

بررسی اثر شدت فعال سازی مخلوط پودری TiO_2-Al در سنتز مایکروویوی کامپوزیت $TiAl/Al_2O_3$ *پریسا رادمهر^(۱) علیرضا ذاکری^(۲) سمیه اعلم الهدی^(۳)**چکیده**

در این تحقیق کامپوزیت $TiAl/Al_2O_3$ از طریق فعال سازی مکانیکی مخلوط پودری TiO_2-Al و گرمایش مایکروویوی بدست آمد. مخلوط پودری اولیه پس از آسیابکاری به صورت قرص های استوانه ای شکل فشرده شد و سپس تحت گرمادهی مایکروویوی قرار گرفت. از آنالیزهای پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی جهت بررسی ساختاری نمونه ها پس از سنتز استفاده شد. اثر شدت فعال سازی بر زمان اشتعال نمونه ها و ترکیب فازی کامپوزیت سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. همچنین درصد حجمی فازهای تشکیل شده با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس و نرم افزار محاسبه شد. نتایج تشکیل محصول کامپوزیتی و حضور فاز $TiAl$ و ذرات آلومینا را تأیید کرد. فاز غالب تشکیل شده در نمونه ها آلومینا با مقدار حدود ۶۵-۷۵ درصد حجمی و مقدار ترکیب بین فازی تیتانیم آلومیناید بین ۳۰-۱۸ درصد حجمی متغیر بود. همچنین معلوم شد که افزایش شدت فعال سازی زمان اشتعال را ابتدا کاهش و سپس افزایش می دهد. در شرایط بهینه با زمان اشتعال ۲۷ ثانیه، محصول کامپوزیتی از ساختار یکنواخت تر و با تخلخل کمتری برخوردار بوده و شامل $TiAl: 23.2\%$ و $Al_2O_3: 69.6\%$ می باشد.

واژه های کلیدی کامپوزیت تیتانیم آلومیناید/آلومینا، سنتز احتراقی، فعال سازی مکانیکی، گرمایش مایکروویوی.

Effect of Milling Intensity of TiO_2-Al Powder Mixture on Microwave Synthesis of $TiAl/Al_2O_3$ Composite

P. Radmehr

A.R. Zakeri

S. Alamolhoda

Abstract

In this research, $TiAl/Al_2O_3$ composite was synthesized from mechanically activated TiO_2-Al powder mixtures using microwave heating. The powder mixtures were heated in a microwave oven after milling and pressing into cylindrical tablets. The effect of mechanical activation intensity was evaluated on the ignition time and the resultant reaction products. XRD and SEM analysis were used for evaluation of the synthesized samples. Moreover, the volume percent of the formed phases was calculated from XRD patterns using Maud software. The results confirmed that the composites mainly consist of $TiAl$ and dispersed Al_2O_3 particles. The dominant phase is Al_2O_3 with 65-75 vol.% and the amount of $TiAl$ phase varies from 18 to 30 vol.%. The results revealed that with increasing the intensity of activation, the ignition time first decreased and then increased. At optimum condition with an ignition time of 27 s, the composite structure is more uniform and less porous and it consists of 23.2% $TiAl$ and 69.6% Al_2O_3 .

Key words Titanium Aluminide/Alumina Composite, Combustion Synthesis, Mechanical Activation, Microwave Heating.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۳/۲/۱۵ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۳/۸/۱۹ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران.

Email: zakeria@just.ac.ir

(۲) نویسنده مسئول: دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(۳) استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران.

مقدمه

ترکیبات بین‌فلزی تیتانیم آلومیناید خصوصاً $TiAl$ به دلیل نسبت استحکام به وزن بالا، دمای ذوب بالا، چگالی پایین، مقاومت به خزش بالا، مقاومت عالی در برابر خوردگی و اکسیداسیون در کاربردهای دما بالا در صنایع هوافضا و موتورهای توربین و خودروسازی مورد توجه قرار گرفته‌اند. با این حال مانند بسیاری از ترکیبات بین‌فلزی، استفاده از $TiAl$ در صنعت به علت چقرمگی شکست و انعطاف‌پذیری کم در دماهای پایین محدود شده است [۱،۲]. خواص مکانیکی $TiAl$ مثل مقاومت به خزش و پایداری در دمای بالا، می‌تواند به طور چشم‌گیری توسط تقویت با ذرات سرامیکی آلومینا و کامپوزیت‌سازی بهبود یابد [۳-۵].

به طور کلی دو روش اصلی برای تهیه کامپوزیت‌های با زمینه بین‌فلزی وجود دارد. یکی وارد کردن فاز استحکام دهنده به صورت رشته‌ای، ذره‌ای یا ویسکر به زمینه و دیگری ایجاد فاز استحکام‌بخش با واکنش درجا [۶]. روش‌های سنتز درجا دارای مزایایی هستند که از جمله آن‌ها می‌توان به توانایی ایجاد ذرات تقویت‌کننده کوچکتر که باعث افزایش استحکام و مقاومت کامپوزیت در برابر خستگی و خزش می‌شود، اشاره کرد. تمیز بودن فصل مشترک زمینه و تقویت‌کننده (عدم وجود محصولات اکسیداسیون)، توزیع مناسب ذرات تقویت‌کننده و ساخت ارزان‌تر این کامپوزیت‌ها از دیگر مزایای سنتز درجاست. یکی از روش‌های درجا برای تولید کامپوزیت به کارگیری واکنش شیمیایی برای تشکیل تقویت‌کننده است [۷]. در این راستا، برای تولید کامپوزیت $TiAl/Al_2O_3$ از قابلیت احیای TiO_2 بوسیله آلومینیوم می‌توان استفاده کرد. به علاوه، انجام کار مکانیکی بر روی مخلوط پودری منجر به تولید کامپوزیتی با ریزساختار یکنواخت‌تر و ذرات تقویت‌کننده کوچک‌تر می‌شود. گزارش شده است که در نبود فعال‌سازی مکانیکی، انجام واکنش نیازمند دماهای بالاتر از ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد است، حال آن‌که با

انجام فعال‌سازی مخلوط پودری با آسیاکاری دمای انجام واکنش به ۵۵۰ درجه سانتیگراد کاهش پیدا می‌کند [۸-۱۲]. همچنین انرژی فعال‌سازی لازم برای تشکیل $TiAl$ از مخلوط پودری (فعال نشده) آلومینیوم و TiO_2 برابر $208 kJ/mol$ گزارش شده است [۱۳]، در حالی‌که با فعال‌سازی مخلوط پودری، انرژی فعال‌سازی به $33 kJ/mol$ کاهش می‌یابد [۸].

پژوهش‌های انجام شده حاکی از آن است که پس از انجام آسیاکاری، تهیه کامپوزیت از مخلوط $Al-TiO_2$ فعال‌سازی شده نیازمند انجام عملیات حرارتی در دماهای ۵۵۰ درجه سانتیگراد به بالا تحت اتمسفر خلاء یا خنثی است [۹] که عملیاتی زمان‌بر و پرهزینه به‌شمار می‌رود. یکی از ویژگی‌های مهم واکنش‌های تحت گرمایش میکروویوی ماهیت سریع و آبی آنهاست. در این روش گرمادهی، فرآورده‌ها در زمان بسیار کوتاه‌تری نسبت به واکنش‌های مرسوم دما بالا بدست می‌آیند. در تحقیقات انجام شده در زمینه سنتز میکروویو، بر استفاده از کاربرد سیلیسیم یا گرافیت، به عنوان جاذب‌های قوی امواج میکروویو در مجاورت ماده تأکید شده است [۱۴، ۱۵]. با این روش فلزات در مدت زمان چند ثانیه می‌توانند به دماهای بالا در حدود ۱۱۰۰-۵۰۰ درجه سانتیگراد برسند و واکنش انجام پذیرد [۱۶]. بنابراین می‌توان گفت که از مزیت‌های سنتز میکروویوی صرفه‌جویی در انرژی و زمان حین سنتز مواد است [۱۷]. در سنتز با میکروویو با افزایش دما و رسیدن به دمای اشتعال، واکنش گرمازا رخ داده و جذب انرژی در ماده افزایش می‌یابد که به نوبه خود مجدداً دما را افزایش می‌دهد تا دمای نمونه به دمای آدیاباتیک برسد [۱۸].

در تحقیقات مختلف جهت دستیابی به کامپوزیت $TiAl/Al_2O_3$ از سنتز احتراقی با روش‌های متفاوت فعال‌سازی استفاده شده [۱۹-۲۲] و تنها در یک تحقیق [۲۳] استفاده از انرژی میکروویو جهت سنتز این کامپوزیت شبیه‌سازی شده است. در پژوهش حاضر،

رابطه‌ی (۲) بیان می‌شود:

$$W=1/2(m_b/m_p)\omega.t.v^2 \quad (2)$$

در این رابطه، m_b جرم گلوله‌ها، m_p جرم مواد شارژ شده، ω سرعت چرخش محفظه، t زمان آسیاکاری و v نرخ تنش می‌باشد که برای آسیای سیاره‌ای مقدار آن برابر $1/95$ متر بر ثانیه است. رابطه (۲) معلوم می‌دارد که انرژی آسیاکاری با حاصل ضرب سه پارامتر نسبت وزنی گلوله به پودر، سرعت و زمان آسیاکاری متناسب است. در تحقیق حاضر برای اجتناب از بررسی اثر تک تک این پارامترها، اثر تجمعی آن‌ها در قالب کمیت بدون بعدی تحت عنوان «شدت فعال‌سازی مکانیکی» مطابق با رابطه (۳) در نظر گرفته شد.

$$I = \frac{m_b(g)}{m_p(g)} \times t(\text{min}) \times \omega(\text{min}^{-1}) \quad (3)$$

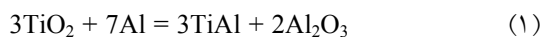
در این رابطه، I شدت فعال‌سازی مکانیکی، m_b/m_p نسبت وزنی گلوله به پودر، t زمان فعال‌سازی مکانیکی بر حسب دقیقه و ω سرعت چرخش محفظه آسیا بر حسب دور بر دقیقه است. با توجه به این رابطه می‌توان اثر مستقیم سه پارامتر نسبت گلوله به پودر، سرعت و زمان آسیاکاری را روی شدت فعال‌سازی و انرژی وارد شده به پودر بررسی کرد. جدول (۱) نحوه‌ی طراحی آزمایش‌ها جهت بررسی اثر شدت فعال‌سازی را نشان می‌دهد.

آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده توسط دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Philips PW-1730 مجهز به تولید کننده پرتوی Cu-K α و آنالیز میکروسکوپی آن توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA\TESCAN انجام شد و ترکیب فازی محصولات مورد بررسی قرار گرفت. همچنین با استفاده از نرم‌افزار Maud مقادیر کمی فازهای تشکیل شده محاسبه شد. این نرم‌افزار بر اساس روش ریتولد و برازش پیک‌های استاندارد هر فاز در الگوی پراش به-دست آمده، درصد فازها را محاسبه کرده و میزان خطای آن را گزارش می‌کند.

تهیه کامپوزیت $TiAl/Al_2O_3$ از مخلوط پودری آلومینیوم و TiO_2 با استفاده از فعال‌سازی مکانیکی و گرمایش مایکروویوی مورد آزمایش قرار گرفته و تأثیر شدت فعال‌سازی بر زمان اشتعال و ترکیب فازی محصول بررسی شده است.

روش تحقیق

در این تحقیق از پودر TiO_2 (با اندازه ذرات کمتر از 0.2 میکرومتر و خلوص 99.8%) و پودر آلومینیوم (با اندازه ذرات کمتر از 100 میکرومتر و خلوص 99%) استفاده شد. در هر آزمایش مقادیر از پیش تعیین شده پودرهای مذکور بر اساس استوکیومتری واکنش (۱) به همراه 10 درصد وزنی آلومینیوم مورد استفاده قرار گرفت.



مخلوط پودری اولیه در آسیای سیاره‌ای با محفظه و گلوله‌های فولادی (قطر 15 میلی‌متر) در مدت زمان‌های مختلف، با سرعت‌های مختلف چرخش محفظه و نسبت وزنی گلوله به پودر مختلف تحت فعال‌سازی قرار گرفتند. 1 درصد وزنی اسید استتاریک در مخلوط پودری جهت جلوگیری از چسبندگی پودر به محفظه به کار رفت. 1 گرم از مخلوط پودری فعال‌شده توسط دستگاه پرس هیدرولیک WEBER-PRESSEN ساخت آلمان تحت نیروی 30 کیلونیوتن به صورت قرص‌های استوانه‌ای با قطر حدود $12/4$ میلی‌متر و ارتفاع حدود $3/4$ میلی‌متر تبدیل شد. نمونه‌های فشرده درون بلوک آلومینایی توسط پودر گرافیت دفن شدند و در داخل اجاق مایکروویو خانگی SAMSUNG مدل GE2370G با توان حداکثر 850 وات به مدت 5 دقیقه تحت گرمادهی قرار گرفتند و مشاهدات حین سنتز از جمله زمان اشتعال (پیدایش ناگهانی نور زرد) ثبت شد.

براساس مطالعات هیگن [۲۴] انرژی آسیاکاری با

جدول ۱ شرایط آسیابکاری و مقادیر شدت آسیابکاری در آزمایش های مختلف

نمونه	$m_b/m_p \times \omega(\text{min}^{-1}) \times t(\text{min})$	$(I) \times 10^{-4}$	(I/I_0^*)
A1	$15 \times 200 \times 240$	۷۲	۱
A2	$20 \times 250 \times 240$	۱۲۰	۱/۶۶
A3	$20 \times 200 \times 360$	۱۴۴	۲
A4	$15 \times 300 \times 360$	۱۶۲	۲/۲۵
A5	$15 \times 250 \times 480$	۱۸۰	۲/۵
A6	$25 \times 300 \times 240$	۱۸۰	۲/۵
A7	$25 \times 250 \times 360$	۲۲۵	۳/۱۲۵
A8	$25 \times 200 \times 480$	۲۴۰	۳/۳۳
A9	$20 \times 300 \times 480$	۲۸۸	۴

I_0^* معرف کمترین شدت آسیابکاری مربوط به نمونه A1 است.

نتایج و بحث

اخیر نشان داد که هیچ یک از دو فرآیند آسیابکاری پر انرژی و گرمایش مایکروویوی به تنهایی قادر به پیش برد واکنش مورد نظر (تشکیل کامپوزیت $TiAl/Al_2O_3$) در حد تشخیص آنالیز پراش اشعه ایکس نیستند. در ادامه اثر پارامتر شدت فعال سازی مکانیکی در فرآیند دو مرحله ای مورد بررسی قرار گرفت. مشاهدات حین گرمایش مایکروویوی (انتشار ناگهانی نور زرد) مؤید انجام سنتز احتراقی بود. اندازه گیری وزنی و ابعادی نمونه ها پس از سنتز نشان داد که به دلیل چسبیدن ماده جاذب بر سطح نمونه، وزن نمونه ها حدود ۳٪ افزایش و قطر و ارتفاع نمونه ها به دلیل تغییرات حجمی طی واکنش به ترتیب حدود ۸٪ و ۱۴٪ کاهش یافت. شکل (۱) تصویر یکی از نمونه ها را قبل و بعد از سنتز نشان می دهد.



شکل ۱ تصویر نمونه فشرده (الف) قبل از سنتز؛ (ب) پس از سنتز با استفاده از پودر گرافیت به عنوان ماده جاذب

جهت بررسی تغییرات فازی و احتمال انجام واکنش حین آسیابکاری، از نمونه ی پودری $Al-TiO_2$ با بیشترین شدت فعال سازی در این تحقیق (A9) آنالیز پراش اشعه ایکس گرفته شد. پیک های بدست آمده از الگوی پراش این نمونه نشان داد که فازها مربوط به همان ترکیبات اولیه یعنی TiO_2 و آلومینیوم هستند. نتیجه این که آسیابکاری با شدت بالا موجب انجام واکنش قابل ملاحظه ای میان اجزای پودری نمی شود و انرژی اعمال شده به ذرات پودری، با ایجاد نقایص ساختاری سد انرژی را برای انجام واکنش بعدی کاهش می دهد.

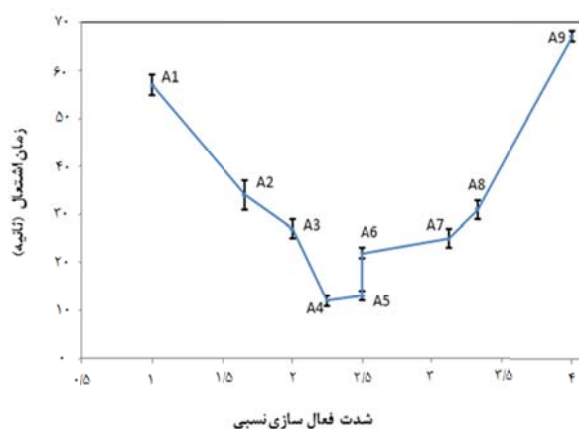
از سوی دیگر، بررسی صورت گرفته روی سنتز مایکروویوی نمونه بدون فعال سازی مکانیکی نشان داد که مدت زمان حدود ۱۴۰ ثانیه جهت شعله ور شدن نمونه داخل اجاق مایکروویو نیاز است. اما ترکیب نمونه ی سنتز شده تشکیل کامپوزیت مورد نظر را تایید نکرد و معلوم شد که مقدار زیادی از آلومینیوم اکسید شده و TiO_2 به صورت ناقص احیاء می شود زیرا تشکیل ترکیب بین فلزی تیتانیم آلومیناید با سد انرژی بالایی روبروست که بدون فعال سازی مکانیکی انرژی لازم جهت مقابله با آن فراهم نخواهد شد. نتایج دو بررسی

طریق تفجوشی مخلوط فعال‌سازی شده TiO_2 و آلومینیوم نشان داده‌اند که نخستین گام‌های انجام واکنش تشکیل محصول بین‌فلزی به‌جای مرحله‌ی تفجوشی می‌تواند حین آسیاکاری طولانی (شدت فعال‌سازی بالا) رخ دهد. در این صورت، مواد اولیه برای انجام واکنش در مرحله‌ی گرمادهی نیاز به نفوذ از میان فاز محصول را خواهند داشت که مستلزم حرارت‌دهی طولانی‌تری است.

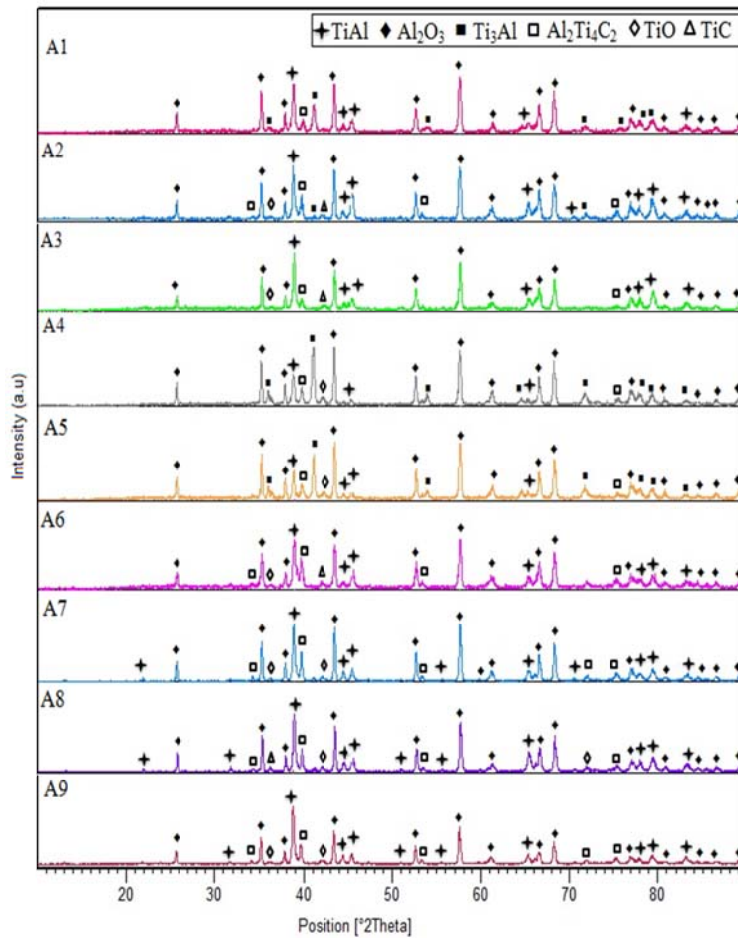
با توجه به شکل (۳) با افزایش شدت نسبی فعال‌سازی از ۱ تا ۲ در نمونه‌های A1 تا A3 تغییر محسوسی در پیک‌های مربوط به $TiAl$ و شدت آن‌ها مشاهده نمی‌شود، اما در نمونه‌های A4 و A5 کاهش شدیدی در پیک‌های مربوط به $TiAl$ و افزایش شدت پیک‌های مربوط به Ti_3Al دیده می‌شود. در نمونه‌ی A6 دوباره پیک‌های مربوط به $TiAl$ شدت یافته و با ادامه روند افزایش شدت نسبی فعال‌سازی از مقدار ۲/۵ تا ۴ تغییر محسوسی در شدت این پیک‌ها مشاهده نمی‌شود. با مقایسه‌ی این الگوهای پراش مشخص می‌شود که با افزایش شدت فعال‌سازی پیک‌های مربوط به فاز $Al_2Ti_4C_2$ که به علت حضور اسید استتاریک در مخلوط پودری اولیه تشکیل شده است، افزایش می‌یابند زیرا در شدت‌های بالاتر با وارد کردن انرژی بیشتر اسید استتاریک بیشتر تجزیه می‌شود و ناخالصی بیشتری ایجاد می‌کند.

در شکل (۲) تغییرات زمان اشتعال نمونه‌ها با شدت نسبی فعال‌سازی نشان داده شده است. با توجه به شکل مشخص می‌شود که با افزایش شدت فعال‌سازی تا مقدار ۲/۲۵، زمان اشتعال به اندازه ۷۸٪ کاهش می‌یابد. می‌توان گفت که با فعال‌سازی پودر سد انرژی انجام واکنش کاهش می‌یابد و این به نوبه خود واکنش را سرعت می‌بخشد. با انجام آسیاکاری مساحت فصل مشترک‌های تمیز و عاری از آلودگی بین آلومینیوم و TiO_2 افزایش پیدا می‌کند. با افزایش فصل مشترک، جوانه‌زنی فاز محصول ساده‌تر می‌شود، چون هم انرژی بالای فصل مشترک می‌تواند سد جوانه‌زنی فاز محصول را بشکند و هم کاهش فواصل نفوذی بین مواد واکنش‌دهنده باعث بهبود سینتیک نفوذ می‌شود.

با افزایش شدت فعال‌سازی از مقدار ۲/۲۵ تا ۴، افزایش زمان اشتعال مشاهده می‌شود. هرچند که انتظار می‌رود با افزایش شدت فعال‌سازی، مجموع عوامل ذکر شده در بالا از جمله کاهش فواصل بین ذرات اکسیدی و افزایش مساحت فصل مشترک بین ذرات آلومینیوم و TiO_2 ، همچنان نقش موثری را ایفا کنند، ولی باید این نکته را هم در نظر داشت که با افزایش شدت فعال‌سازی احتمال انجام واکنش مکانوشیمیایی به‌صورت جزئی به دلیل کاهش فواصل نفوذی و افزایش مساحت فصل مشترک متفی نیست. اعلم‌الهدی و همکاران [۹] در تحقیق خود بر روی سنتز کامپوزیت $TiAl/Al_2O_3$ از



شکل ۲ اثر شدت نسبی فعال‌سازی بر زمان اشتعال در سنتز احتراقی نمونه‌های مورد آزمایش



شکل ۳ تغییرات فازی در کامپوزیت‌های سنتز شده با افزایش شدت نسبی فعال‌سازی A1 (I/I_0 : ۱) A2 (I/I_0 : ۱/۶۶) A3 (I/I_0 : ۲) A4 (I/I_0 : ۳/۳۳) A5 (I/I_0 : ۲/۵) A6 (I/I_0 : ۲/۵) A7 (I/I_0 : ۳/۱۲۵) A8 (I/I_0 : ۳/۳۳) A9 (I/I_0 : ۴)

کمی نشان می‌دهد در نمونه‌های A4 و A5 درصد کمی $TiAl$ و مقدار بیشتری Ti_3Al تشکیل شده است. درصد حجمی ذرات آلومینا حاصل از سنتز نمونه‌ها در این تحقیق حدود ۷۵-۶۵٪ است که این میزان از ذرات تقویت کننده در یک ساختار کامپوزیتی از نظر کاربردی مقدار بالایی محسوب می‌شود. اما با اصلاح ترکیب کامپوزیت به دست آمده به روش‌های مختلف می‌توان درصد آلومینا را تقلیل داد.

با مقایسه نتایج جدول (۲) با زمان اشتعال نمونه‌ها در شکل (۲) مشخص می‌شود که کمترین زمان اشتعال مربوط به این دو نمونه است. می‌توان گفت که با کوتاه

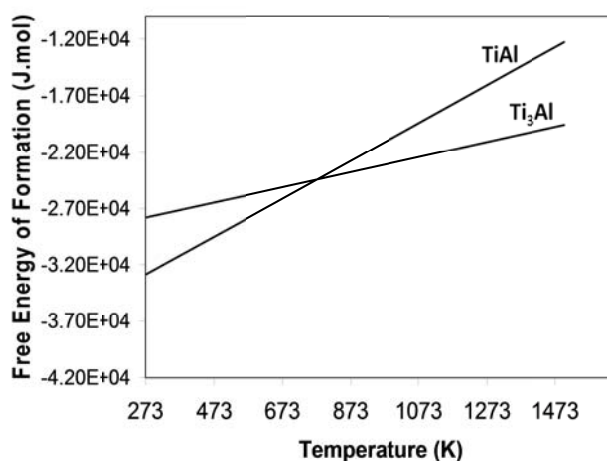
درصد حجمی فازهای تشکیل شده توسط نرم‌افزار Maud محاسبه شد که مقادیر آن‌ها در جدول (۲) آورده شده است. با توجه به نتایج جدول (۲) مقدار فاز آلومینا در نمونه‌ها با افزایش شدت فعال‌سازی تغییر چندانی نداشته، بین حدوداً ۶۵٪ تا ۷۵٪ متغیر است. اما مقدار فاز $TiAl$ با افزایش شدت نسبی فعال‌سازی تا ۲ افزایش می‌یابد. در نمونه‌های A4 و A5 این مقدار بسیار کم و در حدود ۳٪ می‌شود و دوباره با ادامه روند افزایش شدت فعال‌سازی افزایش می‌یابد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که در شدت‌های بالای فعال‌سازی پراکندگی در مقادیر محاسباتی بیشتر است. بررسی‌های

در نمونه‌ی A2 با افزایش نسبت گلوله به پودر و سرعت چرخش محفظه آسیا در مقایسه با نمونه‌ی A1، اثری از Ti_3Al ملاحظه نمی‌شود. در واقع به دلیل وجود PCA در این نسبت گلوله به پودر و ایجاد فصل مشترک مناسب بین ذرات آلومینیوم و TiO_2 ، آلومینیوم کافی برای تشکیل TiAl فراهم می‌شود.

شدن زمان اشتعال، مقدار فاز TiAl در زمینه کاهش می‌یابد و در عوض مقدار فاز Ti_3Al افزایش می‌یابد. با بررسی شرایط فعال‌سازی نمونه‌ها و نتایج به دست آمده از آنالیز فازی آن‌ها می‌توان گفت در نمونه‌ی A1 با شدت فعال‌سازی پایین شرایط جهت تولید TiAl فراهم نشده و به اندازه‌ی آن فاز Ti_3Al تشکیل شده است. اما

جدول ۲ مقدار فازهای تشکیل شده در کامپوزیت‌ها با شدت فعال‌سازی مختلف

نمونه	درصد حجمی فازها		
	Ti ₃ Al	Al ₂ O ₃	TiAl
A1	۱۵/۴±۳/۱	۶۵/۴±۱۱/۶	۱۵/۲±۳/۱
A2	۰/۴±۰/۱	۷۰/۵±۴/۴	۲۱/۴±۱/۲
A3	۰	۶۹/۶±۴/۴	۲۳/۲±۱/۴
A4	۲۲/۴±۲/۵	۶۵/۴±۸/۰	۳/۶±۰/۵
A5	۱۹/۲±۵/۳	۶۵/۵±۱/۴	۳/۳±۰/۳
A6	۰	۶۶/۴±۲/۹	۱۷/۷±۰/۸
A7	۰	۷۳/۱±۱۷/۵	۱۸/۷±۴/۳
A8	۰	۷۰/۸±۱۶/۷	۲۳/۲±۵/۲
A9	۰/۴±۰/۱	۷۵/۵±۱۱/۲	۲۳/۶±۳/۴



شکل ۴ منحنی‌های انرژی آزاد تشکیل ترکیب‌های TiAl و Ti_3Al بصورت تابعی از دما [۲۷]

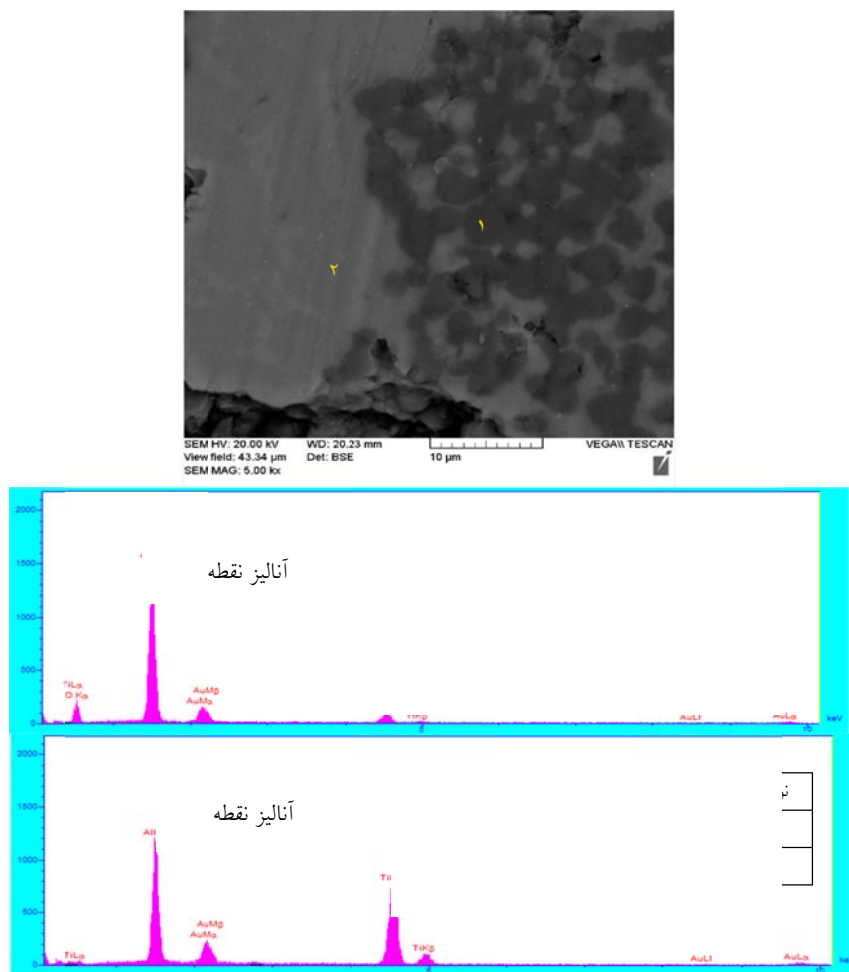
کافی فراهم نباشد، می‌توان انتظار تشکیل Ti_3Al در نمونه‌هایی که مقدار $TiAl$ کمتری تشکیل می‌شود را داشت.

در شکل (۵) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی کامپوزیت سنتز شده به همراه آنالیز EDS آن نشان داده شده است. با توجه به شکل (۵) و آنالیزهای نقطه‌ای مشاهده می‌شود که زمینه ترکیب بین‌فلزی $TiAl$ با رنگ خاکستری روشن و ذرات آلومینا با درصد بالایی با رنگ خاکستری تیره در زمینه پخش شده‌اند. بررسی تصاویر میکروسکوپی کامپوزیت‌ها نشان داد که برخی از نواحی یک‌دست بوده و عاری از ذرات آلومینا است. با توجه به اینکه پودر آلومینیم آسیاکاری شده دارای چگالی بالایی از نقایص است، بنابراین این احتمال وجود دارد که با توجه به ریز بودن اندازه‌ی ذرات و بالا بودن چگالی نقایص آلومینیم موجود در مخلوط پودری حین حرارت‌دهی مایکروویو، به صورت موضعی ذوب شود. در نواحی که ذوب موضعی آلومینیم رخ می‌دهد، واکنش به جای حالت جامد-جامد به صورت جامد-مذاب رخ می‌دهد. در حالت واکنش جامد-جامد، فواصل نفوذی قابل طی شدن به وسیله‌ی اتم‌ها کوتاه است و به همین دلیل ساختار ریز و یکنواختی حاصل می‌شود، حال آن‌که با ذوب موضعی فواصل نفوذی طی شده به وسیله اتم‌ها افزایش پیدا می‌کند و ساختار درشت‌تری حاصل می‌شود.

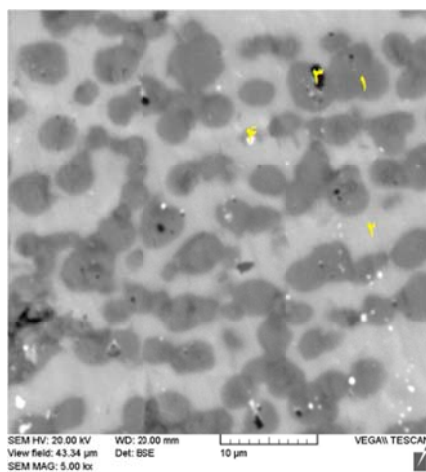
مقایسه تصاویر میکروسکوپی ریز ساختار کامپوزیت‌های حاصل نشان داد که نمونه A3 دارای ساختار یکنواخت‌تر و فشرده‌تری نسبت به سایر نمونه‌هاست که ساختاری مطلوب‌تر است. در شکل (۶) ریزساختار نمونه‌ی A3 نشان داده شده است. ریز ساختار مناسب، زمان اشتعال پایین و درصد فازهای به‌دست آمده از این نمونه شرایط بهینه‌ای را جهت سنتز کامپوزیت موردنظر فراهم می‌کند.

در شدت‌های نسبی ۴-۲/۵ فاز Ti_3Al تشکیل نشده است و در این نمونه‌ها زمان اشتعال در حال افزایش است. می‌توان گفت که ترکیب بین‌فلزی زمینه که شامل $TiAl$ و Ti_3Al می‌شود در مجموع مقدار ثابتی دارد و با کاهش یکی دیگری افزایش می‌یابد. نکته‌ی دیگری که به دست می‌آید ترکیب فازی متفاوت نمونه‌های A5 و A6 با شدت فعال‌سازی برابر اما با شرایط فعال‌سازی متفاوت است. همان‌طور که در جدول (۲) مشاهده می‌شود، مقدار فاز آلومینا در این نمونه‌ها تقریباً برابر است اما مقدار فاز زمینه متفاوت می‌باشد و در نمونه‌ی A6 ناخالصی‌های بیشتری تشکیل شده است. به نظر می‌رسد برای نمونه‌ی A6 با نسبت گلوله به پودر ۲۵ و سرعت گردش محفظه ۳۰۰ دور بر دقیقه، انرژی وارد شده به ذرات پودر بیشتر و چگالی نقایص ایجاد شده در واحد زمان بیشتر بوده باشد. باید توجه داشت که وقتی در واحد زمان انرژی زیادی به ذرات پودر وارد می‌شود، افزایش دمای موضعی ایجاد شده در ذرات پودر بیشتر است. این افزایش دمای موضعی امکان بازایی بیشتر نقایص و حتی تبلور مجدد دینامیکی را با توجه به پایین بودن نقطه ذوب آلومینیم می‌تواند فراهم کند. یعنی در نمونه A6 برآیند فعال‌سازی کمتر است. بنابراین علی‌رغم اینکه شدت فعال‌سازی اعمال شده به ذرات پودر در نمونه‌های A5 و A6 یکسان است، زمان افروزش در نمونه‌ی A5 کمتر است. بنابراین فاز Ti_3Al به جای فاز $TiAl$ تشکیل می‌شود.

مطالعه‌ی منابع مرتبط نشان می‌دهد که عواملی که باعث کاهش زمان احتراق می‌شوند، دمای احتراق را افزایش می‌دهند [۲۶]. همچنین با مقایسه انرژی‌های آزاد تشکیل دو فاز $TiAl$ و Ti_3Al که در شکل (۴) نشان داده شده است، مشخص می‌شود که انرژی آزاد تشکیل Ti_3Al در ماهای بالای ۵۲۷ درجه سانتیگراد کمتر از انرژی آزاد تشکیل $TiAl$ است. بنابراین هنگامی که زمان افروزش پایین باشد و امکان نفوذ آلومینیم



شکل ۵ آنالیز EDS نمونه‌ی A2



شکل ۶ تصویر SEM نمونه‌ی A3 (نقطه ۱: آلومینا، نقطه ۲: ترکیب بین فلزی تیتانیوم آلومیناید، نقطه ۳: تخلخل، نقطه ۴: ذرات طلا در اثر پوشش دهی نمونه)

نتیجه گیری

انجام واکنش های جزئی حین آسیاکاری، افزایش می یابد. همچنین معلوم شد که در مقادیر کم زمان اشتعال، فاز $TiAl$ به علت فرصت ناکافی برای واکنش کامل به مقدار بسیار کم و به جای آن ترکیب بین فلزی Ti_3Al با انرژی فعال سازی کمتر تشکیل می شود. نتیجتاً با در نظر گرفتن ویژگی های ساختاری محصول کامپوزیتی می توان مقدار بهینه ای برای شدت فعال سازی تعیین کرد.

تشکر و قدردانی

این تحقیق از راهنمایی های بی دریغ جناب آقای دکتر سید مرتضی مسعودپناه در زمینه ای انجام محاسبات کمی فازها بهره برده است. بدین وسیله نویسندگان مقاله از ایشان سپاس گزاری می کنند.

در این تحقیق از طریق فعال سازی مخلوط پودری TiO_2 و آلومینیوم در آسیای سیاره ای و سپس سنتز احتراقی مخلوط فشرده پودری در اجاق مایکروویو، کامپوزیت $TiAl/Al_2O_3$ با زمینه تیتانیم آلومیناید بین-فلزی و ذرات اکسید آلومینیم سرامیکی به دست آمد. نتایج تحقیق نشان داد که تجمیع سه پارامتر نسبت وزنی گلوله به پودر، سرعت گردش محفظه آسیا و زمان آسیاکاری در پارامتر واحدی تحت عنوان شدت فعال سازی، تأثیر آسیاکاری را بر روی واکنش پذیری مخلوط فعال شده به خوبی نمودار ساخته است. با افزایش شدت فعال سازی در ابتدا به علت سطح تماس بیشتر ذرات و کاهش سد انرژی واکنش، زمان اشتعال (واکنش سنتز احتراقی) کاهش می یابد. با افزایش باز هم بیشتر شدت فعال سازی، زمان اشتعال احتمالاً به علت

مراجع

- Westbrook J.H., Fleischer R.L., "Intermetallic Compounds-Principles & Practice", *John Wiley & Sons*, Vol. 2, (2002).
- Djanarthany S., Viala J., Bouix J., "An Overview of Monolithic Titanium Aluminides Based on Ti_3Al and $TiAl$ ", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 72, pp. 301-319, (2001).
- Ward-Close C.M., Minor R., Doorbar P.J., "Intermetallic-Matrix Composites—a Review", *Intermetallics*, Vol. 4, pp. 217-229, (1996).
- Travitzky N., Gotman I., Claussen N., "Alumina-Ti Aluminide Interpenetrating Composites: Microstructure and Mechanical Properties", *Materials Letters*, Vol. 57, pp. 3422-3426, (2003).
- Zhang D.L., Cai Z.H., Adam, G., "The Mechanical Milling of Al/TiO_2 Composite Powders", *JOM: Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, Vol.18, pp. 94-98, (2003).
- Ward-Close C.M., Minorb R., Doorbarb P.J., "Intermetallic matrix composites-a review", *Intermetallics*, Vol. 4, pp. 217-229, (1996).
- Khatri S., Koczek M., "Formation of TiC in In Situ Processed Composites via Solid-Gas, Solid-Liquid and Liquid-Gas Reaction in Molten $Al-Ti$ ", *Materials Science and Engineering*, Vol. 162, pp. 153-162, (1993).
- Han C.Z., Brown I.W.M., Zhang D.L., "Microstructure development and properties of alumina-Ti aluminide interpenetrating composites", *Current Applied Physics*, Vol. 6, pp. 444-447, (2006).

9. Alamolhoda S., HeshmatiManesh S., Ataie A., "Role of intensive milling in mechano-thermal processing of TiAl/Al₂O₃", *Advanced powder technology*, Vol. 23, pp. 343-348, (2012).
10. Cai Z.H., Zhang D.L., "Sintering behavior and microstructures of Ti(Al,O)/Al₂O₃, Ti₃Al(O)/Al₂O₃ and TiAl(O)/Al₂O₃ in situ composites", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 419, pp. 310-317, (2006).
11. Zhang D.L., Cai Z.H., Newby M., "low cost Ti(Al,O)/Al₂O₃ and Ti_xAl_y/Al₂O₃ composites", *Materials Technology Advanced Performance Materials*, Vol. 18, pp. 94-97, (2003).
12. Gaus S.P., Harmer P.H., Chan H.M., "Alumina-aluminide alloys (3A) technology: II, modeling of Ti_xAl_y-Al₂O₃ composites formation", *Journal of the American ceramic society*, Vol. 83, pp. 1606-1612, (2000).
13. Ying D.Y., Zhang D.L., Newby M., "Solid state reactions during heating mechanically milled Al/TiO₂ composite powders", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 35, pp. 2115-2125, (2004).
14. Fan R., Liu B., Zhang J., Bi J., Yin Y., "Kinetic evaluation of combustion synthesis 3TiO₂ + 7Al → 3TiAl + 2Al₂O₃ using non-isothermal DSC method", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 91, pp. 140-145, (2005).
15. Ku H., Siores E., Taube A., Ball J.A., "Productivity Improvement Through the Use of Industrial Microwave Technologies", *Computers & Industrial Engineering*, Vol. 42, pp. 281-290, (2002).
16. Gupta M., Wai Leang W., "Microwaves & Metals", *John Wiley & Sons*, pp. 26-175, (2007).
17. Lekse J.W., Stagger T.J., Atiken J.A., Pennsylv V., March R.V., "Microwave Metallurgy: Synthesis of intermetallic compound via microwave irradiation", *Chemistry of Materials*, Vol. 19, pp. 3601-3603, (2007).
18. National Research Centre (NRC), "Microwave processing of materials, National materials advisory board, commission on engineering and technical systems", *National Academy Press*, USA, Vol. 1-7, pp. 10-105, (1994).
19. Gedevanishvili S., Agrawal, D., Roy R., "Microwave combustion synthesis and sintering of intermetallics and alloys", *Journal of materials science letters*, Vol. 18, pp. 665-668, (1999).
20. Orru R., Cao G., Munir Z.A., "Mechanistic Investigation of the Field-Activated Combustion Synthesis (FACS) of Titanium Aluminides", *Chemical Engineering Science*, Vol. 54, pp. 3349-3355, (1999).
21. Horvitz D., Gotman I., Gutmanas E.Y., Claussen N., "In Situ Processing of Dense Al₂O₃ - Ti Aluminide Interpenetrating Phase Composites", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 22, pp. 947-954, (2002).
22. Yeh C.L., Li R.F., "Formation of TiAl-Ti₅Si₃ and TiAl-Al₂O₃ In Situ Composites by Combustion Synthesis", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 16, pp. 64-70, (2008).

23. Ghafurian, S., Seyedein S.H., Aboutalebi M.R., Afshar M.R., "Numerical Modeling of Combustion Synthesis of $TiAl/Al_2O_3$ Composite via Microwave Heating", *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, Vol. 8, pp. 8-16, (2011).
24. Heegn H., "Mechanical Induced Changes in Structure and Properties of Solids, Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress", Part A4, *Comminution, Classification and Agglomeration*, Rome, Italy, pp. 52-59, (2000).
25. Cao G.H., Liu Z.G., Shen G.J., Liu J.M., "Identification of a Cubic Precipitate in γ -Titaniumaluminides", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 325, pp. 263-268, (2001).
26. Golkar G., Zebarjad S.M., Vahdati J., "Optimizing the Ignition Behavior of Microwave-Combustion Synthesized Al_2O_3/TiC Composite Using Taguchi Robust Design Method", *Journal of Alloys & Compounds*, Vol. 487, pp. 751-757, (2009).
27. Sujata M., Bhargava S., Sangal S., "On the Formation of $TiAl_3$ During Reaction Between Solid Ti and Liquid Al", *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 16, pp. 1175-11784, (1997).