

# ساخت و مشخصه یابی نانوکامپوزیت $(\text{Fe,Ti})_3\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ از طریق واکنش احیای هماتیت توسط آلومینیوم

مهدی رفیعی\*<sup>۱</sup>، محمدحسین عنایتی<sup>۲</sup>، فتح الله کریم زاده<sup>۲</sup>

۱- استادیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

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

m.rafiee@pmt.iaun.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۲/۱۱، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۳/۰۳)

## چکیده

در این پژوهش نانوکامپوزیت  $(\text{Fe,Ti})_3\text{Al-Al}_2\text{O}_3$  از طریق واکنش احیای هماتیت توسط آلومینیوم در حین فرایند آسیاب کاری سنتز شد. بدین منظور پودرهای  $\text{Ti}$ ،  $\text{Al}$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  با نسبت اتوکیومتری ۱:۱:۳ در یک آسیاب گلوله ای با هم مخلوط شدند. تغییرات ساختاری ذرات پودر و همچنین مورفولوژی ذرات پودر در زمان های مختلف آسیاب کاری توسط آزمون های پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مطالعه شدند. عملیات آنیل و همچنین آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) جهت بررسی رفتار حرارتی ذرات پودر انجام شد. مشاهده شد واکنش تولید نانوکامپوزیت  $(\text{Fe,Ti})_3\text{Al-Al}_2\text{O}_3$  در حین آسیاب کاری در دو مرحله اتفاق می افتد. ابتدا احیای هماتیت توسط آلومینیوم و در ادامه واکنش میان عناصر آهن، آلومینیوم و تیتانیوم و تشکیل ترکیب بین فلزی  $(\text{Fe,Ti})_3\text{Al}$ . اندازه دانه و کرنش داخلی ذرات پودر پس از ۱۰۰ ساعت آلیاژسازی برای فاز  $\text{Al}_2\text{O}_3$  به ترتیب برابر با ۲۰ نانومتر و ۳ درصد محاسبه شد. همچنین آسیاب کاری به مدت زمان طولانی تر باعث وقوع واکنش احیای هماتیت توسط آلومینیوم قبل از ذوب آلومینیوم در حین آنالیز DTA شد.

## کلمات کلیدی:

آسیاب کاری، نانوکامپوزیت، آنالیز حرارتی افتراقی، ترکیب بین فلزی.

## ۱- مقدمه

استحکام تسلیم مناسب تا دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد از خود نشان می دهند [۱-۲]. تمایل به سمت تولید این ترکیبات در اواخر دهه ۱۹۶۰ به علت مشکلات تردی شدید این ترکیبات کاهش یافت [۳]. تلاش های زیادی جهت برطرف نمودن این مشکل در سال های اخیر انجام شده است که از آن جمله می توان به افزودن عناصر آلیاژی در ساختار ترکیبات بین فلزی

مواد بین فلزی دسته ای از مواد هستند که هم مشخصات مواد فلزی و هم مواد سرامیکی را دارا هستند. این مواد به علت داشتن ساختار کریستالی با نظم بلند برد خواص منحصر به فردی را از خود نشان می دهند. از میان ترکیبات بین فلزی مختلف آلومیناید های آهن خواص مطلوبی نظیر نقطه ذوب بالا، چگالی پایین، مقاومت به اکسیداسیون و سولفیداسیون مطلوب در دمای بالا و

گزارشی در زمینه سنتز نانوکامپوزیت  $(Fe,Ti)_3Al-Al_2O_3$  از طریق واکنش احیای هماتیت توسط آلومینیوم و مشخصه یابی این سیستم مشاهده نشد. ژانگ و همکارانش [۱۴] گزارش دادند که آسیاب کاری مخلوط پودری  $Al-TiO_2$  منجر به تشکیل نانوکامپوزیت های آلومیناید تیتانیوم حاوی ذرات تقویت کننده  $Al_2O_3$  می شود. خدایی و همکارانش [۱۵] نانوکامپوزیت  $Fe_3Al-Al_2O_3$  را توسط واکنش احتراقی میان آلومینیوم و هماتیت سنتز کردند. این محققین گزارش دادند که ایجاد ساختار نانوکریستال در ذرات پودر، واکنش میان آلومینیوم و هماتیت را از طریق ایجاد مسیرهایی نفوذی سریع، تسهیل می کند. رفیعی و همکارانش [۱۶] به بررسی واکنش میان  $Al$  و  $TiO_2$  در حین آسیاب کاری مکانیکی و تشکیل نانوکامپوزیت  $(Fe,Ti)_3Al-Al_2O_3$  پرداختند. این محققین گزارش دادند که واکنش میان  $Al$  و  $TiO_2$  بصورت تدریجی اتفاق می افتد و منجر به تشکیل فاز  $Al_2O_3$  بصورت آمورف می شود.

با توجه به مباحث مطرح شده، گزارشی در زمینه تولید نانوکامپوزیت  $(Fe,Ti)_3Al-Al_2O_3$  از طریق واکنش احیای هماتیت توسط آلومینیوم در متون علمی مشاهده نشد، بنابراین در این پژوهش نانوکامپوزیت  $(Fe,Ti)_3Al-Al_2O_3$  با استفاده از واکنش پودرهای  $Al$  و  $Fe_2O_3$  در یک آسیاب سیاره ای گلوله ای سنتز شد و فرایند سنتز این نانوکامپوزیت و همچنین پودر نانوکامپوزیتی تولیدی مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت.

## ۲- مواد و روش انجام تحقیق

در این پژوهش از پودر های  $Al$ ،  $Ti$  و  $Fe_2O_3$  به ترتیب با خلوص ۹۹/۸، ۹۹/۵ و ۹۹/۷ درصد استفاده شد و این پودرها طبق واکنش (۱) با هم مخلوط شدند. مطابق شکل (۱) ذرات آلومینیوم شکل نامنظم به همراه توزیع اندازه ذرات در محدوده ۵۰ تا ۱۰۰ میکرومتر داشتند. ذرات پودر تیتانیوم نیز شکل نامنظم به همراه ساختار متخلخل و توزیع اندازه ذرات ۴۰۰ تا ۵۰۰ میکرومتر داشتند. پودر اکسید آهن نامنظم بود و محدوده اندازه ذرات آن ۰/۵ تا ۴ میکرومتر بود.

دوتایی، کاهش اندازه دانه ها و همچنین توزیع ذرات ریز فاز ثانویه به درون زمینه و تولید نانوکامپوزیت، اشاره نمود [۴-۶]. بررسی ها نشان می دهد که تمامی موارد یاد شده باعث بهبود انعطاف پذیری و همچنین بهبود مقاومت خزشی در دمای بالا مخصوصاً برای آلومیناید های آهن می شود. ذرات مختلفی برای استحکام بخشی ترکیبات آلومیناید آهن بکار گرفته شده است. مشخص شده است که از لحاظ ترمودینامیکی ترکیب بین فلزی  $Fe_3Al$  سازگاری مطلوبی را با ذرات سرامیکی  $Al_2O_3$  دارد و هیچ گونه فازی در فصل مشترک آن ها تشکیل نمی شود و لذا این ذرات بعنوان یک استحکام دهنده مناسب برای این ترکیبات مطرح هستند. ذرات سرامیکی اگر بصورت یکنواخت درون زمینه توزیع شوند می توانند هم باعث بهبود استحکام، چقرمگی و انعطاف پذیری در دمای محیط و هم باعث بهبود استحکام و مقاومت خزشی در دمای بالا گردند [۷-۹]. همچنین افزودن عنصر تیتانیوم به ترکیب  $Fe_3Al$  باعث افزایش استحکام این ترکیب در دماهای بالا به علت تشکیل رسوبات استحکام بخش حاوی تیتانیوم، افزایش مقاومت خزشی و بهبود رفتار تریبولوژیکی این ترکیب می شود.

روش های مختلفی جهت تولید نانومواد و نانوکامپوزیت ها معرفی شده است که از میان این روش ها فرایند آلیاژسازی مکانیکی در سال های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این روش قابلیت تولید محدوده وسیعی از ترکیبات نانو ساختار در دمای پایین را دارد و علاوه بر آن روشی ساده و ارزان می باشد. این روش همچنین باعث تسریع انجام واکنش های شیمیایی در دماهای پایین با ایجاد مسیرهایی با نفوذ پذیری بالا می شود. در تولید نانوکامپوزیت های ذره ای نیز با استفاده از این روش می توان توزیع مناسب و یکنواختی از ذرات فاز ثانویه در زمینه ایجاد نمود. مجموعه توانمندی های اشاره شده باعث شده است که این روش بعنوان یک روش توانمند در تولید مواد پیشرفته مطرح باشد [۱۰-۱۳].

تحقیقات زیادی بر روی سنتز نانوکامپوزیت های زمینه آلومیناید آهن توسط فرایند آلیاژسازی مکانیکی انجام شده است، اما هیچ

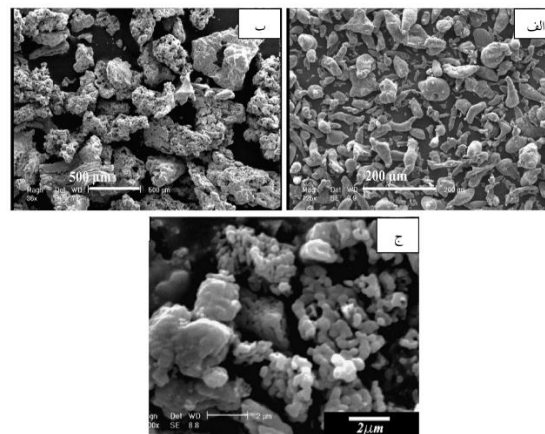
سنج نوع Philips X' PERT MPD با استفاده از تشعشع  $K\alpha$  عنصر Cu مشخصه یابی شد. مورفولوژی ذرات پودر توسط دستگاه SEM نوع Philips XL30 مشخصه یابی شد. فرایند آئیل هم دما و همچنین آنالیز DTA جهت مطالعه رفتار حرارتی پودرهای آسیاب شده انجام شد. به منظور انجام فرایند آئیل هم دما نمونه های آسیاب شده درون یک لوله فولادی آب بندی شده و تا دماهای ۹۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد با نرخ حرارت دهی ۵ درجه بر دقیقه درون کوره آئیل شدند. همچنین آنالیز DTA در یک دستگاه آنالیز حرارتی با مدل Perkin-Elmer DSC-7 در محدوده دمایی ۲۵ تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد تحت اتمسفر آرگون و با نرخ حرارت دهی ۵ درجه بر دقیقه انجام شد. اندازه بلورک ها و همچنین میزان کرنش ذرات پودر با استفاده از فرمول ویلیامسون-هال محاسبه شدند [۱۷]. مقدار دمای آدیاباتیک ( $T_{ad}$ ) برای واکنش با استفاده از رابطه زیر تخمین زده شد:

$$-\Delta H_{298}^{\circ} = \sum \left[ n_p \int_{298}^{T_M^p} C_{PS}^p dT + n_d \int_{298}^{T_M^d} C_{PS}^d dT \right] + \sum (n_p \Delta H_{M^p} + n_d \Delta H_{M^d}) + \sum \left[ n_p \int_{T_M^p}^{T_{ad}} C_{PL}^p dT + n_d \int_{T_M^d}^{T_{ad}} C_{PL}^d dT \right]$$

به منظور ساخت نانوکامپوزیت  $(Fe,Ti)_3Al-Al_2O_3$  حاوی ۴۵ درصد حجمی ذرات  $Al_2O_3$  از طریق واکنش احیای هماتیت، مخلوط پودری آلومینیوم، تیتانیوم و اکسید آهن مطابق با واکنش زیر تهیه و آلیاژسازی شدند:



نسبت های استوکیومتری واکنش (۱) به گونه ای بود که مقدار تیتانیوم در ترکیب  $(Fe,Ti)_3Al$  برابر با ۲۵ درصد اتمی باشد. لازم به ذکر است که جهت جلوگیری از چسبندگی ذرات پودر



شکل (۱): تصویر SEM از ذرات پودر (الف) آلومینیوم، (ب) تیتانیوم و (ج) هماتیت

آلیاژسازی مکانیکی در یک آسیاب سیاره ای پر انرژی در دمای اتاق و تحت اتمسفر گاز آرگون انجام شد. محیط آسیاب کاری شامل ۵ گلوله فولادی ۲۰ میلیمتری درون یک محفظه ۱۲۰ میلی لیتری بود. جنس محفظه از فولاد سخت شده حاوی کرم بود. نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰ به ۱ و سرعت چرخش محفظه حدود ۵۰۰ rpm تنظیم شد. نمونه هایی در زمان های مشخص آسیاب کاری برداشته شد و توسط آزمون XRD در یک تفرق

در این رابطه  $\Delta H$  تغییر انتالپی واکنش،  $n_p$  و  $n_d$  کسر مولی محصولات و رقیق کننده ها،  $T_M^p$  و  $T_M^d$  نقاط ذوب،  $C_{PL}^p$  و  $C_{PL}^d$  ظرفیت حرارتی در فاز مذاب و  $\Delta H_{M^p}$  و  $\Delta H_{M^d}$  انتالپی ذوب محصولات و رقیق کننده ها می باشند.

### ۳- نتایج و بحث

۳-۱- ساخت نانوکامپوزیت  $(Fe,Ti)_3Al-45 \text{ vol.}\%$   $Al_2O_3$  از طریق واکنش احیای هماتیت

سانتیگراد محاسبه شد و بنابراین انتظار می رود این واکنش در حین فرایند آلیاژسازی مکانیکی بصورت احتراقی خود پیشرونده انجام شود. اما در مطالعه حاضر به مخلوط پودر اولیه، مقدار یک مول آلومینیوم و یک مول تیتانیوم اضافی جهت تولید زمینه  $(Fe,Ti)_3Al$  افزوده شد.

حضور این عناصر بعنوان عوامل رقیق کننده در مخلوط اولیه می تواند باعث کاهش Tad شود. مقدار Tad در حضور مقادیر اضافی آلومینیوم و تیتانیوم ۱۸۰۰ درجه سانتیگراد محاسبه شد که نشان می دهد از لحاظ نظری این واکنش حتی در حضور عناصر رقیق کننده نیز می تواند بصورت احتراقی خود پیشرونده در حین آلیاژسازی اتفاق افتد.

### ۳-۳- ارزیابی های ساختاری

الگوهای XRD مربوط به مخلوط پودری آلومینیوم، تیتانیوم و اکسید آهن در زمان های مختلف آلیاژسازی مکانیکی در شکل (۲) نشان داده شده است.

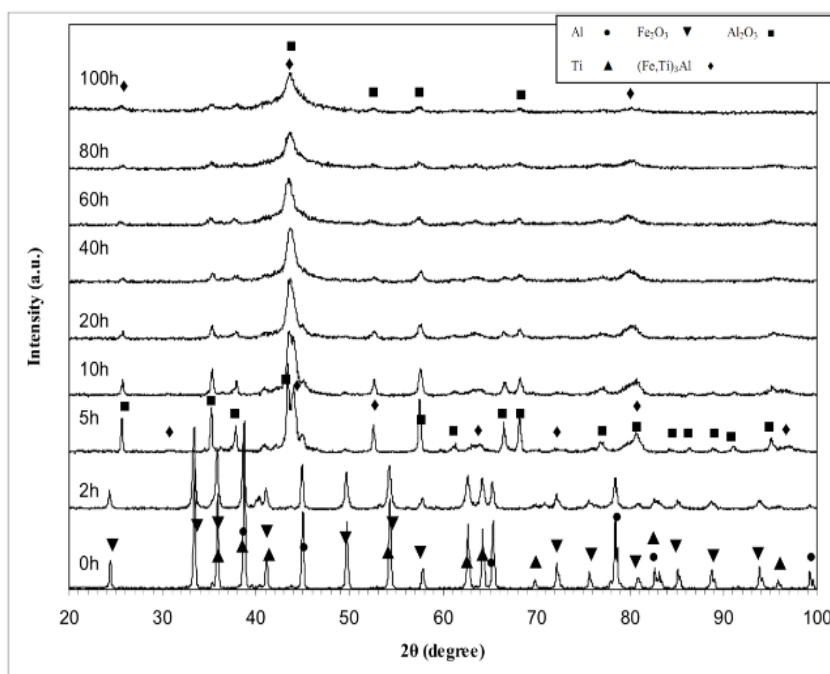
به گلوله ها و بدنه محفظه از مقدار کمی اسید استناریک بعنوان عامل کنترل فرایند استفاده شد.

### ۲-۳- بررسی جنبه های ترمودینامیکی احیای هماتیت توسط آلومینیوم

واکنش احیای اکسید آهن (هماتیت) توسط آلومینیوم را که منجر به تولید آهن و اکسید آلومینیوم می شود می توان بصورت زیر نوشت:



مقادیر  $\Delta H_0^{298}$  و  $\Delta G_0^{298}$  برای این واکنش با توجه به داده های موجود در جداول ترمودینامیکی [۱۸] به ترتیب برابر با مقادیر  $-852 \text{ kJ/mole}$  و  $-840 \text{ kJ/mole}$  محاسبه شد که نشان می دهد این واکنش از لحاظ ترمودینامیکی در دمای محیط قابل انجام است و به شدت گرما زاست. همانطور که قبلاً هم عنوان شد فاکتور ترمودینامیکی شرط لازم جهت انجام هر واکنش می باشد اما جهت وقوع واکنش شرایط سینتیکی نیز باید فراهم باشد. فرایند آلیاژسازی مکانیکی می تواند باعث بهبود شرایط سینتیکی گردد. Tad برای این واکنش در حدود ۳۱۰۰ درجه



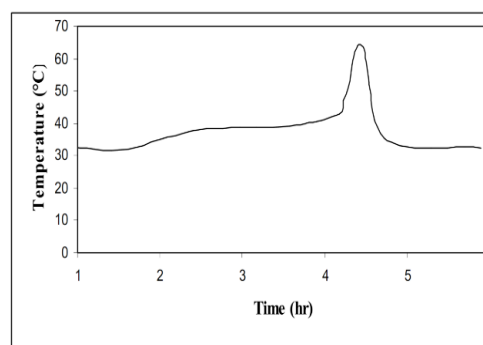
شکل (۲): الگوهای XRD از مخلوط پودر  $Al-Ti-Fe_2O_3$  پس از زمان های مختلف آلیاژسازی مکانیکی

پس از حدود ۴ ساعت و نیم، آلیاژسازی مکانیکی افزایش دمای محفظه مشاهده می شود که در تطابق با نتایج XRD می باشد. همچنین بررسی های بیشتر نشان داد که ترکیب  $(Fe,Ti)_3Al$  که پس از ۵ ساعت آلیاژسازی مکانیکی تشکیل می شود دارای پیک های ضعیفی از ابرشبهه می باشد که نشان دهنده وجود ساختار  $DO_3$  منظم است. این درحالیست که گزارش شده است برای سیستم های  $Fe_{75}Al_{25}$ ،  $Fe_{50}Al_{25}Ti_{25}$  و همچنین  $Fe-Al-TiO_2$ ، ترکیب  $(Fe,Ti)_3Al$  تشکیل شده در حین آلیاژسازی مکانیکی دارای ساختار  $DO_3$  نامنظم بود [۱۶ و ۱۹]. علت این تفاوت از آنجا ناشی می شود که در سیستم  $Al-Ti-Fe_2O_3$  واکنش ترمیت به شدت گرمازاست و گرمای این واکنش باعث می شود که فاز  $(Fe,Ti)_3Al$  بصورت منظم درآید و به همین علت فاز  $Al_2O_3$  نیز بصورت کریستالی تشکیل می شود که بر خلاف آن چیزی است که در سیستم  $Fe-Al-TiO_2$  مشاهده شد.

افزایش زمان آلیاژسازی تا ۱۰۰ ساعت علاوه بر کاهش ارتفاع پیک ها و افزایش پهنای آن ها در اثر کاهش اندازه دانه و افزایش کرنش داخلی ذرات پودر باعث تبدیل ساختار  $DO_3$  منظم فاز  $(Fe,Ti)_3Al$  به ساختار  $DO_3$  نامنظم (محلول جامد) شد. همچنین بررسی های بیشتر نشان داد که پیک های اصلی XRD مربوط به فاز  $(Fe,Ti)_3Al$  با افزایش زمان آلیاژسازی متقارن تر می شوند. عدم تقارن در پیک های فاز  $(Fe,Ti)_3Al$  در مراحل اولیه آلیاژسازی نشان می دهد که هنوز این فاز بطور کامل تشکیل نشده است و با افزایش زمان آلیاژسازی تا ۴۰ ساعت با ایجاد تقارن تشکیل این فاز تکمیل می گردد. بنظر می رسد این عدم تقارن به علت وجود محلول جامد  $Fe(Al,Ti)$  در کنار ترکیب بین فلزی  $(Fe,Ti)_3Al$  باشد. این موضوع نشان می دهد که واکنش (۱) در حین آلیاژسازی مکانیکی در دو مرحله متوالی بصورت زیر اتفاق می افتد:



همانطور که مشاهده می شود در نمونه قبل از آلیاژسازی تنها پیک های آلومینیوم، تیتانیوم و هماتیت موجود هستند. با افزایش زمان آلیاژسازی تا ۲ ساعت تنها تغییر عمده، کاهش ارتفاع پیک ها و افزایش پهنای آن ها می باشد. الگوی XRD مربوط به نمونه ۵ ساعت آلیاژسازی شده نشان دهنده انجام واکنش بین آلومینیوم و اکسید آهن و ایجاد فازهای  $(Fe,Ti)_3Al$  و  $Al_2O_3$  می باشد. البته هنوز مقادیر بسیار کمی از فازهایی نظیر آلومینیوم و تیتانیوم در این نمونه وجود دارد. بنابراین نتایج XRD، محاسبات ترمودینامیکی را تأیید می کند و نشان می دهد که واکنش تشکیل نانوکامپوزیت بصورت احتراقی خود پیشرونده اتفاق می افتد. گزارش شده است که برای مخلوط پودر  $Fe-Al-TiO_2$  همانطور که اشاره شد ترکیب بین فلزی  $(Fe,Ti)_3Al$  پس از ۴۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی بطور کامل تشکیل شد [۱۶]. این در حالیست که در مخلوط پودر  $Al-Ti-Fe_2O_3$  شروع تشکیل این ترکیب بین فلزی پس از ۵ ساعت آلیاژسازی مکانیکی می باشد. این موضوع به این دلیل است که در مخلوط پودر  $Al-Ti-Fe_2O_3$  واکنش میان آلومینیوم و اکسید آهن بصورت احتراقی اتفاق می افتد و گرمای ناشی از این واکنش باعث تسریع تشکیل ترکیب بین فلزی  $(Fe,Ti)_3Al$  و ایجاد این ترکیب در زمان های پایین تر آلیاژسازی مکانیکی می شود. به منظور تأیید بیشتر وقوع واکنش احتراقی خود پیشرونده در حین آلیاژسازی مکانیکی مخلوط پودرهای آلومینیوم، تیتانیوم و اکسید آهن دمای محفظه آسیاب با پیرومتر اندازه گیری شد که در شکل (۳) ارائه شده است.



شکل (۳): تغییر دمای محفظه با زمان آسیاب کاری در حین آلیاژسازی

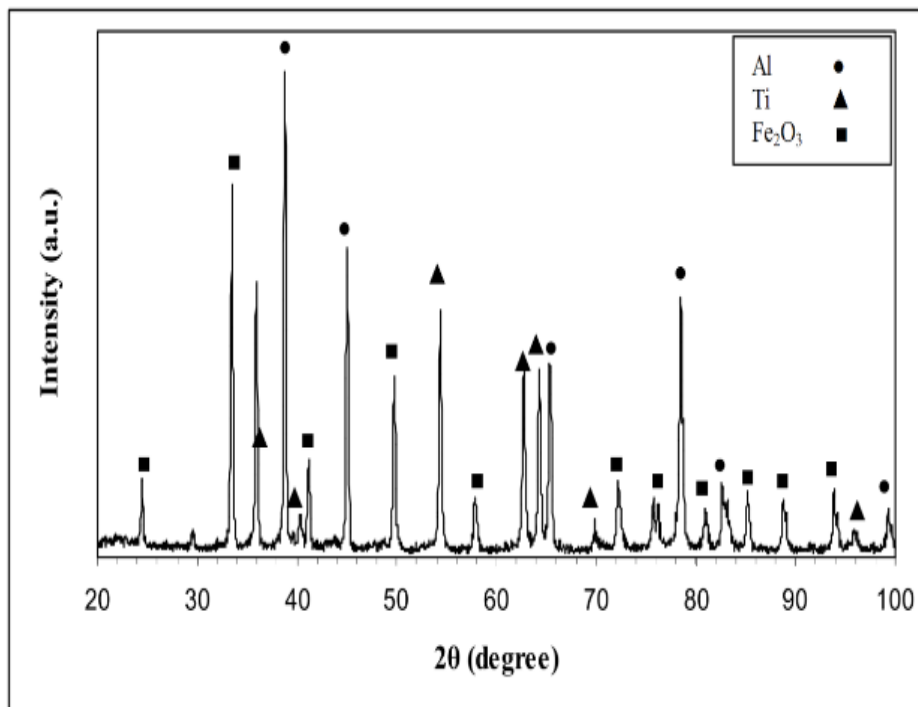
مخلوط پودر  $Al-Ti-Fe_2O_3$

۱۰۰ ساعت آلیاژسازی، به دلیل زمان طولانی آلیاژسازی مکانیکی پس از زمان تشکیل این فازها می باشد.

### ۳-۴- آنالیز حرارتی ذرات پودر

جهت بررسی دقیق تر نحوه وقوع واکنش در این سیستم آزمون DTA در محدوده دمایی ۲۵ تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد با نرخ حرارت دهی ۵ درجه بر دقیقه انجام شد. بدین منظور نمونه های ۲ و ۴ ساعت آسیاب شده (قبل از وقوع واکنش ترمیت) انتخاب شدند. الگوی XRD مربوط به نمونه ۴ ساعت آسیاب شده در شکل (۴) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود در نمونه ۴ ساعت آسیاب شده هیچ گونه واکنشی اتفاق نیفتاده است.

در ابتدا واکنش (۳) اتفاق می افتد. گرمای ناشی از این واکنش بلافاصله باعث وقوع واکنش دوم می شود. وجود پیک های ضعیفی از آهن در نمونه واکنش داده (نمونه ۵ ساعت آلیاژسازی شده) نیز مؤید همین موضوع است. اندازه دانه و کرنش داخلی ذرات پودر پس از ۱۰۰ ساعت آلیاژسازی برای فاز  $(Fe,Ti)_3Al$  به ترتیب ۱۰ نانومتر و ۰/۹۵ درصد و برای فاز  $Al_2O_3$  به ترتیب برابر با ۲۰ نانومتر و ۳ درصد محاسبه شد. این در حالیست که اندازه دانه و کرنش داخلی ذرات پودر بعد از ۱۰ ساعت آلیاژسازی برای فاز  $(Fe,Ti)_3Al$  به ترتیب برابر با ۳۰ نانومتر و ۰/۳ درصد و برای فاز  $Al_2O_3$  به ترتیب برابر با ۴۵ نانومتر و ۱/۵ درصد محاسبه شد. کاهش شدید اندازه دانه در هر دو فاز پس از

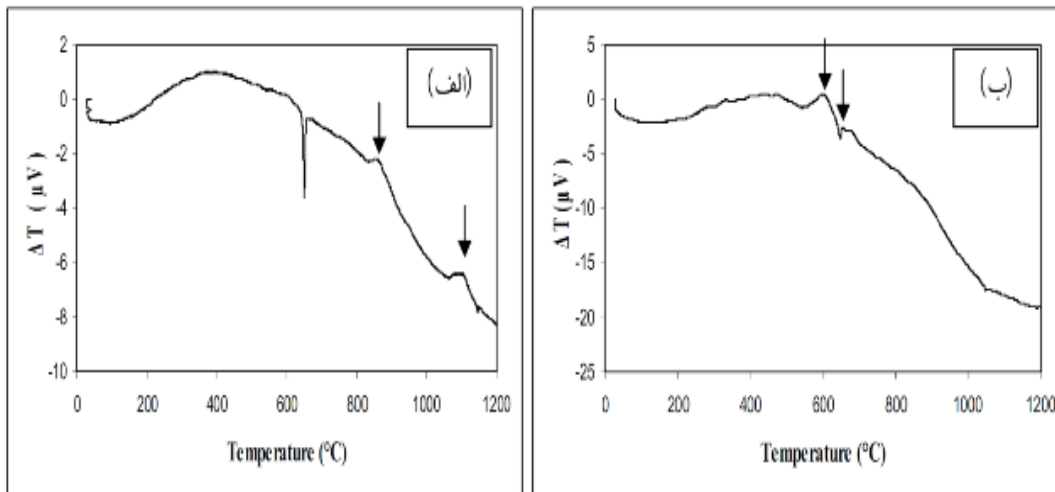


شکل (۴): الگوی XRD مربوط به مخلوط پودر  $Al-Ti-Fe_2O_3$  پس از ۴ ساعت آسیاب کاری

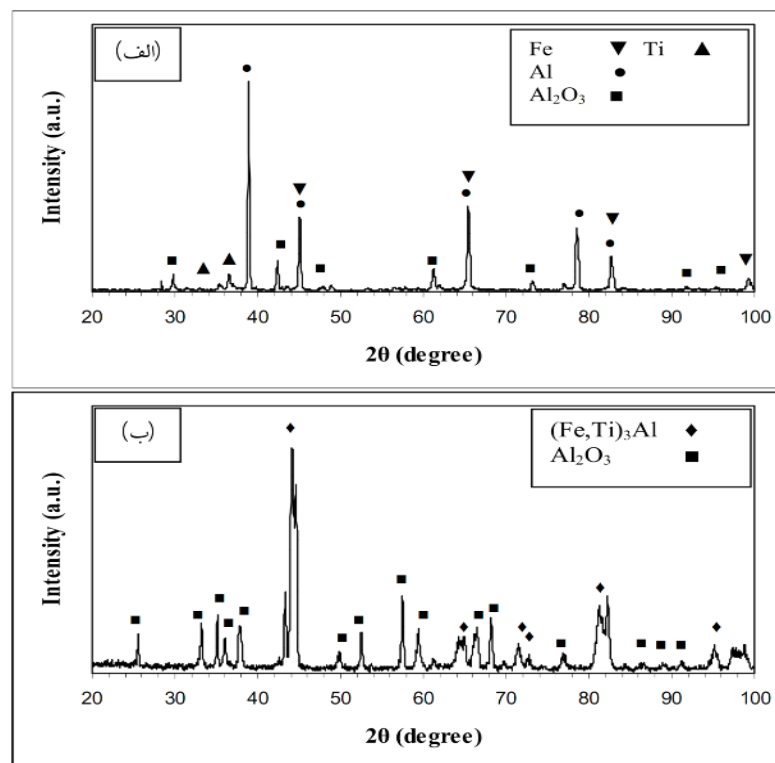
اولین پیک گرما گیر در حدود دمای ۶۵۹ درجه سانتیگراد مربوط به ذوب آلومینیوم موجود در ترکیب می باشد. جهت تعیین ماهیت دو پیک گرما زای موجود در منحنی DTA آزمون XRD از مخلوط پودری ۲ ساعت آسیاب کاری شده پس از

نتایج مربوط به آزمون DTA این دو نمونه نیز در شکل (۵) آمده است. دو پیک گرما زا در دماهای ۸۷۰ و ۱۱۱۰ درجه سانتیگراد و یک پیک گرما گیر در دمای ۶۵۹ درجه سانتیگراد برای نمونه ای که ۲ ساعت آسیاب کاری شده است قابل تشخیص است.

عملیات حرارتی تا دماهای ۹۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد با نرخ گرم کردن ۵ درجه بر دقیقه انجام شد.



شکل (۵): منحنی های DTA: (الف): نمونه ۲ ساعت آسیاب شده و (ب): نمونه ۴ ساعت آسیاب شده



شکل (۶): الگوی های XRD از مخلوط پودر  $Al-Ti-Fe_2O_3$ : (الف): پس از ۲ ساعت آسیاب کاری و سپس عملیات حرارتی تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد با نرخ ۵ درجه بر دقیقه و (ب): پس از ۲ ساعت آسیاب کاری و سپس عملیات حرارتی تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد با نرخ حرارت دهی ۵ درجه بر دقیقه

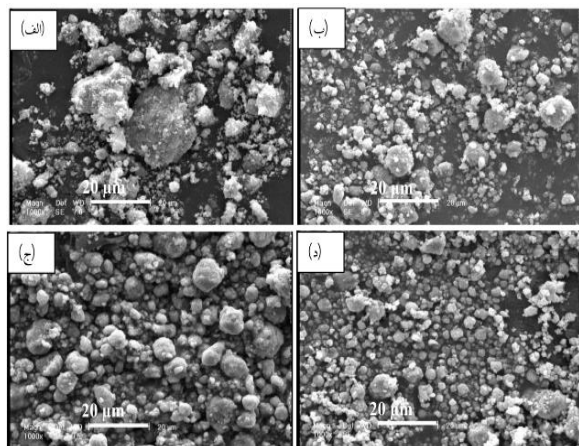
۹۰۰ درجه سانتیگراد پیک های اکسید آلومینیوم، آهن، تیتانیوم و آلومینیوم قابل شناسایی هستند. که این نشان می دهد که پیک

نتایج XRD در شکل (۶) نشان داده شده است. همانطور که در شکل (۶) الف مشاهده می شود پس از عملیات حرارتی تا دمای

آفندر بهم نزدیک می شوند که عملاً قابل تفکیک نخواهند بود و به همین علت است که در الگوهای XRD (شکل ۶) بنظر می رسد که واکنش در یک مرحله اتفاق افتاده است.

### ۳-۵- بررسی مورفولوژی ذرات پودر

شکل (۷) تصاویر SEM از ذرات پودر را در زمان های مختلف آلیاژسازی مکانیکی نشان می دهد. پس از ۲ ساعت آلیاژسازی مکانیکی ذرات پودر شکل نامنظمی داشته و توزیع اندازه ذرات بسیار غیر یکنواخت است. همچنین ذرات پودر در این مرحله از آلیاژسازی اندازه ای در حدود  $5 \pm 10$  میکرومتر داشتند. با افزایش زمان آلیاژسازی مکانیکی تا ۱۰ ساعت متوسط اندازه ذرات پودر تا حدود  $3 \pm 5$  میکرومتر کاهش یافت و توزیع اندازه ذرات پودر نسبت به حالت قبل یکنواخت تر شد. افزایش زمان آلیاژسازی تا ۱۰۰ ساعت منجر به یکنواخت شدن اندازه ذرات پودر شد و تغییر مورفولوژی ذرات از حالت نامنظم به حالت کروی هم محور شد. در این مرحله ذرات پودر اندازه ای در حدود  $2 \pm 3$  میکرومتر داشتند.



شکل (۷): تصاویر SEM از ذرات پودر Al-Ti-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بعد از: (الف) ۲، (ب):

۱۰، (ج): ۶۰ و (د): ۱۰۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی

نکته قابل توجه این است که افزایش زمان آلیاژسازی مکانیکی از ۱۰ تا ۱۰۰ ساعت تأثیری در اندازه ذرات پودر ندارد و اندازه ذرات پودر تقریباً در محدوده  $2 \pm 4$  میکرومتر باقی می ماند که

اول (در حدود دمای ۸۷۰ درجه سانتیگراد) مربوط به واکنش بین آلومینیوم و اکسید آهن یعنی واکنش (۳) می باشد. شکل (۶) ب نیز الگوی XRD پس از عملیات حرارتی تا دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد را نشان می دهد.

همانطور که مشخص است تنها پیک های دو فاز  $(Fe,Ti)_3Al$  و  $Al_2O_3$  در الگوی XRD وجود دارند که نشان می دهد پیک دوم (در حدود دمای ۱۱۱۰ درجه سانتیگراد) مربوط به تشکیل ترکیب بین فلزی  $(Fe,Ti)_3Al$  طبق واکنش (۴) می باشد. این نتایج نشان می دهد که در نمونه های آسیاب شده، دو پیک گرمازا به ترتیب مربوط به واکنش تشکیل آهن و اکسید آلومینیوم و واکنش تشکیل ترکیب بین فلزی  $(Fe,Ti)_3Al$  می باشند که تأییدی بر این مطلب است که واکنش (۱) در حین عملیات حرارتی فوق در دو مرحله متوالی اتفاق افتاده است. از مقایسه منحنی های DTA برای نمونه های ۲ و ۴ ساعت آسیاب شده (شکل ۵) دو پیک گرمازا مشاهده می شود. دو نکته بدست می آید:

۱- آسیاب کاری به مدت طولانی تر باعث وقوع واکنش احیای اکسید آهن توسط آلومینیوم قبل از ذوب آلومینیوم می شود.  
۲- آسیاب کاری به مدت طولانی تر باعث نزدیک تر شدن دو پیک گرمازا به هم می شود و فاصله دمایی وقوع دو واکنش احیای اکسید آهن توسط آلومینیوم و تشکیل ترکیب بین فلزی  $(Fe,Ti)_3Al$  کمتر می شود.

این موضوع نشان می دهد که هر چه میزان آسیاب کاری بیشتر باشد فاصله دمایی وقوع دو واکنش کاهش یافته و واکنش تشکیل ترکیب بین فلزی  $(Fe,Ti)_3Al$  بلافاصله بعد از واکنش احیای اکسید آهن توسط آلومینیوم اتفاق می افتد (شکل ۵ ب). به عبارت دیگر افزایش زمان آسیاب کاری از ۲ ساعت به ۴ ساعت باعث می شود که فاصله دمایی میان وقوع دو واکنش (دو پیک گرمازا) کاهش یافته و این دو پیک به هم نزدیک تر شوند به گونه ای که در نمونه ۴ ساعت آسیاب شده دو واکنش مذکور بصورت متوالی اتفاق افتاده اند. پس می توان گفت چنانچه واکنش در حین آسیاب کاری رخ دهد دو واکنش



تشکیل ترکیب بین فلزی  $(Fe,Ti)_3Al$  بود. همچنین آسیاب کاری به مدت طولانی تر باعث وقوع واکنش احیای اکسید آهن توسط آلومینیوم قبل از ذوب آلومینیوم در حین آزمون DTA شد.

#### ۵- مراجع

- [1] K. Matsuura, Y. Obara & M. Kudoh, "Fabrication of  $TiB_2$  Particle Dispersed FeAl-based Composites by Self-propagating High-temperature Synthesis", ISIJ. Int., Vol. 46, pp. 871-874, 2006.
- [2] B. G. Park, S. H. Ko, Y. H. Park & J. H. Lee, "Mechanical properties of in situ  $Fe_3Al$  matrix composites fabricated by MA-PDS process", Intermetallics, Vol. 14, pp. 660-665, 2006.
- [3] A. V. Leonov, V. I. Fadeeva, O. E. Gladilina & H. Matyja, "Structure of  $Al_{50}Ti_{50-x}Fe_x$  alloys prepared by mechanical alloying and subsequent annealing, Journal of Alloys and Compounds", Vol. 281, pp. 275-279, 1998.
- [4] S. M. Zhu, M. Tamura, K. Sakamoto & K. Iwasaki, "Effect of heating rate on the combustion synthesis of intermetallics", Mater. Sci. Eng, Vol. 292A, pp. 83-89, 2000.
- [5] R. T. Fortnum & D. E. Mikkola, "Effects of molybdenum, titanium and silicon additions on the  $DO_3 \rightleftharpoons B_2$  transition temperature for alloys near  $Fe_3Al$ ", Mater. Sci. Eng, Vol. 91A, pp. 223-231, 1987.
- [6] M. G. Mendiratta, S. K. Ehlers & H. A. Lipsitt, "DO3-B2 phase relations in Fe- Al -Ti alloys", Metall. Trans, Vol. 18A, pp. 509-518, 1987.
- [7] N. J. Welham, "Mechanical activation of the formation of an alumina-titanium trialuminide composite", Intermetallics, Vol. 6, pp. 363-368, 1998.
- [8] S. Schicker, D. E. Garcia, I. Gorlov, R. Janssen & N. Claussen, "Wet milling of  $Fe/Al/Al_2O_3$  and  $Fe_2O_3/Al/Al_2O_3$  powder mixtures", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 82, pp. 2607-2612, 1999.
- [9] D. Horvitz, I. Gotman, E. Y. Gutmanas & N. Claussen, "in situ processing of dense  $Al_2O_3-Ti$  aluminide interpenetrating phase composites", J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 22, pp. 947-954, 2002.

این نشان دهنده یکسان بودن نرخ جوش سرد و شکست ذرات پودر در طی این مرحله می باشد.  
با توجه به مطالعات انجام شده [۱۶ و ۱۹] مقایسه متوسط اندازه ذرات پودر در سه سیستم  $Fe-Al-Ti-Fe_2O_3$ ،  $Fe_{50}Al_{25}Ti_{25}$  و  $Al-Ti-Fe_2O_3$  در زمان های مختلف آلیاژسازی مکانیکی نشان می دهد که متوسط اندازه ذرات پودر در سیستم  $Al-Ti-Fe_2O_3$  در تمامی زمان های آلیاژسازی مکانیکی نسبت به دو سیستم دیگر کمتر می باشد. علت این موضوع انجام واکنش احتراقی ترمیت و تشکیل فاز های ترد  $(Fe,Ti)_3Al$  و  $Al_2O_3$  در مراحل اولیه آلیاژسازی در سیستم  $Al-Ti-Fe_2O_3$  می باشد، در حالیکه در سیستم های  $Fe-Al-TiO_2$  و  $Fe_{50}Al_{25}Ti_{25}$  واکنش تشکیل محصولات بصورت تدریجی و در محدوده وسیعی از زمان اتفاق می افتد.

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش نانوکامپوزیت  $(Fe,Ti)_3Al-Al_2O_3$  از طریق واکنش احیای هماتیت توسط آلومینیوم سنتز شد و پودر نانوکامپوزیتی تولید شده مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصل از این پژوهش در زیر ارائه شده اند:  
۱- محاسبات ترمودینامیکی و نتایج آزمون پراش پرتو ایکس نشان داد که واکنش احیای هماتیت توسط آلومینیوم حتی در حضور عناصر رقیق کننده بصورت احتراقی اتفاق می افتد.  
۲- واکنش تولید نانوکامپوزیت  $(Fe,Ti)_3Al-Al_2O_3$  در حین آسیاب کاری در دو مرحله اتفاق می افتد. ابتدا احیای هماتیت توسط آلومینیوم و در ادامه واکنش میان عناصر آهن، آلومینیوم و تیتانیوم و تشکیل ترکیب بین فلزی  $(Fe,Ti)_3Al$ .  
۳- اندازه دانه و کرنش داخلی ذرات پودر پس از ۱۰۰ ساعت آلیاژسازی برای فاز  $(Fe,Ti)_3Al$  به ترتیب ۱۰ نانومتر و ۰/۹۵ درصد و برای فاز  $Al_2O_3$  به ترتیب برابر با ۲۰ نانومتر و ۳ درصد محاسبه شد.

۴- دو پیک گرممازی مشاهده شده در آزمون DTA به ترتیب مربوط به واکنش تشکیل آهن و اکسید آلومینیوم و واکنش

- [15] M. Khodaei, M. H. Enayati & F. Karimzadeh, "Mechanochemically synthesized  $\text{Fe}_3\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocomposite", *J. Alloys Compd.*, Vol. 467, pp. 159–162, 2009.
- [16] M. Rafiei, M. H. Enayati & F. Karimzadeh, "Mechanochemical synthesis of  $(\text{Fe},\text{Ti})_3\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocomposite, *Journal of Alloys and Compounds*", Vol. 488, pp. 144–147, 2010.
- [17] G. K. Williamson & W. H. Hall, "X-ray Line Broadening from Filed Aluminium and Wolfram", *Acta. Metall.*, Vol. 1, pp. 22–31, 1953.
- [18] E. A. Brandes & G. B. Brook, "Smithells Metals HandBook", Butterworth-Heinemann, Oxford, 1999.
- [19] M. Rafiei, M. H. Enayati & F. Karimzadeh, "Characterization and formation mechanism of nanocrystalline  $(\text{Fe},\text{Ti})_3\text{Al}$  intermetallic compound prepared by mechanical alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 480, pp. 392–396, 2009.
- [10] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling", *Prog. Mater. Sci.*, Vol. 46, pp. 1–184, 2001.
- [11] R. Sedighi, M. Rajabi & S. M. Rabiee, "Synthesis and Thermal Stability of Nanocrystalline Mg-6Al-1Zn-1 Si Alloy Prepared Via Mechanical Alloying", *Journal of Advanced Materials and Processing*, Vol. 3, pp. 67-76, 2015.
- [۱۲] ع، حیدری مقدم، ح، یوزباشی زاده، و. دشتی زاده و ع، کفلو، "سنتر ترکیب بین فلزی نانوساختار  $\text{Zr}_3\text{Co}$  با خاصیت جذب بالا به روش آلیاژسازی مکانیکی"، فصلنامه علمی پژوهشی فرایندهای نوین در مهندسی مواد، سال نهم، شماره سوم، پاییز ۱۳۹۴.
- [۱۳] ع، حاج علیلو، ع، سعیدی و م. عباسی، "تولید کاربید تیتانیوم و نانوکامپوزیت  $\text{TiC}-\text{Al}_2\text{O}_3$  با استفاده از روتیل به روش سنتر احتراقی و آلیاژسازی مکانیکی"، فصلنامه علمی پژوهشی فرایندهای نوین در مهندسی مواد، سال چهارم، شماره اول، بهار ۱۳۸۹.
- [14] D. L. Zhang, Z. H. Cai & G. Adam, "The mechanical milling of  $\text{Al}/\text{TiO}_2$  compositr powders", *JOM*, Vol. 56, pp. 53–56, 2004.