

تولید کاربید تیتانیم و نانوکامپوزیت $TiC-Al_2O_3$ با استفاده از روتیل به روش سنتز احتراقی و آلیاژسازی مکانیکی

عبداله حاج علیلو^{۱*}، علی سعیدی^۲ و مهرداد عباسی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج

۲- استاد، دانشگاه صنعتی اصفهان

۳- استادیار، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج

*e.hajaliluo@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۰۷/۲۳، تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۱۰/۱۵)

چکیده

در این تحقیق کاربید تیتانیم و نانوکامپوزیت $TiC-Al_2O_3$ با استفاده از روتیل به عنوان یک ماده اولیه ارزان قیمت، آلومینیوم و گرافیت به روش سنتز احتراقی همراه با فعال‌سازی مکانیکی تولید شد. به منظور مشخصه‌یابی محصولات از پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM استفاده شد. مخلوط اولیه با نسبت استکیومتری به مدت زمان‌های ۸، ۱۰، ۲۰ و ۶۰ ساعت آسیاب کاری شدند. پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری پیک‌های مربوط به فاز TiC و Al_2O_3 در نمودار پراش پرتو ایکس مشاهده گردید. با اندازه‌گیری اندازه دانه‌های TiC مشخص شد که متوسط اندازه دانه‌ها در حد ۳۶ نانومتر می‌باشند. با افزایش زمان آسیاب کاری به ۲۰ ساعت پیک‌های مربوط به فاز TiC پهن شدند که نشان‌دهنده ریز شدن کریستال‌های کاربید تیتانیم تشکیل شده می‌باشد. نانوکامپوزیت $TiC-Al_2O_3$ در نمونه‌های ۲۰ ساعت آسیاب کاری شده، در دماهای ۸۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد عملیات حرارتی شد و مشاهده شد که هیچ‌گونه تغییر فازی در ساختار به وجود نیامده و اندازه دانه‌ها در مقیاس نانو باقی ماندند.

واژه‌های کلیدی:

کاربید تیتانیم، نانوکامپوزیت $TiC-Al_2O_3$ ، سنتز احتراقی و آلیاژسازی مکانیکی.

۱- مقدمه

ابزارهای برش، چرخ‌های آسیاب، مبدل‌های حرارتی دما - بالا، پوشش‌های سطحی مقاوم، در توربین‌ها و به کار برد [۲]. یکی از کامپوزیت‌های پرمصرف و مهمی که می‌توان به وسیله سنتز احتراقی تولید نمود، کامپوزیت $TiC-Al_2O_3$ است که با داشتن ۵۰ تا ۷۰ درصد آلومینا، سختی و چقرمگی بالا، کاربرد گسترده‌ای از جمله در ساخت ابزار برش و قطعات کامپیوتری

کاربید تیتانیم به عنوان یک کاربید فلزی دارای خواص ویژه‌ای می‌باشد. از جمله این خواص می‌توان به دمای بالا، سختی زیاد، مقاومت شیمیایی زیاد، هدایت الکتریکی خوب، استحکام بالا حتی در دماهای ذوب بالا، ضریب انبساط حرارتی کم و مقاومت سایشی بالا اشاره کرد [۱]. کاربید تیتانیم را می‌توان در

جدول (۱): مشخصات مواد اولیه مصرفی.

| پودر | وزن مخصوص (gr/cm^3) | درصد خلوص | دانه بندی (μm) |
|------------------|--------------------------------|-----------|-----------------------------|
| دی اکسید تیتانیم | ۴/۲۶ | >/۹۹ | <۰/۸ |
| آلومینیوم | ۲/۷ | >/۹۹ | <۴۵ |
| گرافیت | ۲/۲۵ | >/۹۹/۹ | <۱ |

است [۹]. همچنین تحقیقاتی توسط رضوی و همکارانش برای تولید نانو کامپوزیت $\text{TiC-Al}_2\text{O}_3$ از مواد اولیه دی اکسید تیتانیم و گرافیت به وسیله آلیاژسازی مکانیکی (MA) انجام شده است [۱۰]. رضوی و همکارانش از تیتانیم، گرافیت و آلومینیوم با استفاده از آلیاژسازی مکانیکی (MA) کامپوزیت $\text{TiC-Al}_2\text{O}_3$ را تولید نموده‌اند [۱۱]. در این تحقیق برای تولید نانو کامپوزیت $\text{TiC-Al}_2\text{O}_3$ از مواد ارزان قیمت TiO_2 ، Al و گرافیت در دمای اتاق از روش MASHS^۴ که ترکیبی از سنتز احتراقی (SHS) و آلیاژسازی مکانیکی (MA) است، استفاده شده است.

۲- روش تحقیق

در این تحقیق، مواد اولیه شامل پودر دی اکسید تیتانیم، گرافیت و آلومینیوم از شرکت مرک^۵ تهیه شد. مشخصات پودرهای مصرفی در جدول (۱) آورده شده است. به منظور تولید پودر نانو کامپوزیت $\text{TiC-Al}_2\text{O}_3$ ، پودر مواد اولیه شامل دی اکسید تیتانیم، گرافیت و آلومینیوم به دقت توزین شده، در داخل کاپ‌های دستگاه ریخته و به مدت زمان‌های مختلف آسیاب کاری گردید. فرآیند آسیاب کاری در یک دستگاه آسیاب سیاره‌ای - گلوله‌ای ساخت فراپژوهش زاینده‌رود مدل (FP2) و نسبت وزنی گلوله به پودر ۱:۲۰ انجام شد. در هر مرحله آسیاب کاری از ۵ گلوله به قطر ۷ میلی‌متر استفاده گردید. برای جلوگیری از آلودگی اتمسفری پودرها در حین آلیاژسازی مکانیکی از گاز آرگون استفاده گردید و محفظه توسط واشر لاستیکی به دقت آب‌بندی شد. پس از آسیاب کاری، آزمایش XRD روی نمونه‌ها انجام شد و سپس هر یک از نمونه‌ها توسط قالب سنبه و ماتریس تحت فشار 100 kg/Cm^3 به پلت‌های

مانند هد مغناطیسی HDD^۱ دارد [۳]. مطالعات نشان داده است که اضافه کردن فاز TiC به زمینه آلومینا می‌تواند باعث بهبود تانفس، سختی و مقاومت به شوک حرارتی در دماهای بالای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد و همچنین بهبود مقاومت به شروع و پیشرفت ترک به روش‌های مختلف می‌شود [۴].

یکی از روش‌های تولید TiC و کامپوزیت‌های آن آلیاژسازی مکانیکی به تنهایی یا همراه با سنتز احتراقی است. آلیاژسازی مکانیکی فرآیندی است که در آن مخلوط‌های پودری در یک آسیاب در معرض برخوردهای پراثری گلوله‌ها قرار می‌گیرد. این فرآیند اغلب در محیط اتمسفر خنثی انجام می‌شود. در حین آلیاژسازی مکانیکی دو رخداد مهم جوش خوردن و شکستن مکرر ذرات پودر اتفاق می‌افتد. اگر سرعت جوش خوردن با سرعت شکستن برابر باشد و اندازه متوسط آنها ثابت بماند فرآیند آلیاژسازی رخ می‌دهد [۵]. سنتز احتراقی یا سنتز خود انتشاری در دماهای بالا (SHS)^۲ روشی جدید در تهیه مواد ساختمانی به همراه سادگی نسبی در نوع روش و تجهیزات مورد نیاز، خلوص بالای محصولات و بازدهی مناسب در مصرف زمان و انرژی است. در این روش از ویژگی واکنش‌های گرمازا استفاده می‌شود [۶ و ۷]. روش‌های گوناگونی در سال‌های گذشته برای تولید کاربید تیتانیم و همچنین تولید کامپوزیت $\text{TiC-Al}_2\text{O}_3$ پیشنهاد شده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به تولید کاربید تیتانیم با استفاده از واکنش مستقیم بین دی اکسید تیتانیم و گرافیت تحت خلاء در دماهای بالاتر از ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد اشاره کرد [۸]. در روشی دیگر به واکنش مستقیم ذرات تیتانیم با کربن تحت خلاء و در دماهای بین ۱۹۰۰ تا ۲۹۰۰ درجه سانتی‌گراد برای تولید کاربید تیتانیم اشاره شده

جدول (۲): داده‌های ترمودینامیکی برای TiC، Al₂O₃، Al، TiO₂ و C.

| عناصر | محدوده دما (کلوین) | گرمای تشکیل استاندارد مولی ΔH^0 (kJ/mol) | آنتالپی ذوب ΔH_m (kJ/mol) | ظرفیت حرارتی مولی در فشار ثابت C_p (J/kmol) |
|--------------------------------|--------------------|--|-----------------------------------|---|
| TiC | ۱۸۰۰-۲۹۸ | -۱۸۳/۶۹ | - | $49/5 + (3/35 \times 10^{-3} T) - (14/98 \times 10^{-5} T^2)$ $34/2 + (11/58 \times 10^{-3} T) - (74/161 \times 10^{-5} T^2)$ |
| Al ₂ O ₃ | ۱۸۰۰-۲۹۸ | -۱۶۷۷/۴۴ | ۱۱۱/۰۸۵ | $106/66 + (17/8 \times 10^{-3} T) - (28/51 \times 10^{-5} T^2)$ $128/0 + (5/28 \times 10^{-3} T) - (80/235 \times 10^{-5} T^2)$ ۱۹۲/۴۶۴ |
| TiO ₂ | - | -۹۴۴/۷۹ | - | - |

نظر تدریجی و یا یکباره بودن آن، دمای آدیباتیک تئوری واکنش (۱) با استفاده از داده‌های ترمودینامیکی در جدول (۲) محاسبه شد [۱۲]. دمای آدیباتیک این واکنش ۲۵۴۵ K به دست آمد که بالاتر از مقدار بحرانی (۱۸۰۰ k) برای وقوع واکنش‌های انفجاری می‌باشد [۶ و ۷]. بنابراین نتیجه‌گیری می‌شود واکنش فوق بالقوه به صورت خودانتشاری قابل انجام است و تنها بایستی انرژی اکتیواسیون اولیه به صورت حرارتی یا مکانیکی تأمین شود.

شکل (۱) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های آسیاب کاری شده در مدت زمان‌های مختلف را نشان می‌دهد.

همانگونه که مشاهده می‌شود، در نمونه‌های ۸ ساعت آسیاب کاری شده، پیک‌های مربوط به فاز TiO₂ و Al در نمودار پراش اشعه ایکس مشاهده می‌گردد که دلیل بر عدم انجام واکنش بین اجزاء مخلوط پودری می‌باشد. اما پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری نتایج پراش اشعه ایکس نشان داد که پیک‌های مربوط به فاز TiO₂ و Al ناپدید شده و پیک‌های مربوط به فاز TiC ظاهر گشته است. پس می‌توان گفت که TiO₂ یا آمورف شده یا واکنش کرده است. اما به دلیل اینکه پیک‌های Al ناپدید شده و Al₂O₃ تولید شده و همچنین پیک‌های TiC ظاهر گشته، نشان می‌دهد که TiO₂ واکنش داده است. این بدان معنی است

استوانه‌ای به قطر ۱۸ میلی‌متر تبدیل شدند و از کوره لوله‌ای با اتمسفر گاز آرگون جهت عملیات حرارتی نمونه‌ها استفاده شد. جهت شناسایی ترکیب فازی محصول حاصل شده از دستگاه دیفرانکتومتر اشعه ایکس فیلیپس مدل Xpert-Mpd با پرتو Cu K α و طول موج ۱/۵۴۰۵ آنگسترم استفاده شد. علاوه بر این به منظور بررسی مورفولوژی محصول تولیدی پس از زمان‌های مختلف آلیاژسازی مکانیکی از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با مدل ALS-2100 استفاده گردید.

۳- نتایج و مباحث

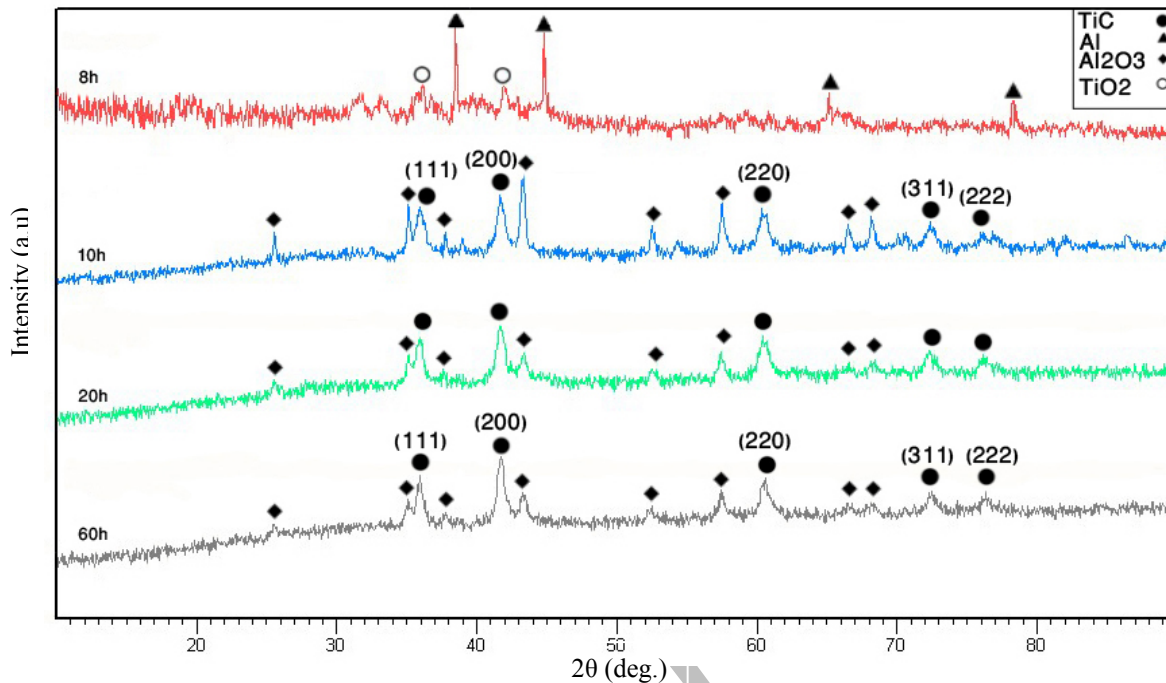
۳-۱- آلیاژسازی مکانیکی

واکنش بین آلومینیوم، روتیل و گرافیت به صورت زیر انجام می‌گیرد:



$$\Delta H_{298}^0 = -1071/57 \text{ KJ/mol}$$

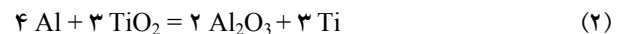
تغییر آنتالپی منفی واکنش فوق نشان می‌دهد این واکنش بسیار گرم‌مازاست. طبق محاسبات ترمودینامیکی مقدار ΔG_{298}^0 واکنش (۱) نیز محاسبه شد ($\Delta G_{298}^0 = -1035 \text{ KJ/mol}$) که امکان‌پذیری واکنش از نظر ترمودینامیکی حتی در دماهای پایین را تأیید می‌کند. به منظور پیش‌بینی نوع فرآیند مکانوشیمیایی از



شکل (۱): الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های آسیاب‌کاری شده در مدت زمان‌های ۸، ۱۰، ۲۰ و ۶۰ ساعت.

دو نوع مکانیزم طی فعال‌سازی مکانیکی ارائه شده است [۱۱]:
 ۱- نفوذ تدریجی اجزاء و تشکیل بیشتر محصولات با افزایش زمان آسیاب‌کاری.
 ۲- تولید ناگهانی محصولات در یک دوره کوتاه از زمان آسیاب‌کاری.
 علت اینکه نفوذ اتم‌ها در دمای محیط و در حین آلیاژسازی مکانیکی صورت می‌گیرد را می‌توان چنین بیان کرد که در اثر اعمال نیرو از طرف گلوله‌ها به ذرات پودر، ذرات دچار تغییر شکل شده و مرتباً جوش سرد خورده و شکسته می‌شوند. در اثر جوش سرد و شکست مکرر، به مرور ساختار ریزتر شده و همچنین مساحت فصل مشترک‌های نفوذ شده و سرعت نفوذ را افزایش می‌دهد. از طرفی افزایش موضعی دما در حین برخورد ذرات منجر به افزایش سرعت نفوذ در ساختار یکدیگر می‌شود [۱۳].

که آسیاب‌کاری ۱۰ ساعت، باعث انجام ناگهانی واکنش SHS در داخل آسیاب می‌شود. دلیل این واکنش آن است که با افزایش زمان آسیاب‌کاری از ۸ ساعت به ۱۰ ساعت، Al می‌تواند TiO_2 را احیاء نماید واکنش (۲) اتفاق بیفتد و گرمای آزاد شده از این واکنش، انرژی فعال‌سازی لازم برای واکنش بین C و Ti را فراهم می‌کند و طبق واکنش (۳) منجر به تشکیل TiC می‌شود.



$$\Delta G_{298}^0 = -50.1 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_{298}^0 = -521 \text{ KJ/mol}$$



$$\Delta G_{298}^0 = -18.0 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_{298}^0 = -183.8 \text{ KJ/mol}$$

آنها افزایش می‌یابد که این امر به علت تنش آزاد شده از رشد دانه‌ها می‌باشد و همچنین کرنش شبکه به علت پدیده بازیابی کاهش می‌یابد. این بدان معنی است که کاهش کرنش شبکه با افزایش زمان آسیاب کاری از ۲۰ تا ۶۰ ساعت، ناشی از حذف نابجایی‌ها با مکانیزم صعود و تبدیل آنها به مرز دانه با زاویه زیاد می‌باشد [۱۶]. علت افزایش اندازه دانه‌های TiC با افزایش زمان آسیاب کاری از ۲۰ تا ۶۰ ساعت این است که دو فرآیند زیر با هم انجام می‌شوند:

(۱) عملیات آسیاب کاری (آلیاژسازی مکانیکی) باعث ریز شدن دانه‌ها می‌شود.

(۲) پیشرفت واکنش شیمیایی و تولید کاربید تیتانیم که همراه با افزایش دماست (واکنش به شدت گرمازا است) باعث رشد دانه‌ها می‌شود.

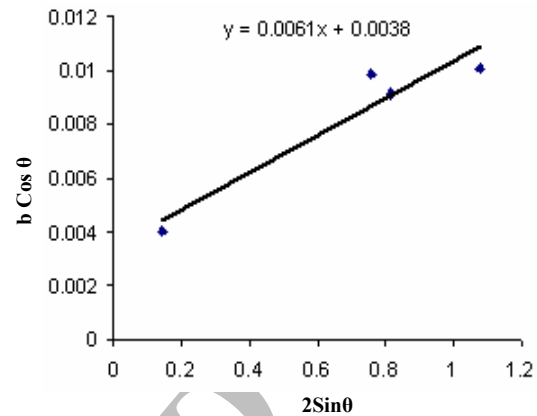
برای تعیین کرنش شبکه و اندازه متوسط دانه‌ها از روش ویلیامسون - هال استفاده گردید [۱۷]. از آنجا که در اغلب روش‌های تولید مواد نانوکریستال، ریز شدن دانه‌ها همراه با ذخیره شدن کرنش در ساختار می‌باشد برای کاهش خطا در تعیین اندازه دانه بایستی بطور همزمان سهم ریز شدن دانه‌ها و افزایش کرنش در پهنای پیک‌ها را در نظر گرفت.

$$b \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{d} + 2 \eta \sin \theta \quad (4)$$

در این رابطه η کرنش شبکه، d اندازه متوسط دانه (nm)، θ زاویه براگ و λ طول موج اشعه ایکس (nm) $\lambda = 0.154056$ ، b ، پهنای پیک در نصف ارتفاع ماکزیمم (بر حسب رادیان) پس از تصحیح خطای دستگاه می‌باشد که از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$b^2 = b_c^2 - b_i^2 \quad (5)$$

در رابطه فوق b_c پهنای پیک در نصف ارتفاع ماکزیمم و b_i پهنای پیک دستگاه می‌باشد. در شکل (۲) برای نمونه ۱۰ ساعت آسیاب کاری شده، داده‌های مربوط به $b \cos \theta$ بر حسب $2 \sin \theta$ برای چندین پیک TiC در زوایای مختلف رسم شده که از روی شیب آن کرنش شبکه (η) و از روی عرض از مبدأ اندازه متوسط دانه (d) تعیین شد. بعد از زمان‌های مختلف آسیاب کاری

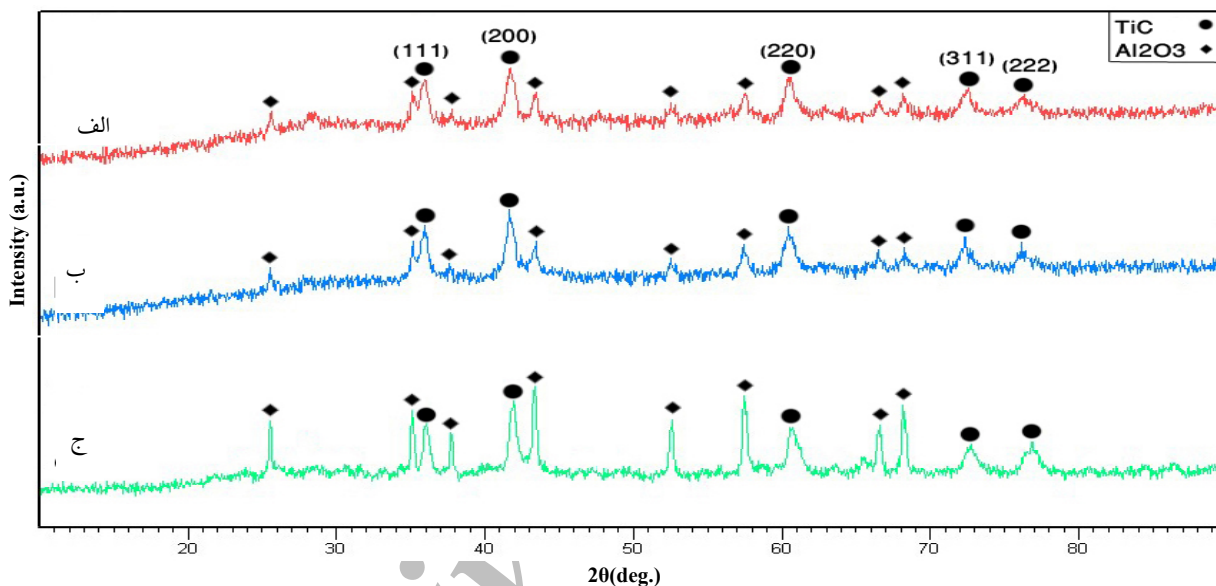


شکل (۲): محاسبه کرنش و متوسط اندازه دانه با استفاده از معادله ویلیامسون - هال بعد از ۱۰ ساعت.

با افزایش زمان آسیاب کاری به ۲۰ ساعت، پهنای پیک‌های مربوط به فاز TiC افزایش یافته و شدت آنها نقصان پیدا کرده است. این امر به علت ریز شدن دانه‌ها و افزایش کرنش شبکه می‌باشد. در واقع انجام عملیات مکانیکی روی پودر، باعث تشکیل چگالی بالایی از نابجایی‌ها در ذرات پودر می‌شود. تشکیل نابجایی‌ها و سایر نواقص کریستالی، اتم‌ها را از وضعیت تصادفی خود در شبکه کریستالی خارج می‌کند. بنابراین شبکه کریستالی تغییر شکل الاستیک داده و فاصله صفحات اتمی آن تغییر می‌کند. بدین ترتیب یک صفحه کریستالی مشخص، با زوایای پراش متفاوت اما نزدیک به هم در رابطه براگ صدق می‌کند و برای یک صفحه، پیک‌های نزدیک به هم گرفته می‌شود که برآیند آنها به صورت یک پیک پهن ظاهر می‌شود [۱۴]. کاهش اندازه دانه‌ها نیز یکی از عوامل مؤثر روی پهن شدن پیک‌هاست. وقتی اندازه دانه‌ها کوچک می‌شود تعداد صفحات کریستالی در دانه کم می‌شود. به عبارتی تعداد صفحاتی که باید تداخل غیر سازنده بسازند، کم می‌شود و نمی‌تواند زاویه‌هایی که در رابطه صدق نمی‌کند را حذف کند. بدین ترتیب زوایای مربوط به زاویه براگ هم پراش خواهند داشت و در نتیجه پیک به صورت پهن ظاهر خواهد شد [۱۵]. با افزایش زمان آسیاب کاری از ۲۰ تا ۶۰ ساعت، پهنای پیک‌های الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به TiC کاهش یافته و شدت

جدول (۳): محاسبه متوسط اندازه دانه و کرنش شبکه در زمان‌های ۱۰ و ۲۰ ساعت با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال.

| کرنش شبکه (%) | متوسط اندازه دانه (نانومتر) | زمان آسیاب کاری (ساعت) |
|---------------|-----------------------------|------------------------|
| ۰/۶۱ | ۳۶ | ۱۰ |
| ۰/۷۵ | ۲۸ | ۲۰ |
| ۰/۵۰ | ۴۱ | ۶۰ |



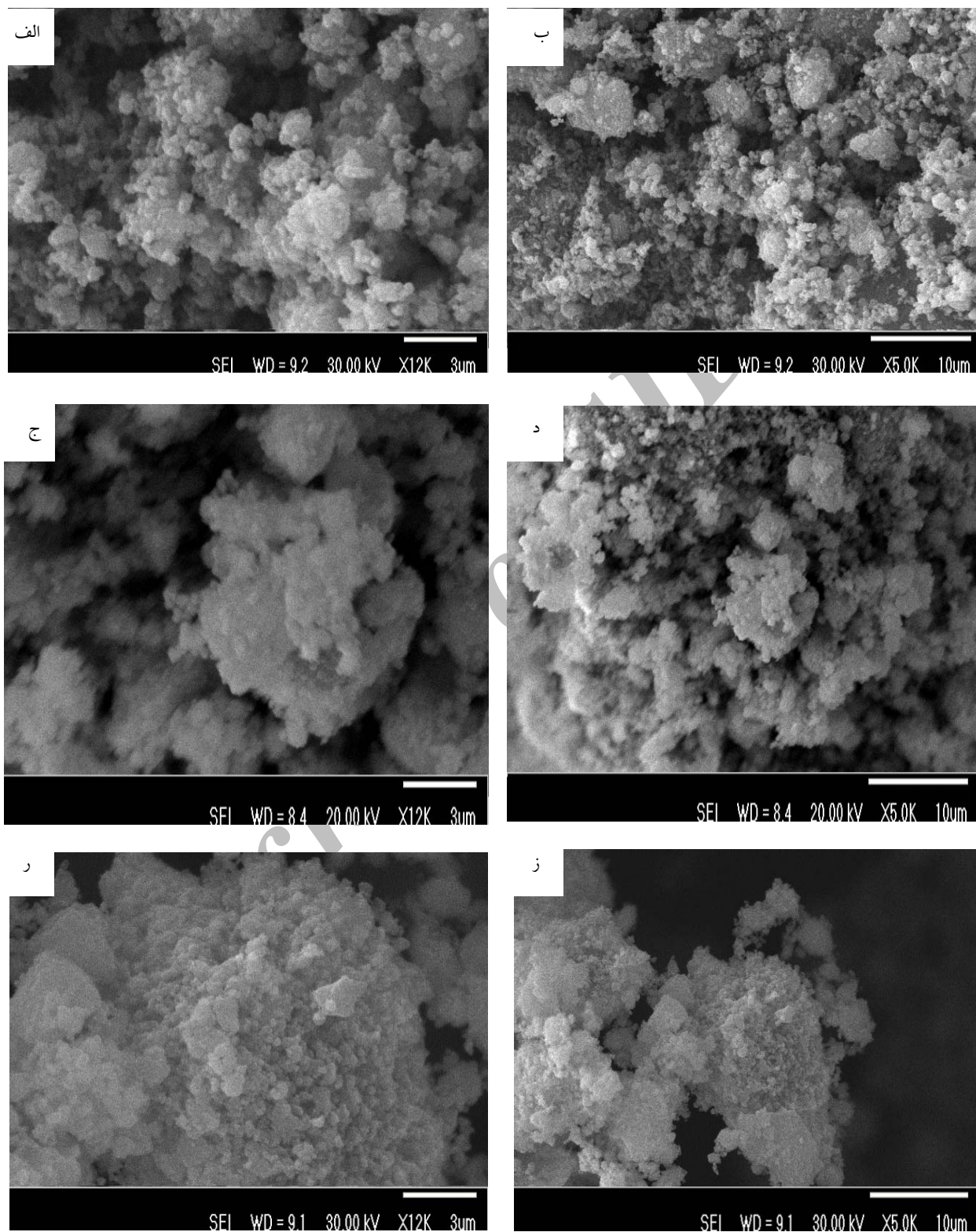
شکل (۳): الگوی پراش اشعه ایکس نمونه (الف): ۲۰ ساعت آسیاب کاری شده و بدون آنیل، (ب): ۲۰ ساعت آسیاب کاری و آنیل در دمای ۸۰۰°C به مدت یک ساعت و (ج): ۲۰ ساعت آسیاب کاری و آنیل در دمای ۱۲۰۰°C به مدت یک ساعت.

تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. شکل (۳) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دماهای ۸۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت را نشان می‌دهد. با توجه به الگوی پراش اشعه ایکس، ملاحظه می‌شود در اثر حرارت دادن نمونه ۲۰ ساعت آسیاب کاری شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، پهنای پیک‌های TiC و Al_2O_3 به مقدار جزئی کاهش یافته و رشد دانه قابل توجهی در این دما اتفاق نیفتاده است. اما با افزایش دمای عملیات حرارتی به ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، گرچه پیک‌های TiC و Al_2O_3 با شدت بیشتری در الگوی پراش اشعه ایکس نمایان شده و اندازه دانه‌های TiC و

اندازه دانه‌های فاز TiC و کرنش شبکه محاسبه گردید و نتایج آن در جدول (۳) نشان داده شده است. نتایج نشان داد که با ادامه آسیاب کاری ۲۰ تا ۶۰ ساعت، تغییری در محصولات ایجاد نمی‌کند و فقط اندازه دانه‌های TiC تغییر می‌یابد. این بدان معنی است که مکانیزم واکنش ناگهانی SHS در داخل آسیاب بوده است.

۳-۲- عملیات حرارتی

ساختارهای نانوکریستالی، به خاطر انرژی زیاد ذخیره شده در مرز دانه‌شان از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار هستند. رشد دانه قابل توجهی در چندین مواد نانوکریستال دیده شده است [۱۸]. به همین خاطر، به منظور بررسی پایداری نانوکامپوزیت $TiC-Al_2O_3$ نمونه‌های آسیاب کاری شده در دماهای مختلف



شکل (۴): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مخلوط‌های آسیاب‌کاری شده در مدت زمان‌های (الف) ۱۰ ساعت، (ب) ۱۰ ساعت با بزرگنمایی بالا، (ج) ۲۰ ساعت، (د) ۲۰ ساعت با بزرگنمایی بالا، (ر) ۶۰ ساعت و (ز) ۶۰ ساعت با بزرگنمایی بالا.

داخل ذرات پودری جوانه زده و در اثر پیشرفت واکنش شیمیایی و تولید کاربید تیتانیم که به شدت گرمنازاست باعث آگلومره شدن ذرات می‌شود. این فرآیند در شکل (۴-ر) و با بزرگنمایی بالا در شکل (۴-ز) دیده می‌شود.

۴- نتیجه گیری

۱- امکان تولید نانوکامپوزیت $TiC-Al_2O_3$ با استفاده از آلیاژسازی مکانیکی در زمان‌های کوتاه و استفاده از روتیل به عنوان ماده اولیه وجود دارد.

۲- نتایج XRD نشان داد حداقل زمان لازم برای سنتز نانو-کامپوزیت $TiC-Al_2O_3$ ، ۱۰ ساعت می‌باشد.

۳- از روی پهنای پیک‌های الگوی پراش اشعه ایکس دیده شد که اندازه کریستال‌های TiC تولید شده در حد نانو می‌باشد. کرنش شبکه تا ۲۰ ساعت آسیاب کاری افزایش می‌یابد و با افزایش زمان آسیاب کاری از ۲۰ تا ۶۰ ساعت، به دلیل پدیده بازیابی کاهش می‌یابد.

۴- هیچ تغییر فازی بعد از عملیات حرارتی در نمونه‌های آسیاب کاری شده مشاهده نگردید و اندازه دانه‌ها در حد نانو باقی ماندند.

۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی نشان داد که برای تشکیل نانو کامپوزیت $TiC-Al_2O_3$ افزایش زمان آسیاب کاری تا ۲۰ ساعت مفید است و با افزایش زمان آسیاب کاری از ۲۰ ساعت تا ۶۰ ساعت، باعث رشد دانه‌ها و آگلومره شدن ذرات پودری می‌شود.

۵- مراجع

- [1] G. A. Swift, R. Kock, "Formation Studies of TiC from Carbon Coated TiO_2 ", Journal of Materials Science, 34, pp. 3083-3093, 1999.
- [2] K. Nuilek, N. Memongkol and S. Niyomwas, "Production of Titanium Carbide from Ilmenite", Journal of Materials Science, 30, pp. 3083-3093, 2008.
- [3] E. K. Storms, "The Refractory Carbides", Academic Press, New York, 1971.

Al_2O_3 به ترتیب به ۴۹ و ۶۳ نانومتر افزایش یافته ولی هنوز در حد نانو باقی مانده است و هیچ‌گونه تغییر فازی در نمونه‌های عملیات حرارتی شده، مشاهده نشد لذا می‌توان با قاطعیت ادعا کرد که واکنش در مرحله آلیاژسازی مکانیکی به طور کامل انجام شده است. در حالی که میزان پارامتر شبکه از حالت استاندارد انحراف اندکی نشان می‌دهد.

۳-۳- آنالیز SEM

شکل (۴) مورفولوژی SEM ذرات پودری را پس از آسیاب کاری در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. مشاهدات میکروسکوپی نشان داده است که ضمن آلیاژسازی مکانیکی، ذرات مکرراً شکسته شده و به یکدیگر جوش می‌خورند و لایه‌ها در یکدیگر فرو می‌روند. 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 یافته و به صورت مرزدانه ظاهر می‌شوند [۱۸]. مورفولوژی ذرات پودری پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری در شکل (۴-الف) و با بزرگنمایی بالا در شکل (۴-ب) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری ذرات پودری به دلیل گرمای آزاد شده از واکنش احتراق به یکدیگر می‌چسبند و جوش سرد می‌خورند. در این مرحله به دلیل اینکه ذرات پودر به اندازه کافی انعطاف‌پذیری دارند، نرخ فرآیند جوش سرد بر نرخ شکست ذرات پودر غلبه می‌کند و اندازه متوسط ذرات پودر افزایش می‌یابد. مورفولوژی آنها نامنظم و توزیع‌شان ناهمگن می‌شود.

با افزایش زمان آسیاب کاری به ۲۰ ساعت، به خاطر کار سختی در ذرات پودری، نرخ شکست افزایش می‌یابد و در نتیجه اندازه ذرات کاهش می‌یابد و شکل ذرات به صورت کروی و توزیع‌شان یکنواخت‌تر می‌شود که این عمل در شکل (۴-ج) و با بزرگنمایی بالا در شکل (۴-د) به روشنی دیده می‌شود.

با افزایش زمان آسیاب کاری از ۲۰ ساعت به ۶۰ ساعت، در اثر آسیاب کاری (آلیاژسازی مکانیکی) دانه‌های زیادی از TiC در

- [13] C. Suryanarayana, "Mechanical Alloying and Milling", Progress in Materials Science, 46, 1184, 2001.
- [14] J. Wang, "In-Situ Production of Fe-TiC Composite", Materials Letters, 61, pp. 4393-4395, 2007.
- [15] C. Suryanarayana, M. G. Norton, "X-Ray Diffraction A practical approach", Plenum Publishing Corporation 204, pp. 351-361, 1998.
- [16] H. Chuncheng, C. Zuolin, "Preparation and Mechanical Properties of Fe_3Al nanostructured Intermetallics", Journal of Nanoparticle Research, 4, pp. 107-110, 2002.
- [17] G. K. Williamson, W. H. Hall, "X-Ray Line Broadening From Filed Aluminium and Wolfram", Acta Metal, 1, pp. 2-31, 1953.
- [18] E. Hellstern, W. L. Johnson, "Nanocrystalline Metals Prepared by High-Energy Ball Milling", Metallurgical Transactions, 21, pp. 23-33, 1990.
- [4] P. Schwarzkoff, R. Kieffer, W. Leszynski and F. Benesovsky, "Refractory Hard Metals: Borides, Carbides, Nitrides and Silicides", The Macmillan Company, New York, 1953.
- [5] ا. عطایی، شیپانی، خیاطی و اسدی، "آلیاژسازی و فعال سازی مکانیکی فن آوری تهیه نانو مواد"، انتشارات جهاد دانشگاهی وحدت تهران، تهران، ۱۳۸۵.
- [6] A. G. Merzhanov, "The Chemistry of Self-Propagating High Temperature Synthesis", Journal of Material Chemistry, 14, pp. 1779-1786, 2004.
- [7] H. C. Yi, J. J. Moore, "Review Self-Propagating High Temperature (Combustion) Synthesis (SHS) of Compacted Materials", Journal of Materials Science, 25, pp. 1159-1168, 1990.
- [8] N. G. Welham, "Formation of TiN/TiC-Fe Composites from Ilmenite Concentrate", Metals Trans 26, pp. 485-494, 1995.
- [9] A. Saidi, A. Chrysanthou, J. V. Woodc and J. L. F. Kellied, "Preparation of Fe-TiC Composites by The Thermal Explosion Mode of Combustion Synthesis", Ceramics Nternational, 23, pp. 185-189, 1997.
- [10] M. Razavi, M. Rahimpour, "Synthesis of TiC Nanocomposite Powder From Impure TiO_2 and Carbon Black by Mechanically Activated Sintering", Journal of Alloys and Compounds 460, pp. 694-698, 2008.
- [11] M. Razavi, M. Rahimpour, "Synthesis of $TiC-Al_2O_3$ Nanocomposite Powder from Impure Ti Chips, Al and Carbon Black by Mechanical Alloying", Journal of Alloys and Compounds 450, pp. 463-467, 2008.
- [12] G. Golkar, S. M. Zebarjad, "Optimizing The Ignition Behavior of Microwave-Combustion Synthesized Al_2O_3/TiC Composite Using Taguchi Robust Desing Method", Journal of Alloys and Compounds 487, pp. 751-757, 2009.

۶- پی نوشت

- 1- Hard Disc Drive
- 2- Self-Propagation High-Temperature Synthesis
- 3- Mechanical Alloying
- 4- Mechanically Activated Self-Propagating High-Temperature Synthesis
- 5- Merck