

# اثر زمان آسیاب کاری بر تولید نانوکامپوزیت زمینه سرامیکی $Ti_xAl_y/Al_2O_3$ به روش مکانوشیمیایی

مهران گودرزی<sup>۱\*</sup> و علی سعیدی<sup>۲</sup>

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 به عنوان مواد اولیه استفاده شد و آسیاب کاری در اتمسفر نیتروژن انجام شد. نتایج حاصله نشان داد در اولین مرحله از فرایند تولید، اکسید تیتانیوم به وسیله آلومینیوم احیا می‌شود و در ادامه فرایند، تیتانیوم تولیدی با آلومینیوم باقیمانده واکنش انجام می‌دهد. محصول تولید پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری، اکسید آلومینیوم و آلومیناید تیتانیوم است و با افزایش زمان آسیاب کاری 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<sup>1</sup> and A. Saidi<sup>2</sup>

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

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، هنگامی که یک مخلوط پودری (دوجزء یا بیشتر) در یک آسیاب، آسیاب‌کاری شود، ذرات پودری با کرنش زیاد به طور پلاستیکی تغییر شکل شکسته و به طور 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.

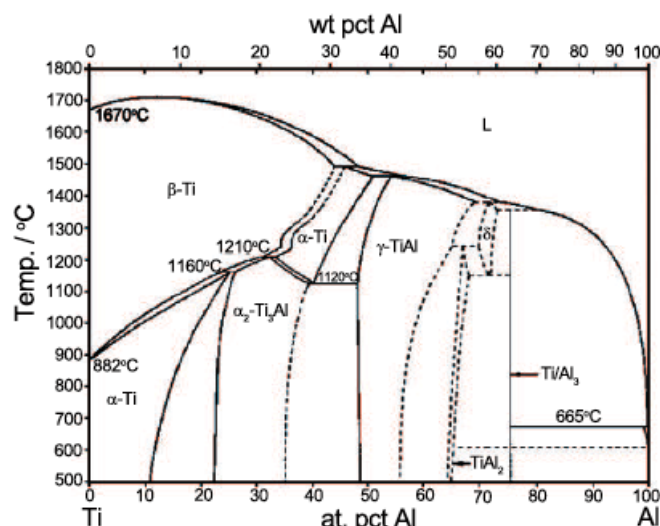
خواص محصول نهایی پودرهای آسیاب شده نظیر توزیع اندازه ذره، درجه بی‌نظمی یا غیربلوری بودن به نوع آسیاب، زمان آسیاب‌کاری، مشخصات محفظه آسیاب و سرعت گردش آن، نسبت گلوله به پودر و اتمسفر محیط کاپ بستگی دارد [۶ و ۱۱ و ۱۲].

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

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 به وسیله 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. دیگرام فازی تیتانیوم-آلومینیوم در شکل (۱) نشان دهنده مناطق پایداری در آلومینایدهای تیتانیوم است. همان‌طور که در این شکل مشخص است، با افزایش مقدار آلومینیوم مصرفی، آلومیناید تیتانیوم غنی‌تر از آلومینیوم می‌شود. هم-چنین، برای تشکیل آلومیناید تیتانیوم، وجود حداقل ۲۰ درصد آلومینیوم مورد نیاز می‌باشد [۱-۶].

کامپوزیت‌های زمینه‌سرامیکی یکی از مواد شناخته شده مهندسی است که روز به روز کاربردهای وسیع‌تری در صنایع پیدا می‌کنند. این کامپوزیت‌ها، به دلیل 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 زمینه‌سرامیکی 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



شکل ۱- دیاگرام فازی تیتانیوم- آلومینیوم [۲]

کرم‌دار با سرعت ۶۰۰ دور در دقیقه تحت اتمسفر نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹ استفاده شد. تحلیل فازی نمونه‌ها توسط دیفرانکتومتر 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  $\text{CuK}\alpha$  با طول موج ۱/۵۴۰۵ آنگستروم استفاده شد. برای شناسایی فازها از نرم‌افزار Xpert HighScore استفاده شد. بررسی ساختاری محصولات نیز به وسیله میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی Seron Technology مدل AIS-2100 انجام گرفت. اندازه متوسط دانه‌ها به وسیله 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  $\text{Ti}_x\text{Al}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$  به وسیله آسیاب‌کاری و تأثیر زمان آسیاب‌کاری

تولید آلومیناید‌های تیتانیوم صورت گرفته است که نتایج حاصله نشان می‌دهد که اتمسفر نیتروژن و مقدار آن تأثیر زیادی در تشکیل آلومیناید‌های تیتانیوم دارد، به طوری که 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  $\text{Ti}_x\text{Al}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$  با استفاده از ماده ارزان قیمت  $\text{TiO}_2$  پرداخته شده است و در بیش‌تر پژوهش‌های 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

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه مورد استفاده

ماده	دانه بندی	درصد خلوص	محل تهیه
TiO <sub>2</sub>	< ۳۰۰ μm	>٪ ۹۵	تجاری
Al	< ۲۰۰ μm	>٪ ۹۵	تجاری

جدول ۲- شرایط آسیاب و فازهای تولیدی

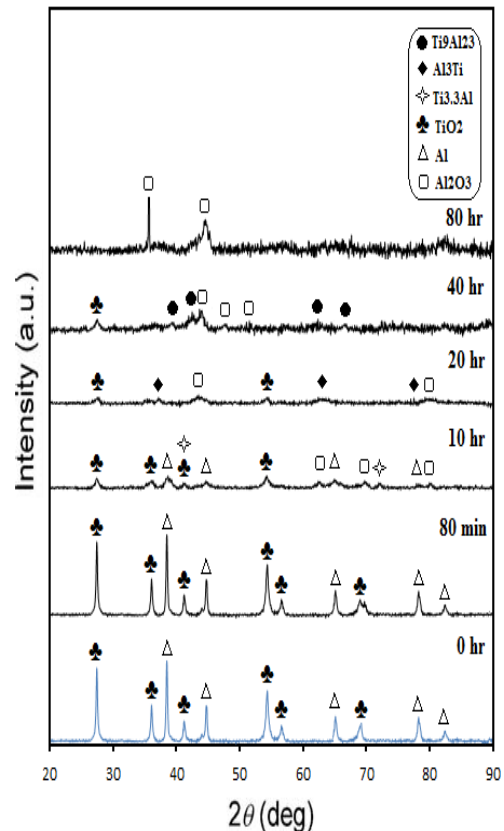
نمونه	زمان آسیاب	نسبت گلوله به پودر	نسبت مولی TiO <sub>2</sub> / Al	فشار نیتروژن	مشخصات دیگر	فازهای موجود در محصول
۱	۸۰ دقیقه	۲۰	۱/۴	۵ اتمسفر	-	TiO <sub>2</sub> Al
۲	۱۰ ساعت	۲۰	۱/۴	۵ اتمسفر	-	TiO <sub>2</sub> Al Ti <sub>3.3</sub> Al Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۳	۲۰ ساعت	۲۰	۱/۴	۵ اتمسفر	-	TiO <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> Ti Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۴	۴۰ ساعت	۲۰	۱/۴	۵ اتمسفر	-	TiO <sub>2</sub> Al Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ti <sub>9</sub> Al <sub>23</sub>
۵	۸۰ ساعت	۲۰	۱/۴	۵ اتمسفر	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۶	۸۰ ساعت	۲۰	۱/۴	۵ اتمسفر	آنیل شده در اتمسفر آرگون به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد	TiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ti <sub>9</sub> Al <sub>23</sub>
۷	۸۰ ساعت	۲۰	۱/۴	۵ اتمسفر	آنیل شده در اتمسفر نیتروژن به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد	TiO <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> N <sub>3-x</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ti <sub>9</sub> Al <sub>23</sub>

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 به وسیله آلومینیوم احیا شده، بلافاصله با آلومینیوم اضافی در محیط واکنش می‌دهد و آلومیناید تیتانیوم را تولید می‌کند. به دلیل نرم بودن ذرات آلومینیوم و دانه بندی ریز آن، ذرات اکسید تیتانیوم و تیتانیوم تولیدی از فرایند احیا به وسیله ذرات آلومینیوم پوشش داده می‌شود چنانچه

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

۴۰ ساعت آسیاب کاری، پیک های جدیدی از آلومیناید تیتانیوم ( $Ti_9Al_{23}$ ) ظاهر شده است. فاز آلومیناید تولید شده غنی از آلومینیوم و دارای ساختار تتراگونال است.

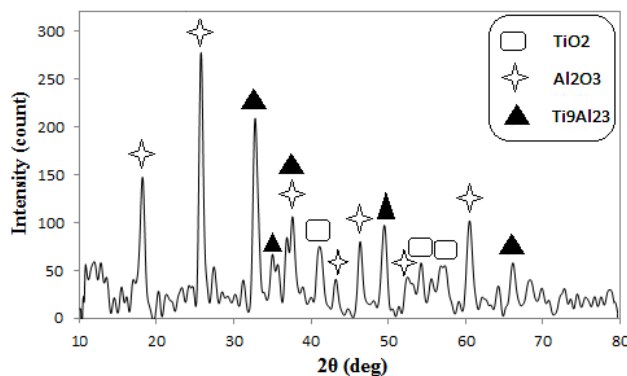
پس از ۸۰ ساعت آسیاب کاری، پیک ها به علت غیربلوری شدن فازها، قابل تشخیص نیستند. ایجاد فاز غیربلوری، همراه با افزایش بسیار زیاد نابجایی ها است. میدان های کرنشی این نابجایی ها باعث مختل کردن نظم با برد طولانی می شود که در نتیجه آن باعث افزایش انرژی داخلی پودر می شود. پژوهشگران تشکیل فاز غیربلوری در حین آلیاژسازی مکانیکی را از طریق نفوذ عناصر در فصل مشترک لایه ها گزارش کرده اند. هم چنین قبل از تشکیل فاز غیربلوری، آلیاژسازی مکانیکی به مدت زمان کافی باید انجام شود تا یک نانوساختار لایه ای حاوی چگالی بالایی از نابجایی ها به وجود آید. چنین ساختاری باعث تسهیل فرایند نفوذ در دماهای پایین می شود [۱۴]. به همین دلیل، این نمونه در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت در اتمسفرهای آرگون و نیتروژن آنیل شد که الگوی XRD آنها به ترتیب در شکل های (۳) و (۴) نشان داده شده است. همان طور که در این شکل ها ملاحظه می شود، مانند نمونه قبل پیک های  $Ti_9Al_{23}$  پدید آمده است. با انجام عملیات آنیل، نخست چنین مشاهده می شود که در اثر آنیل، پیک های تیز و شاخص تری ایجاد شده است که نشان دهنده حذف کرنش شبکه، افزایش نظم ساختاری و کریستاله شدن و درشت شدن دانه ها است. با رشد دانه ها، می توان نتیجه گرفت کرنش شبکه ای نمونه و به طور خاص آلومیناید تیتانیوم، کاهش یافته است. دوم آن که، مقدار اندکی از آلومیناید تیتانیوم در اتمسفرهای آرگون و نیتروژن به نیتريد تیتانیوم غیراستکیومتری ( $Ti_4N_{3-x}$ ) دارای ساختار رومبوهدرال تجزیه شده است (طبق رابطه ۱) و پیک های آن در کنار نیتريد 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 نشان دهنده این مطلب است که اکسید تیتانیوم به طور کامل احیا نشده است.



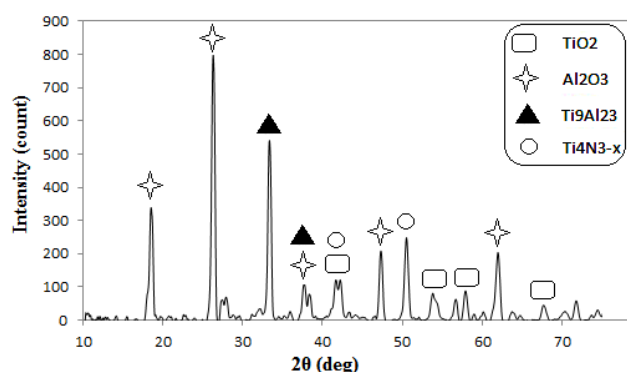
شکل ۲- الگوی XRD نمونه های ۸۰ دقیقه و ۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۸۰ ساعت آسیاب کاری

آلومینیوم به اندازه کافی در محیط باشد، ترجیحاً ترکیب تیتانیوم با آلومینیوم و تشکیل آلومیناید های تیتانیوم اتفاق می افتد. 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 آسیاب کاری، فاز آلومیناید 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 جوانه های آلومیناید تیتانیوم تشکیل شده است. پس از ۲۰ ساعت آسیاب کاری، پیک های  $Al_3Ti$  پدید می آید که غنی از آلومینیوم بوده، دارای ساختار تتراگونال است. ناپدید شدن آلومینیوم (فاز نرم)، میزان شکست و جوش سرد نمونه را کاهش می دهد و از اثر آسیاب کاری مکانیکی می کاهد. پس از



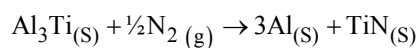
شکل ۳- الگوی XRD نمونه شماره ۶ (۸۰ ساعت آسیاب کاری و آنیل در اتمسفر آرگون در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد)



شکل ۴- الگوی XRD نمونه شماره ۷ (۸۰ ساعت آسیاب کاری و آنیل در اتمسفر نیتروژن در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد)

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 آسیاب کاری تا ۸۰ ساعت، مقدار آلومیناید 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 آسیاب کاری است که بیانگر ریزتر شدن دانه‌ها است. به‌طور کلی، 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 آسیاب کاری، کرنش شبکه در نمونه‌های پودر افزایش می‌یابد و رابطه معکوسی با اندازه دانه‌ها دارد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت با افزایش زمان آسیاب کاری، کرنش شبکه‌ای در نمونه‌های آسیاب کاری شده، افزایش یافته است [۱۵].



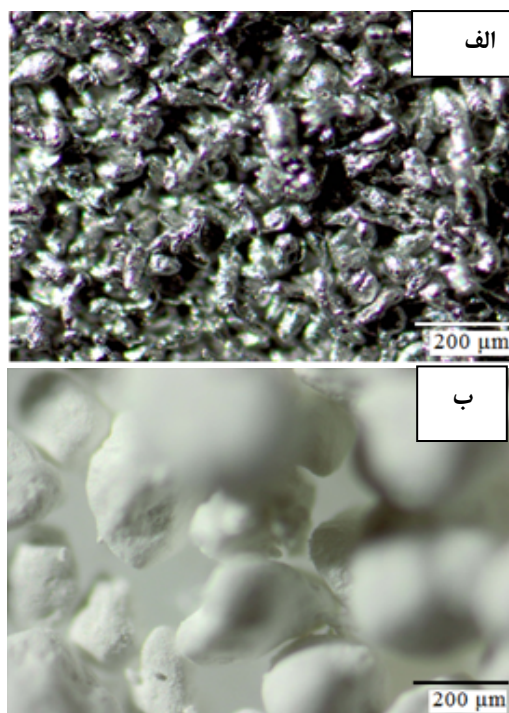
$$\Delta H_f^{298} = -191.418(\text{kJ}) \quad (1)$$

$$\Delta G_f = -191418 + 108.352 T(\text{j})$$

$$\Delta G_f^{298} = -159129.104(\text{j})$$

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 نیتريد 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).

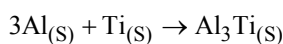
علاوه بر تغییر شکل پلاستیکی شدید پودرهای اولیه طی آسیاب کاری، مشخص شد که با افزایش زمان آسیاب کاری از ۱۰ به ۸۰ ساعت، فاز آلومیناید ایجاد شده دارای ساختار تتراگونال و از آلومینیوم غنی بود. غنی شدن فاز آلومیناید از آلومینیوم، نشانگر این مطلب است که مقدار بیش‌تری از



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

شده است. تغییرات آنتالپی تشکیل این واکنش در دمای ۲۹۸ درجه کلوین، منفی است که نشان‌دهنده گرمازا بودن احیای اکسید تیتانیوم به وسیله 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 آلومیناید تیتانیوم همراه با آزاد شدن  $146/44$  کج گرما تولید می‌شود.



$$\Delta H_f^{298} = -146.44 (kj) \quad (3)$$

$$\Delta G_f = -146440 - 12.047 T (j)$$

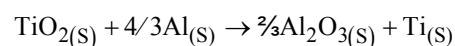
$$\Delta G_f^{298} = -150030.006 (j)$$

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

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 به وسیله آلومینیوم احیا می‌شود که حاصل این واکنش، همراه با آزاد شدن  $173/13$  کج گرما به ازای تولید ۱ مول Ti است.

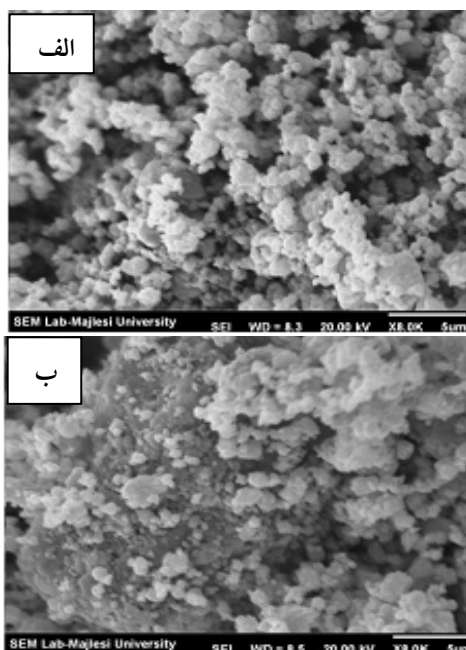


$$\Delta H_f^{298} = -173.13 \text{ kj} \quad (2)$$

$$\Delta G_f = -173130 + 23.72 T j$$

$$\Delta G_f^{298} = -166062.78 j$$

واکنش ابتدایی که درون آسیاب رخ داده است، احیا شدن اکسید تیتانیوم به وسیله آلومینیوم است که در رابطه (۲) به آن اشاره



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های شماره ۳ و ۵ پس از آسیاب کاری در زمان‌های مختلف: الف) نمونه شماره ۳ که به مدت ۲۰ ساعت آسیاب شده و ب) نمونه شماره ۵ که به مدت ۸۰ ساعت آسیاب شده

فرایند جوش سرد نیز در تمام این مراحل اتفاق می‌افتد. به علت برخورد مداوم گلوله‌ها، ذرات به صورت 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 سیستیک 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 آسیاب کاری، ایجاد نابجایی‌های زیاد است که برای کاهش انرژی خود به صورت مرزهای فرعی شکل می‌گیرند و یک ساختار سلولی تشکیل می‌دهند. با افزایش زمان آسیاب کاری، به تدریج مرزهای فرعی افزایش می‌یابند و به صورت 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 آسیاب کاری، ۸۷ نانومتر و برای نمونه ۸۰ ساعت آسیاب کاری شده، ۳۴ نانومتر به دست آمد.

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) به ترتیب 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 آسیاب کاری نیز به ترتیب در شکل‌های (۶-الف) و (۶-ب) آورده شده است. از آنجا که در مراحل اولیه آسیاب کاری، ذرات نرم‌اند، تمایل آن‌ها به تغییر فرم پلاستیک و جوش خوردن بیش‌تر است و ذرات پهن و بهم جوش خورده، ساختار لایه‌لایه‌ای را به وجود 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



#### ۴- نتیجه گیری

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 آسیاب کاری مخلوط  $TiO_2-Al$  به مدت حداقل ۱۰ ساعت، اکسید تیتانیوم احیا و نانوکامپوزیت  $Ti_xAl_y + Al_2O_3$  تولید شد.
۳. با افزایش زمان آسیاب کاری تا ۸۰ ساعت، مقدار آلومیناید تیتانیوم نیز افزایش می یابد و فاز آلومیناید تولید شده از آلومینیوم غنی می شود.
۴. آلومیناید تیتانیوم در آتمسفرهای آرگون و نیتروژن به میزان بسیار کم تجزیه می شود و عملاً آلومیناید تیتانیوم پایدار است.

به طور کلی، در حین آسیاب کاری و آلیاژسازی مکانیکی هنگامی که تغییر فرم به حد بحرانی برسد، جوش سرد اتفاق می افتد. در اثر وجود ذرات سرامیکی که نسبت به ذرات فلزی، از سختی بیش تری برخوردارند، در حین جوش خوردن تغییر شکل موضعی پودر در زمینه اطراف ذرات سرامیکی افزایش می یابد که فرایند جوش خوردن ذرات را بهبود می بخشد. از طرفی تغییر شکل موضعی شدید و به دنبال آن سخت شدن بیش تر، منجر به تسهیل در فرایند شکست می شود. به همین علت در حضور ذرات سرامیکی سخت، فرایند آلیاژسازی مکانیکی به زمان کم تری نیاز دارد. دلیل دیگری که می توان برای کوتاه شدن فرایند آلیاژسازی در حضور ذرات سرامیکی بیان کرد این است که ذرات ترد در فرایند به عنوان گلوله های آسیاب کوچک عمل می کنند که انرژی سیستم را بهبود می دهد و در نتیجه زمان لازم برای رسیدن به حالت پایدار کاهش می یابد [۱۷].

#### 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، صص ۱۴۷-۱۵۰، ۱۳۸۷.
11. Sherif M., Eskandarany E.I., "Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials", Noyes Publications, William Andrew Publishing Norwich-New York-U.S.A, 2001.
12. Zabarjad 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،

همایش مشترک انجمن مهندسين متالورژي و جامعه علمي ريخته گري ايران، دانشگاه علم و صنعت ايران، 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 مهندسين متالورژي و جامعه علمي ريخته گري ايران، دانشگاه آزاد کرج، آبان ۱۳۸۷.

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 علمي پژوهشی مهندسي مواد مجلسي، 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