

بررسی مشخصات ریزساختاری آلیاژ $Ni_{70}-Al_{15}-Mo_{15}$ فرآوری شده به روش متالورژی پودر و ارزیابی فازهای اکسیدی تشکیل شده در نتیجه اکسیداسیون در دمای $300^{\circ}C$

رامین مشک آبادی
عباس صباحی نمینی*
آرش عبدالمالکی
مهرداد شیخلو
زهرآ آریاوند

دانشیار، گروه مهندسی نوین، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران
دانشیار، گروه مهندسی نوین، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران
دانشیار، گروه علوم پیشرفته، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران
استادیار، گروه مهندسی نوین، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران
دانشجوی کارشناسی، گروه مهندسی نوین، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

چکیده

در این پژوهش، آلیاژ پایه نیکل با ترکیب نیکل (۷۰ درصد وزنی) - آلومینیم (۱۵ درصد وزنی) - مولیبدن (۱۵ درصد وزنی) با استفاده از فرایند آسیاب کاری مکانیکی و سپس تفجوشی به روش پلاسمای جرقه‌ای تولید شد. به منظور ارزیابی مقاومت به اکسیداسیون، نمونه‌ها تحت آزمایش اکسیداسیون در دمای $300^{\circ}C$ برای مدت زمان‌های ۱۲ و ۹۶ ساعت قرار گرفتند. بررسی ریزساختاری نشان داد که مولیبدن در تشکیل محلول جامد یا شکل‌گیری فاز اکسیدی شرکت نکرده است. مناطق فازی غنی از مولیبدن با تشکیل لایه‌های محافظت‌کننده اکسیدی در سطح آلیاژ، مقاومت به اکسیداسیون را در آن نواحی افزایش داده‌اند. همچنین بر اساس نتایج بدست آمده مشخص شد که اکسیژن و فازهای اکسیدی حداکثر دو میکرون در سطح نمونه نفوذ کرده‌اند. از طرفی، در نمونه‌های اکسیدی افزایش قابل توجهی در جرم رخ نداده است بطوریکه حداکثر افزایش جرم در نمونه اکسید شده در دمای $300^{\circ}C$ به مدت ۱۲ ساعت تقریباً برابر با ۰/۲۵ درصد بوده است و همچنین فازهای اکسیدی تشکیل شده بر روی سطح نمونه دارای سختی پایین‌تری نسبت به فازهای اولیه غیر اکسیدی هستند.

واژه‌های کلیدی: نیکل؛ آسیاب کاری مکانیکی؛ تفجوشی؛ مقاومت به اکسیداسیون؛ آنالیز فازی؛ بررسی ریزساختاری.

Microstructural Analysis and Oxide Phase Evaluation of $Ni_{70}-Al_{15}-Mo_{15}$ Alloy Processed via Powder Metallurgy under Oxidative Conditions at $300^{\circ}C$

Ramin Meshkabadi
Abbas Sabahi Namini*
Arash Abdolmaleki
Mehrdad Sheikhlou
Zahra Aryavand

Department of Advanced Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran
Department of Advanced Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran
Department of Advanced Sciences, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran
Department of Advanced Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran
Department of Advanced Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

Abstract

In this study, a nickel-based alloy with a composition of nickel (70 wt%) - aluminum (15 wt%) - molybdenum (15 wt%) was processed via mechanical milling followed by spark plasma sintering. In order to evaluate the oxidation resistance, the samples were subjected to oxidation tests at $300^{\circ}C$ for 12 and 96 hours. Microstructural examination showed that molybdenum did not participate in the formation of solid solution or oxide phase. Molybdenum-rich phase regions increased the oxidation resistance in those regions by forming protective oxide layers on the alloy surface. According to the results, oxygen and oxide phases penetrated the surface to a maximum depth of approximately $2\mu m$. Furthermore, no significant mass gain was observed in the oxidized samples; the maximum weight increase after 12 hours of oxidation at $300^{\circ}C$ was approximately 0.25%. Additionally, the oxide phases formed on the surface exhibited lower hardness compared to the original non-oxidized phases.

Keywords: Nickel; mechanical milling; sintering; oxidation resistance; phase analysis; microstructural investigation.

۱- مقدمه

متوسطی از تانتالیم، مقاومت در برابر اکسیداسیون سوپرآلیاژهای پایه نیکل و کبالت را کاهش می‌دهد، درحالی‌که پارک و همکاران [۲۰] و یانگ و همکاران [۲۱] نشان داده‌اند که مقاومت در برابر اکسیداسیون سوپرآلیاژهای پایه نیکل می‌تواند با افزودن تانتالیم بهبود یابد. طبق مطالعات انجام‌شده توسط نینگ [۲۲] و شانگ [۲۳]، با افزودن مقادیر متفاوتی از عناصر کروم و مولیبدن، هم‌زمان چقرمگی شکست در دمای اتاق و استحکام کششی در دماهای بالای سوپرآلیاژهای پایه نیکل بهبود می‌یابد که ناشی از وجود فاز تقویت‌کننده Cr(Mo) در آلیاژهای NiAl-Cr(Mo) است. علاوه بر این، مطالعات نشان داده‌اند که افزودن تانتالیم به آلیاژ NiAl و سوپرآلیاژهای پایه نیکل می‌تواند به‌طور مؤثری مقاومت در برابر اکسیداسیون در دماهای بالا را بهبود بخشد. با این حال، امکان کاهش مقاومت در برابر اکسیداسیون در آلیاژهای NiAl-Cr(Mo) در نتیجه افزودن مولیبدن به آلیاژ نیکل-آلومینیوم-کروم وجود دارد [۱۹، ۲۱، ۲۴، ۲۵]. در این پژوهش، ترکیب نیکل-آلومینیوم-مولیبدن به عنوان یک سوپر آلیاژ پایه نیکل (مطابق با ترکیبات استاندارد سوپرآلیاژهای پایه نیکل مورد استفاده در قطعات مهندسی مقاوم به حرارت و خزش) با استفاده از فرایند آسیاب کاری مکانیکی و تفجوشی به روش پلاسمای جرقه‌ای فرآوری و تولید شد. سپس، بعد از انجام آزمایش‌های بررسی فازی و عنصری، به‌منظور ارزیابی مقاومت به اکسیداسیون، نمونه‌های موردنظر تحت آزمایش اکسیداسیون در دمای 300°C برای مدت زمان‌های مختلف قرار گرفت. نهایتاً بر اساس نتایج حاصل از آنالیزهای ریزساختاری و فازی بر روی نمونه‌های اکسید شده، مکانیزم‌های رخ داده در خصوص مقاومت نمونه‌ها در برابر اکسیداسیون به منظور بررسی اکسید شدن هر یک از عناصر نیکل، آلومینیوم و مولیبدن به صورت جداگانه یا اکسیداسیون محلول جامد متشکل از این سه جزء و دلایل پدیده‌های مذکور مورد بحث قرار گرفته است.

۲- مواد و روش تحقیق

در این مطالعه، پودرهای نیکل، آلومینیوم و مولیبدن با مشخصات ذکر شده در جدول ۱، به عنوان مواد اولیه جهت ساخت نمونه‌ی آزمایشی مورد استفاده قرار گرفت. بر اساس ترکیب شیمیایی طراحی شده، نمونه موردنظر حاوی ۷۰ درصد وزنی نیکل، ۱۵ درصد وزنی آلومینیوم و ۱۵ درصد وزنی مولیبدن است. پودرهای مورد نظر با مقدار از پیش تعیین شده با استفاده از یک ترازوی آزمایشگاهی توزین شد و در داخل یک بشر حاوی ۴۰ میلی‌لیتر اتانول ریخته شد و به منظور اختلاط یکنواخت، بشر در داخل دستگاه التراسونیک قرار داده شد و به مدت ۳۰ دقیقه با استفاده از امواج فراصوتی پراکنده‌سازی شد. سپس مخلوط پودری داخل بشر بر روی یک همزن مغناطیسی متصل به گرمکن (در دمای 100°C) قرار داده شد و فرایند هم زدن همراه با گرمایش به مدت ۱۲۰ دقیقه انجام گرفت تا ضمن هم‌زنی و مخلوط‌سازی مجدد، اتانول موجود تبخیر و حذف گردد. در ادامه مخلوط حاصل به همراه اتانول در یک آسیاب سیاره‌ای با سرعت چرخش ۳۰۰ دور در دقیقه و نسبت وزن گلوله به پودر ۱۰ به ۱ تحت دمش گاز آرگون به مدت ۱۲ ساعت آسیاب‌کاری مکانیکی شد. گلوله‌ها از جنس فولاد کروم سخت شده با ابعاد (۴، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۵ میلی‌متر) و محفظه (کاپ) دستگاه آسیاب مکانیکی از جنس

نیکل با ساختار بلوری fcc دارای مقاومت به خوردگی مناسب، خاصیت فرومغناطیس و استحکام کششی بالایی است. این ویژگی‌های منحصر به فرد، آلیاژهای پایه نیکل را به ماده‌ای پرکاربرد جهت ساخت باتری‌ها، آهنرباها و قطعات مهندسی دمای بالا همچون تیغه‌های توربین تبدیل کرده است [۱-۳]. به‌طور کلی آلیاژهای پایه نیکل را می‌توان به سه دسته آلیاژهای پایه نیکل محلول جامد، آلیاژهای پایه نیکل رسوب سخت شونده و نیکل خالص تقسیم‌بندی کرد. آلیاژهای پایه نیکل در طیف گسترده‌ای از کاربردهای صنعتی همانند توربین‌های گازی، مخازن تحت فشار، ابزارها و سازه‌های قطعات هواپیما مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴، ۵]. سوپرآلیاژهای پایه نیکل، به خاطر ویژگی‌هایی نظیر مقاومت به خوردگی، مقاومت به اکسیداسیون و مقاومت به خزش بالا، به‌طور گسترده‌ای در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند [۶]. همچنین به دلیل مقاومت به خوردگی عالی، آلیاژهای پایه نیکل، برای کاربردهایی مانند پیچ و مهره‌های مورد استفاده در دماهای بالا کاربرد فراوانی دارد. مقاومت در برابر اکسیداسیون آلیاژهای نیکل ناشی از وجود یک فیلم اکسیدی محافظ بر روی سطح آلیاژ است. این فیلم اکسیدی غیرفعال به‌عنوان یک مانع عمل می‌کند و نرخ اکسیداسیون را کاهش می‌دهد و به این ترتیب آلیاژ را از اکسیداسیون بیشتر محافظت می‌کند [۷]. با استفاده از یک زیر لایه‌ی مناسب و اعمال پوششی از جنس آلیاژهای پایه نیکل می‌توان هم هزینه‌های ناشی از به‌کارگیری قطعات گران‌قیمت را کاهش داد و هم با ایجاد شرایط سطحی مطلوب، عمر، کارایی و بازدهی قطعات را در دماهای بالا بهبود بخشید [۸]. سوپرآلیاژهای پایه نیکل نیز حاوی عناصر مختلفی هستند که هر یک نقش خاصی دارند. برای افزایش استحکام مکانیکی، اضافه کردن عناصری مانند مولیبدن، تنگستن، نئوبیم و رنیم باعث تغییر در ساختار بلوری و تقویت محلول جامد می‌شوند. آلومینیوم، تیتانیوم، نئوبیم و تانتالیم به تشکیل و تقویت فاز استحکام بخش γ' کمک می‌کنند؛ اما علاوه بر خواص مکانیکی، عواملی مانند پایداری ریزساختار، هزینه، قابلیت ساخت و مقاومت در برابر اکسیداسیون نیز در طراحی این آلیاژها اهمیت دارند و باید بین آن‌ها توازن برقرار شود [۹-۱۴]. یکی از عناصر کلیدی در سوپرآلیاژهای پایه نیکل، مولیبدن (Mo) است که می‌تواند مورفولوژی و سرعت رشد رسوبات فاز γ' را تغییر دهد [۱۵]. مطالعات انجام‌شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) روی یک سوپر آلیاژ Ni-Al-Mo-Ta نشان داده است که مولیبدن تمایل دارد بیشتر در فاز ماتریس γ حل شود. همچنین، بررسی‌های میکروسکوپی نشان داده است که با افزایش مقدار مولیبدن از ۲ به ۸ درصد اتمی در این آلیاژ، شکل رسوبات فاز γ' از حالت مکعبی به کروی تغییر کرده و سرعت رشد آن‌ها کاهش می‌یابد [۱۵، ۱۶]. در حین کار در دماهای فوق‌العاده بالا، فاز γ' در سوپر آلیاژها به‌طور اجتناب‌ناپذیری شروع به حل شدن می‌کند و در نتیجه، کسر حجمی آن در ریزساختار آلیاژ کاهش می‌یابد. تحقیقات پیشین نشان داده‌اند که زمانی که مقدار، اندازه و مورفولوژی فاز تقویت‌کننده γ' از حالت بهینه خود منحرف شوند خواص مکانیکی سوپر آلیاژها به‌طور چشم‌گیری کاهش می‌یابد [۱۷]. عناصر آلیاژی ممکن است تأثیرات متفاوتی بر مقاومت در برابر اکسیداسیون سیستم‌های آلیاژی مختلف داشته باشند. به‌عنوان مثال، کلین و همکاران [۱۸] و هان و همکاران [۱۹] گزارش کردند که مقادیر

جدول ۱- مشخصات فنی پودرهای اولیه مورد استفاده

ماده	خلوص (درصد)	اندازه ذرات (میکرون)	نام شرکت تولیدکننده
نیکل	۹۹/۵	< ۲	Xuzhou Hongwu (China)
آلومینیم	۹۹/۸	< ۲۰	Xuzhou Hongwu (China)
مولیبدن	۹۹/۶	< ۱۰	Xuzhou Hongwu (China)

فولاد کروم سخت شده با حجم ۵۰۰ سی سی بوده است. در نهایت، نمونه پودری به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۰°C در داخل یک آون خشک‌کن قرار داده شد. سپس، نمونه‌ی پودری خشک شده توسط یک سرند با مش ۱۰۰ الک شد و پودر الک شده با دانه‌بندی یکنواخت در داخل یک قالب سنبه-ماتریس گرافیتی با قطر داخلی ۵۰ میلی‌متر که با ورق‌های نازک گرافیتی پوشانده شده بود، ریخته شد. قالب حاوی پودر در داخل کوره مخصوص تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای (مدل SPS-20T-10، ساخت چین) قرار داده شد. فرایند تفجوشی در شرایط خلأ (۱ Pa) در دمای ۱۲۰۰°C به مدت ۸ دقیقه تحت اعمال فشار ۴۰ MPa انجام شد. در حین فرایند تفجوشی پلاسمای دمای روی سطح نمونه با استفاده از یک دماسنج مادون قرمز کنترل می‌شد. بعد از پایان زمان تفجوشی و خنک شدن قالب و فضای داخلی کوره، نمونه از قالب خارج شد و لایه‌های گرافیتی که تا حدودی به سطح نمونه چسبیده شده بود از روی نمونه جدا شد. سپس سطح نمونه با استفاده از روش‌های استاندارد متالوگرافی تحت فرایند سنباده‌زنی و پولیش‌کاری مکانیکی قرار گرفت. سپس، چگالی نمونه تفجوشی شده (چگالی واقعی - بالک) با استفاده از روش ارشمیدس به عنوان اندازه‌گیری شد. بر اساس مقادیر به دست آمده از آزمایش ارشمیدس، چگالی واقعی (نمونه‌ی تفجوشی شده)، چگالی نظری و چگالی نسبی نمونه مورد نظر به ترتیب با استفاده از روابط ۱، ۲ و ۳ محاسبه شد [۲۶].

$$\rho_B = \frac{w_1}{w_1 - w_2} \quad (1)$$

$$\frac{1}{\rho_T} = \sum_{i=1}^n \frac{\%wt_i}{\rho_i} \quad (2)$$

$$\text{Relative density}(\%) = \frac{\rho_B}{\rho_T} \times 100 \quad (3)$$

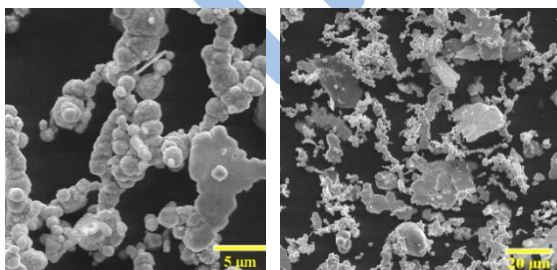
که در آن؛ w_1 وزن نمونه خشک، w_2 وزن نمونه غوطه‌ور شده در آب مقطر در طی آزمایش ارشمیدس، ρ_B چگالی واقعی، ρ_T چگالی نظری، $\%t_i$ درصد وزنی هرکدامیک از عناصر، ρ_i چگالی هر عنصر و relative density چگالی نسبی نمونه می‌باشد. برای تهیه تعداد مورد نیاز از نمونه‌ی فرآوری شده برای استفاده در آزمایش‌های مختلف، نمونه‌ی تفجوشی شده مورد نظر به قطر ۵۰ و ضخامت ۶ میلی‌متر با استفاده از دستگاه سیم‌برش^۱ به دیسک‌هایی به قطر ۵ میلی‌متر و ضخامت ۲ میلی‌متر برش داده شد. برای بررسی مقاومت به اکسیداسیون هم‌دمای نمونه‌های برش داده شده، در داخل کوره مقاومتی در دمای ۳۰۰°C برای مدت زمان‌های ۱۲ و ۹۶ ساعت در اتمسفر هوا قرار داده شدند. پس از پایان زمان گرمایش، کوره خاموش شد و نمونه‌ها تا دمای اتاق خنک

شدند. وزن هر یک از نمونه‌ها (قبل و بعد از قرارگیری در کوره در دمای ۳۰۰°C) با استفاده از ترازوی الکترونیکی با دقت ۰/۰۰۱ گرم اندازه‌گیری شد. تغییر جرم نمونه‌ها (در نتیجه اکسیداسیون احتمالی) نسبت به جرم اولیه محاسبه شد. آنالیز عنصری، اندازه و مورفولوژی پودرهای اولیه، سطح پولیش شده و سطح شکست نمونه تفجوشی شده (قبل از اکسیداسیون) و ضخامت لایه اکسیدشده و نیز سطح پولیش شده و سطح مقطع شکست نمونه‌های اکسیدشده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (FESEM; TESCAN Mira3) مجهز به طیف‌سنجی پراش پرتو X (EDS) مورد ارزیابی انجام گرفت. برای ارزیابی توزیع عناصر در ریزساختار نمونه‌ی تفجوشی شده، از دستگاه EPMA (JEOL JXA-8530F) استفاده شد. آنالیز فازی پودرها، نمونه‌ی تفجوشی شده و نمونه‌های اکسیدشده با استفاده از دستگاه پراش پرتو X (XRD; Philips PW3710) با طول موج ۱.۵۴۲ آنگستروم مربوط به $K\alpha$ عنصر مس، محدوده زاویه اسکن (2θ) ۲۰ الی ۱۰۰ درجه، گام زاویه ای (2θ) ۰.۰۲ درجه و گام زمانی (زمان توقف در هر گام) ۱ ثانیه انجام شد. میکروسختی نمونه‌ی تفجوشی شده با استفاده از دستگاه میکروسختی سنج ویکرز (MVK-H21) با اعمال بار ۲۰۰ گرم به مدت ۱۵ ثانیه بر اساس استاندارد ASTM E384 بر روی سطح صیقلی نمونه اندازه‌گیری شد. مقادیر میکروسختی گزارش شده، حاصل میانگین شش عدد سختی اندازه‌گیری شده از مناطق مختلف سطح نمونه (برای هر یک از فازهای قابل تشخیص با میکروسکوپ دستگاه میکروسختی سنج و نهایتاً میانگین میکروسختی کل نمونه تفجوشی شده) می‌باشد.

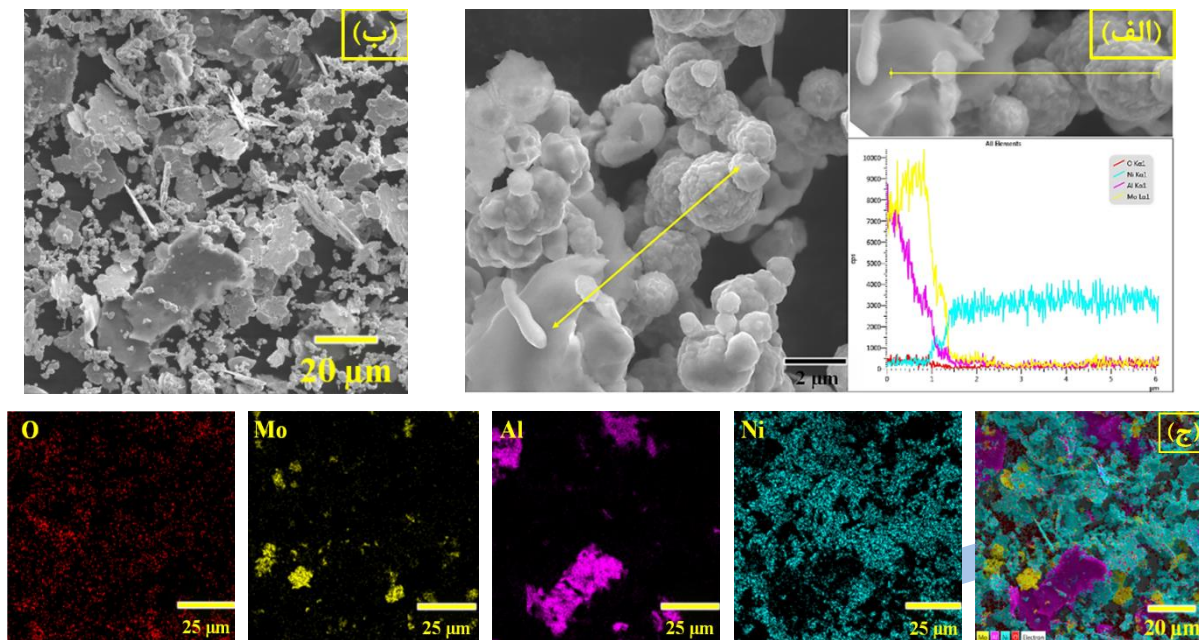
۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی فازی مخلوط پودری $\text{Ni}_{70}\text{-Al}_{15}\text{-Mo}_{15}$ آسیاب کاری شده

شکل ۱ تصاویر FESEM مخلوط پودرهای آسیاب کاری شده به مدت ۱۲ ساعت با استفاده از آسیاب مکانیکی را نشان می‌دهد. ذرات پودرها دارای انواع مورفولوژی‌های کروی، تخت و گوشه‌دار نامنظم می‌باشند و برخی از ذرات موجود در مخلوط پودر در اثر فرایند آسیاب کاری مکانیکی (ناشی از برخورد گلوله‌های آسیا به آن‌ها) تغییر شکل داده‌اند و از حالت کروی به حالت صفحه‌ای شکل تغییر شکل داده‌اند.



شکل ۱- ریزساختار FESEM از مخلوط پودرهای آسیاب کاری شده به مدت ۱۲ ساعت توسط آسیاب سیاره‌ای در بزرگ‌نمایی متفاوت



شکل ۲: (الف و ب) ریزساختار FESEM و نتایج میکرو آنالیز EDS-LINE و (ج) نقشه توزیع عنصری (EDS-MAP) از مخلوط پودری آسیاشده

گرمازای ناشی از اکسید شدن بخشی از ذرات پودری در حین آسیای مکانیکی که به عنوان انرژی فعال سازی در تشکیل محلول های جامد فلزی شناخته می شود [۲۸]، از عوامل مهم و تأثیرگذار در شکل گیری این ترکیبات فازی هستند که با مشاهدات صورت گرفته از نتایج آنالیز طیفسنجی EDS تأیید می گردد.

۲-۳- بررسی مشخصات ریزساختاری و مکانیکی آلیاژ Ni₇₀-Al₁₅-Mo₁₅ تفجوشی شده به روش پلاسمای جرقه ای

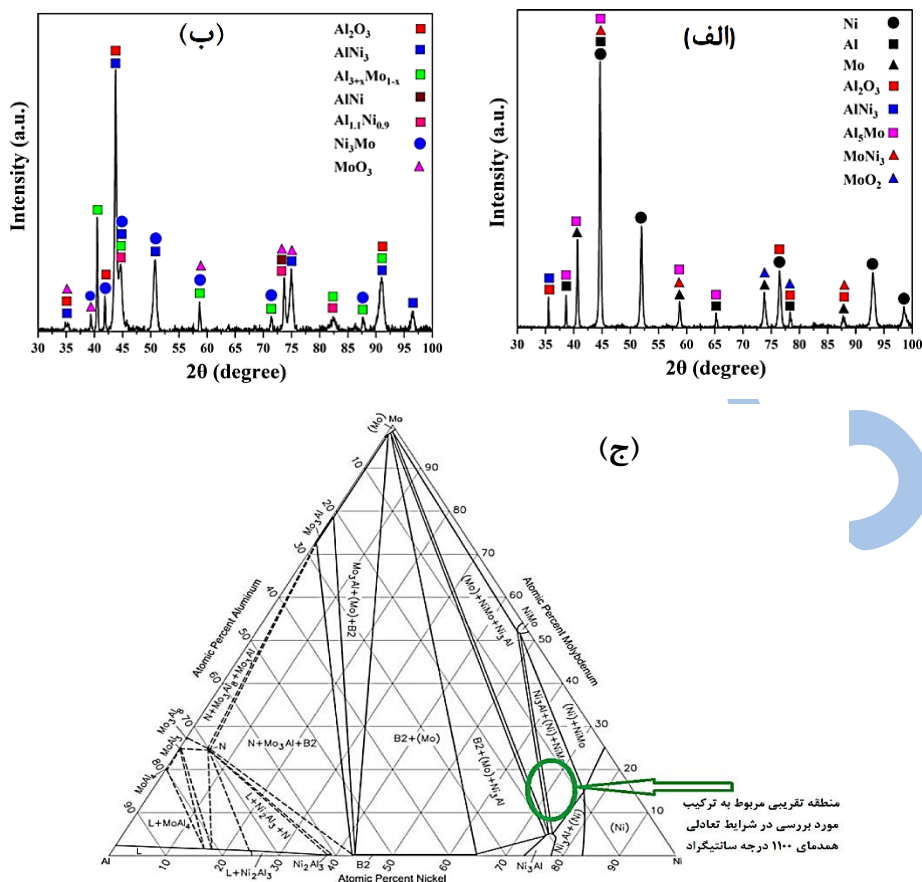
چگالی آلیاژ Ni₇₀-Al₁₅-Mo₁₅ تفجوشی شده به روش پلاسمای جرقه ای در دمای ۱۲۰۰ °C، به روش ارشمیدس اندازه گیری شد. برای این منظور و قبل از انجام آزمون ارشمیدس، نمونه به مدت ۴ ساعت در دمای ۵۰ °C در داخل خشک کن قرار گرفت. سپس نمونه در داخل آب جوش به مدت ۴ ساعت قرار گرفت و سپس به مدت ۲۰ ساعت در داخل آب سرد قرار گرفت. در ادامه با استفاده از روابط (۱)، (۲) و (۳) و در اختیار داشتن نتایج آزمون ارشمیدس، چگالی واقعی، چگالی نظری و چگالی نسبی نمونه ی تفجوشی شده محاسبه شد که به ترتیب برابر با ۵/۹۵۲ گرم بر سانتیمتر مکعب، ۶/۷۱۱ گرم بر سانتیمتر مکعب و ۸۸/۷ درصد بوده است. بر این اساس، تخلخل باقیمانده در نمونه ی تفجوشی شده در حدود ۱۱/۳ درصد می باشد. نتایج آنالیز پراش پرتو X نمونه تفجوشی شده در شکل ۳-ب نشان داده شده است. فازهای آشکار شده شامل AlNi₃، Al₂O₃، Al_{3+x}Mo_{1-x}، MoO₃، Al_{1.1}Ni_{0.9}، AlNi، Ni₃Mo می باشند. این نتایج بر اساس تحلیل صورت گرفته بر روی دیگرام فازی سه تایی نیکل - آلومینیوم - مولیبدن در دمای ۱۱۰۰ °C قابل تأیید است (شکل ۳-ج)؛ زیرا بر اساس این دیگرام فازی، در دمای تفجوشی (۱۲۰۰ °C) و درصد عناصر موجود در آلیاژ (Ni₇₀-Al₁₅-Mo₁₅)، ترکیبات بین فلزی تشکیل شده (در زمینه غنی از نیکل) بیشتر شامل Ni₃Al و

به منظور بررسی عناصر تشکیل دهنده ی پودر آسیاب کاری شده، مخلوط پودری مورد نظر تحت آنالیز طیفسنجی EDS قرار گرفت و نتایج به دست آمده، در شکل ۲ نشان داده شده است. با بررسی نتایج مشاهده می شود که ذرات تغییر شکل یافته شامل عناصر نیکل، آلومینیوم و مولیبدن می باشند که اغلب به حالت صفحه ای شکل تغییر فرم داده اند. ذرات پودر فلزی، در نتیجه ی حبس شدن در بین گلوله های آسیا و دیواره ی محفظه ی استوانه ای و در اثر ضربات وارد شده به ذرات، تغییر شکل پلاستیک داده شده و به حالت صفحه ای شکل درآمده اند. همچنین، بر طبق نتایج میکرو آنالیز EDS-LINE و نقشه توزیع عنصری (EDS-MAP) که در شکل ۲ آورده شده است، مشاهده می شود که ذرات کروی شکل بعد از آسیاب کاری نیز همچنان تقریباً غنی از نیکل هستند و عناصر آلومینیوم و مولیبدن به داخل ذرات نیکل نفوذ نکرده است، با این حال، اکسیژن در داخل مخلوط پودری با توزیع تقریباً یکنواخت در همه جا حضور دارد. اکسیژن در داخل مخلوط پودری به صورت یکنواخت توزیع شده است و در همه جا وجود دارد. با توجه به اینکه مخلوط پودری دارای نسبت سطح آزاد بیشتری می باشد انتظار چنین مشاهده ای در داخل مخلوط پودری وجود دارد. هر سه عنصر نیکل، آلومینیوم و مولیبدن تمایل زیادی به جذب اکسیژن و واکنش با آن دارند. به طوری که این واکنش ها عموماً گرمازا بوده و می توانند به عنوان عامل محرک در افزایش نفوذ عناصر موجود در ذرات پودری به داخل یکدیگر باشند [۲۷]. در آنالیز پراش پرتو X از نمونه پودری آسیاب کاری شده در شکل ۳-الف عناصر نیکل، آلومینیوم و مولیبدن به عنوان عناصر پایه تشکیل دهنده مخلوط پودری و همچنین ترکیبات آن ها شامل Al₃Mo، AlNi₃، MoNi₃، با وجود فضاهای خالی بین فازهای تشکیل دهنده مخلوط پودری و نفوذ اکسیژن به داخل آن ها، تشکیل ترکیبات اکسیدی ذکر شده بسیار محتمل است. ترکیبات آلومینیوم-مولیبدن، آلومینیوم-نیکل و مولیبدن-نیکل نیز در داخل مخلوط مشاهده می شود که بیانگر احتمال نفوذ این عناصر در یکدیگر است و واکنش های

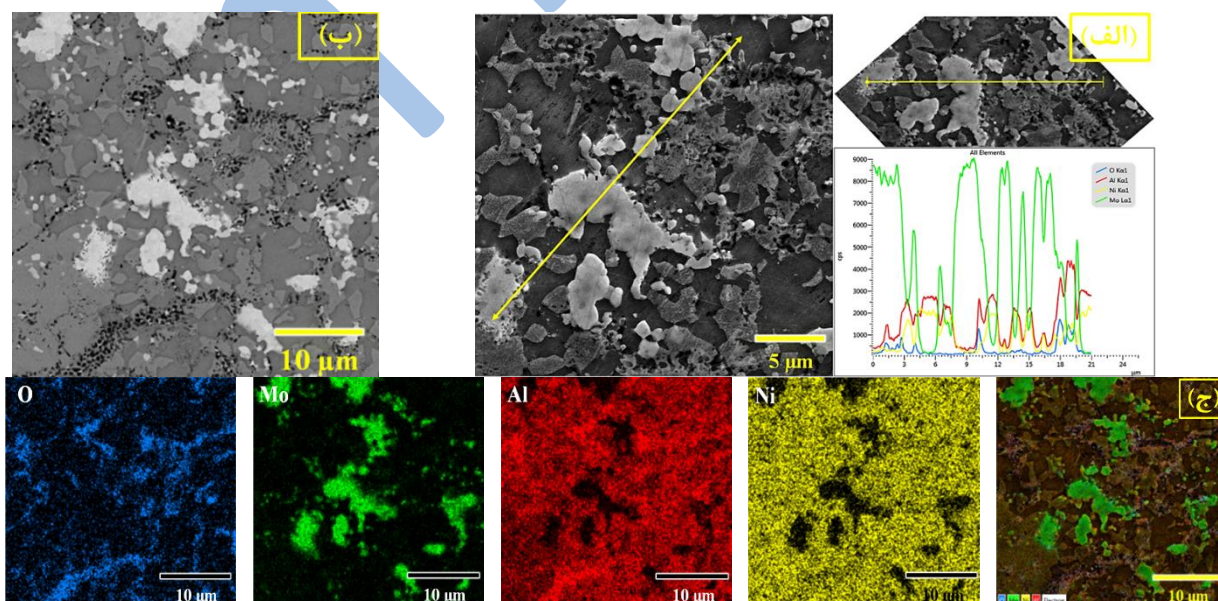
فایلهای پیمایش مجله مهندسی مکانیک دانشگاه تبریز (لطفاً این نوشته در فایل ارسالی حذف نشود)

NiMo می باشد که چنین فازهایی در نتایج شکل ۳-ب نیز قابل مشاهده است. به منظور مطالعه دقیق تر ترکیبات فازی و عنصری موجود در

نمونه تفجوشی شده، تصاویر FESEM از سطح پولیش نمونه مورد ارزیابی قرار گرفت. مطابق شکل ۴-الف و ب در ریزساختار نمونه، چهار



شکل ۳ (الف) نتیجه آنالیز پراش پرتو X مخلوط پودری آسیا شده به روش آسیاب کاری مکانیکی، (ب) نتیجه آنالیز پراش پرتو X نمونه تفجوشی شده و (ج) مقطع هم‌دم (در دمای ۱۱۰۰ °C) از نمودار فازی سه تایی نیکل - آلومینیم - مولیبدن [۲۹]

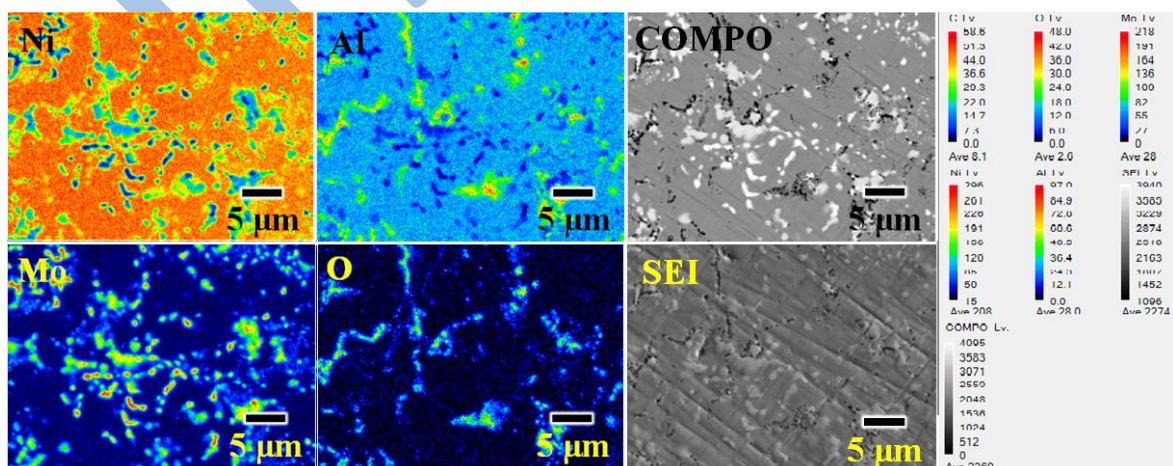


شکل ۴ (الف و ب) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نتایج آنالیز طیفسنجی پراش انرژی (خطی-EDS) و (ج) نتایج آنالیز طیفسنجی پراش انرژی پرتو X (نقشه‌ای-EDS-Map) از سطح سیمانی شده نمونه تفجوشی شده

به منظور بررسی دقیق تر توزیع عناصر و فازهای مختلف در ریزساختار نمونه‌ی تفجوشی شده، نتایج آنالیز میکروپروب الکترون - EPMA (شکل ۵) مورد مطالعه قرار گرفته است. همان طور که مشاهده می‌شود، مناطق سفیدرنگ مربوط به فازهای غنی از مولیبدن می‌باشد. از طرفی، در این نواحی غلظت عناصر دیگر ناچیز است و یا میزان آن‌ها در مقایسه با مقدار مولیبدن بسیار کمتر است که با نتایج حاصل از XRD سازگار است. مناطق خاکستری رنگ، حاوی غلظت بالایی از نیکل و تا حدودی آلومینیوم است که نشان‌دهنده وجود فاز غنی از نیکل به صورت حل‌نشده و یا به صورت ترکیب با آلومینیوم (محلول جامد نیکل-آلومینیوم) در فاز زمینه است که با بررسی دیگرام فاز سه تایی نیکل - آلومینیوم - مولیبدن (شکل ۳-ج) و نتیجه حاصل از آزمون XRD مورد تأیید قرار می‌گیرد. در مناطق سیاه رنگ، غلظت عناصر آلومینیوم و اکسیژن افزایش یافته است که با در نظر گرفتن نتایج آنالیزهای XRD و FESEM-EDS LINE به احتمال بسیار زیاد نشان‌دهنده وجود فاز Al_2O_3 می‌باشد. در شکل ۶-الف، تصویر FESEM از سطح شکست نمونه تفجوشی شده نشان داده شده است. هر دو نوع شکست میان دانه‌ای (Intergranular) و درون دانه‌ای (Transgranular) در ساختار مشاهده می‌گردد. در برخی مناطق، وجود تخلخل و حفرات ریز، نشان‌دهنده ساختار غیرمتراکم نمونه تفجوشی شده است که تأییدکننده درصد تخلخل بالای نمونه هست (مقدار تخلخل که در بخش ارزیابی چگالی نسبی ذکر شده، برابر با ۱۱/۳ درصد است). در این تصویر، مناطق با شکست درون دانه‌ای کمتر دیده می‌شود و بنابراین شکست بین دانه‌ای غالب است. باین حال، با توجه به اینکه ترکیبی از هر دو نوع شکست قابل مشاهده است، می‌توان گفت که در نتیجه حضور ترکیبات اکسیدی ترد (همچون اکسید آلومینیوم) ترکیبات غیر اکسیدی (محلول جامد نیکل - آلومینیوم)، مکانیسم شکست این الیاف ترکیبی از داکتیل (نرم)، کلیواژ (ترد) و شکست بین دانه‌ای ناشی از عدم برقراری پیوند بین ذرات در طول فرایند تفجوشی می‌باشد. در شکل ۶-ب تصویر FESEM و نتایج آنالیز طیف سنجی انرژی پراش پرتو X (نقشه‌ای EDS-Map) از سطح شکست نمونه تفجوشی شده نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، در مناطق مرزدانه‌ای، عنصر غالب نیکل است که فلزی نرم و داکتیل است.

منطقه فازی مجزا (با چهار رنگ طوسی روشن، سفید، طوسی تیره و سیاه) از هم قابل تشخیص است. بر اساس نتایج آنالیز (EDS-MAP) که در شکل ۴-ج نشان داده شده است می‌توان نتیجه گرفت که فازهای به رنگ طوسی روشن غنی از نیکل، رنگ سفید غنی از مولیبدن، رنگ طوسی تیره غنی از اکسید آلومینیوم و اکسید نیکل و رنگ سیاه غالباً اکسید آلومینیوم می‌باشد.

مشاهده می‌شود که مناطق سیاه رنگ که مربوط به فاز اکسید آلومینیوم است به صورت گسسته، یکپارچه پشت سر هم و غیریکنواخت قرار گرفته‌اند. می‌توان گفت که در مناطق حضور مولیبدن، فازهای اکسیدی به صورت بسیار ناچیز حضور دارند که حاکی از عدم تمایل مولیبدن به اکسید شدن است. این موضوع نشان‌دهنده این است که در طول فرایند تفجوشی عنصر مولیبدن در تشکیل محلول جامد یا شکل گیری فاز اکسیدی در نتیجه واکنش مولیبدن با اکسیژن شرکت نکرده است. نتیجه‌ی آنالیز پراش پرتو X از نمونه تفجوشی شده (شکل ۳-ب) نیز تأییدکننده درصد پایین فاز اکسید مولیبدن موجود در نمونه می‌باشد. با بررسی دقیق راستای آنالیز خطی EDS (شکل ۴-الف)، می‌توان گفت که درصد نیکل و آلومینیوم در مناطق خاکستری (طوسی) روشن و تیره افزایش یافته است که دلیلی بر شکل گیری محلول جامد نیکل - آلومینیوم می‌باشد. از طرفی در برخی از نواحی (به صورت جزئی)، پیک های صعودی مربوط به هر سه عنصر نیکل - آلومینیوم - مولیبدن قابل ردیابی است که با در نظر گرفتن نتیجه آنالیز XRD صورت گرفته (شکل ۳-ب)، مشخص است که این مناطق حاوی ترکیباتی نظیر $AlNi_3$ ، $AlMo$ ، $AlNi$ ، $Al_{11}Ni_{10}$ ، Ni_3Mo می‌باشد که در مجموع تأییدکننده نتایج حاصل از طیف سنجی پراش انرژی پرتو X خطی و توزیعی (EDS Line and Map)، پراش پرتو X و تصاویر FESEM از سطح نمونه تفجوشی شده است. به علاوه، در مناطق سیاه رنگ (نقاط سیاه رنگ گسسته در راستای آنالیز خطی - شکل ۴-الف)، درصد حضور آلومینیوم و اکسیژن غالب است که با بررسی محل دقیق پیک آن‌ها (شکل ۴-الف) و نیز محل متناظر آن‌ها در تصاویر توزیع عناصر (شکل ۴-ج)، می‌توان نتیجه گرفت که احتمال تشکیل فاز Al_2O_3 در این مناطق بسیار زیاد است.



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نتایج آنالیز میکروپروب الکترونی (EPMA) از سطح پولیش شده نمونه تفجوشی شده

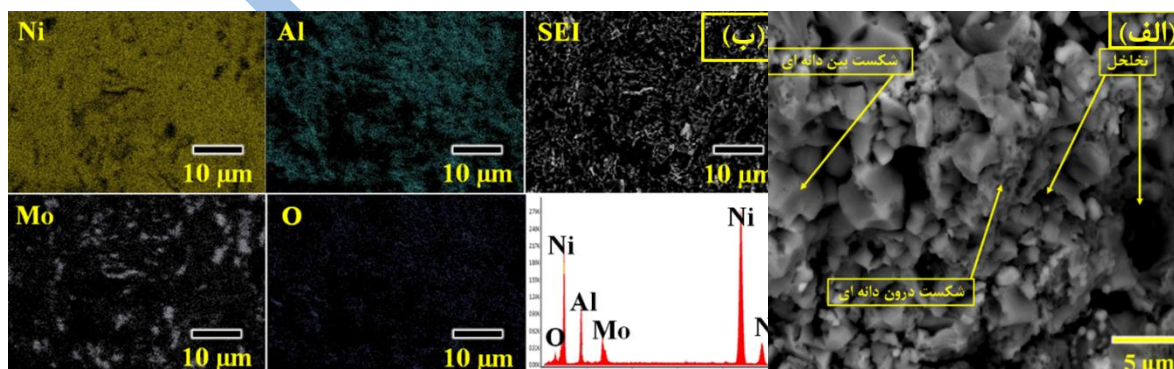
احتمالاً سطوح زیرین را از اکسید شدن محافظت کرده‌اند. برای بررسی دقیق‌تر سطح نمونه‌ی اکسیدشده، تصویر FESEM و آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی (نقشه‌ای-EDS-Map) در شکل ۷-ج مورد مطالعه قرار گرفت. همان‌طور که دیده می‌شود، اکسیژن تقریباً به‌صورت یکنواخت در بخش گسترده‌ای از ساختار توزیع شده است. مناطقی که به‌صورت رسوبی (جزیره‌های سفیدرنگ) دیده می‌شوند غنی از مولیبدن هستند که تراکم فازهای اکسیدی در این مناطق بیشتر است. با توجه به این تصاویر، انحلال آلومینیم، نیکل و اکسیژن در داخل یکدیگر کاملاً مشهود است، درحالی‌که مولیبدن بدون انحلال یا با انحلال جزئی با عناصر آلومینیم، نیکل و اکسیژن به‌صورت جزیره‌ای شکل و مجزا قابل مشاهده می‌باشد.

تصاویر FESEM در بزرگ‌نمایی‌های مختلف از سطح نمونه‌ی اکسیدشده در دمای 300°C به مدت ۹۶ ساعت در شکل ۸-الف نشان داده شده است. با توجه به این تصاویر که از دو نقطه متفاوت عکس‌برداری شده است مشاهده می‌شود که دو نوع مختلف از مورفولوژی فازهای اکسیدی در سطح تشکیل شده است. در واقع قسمت بیشتری از سطح را فازهای اکسیدی متراکم و یکنواخت به‌صورت لکه‌های سفیدرنگ ۱ الی ۳ میکرونی پوشش داده است، درحالی‌که تنها بخش کوچکی به‌صورت مجزا با رنگ خاکستری به قطر ۱۰ الی ۱۵ میکرون دارای مورفولوژی جزیره‌ای شکل باقی‌مانده است. از سوی دیگر، بررسی‌ها نشان می‌دهد که فازهای اکسیدی تشکیل شده در سطح نمونه، نقش مؤثری در پر کردن حفره‌های باقی‌مانده در ریزساختار سطحی دارند؛ این حفره‌ها هم در اثر فرایند تف‌جوشی و هم در نتیجه‌ی عملیات سنباده‌زنی طی مراحل متالوگرافی سطحی به وجود آمده‌اند. علاوه بر این، لایه‌ی اکسیدی حاصل، چسبندگی مناسبی به سطح زیرین داشته و می‌تواند به عنوان یک پوشش پایدار در بهبود خواص سطحی مورد توجه قرار گیرد. این مشاهدات می‌تواند به دلیل حلالیت جزئی مولیبدن با دو عنصر نیکل/آلومینیم و متعاقباً تفاوت مقاومت به اکسیداسیون مناطق غنی از مولیبدن با مقاومت به اکسیداسیون مناطق محلول‌های جامد دو عنصری نیکل/آلومینیم، نیکل/مولیبدن (به‌صورت جزئی تشکیل شده)، یا محلول جامد سه عنصری نیکل/آلومینیم/مولیبدن باشد. به‌منظور بررسی ترکیب فازی این دو مورفولوژی متفاوت در لایه‌ی اکسید سطحی، آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو X (نقشه‌ای-EDS-Map) بر روی سطح (شکل ۸-ب) و همچنین مقطع کناری لایه اکسیدشده (شکل ۸-ج)

از طرفی، در بیشتر مناطق عناصر آلومینیم و اکسیژن به صورت هم‌زمان وجود دارند که به‌احتمال زیاد موجب پدیدار شدن شکست‌های ترد بین‌دانه‌ای در نتیجه‌ی شکل‌گیری فاز شکننده اکسید آلومینیم (Al_2O_3) شده است. مناطق با شکست درون‌دانه‌ای، بیشتر شامل عنصر مولیبدن هست که به دلیل عدم تمایل این عنصر به واکنش با اکسیژن و عدم شکل‌گیری فاز اکسید مولیبدن، نوع شکست غالباً به‌صورت درون-دانه‌ای است. به‌منظور اندازه‌گیری میکروسختی نمونه‌ی تف‌جوشی شده به روش میکرو ویکرز، در ابتدا چهار منطقه‌ی فازی مختلف با رنگ‌های متمایز در زیر میکروسکوپ نوری دستگاه میکروسختی-سنج ویکرز تعیین و نشانه‌گذاری شد و میکروسختی این مناطق فازی (هر فاز برای سه مرتبه با فاصله حداقل ۵۰ میکرون از یکدیگر) اندازه‌گیری شد. کم‌ترین بیشترین و متوسط مقادیر میکروسختی ثبت شده به ترتیب برابر با ۴۴۲، ۴۸۰ و ۴۶۱ میکروویکرز بوده است. کمترین عدد میکروسختی مربوط به منطقه‌ی فازی غنی از آلومینیم و بیشترین عدد میکروسختی مربوط به منطقه‌ی فازی غنی از نیکل/مولیبدن، می‌باشد. با توجه به توزیع تقریباً یکنواخت فازهای مختلف در ریزساختار نمونه‌ی تف‌جوشی شده، می‌توان گفت که متوسط میکروسختی این آلیاژ برابر با ۴۶۱ ویکرز است.

۳-۳- بررسی مقاومت به اکسیداسیون آلیاژ Ni70-Al15-Mo15 در دمای 300°C

تصاویر FESEM از سطح نمونه اکسیدشده در دمای 300°C به مدت ۱۲ ساعت در شکل ۷-الف و ب نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مناطق اکسیدشده با رنگ سفید و به‌صورت جزیره‌ای در سطح ریزساختار پخش شده‌اند. همچنین شدت بالای اکسیداسیون در بعضی از مناطق موجب پوسته‌پوسته شدن‌های موضعی و شکل‌گیری مناطقی با مورفولوژی متفاوت در سطح اکسیدشده آلیاژ گشته است. در واقع پوسته‌پوسته شدن زمانی اتفاق می‌افتد که برخی از فازهای اکسیدی همچون اکسید آلومینیم، اکسید نیکل یا اکسید مولیبدن در حین گرمایش در دمای 300°C رشد کنند و در طول خنک شدن ترک بخورند. به‌طوری‌که پوسته‌پوسته شدن لایه اکسید اولیه ناشی از عدم تطابق در ضرایب انبساط حرارتی بین فیلم‌های اکسیدی و زیرلایه است که باعث کنده شدن لایه‌های اکسیدی از لایه زیرین خود می‌گردد [۳۰]. در برخی مناطق ریزساختار علاوه بر اکسیدهای دانه‌ای شکل، ذرات رسوبی بسیار ریز سفید رنگی در سطح نمونه مشاهده می‌شوند که

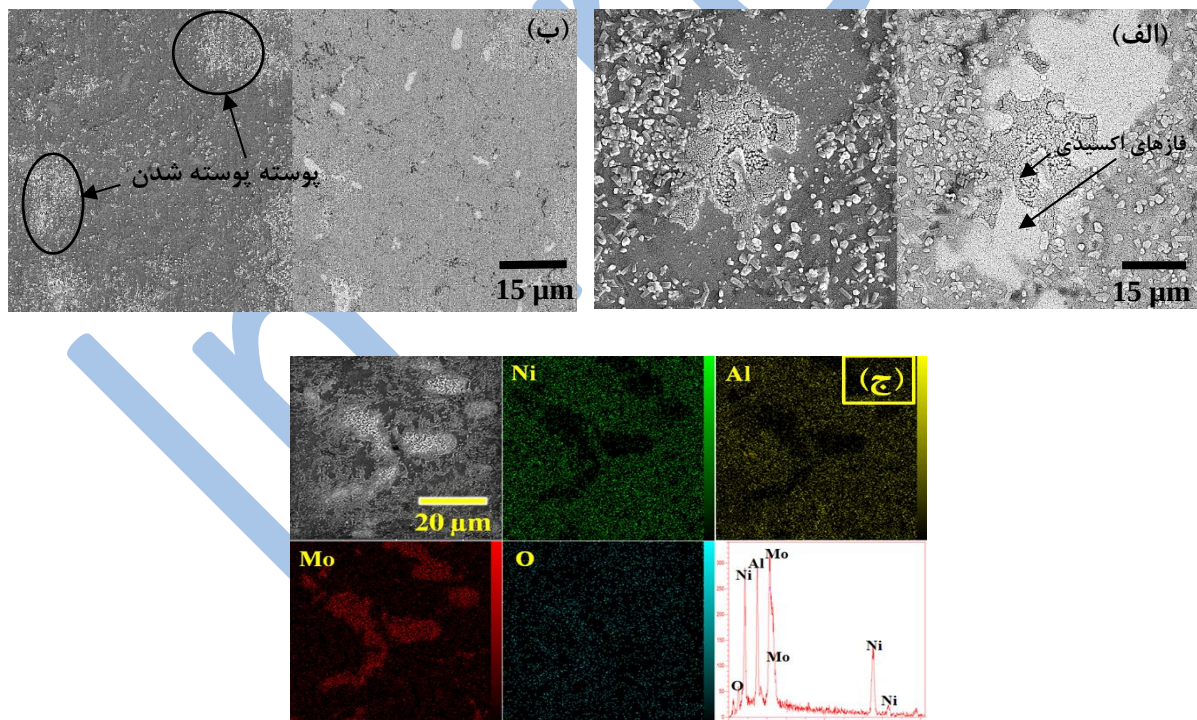


شکل ۶- (الف) ریزساختار FESEM از سطح شکست نمونه تف‌جوشی شده و (ب) نتایج میکرو آنالیز EDS و نقشه توزیع عنصری (EDS-Map) از سطح شکست نمونه تف‌جوشی شده

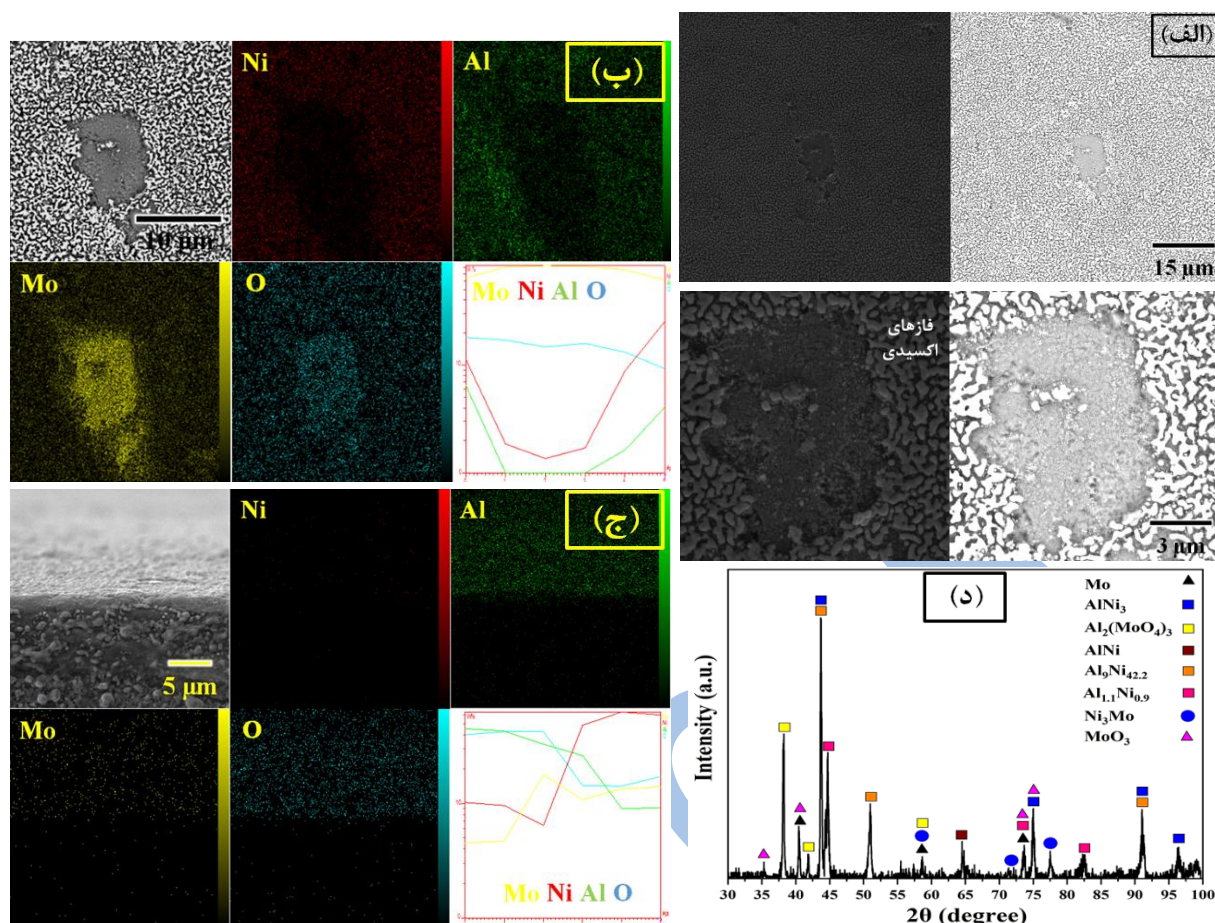
انجام شده است. با بررسی نتایج شکل ۸-ب مشاهده می‌گردد که در ناحیه جزیره‌ای شکل خاکستری‌رنگ، غلظت عناصر مولیبدن و اکسیژن نسبت به مناطق دیگر بیشتر است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که این نواحی شامل فازهای MoO_3 و $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ هستند؛ ترکیباتی که در بخش پیشین به‌عنوان عوامل مؤثر در افزایش مقاومت سطح در برابر اکسیداسیون بیشتر معرفی شدند. از این‌رو به نظر می‌رسد که مناطق فاز غنی از مولیبدن با تشکیل لایه‌های محافظت‌کننده اکسیدی MoO_3 و $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ (لایه‌های اکسیدی غیرفعال) در سطح آلیاژ، مقاومت به اکسیداسیون را نسبت به مناطق فقیر از مولیبدن، افزایش داده است. در این پژوهش، مشاهده شد که جدایش موضعی مولیبدن و عدم حلالیت کامل آن در برخی نواحی موجب کاهش پوسته‌پوسته شدن سطح آلیاژ شده و با تشکیل فازهای اکسیدی غیرفعال با ضریب انبساط حرارتی نزدیک به زیرلایه، از جدایش لایه‌های اکسیدی جلوگیری می‌کند. این یافته با نتایج مطالعات Zhang et al. (2014) هم‌راستا است که نشان دادند افزودن مولیبدن موجب بهبود چسبندگی فیلم‌های اکسیدی و کاهش تنش‌های حرارتی ناشی از اختلاف انبساط بین فیلم و زیرلایه می‌شود [۳۱].

بر اساس نتایج آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو X (نقشه‌ای EDS-Map) صورت گرفته از مقطع نمونه اکسید شده (شکل ۸-ج) مشاهده

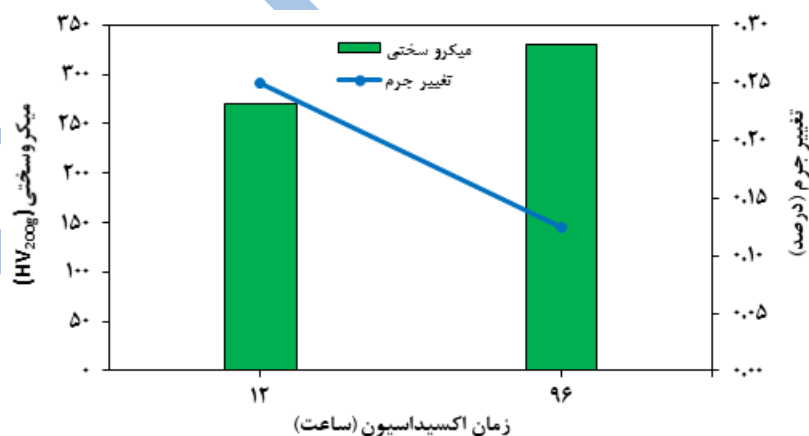
می‌شود که غلظت عناصر آلومینیم و اکسیژن در لایه‌ی اکسید شده سطحی بیشتر از غلظت عناصر نیکل و مولیبدن می‌باشد که نشان‌دهنده میزان زیاد اکسید شدن آلومینیم و غلظت بالای اکسید آلومینیم در سطح است. از سوی دیگر، ضخامت لایه‌ی اکسیدی (با بررسی از بخش کناری مقطع - شکل ۸-ج) تقریباً ۲ میکرون است، یعنی در دمای 300°C ، اکسیژن و فازهای اکسیدی لایه غیرفعال تا حدود ۲ میکرون در ضخامت نمونه نفوذ کرده‌اند. آنالیز پراش پرتو X آلیاژ $\text{Ni}_{70}\text{-Al}_{15}\text{-Mo}_{15}$ اکسید شده در دمای 300°C به مدت ۹۶ ساعت در شکل ۸-د آورده شده است. فازهای غالب در زمینه شامل $\text{Al}_9\text{Ni}_{42.2}$ ، $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ ، AlNi_3 ، $\text{Al}_{1.1}\text{Ni}_{0.9}$ ، Mo و Ni_3Mo می‌باشد که در میان آنها تنها فازهای اکسیدی آشکار شده در ساختار، فازهای MoO_3 و $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ است که نشان‌دهنده مقاومت بالای ترکیبات فازي تشکیل‌دهنده این ماده در برابر اکسیداسیون است. در واقع بر اساس نتایج بدست آمده، به نظر می‌رسد بعد از قرارگیری این آلیاژ به مدت ۹۶ ساعت در دمای 300°C در شرایط اتمسفر اکسیدی، سینتیک اکسیداسیون فازهای موجود تغییر چندانی نکرده است. با این وجود، جدایش فازي در ریزساختار تا حدودی کاهش یافته و متعاقباً فازهای اکسیدی غیرفعال در روی سطح نمونه تشکیل شده است.



شکل ۷- (الف و ب) ریزساختار FESEM، و (ج) نتایج میکرو آنالیز EDS و نقشه توزیع عنصری (EDS-Map) از سطح نمونه‌ی اکسید شده در دمای 300°C به مدت ۱۲ ساعت



شکل ۸- (الف) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و (ب) نتایج آنالیز طیفسنجی پراش انرژی (نقشه‌ای-EDS-Map) از سطح بالایی و (ج) از سطح مقطع عرضی (ضخامت) و (د) نتیجه آنالیز پراش پرتو X نمونه‌ای اکسید شده در دمای ۳۰۰ °C به مدت ۹۶ ساعت



شکل ۹- نتایج اندازه‌گیری سختی میکروویکرز و تغییرات جرم نمونه اکسید شده

شده قبل از اکسید شدن (با میانگین عدد میکروسختی ۴۶۱ ویکرز) تقریباً به میزان ۴۱ و ۲۸ درصد کاهش یافته است. از این رو، می‌توان نتیجه گرفت فازهای اکسیدی تشکیل شده بر روی سطح نمونه دارای میکروسختی پایین‌تری نسبت به فازهای اولیه غیر اکسیدی هستند. ولی با افزایش زمان اکسیداسیون و بیشتر شدن درصد و تراکم فازهای اکسیدی تشکیل شده بر روی سطح نمونه (با مشاهده تصویر شکل‌های ۷-الف و ب و ۸-الف)، میانگین عدد میکروسختی نمونه اکسید شده به

به منظور ارزیابی مشخصات نمونه بعد از اکسیداسیون احتمالی، تغییرات جرم و میکروسختی نمونه‌ها بعد از قرارگیری در داخل کوره در دمای ۳۰۰ °C به مدت ۱۲ و ۹۶ ساعت تحت اتمسفر اکسیدی (هوای اتاق) محاسبه شد که نتایج به دست آمده در شکل ۹ آورده شده است. میکروسختی نمونه‌ها (میانگین میکروسختی شش منطقه فازی مختلف) بعد از اکسیداسیون به مدت ۱۲ و ۹۶ ساعت به ترتیب برابر با ۲۷۰ و ۳۳۰ ویکرز ثبت شده است که نسبت به نمونه‌ی تفجوشی

مدت ۹۶ ساعت تقریباً ۶۰ ویکرز بالاتر از میکروسختی نمونه اکسیدشده به مدت ۱۲ ساعت بوده است. به نظر می‌رسد، ثبت عدد سختی بالاتر در نمونه اکسیدشده به مدت ۹۶ ساعت ناشی از این عامل باشد که اغلب عناصر موجود در سطح ماده اکسیدشده باشند و سختی این فازهای اکسیدی گرچه پایین‌تر از سختی فازهای غیر اکسیدی است ولی افزایش تراکم فازهای اکسیدی (پوشش حفره‌های باقی‌مانده در طی تفجوشی) و همچنین بیشتر شدن ضخامت لایه‌ی اکسیدی ۹۶ ساعت نسبت به ۱۲ ساعت، منجر به ثبت عدد میکروسختی بالاتر شده است. علاوه بر این، با توجه به نتایج تغییرات جرمی رخ داده در نمونه‌های اکسیدشده نسبت به نمونه‌ی تفجوشی شده‌ی اولیه (شکل ۹)، مشاهده می‌شود که افزایش جرم قابل توجهی در نمونه‌ها رخ نداده است. به‌طوری‌که، افزایش جرم در نمونه‌های اکسیدشده به مدت ۱۲ و ۹۶ ساعت به ترتیب برابر با ۰/۲۵ و ۰/۱۲ درصد بوده است. این افزایش جرم نمونه‌های اکسیدی نسبت به نمونه غیر اکسیدی ناشی از افزوده شدن اکسیژن (فازهای اکسیدی بر روی سطح نمونه) می‌باشد. البته دلیل کمتر بودن افزایش جرم در نمونه ۹۶ ساعت نسبت به نمونه ۱۲ ساعت این است که در هر دو نمونه نفوذ سطحی اکسیژن به داخل ماده باعث افزایش جرم شده است ولی افزایش جرم در نمونه ۹۶ ساعت در نتیجه بیشتر شدن ضخامت لایه‌ی اکسیدی (افزایش حجم لایه اکسیدی) موجب تبدیل فازهای غیر اکسیدی (با چگالی بالاتر) در نمونه‌ی اولیه به فازهای اکسیدی (با چگالی پایین‌تر) در نمونه اکسیدشده ۹۶ ساعت شده است. این رفتار با نتایج مطالعات ژانگ و همکاران هم‌راستا است که نشان داده‌اند در مراحل اولیه اکسیداسیون، جذب اکسیژن موجب افزایش جرم محسوس‌تری می‌شود، اما در زمان‌های طولانی‌تر، تغییرات ساختاری لایه اکسیدی و کاهش چگالی نسبی آن، نرخ افزایش جرم را محدود می‌سازد [۳۲]. متعاقباً غالب بودن نسبت کاهش چگالی فازهای اکسیدی سطح در برابر چگالی فازهای غیر اکسیدی به نفوذ اکسیژن (انتقال جرم) به سطح موجب افزایش جرم کمتر (۰/۱۲ درصد) در نمونه اکسیدشده ۹۶ ساعت شده است. درحالی‌که در نمونه اکسیدشده ۱۲ ساعت، غالب بودن نسبت افزایش جرم ناشی از نفوذ اکسیژن (انتقال جرم) به سطح به کاهش چگالی فازهای اکسیدی سطح در برابر چگالی فازهای غیر اکسیدی، موجب ثبت عدد بالاتر افزایش جرم (۰/۲۵ درصد) در نمونه اکسیدشده ۱۲ ساعت نسبت به نمونه تفجوشی شده غیر اکسیدی شده است.

برای بررسی نقش مولیدن در مقاومت به اکسیداسیون، نتایج این پژوهش با داده‌های موجود از آلیاژهای فاقد مولیدن مقایسه شد. مطالعات نشان داده‌اند که آلیاژ NiAl-28Cr-6Mo در دمای 1000°C مقاومت اکسیداسیونی بالاتری نسبت به آلیاژهای NiAl و NiAl-34Cr دارد، به‌طوری‌که نرخ رشد لایه‌های اکسیدی در آن کمتر بوده و تبدیل فاز $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ به $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ پایدارتر انجام می‌شود [۳۳]. این مقایسه نقش مؤثر مولیدن در کاهش سرعت اکسیداسیون و بهبود پایداری لایه‌های اکسیدی را مطابق نتایج این تحقیق تأیید می‌کند.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، ترکیب نیکل (۷۰ درصد وزنی) - آلومینیم (۱۵ درصد وزنی) - مولیدن (۱۵ درصد وزنی) به‌عنوان یک آلیاژ پایه نیکل با استفاده از فرایند آسیاب کاری مکانیکی و تفجوشی به روش پلاسمای

جرقه‌ای فرآوری و تولید شد. مقاومت به اکسیداسیون نمونه‌ها در دمای 300°C برای مدت‌زمان‌های ۱۲ و ۹۶ ساعت مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصل از آنالیزهای ریزساختاری و فازی بر روی نمونه‌ها و ساز و کارهای رخ داده در خصوص اکسید شدن به شرح زیر می‌باشد:

- آسیاب کاری مکانیکی پودرها منجر به شکل‌گیری مورفولوژی صفحه‌ای شکل برای ذرات پودر شد و پس از آسیاب کاری مکانیکی، وجود اکسیژن در داخل مخلوط پودری با توزیع تقریباً یکنواخت مشاهده شد که نشان‌دهنده تمایل هر سه عنصر نیکل، آلومینیم و مولیدن به جذب اکسیژن در طی آسیاب کاری می‌باشد.
- بر اساس نتایج حاصل از بررسی‌های ریزساختار نمونه‌ی تفجوشی شده، به نظر می‌رسد که عنصر مولیدن در تشکیل محلول جامد یا شکل‌گیری فاز اکسیدی در نتیجه‌ی واکنش مولیدن با اکسیژن شرکت نکرده است و همچنین، نیکل به‌صورت انحلال با آلومینیم منجر به شکل‌گیری محلول جامد نیکل-آلومینیم شده و نهایتاً آلومینیم و نیکل غالباً با اکسیژن ترکیب شده و فازهای اکسید آلومینیم و اکسید نیکل را تشکیل داده است.
- بررسی سطح شکست نمونه تفجوشی شده نشان داد که در اثر حضور ترکیبات اکسیدی ترد (مانند اکسید آلومینیم) و ترکیبات غیر اکسیدی (به احتمال زیاد، محلول جامد نیکل - آلومینیم)، سازوکار شکست آلیاژ ترکیبی از داکتیل (نرم)، کلیواژ (ترد) و شکست بین‌دانه‌ای ناشی از عدم برقراری پیوند بین ذرات اکسید شده در طول فرایند تفجوشی می‌باشد.
- در طی فرایند اکسیداسیون، فازهای اکسیدی تشکیل شده بر سطح نمونه موجب پر شدن حفره‌های باقی‌مانده ناشی از تفجوشی و نیز سایر نواقص سطحی شده‌اند. این فازها علاوه بر پرکنندگی، دارای چسبندگی مناسبی به زیرلایه بوده و به تثبیت ساختار سطحی کمک کرده‌اند. بررسی سطح نمونه‌ی اکسیدشده در دمای 300°C به مدت ۱۲ ساعت، نشان‌دهنده انحلال آلومینیم و نیکل در داخل یکدیگر و نفوذ اکسیژن در داخل ساختار نیکل و یا آلومینیم است، درحالی‌که مولیدن بدون انحلال یا با انحلال جزئی با عناصر آلومینیم، نیکل و اکسیژن به‌صورت جزیره‌ای شکل و مجزا قابل مشاهده می‌باشد.
- قرارگیری نمونه در دمای 300°C به مدت ۹۶ ساعت به‌جای اینکه موجب تسریع سینتیک اکسیداسیون فازهای موجود در نمونه گردد، منجر به از بین رفتن جدایش باقیمانده در ریزساختار و درنهایت شکل‌گیری فازهای اکسیدی غیرفعال روی سطح نمونه شده است.
- غلظت عناصر آلومینیم و اکسیژن در لایه‌ی اکسیدشده سطحی بیشتر از غلظت عناصر نیکل و مولیدن می‌باشد که نشان‌دهنده میزان زیاد اکسید شدن آلومینیم و غلظت بالای اکسید آلومینیم در سطح است و اکسیژن و فازهای اکسیدی لایه غیرفعال تا حدود ۲ میکرون در ضخامت نمونه نفوذ کرده‌اند.
- میانگین سختی نمونه پس از ۱۲ و ۹۶ ساعت اکسیداسیون به ترتیب برابر با ۲۷۰ و ۳۳۰ ویکرز بود که نسبت به سختی اولیه‌ی ۴۶۱ ویکرز به ترتیب ۴۱٪ و ۲۸٪ کاهش نشان داد.
- افزایش جرم نمونه‌ها پس از اکسیداسیون به مدت ۱۲ و ۹۶ ساعت به ترتیب برابر با ۰/۲۵٪ و ۰/۱۲٪ بود؛ این افزایش ناشی از جذب

- [14] Zhang Y, Li J, Yu H, Sun J, Wang Z, Wang Q. Effect of Ti/Nb/Ta addition on high-temperature microstructural stability of coherent γ/γ' in Ni–Al–(Cr,Mo,W) superalloys. *Journal of Materials Research*. 2023;38(3):729-40.
- [15] Wang T, Sheng G, Liu Z-K, Chen L-Q. Coarsening kinetics of γ' precipitates in the Ni–Al–Mo system. *Acta Materialia*. 2008;56(19):5544-51.
- [16] Li M, Zhao W, Ru Y, Pei Y, Li S, Gong S. Synergistic effects of Al and Mo on coarsening kinetics of Ni-based superalloys at 1200°C. *Materials Research Letters*. 2025;13(2):113-21.
- [17] Nazmy M, Epishin A, Link T, Staubli M. A review of degradation in single crystal nickel based superalloys. *Energy Materials*. 2006;1(4):263-8.
- [18] Klein L, Bauer A, Neumeier S, Göken M, Virtanen S. High temperature oxidation of γ/γ' -strengthened Co-base superalloys. *Corrosion Science*. 2011;53(5):2027-34.
- [19] Han B, Ma Y, Peng H, Zheng L, Guo H. Effect of Mo, Ta, and Re on high-temperature oxidation behavior of minor Hf doped β -NiAl alloy. *Corrosion Science*. 2016;102:222-32.
- [20] Park S-J, Seo S-M, Yoo Y-S, Jeong H-W, Jang H. Effects of Al and Ta on the high temperature oxidation of Ni-based superalloys. *Corrosion science*. 2015;90:305-12.
- [21] Yang H-Z, Zou J-P, Shi Q, Dai M-J, Lin S-S, Du W, et al. Analysis of the microstructural evolution and interface diffusion behavior of NiCoCrAlYTa coating in high temperature oxidation. *Corrosion Science*. 2019;153:162-9.
- [22] Ning H, Wang D, Wang B, Liu G. Investigations on the NiAl–Cr (Mo) eutectic alloy with optimized microstructure and improved room-temperature compressive properties. *Materials Science and Engineering: A*. 2021;813:141138.
- [23] Shang Z, Shen J, Wang L, Du Y, Xiong Y, Fu H. Investigations on the microstructure and room temperature fracture toughness of directionally solidified NiAl–Cr (Mo) eutectic alloy. *Intermetallics*. 2015;57:25-33.
- [24] Yu M, Zhou D, Pu J, Cui T, Li C. Effect of Zr, Ti, Ta and Mo addition on high-temperature oxidation and hot corrosion behavior of NiAlY alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;908:164614.
- [25] Shang Z, Liu T, Shen J, Bai W, Dong X, Yang J. Effects of Ta Addition on the Microstructure, Compression Properties and Oxidation Resistance of NiAl–Cr(Mo) Alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2025;34(12):11615-25.
- [26] German RM. Powder metallurgy science. (No Title). 1984.
- [27] Babalola BJ, Shongwe MB, Maledi N, Jeje SO, Ayodele OO, Lawan AR, et al. Effect of Nanocrystalline Nickel Powder and Co, Mo, Ta, and Al Additions on Isothermal Oxidation Behavior of Ni–17Cr Alloy. *Metallography, Microstructure, and Analysis*. 2020;9(1):75-85.
- [28] Zhang Q, Li C-J, Wang X-R, Ren Z-L, Li C-X, Yang G-J. Formation of NiAl Intermetallic Compound by Cold Spraying of Ball-Milled Ni/Al Alloy Powder Through Postannealing Treatment. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2008;17:715-20.
- [29] Raghavan V. Al-Mo-Ni (Aluminum-Molybdenum-Nickel). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2006;27(4):393.
- [30] Sankaranarayanan SK, Ramanathan S. Molecular dynamics simulation study of nanoscale passive oxide growth on Ni–Al alloy surfaces at low temperatures. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*. 2008;78(8):085420.
- [31] Li Q, Zhang H, Cheng Y, Wang F, Sun Y, Zhang H. Microalloying effects of Y on performance of cast nickel-based superalloy IN713C. *Journal of Materials Research and Technology*. 2023;26:3353-67.
- [32] Sun SD, Liu Q, Brandt M, Luzin V, Cottam R, Janardhana M, et al. Effect of laser clad repair on the fatigue behaviour of ultra-high strength AISI 4340 steel. *Materials Science and Engineering: A*. 2014;606:46-57.
- [33] Xu S, Wang J, Peng J, Guo X, Liu L, Xu Z, et al. Isothermal Oxidation Resistance of As-cast NiAl and NiAl–(Cr, Mo) Eutectic Alloys at 1000°C. *JOM*. 2024;76(12):7198-208.

اکسیداسیون و تشکیل فازهای اکسیدی سطحی است.

- فازهای اکسیدی تشکیل شده بر سطح نمونه، به طور کلی دارای سختی کمتری نسبت به فازهای اولیه‌ی غیراکسیدی هستند. با این حال، با افزایش زمان اکسیداسیون و در نتیجه افزایش درصد و تراکم این فازهای اکسیدی، میانگین عدد میکروسختی سطح نمونه افزایش یافته است. این پدیده احتمالاً ناشی از پر شدن نواحی نرم تر سطح توسط فازهای اکسیدی متراکم و پیوسته است. از سوی دیگر، بررسی تغییرات جرمی نمونه‌های اکسید شده در مقایسه با نمونه‌ی اولیه‌ی تفجوشی شده نشان داد که علیرغم تشکیل لایه‌ی اکسیدی، افزایش جرم قابل توجهی در نمونه‌ها مشاهده نشده است.
- آلیاژ $\text{Ni}_{70}\text{--Al}_{15}\text{--Mo}_{15}$ با ساختار پایدار، مقاومت مناسب در برابر اکسیداسیون، و سختی قابل کنترل، گزینه‌ای مناسب برای کاربرد در محیط‌های حرارتی و اکسیدی است. تشکیل فازهای غیرفعال سطحی و حضور هم‌زمان فازهای فلزی و سرامیکی، این ماده را برای استفاده در پوشش‌های مقاوم، قطعات صنعتی با عملکرد بالا، و کامپوزیت‌های فلزی-سرامیکی مناسب می‌سازد.

۵- مراجع

- [1] Habashi F. Nickel, Physical and Chemical Properties. In: Kretsinger RH, Uversky VN, Permyakov EA, editors. *Encyclopedia of Metalloproteins*. New York, NY: Springer New York; 2013. p. 1520-.
- [2] Everhart J. Engineering properties of nickel and nickel alloys: Springer Science & Business Media; 2012.
- [3] Trubcheninova AI, Abramov AV, Alimgulov RR, Polovov IB, Volkovich VA. The Effect of Microstructural Changes in Nickel-Based Alloys on Their Corrosion Resistance in Molten Halides: A Consideration of Prospective Structural Materials for Molten Salt Reactors. *Applied Sciences*. 2025;15(9):4753.
- [4] Zhang HK, Yao Z, Judge C, Griffiths M. Microstructural evolution of CANDU spacer material Inconel X-750 under in situ ion irradiation. *Journal of Nuclear Materials*. 2013;443(1-3):49-58.
- [5] Zhang HK, Yao Z, Morin G, Griffiths M. TEM characterization of in-reactor neutron irradiated CANDU spacer material Inconel X-750. *Journal of Nuclear Materials*. 2014;451(1-3):88-96.
- [6] Lee H-T, Hou W-H. Development of fine-grained structure and the mechanical properties of nickel-based Superalloy 718. *Materials Science and Engineering: A*. 2012;555:13-20.
- [7] Lu X, Ma Y, Wang D. On the hydrogen embrittlement behavior of nickel-based alloys: Alloys 718 and 725. *Materials Science and Engineering: A*. 2020;792:139785.
- [8] Desale GR, Paul C, Gandhi BK, Jain S. Erosion wear behavior of laser clad surfaces of low carbon austenitic steel. *Wear*. 2009;266(9-10):975-87.
- [9] Goodfellow A, Galindo-Nava E, Christofidou K, Jones N, Boyer C, Martin TL, et al. The effect of phase chemistry on the extent of strengthening mechanisms in model Ni–Cr–Al–Ti–Mo based superalloys. *Acta Materialia*. 2018;153:290-302.
- [10] Liu X, Hu R, Yang C, Bai J, Ma R. Microstructure evolution and strengthening mechanism of γ' -strengthening superalloy prepared by laser powder bed fusion. *Materials Science and Engineering: A*. 2023;871:144915.
- [11] Wang Z, Zhang L, Li W, Qin Z, Wang Z, Li Z, et al. High throughput experiment assisted discovery of new Ni-base superalloys. *Scripta Materialia*. 2020;178:134-8.
- [12] Wu Y, Li C, Xia X, Liang H, Qi Q, Liu Y. Precipitate coarsening and its effects on the hot deformation behavior of the recently developed γ' -strengthened superalloys. *Journal of Materials Science & Technology*. 2021;67:95-104.
- [13] Xu J, Lin X, Guo P, Yang H, Xue L, Huang W. The microstructure evolution and strengthening mechanism of a γ' -strengthening superalloy prepared by induction-assisted laser solid forming. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;780:461-75.