

تولید کامپوزیت‌های آلومیناید تیتانیوم تقویت شده با Al_2O_3 و $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_2\text{AlC}$ به وسیله سنتز انفجاری

ابوالفضل امیرکاوئی^{*} و علیرضا گلزار^۲

۱- مدرس، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف‌آباد، دانشکده مهندسی مواد، اصفهان، ایران

۲- مریبی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهر مجلسی، گروه مهندسی مواد، اصفهان، ایران

^{*}abolfazlamirkaveh@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۱۰/۲۳، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۰۱/۲۲)

چکیده

در این تحقیق تولید کامپوزیت‌های کامپوزیت Al_2O_3 - TiAl - Al_2O_3 - Ti_2AlC به روش سنتز انفجاری مورد مطالعه قرار گرفت. این کامپوزیت‌ها به طور موفقیت‌آمیزی با استفاده از پودرهای اولیه TiO_2 , Al و C سنتز شدند. برای مشخصه‌یابی محصول کامپوزیتی تولید شده از آنالیز تفرق اشعه ایکس (XRD) و جهت بررسی ریزساختار و تأیید فازهای تشکیل شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به آنالیز EDS استفاده گردید. نتایج نشان داد که واکنش ترمیتی TiO_2 با Al باعث تولید درجای کامپوزیت Al_2O_3 - TiAl می‌شود. با افزودن کربن به مخلوط ترمیتی، امکان تولید مستقیم Ti_2AlC بدون تشکیل محصولاتی نظیر TiC حاصل می‌شود. به دلیل وجود مقدار کم کربن در مخلوط ترمیت، Ti_2AlC مذاب در مجاورت ذرات کربن رسوب می‌کند. تصاویر SEM نشان داد که کامپوزیت Al_2O_3 - TiAl دارای ذرات Al_2O_3 یکنواخت و کوچکتر از $1 \mu\text{m}$ در زمینه آلومیناید تیتانیوم می‌باشد و در مورد کامپوزیت Al_2O_3 - TiAl - Al_2O_3 - Ti_2AlC یک ریزساختار ورقه‌ای با دانه‌های کشیده حاصل می‌شود.

واژه‌های کلیدی:

ستز احترافی، کامپوزیت Al_2O_3 - TiAl - Al_2O_3 - Ti_2AlC , کامپوزیت Al_2O_3 , ریزساختار.

نظیر Ti_2AlC و TiAl به دلیل ترکیب خواص فلزی و سرامیکی و ارائه خواصی نظیر هدایت حرارتی و الکتریکی خوب، مقاومت به شوک حرارتی، استحکام خمشی مناسب، پایداری حرارتی و مقاومت به اکسیداسیون در دمای بالا از Al_2O_3 جایگاه خوبی در مواد مهندسی برخوردارند. از طرفی Al_2O_3 یکی از تقویت‌کننده‌های سرامیکی در کامپوزیت‌های مهندسی است که رفتار ترمومکانیکی خوبی از خود نشان می‌دهد.

۱- مقدمه

کامپوزیت‌های بر پایه آلومیناید تیتانیوم TiAl از جمله مواد مهندسی مناسب برای کاربردهای دما بالا می‌باشند. به دلیل خواصی نظیر چگالی کم، مقاومت به اکسیداسیون و خوردگی، کامپوزیت‌هایی نظیر TiAl - Al_2O_3 مورد توجه صنایع مختلف قرار گرفته‌اند. آلومیناید تیتانیوم چگالی پایین (3.8 g/cm^3) و نقطه ذوب بالا (در حدود 1773 K) دارد. همچنین کاربردهایی

مشاهدات عینی و همچنین اندازه‌گیری دما، چند نمونه بدون محافظت در اتمسفر کوره قرار داده شد. برای انجام آزمایش نیز از یک کوره موافق استفاده گردید. اندازه‌گیری دما حین انجام واکنش به کمک سنسورهای دما بالا مدل SensyTempTSH200 متصل به کامپیوتر صورت پذیرفت. پس از تولید کامپوزیت‌ها، ریزساختار و ترکیب فازی به کمک XRD و SEM مجهر به آنالیز EDX مشخصه‌یابی گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تولید کامپوزیت $TiAl-Al_2O_3$

سترن احتراقی نمونه تهیه شده طبق واکنش (۱) برای تولید کامپوزیت $TiAl-Al_2O_3$ صورت گرفت. واکنش (۱) گرمایزا بوده و دمای آدیباتیک حدود ۱۵۰۰ درجه سانتی گراد حاصل می‌کند. هنگامی که نمونه $3TiO_2 + 7Al \rightarrow TiAl + Al_2O_3$ در یک کوره پیش‌گرم شده قرار گیرد، دمای آدیباتیک خیلی بیشتر از ۱۵۰۰ درجه سانتی گراد خواهد بود. دمای احتراق اندازه‌گیری شده برای نمونه قرار داده شده در یک کوره با دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد، در حدود ۱۸۹۰ درجه سانتی گراد بود. شکل (۱) مقایسه بین منحنی تغییر دما برای مطالعه حاضر و نتایج کار قبلی [۸] را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود روند تغییر دما تقریباً مشابه بوده ولی برای دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد مورد استفاده در مطالعه حاضر، زمان تکمیل واکنش کمتر از دو دقیقه است. هورویتز^۴ و همکارانش [۸] گزارش کردند که تأخیر در انفجار حرارتی مربوط به تشکیل لایه Al_2O_3 بر روی پودرهای آلومینیوم اولیه حین آسیاب کاری است. این لایه به عنوان یک مانع عمل کرده و واکنش را به تأخیر می‌اندازد. در مقایسه با کار حاضر در این تحقیق مخلوط پودری تحت اتمسفر آرگون و برای زمان کمتری (۵ دقیقه در مقایسه با ۴ ساعت) آسیاب شد که این باعث کاهش تشکیل لایه اکسیدی می‌گردد. همچنین دمای کوره در حدود ۱۰۰ درجه سانتی گراد بالاتر انتخاب شده که این نیز باعث تسریع واکنش ترمیتی می‌گردد.

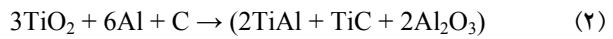
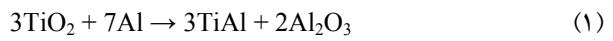
اخيراً تولید کامپوزیت‌های مختلفی از جمله $TiAl-Ti_5Si_3$ - $TiAl-Ti_2AlC$ به وسیله یه^۱ و همکارانش مورد بررسی قرار گرفته است [۱-۳]. سترن $TiAl-Nb_2O_7/TiAl$ با استفاده از پرس داغ نیز در مراجع گزارش شده است [۴]. سترن احتراقی یکی از روش‌های مورد توجه برای تولید کامپوزیت‌های از این دسته بوده است [۸-۵]. با این وجود برای تولید قطعات بالک و بررسی خواص مکانیکی، برخی از محققان از روش سترن واکنشی به کمک پرس داغ^۲ استفاده کردند [۵ و ۶]. آلیاژسازی مکانیکی اینیز یکی از روش‌های تولید پودرهای نانو کامپوزیت [۱۱] Ti_3AlC_2 - $TiAl/\alpha-Al_2O_3$ بوده است.

در این تحقیق، کامپوزیت‌های $TiAl-Al_2O_3$ و $TiAl-Ti_2AlC$ به روش سترن انفجاری تولید شدند. مکانیزم تشکیل کامپوزیت‌ها به کمک آنالیز XRD، SEM و EDX مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از پودرهای تجاری TiO_2 (خلوص ۹۹/۹٪)، Al (خلوص ۹۹/۹٪، ۵ μm) و کربن^۳ (خلوص ۹۹/۹٪، ۱۰ μm) برای تولید کامپوزیت‌های ذکر شده استفاده گردید.

مخلوط‌های پودری بر طبق واکنش‌های زیر مخلوط شدند:



با توجه به واکنش مقداری از کربن با اکسیژن به دام افتاده در تخلخل نمونه و یا محیط، کربن نمونه به میزان ۱۰٪ وزنی بیشتر از مقدار استوکیومتری در نظر گرفته شد. مخلوط پودری پس از توزین در یک آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای به مدت ۵ دقیقه تحت اتمسفر آرگون مخلوط گردید. برای بهبود تراکم پذیری، پودرها با اتانول مخلوط و سپس تحت فشار ۲۰۰ kg/cm² به نمونه‌های استوانه‌ای به قطر ۱۵ mm و ارتفاع ۳۰ mm، پرس سرد شدند. پس از خشک کردن، نمونه در یک کروزه قرار گرفت و برای حفاظت در برابر اتمسفر با پودر آلومینا پوشانده شد. برای

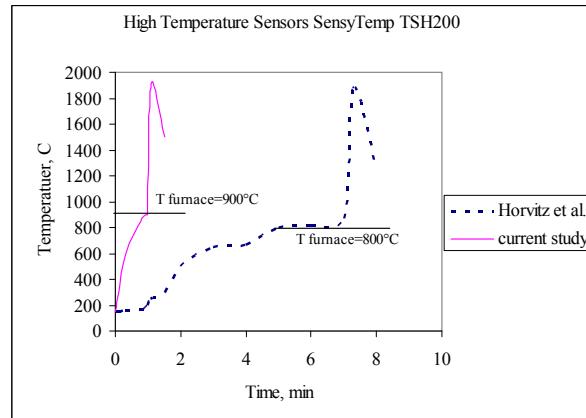
در حالت انفجاری از سنتز احتراقی، کل نمونه در یک لحظه مشتعل شده و واکنش انجام می‌شود. به نظر می‌رسد که پس از تشکیل جزایر مذاب آلمیناید تیتانیوم TiAl ، فاز جانبی Al_2O_3 به اطراف رانده شده و به صورت ذرات کروی رسوب می‌کند (شکل ۳). به دلیل مواد اولیه ریز دانه، فاز Al_2O_3 تشکیل شده نیز اندازه کوچک و توزیع یکنواخت دارد. همچنین واکنش درجای، نمونه در ایجاد چنین ساختاری سهیم است. به طوری که اگر حالت خود انتشاری (SHS) در آزمایش استفاده می‌شد، ممکن بود که به دلیل حرکت جبهه مذاب یک شکل Al_2O_3 کشیده در راستای حرکت جبهه واکنشی ایجاد گردد. واضح است که فاز Al_2O_3 به صورت کروی و یکنواخت، پتانسیل خواص مکانیکی بهتری را دارد.

۲-۳ تولید کامپوزیت $\text{TiAl}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ti}_2\text{AlC}$

سنتز احتراقی نمونه تهیه شده طبق واکنش (۲) جهت تولید کامپوزیت $\text{TiAl}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ti}_2\text{AlC}$ استفاده شد. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه قبل از واکنش و محصول کامپوزیتی به دست آمده در شکل (۵) نشان داده شده است. پیک اصلی فاز Ti_2AlC در $2\Theta = 47.5^\circ / 39^\circ$ مشخص گردید. سایر پیک‌های Ti_2AlC در زوایای $12^\circ / 22^\circ / 53^\circ / 82^\circ / 60^\circ / 70^\circ / 120^\circ / 130^\circ$ در شکل مشخص شده‌اند. همچنین وجود فازهای TiAl و Al_2O_3 مشاهده می‌گردد. در شکل (۵) هیچ نشانه‌ای از ایجاد فاز TiC در محصول وجود ندارد. کربن ناکافی در نمونه واکنشی و همچنین تبدیل مقداری از کربن به فاز گازی می‌تواند دلیل برای این مسئله باشد. مکانیزم دیگری نیز ممکن است حاکم باشد. یعنی تشکیل TiC میانی حین واکنش و سپس واکنش با TiAl و ایجاد Ti_2AlC طبق واکنش زیر:



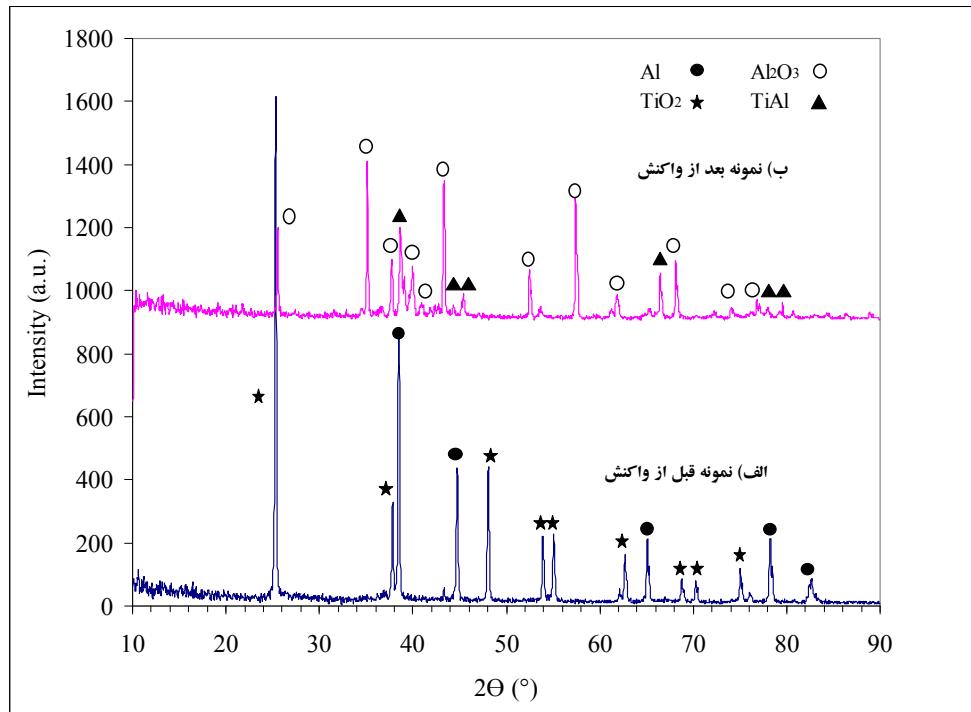
یان-لین^۵ و همکارانش [۹]، بیان کردند که در دمای حدود 1100°C درجه سانتی گراد، کربن باعث تشکیل TiC می‌گردد و در همان زمان واکنش (۳) رخ می‌دهد. تیتانیوم با آلمینیوم واکنش کرده و گرمای زیادی حاصل می‌کند. این گرمای بالا باعث واکنش کربن با تیتانیوم واکنش نکرده شده و TiC تشکیل



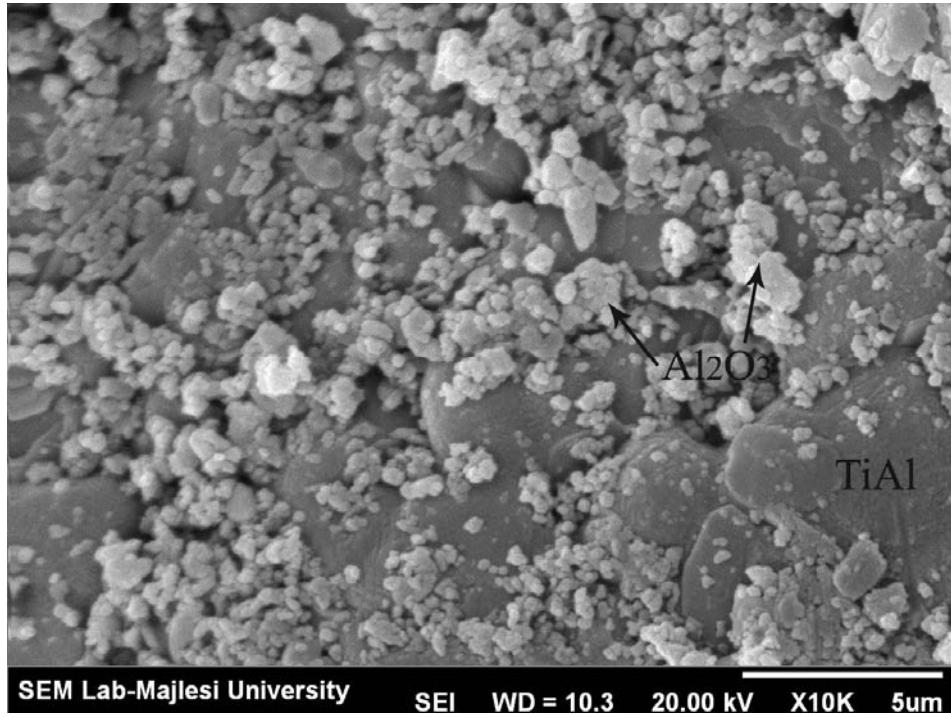
شکل (۱): مقایسه منحنی تغییرات دما برای نمونه $3\text{TiO}_2+7\text{Al}$ در تحقیق حاضر با مرجع شماره ۸

حین واکنش، TiO_2 به وسیله آلمینیوم مذاب احیا شده و آلمینیوم اضافی با تیتانیوم فلزی واکنش می‌کند. با واکنش آلمینیوم با تیتانیوم، آلمیناید تیتانیوم TiAl تشکیل شده و Al_2O_3 به عنوان محصول جانبی حاصل می‌گردد. تشکیل فاز TiAl به وسیله آنالیز XRD و EDX تأیید گردید. شکل (۲) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه اولیه و نمونه واکنش کرده را نشان می‌دهد.

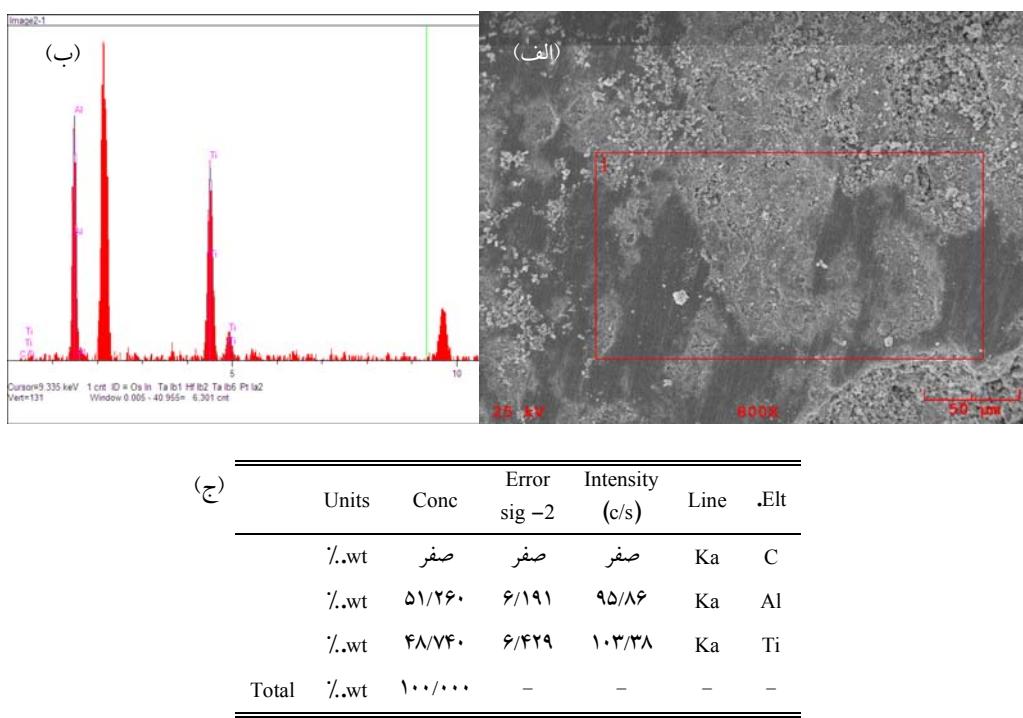
همانطور که مشاهده می‌شود، آلمیناید تیتانیوم TiAl به طور کامل تشکیل شده و هیچ پیک مربوط به در نمودار پراش اشعه ایکس محصول وجود ندارد. پیک اصلی TiAl در زاویه $2\Theta = 47.5^\circ / 39^\circ$ مشخص گردید. پیک اصلی TiO_2 در $2\Theta = 25^\circ / 27.5^\circ$ ناپدید و یک پیک در مکان نزدیک آن یعنی در زاویه $25.5^\circ / 57.5^\circ$ ظاهر گردید که مربوط به فاز Al_2O_3 در محصول می‌باشد. بر اساس نتایج پراش اشعه ایکس، هیچ پیک از دیگر آلمینایدهای تیتانیوم نظیر Ti_2Al در محصول تشکیل نشدن. ریزساختار کامپوزیت به دست آمده $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiAl}$ در شکل (۳) نشان داده شده است. ذرات روشن تر Al_2O_3 و نواحی تیره‌تر TiAl می‌باشد. بیشتر ذرات Al_2O_3 (کوراندوم) اندازه دانه کوچک‌تر از $1 \mu\text{m}$ داشته و به صورت یکنواخت توزیع شده‌اند. آنالیز EDX از یک ناحیه انتخابی در شکل (۴) نشان داده شده است. این آنالیز نیز تشکیل آلمیناید تیتانیوم را تأیید می‌کند.



شکل (۲): الگوی پراش اشعه ایکس نمونه $\text{Al}_2\text{O}_3+7\text{Al}$ (الف) قبل از واکنش و (ب) پس از واکنش.

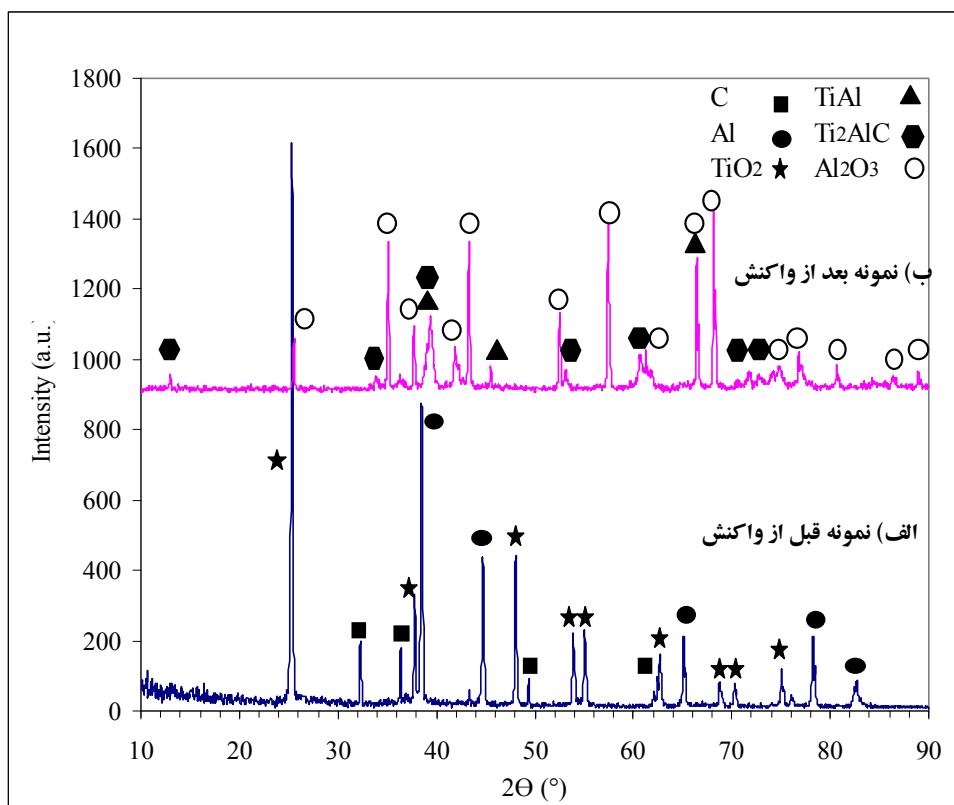


شکل (۳): تصویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از کامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiAl}$.

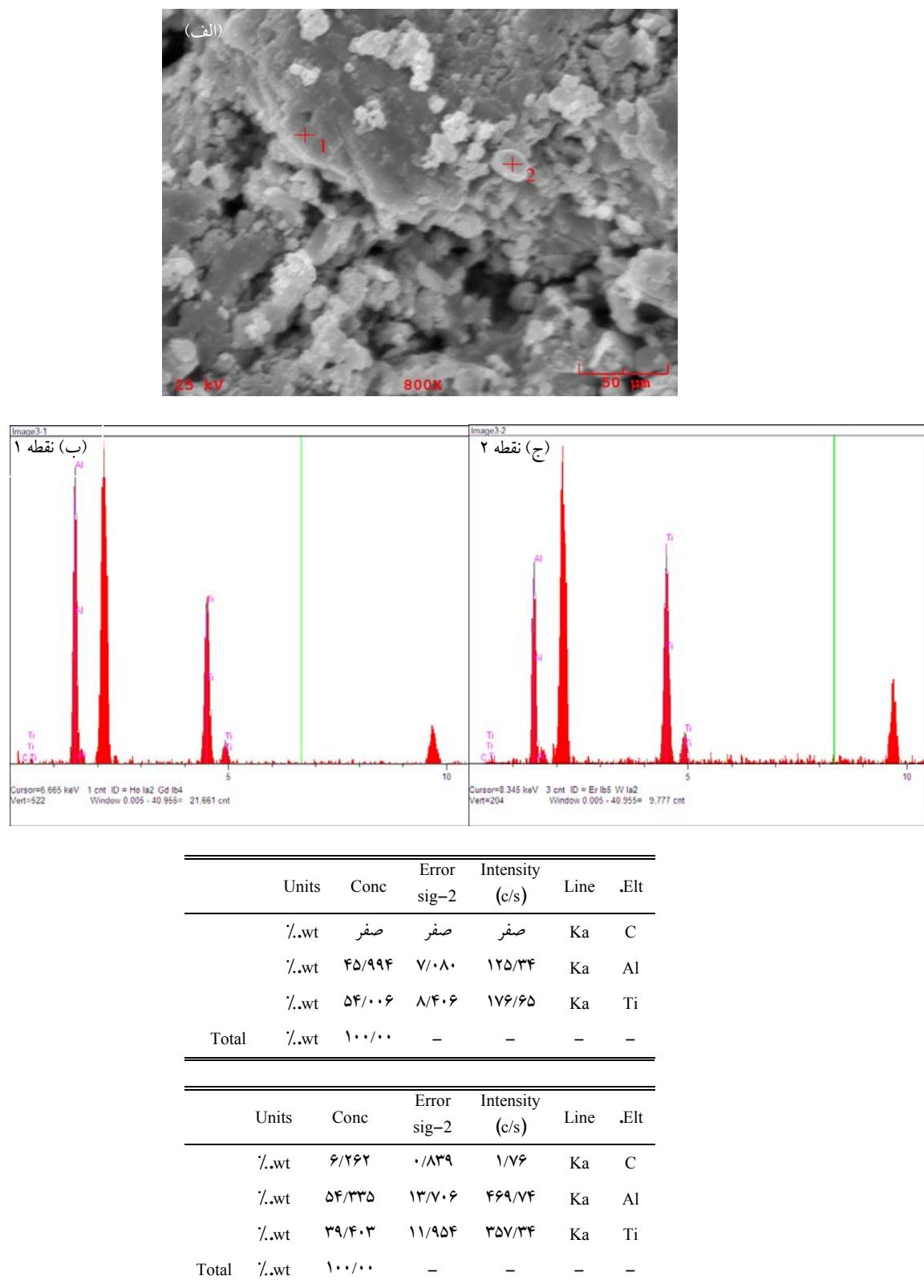


شکل (۴): (الف) ریزساختار کامپوزیت $\text{TiAl}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ti}_2\text{AlC}$ از ناحیه نشان داده شده در تصویر الف و

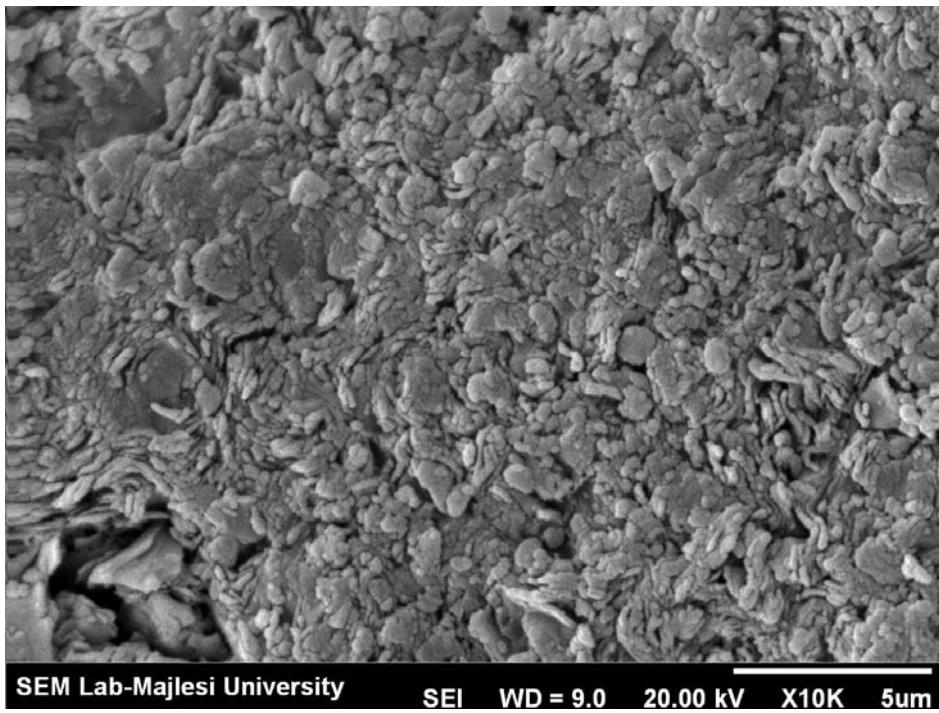
ج) ترکیب شیمیایی ناحیه نشان داده شده در تصویر الف.



شکل (۵): الگوی پراش اشعه ایکس نمونه $\text{C} + 6\text{Al} + 3\text{TiO}_2$ ، (الف) قبل از واکنش و (ب) پس از واکنش.



شکل (۶): (الف) ریزساختار کامپوزیت Ti_3AlC_2 - TiAl - Al_2O_3 - Ti_3AlC_2 ، ب) آنالیز و ترکیب نقطه ۱ تصویر الف متناظر با Ti_3AlC_2 و
ج) آنالیز و ترکیب نقطه ۲ تصویر الف متناظر با TiAl .

شکل (۷): تصویر SEM از کامپوزیت $\text{TiAl}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ti}_2\text{AlC}$

و دانه‌های کشیده دارد. این چنین ساختاری مشابه با کامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ti}_2\text{AlC}$ [۳] می‌باشد.

یکی از دلایل تشکیل چنین ساختاری می‌تواند مربوط به تشکیل گازهای بر پایه کربن حین واکنش و حرکت دادن یا فشار دادن جزایر مذاب باشد که باعث تشکیل این ساختار شبه لایه‌ای با دانه‌های کشیده شده است.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج به دست آمده از تحقیق فوق به شرح زیر است:

۱- تولید کامپوزیت‌های $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ti}_2\text{AlC}$ و TiAl با استفاده از پودرهای اولیه، Al_2O_3 و TiAl به وسیله سنتر انفجاری در ۹۰۰ درجه سانتی گراد امکان‌پذیر است.

۲- حین واکنش، TiO_2 به وسیله آلمینیوم مذاب احیا شده و در اثر واکنش تیتانیوم فلزی با آلمینیوم، TiAl تشکیل می‌گردد. Al_2O_3 نیز محصول جانبی واکنش می‌باشد.

۳- با وجود مقادیر کربن کم در مخلوط اولیه، تشکیل مستقیم Ti_2AlC بدون ایجاد TiC میانی منطقی به نظر می‌رسد. مکانیزم

می‌گردد. این واکنش باعث افزایش بیشتر دما و انحلال TiC در زمینه TiAl می‌گردد و با سرد شدن نمونه فاز Ti_2AlC رسوب می‌کند [۶].

این مکانیزم ممکن است برای استفاده از پودرهای اولیه Ti ، Al و کربن درست باشد اما در این تحقیق حضور TiO_2 و تشکیل Al_2O_3 باعث ایجاد یک مانع برای دسترسی کربن به تیتانیوم و تشکیل TiC می‌گردد. همچنین همانطور که قبلاً اشاره شد، با وجود کربن کم در مخلوط اولیه، رسوب مستقیم Ti_2AlC از TiAl مذاب، در مجاورت ذرات کربن منطقی به نظر می‌رسد.

در توافق با نتایج XRD، آنالیز EDX تشکیل فازهای TiAl و Ti_2AlC در کامپوزیت را تأیید کرد (شکل ۶). آنالیز ترکیب شیمیایی از دو نقطه متفاوت در شکل نشان داده شده است.

بر اساس نتایج به دست آمده می‌توان نتیجه‌گیری کرد که کامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ti}_2\text{AlC}-\text{TiAl}$ به وسیله سنتر انفجاری در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد تولید شده است. شکل (۷) نیز ریزساختار کامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ti}_2\text{AlC}-\text{TiAl}$ را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود ریزساختار به صورت ورقه‌ای بوده

- [7] R. Ramaseshan, A. Kakitsuji, S. K. Seshadri, N. G. Nair, H. Mabuchi, H. Tsuda, T. Matsui and K. Morii, "Microstructure and Some Properties of TiAl-Ti₂AlC Composites Produced by Reactive Processing", *Intermetallics*, Vol. 7, pp. 571-577, 1999.
- [8] D. Horvitz, I. Gotman, E. Y. Gutmanas and N. Claussen, "In Situ Processing of Dense Al₂O₃-Ti Aluminide Interpenetrating Phase Composites", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 22, pp. 947-954, 2002.
- [9] C. Yan-Lin, Y. Ming, S. Yi-Ming, M. Bing-Chu and Z. Jiao-Qun, "The Phase Transformation and Microstructure of TiAl/Ti₂AlC Composites Caused by Hot Pressing", *Ceramics International*, Vol. 35, pp. 1807-1812, 2009.
- [10] N. Forouzanmehr, F. Karimzadeh and M. H. Enayati, "Synthesis and Characterization of TiAl/ α -Al₂O₃ Nanocomposite by Mechanical Alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 478, pp. 257-259, 2009.
- [11] C. Yang, S. Jin, C. Xu and S. Jia, "Fabrication of High-Content Ti₃AlC₂ Powders by Mechanical Alloying", *Key Engineering Materials*, Vol. 368, pp. 983-985, 2008.

۶- پی‌نوشت

- 1- Yeh
 2- Hot Press Aided Reaction Synthesis
 3- Carbon Black
 4- Horvitz
 5- Yan-Lin

پیشنهادی بر این اساس شامل تشکیل TiAl و رسوب Ti₂AlC از مذاب در مجاورت ذرات کربن می‌باشد.

۴- تصاویر SEM نشان داد که ذرات Al₂O₃ در کامپوزیت TiAl-Al₂O₃ اندازه کوچکتر از ۱ μm داشته و به طور یکنواخت در کامپوزیت TiAl-Al₂O₃ توزیع شده‌اند. همچنین مشاهده گردید که کامپوزیت TiAl-Al₂O₃-Ti₂AlC دارای ریزساختار لایه‌ای با دانه‌های کشیده است.

۵- مراجع

- [1] C. L. Yeh and R. F. Li, "Formation of TiAl-Ti₅Si₃ and TiAl-Al₂O₃ In Situ Composites by Combustion Synthesis", *Intermetallics*, Vol. 16, pp. 64-70, 2008.
- [2] C. L. Yeh and Y.G. Shen, "Formation of TiAl-Ti₂AlC In Situ Composites by Combustion Synthesis", *Intermetallics*, Vol. 17, pp. 169-173, 2009.
- [3] C. L. Yeh, C. W. Kuo and Y. C. Chu, "Formation of Ti₃AlC₂/Al₂O₃ and Ti₂AlC/Al₂O₃ Composites by Combustion Synthesis in Ti-Al-C-TiO₂ Systems", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 494, pp. 132-136, 2010.
- [4] Ai Taotao, "Microstructure and Mechanical Properties of In-Situ Synthesized Al₂O₃/TiAl Composites", *Chinese Journal of Aeronautics*, Vol. 21, pp. 559-564, 2008.
- [5] L. M. Peng, Z. Li, H. Li, J. H. Wang and M. Gong, "Microstructural Characterization and Mechanical Properties of TiAl-Al₂Ti₄C₂-Al₂O₃-TiC In Situ Composites by Hot-Press-Aided Reaction Synthesis", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 414, pp. 100-106, 2006.
- [6] M. J. Mas-Guindal, X. Turrillas, T. Hansen and M. A. Rodríguez, "Time-Resolved Neutron Diffraction Study of Ti-TiC-Al₂O₃ Composites Obtained by SHS", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, pp. 2975-2982, 2008.