

## اثر مقدار آلومینیوم مصرفی بر تولید کامپوزیت زمینه آلومینیوم تقویت شده با ذرات $TiN+Al_2O_3$ به روش آلیاژسازی مکانیکی

مهران گودرزی<sup>۱\*</sup>، علی سعیدی<sup>۲</sup> و علی شفیعی<sup>۳</sup>

۱- کارشناس ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، دانشکده مهندسی مواد، اصفهان، ایران

۲- استاد، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی مواد، اصفهان، ایران

۳- دانشیار، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی مواد، اصفهان، ایران

\*m.godarzi\_metallmaster@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۰۹/۲۸، تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹/۱۲/۰۳)

### چکیده

کامپوزیت‌های زمینه آلومینیوم به علت نسبت استحکام به وزن زیاد کاربردهای وسیعی در صنایعی نظیر هوافضا، اتومبیل، الکترونیک و غیره پیدا نموده‌اند. در سال‌های اخیر، تحقیقات زیادی در زمینه استفاده از فرآیند آلیاژسازی مکانیکی برای سنتز مواد پیشرفته صورت گرفته است. در این تحقیق، کامپوزیت زمینه آلومینیوم با ذرات تقویت کننده  $Al_2O_3-TiN$  به روش آلیاژسازی مکانیکی تولید گردید. از پودر اکسید تیتانیم و آلومینیوم به عنوان مواد اولیه استفاده شد و آسیاب کاری در آتمسفر نیتروژن با فشار ۵ آتمسفر انجام شد. نتایج نشان داد در اولین مرحله از فرآیند سنتز، اکسید تیتانیم به وسیله آلومینیوم احیاء می‌شود و در ادامه‌ی فرآیند، تیتانیم تولیدی با آلومینیوم باقیمانده و یا نیتروژن واکنش انجام می‌دهد. در صورتی که نسبت مولی آلومینیوم به اکسید تیتانیم برابر ۱/۴ باشد، محصول سنتز پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری، اکسید آلومینیوم و آلومینیدهای تیتانیم می‌باشد و هیچ مقدار نیتريد تیتانیم تولید نمی‌شود. با کاهش مقدار آلومینیوم مصرفی و رسیدن به نسبت مولی آلومینیوم به اکسید تیتانیم برابر ۱/۲ و ۱/۳، پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری، پیک‌های نیتريد تیتانیم در نتایج XRD نمایان می‌شود.

### واژه‌های کلیدی:

کامپوزیت‌های زمینه آلومینیومی، کامپوزیت نیتريد تیتانیم-آلومینا، نیتريد تیتانیم، آلیاژسازی مکانیکی.

### ۱- مقدمه

سیلیسیدها، کربونیتريدها و غیره باشند [۱]. کامپوزیت‌های زمینه آلومینیومی از سال ۱۹۲۰ مورد مطالعه وسیع قرار گرفتند و به خاطر دانسیته کم، تافنس و مقاومت به خوردگی بالا در شرایط محیط، افزایش استحکام، کار در دماهای بالاتر، بهبود مقاومت به سایش، مدول الاستیک بالاتر، ضریب انبساط حرارتی کنترل شده و بهبود خواص خستگی خیلی مطلوب می‌باشند. اشکال

کامپوزیت‌های زمینه فلزی یکی از مواد شناخته شده مهندسی است که روز به روز کاربردهای وسیع‌تری در صنایع پیدا می‌کنند. زمینه فلزی می‌تواند شامل انواع فلزات نظیر آلومینیوم، آهن، کبالت، نیکل و یا آلیاژهای آنها باشد. فازهای سخت نیز می‌توانند شامل انواع کاربیدها، بوریدها، نیتريدها، اکسیدها،

برای پودر اکسید تیتانیم می‌باشند. با توجه به نسبت‌های مولی برای تولید کامپوزیت مورد نظر، ۱۲ مخلوط پودری در شرایط مختلف طبق جدول (۱) تهیه و آسیاب کاری شد. در تمام موارد از آسیاب سیاره‌ای مدل FP2 با ۶۰۰ دور در دقیقه و تحت آتمسفر نیتروژن استفاده شد. آنالیز فازی نمونه‌ها توسط دیفراکتومتر اشعه X فیلیپس مدل XPERT-MPD صورت گرفت. ولتاژ مورد استفاده در دستگاه ۳۰ کیلو ولت و جریان اعمالی ۳۰ میلی آمپر بود. در کلیه آزمایش‌ها از اشعه ایکس تک موج CuK $\alpha$  با طول موج ۱/۵۴۰۵ آنگستروم استفاده شد. نرخ رویش ۰/۰۵، اندازه گام رویش ۰/۰۵ درجه و محدوده رویش صفر تا ۱۰۰ درجه انتخاب شد. برای شناسایی فازها از نرم‌افزار Xpert HighScore استفاده شد. بررسی ساختاری محصولات نیز به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی Seron Technology مدل AIS-2100 انجام گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

نتایج فازشناسی نمونه‌ها در جدول (۱) خلاصه شده است. آنالیز فازی نمونه ۸۰ دقیقه آسیاب شده در شکل (۱) نشان داده شده است. این شکل در واقع الگوی اشعه X را برای مواد اولیه نشان می‌دهد. نمونه‌های دیگری با شرایط بیان شده در جدول (۱) تهیه و در زمان‌های ۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۸۰ ساعت آسیاب گردیدند. به عنوان نمونه، الگوی پراش پرتو X مربوط به نمونه‌های ۲ و ۷ (۱۰ و ۴۰ ساعت آسیاب کاری) در شکل‌های (۲) و (۳) آورده شده است. همانطور که در این شکل‌ها ملاحظه می‌شود، در هیچ یک از نمونه‌ها نیتريد تیتانیم تشکیل نشده است. در این ۴ نمونه آسیاب شده، فازهای آلومیناید تیتانیم و آلومینا به همراه اکسید تیتانیم واکنش نکرده، حضور دارند. تشکیل فاز آلومیناید تیتانیم ناشی از این امر می‌باشد که مقدار اندکی از اکسید تیتانیم به وسیله آلومینیوم احیاء شده و بلافاصله با آلومینیوم اضافی در محیط واکنش داده و آلومیناید تیتانیم را تشکیل داده است. حضور اکسید تیتانیم در محصولات سنتز شده نیز بیانگر این

عمده آلومینیوم، مقاومت به سایش کم است. برای حل این مسئله و همچنین برای افزایش استحکام و کارایی این مواد مهندسی و تولید کامپوزیت می‌توان از تقویت‌کننده‌های سرامیکی نظیر نیتريد تیتانیم و اکسید آلومینیوم استفاده نمود. در حال حاضر کامپوزیت‌های زمینه آلومینیومی در وسایل ورزشی، صنایع الکترونیک، صنایع تسلیحاتی و اتومبیل استفاده می‌شوند [۵-۲]. در حالت کلی، کامپوزیت‌ها می‌توانند از روش‌های متنوعی تولید شوند که روش آلیاژسازی مکانیکی، دارای اهمیت بیشتری می‌باشد. آلیاژسازی مکانیکی یک فرآیند تولید در حالت جامد برای ایجاد مواد هموزن و یک روش ساده و مفید برای ترکیب فازهای تعادلی و فازهای غیر تعادلی از مواد تجاری است. یکی از بزرگترین مزایای آلیاژسازی مکانیکی، سنتز و به دست آوردن مواد نوبینی است که در حالت عادی مثل ذوب و ریختگری، قابل ترکیب و آمیزش نیستند. مزایای دیگر آلیاژسازی مکانیکی عبارت است از: ایجاد پراکندگی ریز از ذرات فاز ثانویه، ایجاد دانه‌های با اندازه نانومتر، تشکیل فازهای کریستالی و نیمه کریستالی، ایجاد فازهای آمورف، نامنظم کردن بین فلزی‌های منظم، امکان آلیاژسازی عناصری که آلیاژکردن آنها مشکل است و امکان انجام واکنش‌های شیمیایی در دمای پایین [۱۱-۶].

امروزه از انجام واکنش‌های شیمیایی در داخل آسیاب (فرآیند مکانوشیمیایی) برای تولید درجای بسیاری از کامپوزیت‌ها استفاده می‌شود. در تحقیق حاضر نیز هدف استفاده از Al و TiO<sub>2</sub> به جای استفاده از تیتانیم خالص که گران قیمت می‌باشد (جزء نوآوری‌های این تحقیق محسوب می‌شود)، تولید نیتريد تیتانیم در زمینه آلومینیوم به کمک فرآیند مکانوشیمیایی بوده است.

### ۲- مواد و روش تحقیق

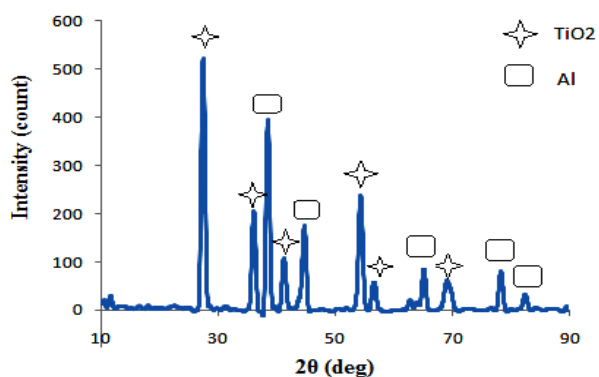
مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق، پودرهای اکسید تیتانیم و آلومینیوم (تجاری) با خلوص بالاتر از ۹۵ درصد و دانه‌بندی زیر ۲۰۰ میکرومتر برای پودر آلومینیوم و دانه‌بندی زیر ۳۰۰ نانومتر

جدول (۱): شرایط آسیاب و فازهای تولیدی.

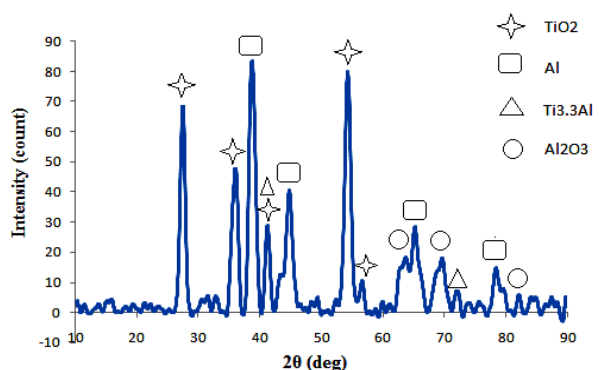
فازهای موجود در محصول	مشخصات دیگر	فشار نیتروژن	نسبت مولی Al به $TiO_2$	نسبت گلوله به پودر	زمان آسیاب	نمونه
Al و $TiO_2$	—	۵ آتمسفر	۱/۴	۲۰	۸۰ دقیقه	۱
Al و $TiO_2$ $Ti_{3-3}Al$ $Al_2O_3$	—	۵ آتمسفر	۱/۴	۲۰	۱۰ ساعت	۲
Al و $TiO_2$ $Al_2O_3$ $Ti_4N_{3-x}$	—	۵ آتمسفر	۱/۳	۲۰	۱۰ ساعت	۳
$TiO_2$ $Al_3Ti$ $Al_2O_3$	—	۵ آتمسفر	۱/۴	۲۰	۲۰ ساعت	۴
$Al_2O_3$ $Ti_4N_{3-x}$ $TiN$	—	۵ آتمسفر	۱/۳	۲۰	۲۰ ساعت	۵
$Al_2O_3$ $Ti_4N_{3-x}$ $TiN$	—	۵ آتمسفر	۱/۲	۲۰	۲۰ ساعت	۶
$TiO_2$ $Al_2O_3$ $Ti_9Al_{23}$	—	۵ آتمسفر	۱/۴	۲۰	۴۰ ساعت	۷
$Al_3Ti$ $Al_2O_3$ $Al_2O_3$	— —	۵ آتمسفر ۵ آتمسفر	۱/۴ ۱/۴	۴۰ ۲۰	۴۰ ساعت ۸۰ ساعت	۸ ۹
$TiO_2$ $Ti_4N_{3-x}$ $Al_2O_3$ $Ti_9Al_{23}$	آئیل شده در آتمسفر آرگون به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد	۵ آتمسفر	۱/۴	۴۰	۸۰ ساعت	۱۰
$Al_2O_3$	—	۵ آتمسفر	۱/۴	۴۰	۸۰ ساعت	۱۱
$TiO_2$ $Ti_4N_{3-x}$ $Al_2O_3$ $Ti_9Al_{23}$	آئیل شده در آتمسفر آرگون به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد	۵ آتمسفر	۱/۴	۴۰	۸۰ ساعت	۱۲

شدت پایینی برخوردار است. علاوه بر تغییر شکل پلاستیکی شدید پودرهای اولیه طی آسیاب کاری، مشخص شد که با افزایش زمان آسیاب کاری از ۲۰ به ۸۰ ساعت، فاز آلومیناید از آلومینیوم غنی می‌شود. غنی شدن فاز آلومیناید از آلومینیوم،

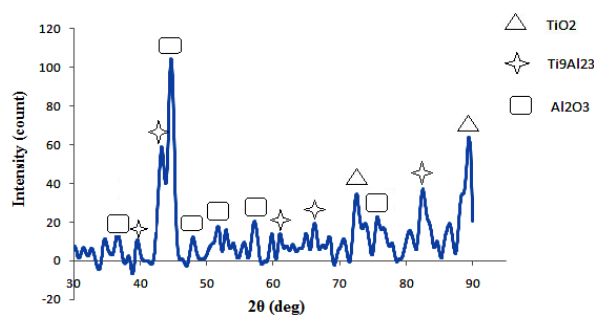
مطلب است که مقدار آلومینیوم برای احیاء اکسید تیتانیم کافی نبوده است. پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری، فاز آلومیناید ایجاد شده غنی از تیتانیم بوده و دارای ساختار هگزاگونال می‌باشد و مقدار آلومیناید تیتانیم سنتز شده اندک بوده و پیک آن نیز از



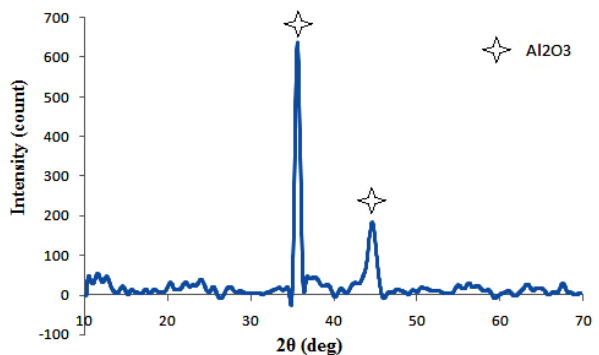
شکل (۱): الگوی XRD نمونه شماره ۱ (۸۰ دقیقه آسیاب کاری).



شکل (۲): الگوی XRD نمونه شماره ۲ (۱۰۰ ساعت آسیاب کاری).



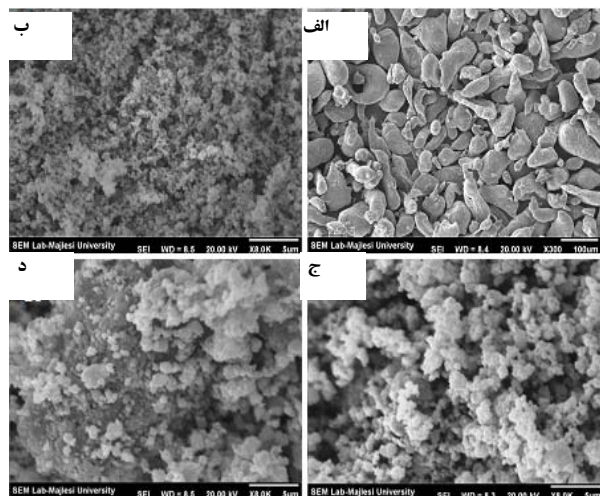
شکل (۳): الگوی XRD نمونه شماره ۳ (۴۰ ساعت آسیاب کاری).



شکل (۴): الگوی XRD نمونه شماره ۴ (۸۰ ساعت آسیاب کاری).

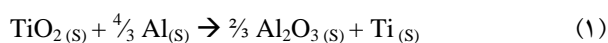
نشانهگر این مطلب است که مقدار بیشتری از آلومینیوم در محیط با تیتانیم واکنش داده و مقدار آلومینیوم باقیمانده در محیط اندک می‌باشد. با مقایسه الگوی XRD نمونه‌های ۲، ۷ و ۱۰ ملاحظه شد که با افزایش زمان آسیاب کاری تا ۸۰ ساعت، مقدار آلومیناید تیتانیم افزایش یافته و شدت پیک‌های آن به ماکزیمم مقدار خود می‌رسند. نکته قابل ذکر دیگر در شکل‌های (۲) تا (۴)، پهن‌تر شدن پیک‌ها با افزایش زمان آسیاب کاری بوده که بیانگر ریزتر شدن دانه‌ها می‌باشد. به طور کلی، میزان پهن شدن پیک‌ها از پارامترهای مهمی می‌باشد 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 یافته 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 [۱۲].

در نمونه شماره ۱۰، پیک‌های آن به دلیل آمورف شدن قابل تشخیص نمی‌باشد. ایجاد فاز آمورف، همراه با افزایش بسیار زیاد نابجایی‌ها است. میدان‌های کرنشی این نابجایی‌ها باعث مختل کردن نظم با برد طولانی گردیده که در نتیجه آن، باعث افزایش انرژی داخلی پودر و آمورف شدن فازها می‌شود. محققین تشکیل فاز آمورف در حین آلیاژسازی مکانیکی را از طریق دیفوزیون عناصر در فصل مشترک لایه‌ها گزارش کرده‌اند. همچنین قبل از تشکیل فاز آمورف، آلیاژسازی مکانیکی به مدت زمان کافی می‌بایست انجام شود تا یک نانو ساختار لایه‌ای حاوی چگالی بالایی از نابجایی‌ها به وجود آید. چنین ساختاری باعث تسهیل فرآیند نفوذ در درجه حرارت‌های پایین می‌شود [۱۳]. به همین علت این نمونه در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت در آتمسفر آرگون آنیل گردید که الگوی XRD آن در شکل (۵) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود، مقدار اندکی از آلومیناید‌های تیتانیم در آتمسفر آرگون به نیتريد تیتانیم تجزیه شده و عملاً آلومیناید‌های تیتانیم پایدار می‌باشند.



شکل (۶): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های شماره ۴ و ۹ پس از آسیاب کاری در زمان‌های مختلف، الف) نمونه اولیه پودر آلومینیوم، ب) نمونه اولیه پودر اکسید تیتانیم، ج) نمونه شماره ۴ که به مدت ۲۰ ساعت آسیاب شده، د) نمونه شماره ۹ که به مدت ۸۰ ساعت آسیاب شده.

آسیاب کاری، توزیع یکنواختی از ذرات کامپوزیت و هم محور بودن ذرات حاصل می‌شود. طبق شکل (۶-د)، اندازه ذرات پس از ۸۰ ساعت آسیاب کاری نیز زیر ۳۰۰ نانومتر ارزیابی شد که بیانگر ریزتر شدن اندازه ذرات با افزایش زمان آسیاب می‌باشد. تشکیل آلومینایدهای تیتانیم قبل از تولید نیتريد تیتانیم می‌تواند به دلیل ملاحظات ترمودینامیکی باشد. برای بررسی این موضوع، کلیه واکنش‌های ممکن به شرح زیر از نظر تغییر انرژی آزاد مورد بررسی قرار گرفت (رابطه‌های ۱ تا ۳).



$$\Delta H_f^{298} = -173.13 \text{ (kJ)}$$

$$\Delta G_f = -173130 + 23.72 \text{ T (j)}$$

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



$$\Delta H_f^{298} = -337 \text{ (kJ)}$$

$$\Delta G_f = -337858 + 96.305 \text{ T (j)}$$

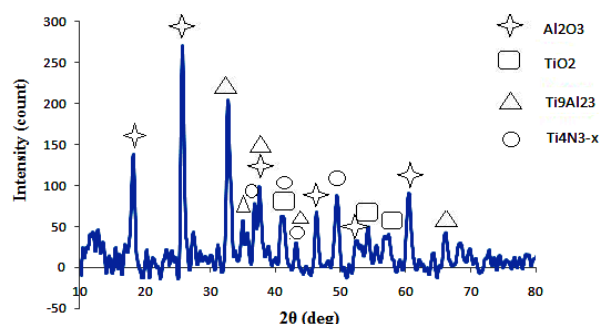
$$\Delta G_f^{298} = -309159.11 \text{ (j)}$$



$$\Delta H_f^{298} = -146.44 \text{ (kJ)}$$

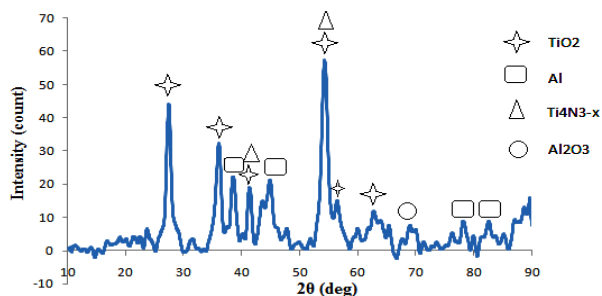
$$\Delta G_f = -146440 - 12.047 \text{ T (j)}$$

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

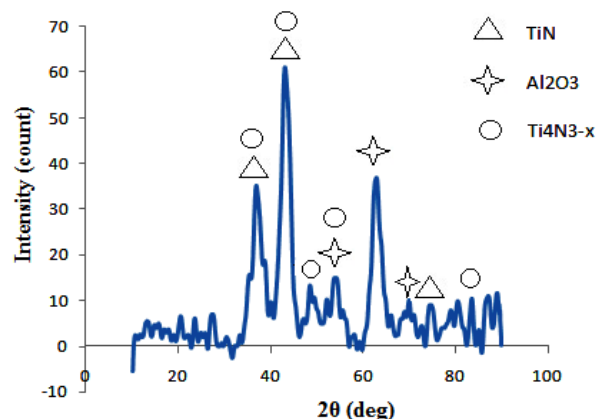


شکل (۵): الگوی XRD نمونه شماره ۱۰ (۸۰ ساعت آسیاب کاری و آنیل در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد).

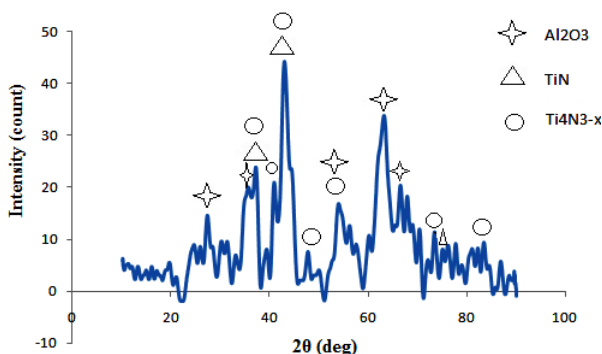
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های شماره ۴ و ۹ پس از آسیاب کاری در زمان‌های صفر، ۲۰ و ۸۰ ساعت در شکل (۶) آورده شده است. با توجه به این شکل، تغییر مورفولوژی پودرها در حین آسیاب کاری قابل تشخیص می‌باشد. شکل‌های (۶-الف و ب) به ترتیب مورفولوژی پودرهای آلومینیوم و اکسید تیتانیم را نشان می‌دهد. از آنجا که در مراحل اولیه آسیاب کاری، ذرات نرم هستند، تمایل آنها به تغییر فرم پلاستیک و جوش خوردن بیشتر بوده و ذرات پهن و به هم جوش خورده، ساختار لایه لایه‌ای را به وجود می‌آورند. در این مرحله محدوده وسیعی از اندازه ذرات ایجاد می‌گردد (شکل ۶-ج). با ادامه تغییر شکل، چگالی نابجایی‌ها در ذرات افزایش می‌یابد و باعث شکست آنها می‌شود؛ البته فرآیند 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 یافته 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 فرآیند آلیاژسازی مکانیکی، اندازه ذرات ریزتر می‌شوند و همچنین توزیع اندازه ذرات یکنواخت‌تر می‌گردد (شکل ۶-د) [۱۴]. با توجه به شکل (۶-ج)، اندازه ذرات پس از ۲۰ ساعت آسیاب کاری زیر ۵۰۰ نانومتر تخمین زده شد که حاکی از کاهش اندازه ذرات پس از آسیاب کاری می‌باشد. علاوه بر این، پس از ۲۰ ساعت



شکل (۷): الگوی XRD نمونه شماره ۳ (۱۰ ساعت آسیاب کاری).



شکل (۸): الگوی XRD نمونه شماره ۵ (۲۰ ساعت آسیاب کاری).



شکل (۹): الگوی XRD نمونه شماره ۶ (۲۰ ساعت آسیاب کاری).

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta} \quad (۴)$$

در این رابطه  $a$  پارامتر شبکه،  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس،  $(hkl)$  اندیس‌های میلر صفحات کریستالی و  $\theta$  زاویه تفرق می‌باشد. با استفاده از رابطه (۴) پارامتر شبکه نیتريد تیتانیم سنتز شده، تعیین شد که به طور خلاصه در جدول (۲) آورده شده

با مقایسه تغییرات انرژی آزاد تشکیل آلومیناید تیتانیم و نیتريد تیتانیم به این نتیجه رسیده شد که انرژی آزاد تشکیل نیتريد تیتانیم (۳۰۹/۱۵۹ - کیلوژول) تقریباً دو برابر انرژی آزاد تشکیل آلومیناید تیتانیم (۱۵۹/۰۳۰ - کیلوژول) می‌باشد و به همین علت تشکیل نیتريد تیتانیم ارجحیت داشته و با فرضیه ارائه شده متناقض می‌باشد. بنابراین فرضیه دیگری مورد مطالعه قرار گرفت.

طبق فرضیه دوم، به دلیل نرم بودن ذرات آلومینیوم و دانه‌بندی ریز آن، ذرات اکسید تیتانیم و تیتانیم احیاء شده به وسیله ذرات آلومینیوم پوشش داده شده و از تماس آن با نیتروژن ممانعت می‌شود و لذا چنانچه آلومینیوم به اندازه کافی در محیط باشد، ترجیحاً ترکیب تیتانیم با آلومینیوم و تشکیل آلومینایدهای تیتانیم اتفاق می‌افتد. بنابراین برای تولید نیتريد تیتانیم باید مقدار آلومینیوم در محیط کاهش یابد. برای دستیابی به این هدف باید از مقدار آلومینیوم استکیومتری و یا کمتر از استکیومتری استفاده شود. برای اثبات صحت و یا نادرستی این فرضیه، ۳ نمونه (نمونه‌های ۳، ۵، ۶) طبق جدول (۱) حاوی مخلوط پودرهای اکسید تیتانیم و آلومینیوم با نسبت مولی آلومینیوم به اکسید تیتانیم برابر ۱/۲ و ۱/۳ تهیه و در زمان‌های ۱۰ و ۲۰ ساعت تحت آتمسفر نیتروژن با فشار ۵ آتمسفر آسیاب گردیدند. الگوی پراش اشعه X این نمونه‌ها به ترتیب در شکل‌های (۷) تا (۹) آورده شده است. با شناسایی فازهای موجود در محصولات، مشخص شد که نیتريد تیتانیم از مواد واکنش‌دهنده سنتز شده است. نیتريد تیتانیم حاصل ( $Ti_4N_{3-x}$  و  $TiN$ ) به ترتیب دارای ساختار مکعبی با وجوه مرکزدار و رومبوهدرال می‌باشد. نکته حائز اهمیت این است که دیگر آلومینایدهای تیتانیم تشکیل نگردیده است که بیانگر صحت فرضیه ارائه شده می‌باشد. به جز نیتريد تیتانیم، اکسید آلومینیوم نیز در محصول، تشکیل شده است.

نیتريد تیتانیم استکیومتری ( $TiN$ ) دارای شبکه کریستالی FCC می‌باشد. در ساختار مکعبی، پارامتر شبکه از رابطه (۴) محاسبه می‌شود:

جدول (۲): تعیین پارامتر شبکه نیتريد تیتانیم.

متوسط پارامتر شبکه (نانومتر)	پارامتر شبکه (نانومتر)	زوایای پراش ( $2\theta$ )	صفحات پراش دهنده	نمونه
۰/۴۱۹۱	۰/۴۲۰۱	۳۷/۰۳۶	(۱۱۱)	نیتريد تیتانیم سنتز شده از نمونه شماره ۵
۰/۴۱۸۲	۰/۴۱۷۳	۴۳/۲۲۹	(۲۰۰)	نیتريد تیتانیم سنتز شده از نمونه شماره ۶
۰/۴۱۹۰	۰/۴۲۰۸	۳۷/۲۲۹	(۱۱۱)	نیتريد تیتانیم سنتز شده از نمونه شماره ۶
		۴۲/۹۵۶	(۲۰۰)	

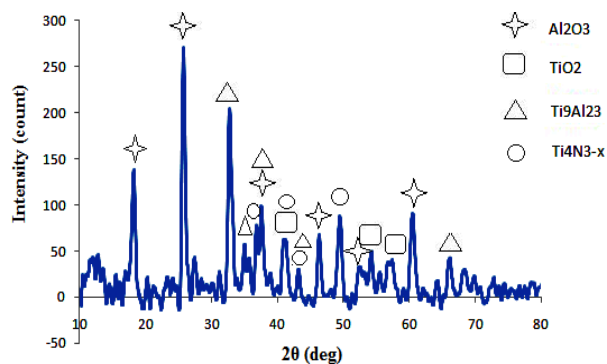
۱) در اولین مرحله از فرآیند، اکسید تیتانیم به وسیله آلومینیوم احیاء شده که حاصل این واکنش، همراه با آزاد شدن  $173/13$  kJ گرما به ازای تولید ۱ مول Ti می‌باشد (رابطه ۱).

۲) در مرحله دوم، در صورت استفاده از نسبت مولی آلومینیوم به اکسید تیتانیم برابر  $1/2$  و  $1/3$ ، تیتانیم تولیدی در مرحله قبل با آتمسفر نیتروژن واکنش داده و نیتريد تیتانیم همراه با آزاد شدن  $337$  kJ گرما تولید می‌شود (رابطه ۲).

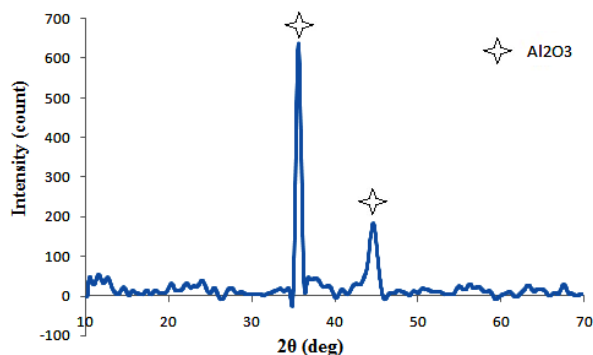
همانطور که در شکل‌های (۲) تا (۴) مشخص می‌باشد، اگر نسبت مولی آلومینیوم به اکسید تیتانیم برابر  $1/4$  باشد، تیتانیم تولیدی از فرآیند احیاء با آلومینیوم باقیمانده واکنش داده و آلومینیدهای تیتانیم تولید می‌شود (رابطه ۳). اگر چه با توجه به تغییر انرژی آزاد در واکنش‌های (۲) و (۳)، واکنش Ti با  $N_2$  دارای نیروی محرکه بیشتری است لکن نتایج نشان می‌دهد در صورت موجود بودن Al اضافی در محیط، تیتانیم ترجیحاً با Al واکنش می‌دهد و آلومیناید تولید می‌کند. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری نمود که تولید درجای کامپوزیت  $Al-(TiN, Al_2O_3)$  توسط آلیاژسازی مکانیکی در یک مرحله ممکن نیست.

به منظور بررسی تأثیر عملیات آنیل بر روی محصولات سنتز شده دارای نسبت مولی آلومینیوم به اکسید تیتانیم برابر  $1/4$

است. نکته حائز اهمیت این است که پارامتر شبکه نیتريد تیتانیم در هر دو نمونه ۲۰ ساعت آسیاب‌کاری شده از مقدار استکیومتری آن که  $0/4242$  نانومتر است، کمتر می‌باشد که حاکی از غیر استکیومتری بودن نیتريد تیتانیم تولید شده می‌باشد. نیتريد تیتانیم یک ترکیب بین‌نشین است یعنی اتم‌های نیتروژن در فضاهای خالی بین اتم‌های تیتانیم جای می‌گیرند. اصولاً نیتريد‌های بین‌نشین از جمله نیتريد تیتانیم، ترکیبات غیر استکیومتری هستند؛ یعنی مطمئناً همه‌ی فضاهای بین‌نشین توسط اتم‌های نیتروژن پر نمی‌شوند. به طور کلی، هر چه پارامتر شبکه کوچکتر باشد، نشان‌دهنده کمتر بودن مقدار نیتروژن در نیتريد تشکیل یافته می‌باشد [۱۵]. طبق محاسبات انجام گرفته (جدول ۲)، مشاهده شد که پارامتر شبکه در نمونه شماره ۵ نسبت به نمونه شماره ۶، بزرگتر می‌باشد. پس می‌توان نتیجه گرفت که مقدار نیتروژن در نیتريد تشکیل یافته از آلومینیوم استکیومتری (نسبت مولی آلومینیوم به اکسید تیتانیم برابر  $1/3$ ) بالاتر از مقدار نیتروژن در نیتريد تشکیل یافته از آلومینیوم کمتر از استکیومتری (نسبت مولی آلومینیوم به اکسید تیتانیم برابر  $1/2$ ) می‌باشد. با توجه به نتایج XRD، مکانیزم تولید کامپوزیت  $Al-(Al_2O_3-TiN)$  توسط آسیاب‌کاری را می‌توان به مراحل زیر تقسیم نمود:



شکل (۱۰): الگوی XRD نمونه شماره ۱۲ (۸۰ ساعت آسیاب کاری و آنیل در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد).



شکل (۱۱): الگوی XRD نمونه شماره ۸ (۴۰ ساعت آسیاب کاری).

#### ۴- نتیجه گیری

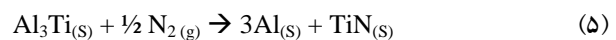
خلاصه نتایج به دست آمده از این تحقیق شامل موارد زیر می باشد:

۱- در اثر آسیاب کاری مخلوط  $TiO_2-Al$  با نسبت مولی آلومینیوم به اکسید تیتانیم برابر  $1/2$  و  $1/3$  در آتمسفر نیتروژن به مدت حداقل ۱۰ ساعت، اکسید تیتانیم احیاء شده و  $TiN + Al_2O_3$  تولید می شود.

۲- اگر نسبت مولی آلومینیوم به اکسید تیتانیم برابر  $1/4$  باشد، در حین آسیاب، تیتانیم تولیدی از فرآیند احیاء با آلومینیوم باقیمانده در محیط واکنش داده و آلومینایدهای تیتانیم تشکیل می شوند.

۳- آلومینایدهای تیتانیم در آتمسفر آرگون به میزان بسیار کم تجزیه می شود ولی عملاً آلومینایدهای تیتانیم پایدار می باشند.

(مقدار آلومینیوم بیش از استکیومتری)، نمونه های شماره ۹ و ۱۱، در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت در آتمسفر آرگون آنیل گردیدند. آنالیز فازی این دو نمونه در شکل های (۵) و (۱۰) مشاهده می شود. اولاً ملاحظه می شود در اثر آنیل پیک های تیز و شاخص تری ایجاد شده که نشان دهنده حذف کرنش شبکه، درشت شدن و کریستاله شدن دانه ها می باشد. دوماً مقدار اندکی از آلومینایدهای تیتانیم در آتمسفر آرگون به نیتريد تیتانیم تجزیه شده (طبق رابطه ۵) و عملاً آلومینایدهای تیتانیم پایدار می باشند. همانطور که در رابطه (۵) مشاهده می شود، تجزیه آلومینایدهای تیتانیم با آزاد شدن گرما نیز همراه می باشد.



$$\Delta H_f^{298} = -191.418 \text{ (kj)}$$

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

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

به منظور مطالعه تأثیر نسبت گلوله به پودر بر روی محصولات سنتز شده دارای نسبت مولی آلومینیوم به اکسید تیتانیم برابر  $1/4$  (مقدار آلومینیوم بیش از استکیومتری) نیز نمونه شماره ۸ تهیه شد و پس از گرفتن الگوی پراش اشعه X آن که در شکل (۱۱) نشان داده شده است، با الگوی پراش اشعه X نمونه شماره ۷ مقایسه گردید. با مقایسه این دو الگو، مشخص شد که در نمونه با نسبت گلوله به پودر بالاتر (نمونه شماره ۸)، تمام مواد اولیه واکنش داده و به محصول تبدیل شده است. در حالی که در نمونه با نسبت گلوله به پودر پایین تر (نمونه شماره ۷)، مواد اولیه در جریان واکنش به طور کامل مصرف نشده اند و در محصول حضور دارند. برای ارزیابی بیشتر، نمونه شماره ۱۱ تهیه شد و با نمونه شماره ۹ مقایسه گردید. نکته حائز اهمیت در هر دو نمونه، آمورف شدن برخی پیک ها بوده که قابل شناسایی نیستند. با انجام عملیات آنیل و کریستاله شدن فازها، مشخص گردید که این دو نمونه دارای پیک ها و محصول یکسانی می باشند. بنابراین نتیجه گیری شد که نسبت گلوله به پودر در زمان های آسیاب پایین، در انجام واکنش مؤثر بوده، در حالی که در زمان های آسیاب طولانی، انجام واکنش مستقل از نسبت گلوله به پودر می باشد.



- [10] E. M. Ruiz-Navas, J. B. Fogagnolo, F. Velasco, J. M. Ruiz-Prieto and L. Froyen, "One Step Production of Aluminium Matrix Composite Powders by Mechanical Alloying", Composites: Part A, No. 37, pp. 2114-2120, 2006.
- [11] D. Gu, Z. Wang, Y. Shen, Q. Li and Y. Li, "In-Situ TiC Particle Reinforced Ti-Al Matrix Composites: Powder Preparation by Mechanical Alloying and Selective Laser Melting behavior", Applied Surface Science, No. 255, pp. 9230-9240, 2009.

۴- نسبت گلوله به پودر در زمان‌های آسیاب پایین، در انجام واکنش مؤثر بوده، در حالی که در زمان‌های آسیاب طولانی، انجام واکنش مستقل از نسبت گلوله به پودر می‌باشد.

## ۵- مراجع

- [۱] ن. چاولا، ک. چاولا، م. مرآتیان و م. جلالی، "کامپوزیت‌های زمینه فلزی، انتشارات جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان"، ۱۳۸۳.
- [۲] Topcu, H. O. Gulsoy, N. Kadioglu and A. N. Gulluoglu, "Processing and Mechanical Properties of B4C Reinforced Al Matrix Composites", Journal of Alloys and Compounds, No. 482, pp. 516-521, 2009.
- [۳] M. Rahimian, N. parvin and N. ehsani, "Investigation of Particle Size and Amount of Alumina on Microstructure and Mechanical Properties of Al Matrix Composite Made by Powder Metallurgy", Material Science and Engineering, No. A 527, pp. 1031-1038, 2010.
- [۴] K. M. Shorowordi, T. Laoui, A. S. M. A. Haseeb, J. P. Celis and L. Froyen, "Microstructure and Interface Characteristics of B4C, SiC and  $Al_2O_3$  Reinforced Al Matrix Composites: a Comparative Study", Journal of Materials Processing Technology, No. 142, pp. 738-743, 2003.
- [۵] J. Kusai, F. Nagase, A. Tanaka, K. Kubo and T. Yokote, "Aluminium Matrix Composite Powder", United States Patent, No. 926892, 1995.
- [۶] M. Sherif and El. Eskandarany, "Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials", Noyes Publications, William Andrew Publishing Norwich-New York-U.S.A, 2001.
- [۷] S. M. Zebarjad and S. A. Sajjadi, "Microstructure Evaluation of Al- $Al_2O_3$  Composite Produced by Mechanical Alloying Method", Materials and Design, No. 27, pp. 684-688, 2006.
- [۸] J. B. Fogagnolo, F. Velasco, M. H. Robert and J. M. Torralba, "Effect of Mechanical Alloying on the Morphology, Microstructure and Properties of Aluminium Matrix Composite Powders", Materials Science and Engineering, No. A342, pp. 131-143, 2003.
- [۹] C. Suryanarayana, "Mechanical Alloying and Milling", Progress in Materials Science, No. 46, pp. 1-184, 2001.
- [۱۲] ع. حاج‌علیلو، ع. سعیدی و م. عباسی، "تولید کاربید تیتانیوم و نانوکامپوزیت  $TiC-Al_2O_3$  با استفاده از روتیل به روش سنتز احتراقی و آلیاژسازی مکانیکی"، فصلنامه علمی پژوهشی مهندسی مواد مجلسی، سال چهارم، شماره اول، بهار ۱۳۸۹.
- [۱۳] ک. جوادی، "تولید کامپوزیت Fe-ZrC از زیرکونیا به روش سنتز احتراقی"، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف‌آباد، تابستان ۱۳۸۹.
- [۱۴] م. یعقوبی، ع. سعیدی و ر. ابراهیمی، "تولید پودر کامپوزیتی FeCo-TiC به روش آلیاژسازی مکانیکی"، چهارمین همایش مشترک انجمن مهندسين متالورژی و جامعه علمی ریخته‌گری ایران، دانشگاه علم و صنعت ایران، آبان ۱۳۸۹.
- [15] O. Pierson, "Handbook Of Refractory Carbides and Nitrides", Noyes Publications Westwood, New Jersey, U.S, 1996.