

به نام خدا



مرکز دانلود رایگان
مهندسی متالورژی و مواد

www.Iran-mavad.com



بررسی تأثیر زمان، دما و اتمسفر روی تشکیل ترکیبات بین فلزی نیکل - تنگستن به کمک مکانیزم زوج نفوذی

فاطمه باجمانلو بالایی^۱، منصور سلطانی^۲

چکیده

امروزه ترکیبات بین فلزی، به خصوص ترکیبات بین دو فلز نیکل و تنگستن به دلیل مقاومت به خوردگی و سختی بالا مورد توجه صنایع مختلف قرار گرفته اند. از آنجا که دیاگرام دو تایی واحدی برای این سیستم وجود ندارد، بررسی آن در دماهای مختلف، نتایج متفاوتی را به همراه دارد. این تحقیق نیز با هدف بررسی اثر دما، اتمسفر و زمان نگهداری روی تشکیل ترکیبات بین فلزی نیکل - تنگستن انجام شد و در آن از مکانیزم زوج نفوذی استفاده شد. در این تکنیک دو ورق نیکل و یک سیم نازک تنگستن به صورت ساندویچی روی هم قرار گرفتند و سپس مجموعه تحت عملیات حرارتی در دماهای ۸۵۰°C و ۱۰۵۰°C در زمان ۳ ساعت و در دمای ۹۵۰°C، به مدت ۱۸ ساعت در اتمسفرهای آرگون و خلأ قرار گرفت. بعد از سردسازی نمونه‌ها به صورت آهسته و تعادلی، بررسی‌های ریز ساختاری به کمک تصاویر میکروسکوپ الکترونی، آنالیز طیف سنجی نشر انرژی و آنالیز پراش پرتوی

^۱دانشجوی کارشناسی ارشد رشته‌ی مهندسی مواد و متالورژی گرایش شناسایی و انتخاب فلزات، دانشگاه علم و صنعت ایران

Fatima_bajmanloo_metal2009@yahoo.com

^۲استاد دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

ایکس به منظور تشخیص لایه‌ی نفوذی تشکیل شده، انجام شد. طبق نتایج حاصل، در آنالیز پراش پرتوی ایکس ترکیباتی همچون NiW ، NiW_2 ، دارای پیک‌های ضعیفی بودند. از آنجا که مکانیزم تولید ترکیبات بین فلزی جوانه زنی و رشد است، شاید بتوان دلیل کم بودن ضخامت ترکیبات تشکیل شده را عدم زمان کافی برای رشد آن‌ها دانست.

واژگان کلیدی: عملیات حرارتی آنیل، ترکیبات بین فلزی نیکل - تنگستن، زوج نفوذی

• مقدمه

طبق تعریف ساده‌ی اسکولز [1]، می‌توان ترکیبات بین فلزی را ترکیباتی دانست که ساختارهای بلوری متفاوتی با فلزات تشکیل دهنده‌ی خود دارند و این گروه، طبقه‌ی متنوع و بزرگی از مواد هستند که در ده سال اخیر به طور فزاینده‌ای مورد توجه صنایع مختلف قرار گرفته‌اند. ترکیبات بین فلزی؛ خواصی بین فلزها و سرامیک‌ها را دارا هستند و پیوندهای مرکب یونی- فلزی دارند [2] و [3]. از جنبه‌ی ترکیب شیمیایی می‌توان آن‌ها را به دو دسته‌ی استوکیومتری و غیر استوکیومتری تقسیم کرد [4].

در میان ترکیبات بین فلزی، ترکیبات بین دو فلز نیکل و تنگستن، به ویژه Ni_4W ، به دلیل خصوصیات همچون سختی بالا و مقاومت به خوردگی خوب، مورد توجه صنایع میکرو الکترونیک و فرآیندهای پوشش-دهی هستند. اما به دلیل فقدان اطلاعات سینتیکی و ترمودینامیکی در این سیستم و عدم وجود یک دیاگرام فازی واحد به دلیل مشاهده‌ی فازهای جدیدی همچون NiW و NiW_2 ، در نیم قرن اخیر، انتظار می‌رود که امکان مشاهده و شناسایی فازهای جدید در این سیستم به خصوص هنگام بررسی بیشتر آن در دماهای بالا وجود داشته باشد [5].

روش های مختلفی از جمله ذوب و ریخته گری، عملیات حرارتی، آلیاژسازی مکانیکی، متالورژی پودر و واکنش حالت جامد برای تولید ترکیبات بین فلزی وجود دارد. در میان آنها، روش عملیات حرارتی به دلیل کوتاه بودن زمان واکنش، گرمایش سریع و سرد شدن آهسته بعد از انجام فرآیند و ساده و ارزان بودن مورد توجه هستند. در این گروه نیز، روش زوج نفوذی، که در آن عموماً از دو یا سه ورق فلزی غیر هم جنس استفاده می شود و به کمک پرسی به صورت ساندویچی روی هم قرار گرفته اند برتری هایی دارد. در تحقیقی [6] با استفاده از همین روش ترکیب بین فلزی NiW، بعد از حرارت دهی به نمونه در دمای 1000° C و به مدت 100 ساعت، علاوه بر Ni₄W، دیده شد. در آزمایش های دیگری [7]، Ni₄W، بعد از 186 ساعت آنیل شدن در دمای 850°C مشاهده شده بود. در تازه ترین گزارش ها نیز [8]، Ni₄W، در دمای 800° C بعد از 2 ساعت به دست آمده بود. هدف از انجام این تحقیق نیز؛ بررسی امکان سنجی تشکیل ترکیبات بین فلزی به کمک مکانیزم زوج نفوذی و تأثیر دما روی تشکیل این ترکیبات است.

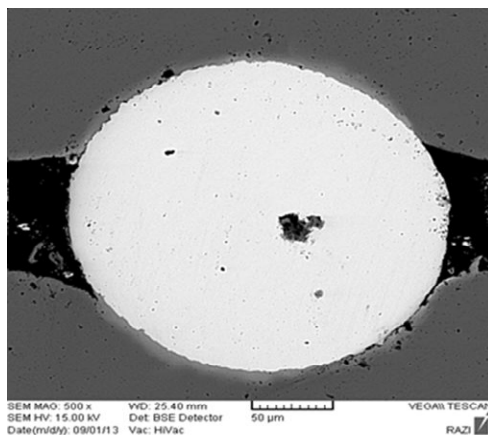
• مواد و روش تحقیق

مواد مورد استفاده برای کلیه آزمایش ها؛ دو ورق نیکل الکترولیتی با خلوص 99.9٪، متعلق به شرکت INCO، با ابعاد 1 mm³ * 5 * 15، به همراه یک سیم تنگستن به قطر 25 میکرون بود. سیم تنگستن مابین دو ورق نیکل قرار می گرفت و مجموعه روی یک پایه فولادی سوراخ دار به ابعاد 3 mm³ * 7 * 40، به صورت ساندویچی پرس شد. سپس پایه فولادی حاضر شده در داخل لوله ای از جنس کوآرتز متعلق به کوره تیوبی به طول 73 cm، به قطر خارجی 26cm و قطر داخلی 24 cm، قرار داده شد تا در داخل لوله گاز بی اثر آرگون جریان یابد. در پاره ای دیگر از آزمایش ها، پایه فولادی حاضر شده در داخل کپسول های از جنس کوآرتز به قطر خارجی 25 mm و قطر داخلی

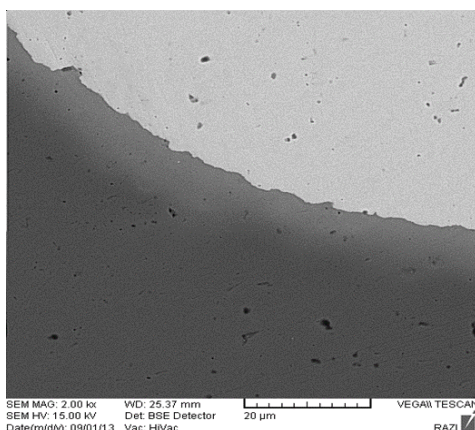
23 mm قرار می‌گرفت و توسط دستگاه Encapsulate، در داخل آن خلاء ایجاد می‌شود. در نهایت مجموعه‌ی ساندویچی نیکل- تنگستن در دماهای 850 °C و 1050 °C به مدت سه ساعت در داخل کوره‌ی تیوبی و در دمای °C 950 به مدت 17 ساعت در داخل کوره‌ی مافلی مورد حرارت‌دهی قرار گرفت و در نهایت نمونه‌ها تحت آنالیز توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری SEM، آنالیز شیمیایی EDX و آنالیز پراش پرتوی ایکس XRD، قرار گرفت.

• نتایج و بحث:

از آنجا که برای انجام شدن فرآیند نفوذ بین دو جامد فلزی نیکل و تنگستن، اتم‌های هر دو فلز باید در یکدیگر نفوذ کنند و از طرف دیگر اساس تشکیل ترکیبات بین فلزی جوانه‌زنی و سپس رشد آن‌هاست، از این‌رو ترکیب دو فاکتور دما و زمان موجب رسیدن به این ترکیبات می‌شود. از این‌رو، نمونه‌هایی در دمای 850 °C درجه سانتی‌گراد در داخل لوله‌ی کوآرتز تحت اتمسفر کنترل‌شده‌ی گاز آرگون به مدت سه ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. اما بعد از اچ کردن نمونه، هیچ اثری از خوردگی لایه‌ی احتمالی تشکیل شده از یک ترکیب بین فلزی مشاهده نشد. بنابراین دلیل تشکیل شدن ترکیب را مناسب نبودن دما یا کافی نبودن زمان می‌توان مطرح کرد. با تغییر شرایط آزمایش، نمونه‌هایی در دمای 1050 °C درجه سانتی‌گراد و به مدت سه ساعت در کوره‌ی تیوبی و تحت اتمسفر کنترل شده‌ی آرگون مورد حرارت‌دهی قرار گرفتند. با توجه به شکل 1-1 و 1-2 هاله‌ای به رنگ خاکستری تیره در اطراف مفتول تنگستن به چشم می‌خورد.



شکل 1-1. تصویر میکروسکوپ الکترونی از مقطع زوج نفوذی تحت عملیات حرارتی در دمای 1050 °C.



شکل 1-2. تصویر میکروسکوپ الکترونی از مقطع زوج نفوذی تحت عملیات حرارتی در دمای 1050 °C.

در شکل 1-3 و 1-4 در دو منطقه‌ی A و B، ترکیب تقریباً پیوسته‌ای به ترتیب به ضخامت 3 و 2.8 میکرون (اندازه گیری با نرم افزار Clemex) روی ورقه‌ی نیکل تشکیل شده است. با توجه به آنالیز طیف سنجی نشر انرژی، ترکیب شیمیایی این ترکیب در نقاط نزدیک به مفتول با درصد اتمی زیاد این عنصر همراه بود و با حرکت به سمت ورقه‌ی نیکل به مقادیر پایدار 7.48 و 11.5٪ اتمی می‌رسد. بنابراین لایه‌ای از یک محلول جامد غنی از نیکل

تشکیل شده است یا به عبارت دیگر هیچ ترکیب بین فلزی به جز یک لایه‌ی نفوذی تشکیل نشده است. دلایل ترمودینامیکی این نتیجه را می‌توان؛ زیاد بودن دوران نهفتگی فازهای بین فلزی و کافی نبودن زمان یا دمای آزمایش ذکر کرد. از طرف دیگر از نظر سینتیک واکنش‌ها، ممکن است به دلیل کافی نبودن مقدار اتم‌های تنگستن از نظر استوکیومتری شرایط برای جوانه‌زنی محیا شده، یا سرعت نفوذ اتم‌های تنگستن روی ورقه‌ی نیکل بالا بوده است و امکان اشباع شدن فصل مشترک از تنگستن وجود ندارد. به علاوه با توجه به معادله‌ی آرنیوس، با افزایش دما، ضریب نفوذ افزایش می‌یابد.

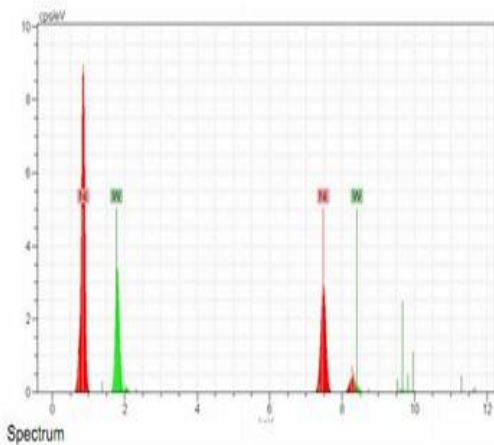
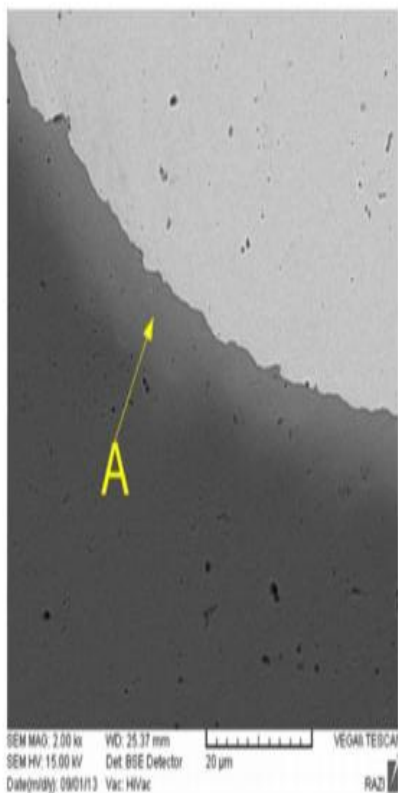
$$D = D_0 \exp(-\Delta H/RT) \quad (1-1)$$

(در معادله‌ی آرنیوس D ، ضریب نفوذ اتم در یک ماده و D_0 فاکتور فرکانس است. R ثابت جهانی گاز هاست و T دمای واکنش بر حسب کلون است. ΔH نیز انرژی فعالسازی واکنش است).

و در آخر با در نظر گرفتن مکانیزم نفوذ تنگستن به داخل ورقه‌ی نیکل به عنوان یک سیستم نیمه بی‌نهایت سینتیکی و با توجه به فرمول زیر می‌توان نتیجه گرفت که در یک دمای ثابت برای افزایش غلظت تنگستن در فاصله‌ی معینی از سطح، زمان عملیات باید افزایش یابد.

$$C(x, t) = C_s - (C_s - C_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2D\sqrt{t}}\right) \quad (1-2)$$

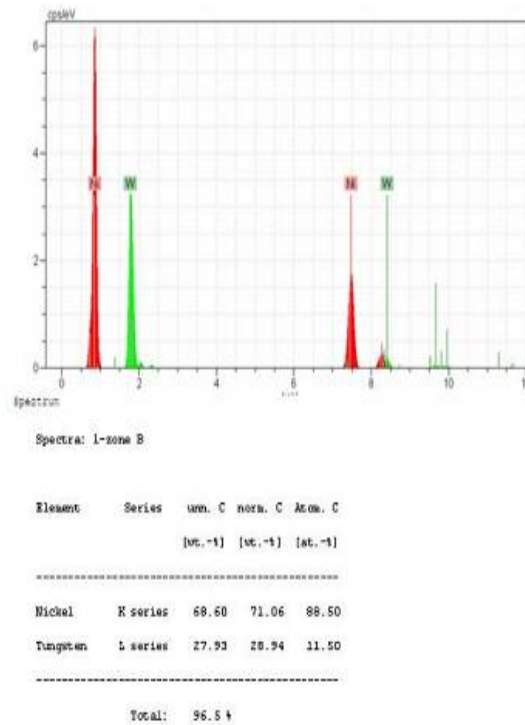
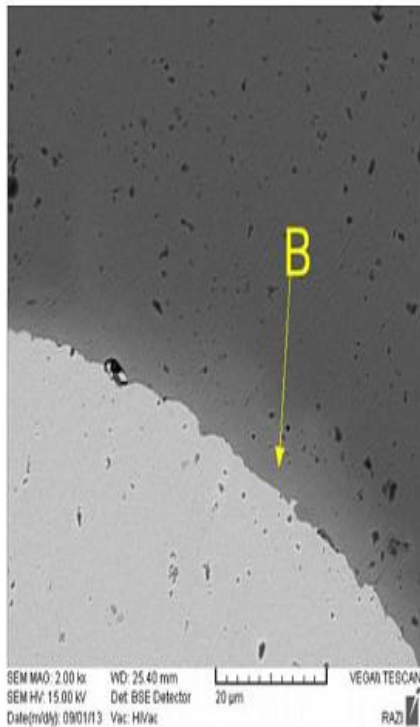
(در این فرمول C_s غلظت اتم حل شونده در سطح اولیه و C_x غلظت عنصر حل شونده در فاصله‌ی x از سطح نمونه و در زمان t است. هم چنین D ضریب نفوذ ماده‌ی حل شده در دمای معین است).



Spectra: 1-zone A

| Element | Series | wt. % | norm. C | Atom. % |
|----------|----------|---------|---------|---------|
| | | (wt.-%) | (wt.-%) | (at.-%) |
| Nickel | K series | 74.11 | 79.70 | 92.52 |
| Tungsten | L series | 18.78 | 20.22 | 7.48 |
| Total: | | 92.9 % | | |

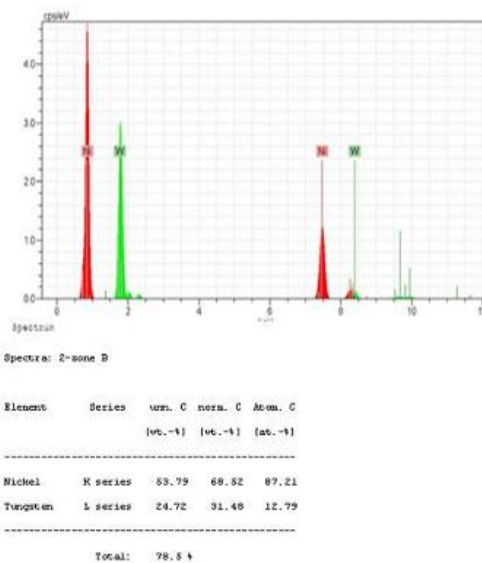
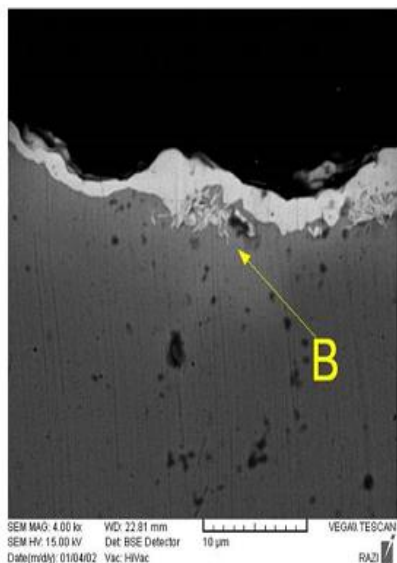
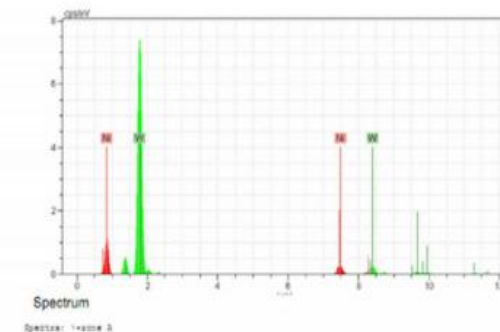
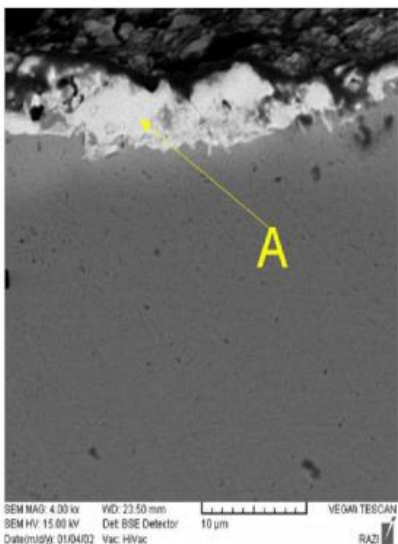
شکل 3-1. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری و آنالیز طیف سنجی نشر انرژی در منطقه A.



شکل 4-1. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری و آنالیز طیف سنجی نشر انرژی از منطقه‌ی B.

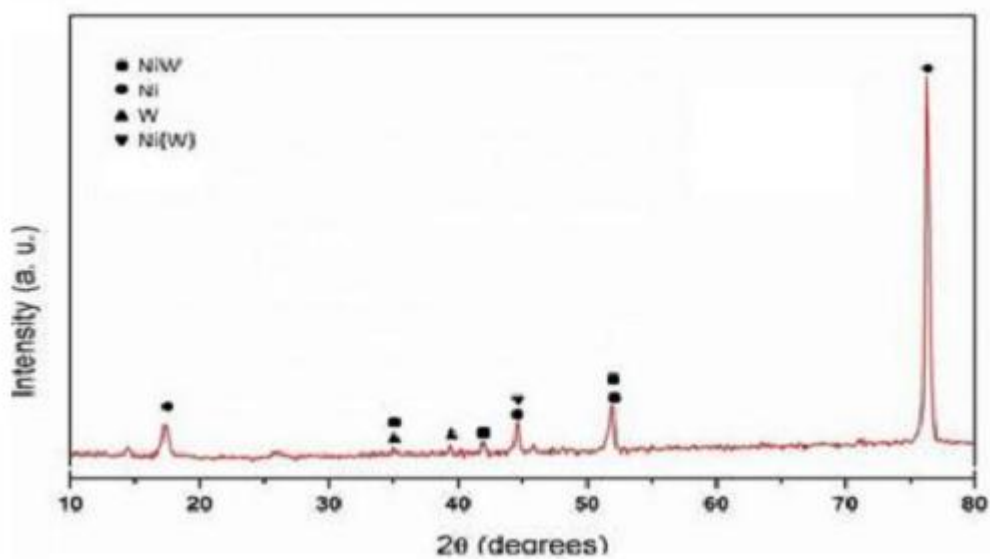
با توجه به دلایل یاد شده، در آزمایش‌های سری بعد، دمای 950°C انتخاب شد تا طبق معادله‌ی آرنیوس سرعت نفوذ کاهش یابد و از طرفی زمان آزمایش افزایش داده شد تا فرصتی برای جوانه زنی و رشد ترکیبات بین فلزی ایجاد شود. بنابراین نمونه‌هایی در کپسول‌هایی از جنس کوآرتز قرار داده شد و توسط دستگاه در داخل آن‌ها خلأ ایجاد شد. سپس کپسول‌ها در داخل کوره‌ی مقاومتی در دمای 950°C درجه به مدت 17 ساعت آنیل شدند. شکل 5-1، نشان‌دهنده‌ی تشکیل یک لایه‌ی نفوذی به ضخامت 2.07 میکرون است. با توجه به حد حلالیت تنگستن در نیکل در دمای 950°C که 15.54٪ اتمی است. در این نمونه نیز دما برای فوق اشباع شدن نیکل از تنگستن کافی نبوده و مقدار تنگستن تنها به 12.78٪ اتمی رسیده است. پس کاهش دما تنها موجب کاهش اندکی در سرعت نفوذ اتم‌های تنگستن شده است. به عبارت دیگر می‌توان گفت که تفاوت در شار اتم‌های تنگستن که به فاز

ترکیب بین فلزی می رسند با شار اتم هایی که این فاز را ترک می کنند موجب بر هم زدن استوکیومتری لایه ی تشکیل شده می شود و باعث حل شدن ترکیب می گردد.



شکل 5-1. تصاویر میکروسکوپ الکترون عبوری و آنالیز طیف سنجی نشر انرژی.

اما با توجه به دیاگرام فازی سیستم نیکل- تنگستن، امکان برقراری تعادل بین دو فلز خالص بدون حضور فازهای میانی وجود ندارد. به این معنی که ممکن است ترکیبات بین فلزی با ضخامت‌های کم تشکیل شده باشند و فرآیند نفوذ با جوانه‌زنی فازهای NiW و Ni₄W و NiW₂ تکمیل شود. پس با انجام آنالیز فازی و استفاده از پرتوی ایکس می‌توان دید که فازهای NiW و Ni₄W دارای پیک‌هایی با شدت‌های پایین به دلیل باریک بودن لایه‌های تشکیل شده هستند.



شکل 6-1. تصویر آنالیز پراش پرتوی ایکس.

در آخر از نقطه نظر ترمودینامیکی به دلیل عدم اطلاعات کافی در رابطه با محاسبه انرژی آزاد تشکیل ترکیبات بین فلزی نیکل- تنگستن، تنها می‌توان احتمال داد که نیروی محرکه‌ی ترمودینامیکی قادر به تأمین انرژی فعالسازی برای تشکیل و رشد این ترکیبات باشد تأمین نشده است.

• نتایج

➤ تشکیل یک لایه‌ی نفوذی غنی از نیکل در دماهی 950 و 1050 درجه سانتی گراد در فصل مشترک زوج نفوذی نیکل - تنگستن به دلیل بالا بودن قابلیت حلالیت تنگستن در نیکل در این دما است.

➤ به دلیل زمان‌های پایین، نرخ ورود اتم‌های نیکل و تنگستن به فازهای بین فلزی کمتر از نرخ خروج آن‌ها از این فازها بوده و از این رو ترکیبات بین فلزی با ضخامت محسوس تشکیل نشده‌اند.

➤ حضور پیک‌های ضعیف از ترکیبات بین فلزی نیکل - تنگستن، نشان‌دهنده‌ی عدم توانایی آنالیز طیف سنجی جرمی در تشخیص لایه‌هایی با ضخامت کم است.

➤ فقدان اطلاعات ترمودینامیکی برای محاسبه‌ی انرژی آزاد ترکیبات بین فلزی نیکل - تنگستن و عدم محاسبه‌ی ضرایب نفوذ این ترکیبات امکان پیش‌بینی ترتیب تشکیل و میزان پایداری آن‌ها را ایجاد نمی‌کند.

➤ از نظر اصول ایجاد تعادل بین فلز نیکل و تنگستن خالص، حضور ترکیبات بین فلزی الزامی است. از این رو با سرد کردن تعادلی و آهسته‌ی مجموعه، فازهای بین فلزی با ضخامت کم تشکیل شده‌اند.

• مراجع

- [1] G. E. R. Schulze, Metallphysic, Akademic- Verlag, 1967.
- [2] E. A. Feest and J. H. Tweed, "Comparative viability of processing routes for intermetallic based materials", Materials Scienc and technology, vol. 8, no. 4, pp. 308-316, 1992.

- [3] R. L. Fleischer, "High- strength, high- temperature intermetallic compounds", Journal of materials science, vol. 22, no. 7, pp. 2281–2288, 1987.
- [4] Sauthoff, intermetallics, Weinheim, Germany: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995.
- [5] R Qury, J.-M Joubertt, S Tusseau-Nenez, Eleroy, and A Allavena-Valette, "On the existence and the crystal structure of Ni₄W, NiW and NiW₂ compounds," intermetallics, vol. 17, no. 3, pp. 174–178, Mar. 2009.
- [6] J. M. Walsh and M. J. Donachie, "On a new intermetallic phase in the nickel-tungsten system," Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 4, no. 12, pp. 2854–2855, 1973.
- [7] K. E. Poulsen, S. Rubaek, and E. W. Langer, "A new intermetallic phase in the W-Ni system," Scripta Metallurgica, vol. 8, no. 11, pp. 1297–1300, 1974.
- [8] S. Inomata and M. Kajihara, "Solid-state reactive diffusion between Ni and W," Journal of Alloys and Compounds, vol. 509, no. 15, pp. 4958–4966, 2011.

On the effect of time, temperature and atmosphere on the formation of (Ni, W) intermetallic compounds via diffusion couple technique

Fatemeh Bajmanloo Balaei^{3*}, Mansour Soltanieh⁴

Abstract

Today, intermetallic compounds of nickel and tungsten, have been considered in different industries because of their corrosion resistance, hardness and etc. Hence it is of great importance to develop a suitable and cost-effective method for producing these compounds. Various alloys are interconnected with tungsten using a Ni intermediate layer

³ MSC Student, School of metallurgy and Materials Engineering. Iran University of Science and Technology.

⁴ Professeur, School of metallurgy, Iran University of Science and Technology.

by the diffusion bonding(DB) technique. During solid- state heating in this technique, reactive diffusion occurs leading to the interconnection between Ni and W. Since there is no specific binary phase diagram for these metals this system has received much attention in this research, the effect of joining temperature on the microstructure and formation of intermetallic compounds by sandwich Ni/W/Ni diffusion couples was studied. Prepared couples were isothermally annealed at temperature of 850-1050 °C, for various times up to 17h, under vacuum or argon atmosphere. Scanning electron microscopy and X-Ray diffraction technique were employed to study the thickness and microstructure of intermetallic layer. Metallographic analysis revealed that a suitable bonding was formed at the tungsten/ nickel interface. Moreover, diffusion- derived products were identified in the diffusion- bonded zone of samples annealed at 950 °C, under vacuum atmosphere for 17h and at 1050 °C in argon atmosphere for 3h . Cross section images of the W/ Ni diffusion zone indicated the presence of a Ni- rich solid solution Ni(W). Since it is not possible to have elemental Ni and W without intermediate intermetallic compounds in equilibrium condition, the formation of intermetallic compounds is inevitable. However peaks of intermetallic layer, it was not observed in SEM images. It has been known that the formation mechanism of intermetallic compounds is based on the nucleation and growth. As a result, low thickness of layer could be attributed to the insufficient holding time or joining temperature for nucleation and growths.

Keywords(diffusion couples, intermetallic compounds, Nickel, Tungsten)