

سنتز ترکیب بین فلزی نانوبلورین Al_3Zr با آلیاژسازی مکانیکی و عملیات حرارتی*

اسماعیل پورخورشید^(۱) محمدحسین عنایتی^(۲) فتح الله کریم زاده^(۳) محمدحسین پایدار^(۴)

چکیده

با توجه به پیشرفت‌های اخیر در صنایع امروزی مانند خودروسازی و هوافضا، نیاز به موادی که خواص مناسب مکانیکی خود را تا دماهای بالا حفظ می‌کنند، ضروری به‌نظر می‌رسد. توسعه‌ی روزافزون ترکیب‌های بین‌فلزی و کاربرد بیش از پیش این دسته از مواد، دلیلی برای این ادعا است. در این میان، ترکیب بین‌فلزی تری‌آلومیناید زیرکونیم به‌دلیل پایداری حرارتی، نسبت بالای استحکام به وزن، بسیار مورد توجه محققان بوده است. در این تحقیق، امکان تولید Al_3Zr به‌روش آلیاژسازی مکانیکی بررسی شد. نتایج نشان دادند که ترکیب بین‌فلزی Al_3Zr با انجام آلیاژسازی مکانیکی حتی به‌مدت زمان ۵۰ ساعت نیز تشکیل نمی‌شود، اما با انجام عملیات آسیاکاری به‌مدت ۱۰ ساعت و سپس، عملیات حرارتی در دمای $600^\circ C$ به‌مدت یک‌ساعت، ترکیب Al_3Zr تولید شد. با استفاده از رابطه‌ی ویلیامسون-هال، اندازه‌ی دانه‌های ترکیب Al_3Zr برابر با ۳۲ نانومتر محاسبه شد. این اندازه‌ی دانه تطابق خوبی با مشاهدات میکروسکپ الکترونی عبوری داشت.

واژه‌های کلیدی آلیاژسازی مکانیکی، ترکیب بین‌فلزی، Al_3Zr ، عملیات حرارتی.

Synthesis of Nanocrystalline Al_3Zr Intermetallic Compound by Mechanical Alloying and Heat Treatment

E. Pourkhorshid

M.H. Enayati

F. Karimzadeh

M.H. Paydar

Abstract

According to the recent technological developments in modern industries such as automotive and aerospace industries, the use of materials which can retain their mechanical properties at elevated temperatures is essential. Considerable developments which have been made on intermetallic compounds and their applications show that such industries need to use these materials. Nowadays, Zirconium tri-Aluminide intermetallic has attracted much attention due to its good thermal stability and high specific strength. In this study, Al_3Zr compound was produced by mechanical alloying. The results showed that no new phase is produced in the powder mixtures after 50 hours of mechanical alloying. After heat treating the mechanically alloyed powder at $600^\circ C$ for 1 hour, the Al_3Zr compound was formed. The grain size of the Al_3Zr compound was measured to be 32 nm.

Key Word Mechanical alloying, Intermetallic compounds, Al_3Zr , Heat treatment.

*نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۹/۶ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۵/۲۲ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده مسئول، دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.

(۲) استاد دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.

(۳) دانشیار دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.

(۴) استاد بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز.

مقدمه

فردی دارند و این خواص به ابعاد ساختار درونی آنها وابسته است. از آنجا که در مواد نانو ساختار کسر بالایی از اتم‌ها در نواحی فصل مشترک قرار دارند، پیش‌بینی می‌شود که خواص آنها تا حد زیادی به فصل مشترک وابسته باشد. از طرف دیگر، در فضا‌های نانومتری سازوکارهای متعارف مرتبط با خواص فیزیکی و مکانیکی مواد فعال نیستند و به همین دلیل، رفتار آنها اساساً دچار تغییر می‌شود [6]. برای تولید مواد نانو ساختار، روش‌های بسیار متفاوتی ارائه شده‌اند. از جمله‌ی آنها می‌توان به روش‌های شیمیایی [7]، فیزیکی [8]، و مکانیکی اشاره کرد.

از آنجا که آلیاژسازی مکانیکی فرایندی بسیار ساده، کاربردی، بدون احتیاج به انجام دستورالعمل‌های گسترده می‌باشد، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. تولید گسترده‌ی بزرگی از مواد از جمله محلول‌های جامد، فازهای بلورین بین‌فلزی، نانوبلورها و فازهای بی‌شکل، از قابلیت‌های این روش می‌باشد. از آنجا که این روش توانایی تولید آلیاژهای جدید با سنتز در حالت جامد و بدون نیاز به تبعیت از محدودیت‌های نمودارهای فازی تعادلی را داراست، بسیار مورد استفاده قرار گرفته است [9,10]. افزون بر این، انجام فرایند تولید ترکیب‌های بین‌فلزی در حالت جامد در مقایسه با روش‌های متداول مانند ریخته‌گری، مزیت‌های بسیار زیادی دارد. از جمله مزیت‌های این روش، می‌توان به جلوگیری از تبخیر شدن و از دست رفتن عناصر با نقطه‌ی ذوب پایین مانند آلومینیم به دلیل فشار بخار بالا، عدم وجود مشکلات ناشی از تفاوت در چگالی و نقطه‌ی ذوب دو عنصر حین ریخته‌گری و جلوگیری از اکسایش عناصر فعال، اشاره کرد. رسیدن به این شرایط در ریخته‌گری، به تجهیزات فراوانی نیاز دارد [11]. هدف از انجام پژوهش حاضر، تولید ترکیب تری آلومیناید زیرکونیم به صورت نانوبلورین با استفاده از روش آلیاژسازی مکانیکی بوده است.

در دهه‌های اخیر، تحقیقات و تلاش‌های زیادی برای توسعه‌ی مواد پیشرفته به خصوص آلیاژهای مورد استفاده در سازه‌های هواپیما، خودرو، بدنه‌ی موشک و مانند آن، صورت گرفته است. به دلیل قرارگیری آلیاژ در محدوده‌های دمایی بالا در برخی از این کاربردها، مشخصاتی نظیر حفظ استحکام بسیار مورد توجه بوده است. با این حال، در کنار این مشخصات، آنچه بیش از همه مورد توجه بوده است، رسیدن به نسبت بالای استحکام به وزن می‌باشد. تاکنون تلاش‌های فراوانی برای طراحی و تولید مواد پیشرفته با قابلیت کاربرد در دمای محیط و دماهای بالا شده است. این تلاش‌ها با هدف افزایش نسبت استحکام به وزن، گسترش فراوانی یافته‌اند. از جمله‌ی این مواد، می‌توان به سرامیک‌های پیشرفته و ترکیب‌های بین‌فلزی اشاره کرد. ترکیب‌های بین‌فلزی، مواد مهندسی نسبتاً جدیدی هستند که خواص ویژه و منحصر به فردی از جمله قابلیت کارکرد در دمای بالا، خواص مکانیکی مناسب، نسبت بالای استحکام به وزن و مقاومت به سایش مطلوب، دارند [1]. در بین ترکیب‌های بین‌فلزی، آلومینایدها جزو دسته‌ی موادی هستند که به دلیل خواص مطلوبی مانند چگالی بسیار کم، استحکام ویژه‌ی عالی و مقاومت به خوردگی بالا، بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند [2]. در این میان، تری آلومیناید زیرکونیم (Al_3Zr) به دلیل خواص کم‌نظیری که دارد، بیش‌تر استفاده شده است. این ترکیب با خواصی نظیر نقطه‌ی ذوب بسیار بالا، چگالی پایین، مقاومت به خوردگی بسیار زیاد و پایداری حرارتی فوق‌العاده، دارای کاربردهای بسیار متنوعی در زمینه‌های مختلف می‌باشد [3]. از جمله عیب‌های این دسته از مواد، می‌توان به شکنندگی آنها اشاره کرد. بنابراین، بسیاری از تحقیقات در زمینه‌ی بهبود این عیب متمرکز شده‌اند [4].

تولید مواد فوق‌الذکر در ابعاد نانو، یکی از مهم‌ترین کارهایی است که انجام می‌شود [5]. مواد نانو ساختار نسبت به مواد معمولی، خواص منحصر به

مواد و روش انجام پژوهش

در این پژوهش، از پودر فلزات آلومینیم و زیرکونیم به منظور تولید ترکیب بین‌فلزی نانوساختار Al_3Zr استفاده شد. مشخصات مواد اولیه، در جدول (۱) ارائه شده است. از آنجا که در مرحله آلیاژسازی مکانیکی پودرهای فلزی، به خصوص پودرهای فلزات نرم مانند آلومینیم، مواد به سطح گلوله‌ها و سطح درونی محفظه می‌چسبند، از اسید استتاریک به عنوان عامل کنترل فرایند برای رفع این عیب و جلوگیری از اتلاف انرژی و پودر، استفاده شد. این ماده با ایجاد یک لایه روی سطح ذرات پودر، از به هم چسبیدن آن‌ها جلوگیری می‌کند. در این پژوهش، از یک درصد وزنی اسید استتاریک در تمامی مراحل آلیاژسازی مکانیکی استفاده شد. فرایند آلیاژسازی مکانیکی در یک آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای انجام شد. محفظه‌های آسیاکاری و گلوله‌ها از جنس فولاد پُرکروم انتخاب شدند. پنج عدد گلوله در آسیاکاری به کار رفت. برای جلوگیری از اکسایش پودرها حین آلیاژسازی مکانیکی در تمامی مراحل آلیاژسازی، از گاز آرگون خالص به عنوان گاز محافظ استفاده شد. جزئیات دستگاه و شرایط فرایند، در جدول (۲) آورده شده است. به منظور انجام عملیات حرارتی، از یک کوره‌ی لوله‌ای شکل با گاز آرگون استفاده شد. برای این منظور، پودرها درون لوله‌ی فولادی قرار داده شد و پس از درزبندی لبه‌ها و به‌دما رساندن کوره، پودرها به مدت یک ساعت درون کوره قرار گرفت. به منظور بررسی تحولات فازی حین آلیاژسازی مکانیکی و عملیات حرارتی و تعیین اندازه‌ی دانه‌ها، از آزمون پراش پرتوی ایکس استفاده

شد. آزمون پرتوی ایکس با استفاده از دستگاه فیلیپس با پرتویی با طول موج $1/5405$ آنگستروم انجام گرفت. شناسایی فازهای موجود در هر نمونه با استفاده از نرم‌افزار ایکسپرت انجام شد. رفتار حرارتی نمونه‌ی آسیاکاری شده به وسیله‌ی دستگاه تحلیل حرارتی (DSC) مدل سیتارام بررسی شد. به منظور بررسی ریزساختار نمونه‌ها، از میکروسکپ الکترونی روبشی مدل Philips-XL30 و میکروسکپ الکترونی عبوری استفاده شد. برای محاسبه‌ی اندازه‌ی دانه‌ها، از رابطه‌ی ویلیامسون- هال استفاده شد. با استفاده از رابطه‌ی ویلیامسون- هال (رابطه‌ی ۱) و الگوی پراش پرتوی ایکس، اندازه‌ی دانه و کرنش در ذرات پودر آسیاکاری شده به دست آمد:

$$\beta \cos\theta = \frac{k\lambda}{d} + 2A\epsilon \sin\theta \quad (1)$$

در این رابطه، β پهنای پیک در نیمه‌ی ارتفاعی آن بر حسب رادیان، θ زاویه‌ی پراش، k مقدار ثابت و برابر با $0/9$ ، λ طول موج به کار رفته در آزمون ($1/5406$ آنگستروم)، ϵ کرنش کش‌سان میانگین، A ضریبی که به نحوه‌ی توزیع تغییر شکل کش‌سان بستگی دارد (برابر با یک برای نابجایی‌ها) و d اندازه‌ی متوسط دانه‌ها می‌باشند. اگر تغییرات $\beta \cos\theta$ بر حسب $\sin\theta$ رسم شود، خطی به دست می‌آید که شیب آن کرنش میانگین شبکه خواهد بود و عرض از مبدا آن اندازه‌ی متوسط دانه‌ها را نشان می‌دهد. برای محاسبه‌ی اندازه‌ی ذرات پودر در مراحل مختلف آزمون، از نرم افزار ImageJ استفاده شد.

جدول ۱ مشخصات پودرهای آلومینیم و زیرکونیم مورد استفاده در این تحقیق

نوع پودر	آلومینیم	زیرکونیم
درصد خلوص	۹۹/۵	۹۹/۷
مُرفولوژی	نامنظم	زاویه‌دار
اندازه‌ی ذرات (میکرون)	۶۰-۱۰۰	۲۰-۱۰۰
محل تهیه	متالورژی پودر خراسان	زیرکونیم اصفهان

جدول ۲ جزئیات دستگاه و شرایط آلیاژسازی مکانیکی

۵۰۰	سرعت حرکت دستگاه (دور در دقیقه)
۹۰	قطر محفظه (میلی متر)
	جنس محفظه و جنس گلوله
۱۲۰	حجم محفظه (میلی متر)
۵	تعداد گلوله‌ها
۲۰	قطر گلوله‌ها (میلی متر)
۱۰:۱	نسبت گلوله به پودر
۱۶	جرم پودر (گرم)
آرگون	محیط

بنابراین، فاصله‌ی صفحه‌های بلوری در نقاط مختلف به میزان‌های متفاوت تغییر می‌کند و به دنبال آن، در آزمون پراش پرتوی ایکس، پهن‌شدگی پیک‌ها اتفاق می‌افتد [9,10].

افزون بر این، چگالی نابجایی‌ها حین آلیاژسازی مکانیکی افزایش می‌یابد. به منظور کاهش انرژی آزاد، این نابجایی‌ها به صورت مرزهای فرعی آرایش می‌یابند و یک ساختار سلولی تشکیل می‌دهند. با افزایش زمان آلیاژسازی مکانیکی و تولید نابجایی‌های بیش‌تر، به تدریج مرزهای فرعی بیش‌تر می‌شوند و به مرزهایی با زاویه‌ی زیاد تبدیل می‌شوند [9,10]. ذکر این نکته ضروری است که هم‌زمان با تولید نابجایی‌ها و عیب‌های شبکه، به دلیل افزایش دمای موضعی در نمونه ناشی از برخورد‌ها، بازیابی و حذف عیب‌ها نیز رخ می‌دهد. در مراحل اولیه‌ی آلیاژسازی مکانیکی، نرخ تولید عیب‌ها بسیار بیش‌تر از حذف آن‌ها می‌باشد، اما با گذشت زمان، سرعت تولید عیب‌ها کاهش و در مقابل، سرعت حذف آن‌ها افزایش می‌یابد. پس از آلیاژسازی مکانیکی به مدت ۲۰ ساعت، ترکیب بین فلزی جدید تشکیل می‌شود. در واقع، تشکیل $Al_{9.83}Zr_{0.18}$ که یک ترکیب بین فلزی شبه پایدار است، ناشی از حل شدن بسیار اندک زیرکونیم در شبکه‌ی آلومینیم می‌باشد. این ترکیب تا ۵۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی ثابت باقی می‌ماند و در این مدت، ترکیب مورد نظر (Al_3Zr) تولید نمی‌شود.

پیش‌بینی می‌شود که ترکیب $Al_{9.83}Zr_{0.18}$ یک

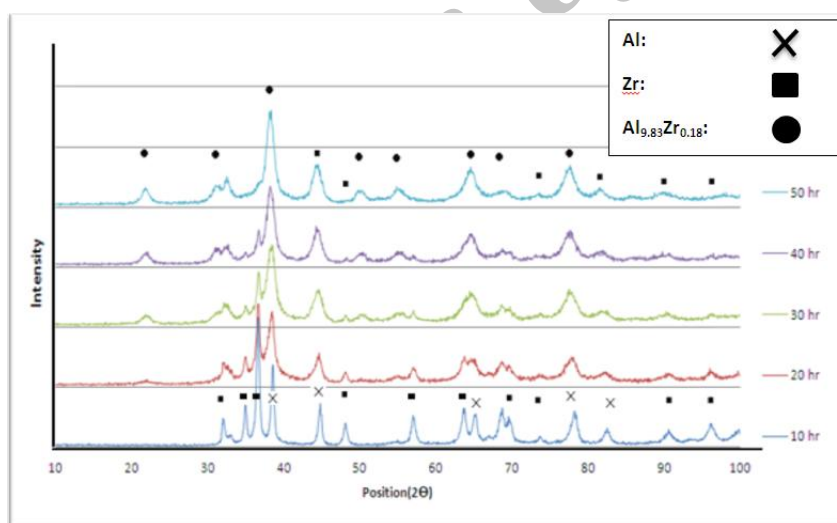
نتایج و بحث آلیاژسازی مکانیکی

در مرحله‌ی اول، به منظور تولید ترکیب بین فلزی Al_3Zr ، پودرهای آلومینیم و زیرکونیم خالص با نسبت اتمی معادل $Al_{75}Zr_{25}$ مخلوط شدند و به مدت زمان ۵۰ ساعت تحت آلیاژسازی مکانیکی قرار گرفتند. آزمون پراش پرتوی ایکس پس از زمان‌های مختلف آلیاژسازی مکانیکی، انجام شد.

شکل (۱)، الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به مخلوط پودر با نسبت اتمی $Al_{75}Zr_{25}$ را در زمان‌های مختلف آلیاژسازی مکانیکی نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، برای مخلوط پودری که ۱۰ ساعت تحت آلیاژسازی مکانیکی قرار گرفته است، تنها پیک‌های مربوط به زیرکونیم و آلومینیم خالص مشاهده می‌شوند. با افزایش زمان آلیاژسازی، شدت پیک‌های مربوط به آلومینیم خالص به تدریج و تا زمان ۵۰ ساعت کاهش می‌یابد و پس از زمان ۵۰ ساعت، همه‌ی این پیک‌ها محو شده‌اند. از طرف دیگر، پیک‌های مربوط به زیرکونیم خالص تا ۵۰ ساعت باقی مانده‌اند و تنها با افزایش زمان آلیاژسازی مکانیکی، پهن‌تر شده‌اند. علت این پدیده می‌تواند کاهش اندازه‌ی دانه‌ها و افزایش عیب‌های شبکه مانند نابجایی‌ها، جاهای خالی و به‌طور کلی، افزایش کرنش درونی باشد که حین آلیاژسازی مکانیکی رخ می‌دهند. به‌طور کلی، عیب‌های ایجاد شده در مرحله‌ی آلیاژسازی مکانیکی باعث تولید کرنش الاستیک در شبکه می‌شوند.

شناسایی و گزارش کرده‌اند که در مراحل ابتدایی انجام آلیاژسازی مکانیکی، یک ترکیب شبه پایدار تولید می‌شود که تولید محصول نهایی را به تأخیر می‌اندازد. آن‌ها مدعی شده‌اند که برای جلوگیری از تولید این ترکیب شبه پایدار ناخواسته در مراحل اولیه آلیاژسازی، انرژی بیش‌تری را می‌باید به مخلوط پودری وارد کرد [15]. بنابراین، پیش‌بینی می‌شود که برای تولید ترکیب Al_3Zr به زمان‌های بیش‌تر و یا افزایش انرژی دستگاه آسیاکاری نیاز است. از آنجا که استفاده از این دو روش چندان مقرون به صرفه نیست، روش‌های دیگری مورد نظر قرار گرفتند. راه دیگر، فعال‌سازی مخلوط پودرها با آسیاکاری آن‌ها به مدت زمان کافی و سپس، انجام عملیات حرارتی پودرهای فعال شده می‌باشد. به منظور تعیین دقیق دمای عملیات حرارتی، از تحلیل حرارتی استفاده شد.

ترکیب بین‌فلزی شبه پایدار در راستای تولید تری‌آلومیناید زیرکونیم باشد و تولید آن، تشکیل تری‌آلومیناید زیرکونیم را به تعویق می‌اندازد [12]. افزون بر این، نرخ نفوذ زیرکونیم در زمینه‌ی آلومینیم (جدول ۳) بسیار کم است. بنابراین، نفوذ بیش‌تر زیرکونیم در آلومینیم به‌کندی صورت می‌گیرد و تولید Al_3Zr به تعویق می‌افتد [13]. پیش از این، تشکیل فازهای شبه پایدار در مسیر تولید تری‌آلومینیدهای عناصر واسطه با فرایند آلیاژسازی مکانیکی گزارش شده است. یانگ و همکاران [14]، تولید تری‌آلومیناید نایوبیم را مطالعه و مشاهده کرده‌اند که در مراحل اولیه آلیاژسازی مکانیکی، ترکیب شبه پایدار Al_2Nb تولید می‌شود و این ترکیب تا زمان‌های طولانی آسیاکاری ثابت باقی می‌ماند. افزون بر این، آن و همکاران فازهای تولید شده حین آلیاژسازی مکانیکی مخلوط پودری آلومینیم به همراه ۱۰ درصد نایوبیم را



شکل ۱ الگوی پراش پرتوی ایکس از مخلوط پودری با نسبت اتمی $Al_{75}Zr_{25}$ در زمان‌های مختلف آلیاژسازی مکانیکی

جدول ۳ مقایسه‌ی سرعت نفوذ سیلیسیم و زیرکونیم در آلومینیم

عنصر	ضریب نفوذ در آلومینیم در دمای $400^\circ C$ (m^2/s)
زیرکونیم	$1/2 \times 10^{-10}$
سیلیسیم	$7/22 \times 10^{-6}$

تحلیل حرارتی

مستعان و همکاران [11]، در نتایج آزمون تحلیل حرارتی مربوط به مخلوط پودری آسیاکاری شدهی آلومینیم و نایوبیم، حضور پیک گرمازا در دمای کم‌تر از $400^\circ C$ را به آزاد شدن انرژی ذخیره شده در شبکه حین آلیاژسازی مکانیکی نسبت داده‌اند.

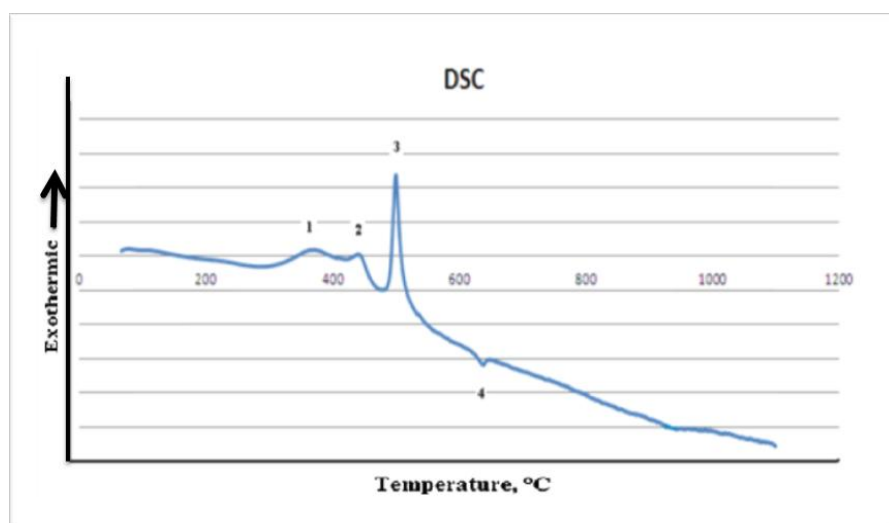
ترکیب تری‌آلومیناید زیرکونیم می‌تواند به دو شکل مجزا باشد، یکی مکعبی شبه‌پایدار و دیگری راست‌وجهی (تتراگونال) پایدار که تفاوت ناچیزی با ساختار مکعبی دارد. در مراحل جوانه‌زنی تری‌آلومیناید زیرکونیم از مخلوط پودری آلومینیم و زیرکونیم، ابتدا فاز شبه‌پایدار مکعبی با ساختار (Li_2) جوانه می‌زند و در ادامه، ساختار پایدار تری‌آلومیناید زیرکونیم از ساختار شبه‌پایدار آن جوانه می‌زند و رشد می‌کند. علت این پدیده آن است که به دلیل ساختار مکعبی فاز شبه‌پایدار، فصل مشترک آن تطابق خوبی با زمینهی آلومینیم دارد و این باعث کاهش انرژی جوانه‌زنی می‌شود. در ادامه‌ی فرایند و با تشکیل ترکیب تری‌آلومیناید با ساختار راست‌وجهی، انرژی کاهش بیش‌تری می‌یابد. در حقیقت، به‌نظر می‌رسد که پیک دوم در نمودار تحلیل حرارتی، مربوط به انرژی آزاد شده در اثر جوانه‌زنی تری‌آلومیناید شبه‌پایدار و پیک سوم در این نمودار، مربوط به تشکیل تری‌آلومیناید زیرکونیم پایدار باشد. مستعان و همکاران [11]، در تحقیق خود، حضور پیک گرمازا در دمای $450^\circ C$ را ناشی از تولید ترکیب نهایی تری‌آلومیناید نایوبیم و گرمای آزاد شدهی ناشی از آن گزارش کرده‌اند. افزون بر این، دس و شوارز [16]، نیز در تحقیق خود، موارد مشابهی را طی تولید تری‌آلومیناید زیرکونیم با استفاده از هیدرید زیرکونیم و آلومینیم با آلیاژسازی مکانیکی گزارش کرده‌اند. جوانه‌زنی فاز شبه‌پایدار مکعبی از مواد اولیه و در ادامه، تولید فاز پایدار راست‌وجهی از فاز شبه‌پایدار حین آزمون تحلیل حرارتی، از نتایج این تحقیق بوده است. این محققان، انتتالی تشکیل تری‌آلومیناید

به‌منظور تعیین دقیق دمای تشکیل Al_3Zr ، آزمون تحلیل حرارتی بر روی مخلوط پودری که به‌مدت زمان ۱۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی شده و تا حدود زیادی به صورت همگن در آمده بود، انجام شد. این آزمون از دمای اتاق تا دمای $1200^\circ C$ و با نرخ گرمایش $10^\circ C$ بر دقیقه انجام شد. در نمودار حاصل از آزمون تحلیل حرارتی (شکل (۲))، چهار پیک مشاهده می‌شود که سه پیک اولیه گرمازا هستند و چهارمین پیک گرماگیر است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیک چهارم که گرماگیر است، در دمای $650^\circ C$ پدیدار شده است. این پیک مربوط به پدیدهی ذوب آلومینیم موجود در ساختار است. از آنجا که حین گرم کردن ماده، سرعت گرمایش بر دمای واکنش‌ها مؤثر است و نیز، با انجام آسیاکاری دمای شروع واکنش‌ها به دلیل فعال شدن پودرها کاهش می‌یابد، وجود این میزان انحراف در دمای ذوب آلومینیم منطقی به‌نظر می‌رسد. از آنجا که در مخلوط پودری که به‌مدت زمان ۱۰ ساعت آسیا شده است، نسبت انرژی کرنشی ذخیره شده در شبکه به اندازهی بلورک $\left(\frac{E}{d}\right)$ بسیار بالاست، این نسبت با قرارگیری نمونه در دمای بالا کاهش می‌یابد. پدیدهی مرتبط با این رخداد، به‌شکل یک پیک گرمازا در نمودار تحلیل حرارتی مشاهده می‌شود. برای مقایسهی این نسبت با استفاده از رابطهی ویلیامسون-هال، میزان کرنش و اندازهی دانه‌ها قبل از تحلیل حرارتی و پس از آن به‌کمک الگوی پراش پرتوی ایکس محاسبه شد. این نسبت قبل از تحلیل حرارتی برابر با $\left(\frac{1}{m}\right) 126000$ بود که پس از آن تا دمای $600^\circ C$ ، به 48000 رسید. بنابراین، می‌توان گفت که اولین پیک در نمودار تحلیل حرارتی ناشی از حذف کرنش‌های درونی و رشد دانه‌ها است. تطابق این پیک با دمای بازیابی آلومینیم کارسرد شده که در محدوده دمایی $300^\circ C$ رخ می‌دهد، این موضوع را تأیید می‌کند.

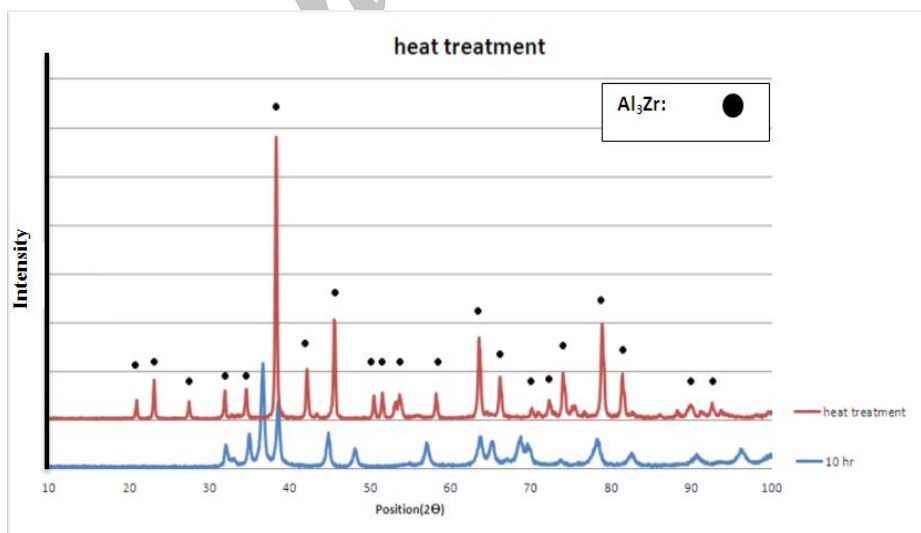
است. همان‌طور که دیده می‌شود، انجام این عملیات حرارتی باعث تولید ترکیب تری‌آلومیناید زیرکونیم به صورت کامل شده است و اثری از ترکیب شبه‌پایدار $Al_{9.83}Zr_{0.18}$ دیده نمی‌شود. در واقع، آنچه که پس از پیک سوم در شکل (۲) تولید شده است، ترکیب تری‌آلومیناید خالص می‌باشد.

زیرکونیم راست‌وجهی را به میزان ۱۴ کیلوژول بر مول گزارش کرده‌اند.

در ادامه، برای ارزیابی صحت نتایج به دست آمده، آزمون پراش پرتوی ایکس در مورد نمونه‌ای که تا دمای $600^{\circ}C$ تحت گاز محافظ حرارت دیده بود، انجام شد. نتایج این آزمون در شکل (۳) ارائه شده



شکل ۲ نتیجه‌ی آزمون تحلیل حرارتی از نمونه‌ی پودری با نسبت اتمی $Al_{75}Zr_{25}$ که به مدت زمان ۱۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی شده است



شکل ۳ الگوهای پراش پرتوی ایکس از نمونه‌ی ۱۰ ساعت آسیاکاری شده پس از عملیات حرارتی به مدت ۱ ساعت در دمای $600^{\circ}C$

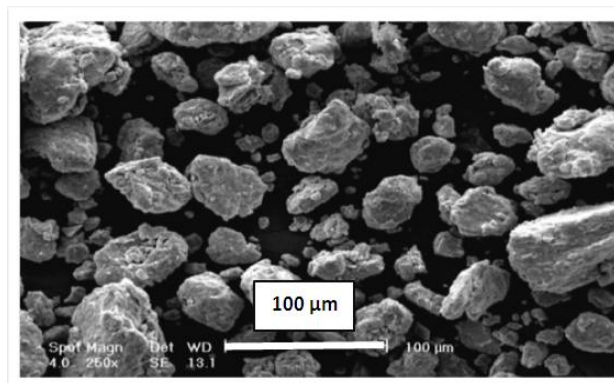
هم‌محور نمایان شده‌اند. در ادامه‌ی این پژوهش، اندازه‌ی بلورک‌های ترکیب نهایی تولید شده به‌روش مذکور، اندازه‌گیری شد.

اندازه‌گیری دانه‌ها در ترکیب Al_3Zr

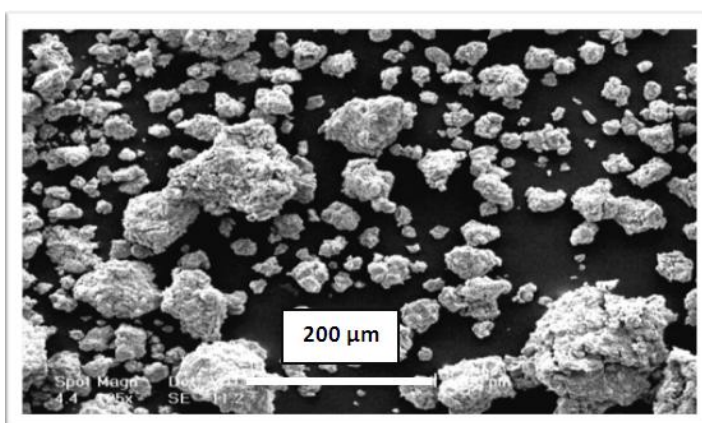
الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به پودر حاصل از عملیات حرارتی و آسیاکاری مجدد، در شکل (۷) مشاهده می‌شود. با استفاده از این الگو و رابطه‌ی ویلیامسون-هال (رابطه‌ی (۱))، اندازه‌ی دانه‌های Al_3Zr در پودر تولیدی محاسبه شد. شکل (۸)، رابطه‌ی ویلیامسون-هال را بر اساس اطلاعات به‌دست آمده از الگوی پراش پرتوی ایکس در شکل (۷)، نشان می‌دهد. بر این اساس، اندازه‌ی دانه‌ی نهایی این ترکیب برابر با ۳۲ نانومتر تخمین زده شد. به‌منظور ارزیابی دقت تخمین‌زنی اندازه‌ی دانه، ساختار ذرات پودر به‌کمک میکروسکوپ الکترونی عبوری بررسی شد. شکل (۹)، تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از محصول نهایی را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، اندازه‌ی دانه‌های موجود در ماده در گستره‌ی 35 ± 8 نانومتر قرار دارد که با نتایج حاصل از رابطه‌ی ویلیامسون-هال هم‌خوانی بسیار خوبی دارد. افزون بر این، در این تصویر، حلقه‌های پیوسته‌ی موجود در پراش الکترونی نمونه‌ی نهایی ساختار نانوبلورین محصول نهایی را تأیید می‌کند.

تغییرات شکل ذرات پودر حین آلیاژسازی مکانیکی و عملیات حرارتی

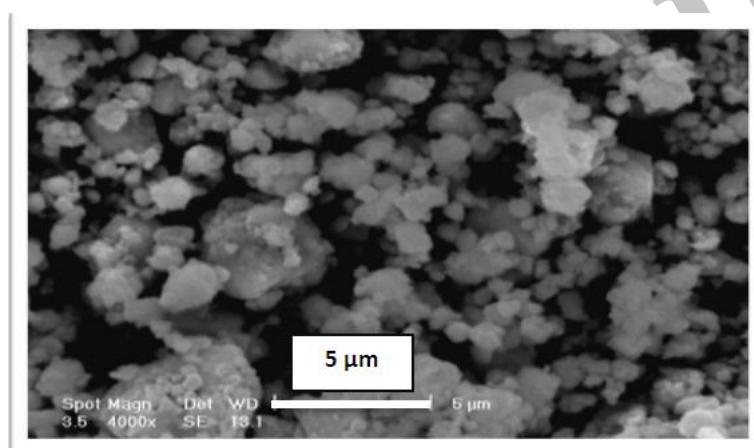
شکل (۴)، ذرات موجود در مخلوط پودر پس از ۱۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی را نشان می‌دهد. در اثر برخورد‌های متوالی بین ذرات پودر و گلوله‌ها که حین آسیاکاری اتفاق می‌افتد، شکل ذرات پودر اولیه تغییر کرده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری، شکل ذرات مخلوط نهایی تقریباً کروی با اندازه‌ی 30 ± 5 میکرون شده است. در شکل (۵)، شکل ذرات تری‌آلومیناید زیرکونیم پس از عملیات حرارتی نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ذرات پودر خوشه‌ای شده‌اند و این به‌دلیل وقوع پدیده‌ی تف‌جوشی در دمای بالا رخ داده است. افزون بر این، توزیع اندازه‌ی ذرات بسیار غیریکنواخت است. اندازه‌ی ذرات در این‌حالت، در گستره‌ی ۳۹ تا ۸۹ به‌دست آمد. با توجه به شکل ذرات پودر در این‌حالت، پودر مورد استفاده باید برای کاربردهای عملی اصلاح شود. برای این‌منظور، پودر به‌دست آمده از عملیات حرارتی به‌مدت زمان ۱۰ ساعت در آسیای سیاره‌ای قرار گرفت و آسیاکاری انجام شد. شکل (۶)، شکل ذرات ترکیب Al_3Zr را پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری را نشان می‌دهد. در این شکل، افزون بر این‌که اندازه‌ی ذرات ترکیب کوچک‌تر شده است (3 ± 2 میکرون)، توزیع اندازه‌ی آن‌ها یکنواخت‌تر شده است و ذرات با شکلی یکنواخت‌تر و



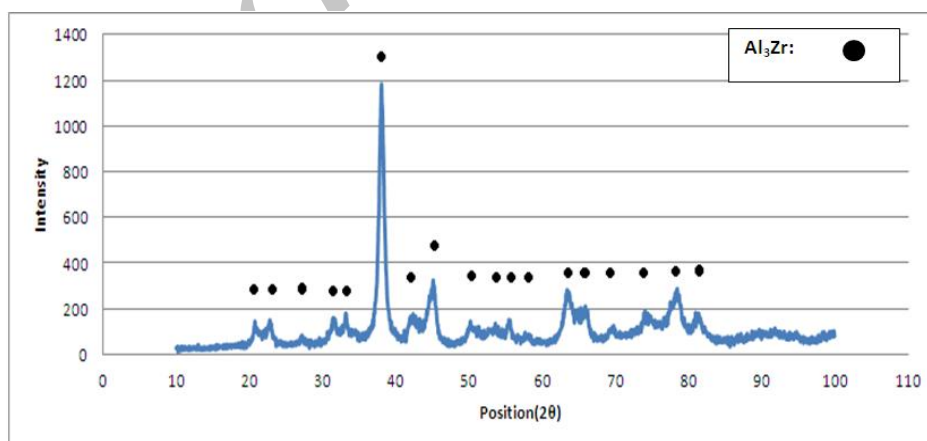
شکل ۴ ذرات در مخلوط پودری با نسبت اتمی $Al_{75}Zr_{25}$ پس از ۱۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی



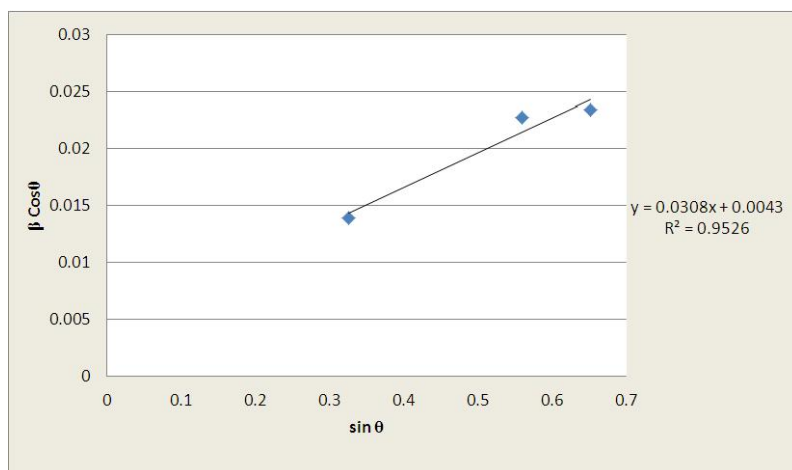
شکل ۵ ذرات پودر Al_3Zr پس از عملیات حرارتی به مدت زمان یک ساعت در دمای $600\text{ }^\circ\text{C}$



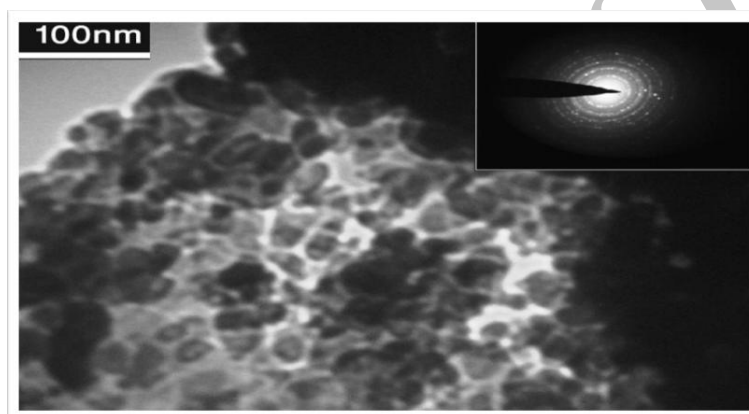
شکل ۶ ذرات پودر Al_3Zr پس از ۱۰ ساعت آسیابکاری مجدد



شکل ۷ الگوهای پراش پرتوی ایکس از Al_3Zr پس از عملیات حرارتی در دمای $600\text{ }^\circ\text{C}$ به مدت زمان یک ساعت و پس از ۱۰ ساعت آسیابکاری مجدد



شکل ۸ رسم رابطه‌ی ویلیامسون-هال برای نمونه‌ی Al_3Zr پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری مجدد



شکل ۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از ذرات پودر Al_3Zr به همراه الگوی پراش الکترونی

نتیجه‌گیری

۳- با استفاده از رابطه‌ی ویلیامسون-هال، اندازه‌ی دانه‌ی ذرات پودر Al_3Zr پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری اولیه، عملیات حرارتی به‌مدت زمان یک‌ساعت در دمای $600^\circ C$ و آسیاکاری نهایی به‌مدت ۱۰ ساعت، برابر با ۳۲ نانومتر محاسبه شد. تطابق مناسبی بین نتیجه‌ی این اندازه‌گیری با مشاهدات میکروسکوپ الکترونی عبوری وجود داشت.

۱- ترکیب بین‌فلزی Al_3Zr با انجام آلیاژسازی مکانیکی تا ۵۰ ساعت تشکیل نشد و دلیل آن، تولید ترکیب شبه‌پایدار $Al_{0.83}Zr_{0.18}$ و سرعت نفوذ اندک زیرکونیم در آلومینیم عنوان شد.
 ۲- با انجام عملیات آسیاکاری به‌مدت زمان ۱۰ ساعت و سپس، عملیات حرارتی در دمای $600^\circ C$ به‌مدت یک‌ساعت، ترکیب Al_3Zr تولید شد.

مراجع

1. Soboyejo., "Advanced structural materials. Properties, design optimization & applications", tailor & fancies group., (2007).

2. Das, S.K., "Intermetallic Compounds : Principles and Practice", Chichester., (1994).
3. Ferreira, S.C., Rocha, L.A., Ariza, E., Sequeira, P.D., Watanabe, Y., and Fernandes, J.C.S., "Corrosion behaviour of Al/Al₃Ti and Al/Al₃Zr functionally graded materials produced by centrifugal solid-particle method: Influence of the intermetallics volume fraction", *Corrosion Science*, Vol. 53, NO. 6 ,pp. 2058-2065, (2011).
4. Xu, G.H., Zhang, K.F., and Huang, Z.Q., "The synthesis and characterization of ultrafine grain NiAl intermetallic", *Advanced Powder Technology*, Vol. 23, NO. 3, pp. 366-371, (2012).
5. Koch, C.C., "Intermetallic matrix composites prepared by mechanical alloying—a review", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 244, NO. 1, pp. 39-48, (1998).
6. کریم زاده، ف.، "نانومواد خواص، تولید و کاربرد، جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان"، (۱۳۸۴).
7. Zheng, G., Cui, X., Zhang, W., Tong, Z., and Li, F., "Preparation of nano-sized Al₂O₃-2SiO₂ powder by sol-gel plus azeotropic distillation method", *Particuology*, Vol. 10, NO. 1, pp. 42-45, (2012).
8. Fox-Rabinovich, G.S., Yamamoto, K., Aguirre, M.H., Cahill, D.G., Veldhuis, S.C., Biksa, A., Dosbaeva, G., and Shuster, L.S., "Multi-functional nano-multilayered AlTiN/Cu PVD coating for machining of Inconel 718 superalloy", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204, NO. 15, pp. 2465-2471, (2010).
9. H, B., "Mechanically alloyed metals", *Materials Science and Technology*, Vol. 16, NO., pp. 1405-1411, (2000).
10. Suryanarayana, C., "Mechanical alloying and milling", *Progress in Materials Science*, Vol. 46, NO. 1-2, pp. 1-184, (2001).
11. Mostaan, H., Karimzadeh, F., and Abbasi, M.H., "Synthesis and formation mechanism of nanostructured NbAl₃ intermetallic during mechanical alloying and a kinetic study on its formation", *Thermochimica Acta*, Vol. 529, NO. 0, pp. 36-44, (2012).
12. Jena A.K , C.M.C., "Phase transformations in materials", Englewood Cliffs., New Jersey., (1994).
13. Knipling, K.E., "Development of a Nano scale Precipitation-Strengthened Creep-Resistant Aluminum Alloy Containing Trialuminide Precipitates", *materials Science and engineering northwestern university*, (2006).
14. Yang, H.-U., and Lee, K.-M., "Effects of ma processing variables on the fabrication of nanocrystalline Al₃Nb powders", *Metals and Materials*, Vol. 5, NO. 2, pp. 171-174, (1999).
15. Ahn, I.S., Kim, S.S., Park, M.W., and Lee, K.M., "Phase characteristics of mechanically alloyed Al-1 wt.%Nb alloy", *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 19, NO. 22, pp. 2015-2018, (2000).

16. Desch, P.B., Schwarz, R.B., and Nash, P., "Formation of metastable L12 phases in Al_3Zr and Al-12.5%X-25%Zr ($X \equiv Li, Cr, Fe, Ni, Cu$)", *Journal of the Less Common Metals*, Vol. 168, NO. 1, pp. 69-80, (1991).

Archive of SID