

# مطالعه و بررسی تشکیل نانو کامپوزیت زمینه بین فلزی $NbAl_3$ با ذرات تقویت کننده $Al_2O_3$ : بررسی ریزساختاری و آنالیز حرارتی

حسین مستعان<sup>۱\*</sup>، مهدی رفیعی<sup>۲</sup>، محمدحسن عباسی<sup>۳</sup>، فتح الله کریم زاده<sup>۳</sup>

۱- استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، مرکزی، ایران

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

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

\*عهده دار مکاتبات: h-mostaan@araku.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۳/۱۶، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۵/۱۰

## چکیده

هدف از انجام این پژوهش، تولید نانو کامپوزیتی با زمینه  $NbAl_3$  توسط روش آلیاژسازی مکانیکی به منظور افزایش چقرمگی و استحکام دما بالای آن می‌باشد. به این منظور مقدار ۴۹ درصد وزنی پودر آلومینیوم به همراه ۵۱ درصد وزنی اکسید نیوبوم مخلوط و آلیاژسازی مکانیکی گردید. تغییرات فازی ذرات پودر و همچنین ریزساختار و مورفولوژی ذرات پودر در زمان های مختلف آسیاب کاری توسط آزمون های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مطالعه شدند. عملیات آنیل و همچنین آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) جهت بررسی رفتار حرارتی ذرات پودر انجام شد. مشاهده شد که واکنش بین آلومینیوم و اکسید نیوبوم به صورت انفجاری بوده که در نتیجه این واکنش نانو کامپوزیت زمینه بین فلزی  $NbAl_3$  با ذرات تقویت کننده  $Al_2O_3$  شکل می‌گیرد. مخلوط پودری آسیاب نشده نیز توسط DTA مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج نشان داد در این شرایط تشکیل کامپوزیت  $NbAl_3/Al_2O_3$  در دو مرحله صورت می‌گیرد. در مرحله اول اکسید نیوبوم پنج ظرفیتی توسط آلومینیوم موجود در سیستم احیا شده و نیوبوم تشکیل می‌شود. در مرحله دوم آلومینیوم باقیمانده از واکنش با نیوبوم تولید شده وارد واکنش شده که در نهایت کامپوزیت  $NbAl_3/Al_2O_3$  شکل می‌گیرد. مشاهدات صورت گرفته توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری، تشکیل ساختار نانومتری و ذرات تقویت کننده نانومتری را تأیید می‌نماید.

## واژه‌های کلیدی:

آسیاب کاری، نانو کامپوزیت، آنالیز حرارتی افتراقی، ترکیب بین فلزی.

## ۱- مقدمه

[۱]. از آنجا که سوپرآلیاژهای پایه نیکل به طور معمول در محدوده دمایی  $T_m$  ۰/۸-۰/۹ (T<sub>m</sub>: نقطه ذوب برحسب درجه کلوین) استفاده می‌شوند، هرگونه افزایش دمای کاری این

تاکنون تلاش‌های بسیاری برای طراحی مواد پیشرفته به منظور استفاده در دماهای بالا مانند استفاده در تیغه‌های توربین، قطعات موتور هواپیما و... صورت گرفته است. این تلاش‌ها با هدف افزایش نسبت استحکام به وزن، انگیزه مضاعف پیدا کرده‌اند

بررسی ها نشان می دهد که تمامی موارد یاد شده باعث بهبود انعطاف پذیری و همچنین بهبود مقاومت خزشی در دمای بالای می شود [۱۳]. ذرات مختلفی برای استحکام بخشی ترکیبات آلومیناید نیویوم بکار گرفته شده است. مشخص شده است که از لحاظ ترمودینامیکی ترکیب بین فلزی نیویوم-آلومینیوم 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 به عنوان 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 در دمای بالا گردند [۱۲-۱۱، ۱۵-۱۴].

از مهمترین فرآیندهای مورد استفاده در تولید نانو کامپوزیت های درجا می توان به ذوب در کوره قوس الکتریکی و ریخته گری، متالورژی پودر، آلیاژسازی مکانیکی، انجماد سریع و انجماد جهت دار اشاره کرد [۱۰، ۱۶، ۵، ۱۸]. در سال های اخیر تمرکز مطالعات صورت گرفته در مورد آلیاژهای پایه نیویوم، مبتنی بر روش های ساخت توسط ریخته گری و متالورژی پودر معطوف بوده و در مورد روش های دیگر مطالعات کمتری انجام شده است. لازم به ذکر است که فرآیند آلیاژسازی مکانیکی برای تولید این نوع نانو کامپوزیت، یکی از روش های مناسب در بین روش های اشاره شده می باشد. چرا که به خاطر نقطه ذوب بالای نیویوم (۲۴۶۸ درجه سانتیگراد) و همچنین نقطه جوش نسبتاً پایین آلومینیوم (۲۴۷۰ درجه سانتیگراد)، تولید این گروه از کامپوزیت ها با روش های حالت مذاب با محدودیت های زیادی روبروست [۱۹]. همچنین تولید کامپوزیت با اندازه دانه های در ابعاد نانو توسط روش های معمول ریخته گری امکان پذیر نمی باشد. یکی از جالب ترین کاربردهای روش آلیاژسازی مکانیکی توانایی آن در تولید ساختارهای نانو کریستال می باشد [۲۰]. گزارش ها نشان می دهد که اندازه دانه ها در طی عملیات آلیاژسازی مکانیکی تا حد ۵ تا ۲۰ نانومتر کاهش می یابد. این روش همچنین باعث تسریع انجام واکنش های شیمیایی در

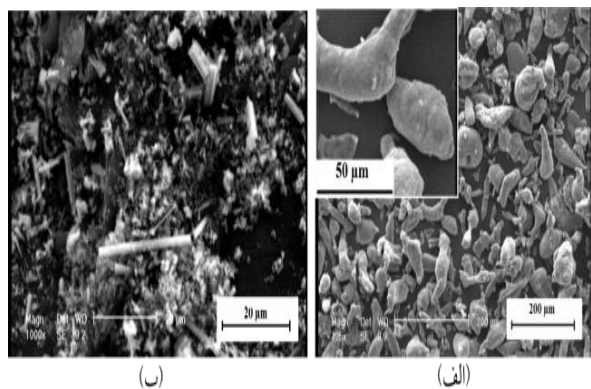
قطعات نیاز به طراحی یک ماده جدید که قابلیت استفاده در دماهای بالاتر را داشته باشد را ناگزیر می سازد [۲].

یکی از مناسب ترین موادی که برای این منظور توسط پیشگامان این زمینه پیشنهاد شده است، آلیاژهای پایه نیویوم می باشد. از آنجا که این آلیاژها توانایی تشکیل محلول جامد در کنار یک یا چند ترکیب بین فلزی را دارند تحت عنوان کامپوزیت های درجا شناخته می شوند [۳-۶]. در یک تقسیم بندی کلی آلیاژهای پایه نیویوم به چهار گروه تقسیم می شوند، که عبارتند از:

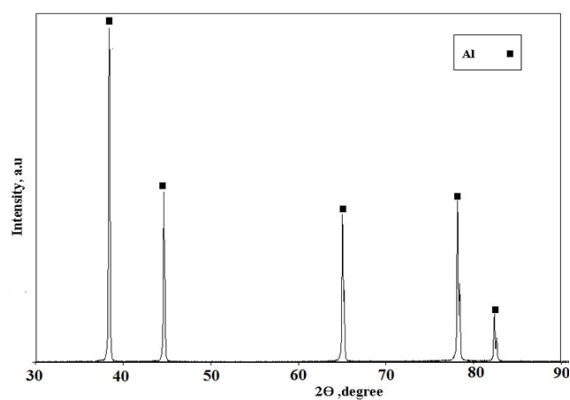
- ۱- گروه Nb-Si-X، که توسط سیلیسیدهای نیویوم استحکام زیادی به دست می آورند.
- ۲- گروه Nb-Cr-X، در این گروه فازهای لایه (ترکیبات بین فلزی نیویوم و کروم) استحکام بالایی را پدید می آورند.
- ۳- گروه Nb-Al-X، که به خاطر حضور آلومیناید های نیویوم استحکام زیادی دارند.
- ۴- گروه Nb-Cr-Si-Al-X، در این گروه فازهای لایه و سیلیسیدها، استحکام لازم را فراهم می سازند.

مطالعه آلیاژهای گروه سوم هدف این پژوهش می باشد. در سیستم دوتایی نیویوم و آلومینیوم سه ترکیب بین فلزی  $Nb_3Al$ ،  $Nb_2Al$  و  $NbAl_3$  مشاهده می شود که هر سه طی یک تحول پریکتیک تشکیل می شوند [۷]. در این میان  $Nb_3Al$  بیشترین نقطه ذوب و  $NbAl_3$  بیشترین استحکام را از خود نشان می دهند [۵]. از میان آلومیناید های شناخته شده، آلومیناید های نیویوم خواص مطلوبی نظیر نقطه ذوب بالا، مدول الاستیک بالا، چگالی بسیار پایین تر نسبت به آلومیناید های نیکل و آهن، مقاومت به اکسیداسیون و سولفیداسیون مطلوب و مقاومت به خزش عالی از خود نشان می دهند [۸-۷]. علیرغم مزایای فراوان، این ترکیبات دارای محدودیت هایی نظیر انعطاف پذیری بسیار پایین می باشند [۹-۱۰]. 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 دوتایی، کاهش اندازه دانه ها و همچنین توزیع ذرات ریز فاز ثانویه به درون زمینه و تولید نانو کامپوزیت، اشاره نمود [۱۲-۱۱].

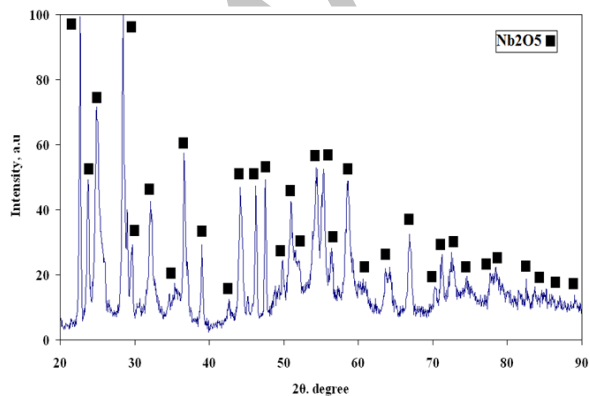
شامل پیک‌های آلومینیوم است و پارامتر شبکه محاسبه شده معادل پارامتر شبکه‌ای آلومینیوم خالص است.



شکل (۱): تصویر SEM از ذرات پودر: (الف): آلومینیوم و (ب): اکسید نیوبیوم



(الف)



(ب)

شکل (۲): الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به (الف) آلومینیوم و (ب)

اکسید نیوبیوم

دماهای پایین با ایجاد مسیرهایی با نفوذ پذیری بالا می‌شود. در تولید نانوکامپوزیت های ذره ای نیز با استفاده از این روش می‌توان 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.

نتیجه‌ای که پس از بررسی تحقیقات انجام شده در مورد کامپوزیت‌های پایه نیوبیوم به دست آمد حاکی از آن است که مطالعات بسیار کمی در مورد تولید و مشخصه‌یابی کامپوزیت‌های با اندازه دانه‌های در ابعاد نانو و همچنین سنتز مکانوشیمیایی نانوکامپوزیت‌های پایه نیوبیوم صورت گرفته است. به همین خاطر به نظر می‌رسد که بررسی مکانیزم و ترمودینامیک تشکیل نانوکامپوزیت‌هایی با زمینه آلومینیدهای نیوبیوم و همچنین مشخصه‌یابی آن‌ها نیاز به تحقیق و مطالعات بیشتری دارد. در این پژوهش نانوکامپوزیت  $NbAl_3-Al_2O_3$  با استفاده از واکنش پودرهای  $Nb_2O_5$  و  $Al$  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

همان گونه که بیان شد هدف از این پژوهش تولید نانوکامپوزیت های  $NbAl_3/Al_2O_3$  با استفاده از فرآیند آلیاژسازی مکانیکی می‌باشد. مواد مورد نیاز برای انجام این پروژه، شامل پودر آلومینیوم و پودر اکسید نیوبیوم می‌باشد. پودر آلومینیوم با خلوص ۹۹/۷ درصد از شرکت متالورژی پودر خراسان تهیه گردید. اندازه ذرات پودر آلومینیوم در حدود ۶۰-۴۰ میکرون است. مورفولوژی این پودر در شکل (۱-الف) ارائه شده است. همان گونه که در این شکل مشاهده می‌شود مورفولوژی این پودر از نظر شکل و اندازه تقریباً یکنواخت است. الگوی پراش پرتو ایکس این پودر در شکل (۲-الف) آورده شده است. پیک‌های موجود در این الگوی پراش فقط

رفتار حرارتی ذرات پودر از یک کوره عملیات حرارتی (ساخت شرکت اکسایتون مدل EX.1700-3L) با دمای کاری حداکثر ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد و قابلیت کنترل رژیم حرارتی استفاده شد. در ابتدا به منظور جلوگیری از اکسید شدن، چند گرم از نمونه‌های پودری شکل در درون لوله‌هایی از جنس فولاد زنگ‌نزن ریخته شده و سر و ته آن با خم کردن و پرس کاملاً بسته شد. به منظور جلوگیری از اکسیداسیون نمونه‌ها در حین عملیات حرارتی در هر آزمایش حجم لوله مورد نظر پر شده و با اعمال چند ضربه سعی شد هوای داخل لوله به طور کامل خارج شود. برای اطمینان از عدم اکسیداسیون ترکیبات، در حین عملیات حرارتی جریان گاز آرگون از روی لوله سر بسته حاوی نمونه‌ها عبور داده شد. پس از اینکه کوره به دمای مورد نظر رسید، نمونه در کوره قرار گرفت و بعد از اتمام زمان عملیات حرارتی نمونه به سرعت خارج گردید و در هوا سرد شد. برای عملیات حرارتی نمونه‌های مربوط به آزمون آنالیز حرارتی نمونه‌ها از ابتدا در کوره قرار می‌گرفتند و با نرخ مشخص مطابق با نرخ گرم شدن آن‌ها در حین آنالیز حرارتی، عملیات حرارتی می‌شدند. 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 دانه‌ها و همچنین میزان کرنش ذرات پودر با استفاده از فرمول ویلیامسون-هال محاسبه شدند [۲۱]. مقدار دمای آدیاباتیک ( $T_{ad}$ ) برای واکنش (۲) با استفاده از رابطه ی (۱) تخمین زده شد [۱۱].

اکسید نیوبوم ( $Nb_2O_5$ ) مورد استفاده در این پژوهش از شرکت مرک آلمان تهیه شده و خلوص آن ۹۹/۵ درصد می‌باشد. الگوی پراش این ماده در شکل (۲-ب) آورده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود پیک‌های موجود در این الگوی پراش تنها پیک‌های اکسید نیوبوم بوده و ترکیب دیگری در آن وجود ندارد. مورفولوژی این پودر توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی گردید و تصویر آن در شکل (۱-ب) آورده شده است. این تصویر نشان دهنده آن است که مورفولوژی ذرات پودر اکسید نیوبوم مصرفی به صورت اسفنجی است.

آلیاژسازی مکانیکی در یک آسیاب سیاره‌ای پرانرژی (ساخت شرکت Retsch آلمان مدل PM100) در دمای اتاق و تحت اتمسفر گاز Ar انجام شد. محیط آسیاب کاری شامل ۵ گلوله فولادی ۲۰ میلی‌متری درون یک محفظه ۱۲۰ میلی‌لیتری 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. نمونه‌هایی در زمان‌های مشخص آسیاب کاری برداشته شد و توسط آزمون XRD در یک تفرق سنج نوع Philips X' PERT MPD با استفاده از تشعشع  $K\alpha$  عنصر Cu مشخصه‌یابی شد. مورفولوژی ذرات پودر و ساختار آنها توسط دستگاه SEM نوع Philips XL30 و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) دستگاه فیلیس مدل CM120 FEG مورد بررسی قرار گرفت. جهت آماده‌سازی نمونه‌ها، ذرات پودر در یک محلول هیدروکربنی (اتیلن گلیکول) غوطه‌ور شده و بر روی توری مسی بسیار کوچک قرار داده شد.

فرایند آنیل هم‌دما و همچنین آنالیز DTA (مدل STA Bahr 503) جهت مطالعه رفتار حرارتی پودرهای آسیاب شده انجام شد. جهت عملیات حرارتی نمونه‌ها و بررسی

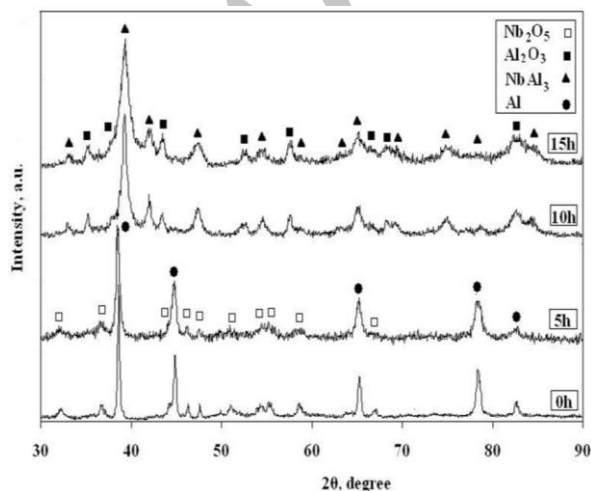
$$\Delta H^{\circ}_{298} = \sum \left[ n_p \int_{298}^{T_M^p} C_{PS}^p dT + n_d \int_{298}^{T_M^d} C_{PS}^d dT \right] + \sum (n_p \Delta H_{M^p} + n_d \Delta H_{M^d}) + \sum \left[ n_p \int_{T_M^p}^{T_{ad}} C_{PL}^p dT + n_d \int_{T_M^d}^{T_{ad}} C_{PL}^d dT \right] \quad (1)$$

ترکیب آلومینیوم باقیمانده در سیستم با نیوبوم تولید شده در مرحله اول (واکنش ۵) تقسیم نمود.



اصولاً برای انجام یک واکنش طی فرآیند آسیاب کاری مانند هر واکنش دیگر، در مرحله اول نیاز به برقراری شرایط ترمودینامیکی آن واکنش می‌باشد که شرط لازم منفی بودن تغییرات انرژی آزاد واکنش در دمای محیط می‌باشد. با توجه به مقادیر منفی انرژی آزاد واکنش‌ها، این واکنش‌ها از نظر ترمودینامیکی در دمای اتاق قابل انجام بوده و گرمازا می‌باشند. فرایند آلیاژسازی مکانیکی می‌تواند با ایجاد مسیرهایی با نفوذ پذیری بالا و کاهش انرژی اکتیواسیون واکنش، ایجاد فصل مشترک گسترده میان واکنش دهنده‌ها و حذف دینامیکی محصولات واکنش از فصل مشترک واکنش به علت جوش سرد و شکست مکرر ذرات پودر و افزایش موضعی دما باعث بهبود سینتیک واکنش شود [۱۱].

شکل (۳) الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه مورد نظر را پس از زمان‌های مختلف آسیاب کاری نشان می‌دهد.



شکل (۳): الگوهای پراش پرتو ایکس از مخلوط پودری Al-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> پس از زمان‌های مختلف آسیاب کاری

که در این رابطه  $\Delta H$  تغییر انتالپی واکنش،  $n_p$  و  $n_d$  کسر مولی محصولات و رقیق کننده‌ها،  $T_m^d$  و  $T_m^p$  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 کننده‌ها می‌باشند.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی ساخت نانوکامپوزیت زمینه بین فلزی NbAl<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

به این منظور، بر اساس واکنش (۲) و ترکیبات به دست آمده از این واکنش مقدار ۴۹ درصد وزنی پودر آلومینیوم به همراه ۵۱ درصد وزنی اکسید نیوبوم مخلوط و آلیاژسازی مکانیکی گردید. در این مرحله نیز با توجه به حضور درصد قابل توجه فاز سرمایی Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> میزان چسبندگی ذرات به یکدیگر و محفظه آسیاب ناچیز بوده و نیازی به استفاده از عامل کنترل کننده فرایند احساس نشد. لازم به ذکر است با انتخاب چنین ترکیبی و انجام فرایند آلیاژسازی مکانیکی بر روی آن در نهایت فاز زمینه ترکیب بین فلزی NbAl<sub>3</sub> بوده که حاوی ۴۰ درصد حجمی آلومینا می‌باشد. مقدار ۴۰ درصد حجمی توسط محاسبات با چگالی تئوری آلومینا و NbAl<sub>3</sub> صورت گرفته است. در حین آسیابکاری در صورت مهیا شدن شرایط لازم، واکنش مکانوشیمیایی میان Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> و آلومینیوم مطابق رابطه زیر اتفاق می‌افتد.



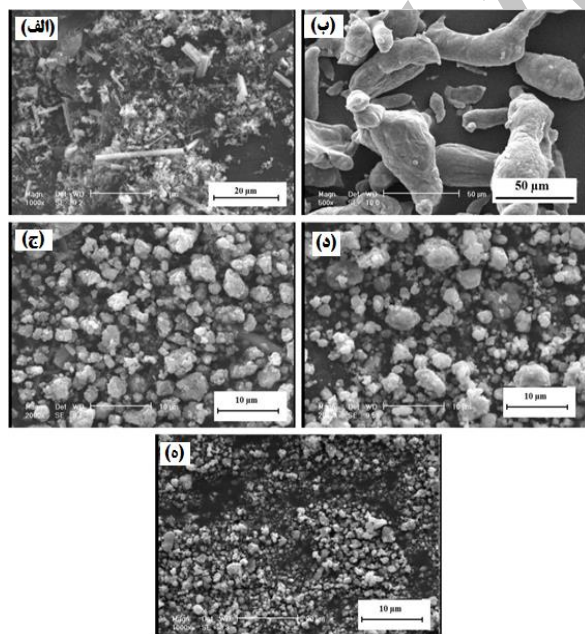
$$\Delta G^\circ = -2982/22 + 0/94823T \text{ (kJ/mol)} \quad (۳)$$

این واکنش دارای تغییرات انتالپی و انرژی آزاد منفی است. یعنی در صورتی که شرایط برای انجام واکنش مهیا باشد واکنش در جهت تشکیل NbAl<sub>3</sub> انجام می‌شود. واکنش (۲) را می‌توان به دو واکنش احیای اکسید نیوبوم توسط آلومینیوم (واکنش ۴) و

از آنجا که اساساً دمای آدیباتیک انجام‌پذیری فرایند مکانوشیمیایی را پیش‌بینی می‌کند، لذا برای پی بردن به وضعیت انجام واکنش (۲) دمای آدیباتیک آن از طریق رابطه (۱) محاسبه گردید. دمای آدیباتیک واکنش (۲) در حدود ۲۵۲۵ درجه سانتیگراد محاسبه شد که با توجه به معیارهای ترمودینامیکی امکان انجام واکنش به صورت احتراقی در حین آسیاب‌کاری وجود دارد [۲۲]. در واقع در مراحل ابتدایی آسیاب‌کاری، مخلوط پودرها بطور کامل در ابعاد میکرونی (و حتی کمتر) با هم آمیخته می‌شوند و پس از رسیدن به سطح انرژی کافی، واکنش شروع شده و به صورت خود پیش‌رونده انجام می‌شود.

### ۳-۲- تغییرات مورفولوژی ذرات پودر

تغییرات مورفولوژی پودرها در جریان آسیاب‌کاری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر SEM از ذرات پودر در زمان‌های مختلف آلیاژسازی مکانیکی در شکل (۴) نشان داده شده است.



شکل (۴): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ذرات پودر: (الف): اکسید نیوبوم، (ب): آلومینیوم و مخلوط  $Nb_2O_5-49wt\% Al$  از این پودرها که به مدت زمان‌های، (ج): ۲ و (د): ۱۰ و (ه) ۱۵ ساعت آسیاب شده اند

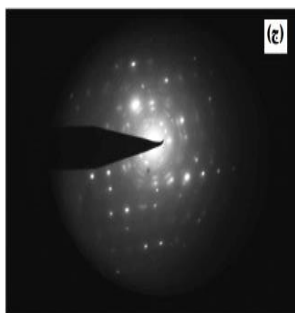
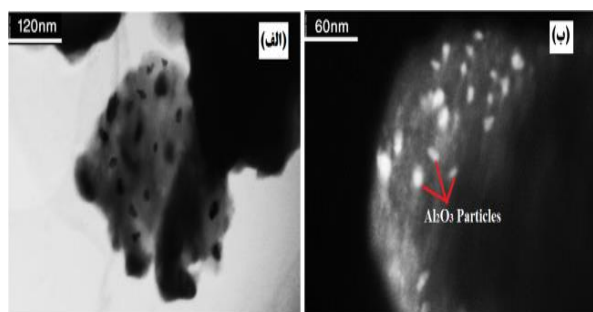
همان‌طور که مشاهده می‌شود انجام آسیاب‌کاری تا مدت زمان ۵ ساعت تنها باعث کاهش ارتفاع پیک‌های آلومینیوم و اکسید نیوبوم و افزایش پهنای آنها شده که گویای کاهش اندازه دانه و افزایش کرنش‌های الاستیک داخلی ذرات پودر در اثر آسیاب‌کاری است. کاهش اندازه دانه‌ها تا مقیاس نانومتری و نیز افزایش چگالی عیوب کریستالی سبب تسریع در سینتیک واکنش‌ها می‌گردد [۲۲]. اندازه دانه‌های  $Nb_2O_5$  و آلومینیوم پس از گذشت ۵ ساعت از زمان آسیاب‌کاری به ترتیب ۷۷ و ۸۱ نانومتر توسط روش ویلیامسون-هال تخمین زده شد. به نظر می‌رسد که با افزایش زمان آسیاب‌کاری، انرژی اکتیواسیون لازم برای احیای  $Nb_2O_5$  فراهم گردیده و آلومینیوم می‌تواند با اکسید نیوبوم مطابق با واکنش (۴) واکنش دهد و تولید نیوبوم و اکسید آلومینیوم نماید. در اثر انجام این واکنش گرمای زیادی تولید می‌شود. لذا در این لحظه شرایط مساعد برای انجام واکنش میان نیوبوم و آلومینیوم اضافی در این سیستم مهیا شده و مطابق با واکنش (۵) ترکیب بین‌فلزی  $NbAl_3$  تولید می‌شود. در شکل (۳) نیز مشاهده می‌شود که در الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه ۱۰ ساعت آسیاب‌کاری شده پیک‌های پراش مربوط به فازهای  $NbAl_3$  و آلومینا ظاهر گردیده و دیگر اثری از پیک‌های اولیه در الگوی پراش دیده نمی‌شود. همان‌گونه که در بخش‌های قبل ذکر گردید،  $NbAl_3$  دارای ساختار کریستالی DO22 می‌باشد. پیک‌های پراش ابرشبکه مربوط به این فاز در الگوی XRD مشاهده نمی‌شود که نشان دهنده ساختار کریستالی نامنظم این فاز می‌باشد. افزایش زمان آلیاژسازی تا ۱۵ ساعت اثر مشخصی بر روی ترکیب‌فازی نداشته اما باعث افزایش پهنای پیک‌های XRD می‌شود.

واکنش‌های مکانوشیمیایی در جریان آسیاب‌کاری به دو صورت قابل انجام هستند [۲۲]:

(الف) واکنش‌هایی که دمای آدیباتیک آنها بالاتر از ۱۵۲۷ درجه سانتیگراد بوده و به صورت احتراقی انجام می‌شوند.

(ب) واکنش‌هایی که دمای آدیباتیک آنها کمتر از ۱۰۲۷ درجه سانتیگراد بوده و به صورت تدریجی انجام می‌شوند.

است. در تصویر زمینه تاریک الکترون‌های پراش یافته ردیابی می‌شوند و لذا نقاط روشن در این تصویر مربوط به کریستال‌هایی است که در رابطه براگ صدق کرده و پراش یافته‌اند. همچنین در شکل (۵-ج) الگوی پراش الکترونی مشاهده می‌شود که وجود حلقه‌های متعدد و عدم جهت‌گیری ترجیحی الگو در این شکل گویای نانوساختار بودن پودر کامپوزیتی سنتز شده می‌باشد.



شکل (۵): تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوکامپوزیت: (الف):  $NbAl_3/Al_2O_3$  تصویر زمینه روشن، (ب): تصویر زمینه تاریک و (ج): الگوی پراش الکترونی

### ۳-۴- بررسی مکانیزم واکنش بین اجزا در مخلوط پودری $Nb_2O_5$ -49wt% Al

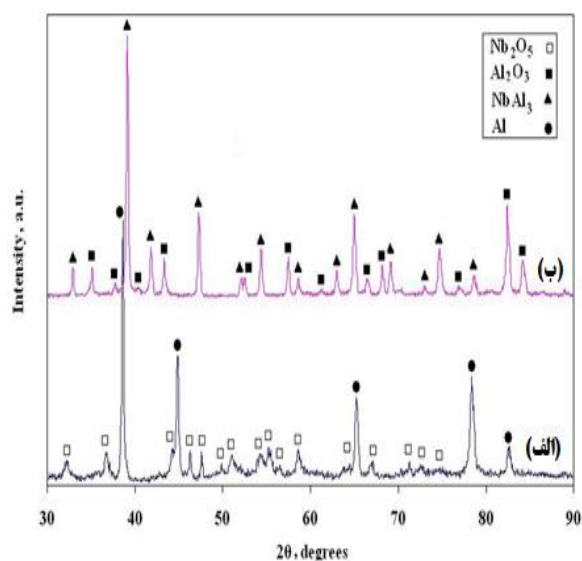
جهت ارزیابی و بررسی عمیق‌تر نحوه وقوع واکنش میان آلومینیوم و اکسید نیوبوم در این سیستم، آزمون DTA تا دمای  $1200^\circ C$  درجه سانتیگراد با نرخ حرارت دهی  $10^\circ C/min$  انجام شد. نمودار DTA مربوط به مخلوط  $Nb_2O_5$ -49wt% Al قبل از آسیاب‌کاری در شکل (۶) آورده شده است.

ملاحظه می‌گردد که ذرات آلومینیوم و اکسید نیوبوم در ابتدا به ترتیب دارای مورفولوژی زاویه دار و اسفنجی می‌باشند. اما پس از گذشت ۲ ساعت از زمان آسیاب‌کاری (قبل از وقوع واکنش میان آلومینیوم و اکسید نیوبوم)، ذرات پودری به یکدیگر جوش سرد خورده و تا حدی آگلومره شده‌اند. در این حالت متوسط اندازه ذرات پودر در حدود ۳ میکرومتر می‌باشند و توزیع اندازه ذرات نیز نسبتاً یکنواخت به نظر می‌رسد. انجام آسیاب‌کاری در زمان‌های بالاتر باعث افزایش اندازه ذرات پودر می‌شود. این مسأله می‌تواند به دلیل انجام واکنش گرمایی باشد که در حین فرآیند آسیاب‌کاری انجام می‌شود. پس از گذشت ۱۵ ساعت از زمان آسیاب‌کاری اندازه ذرات مجدداً کاهش می‌یابد، نرخ جوش سرد و شکست ذرات برابر شده و اندازه ذرات به حد معینی می‌رسد. اندازه ذرات پودر نانوکامپوزیت تولیدی در این حالت در حدود ۱ میکرومتر می‌باشد.

### ۳-۳- بررسی ریزساختار توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری

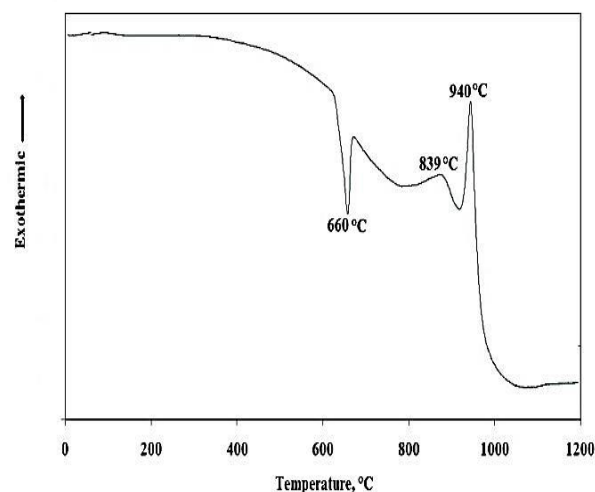
به منظور بررسی ساختار داخلی نانوکامپوزیت  $NbAl_3/Al_2O_3$  از میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد. شکل (۵-الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری زمینه روشن از پودر نانوکامپوزیت که به مدت زمان ۱۵ ساعت آسیاب شده است را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود دو فاز مجزا، که یکی تیره رنگ و دیگری روشن است، در آن قابل تشخیص است. با توجه به اینکه این نانوکامپوزیت دارای زمینه بین فلزی می‌باشد، لذا فاز روشن در این تصویر مربوط به فاز  $NbAl_3$  می‌باشد و فاز تیره رنگ مربوط به آلومینا می‌باشد. توسط محققین مختلف گزارش شده است که ذرات آلومینای تولید شده در طی انجام واکنش مکانوشیمیایی در ابعاد نانومتری می‌باشد [۲۳، ۱۱-۲۵]. در این مورد نیز مشاهده می‌شود که ذرات آلومینای تولید شده در طی واکنش (۲) بسیار ریز و در ابعاد نانومتری می‌باشند. شکل (۵) ب نشان دهنده تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری زمینه تاریک از نمونه مذکور





شکل (۷): الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به مخلوط پودری  $Nb_2O_5$ - $Al$  49wt% آسیاب نشده: (الف): قبل از آسیاب و (ب): پس از آسیاب

بنابراین می توان عنوان کرد که دو پیک گرمازا که به طور متوالی و به فاصله بسیار کم از یکدیگر واقع شده اند، مربوط به تشکیل کامپوزیت  $NbAl_3/Al_2O_3$  می باشند. پیک گرمای اول مربوط به مرحله اول واکنش، یعنی واکنش احیای اکسید نیوبوم مطابق واکنش ۴ می باشد. در این واکنش فلز نیوبوم آزاد می شود. پیک گرمای دوم نیز مربوط به واکنش میان نیوبوم تولید شده در مرحله اول با آلومینیوم اضافی در سیستم، یعنی وقوع واکنش ۵، می باشد. در این مرحله در اثر واکنش بین نیوبوم و آلومینیوم، ترکیب بین فلزی  $NbAl_3$  تولید می گردد. به عبارت دیگر مکانیزم تشکیل کامپوزیت از مخلوط پودری آسیاب نشده در حین حرارت دهی به صورت دو مرحله ای بوده که در مرحله اول اکسید نیوبوم توسط آلومینیوم احیا شده و پس از آن، نیوبوم تولید شده با آلومینیوم اضافی در سیستم واکنش داده و ترکیب بین فلزی  $NbAl_3$  تولید می گردد. چنین مکانیزمی در تولید کامپوزیت زمینه بین فلزی  $(Fe,Ti)_3Al/Al_2O_3$  قبلاً توسط رفیعی و همکارانش [۱۱] نیز گزارش گردیده است. لازم به ذکر است که اندازه دانه های کامپوزیت تولید شده در حین حرارت دهی در مقیاس نانو نبوده بلکه در ابعاد میکرومتری می باشند.



شکل (۶): نمودار DTA مربوط به مخلوط پودری  $Nb_2O_5$ -49wt%  $Al$  قبل از آسیاب کاری

شرایط و جزئیات این آزمون در بخش قبل آورده شده است. در این نمودار سه پیک مشاهده می شود. پیک اول موجود در نمودار آنالیز حرارتی که گرماگیر می باشد، در دمای ۶۶۰ درجه سانتیگراد بوده که قاعدتاً مربوط به ذوب آلومینیوم موجود در سیستم می باشد. دو پیک گرمای دیگر یکی در دمای ۸۳۹ و دیگری در دمای ۹۴۰ درجه سانتیگراد واقع شده اند. به منظور مشخص شدن ماهیت این پیک های گرمازا، مخلوط پودری  $Nb_2O_5$ -49wt%  $Al$  آسیاب نشده، تحت عملیات حرارتی آنیل تا دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد و با نرخ حرارت دهی ۱۰ درجه بر دقیقه قرار گرفت. الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به این مخلوط پودری، قبل و پس از عملیات حرارتی در شکل (۷) آورده شده است. همانطور که در این شکل ملاحظه می گردد، پس از عملیات حرارتی، پیک های پراش مربوط به ترکیبات  $NbAl_3$  و  $Al_2O_3$  در الگوی پراش ظاهر شده اند که نشان از وقوع واکنش میان اکسید نیوبوم و آلومینیوم پس از انجام عملیات حرارتی دارد.



of the american ceramic society, Vol. 52, pp. 2248–2252, 1997.

- [4] H. Kim, D. Kum & S. Hanada, “Structural evolution during mechanical alloying and annealing of a Nb-25at% Al alloy”, Journal of materials science, Vol. 9, pp. 571–580, 2000.
- [5] I. Ahn, S. Kim, M. Park & K. Lee, K., “Phase characteristics of mechanically alloyed Al-10wt.% Nb alloy”, Journal of materials science letters, pp. 2015–2018, 2000.
- [6] Y. I. Ustinovshchikov, B. E. Pushkarev & I. V. Sapagina, “Mechanism of Sigma-Phase Formation in the Fe – V System”, Vol. 41, pp. 822–826, 2005.
- [7] D. Thoma, K. Nibur, K. Chen, J. Cooley, L. Dauelsberg, W. Hults & P. Kotula, “The effect of alloying on the properties of (Nb,Ti)Cr<sub>2</sub> C15 Laves phases”, Materials Science and Engineering: A, Vol. 329-331, pp. 408–415, 2002.
- [8] D. Yoo, S. Hwang & S. Lee, “Phase formation in mechanically alloyed Nb-Al powders”, pp. 1327–1329, 2000.
- [9] J. M. Guilemany, N. Cinca, S. Dosta & I. G. Cano, “FeAl and NbAl<sub>3</sub> Intermetallic-HVOF Coatings: Structure and Properties”, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 18, pp. 536–545, 2009.
- [10] V. Gauthier, C. Josse, F. Bernard, E. Gaffet & J. Larpin, “Synthesis of niobium aluminides using mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis and mechanically activated annealing process”, Materials Science and Engineering: A, Vol. 265, pp. 117–128, 1999.
- [11] M. Rafiei, M. H. Enayati & F. Karimzadeh, “Mechanochemical synthesis of (Fe,Ti)<sub>3</sub>Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite”, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 488, pp. 144–147, 2009.
- [12] M. T. K. Krasnowski, “Nanocrystalline FeAl intermetallic produced by mechanical alloying followed by hot-pressing consolidation”, Intermetallics, Vol. 15, pp. 201–205, 2007.

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش نانوکامپوزیت  $NbAl_3$ - $Al_2O_3$  از طریق واکنش احیای اکسید نیوبوم 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 اکسید نیوبوم توسط آلومینیوم بصورت احتراقی اتفاق می افتد.

۲- آسیابکاری مخلوط پودری  $Nb_2O_5$ -49wt% Al سبب می شود تا واکنش میان اکسید نیوبوم و آلومینیوم پس از حدود ۴۵۰ دقیقه آسیابکاری و به صورت احتراقی خود پیشرونده صورت گیرد. محصول واکنش بین آلومینیوم و اکسید نیوبوم در این ترکیب نانوکامپوزیت زمینه بین فلزی  $NbAl_3/Al_2O_3$  می باشد.

۳- از آنالیز حرارتی مربوط به مخلوط پودری  $Nb_2O_5$ -49wt% Al قبل از آسیابکاری می توان اظهار نمود که احتمالاً واکنش تشکیل نانوکامپوزیت  $NbAl_3/Al_2O_3$  در دو مرحله انجام می شود. در ابتدا واکنش احیای اکسید نیوبوم توسط آلومینیوم اتفاق می افتد و سپس زمینه  $NbAl_3$  تشکیل می گردد.

۴- مشاهدات میکروسکوپ الکترونی عبوری از این نانوکامپوزیت نشان می دهد که توزیع ذرات نانومتری  $Al_2O_3$  به طور یکنواخت بوده و حضور ذرات نانومتری در ترکیب را تأیید می نماید.

#### مراجع

- [1] L. M. Peng, “Synthesis and mechanical properties of niobium aluminide-based composites”, Materials Science and Engineering: A, Vol. 480, pp. 232–236, 2008.
- [2] A. A. Joraid, A. A. Abu-Sehly, M. A. El-Oyoun & S. N. Alamri, S.N., “Nonisothermal crystallization kinetics of amorphous  $Te_{51.3}As_{45.7}Cu_3$ ”, Thermochemica Acta, Vol. 470, pp. 98–104, 2008.
- [3] D. E. Garcia & S. Schicker, “Synthesis of Novel Niobium Aluminide-Based Composites”, Journal

- [22] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling", *Progress in Materials Science*, Vol. 46, pp. 1–184, 2001.
- [23] M. Tavoosi, F. Karimzadeh & M. H. Enayati, "Fabrication of Al–Zn/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite by mechanical alloying", *Materials Letters*, Vol. 62, pp. 282–285, 2008.
- [24] S. Z. Anvari, F. Karimzadeh & M. H. Enayati, "Synthesis and characterization of NiAl–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite powder by mechanical alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 477, pp. 178–181, 2009.
- [25] N. Forouzanmehr, F. Karimzadeh & M. H. Enayati, "Synthesis and characterization of TiAl/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite by mechanical alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 478, pp. 257–259, 2009.
- [13] S. Lane, S. Biner & O. Buck, "Room temperature fracture and high temperature creep characteristics of 20 vol. % Nb particulate reinforced alumina", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 246, pp. 244–251, 1998.
- [14] M. Muñoz Morris, C. Garcia Oca & D. Morris, "Microstructure and room temperature strength of Fe-40Al containing nanocrystalline oxide particles", *Acta Materialia*, Vol. 51, pp. 5187–5197, 2003.
- [۱۵] ع. حاج علیلو، ع. سعیدی و م. عباسی، "تولید کاربید تیتانیوم و نانوکامپوزیت TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با استفاده از روتیل به روش سنتز احتراقی و آلیاژسازی مکانیکی"، فصلنامه علمی پژوهشی فرایندهای نوین در مهندسی مواد "سال چهارم، شماره اول، بهار ۱۳۸۹.
- [16] V. Gauthier, F. Bernard, E. Gaffet, C. Josse & J. Larpin, "In-situ time resolved X-ray diffraction study of the formation of the nanocrystalline NbAl<sub>3</sub> phase by mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis reaction", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 272, pp. 334–341, 1999.
- [۱۷] ع. حیدری مقدم، ح. یوزباشی زاده، و. دشتی زاده و ع. کفلو، "سنتز ترکیب بین فلزی نانو ساختار Zr<sub>3</sub>Co با خاصیت جذب بالا به روش آلیاژسازی مکانیکی"، فصلنامه علمی پژوهشی فرایندهای نوین در مهندسی مواد، سال نهم، شماره سوم، پاییز ۱۳۹۴.
- [18] R. Sedighi, R. Rajabi & S. M. Rabiei, "ynthesis 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.
- [19] E. J. Minay, I. Pong, H. B. McShane & R. D. Rawlings, "Multiphase niobium aluminides fabricated via reaction synthesis", *Journal of Materials Science*, Vol. 41, pp. 5712–5717, 2006.
- [20] T. Mousavi, F. Karimzadeh & M. H. Abbasi, "Synthesis and characterization of nanocrystalline NiTi intermetallic by mechanical alloying", Vol. 487, pp. 46–51, 2008.
- [21] G. Williamson & W. Hall, "X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram", *Acta Metallurgica*, Vol. 1, pp. 22–31, 1953.

## Study and investigation on the formation of NbAl<sub>3</sub>-based nanocomposite reinforced by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles: microstructural and thermal analysis investigation

Hossein Mostaan<sup>1\*</sup>, Mahdi Rafiei<sup>2</sup>, Mohammad Hasan Abbasi<sup>3</sup>, Fathollah Karimzadeh<sup>3</sup>

1- Assistant Professor, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Arak, Markazi, Iran

2- Assistant Professor, Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran

3- Professor, Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

\*Corresponding author: h-mostaan@araku.ac.ir

### Abstract

The aim of this research is fabrication of NbAl<sub>3</sub>-based nanocomposite via mechanical alloying in order to increase its toughness and high-temperature strength. For this purpose, mixtures of 49 wt.% of aluminum and 51 wt.% of niobium oxides were mixed and mechanically alloyed. Phase evolutions, microstructure and morphology of powder particles during milling were studied using X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). In order to study the thermal behavior of powder particles, annealing treatment and differential thermal analysis (DTA) were carried out. It was found that the reaction between aluminum and niobium oxide is explosive and during this reaction NbAl<sub>3</sub>-based nanocomposite reinforced by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle is formed. The as-blended powders were studied by DTA and the results showed that in this condition NbAl<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite is formed within two stages. At the first step, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is reduced by aluminum. At the second step, the retained aluminum is reacted by niobium and finally NbAl<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite is formed. Observations by TEM revealed formation of nanostructure and Nano-sized reinforcement particles.

### Keywords:

Mechanical Alloying, Nanocomposite, Niobium Alloys, Transmission Electron Microscope.

Journal homepage: [ma.iaumajlesi.ac.ir](http://ma.iaumajlesi.ac.ir)

### Please cite this article using:

Hossein Mostaan, Mahdi Rafiei, Mohammad Hasan Abbasi, Fathollah Karimzadeh, Study and investigation on the formation of NbAl<sub>3</sub>-based nanocomposite reinforced by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles: microstructural and thermal analysis investigation, in Persian, New Process in Material Engineering, 2018, 12(2), 51-61.