتمال زیاد، عنصر کروم در شبکه‌ی نیکل نفوذ کرده و تشکیل محلول جامد

ساعت و (ب) پس از ۶۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی نشان می‌دهد. در ۵ ساعت، شکل ذرات بلورهای هم محور را با اندازه‌ی ذرات $128 \mu\text{m}$ نشان می‌دهد. در ۶۰ ساعت، آلیاژسازی مکانیکی شکل ذرات پودر نامنظم شده و چسبندگی ذرات پودر در شکل مشاهده گردید؛ هم‌چنین، اندازه‌ی ذرات پودر به $18 \mu\text{m}$ رسید.

شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع مخلوط پودر $\text{Ni}_{25}\text{Cr}_{25}\text{Al}_{50}$ را در ۲، ۵ و ۵۰ ساعت نشان می‌دهد. شکل ۷ (الف) نشان می‌دهد ساختاری لایه ای تشکیل شده از لایه های نیکل، کرم و آلومینیوم وجود دارد که می‌تواند به دلیل تکرار دو پدیده شکست و جوش سرد ذرات پودر باشد. با افزایش زمان آلیاژسازی مکانیکی به ۵ ساعت (ب) گسترده شدن این ساختار را در کل سطح مقطع مشاهده شد. افزایش زمان آلیاژسازی مکانیکی به ۵۰ ساعت (ج) نشان می‌دهد که اثری از ساختار لایه ای وجود نداشته و محصول نهایی تشکیل شده است.

نتیجه گیری

آلیاژسازی مکانیکی ترکیب $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$ به تشکیل تدریجی ترکیب بین فلزی NiAl با اندازه‌ی کریستالی 11 nm منجر شد. آلیاژسازی مکانیکی ترکیب $\text{Ni}_{25}\text{Cr}_{25}\text{Al}_{50}$ به تشکیل ساختاری لایه‌ای از نیکل/کروم/آلومینیوم منجر شد که با ادامه‌ی آلیاژسازی مکانیکی به محلول جامد $(\text{Ni,Cr})\text{Al}$ تغییر فاز داد. عملیات حرارتی آنیل برای ۱ ساعت و سپس ۲ ساعت در دمای 800°C به تشکیل ترکیب ترکیب بین فلزی $(\text{NiCr})\text{Al}$ با اندازه‌ی کریستالی به ترتیب ۶۳ و ۶۸ نانومتر منجر گردید. هم‌چنین، نتایج نشان داد با افزودن عنصر کروم، تشکیل ترکیب بین فلزی NiAl به تاخیر می‌افتد.

$\text{Ni}(\text{Cr})$ داده‌اند و گزارش قاطع از این رفتار را نیاز به بررسی‌ها و آزمایش‌هایی بیش‌تر دانستند (۱۸).

بررسی پایداری حرارتی پودر $\text{Ni}_{25}\text{Cr}_{25}\text{Al}_{50}$

ساختارهای نانوکریستالی و نانوکامپوزیتی به دلیل داشتن فصل مشترک گسترده از نظر ترمودینامیکی شبه پایدار هستند و از این نظر با انجام عملیات حرارتی می‌بایست به ساختارهای پایدارتری تبدیل شوند.

آخرین الگوی پراش در شکل ۳ ($60\text{h} + \text{HT}$)، پیک‌های پراش نمونه‌ی ۶۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی شده و در ادامه عملیات حرارتی شده برای ۱ ساعت در دمای 800°C را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، پیک‌های محلول جامد $(\text{Ni,Cr})\text{Al}$ پس از عملیات آنیل به طرف زوایای بیش‌تر جابه‌جا شده اند که می‌توان آن را در بزرگنمایی بیش‌تر در زوایای $46-43^\circ = \theta$ از شکل ۳، در شکل ۴ مشاهده کرد. جابه‌جایی پیک‌های XRD پس از عملیات آنیل می‌تواند به دلیل تشکیل ترکیب بین فلزی سه تایی تعادلی $(\text{NiCr})\text{Al}$ باشد.

منظور بررسی بیش‌تر جهت پایداری حرارتی ترکیب $(\text{NiCr})\text{Al}$ در دمای بالا، نمونه‌ی ۶۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی شده و عملیات حرارتی شده برای ۱ ساعت، این بار برای ۲ ساعت تحت عملیات آنیل قرار گرفت. نتیجه‌ی الگوی XRD در شکل ۵ (c) نشان داده شده است. مقایسه‌ی شکل ۵ (c) و ۵ (b) نشان داد که ساختار تشکیل شده پس از ۶۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی و ۱ ساعت آنیل شده ترکیب بین فلزی $(\text{NiCr})\text{Al}$ بوده که حتی پس از ۲ ساعت عملیات آنیل نیز پایدار است.

اندازه‌ی کریستالی و کرنش شبکه‌ی ترکیب بین فلزی $(\text{Ni,Cr})\text{Al}$ ، پس از ۶۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی به ترتیب ۱۰ نانومتر و $0.2/2\%$ بود که پس از عملیات آنیل به ۶۴ نانومتر و $0.3/3\%$ تغییر یافت. محاسبات بالا برای نمونه‌ی ۲ ساعت آنیل شده نیز انجام گرفت که نشان داد اگرچه میانگین اندازه‌ی کریستالی به ۶۸ نانومتر افزایش یافت، ولی کرنش شبکه در $0.3/3\%$ ثابت باقی مانده بود.

شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از شکل ذرات مخلوط پودر $\text{Ni}_{25}\text{Cr}_{25}\text{Al}_{50}$ را (الف) پس از ۵

Anvari., Synthesis of nanocrystalline NiAl by mechanical alloying. Journal of Material processing and technology. 200: 312-315. 2008.

9- K. W. Liu., F. Mucklich., W. Pitschke., R. Birringer., and K. Wetzig., Formation of nanocrystalline B₂-Structured (Ru, Ni)Al in the ternary Ru-Al-Ni system by mechanical alloying and its thermal stability. journal of Material Science and engineering, A, 313: 187-197. 2001.

10- I. Apachitei., L. M. Craus., and GH. Calugaru., X-ray diffraction study on Ni-Al-Se amorphization by mechanical alloying. Journal of Alloys and compounds, 260: 135-138. 1997.

11- S. Hung-Hua., H. Le-Chun., and J. Jiun-Rung Sheu., Synthesis of multiphase intermetallic compounds by mechanical alloying in Ni-Al-Ti system. Journal of Alloys and compound. 469: 483-487. 2009.

12- G. K. Williamson., and W. H. Hall., X-Ray broadening from field Aluminum and Wulfram. journal of Acta metallurgical. 1: 22-31. 1953.

13- L. D. Anjelo., G. Gonzalez., and G. Ochoa., Phase transformation study on Ni₇₅Al₂₅ and Ni₅₀Al₅₀ during mechanical alloying and sintering. Journal of alloys and compounds. 434-435: 348-353. 2007.

14 - Sh. CHEN., Y. ZHOU., and Y. Li., Synthesis and Characterization Nanocrystalline Ni-Ti and Ni-Cr powders by mechanical alloying. J. Matr. Sci. Technol. 13: 86-90. 1997.

منابع

1- A. Albitar., M. Salazar., E. Bedolla., and R. A. L. Drew., Microstructure characterization of the NiAl intermetallic compound with Fe, Ga and Mo addition obtained by mechanical alloying. journal of Material Science and engineering. A. 347: 154-164. 2003.

2- N. S. Stoloff., C. T. Liu., and S. C. Deevi., 2000. Emerging applications of intermetallics. Intermetallics. 8: 1313-1320.

3- L. Chung-kwei., H. Shi-Shen., and I. Pee-Yew., Formation of NiAl-Al₂O₃ intermetallic-matrix composite powders by mechanical alloying technique. Intermetallics. 8: 1043-1048. 2000.

4- C. Suryanarayana., Mechanical alloying and milling. Progress in material science. 46: 1-184. 2001.

5- M. Atzmon., Characterization of AlNi formed by a self-sustaining reaction during mechanical alloying. journal of Material Science and engineering, A. 134: 1326-1329. 1991.

6- J. Zbiral., G. Jangg., D. Sporer., and G. Korb., Influences of heat treatments on the constitution and the recrystallization response of the γ' - strengthened ODS-Ni-base alloy PM 3030. Scripta Metallurgica et Materialia. 27: 1055-1060. 1992.

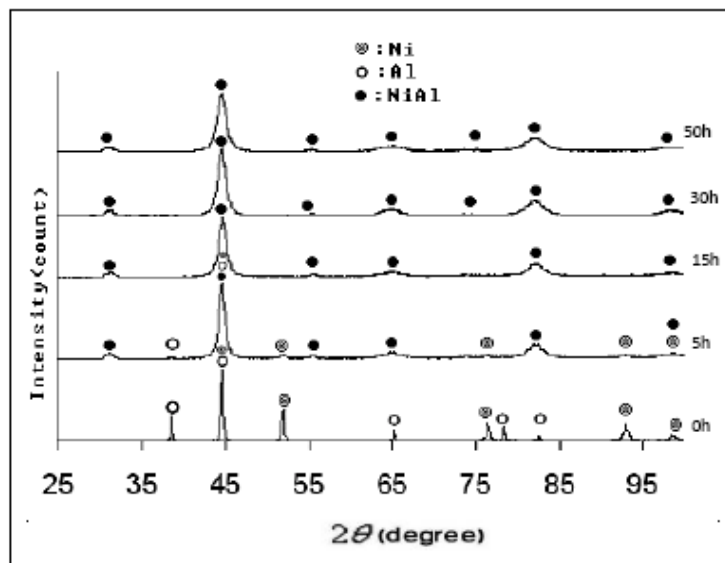
7- A. Mashreghi., and M. M. Moshksar., Partial martensitic transformation of nanocrystalline NiAl intermetallic during mechanical alloying. Journal of Alloys and compounds. 482: 196-198. 2009.

8- M. H. Enayati., F. Karimzadeh., and S. Z

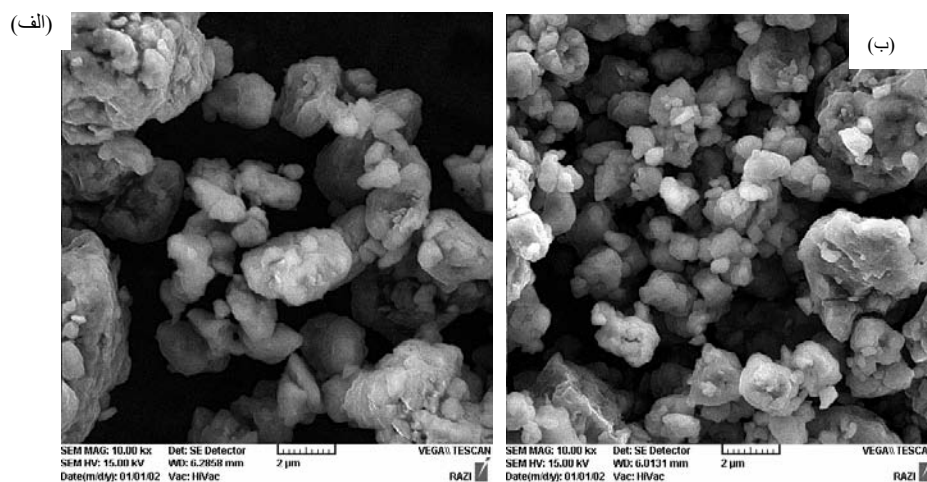
پیوست‌ها

جدول ۱- تغییرات اندازه‌ی کریستالی و کرنش شبکه در زمان‌های گوناگون آلیاژسازی مکانیکی.

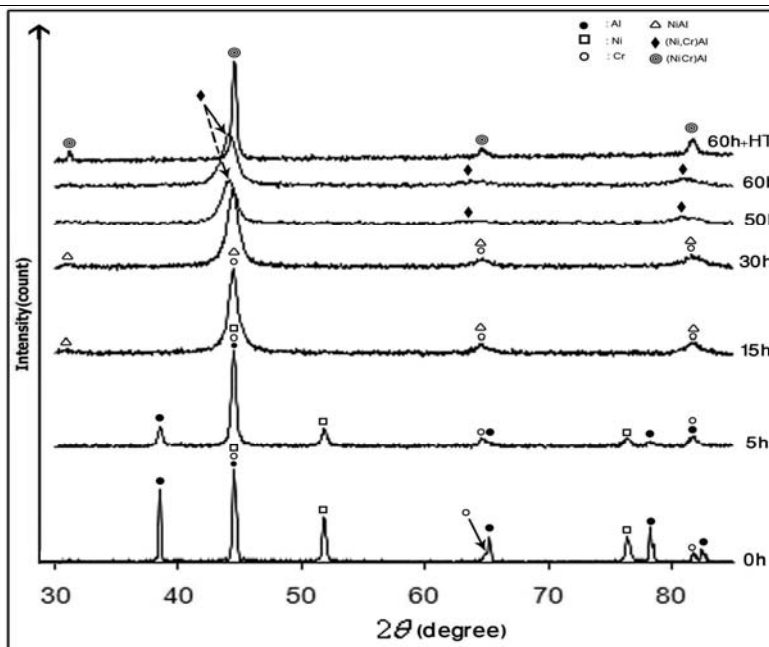
کرنش شبکه %	اندازه‌ی دانه (نانومتر)	زمان آسیاب (ساعت)
	۹۷	۵
۰/۷۷	۳۳	۱۵
۲/۳	۲۰	۳۰
۲/۴	۱۱	۵۰



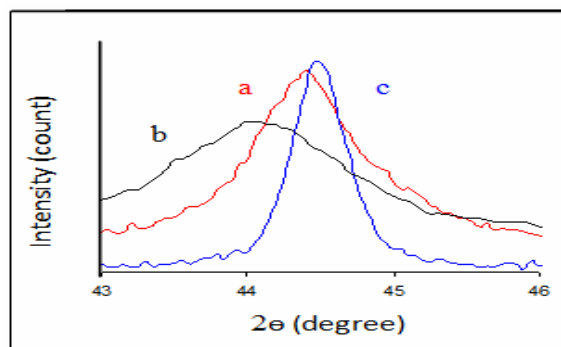
شکل ۱- تغییر الگوی پراش پرتوی ایکس برای مخلوط پودر $Ni_{50}Al_{50}$ در زمان‌های گوناگون آلیاژسازی مکانیکی.



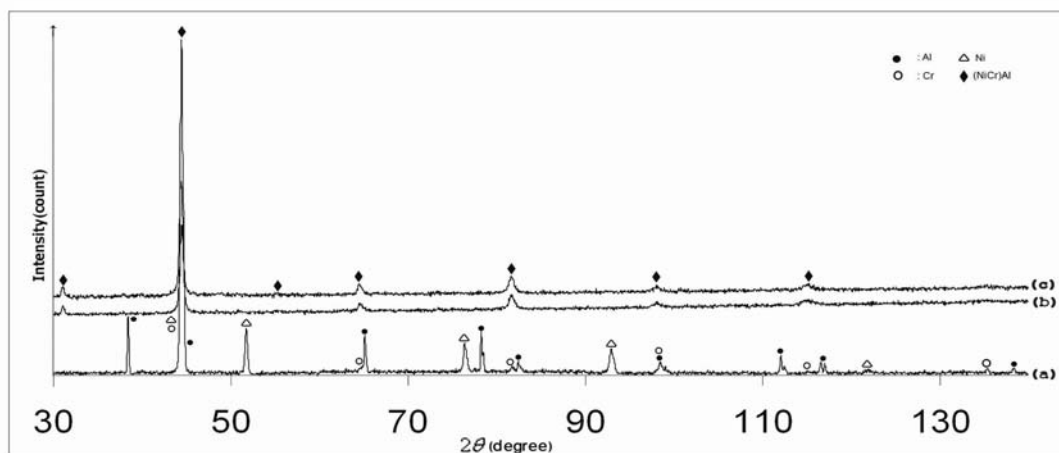
شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریخت شناسی مخلوط ذرات پودر $Ni_{50}Al_{50}$ (الف) پس از ۵ و (ب) ۳۰ ساعت.



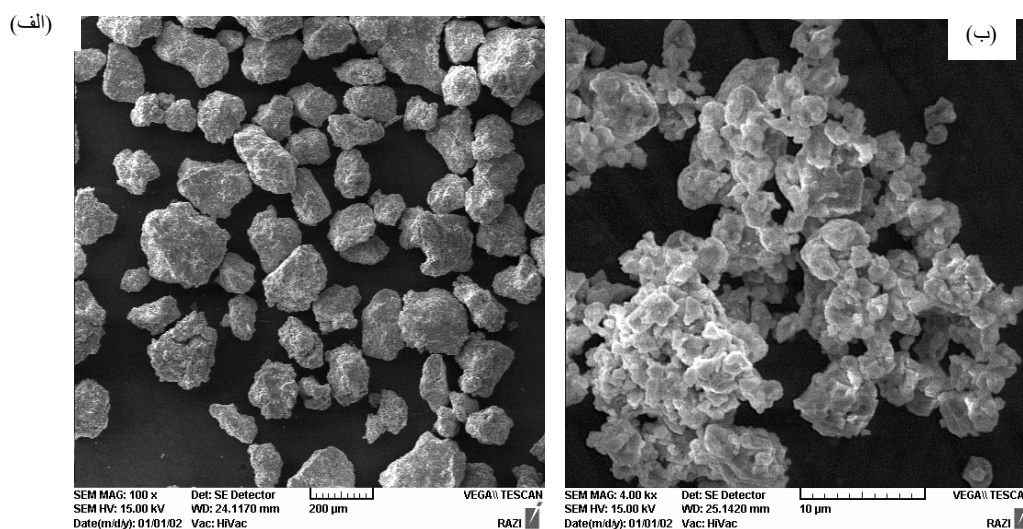
شکل ۳- الگوهای پراش پرتوی ایکس مخلوط پودر $\text{Ni}_{25}\text{Cr}_{25}\text{Al}_{50}$ در زمان های گوناگون آلیاژسازی مکانیکی و پس از عملیات حرارتی.



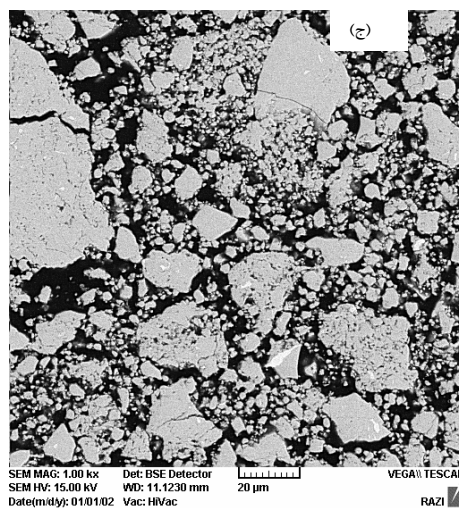
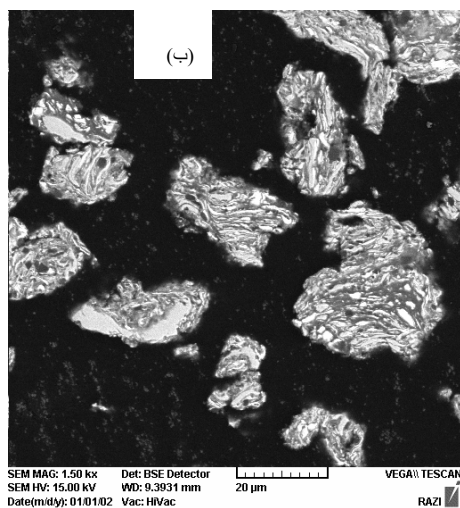
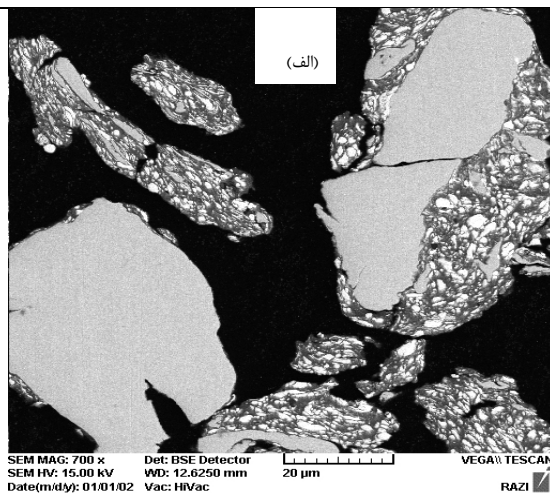
شکل ۴- مقایسه‌ی الگوی پراش پرتوی ایکس مخلوط پودر $\text{Ni}_{25}\text{Cr}_{25}\text{Al}_{50}$ (a) ۱۵ ساعت آلیاژسازی مکانیکی شده ، (b) ۶۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی شده و (c) ۶۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی شده و سپس ۱ ساعت عملیات آنیل.



شکل ۵- مقایسه‌ی الگوی پراش پرتوی ایکس مخلوط پودر $Ni_{25}Cr_{25}Al_{50}$ (a) نمونه‌ی اولیه، (b) ۶۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی شده و سپس ۱ ساعت عملیات آنیل شده در دمای $800^{\circ}C$ و (c) آنیل شده برای ۲ ساعت در دمای $800^{\circ}C$.



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریخت شناسی ذرات پودر $Ni_{25}Cr_{25}Al_{50}$ پس از ۵ (الف) و ۵۰ (ب) ساعت آلیاژسازی مکانیکی



شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع مخلوط پودر $Ni_{25}Cr_{25}Al_{50}$ پس از (الف) ۲، (ب) ۵ و (ج) ۵۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی.