اثر زمان آسیاب‌کاری بر تولید نانوکامپوزیت زمینه سرامیکی Ti_xAl_y/Al_2O_3 به روش مکانوشیمیایی

مهران گودرزی[1*] و علی سعیدی[2]

۱- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد الیگودرز و باشگاه پژوهشگران جوان، الیگودرز، ایران

۲- دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۱/۰۸/۳۰- دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۲/۱۰/۲۴)

چکیده – در سال‌های اخیر، پژوهش‌های زیادی در زمینه استفاده از فرایند مکانوشیمیایی برای تولید نانومواد صورت گرفته است. در این پژوهش، نانوکامپوزیت زمینه سرامیکی Ti_xAl_y/Al_2O_3 به روش مکانوشیمیایی و با استفاده از ماده ارزان قیمت TiO_2 تولید شد. از پودرهای اکسید تیتانیوم و آلومینیوم به‌عنوان مواد اولیه استفاده شد و آسیاب‌کاری در اتمسفر نیتروژن انجام شد. نتایج حاصله نشان داد در اولین مرحله از فرایند تولید، اکسید تیتانیوم به‌وسیله آلومینیوم احیا می‌شود و در ادامهٔ فرایند، تیتانیوم تولیدی با آلومینیوم باقیمانده واکنش انجام می‌دهد. محصول تولید پس از ۱۰ ساعت آسیاب‌کاری، اکسید آلومینیوم و آلومیناید تیتانیوم است و با افزایش زمان آسیاب‌کاری تا ۸۰ ساعت، مقدار آلومیناید تیتانیوم افزایش می‌یابد. هم‌چنین نتایج نشان داد میزان تجزیه آلومیناید تیتانیوم با گرما دادن نمونه‌های حاوی آلومیناید تیتانیوم در اتمسفرهای آرگون و نیتروژن ناچیز و قابل چشم پوشی است.

واژگان کلیدی : نانوکامپوزیت Ti_xAl_y/Al_2O_3، آلومینایدهای تیتانیوم، مکانوشیمیایی

Effect of Milling Time on Ti_xAl_y/Al_2O_3 Ceramic Matrix Nanocomposite Synthesis Using the Mechanochemical Method

M. Godarzi[1] and A. Saidi[2]

1- Young Researchers Club, Aligodarz Branch and Islamic Azad University, Aligodarz, Iran
2- Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology

Abstract: ***In recent years, much research has been performed in the field of nanomaterials synthesis using mechanochemical process. In this research, Ti_xAl_y/Al_2O_3 ceramic matrix nanocomposite was produced by the mechanochemical method. Aluminum and inexpensive titanium oxide powders were used as raw materials, and milling was performed under N_2 atmosphere. The results showed that reduction of TiO_2 by Al is the first step of synthesis process, and then Ti reacts with residual Al. The synthesis after 10 hours of milling resulted in titanium aluminide and aluminium oxide. With the increase of milling time to 80 hours, titanium aluminide quantity was increased. Also, the results showed that the heating of samples containing titanium aluminide in the argon and nitrogen atmospheres does not lead to complete decomposition of aluminides.***

Keywords: ***Ti_xAl_y/Al_2O_3 nanocomposite, Aluminides titanium, Mechanochemical***

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: m.godarzi1365@yahoo.com

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.5.3]

۱- مقدمه

آلومینایدهای تیتانیوم موادی هستند که نه تنها در صنایع هوافضا کاربرد دارند بلکه در موتورهای اتومبیل نیز به‌کار برده می‌شوند. خواص مکانیکی مطلوب در دماهای بالا، مقاومت به اکسیداسیون عالی، استحکام ویژه بالا، مدول الاستیک بالا و چگالی کم آن‌ها باعث کاربرد وسیع آلومینایدهای تیتانیوم شده است. جایگزینی سوپرآلیاژهای پایه نیکلی به‌وسیله آلومینایدهای تیتانیوم در موتورهای جت باعث کاهش قابل توجه وزن و افزایش در سرعت و کارایی آن شده است. از سوی دیگر تردی بالای بین فلزی‌ها و قیمت بالای آن‌ها، از جمله مشکلاتی است که کاربرد آلومینایدهای تیتانیوم در مقیاس صنعتی را محدود می‌کند. دیاگرام فازی تیتانیوم- آلومینیوم در شکل (۱) نشان دهنده مناطق پایداری درآلومینایدهای تیتانیوم است. همان‌طور که در این شکل مشخص است، با افزایش مقدار آلومینیوم مصرفی، آلومیناید تیتانیوم غنی‌تر از آلومینیوم می‌شود. هم‌چنین، برای تشکیل آلومیناید تیتانیوم، وجود حداقل ۲۰ درصد آلومینیوم مورد نیاز می‌باشد [۱-۶].

کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی یکی از مواد شناخته شده مهندسی است که روز به روز کاربردهای وسیع‌تری در صنایع پیدا می‌کنند. این کامپوزیت‌ها، به‌دلیل مقاومت عالی در برابر اکسایش در دمای بالا، برای استفاده در دمای بالا و تنش‌های شدید، به‌ویژه در قطعات موتور خودرو و توربین‌های گازی خیلی مطلوب‌اند. از کاربردهای کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی می‌توان به اجزای موتورهای دمای بالا، اجزای مقاوم در برابر سایش، نازل موشک‌ها، لوله‌های مبدل گرما و هواپیما اشاره کرد [۷-۹].

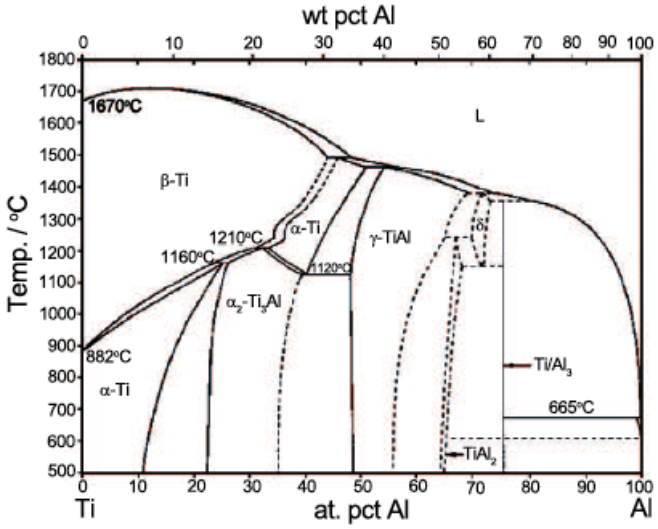
واکنش‌های میان فلزات واکنشگر و اکسیدهای فلزی منجر به تولید فازهای فلزی و یا بین فلزی و دیگر اکسیدهای فلزی می‌شود. این فرایند به شیوه گسترده‌ای در تولید کامپوزیت‌ها، به‌جای استفاده از مواد کامپوزیتی به‌کار گرفته می‌شود. آلومینیوم به‌عنوان فلز واکنشگر از کاربرد زیادی در این زمینه برخوردار است. با توجه به هزینه پایین آلومینیوم و اکسیدهای فلزی، این روش تولید مواد کامپوزیتی از جذابیت فزاینده‌ای برخوردار است. اخیراً اثر عملیات آسیاب‌کاری بر روی فلز واکنشگر و اکسید فلزی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. به خوبی مشخص شده است، هنگامی‌که یک مخلوط پودری (دوجزء یا بیشتر) در یک آسیاب، آسیاب‌کاری شود، ذرات پودری با کرنش زیاد به‌طور پلاستیکی تغییر شکل شکسته و به‌طور پیوسته دچار جوش سرد می‌شوند. تکرار این فرایندها منجر به ایجاد یک ساختار کامپوزیتی در ذرات پودر می‌شود [۱۰].

در حالت کلی، کامپوزیت‌ها می‌توانند از روش‌های متنوعی تولید شوند که روش آلیاژسازی مکانیکی، دارای اهمیت بیش‌تری است. آلیاژسازی مکانیکی یک فرایند تولید در حالت جامد برای ایجاد مواد همگن و یک روش ساده و مفید برای ترکیب فازهای تعادلی و فازهای غیر تعادلی از مواد تجاری است. یکی از بزرگ‌ترین مزایای آلیاژسازی مکانیکی، تولید و به‌دست آوردن مواد نوینی است که در حالت عادی مثل ذوب و ریخته‌گری، قابل ترکیب و آمیزش نیستند. مزایای دیگر آلیاژسازی مکانیکی شامل ایجاد پراکندگی ریز از ذرات فاز ثانویه، ایجاد دانه‌های با اندازه نانومتر، تشکیل فازهای بلوری و نیمه بلوری، ایجاد فازهای غیربلوری، نامنظم کردن بین فلزی‌های منظم، امکان آلیاژسازی عناصری که آلیاژکردن آنها مشکل است و امکان انجام واکنش‌های شیمیایی در دمای پایین هستند.

خواص محصول نهایی پودرهای آسیاب شده نظیر توزیع اندازه ذره، درجه بی نظمی یا غیربلوری بودن به نوع آسیاب، زمان آسیاب‌کاری، مشخصات محفظه آسیاب و سرعت گردش آن، نسبت گلوله به پودر و اتمسفر محیط کاپ بستگی دارد [۶ و ۱۱ و ۱۲].

امروزه از انجام واکنش‌های شیمیایی در داخل آسیاب برای تولید درجای بسیاری از نانومواد از جمله نانوکامپوزیت Ti_xAl_y/Al_2O_3 استفاده می‌شود. پژوهش‌های زیادی در زمینه

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.5.3]



شکل ۱- دیاگرم فازی تیتانیوم- آلومینیوم [۲]

تولید آلومینایدهای تیتانیوم صورت گرفته است که نتایج حاصله نشان می‌دهد که اتمسفر نیتروژن و مقدار آن تأثیر زیادی در تشکیل آلومینایدهای تیتانیوم دارد، به‌طوری‌که با آسیاب‌کاری در اتمسفر نیتروژن، می‌توان بازده تولید را افزایش داد [۱۳]. با توجه به مراجع، پژوهش‌های انجام شده تاکنون کم‌تر به تولید درجای نانوکامپوزیت Ti_xAl_y/Al_2O_3 با استفاده از ماده ارزان قیمت TiO_2 پرداخته شده است و در بیش‌تر پژوهش های از مواد عنصری به‌عنوان مواد اولیه استفاده شده است، لذا هدف اصلی این تحقیق تولید درجای نانوکامپوزیت فوق و بررسی تأثیر زمان آسیاب‌کاری بر تولید آن با استفاده از اکسید تیتانیوم به‌جای فلز تیتانیوم گران‌قیمت بوده است.

۲- مواد و آزمایش‌ها

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش، پودرهای اکسید تیتانیوم و آلومینیوم‌اند. جزئیات بیش‌تر مواد اولیه در جدول (۱) نشان داده شده است. با توجه به نسبت‌های مولی برای تولید کامپوزیت مورد نظر، شش مخلوط پودری در شرایط مختلف طبق جدول (۲) تهیه و آسیاب‌کاری شد. در تمام موارد از آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای مدل FP2 با ۵ گلوله دارای قطر ۱۰ میلی‌متر و با نسبت گلوله به پودر ۲۰، در محفظه‌ای از جنس فولاد سخت کرم‌دار با سرعت ۶۰۰ دور در دقیقه تحت اتمسفر نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹ استفاده شد. تحلیل فازی نمونه‌ها توسط دیفراکتومتر اشعه X فیلیپس مدل XPERT-MPD صورت گرفت. ولتاژ مورد استفاده در دستگاه ۳۰ کیلوولت و جریان اعمالی ۳۰ میلی آمپر بود. در کلیه آزمایش‌ها از اشعه ایکس تک موج CuKα با طول موج ۱/۵۴۰۵ آنگستروم استفاده شد. برای شناسایی فازها از نرم‌افزارXpert HighScore، استفاده شد. بررسی ساختاری محصولات نیز به‌وسیله میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی Seron Technology مدل AIS-2100 انجام گرفت. اندازه متوسط دانه ها به‌وسیلهٔ روش ویلیامسون- هال و با استفاده از الگوهای پراش اشعه ایکس محاسبه شد.

۳- نتایج و بحث

یکی از راه‌های افزایش واکنش‌پذیری مواد واکنش‌دهنده، آسیاب‌کاری مواد اولیه است. در اثر آسیاب‌کاری، سطح ویژه و لذا سطح تماس مواد، انرژی ذخیره شده در پودر در اثر کار مکانیکی و عیوب کریستالی افزایش می‌یابد و در نتیجه واکنش‌پذیری مواد اولیه و تولید محصول رو به بهبود می‌گذارد [۱۴]. به همین منظور، شرایط تولید نانوکامپوزیت Ti_xAl_y/Al_2O_3 به‌وسیله آسیاب‌کاری و تأثیر زمان آسیاب‌کاری

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.5.3]

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه مورد استفاده

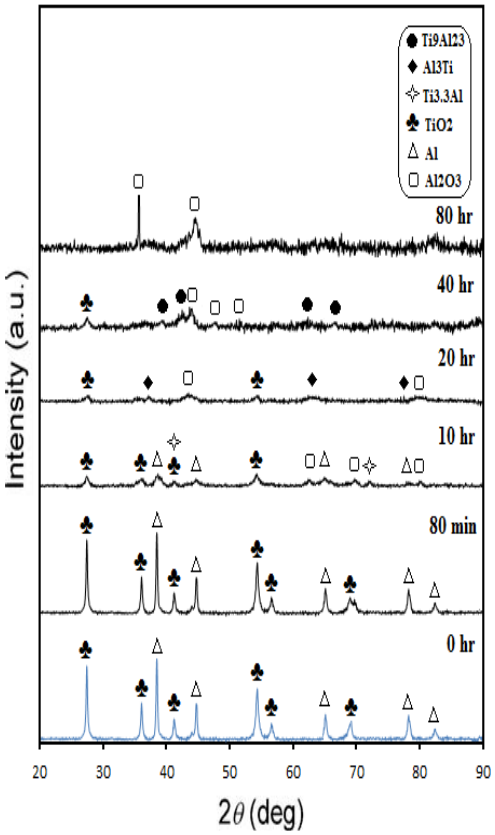
ماده	دانه‌بندی	درصد خلوص	محل تهیه
TiO_2	$< ۳۰۰\mu m$	$>٪ ۹۵$	تجاری
Al	$< ۲۰۰\mu m$	$>٪ ۹۵$	تجاری

جدول ۲- شرایط آسیاب و فازهای تولیدی

نمونه	زمان آسیاب	نسبت گلوله به پودر	نسبت مولی TiO_2 / Al	فشار نیتروژن	مشخصات دیگر	فازهای موجود در محصول
۱	۸۰ دقیقه	۲۰	۱/۴	۵ آتمسفر	–	TiO_2 Al
۲	۱۰ ساعت	۲۰	۱/۴	۵ آتمسفر	–	TiO_2 Al $Ti_{3-3}Al$ Al_2O_3
۳	۲۰ ساعت	۲۰	۱/۴	۵ آتمسفر	–	TiO_2 Al_3Ti Al_2O_3
۴	۴۰ ساعت	۲۰	۱/۴	۵ آتمسفر	–	TiO_2 Al Al_2O_3 Ti_9Al_{23}
۵	۸۰ ساعت	۲۰	۱/۴	۵ آتمسفر	–	Al_2O_3
٦	۸۰ ساعت	۲۰	۱/۴	۵ آتمسفر	آنیل شده در آتمسفر آرگون به‌مدت ۱ ساعت در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد	TiO_2 Al_2O_3 Ti_9Al_{23}
۷	۸۰ ساعت	۲۰	۱/۴	۵ آتمسفر	آنیل شده در آتمسفر نیتروژن به‌مدت ۱ ساعت در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد	TiO_2 Ti_4N_{3-x} Al_2O_3 Ti_9Al_{23}

مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا، طبق جدول (۲)، مخلوط پودرهای اکسید تیتانیوم و آلومینیوم با نسبت مولی آلومینیوم به اکسید تیتانیوم برابر ۱/۴ در زمان ۸۰ دقیقه تحت اتمسفر نیتروژن با فشار ۵ اتمسفر آسیاب شد. تحلیل فازی نمونه ۸۰ دقیقه آسیاب شده در شکل (۲) نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، مواد اولیه با هم ترکیب نشده‌اند و هیچ آلیاژسازی مکانیکی رخ نداده است. شکل (۲) در واقع الگوی اشعه X را برای مواد اولیه نشان می‌دهد. به همین دلیل نمونه‌های دیگری با شرایط بیان شده در جدول (۲) تهیه و در زمان‌های ۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۸۰ ساعت آسیاب شدند. الگوی XRD این نمونه‌ها نیز در شکل (۲) نشان داده شده است. نتایج فازشناسی نمونه‌ها در جدول (۲) خلاصه شده است. در این چهار نمونه آسیاب شده، فازهای آلومیناید تیتانیوم و آلومینا به همراه اکسید تیتانیوم واکنش نکرده حضور دارند. تشکیل فاز آلومیناید تیتانیوم ناشی از این امر است که مقدار اندکی از اکسید تیتانیوم به‌وسیله آلومینیوم احیا شده، بلافاصله با آلومینیوم اضافی در محیط واکنش می‌دهد و آلومیناید تیتانیوم را تولید می‌کند. به‌دلیل نرم بودن ذرات آلومینیوم و دانه‌بندی ریز آن، ذرات اکسید تیتانیوم و تیتانیوم تولیدی از فرایند احیا به‌وسیله ذرات آلومینیوم پوشش داده می‌شود چنانچه

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.5.3]



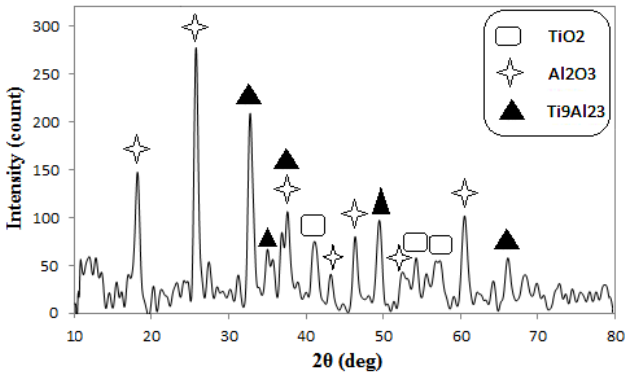
شکل ۲- الگوی XRD نمونه‌های ۸۰ دقیقه و ۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۸۰ ساعت آسیاب‌کاری

آلومینیوم به اندازه کافی در محیط باشد، ترجیحاً ترکیب تیتانیوم با آلومینیوم و تشکیل آلومینایدهای تیتانیوم اتفاق می‌افتد. حضور اکسید تیتانیوم در محصولات تولید شده نیز بیانگر این مطلب است که مقدار آلومینیوم برای احیای اکسید تیتانیوم کافی نبوده است.

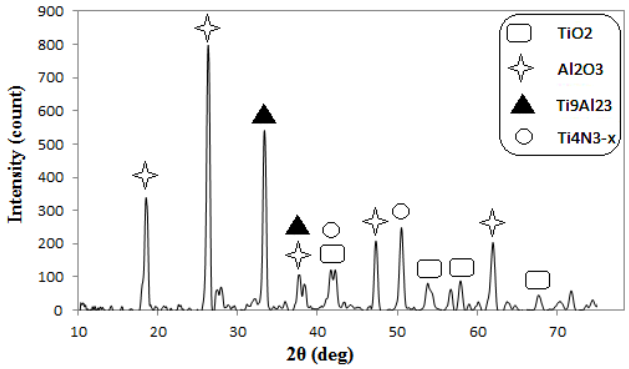
پس از ۱۰ ساعت آسیاب‌کاری، فاز آلومینایـد ایجاد شده ($Ti_{3.3}Al$) غنی از تیتانیوم و دارای ساختار هگزاگونال است. مقدار آلومیناید تیتانیوم تولید شده اندک و پیک آن نیز از شدت پایینی برخوردار است. این مسئله حاکی از این امر است که اولین جوانه‌های آلومیناید تیتانیوم تشکیل شده است. پس از ۲۰ ساعت آسیاب‌کاری، پیک‌های Al_3Ti پدید می‌آید که غنی از آلومینیوم بوده، دارای ساختار تتراگونال است. ناپدید شدن آلومینیوم (فاز نرم)، میزان شکست و جوش سرد نمونه را کاهش می‌دهد و از اثر آسیاب‌کاری مکانیکی می‌کاهد. پس از ۴۰ ساعت آسیاب‌کاری، پیک‌های جدیدی از آلومینایـد تیتانیوم (Ti_9Al_{23}) ظاهر شده است. فاز آلومینایـد تولید شده غنی از آلومینیوم و دارای ساختار تتراگونال است.

پس از ۸۰ ساعت آسیاب‌کاری، پیک‌ها به‌علت غیربلوری شدن فازها، قابل تشخیص نیستند. ایجاد فاز غیربلوری، همراه با افزایش بسیار زیاد نابجایی‌ها است. میدان‌های کرنشی این نابجایی‌ها باعث مختل کردن نظم با برد طولانی می‌شود که در نتیجه آن باعث افزایش انرژی داخلی پودر می‌شود. پژوهشگران تشکیل فاز غیربلوری در حین آلیاژسازی مکانیکی را از طریق نفوذ عناصر در فصل مشترک لایه‌ها گزارش کرده‌اند. هم‌چنین قبل از تشکیل فاز غیربلوری، آلیاژسازی مکانیکی به‌مدت زمان کافی باید انجام شود تا یک نانوساختار لایه‌ای حاوی چگالی بالایی از نابجایی‌ها به وجود آید. چنین ساختاری باعث تسهیل فرایند نفوذ در دماهای پایین می‌شود [۱۴]. به همین دلیل، این نمونه در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت یک ساعت در اتمسفرهای آرگون و نیتروژن آنیل شد که الگوی XRD آنها به‌ترتیب در شکل‌های (۳) و (۴) نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل‌ها ملاحظه می‌شود، مانند نمونه قبل پیک‌های Ti_9Al_{23} پدید آمده است. با انجام عملیات آنیل، نخست چنین مشاهده می‌شود که در اثر آنیل، پیک‌های تیز و شاخص‌تری ایجاد شده است که نشان‌دهنده حذف کرنش شبکه، افزایش نظم ساختاری و کریستاله شدن و درشت شدن دانه‌ها است. با رشد دانه‌ها، می‌توان نتیجه گرفت کرنش شبکه‌ای نمونه و به‌طور خاص آلومیناید تیتانیوم، کاهش یافته است. دوم آن که، مقدار اندکی از آلومینایـد تیتانیوم در اتمسفرهای آرگون و نیتروژن به نیترید تیتانیوم غیراستکیومتری (Ti_4N_{3-x}) دارای ساختار رومبوهدرال تجزیه شده است (طبق رابطه ۱) و پیک‌های آن در کنار نیترید تیتانیوم وجود دارد که بیانگر پایدار بودن آلومیناید تیتانیوم است. نکته شایان ذکر دیگر در این شکل، وجود اکسید تیتانیوم احیا نشده در محصول نهایی بوده و نشان‌دهنده این مطلب است که اکسید تیتانیوم به‌طور کامل احیا نشده است.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.5.3]



شکل ۳- الگوی XRD نمونه شماره ٦ (۸۰ ساعت آسیاب‌کاری و آنیل در اتمسفر آرگون در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد)



شکل ۴- الگوی XRD نمونه شماره ۷ (۸۰ ساعت آسیاب‌کاری و آنیل در اتمسفر نیتروژن در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد)

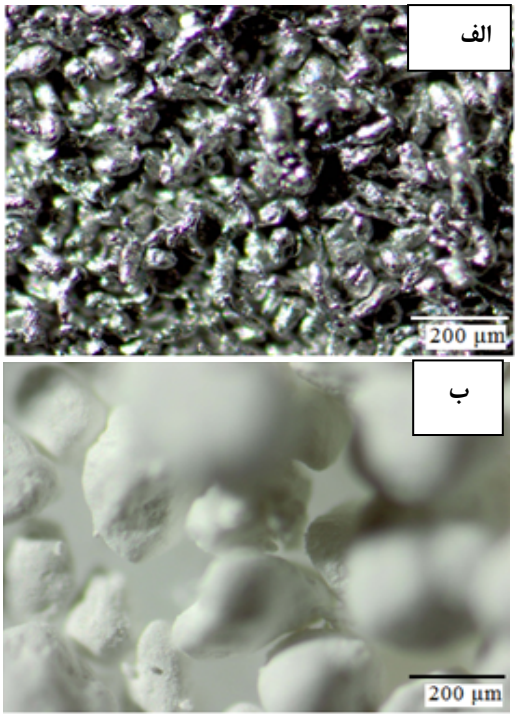
$$Al_3Ti_{(S)} + \tfrac{1}{2}N_{2\,(g)} \rightarrow 3Al_{(S)} + TiN_{(S)}$$
$$\Delta H_f^{298} = -191.418(kj)$$
$$\Delta G_f = -191418 + 108.352\,T(j) \qquad (1)$$
$$\Delta G_f^{298} = -159129.104(j)$$

تغییرات آنتالپی تشکیل این واکنش در دمای ۲۹۸ درجه کلوین، نشان‌دهنده گرمازا بودن تجزیه آلومینایدهای تیتانیوم است که حاصل این واکنش، آزاد شدن ۱۹۱/۴۱۸ کیلوژول گرما به ازای تولید یک مول نیترید تیتانیوم است. تغییرات انرژی آزاد گیبس این واکنش در دمای ۲۹۸ درجه کلوین نیز بیانگر خود به خودی بودن انجام این واکنش می‌باشد (رابطه ۱).

علاوه بر تغییر شکل پلاستیکی شدید پودرهای اولیه طی آسیاب‌کاری، مشخص شد که با افزایش زمان آسیاب‌کاری از ۱۰ به ۸۰ ساعت، فاز آلومینایید ایجاد شده دارای ساختار تتراگونال و از آلومینیوم غنی بود. غنی شدن فاز آلومینایید از آلومینیوم، نشانگر این مطلب است که مقدار بیش‌تری از آلومینیوم در محیط با تیتانیوم واکنش می‌دهد و مقدار آلومینیوم باقیمانده در محیط اندک است.

با مقایسه الگوی XRD نمونه‌های ۲، ۳، ۴ و ۶ ملاحظه شد که با افزایش زمان آسیاب‌کاری تا ۸۰ ساعت، مقدار آلومینایید تیتانیوم افزایش یافت و شدت پیک‌های آن به ماکزیمم مقدار خود رسید. نکته قابل ذکر دیگر در شکل (۱)، پهن‌تر شدن پیک‌ها با افزایش زمان آسیاب‌کاری است که بیانگر ریزتر شدن دانه‌ها است. به‌طورکلی، میزان پهن شدن پیک‌ها از پارامترهای مهمی است که در بررسی نمونه‌های آسیاب شده، از کاربرد فراوانی برخوردار است و با کاهش اندازه دانه‌ها بر اثر آسیاب‌کاری، کرنش شبکه در نمونه‌های پودر افزایش می‌یابد و رابطه معکوسی با اندازه دانه‌ها دارد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت با افزایش زمان آسیاب‌کاری، کرنش شبکه‌ای در نمونه‌های آسیاب‌کاری شده، افزایش یافته است [۱۵].

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.5.3]



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ نوری پودرهای آلومینیوم و اکسید تیتانیوم:
الف) نمونه اولیه پودر آلومینیوم و ب) نمونه اولیه پودر اکسید تیتانیوم

شایان ذکر است که سرعت واکنش بین پودرهای اکسید تیتانیوم و آلومینیوم در ابتدا زیاد است و با گذشت زمان و رسیدن به انتهای زمان آسیاب‌کاری، سرعت واکنش کاهش می‌یابد. هم‌چنین، واکنش بین پودرهای اکسید تیتانیوم و آلومینیوم واکنشی تدریجی است و با گذشت زمان، فرایند احیاء تکمیل می‌شود.

با توجه به نتایج حاصل از XRD، مکانیزم تولید نانوکامپوزیت Ti_xAl_y/Al_2O_3 توسط آسیاب‌کاری را می‌توان به مراحل زیر تقسیم نمود.

- در اولین مرحله از فرایند طبق رابطه (۲)، اکسید تیتانیوم به‌وسیله آلومینیوم احیا می‌شود که حاصل این واکنش، همراه با آزاد شدن kj ۱۷۳/۱۳ گرما به ازای تولید ۱ مول Ti است.

$$TiO_{2(S)} + 4/3Al_{(S)} \rightarrow \tfrac{2}{3}Al_2O_{3(S)} + Ti_{(S)}$$
$$\Delta H_f^{298} = -173.13\ \text{kj}$$
$$\Delta G_f = -173130 + 23.72\ T\ \text{j} \qquad (۲)$$
$$\Delta G_f^{298} = -166062.78\ \text{j}$$

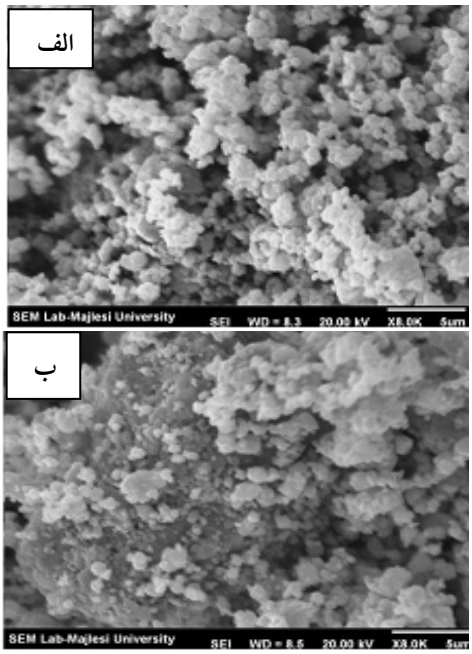
واکنش ابتدایی که درون آسیاب رخ داده است، احیا شدن اکسید تیتانیوم به‌وسیله آلومینیوم است که در رابطه (۲) به آن اشاره شده است. تغییرات آنتالپی تشکیل این واکنش در دمای ۲۹۸ درجه کلوین، منفی است که نشان‌دهنده گرمازا بودن احیای اکسید تیتانیوم به‌وسیله آلومینیوم است. تغییرات انرژی آزاد گیبس این واکنش در دمای ۲۹۸ درجه کلوین نیز منفی است و بیانگر خودبه خودی بودن انجام این واکنش است.

- در مرحله دوم طبق رابطه (۳)، تیتانیوم تولیدی در مرحله قبل با آلومینیوم باقیمانده در محیط واکنش می‌دهد و آلومینایدهای تیتانیوم همراه با آزاد شدن kj ۱۴۶/۴۴ گرما تولید می‌شود.

$$3Al_{(S)} + Ti_{(S)} \rightarrow Al_3Ti_{(S)}$$
$$\Delta H_f^{298} = -146.44(\text{kj})$$
$$\Delta G_f = -146440 - 12.047\ T(\text{j}) \qquad (۳)$$
$$\Delta G_f^{298} = -150030.006(\text{j})$$

واکنش دومی که درون آسیاب رخ داده است، ترکیب شدن تیتانیوم تولیدی با آلومینیوم باقیمانده در محیط و تشکیل آلومینایدهای تیتانیوم است که در رابطه (۳) به آن اشاره شده است. تغییرات آنتالپی تشکیل این واکنش نیز در دمای ۲۹۸ درجه کلوین، منفی و نشان‌دهنده گرمازا بودن تولید آلومینایدهای تیتانیوم است. تغییرات انرژی آزاد گیبس این

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.5.3]



شکل ٦- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های شماره ۳ و ۵ پس از آسیاب‌کاری در زمان‌های مختلف: الف) نمونه شماره ۳ که به‌مدت ۲۰ ساعت آسیاب شده و ب) نمونه شماره ۵ که به‌مدت ۸۰ ساعت آسیاب شده

در دمای ۲۹۸ درجه کلوین نیز منفی و بیانگر خود به خودی بودن انجام این واکنش است.

شکل(۵) تصاویر میکروسکوپ نوری پودرهای آلومینیوم و اکسید تیتانیوم را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، مورفولوژی مواد اولیه قابل تشخیص است. شکل‌های (۵-الف) و (۵-ب) به‌ترتیب مورفولوژی پودرهای آلومینیوم و اکسید تیتانیوم را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل‌ها ملاحظه می‌شود، پودرهای آلومینیوم دارای شکل میله‌ای و پودرهای اکسید تیتانیوم دارای شکل کروی‌اند.

مورفولوژی نمونه‌های شماره ۳ و ۵ پس از آسیاب‌کاری نیز به‌ترتیب در شکل‌های (۶-الف) و (۶-ب) آورده شده است. از آنجا که در مراحل اولیه آسیاب‌کاری، ذرات نرم‌اند، تمایل آن‌ها به تغییر فرم پلاستیک و جوش خوردن بیش‌تر است و ذرات پهن و بهم جوش خورده، ساختار لایه‌لایه‌ای را به‌وجود می‌آورند. در این مرحله محدوده وسیعی از اندازه ذرات ایجاد می‌شود. با ادامه تغییر شکل، چگالی نابجایی‌ها در ذرات افزایش می‌یابد و باعث شکست آن‌ها می‌شود؛ البته فرایند جوش سرد نیز در تمام این مراحل اتفاق می‌افتد. به‌علت برخورد مداوم گلوله‌ها، ذرات به‌صورت پیوسته و یکنواخت ریز می‌شوند. در نتیجه فواصل بین لایه‌ها کاهش و تعداد لایه‌ها در ذره افزایش می‌یابد. افزایش تعداد لایه‌ها در هر ذره و ریزتر شدن ذرات، باعث بهبود سینتیک واکنش می‌شود و شرایط را برای انجام واکنش فراهم می‌سازد. با ادامه فرایند آلیاژسازی مکانیکی، اندازه ذرات ریزتر می‌شوند و هم‌چنین توزیع اندازه ذرات یکنواخت‌تر می‌شود [۱۶]. علت کاهش اندازه دانه حین آسیاب‌کاری، ایجاد نابجایی‌های زیاد است که برای کاهش انرژی خود به‌صورت مرزهای فرعی شکل می‌گیرند و یک ساختار سلولی تشکیل می‌دهند. با افزایش زمان آسیاب‌کاری، به‌تدریج مرزهای فرعی افزایش می‌یابند و به‌صورت مرزدانه ظاهر می‌شوند [۱۴]. استفاده از رابطه ویلیامسون- هال کاهش در اندازه بلورک‌ها را با افزایش زمان آسیاب، تصدیق می‌نماید. طبق رابطه ویلیامسون- هال، اندازه متوسط بلورک‌ها پس از ۲۰ ساعت آسیاب‌کاری، ۸۷ نانومتر و برای نمونه ۸۰ ساعت آسیاب‌کاری شده، ۳۴ نانومتر به‌دست آمد.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.5.3]

به‌طورکلی، در حین آسیاب‌کاری و آلیاژسازی مکانیکی هنگامی‌که تغییر فرم به حد بحرانی برسد، جوش سرد اتفاق می‌افتد. در اثر وجود ذرات سرامیکی که نسبت به ذرات فلزی، از سختی بیش‌تری برخوردارند، در حین جوش خوردن تغییر شکل موضعی پودر در زمینه اطراف ذرات سرامیکی افزایش می‌یابد که فرایند جوش خوردن ذرات را بهبود می‌بخشد. از طرفی تغییر شکل موضعی شدید و به‌دنبال آن سخت شدن بیش‌تر، منجر به تسهیل در فرایند شکست می‌شود. به همین علت در حضور ذرات سرامیکی سخت، فرایند آلیاژسازی مکانیکی به زمان کم‌تری نیاز دارد. دلیل دیگری که می‌توان برای کوتاه شدن فرایند آلیاژسازی در حضور ذرات سرامیکی بیان کرد این است که ذرات ترد در فرایند به‌عنوان گلوله‌های آسیاب کوچک عمل می‌کنند که انرژی سیستم را بهبود می‌دهد و در نتیجه زمان لازم برای رسیدن به حالت پایدار کاهش می‌یابد [۱۷].

۴- نتیجه‌گیری

خلاصه نتایج این تحقیق شامل موارد زیر است:

۱. پودر نانوکامپوزیتی Ti_xAl_y/Al_2O_3 به روش آلیاژسازی مکانیکی و با استفاده از ماده اولیه ارزان قیمت TiO_2 با موفقیت تولید شد.

۲. در اثر آسیاب‌کاری مخلوط TiO_2-Al به‌مدت حداقل ۱۰ ساعت، اکسید تیتانیوم احیا و نانوکامپوزیت $Ti_xAl_y + Al_2O_3$ تولید شد.

۳. با افزایش زمان آسیاب‌کاری تا ۸۰ ساعت، مقدار آلومینایید تیتانیوم نیز افزایش می‌یابد و فاز آلومینایید تولید شده از آلومینیوم غنی می‌شود.

۴. آلومیناید تیتانیوم در آتمسفرهای آرگون و نیتروژن به میزان بسیار کم تجزیه می‌شود و عملاً آلومیناید تیتانیوم پایدار است.

مراجع

1. Leitne .G., Jaenicke-Rossler. K., "Gas Formation During Reaction Sintering of Titanium Aluminides" , *Journal De Physique Iv*, Vol. 3 , pp. 403-410, 1, 1993.
2. Kamali A.R., Razavizadeh H., Hadavi S.M.M., "A New Process for Titanium Aluminides Production from TiO_2 " , *Journal of Materials Science and Technology* , Vol. 23 , pp.367-372, 2007.
3. Horvitz D., Gotman I., Gutmanas E.Y., Claussen N., "In Situ Processing of Dense Al_2O_3–Ti Aluminide Interpenetrating Phase Composites" , *Journal of the European Ceramic Society* , Vol. 22 , pp. 947-954, 2002.
4. Ying D.Y., Zhang D.L., Newby M., "Solid State Reactions During Heating Mechanically Milled Al/TiO_2 Composite Powders", *Journal of Metallurgical and Materials Transactions* , Vol. 35 , pp. 2115-2125, 2004.
5. Cai Z.H., Zhang D.L., Adam G., "Mechanically Milling Al/TiO_2 Composite Powders", *Journal of Materials*, Vol. 56, pp. 53-56, 2004.
6. Gu D., Wang Z., Shen Y., Li Q., Li Y., "In-Situ TiC Particle Reinforced Ti–Al Matrix Composites: Powder Preparation by Mechanical Alloying and Selective Laser Melting Behavior", *Applied Surface Science* , Vol. 255 , pp. 9230-9240, 2009.
7. Schwartz M.M., "*Composite Materials Handbook – Second Edition*" , 1992.
8. Cantor B., "*Metal and Ceramic Matrix Composites: Chapter 1*" , Institute of Physics, 2004.
9. Pierson O. , *"Handbook of Refractory Carbides and Nitrides"* , Noyes Publications Westwood, New Jersey, U.S , 1996.

۱۰. کمالی، ع.ر.، فهیم، ج.، "تولید کامپوزیت آلومیناید تیتانیوم–آلومینا توسط reactive sintering"، *مجله فناوری آموزش*، جلد ۳، شماره ۲،ص ص ۱۴۷–۱۵۰، ۱۳۸۷.

11. Sherif M., Eskandarany E.l., *"Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials"*, Noyes Publications , William Andrew Publishing Norwich-New York-U.S.A , 2001.
12. Zebarjad S.M., Sajjadi S.A., "Microstructure Evaluation of Al–Al_2O_3 Composite Produced by Mechanical Alloying Method", *Materials and Design*, Vol. 27, pp. 684-688. 2006
13. Hashimoto H., Abe T., Sun Z. M., "Nitrogen-Induced Powder Formation of Titanium Aluminides During Mechanical Alloying " , *Intermetallics*, Vol. 8 , pp. 721-728, 2000.

۱۴. گودرزی، م.، *"تولید کامپوزیت Al_2O_3-TiN در زمینه Al به روش آلیاژسازی مکانیکی و تولید احتراقی"*، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد،

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.5.3]

زمستان ۱۳۸۹.
۱۵. گودرزی، م.، سعیدی، ع.، شفیعی، ع.، "اثر مقدار آلومینیوم مصرفی بر تولید کامپوزیت زمینه آلومینیوم تقویت شده با ذرات Al_2O_3-TiN به روش آلیاژسازی مکانیکی"، *فصلنامه علمی پژوهشی مهندسی مواد مجلسی*، سال پنجم، شماره اول، بهار، ص ص ۱-۱۰، ۱۳۹۰
۱۶. گودرزی، م.، سعیدی، ع.، شفیعی، ع.، "تولید کامپوزیت $Al(TiN,Al_2O_3)$ به روش آلیاژسازی مکانیکی"، *چهارمین همایش مشترک انجمن مهندسین متالورژی و جامعه علمی ریخته گری ایران*، دانشگاه علم و صنعت ایران، آبان ۱۳۸۹.
۱۷. عباسی، م.، سجادی، س.ع.، آزادبه، م.، "بررسی پارامترهای آسیاکاری بر تولید پودر نانوساختار Ni_3Al به روش آلیاژسازی مکانیکی"، *دومین همایش مشترک انجمن مهندسین متالورژی و جامعه علمی ریخته گری ایران*، دانشگاه آزاد کرج، آبان ۱۳۸۷.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.5.3]