# مطالعه و بررسی تشکیل نانو کامپوزیت زمینه بین فلزی NbAl<sub>3</sub> با ذرات تقویت کننده Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 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: ۱۳۹۵/۱۳/۱۶، تاریخ پذیرش:۱۳۹۵/۰۵/۱

### چکیدہ

هدف از انجام این پژوهش، تولید نانو کامپوزیتی با زمینه NbAl3 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 نیوبیوم 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 نیوبیوم به صورت انفجاری بوده که در نتیجه این واکنش ناو کامپوزیت زمینه بین فلزی NbAl3 با ذرات تقویت کننده Al2O3 شکل میگیرد. مخلوط پودری آسیاب نشده نیز توسط DTA مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج نشان داد در این شرایط تشکیل کامپوزیت NbAl3/Al2O3 در دو مرحله صورت می گیرد. در مرحله اول اکسید نیوبیوم پنج ظرفیتی توسط آلومینیوم موجود در سیستم احیا شده و نیوبیوم تشکیل می شود. در مرحله دوم آلومینیوم باقیمانده از واکنش با نیوبیوم تولید شده که در نیوبیوم با موزیت NbAl3/Al2O3 در دو مرحله صورت می گیرد. دم مرحله اول اکسید نیوبیوم پنج ظرفیتی توسط آلومینیوم موجود در سیستم احیا شده و نیوبیوم تشکیل می شود. در مرحله می دوم آلومینیوم باقیمانده از واکنش با نیوبیوم تولید شده وارد واکنش شده که در نهایت کامپوزیت دورات تقویت کناده نانومتری را تأیید می نماید.

> **واژههای کلیدی:** آسیاب کاری، نانوکامپوزیت، آنالیز حرارتی افتراقی، ترکیب بین فلزی.

#### ۱- مقدمه

نظور [۱]. از آنجا که سوپرآلیاژهای پایه نیکل به طور معمول در محدوده دمایی ۲m، ۰/۹ Tm، نقطه ذوب برحسب درجه دف کلوین) استفاده میشوند، هرگونه افزایش دمای کاری این

تاکنون تلاش های بسیاری برای طراحی مواد پیشرفته به منظور استفاده در دماهای بالا مانند استفاده در تیغههای توربین، قطعات موتور هواپیما و...صورت گرفته است. این تلاش ها با هدف افزایش نسبت استحکام به وزن، انگیزه مضاعف پیدا کردهاند قطعات نیاز به طراحی یک مادهٔ 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 نیوبیوم میباشد. از آنجا که این آلیاژها توانایی تشکیل محلول جامد در کنار یک یا چند ترکیب بین فلزی را دارند تحت عنوان کامیوزیت های درجا شناخته میشوند [۳–۶]. در یک تقسیمبندی کلی آلیاژهای پایه نيوبيوم به چهار گروه تقسيم مي شوند، که عبارتند از: ۱- گروه Nb-Si-X، که توسط سیلیسیدهای نیوبیوم استحکام زيادي به دست مي آورند. ۲- گروه Nb-Cr-X، در این گروه فازهای لاوه (ترکیبات بین فلزي نيوبيوم و كروم) استحكام بالايي را پديد مي آورند. ۳- گروه Nb-Al-X، که به خاطر حضور آلومینایدهای نیوبیوم استحکام زیادی دارند. ۴– گروه Nb-Cr-Si-Al-X، در این گروه فازهای لاوه و سیلیسیدها، استحکام لازم را فراهم میسازند. مطالعه آلیاژهای گروه سوم هدف این پژوهش می باشد. در سیستم دوتایی نیوبیوم و آلومینیوم سه ترکیب بین فلزی Nb<sub>3</sub>Al، Nb<sub>2</sub>Al و NbAl<sub>3</sub> مشاهده می شود که هر سه طی یک تحول پریتکتیک تشکیل می شوند [۷]. در این میان Nb<sub>3</sub>Al بیشترین نقطه ذوب و NbAl<sub>3</sub> بیشترین استحکام را از خود نشان می دهند [۵]. از میان آلومیناید های شناخته شده، آلومیناید های نیوبیوم خواص مطلوبي نظير نقطه ذوب بالا، مدول الاستيك بالا، چگالي بسیار پایین تر نسبت به آلومینایدهای نیکل وآهن، 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 یذیری بسیار پایین می باشند [۱۰-۹]. 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 کامیوزیت، اشاره نمود [۱۲–۱۱].

بررسی ها نشان می دهد که تمامی موارد یاد شده باعث بهبود انعطاف پذیری و همچنین بهبود مقاومت خزشی در دمای بالا می شود [۱۳]. ذرات مختلفی برای استحکام بخشی ترکیبات آلومیناید نیوبیوم بکار گرفته شده است. مشخص شده است که از لحاظ ترمودینامیکی ترکیب بین فلزی نیوبیوم-آلومینیوم سازگاری مطلوبی را با ذرات سرامیکی دم2Al 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 [۱–۱۱، ۵۵–۱۲].

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 جهتدار اشاره کرد [۵٬۱۶٬۱۰–۱۸]. در سالهای اخیر تمرکز مطالعات صورت گرفته در مورد آلیاژهای پایه نیوبیوم، 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 نانوکامپوزیت، یکی از روش های مناسب در بین روش های اشاره شده میباشد. چرا که به خاطر نقطه ذوب بالای نیوبیوم (۲۴۶۸ درجه سانتیگراد) و همچنین نقطه جوش نسبتاً پایین آلومینیوم (۲۴۷۰ درجه سانتیگراد)، تولید این گروه از کامپوزیتها با روشهای حالت مذاب با محدودیتهای زیادی روبروست [۱۹]. همچنین تولید کامپوزیت با اندازه دانههای در ابعاد نانو توسط روشهای معمول ریخته گری امکانپذیر نمیباشد. یکی از جالبترین کاربردهای روش آلیاژسازی مکانیکی توانایی آن در تولید ساختارهای نانوکریستال میباشد [۲۰]. گزارشها نشان میدهد که اندازه دانهها در طی عملیات آلیاژسازی مکانیکی تا حد ۵ تا ۲۰ نانومتر کاهش می یابد. این روش همچنین باعث تسریع انجام واکنش های شیمیایی در

www.SID.ir

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.

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 کامپوزیت-های با اندازه دانههای در ابعاد نانو و همچنین سنتز مکانوشیمیایی نانو کامپوزیتهای پایه نیوبیوم صورت گرفته است. به همین خاطر به نظر میرسد که بررسی مکانیزم و ترمودینامیک تشکیل نانو کامپوزیتهایی با زمینه آلومینایدهای نیوبیوم و همچنین مشخصهیابی آنها نیاز به تحقیق و مطالعات بیشتری دارد. در این پژوهش نانو کامپوزیت NbAl<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با استفاده از واکنش پودرهای Al و کرهاه در یک آسیاب سیاره ای گلوله ای سنتز شد و فرایند سنتز این نانو کامپوزیت و همچنین پودر ای سنتز شد و فرایند سنتز این نانو کامپوزیت و همچنین پودر

## ۲- مواد و روش انجام تحقيق

همان گونه که بیان شد هدف از این پژوهش تولید نانوکامپوزیت های NbAl<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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-خراسان تهیه گردید. اندازه ذرات پودر در شکل (۱–الف) ارائه شده است. همان گونه که در این شکل مشاهده میشود مورفولوژی این پودر در شکل (۲–الف) ارائه است. الگوی پراش پرتو ایکس این پودر در شکل (۲–الف) آلورده شده است. پیکهای موجود در این الگوی پراش فقط

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



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

رفتار حرارتي ذرات يودر از يک کوره عمليات حرارتي (ساخت

شركت اكسايتون مدل EX.1700-3L) با دماي كارى حداكثر

۱۲۰۰ درجه سانتیگراد و قابلیت کنترل رژیم حرارتی استفاده شد. در ابتدا به منظور جلوگیری از اکسید شدن، چند گرم از

نمونه های پودری شکل در درون لوله هایی از جنس فولاد

زنگنزن ریخته شده و سر و ته آن با خم کردن و پرس کاملاً

بسته شد. به منظور جلوگیری از اکسیداسیدن 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 سربسته حاوی

نمونه ها 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 نمونه های مربوط به آزمون آنالیز حرارتی نمونه

نرخ گرم شدن آن ها در حین آنالیز حرارتی، عملیات حرارتی

می 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 دانههاا و همچنین میزان کرنش

ذرات پودر با استفاده از فرمول ویلیامسون–هال محاسبه شدند

[۲۱]. مقدار دمای آدیاباتیک (T<sub>ad</sub>) برای واکنش (۲) با استفاده

از رابطه ی (۱) تخمین زده شد [۱۱].

ها از ابتدا در کوره قرار می گرفتند و با نرخ مشخص مطابق با

اکسید نیوبیوم (Nb<sub>2</sub>O5) 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 نیوبیوم 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 نیوبیوم مصرفی به صورت اسفنجی است.

آلیاژسازی مکانیکی در یک آسیاب سیاره ای پر انرژی (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 ۲۰ 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 نسبت وزنی تنظیم شد. نمونه هایی در زمان های مشخص آسیاب کاری برداشته شد و توسط آزمون XRD در یک تفرق سنج نوع مشخصه یابی شد. مورفولوژی ذرات پودر و ساختار آنها توسط مشخصه یابی شد. مورفولوژی ذرات پودر و ساختار آنها توسط دستگاه ERT نوع (TEM و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) دستگاه فیلیپس مدل FEG مورد در بررسی قرار گرفت. جهت آماده سازی نمونه ها، ذرات پودر در یک محلول هیدرو کربنی (اتیلن گلیکول) غوطه ور شده و بر روی توری مسی بسیار کوچک قرار داده شد.

فرایند آنیل هم دما و همچنین آنالیز DTA (مدل STA BAHR 503) جهت مطالعه رفتار حرارتی پودرهای آسیاب شده انجام شد. جهت عملیات حرارتی نمونه ها و بررسی

$$\Delta H^{o}{}_{298} = \sum \left[ n_{p} \int_{298}^{T_{M}^{P}} C_{pS}^{P} dT + n_{d} \int_{298}^{T_{M}^{d}} C_{pS}^{d} dT \right] + \sum \left( n_{p} \Delta H_{M}^{P} + n_{d} \Delta H_{M}^{d} \right) + \sum \left[ n_{p} \int_{T_{V}^{P}}^{T_{ad}} C_{pL}^{P} dT + n_{d} \int_{T_{V}^{P}}^{T_{ad}} C_{pL}^{d} dT \right]$$
(1)

www.SID.ir

که در این رابطه  $\Delta H$  تغییر انتالپی واکنش،  $n_p$  و  $n_p$  کسر مولی محصولات و رقیق کننده ها،  $T_m^P$  و  $T_M^A$  نقاط ذوب،  $C_{PL}^P$  و  $\Delta H_M^2$  ظرفیت حرارتی در فاز مذاب و  $\Delta H_M^P \Delta H_M^P$  و  $\Delta H_M^{d}$ انتالپی ذوب محصولات و رقیق کننده ها می باشند.

۳- نتایج و بحث

**-1-7 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 نیوبیوم مخلوط و آلیاژسازی مکانیکی گردید. در این مرحله نیز با توجه به حضور درصد قابل توجه فاز سرامیکی 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 آلومينا مي باشد. مقدار ۴۰ درصد حجمي توسط محاسبات با چگالی تئوری آلومینا و NbAl صورت گرفته است. در حین آسیابکاری در صورت مهیا شدن شرایط لازم، واکنش مكانوشيميايي ميان, Nb2O5 و آلومينيوم مطابق رابطه زير اتفاق می افتد.

$$28Al+3Nb_2O_5 \rightarrow 5Al_2O_3 + 6NbAl_3 \tag{(Y)}$$

$$\Delta G^{\circ} = \text{-YANY/YY} + \text{*/AFNYT} (kJ/mol) \tag{(7)}$$

این واکنش دارای تغییرات آنتالبی و انرژی آزاد منفی است. یعنی در صورتی که شرایط برای انجام واکنش مهیا باشد واکنش در جهت تشکیل NbAl3 انجام می شود. واکنش (۲) را می توان به دو واکنش احیای اکسیدنیوبیوم توسط آلومینیوم (واکنش ۴) و

$$10Al+3Nb_2O_5 \rightarrow 5Al_2O_3 + 6Nb \tag{(f)}$$

(۵)

3Al+Nb→NbAl<sub>3</sub>

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 واکنش ها، این واکنش ها از نظر ترمودینامیکی در دمای اتاق قابل انجام بوده و گرمازا می باشند. فرایند آلیاژسازی مکانیکی می تواند با ایجاد مسیرهایی با نفوذ پذیری بالا وکاهش انرژی اکتیواسیون واکنش، ایجاد فصل مشترک گسترده میان واکنش دهنده ها و حذف دینامیکی و شکست مکرر ذرات پودر و افزایش موضعی دما باعث بهبود سینتیک واکنش شود [11]. شکل (۳) الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه مورد نظر را پس از زمانهای مختلف آسیاب کاری نشان میدهد.



www.SID.ir

از آنجا که اساساً دمای آدیاباتیک انجامپذیری فرایند مکانوشیمیایی را پیش بینی می کند، لذا برای پی بردن به وضعیت انجام واکنش (۲) دمای آدیاباتیک آن از طریق رابطه (۱) محاسبه گردید. دمای آدیاباتیک واکنش (۲) در حدود ۲۵۲۵ درجه سانتیگراد محاسبه شد که با توجه به معیارهای ترمودینامیکی امکان انجام واکنش به صورت احتراقی درحین آسیاب کاری وجود دارد [۲۲]. در واقع در مراحل ابتدایی آسیاب کاری، مخلوط پودرها بطور کامل در ابعاد میکرونی (و تی کمتر) با هم آمیخته می شوند و پس از رسیدن به سطح انرژی کافی، واکنش شروع شده و به صورت خود پیشرونده انجام می شود.

## ۲-۲- تغییرات موروفولوژی ذرات پودر

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





شکل (۴): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ذرات پودر: (الف): اکسید نیوبیوم، (ب): آلومینیوم و مخلوط Nb<sub>2</sub>O5-49wtl Al از این پودرها که به مدت زمانهای، (ج): ۲ و (د): ۱۰ و م) ۱۵ ساعت آسیاب شده اند

همان طور که مشاهده می شود انجام آسیاب کاری تا مدت زمان ۵ ساعت تنها باعث کاهش ارتفاع پیکهای آلومینیوم و اکسیدنیوبیوم و افزایش پهنای آنها شده که گویای کاهش اندازه دانه و افزایش کرنش های الاستیک داخلی ذرات پودر در اثر آسیاب کاری است. کاهش اندازه دانهها تا مقیاس نانومتری و نیز افزایش چگالی عیوب کریستالی سبب تسریع در سینتیک واکنشها میگردد [۲۲]. اندازه دانه های Nb<sub>2</sub>O5 و آلومینیوم پس از گذشت ۵ ساعت از زمان آسیابکاری به ترتیب ۷۷ و ۸۱ نانومتر توسط روش ويليامسون–هال تخمين زده شد. به نظر مي رسد که با افزایش زمان آسیابکاری، انرژی اکتیواسیون لازم برای احیای Nb<sub>2</sub>O5 فراهم گردیده و آلومینیوم می تواند با اکسید نیوبیوم مطابق با واکنش (۴) واکنش دهد و تولید نیوبیوم و اکسید آلومینیوم نماید. در اثر انجام این واکنش گرمای زیادی توليد مي شود. لذا در اين لحظه شرايط مساعد براي انجام واكنش ميان نيوبيوم و آلومينيوم اضافى در اين سيسيتم مهيا شده و مطابق با واکنش (۵) ترکیب بین فلزی NbAl<sub>3</sub> تولید می شود. در شکل (۳) نیز مشاهده می شود که در الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه ۱۰ ساعت آسیابکاری شده پیکهای پراش مربوط به فازهای NbAl<sub>3</sub> و آلومینا ظاهر گردیده و دیگر اثری از پیکهای اولیه در الگوی پراش دیده نمی شود. همان گونه که در بخش های قبل ذکر گردید، NbAl<sub>3</sub> دارای ساختار کریستالی DO22 می باشد. پیک های پراش ابرشبکه مربوط به این فاز در الگوی XRD مشاهده نمی شود که نشان دهنده ساختار كريستالي نامنظم اين فاز مي باشد. افزايش زمان آلیاژسازی تا ۱۵ ساعت اثر مشخصی بر روی ترکیب فازی نداشته اما باعث افزایش پهنای پیک های XRD می شود. واکنش های مکانوشیمیایی در جریان آسیاب کاری به دو صورت قابل انجام هستند [۲۲]:

الف) واکنش هایی که دمای آدیاباتیک آنها بالاتر از ۱۵۲۷ درجه سانتیگراد بوده و به صورت احتراقی انجام می شوند. ب) واکنش هایی که دمای آدیاباتیک آنها کمتر از ۱۰۲۷ درجه سانتیگراد بوده و به صورت تدریجی انجام می شوند.

www.SID.ir

ملاحظه می گردد که ذرات آلومینیوم و اکسید نیوبیوم در ابتدا به ترتیب دارای مورفولوژی زاویه دار و اسفنجی می باشند. اما پس از گذشت ۲ ساعت از زمان آسیابکاری (قبل از وقوع واکنش میان آلومینیوم و اکسید نیوبیوم)، ذرات پودری به یکدیگر جوش سرد خورده و تا حدی آگلومره شده اند. در این حالت متوسط اندازه ذرات پودر در حدود ۳ میکرومتر می باشند و توزیع اندازه ذرات نیز نسبتا یکنواخت به نظر می رسد. انجام آسیاب کاری در زمانهای بالاتر باعث افزایش اندازه ذرات پودر می شود. این فرآیند آسیاب کاری انجام می شود. پس از گذشت ۱۵ ساعت از زمان آسیاب کاری اندازه ذرات مجددا کاهش می یابد، نرخ جوش سرد و شکست ذرات بودر نانو کامپوزیت تولیدی در این حینی می رسد. اندازه ذرات پودر نانو کامپوزیت تولیدی در این

# ۳-۳- بررسی ریزساختار توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری

به منظور بررسی ساختار داخلی نانو کامپوزیت NbAl3/Al2O3 از میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد. شکل (۵-الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری زمینه روشن از پودر نانو کامپوزیت که به مدت زمان ۱۵ ساعت آسیاب شده است را نشان می دهد. همان گونه که مشاهده می شود دو فاز مجزا، که نیکی تیره رنگ و دیگری روشن است، در آن قابل تشخیص است. با توجه به اینکه این نانو کامپوزیت دارای زمینه بین فلزی می باشد، لذا فاز روشن در این تصویر مربوط به فاز NbAl3 باشد و فاز تیره رنگ مربوط به آلومینا می باشد. توسط محققین مختلف گزارش شده است که ذرات آلومینای تولید شده در طی انجام واکنش مکانوشیمیایی در ابعاد نانومتری می باشد آلومینای تولید شده در طی واکنش (۲) بسیار ریز و در ابعاد نانومتری می باشند. شکل (۵) ب نشان دهنده تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری زمینه تاریک از نمونه مذکور

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 جهت گیری ترجیحی الگو در این شکل گویای نانوساختار بودن پودر کامپوزیتی سنتز شده میباشد.





شکل (۵): تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانو کامپوزیت: (الف): NbAl3/Al<sub>2</sub>O3 نصویر زمینه روشن، (ب):تصویر زمینه تاریک و (ج): الگوی پراش الکترونی

# ۴-۳- بررسی مکانیزم واکنش بین اجزا در مخلوط پودری Nb2O5-49wt% Al آسیاب نشده

جهت ارزیابی و بررسی عمیق تر نحوه وقوع واکنش میان آلومینیوم و اکسید نیوبیوم در این سیستم، آزمون DTA تا دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد با نرخ حرارت دهی ۱۰ درجه بر دقیقه انجام شد. نمودار DTA مربوط به مخلوط AI %Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-49wt قبل از آسیاب کاری در شکل (۶) آورده شده است.



49wt%Al آسیاب نشده: (الف): قبل از آنیل و (ب): پس از آنیل

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 می باشند. پیک گرمازای اول NbAl3/Al2O3 می باشند. ییک گرمازای اول مربوط به مرحله اول واکنش، یعنی واکنش احیای اکسید نیوبیوم مطابق واكنش ۴ می باشد. در این واكنش فلز نیوبیوم آزاد می شود. پیک گرمازای دوم نیز مربوط به واکنش میان نیوبیوم تولید شده در مرحله اول با آلومینیوم اضافی در سیستم، یعنی وقوع واکنش ۵، می باشد. در این مرحله در اثر واکنش بین نیوبیوم وآلومینیوم، ترکیب بین فلزی NbAl<sub>3</sub> 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 نیوبیوم توسط آلومینیوم احیا شده و پس از آن، نیوبیوم تولید شده با آلومینیوم اضافی در سیستم واکنش داده و ترکیب بین قلزی NbAl<sub>3</sub> تولید می گردد. چنین مکانیزمی در توليد كامپوزيت زمينه بين فلزى Fe,Ti)<sub>3</sub>Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) قبلا توسط رفیعی و همکارانش [۱۱] نیز گزارش گردیده است. لازم به ذکر است که اندازه دانه های کامیوزیت تولید شده در حین حرارت دهي در مقياس نانو نبوده بلكه در ابعاد ميكرومتري مي باشند.



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 قاعدتا مربوط به ذوب آلومینیوم موجود در سیستم می باشد. دو ییک گرمازای 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 یودری Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-49wt% Al آسياب نشده، تحت عمليات حرارتي آنيل 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 NbAl3 و Al<sub>2</sub>O3 در الگوی یراش ظاهر شده اند که نشان از وقوع واكنش ميان اكسيد نيوبيوم و آلومينيوم پس از انجام عمليات حرارتي 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. Sapegina, "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)Cr2 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 NbAl3 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 hightemperature 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)3Al–Al2O3 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 یژوهش نانو کامیوزیت NbAl<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> از طریق واکنش احياى اكسيد نيوبيوم توسط آلومينيوم سنتز شد و پودر نانو کامپوزیتی 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 نیوبیوم توسط آلومینیوم يصورت احتراقي اتفاق مي افتد. ۲- آسیابکاری مخلوط پودری Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-49wt% Al سبب می شود تا واکنش میان اکسید نیوبیوم و آلومینیوم پس از حدود ۴۵۰ دقیقه آسیابکاری و به صورت احتراقی خود پیشرونده صورت گیرد. محصول واکنش بین آلومینیوم و اکسید نیوبیوم در این ترکیب نانوکامپوزیت زمینه بین فلزی NbAl<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> می ىاشد. ۳– از آنالیز حرارتی مربوط به مخلوط یو دری %Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-49wt Al قبل از آسیابکاری می توان اظهار نمود که احتمالا واکنش تشکیل نانوکامیوزیت NbAl<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در دو مرحله انجام می شود. در ابتدا واکنش احیای اکسید نیوبیوم توسط آلومینیوم اتفاق مي افتد و سيس زمينه NbAl<sub>3</sub> تشكيل مي گردد. ۴- مشاهدات میکروسکوپ الکترونی عبوری از این نانو کامپوزیت نشان می دهد که توزیع ذرات نانومتری Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به طور یکنواخت بوده و حضور ذرات نانومتری در ترکیب را تأیید می نماید.

#### مراجع

- 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 Te51.3As45.7Cu3", Thermochimica 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/α-Al2O3 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–Al2O3 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/ $\alpha$ -Al2O3 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.

[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 NbA13 phase by mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis reaction", Materials Science and Engineering: A, Vol. 272, pp. 334–341, 1999.

- [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

#### Please cite this article using:

Hossein Mostaan, Mahdi Rafiei, Mohammad Hasan Abbasi, Fathollah Karimzadeh, Study and investigation on the formation of NbAl3-based nanocomposite reinforced by Al2O3 particles: microstructural and thermal analysis investigation, in Persian, New Process in Material Engineering, 2018, 12(2), 51-61.