

# روش نوینی برای تولید پودر نانوکامپوزیتی آلومیناید تیتانیم/آلومینا

علیرضا کمالی<sup>i</sup>؛ حکمت رضوی زاده<sup>ii</sup>؛ سیدمحمد مهدی هادوی<sup>iii</sup>؛ جواد فهیم<sup>iv</sup>

## چکیده

کامپوزیت‌های زمینه آلومیناید تیتانیم با مقاوم ساز آلومینا در اثر واکنش آلومینیم با دی اکسید تیتانیم قابل تولید است. کامپوزیت مزبور به عنوان یک ماده ارزان قیمت برای کاربردهای دمای بالا مطرح است. در این پژوهش تأثیر فرآیندهای آسیاکاری کلوله ای و هم چنین احتراق حرارتی بر سیستم  $3\text{TiO}_2/7\text{Al}$  بررسی شده است. مطابق با نتایج دست آمده، عملیات آسیاکاری پرنرزی تا ۶۰ ساعت به احیای  $\text{TiO}_2$  منجر نمی‌شود؛ با این وجود عملیات آسیاکاری موجب کاهش دمای واکنش گرمازا می‌گردد. افزودن ماده محترقه  $\text{KClO}_4$  و سپس حرارت دهی سیستم به تولید ذرات نانومتری آلومیناید تیتانیم و آلومینا با ابعادی در حدود  $30\text{nm}$  می‌انجامد.

## کلمات کلیدی

تیتانیم آلومیناید/آلومینا، نانوکامپوزیت، آسیاکاری، احتراق حرارتی

## *A New Method for Production of Titanium Aluminide/Alumina Nanocomposite Powder*

A.R.Kamali- H.R.azavizadeh-M.Hadavi-J.Fahim

### ABSTRACT

Titanium Aluminide based composites with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reinforcement can be produced via reaction between Al and  $\text{TiO}_2$ . These composites are considered as low materials for high temperature applications. In this research, the effect of ball milling process and thermal ignition on  $3\text{TiO}_2/7\text{Al}$  system is investigated. On the basis of obtained results, ball milling for 0 to 60h does not lead to reduction of  $\text{TiO}_2$ , but this process reduces the temperature of exothermic reaction. Adding of  $\text{KClO}_4$  and then heating of the system produces titanium aluminide/alumina nanometric particles. These particles have a size around 30 nm.

### KEYWORDS

Titanium Aluminide/Alumina-Nanocomposite-Ball Milling-Thermal Ignition.

<sup>i</sup> دکتری مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران خیابان پاسداران، نگارستان ۳، پ. ۷، تلفن: ۰۲۱-۷۷۰۰۶۷۲۱-۲۲

Alirezakam@yahoo.com

<sup>ii</sup> دانشیار مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران

<sup>iii</sup> دانشیار مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

<sup>iv</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب



می‌شود و به دنبال آن در دمای کمی بیش از  $1000^{\circ}\text{C}$ ، آلومینیم مذاب با  $\text{TiO}_2$  واکنش می‌دهد و ترکیب  $\text{TiAl}$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  تشکیل می‌گردد.

در تحقیق حاضر، اثر آسیاکاری گلوله‌ای مخلوط  $3\text{TiO}_2+7\text{Al}$  بر دماهای واکنش و هم چنین اثر افزودن مواد محترقه به مواد اولیه بر مورفولوژی و نوع محصولات نهایی مطالعه شده است. بر این اساس، یک فرایند جدید برای تولید پودر نانوکامپوزیتی آلومیناید تیتانیم/آلومینا معرفی شده است. در این فرایند از ماده منفجره  $\text{KClO}_4$  برای تولید پودر مزبور استفاده شده است؛ به عبارت دیگر، در این تحقیق، اثر افزودن پودر  $\text{KClO}_4$  بر واکنش آلومینوترمیک دی اکسید تیتانیم بررسی شده است.

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- مواد

در این تحقیق از پودرهای دی اکسید تیتانیم ( $<100\mu\text{m}$ ) و  $99/95\%$ ، پودر آلومینیم ( $<150\mu\text{m}$ ) و  $99/98\%$  و پرکلرات پتاسیم ( $<150\mu\text{m}$ ) و  $99/99\%$  استفاده شد.

### ۲-۲- عملیات آسیاکاری مکانیکی

برای انجام عملیات آسیاکاری گلوله‌ای از یک آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای مدل فریچ<sup>۱</sup> استفاده شد. در این نوع آسیا، دو محفظه بر روی یک دیسک چرخان قرار دارد. محفظه‌ها به همراه دیسک چرخیده و از سوی دیگر به طور همزمان در جهتی مخالف جهت چرخش دیسک به دور خود می‌چرخند. در اثر این دو حرکت (حرکت سیاره‌ای) گلوله‌های داخل محفظه‌ها موجب آسیاکاری پودر داخل محفظه می‌شوند [۹]. در این تحقیق، در هر محفظه ۳ گلوله قرار داده شد. قطر و ارتفاع محفظه ۴۰ میلی‌متر و قطر متوسط گلوله‌ها ۱۵ و وزن متوسط هریک از آنها ۴ گرم بود. سرعت چرخش محفظه‌ها ۴۰۰ دور بر دقیقه بود. محفظه‌ها و گلوله از جنس  $\text{SiO}_2$  و نسبت وزنی گلوله به پودر معادل ۱۰ به ۱ انتخاب شدند. عملیات آسیاکاری در محیط هوا و مدت زمان‌های ۱، ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۶۰ ساعت انجام و سپس نمونه‌ها تحت تحلیل XRD قرار گرفت. برخی از نمونه‌ها برای تعیین دماهای بحرانی تحت تحلیل DTA<sup>۲</sup> قرار گرفت. آنالیز مزبور با نرخ  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  و در اتمسفر محافظ آرگون انجام شد. برای شناسایی نوع واکنش روی داده در دماهای مشخص شده در نمودارهای DTA، پودرهای آسیاشده و آسیا نشده مطابق با شرایط تحلیل DTA در دماهایی کمتر و بیشتر از دمای قله های DTA در اتمسفری از گاز خنثی آرگون تحت گرمایش و سپس تحت تحلیل XRD قرار گرفت.

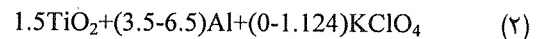
نیازمندی‌های فزاینده بشری به ویژه در دو دهه اخیر، ایده جایگزینی مواد متداول را با مواد جدید تر با کارایی بیشتر قوت بخشیده است. ادوات پرنده در نوک هرم نیازمندی‌های کنونی بشر قرار دارد. سرعت و کارایی بیشتر، آلودگی صوتی کمتر و نشر کمتر گازهای مضر از جمله این نیازمندی‌ها به شمار می‌روند. برای دستیابی به این خواسته‌ها، ابرنیکل آلیاژها؛ که به عنوان میراث یک دوره رشد پنجاه ساله، هم اکنون به مرحله تکامل مهندسی خویش رسیده‌اند، بایستی با مواد سبک تر جایگزین شوند. هم اکنون، ترکیب‌های بین فلزی آلومیناید تیتانیم و خصوصاً مواد بر پایه  $\gamma\text{-TiAl}$  به عنوان جایگزین جدی ابرنیکل آلیاژها در کاربردهایی نظیر پره توربین و کمپرسور در موتورهای جت مطرح هستند [۱]. با اینکه وزن این مواد کمتر از نصف وزن ابرآلیاژهاست، مقاومت دمایی قابل توجهی نیز دارد. هم چنین در این ترکیب‌ها پدیده احتراق، در دماهای بیش از ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد؛ که یکی از مشکلات استفاده از آلیاژهای تیتانیم در دمای بالاست، دیده نمی‌شود [۲]، [۳]. با این حال، این مواد به نسبت خواص منحصر به فرد خویش، مورد استفاده قرار نمی‌گیرند. یکی از دلایل اصلی این امر، هزینه بالای تولید آنهاست. فرایند ذوب چندباره در کوره قوس الکتریکی تحت خلأ [۴] که معمولاً برای تولید این مواد استفاده می‌شود به انضمام گرانی تیتانیم (به عنوان یکی از مواد اولیه) موجب گرانی محصول نهایی می‌شود. تحقیقات اخیر نشان می‌دهد ترکیب‌های بین فلزی آلومیناید تیتانیم به روش احیای آلومینوترمیک دی اکسید تیتانیم قابل تولید است. روش مزبور بر این واقعیت استوار است که آلومینیم توانایی احیای دی اکسید تیتانیم را دارد و محصول نهایی مشتمل بر ترکیب‌های بین فلزی آلومیناید تیتانیم و آلومیناست [۵]:

$$3\text{TiO}_2 + 7\text{Al} = 3\text{TiAl} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 \quad (1)$$

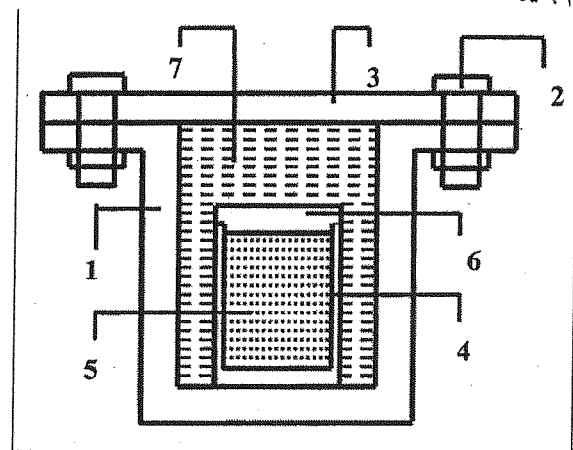
معمولاً طیفی از ترکیب‌های بین فلزی آلومیناید تیتانیم با ضرایب استوکیومتری مختلف در جریان واکنش ۱ تولید می‌شوند. محصول این واکنش یک پودر کامپوزیتی شامل ترکیب‌های بین فلزی آلومیناید تیتانیم و آلومیناست و این دو جزء دارای حالت درهم نفوذ کننده‌اند [۶]. کامپوزیت حاصل از تف جوشی پودر مذکور دارای کاربردهای جالبی در دماهای بالا هستند؛ همانند توربوشارژر در اتومبیل‌های پر قدرت [۷]. گرمایش مخلوط اولیه  $3\text{TiO}_2+7\text{Al}$  در نرخ‌های مختلف بررسی شده است [۸]. مطابق با نتایج این بررسی‌ها، در تمام نرخ‌های گرمایش، آلومینیم در دمای حدود  $660^{\circ}\text{C}$ ، ذوب

ردیف	$TiO_2(g)$	$Al(g)$	$KClO_4(g)$
۱	۱۲/۰۰	۹/۴۵	۰
۲	۱۲/۰۰	۱۰/۲۶	۱/۵۵
۳	۱۲/۰۰	۱۱/۰۷	۲/۱۰
۴	۱۲/۰۰	۱۱/۸۸	۴/۶۶
۵	۱۲/۰۰	۱۲/۶۵	۶/۲۱
۶	۱۲/۰۰	۱۳/۵۰	۷/۷۶
۷	۱۲/۰۰	۱۴/۳۱	۹/۳۱
۸	۱۲/۰۰	۱۵/۱۲	۱۰/۸۶
۹	۱۲/۰۰	۱۵/۹۳	۱۲/۴۲
۱۰	۱۲/۰۰	۱۶/۲	۱۳/۹۷
۱۱	۱۲/۰۰	۱۷/۵۵	۱۵/۵۱

عملیات احیا در بوت‌هایی از جنس آلومینا به حجم  $100\text{cc}$  با خلوص  $99/5\%$  انجام شد. فرایند در محفظه‌ای موسوم به محفظه KRH انجام پذیرفت. در محفظه مزبور امکان انجام واکنش‌های انفجاری به صورت ایمن وجود دارد [۱۰]. نمایی از محفظه مزبور در شکل (۱) ملاحظه می‌شود. مواد اولیه پس از اختلاط در داخل بوت‌ه آلومینایی ریخته می‌شود و به وسیله یک کوبه تحت کوبش قرار می‌گیرند، سپس بعد از گذاشتن یک در پوش آلومینایی بر روی بوت‌ه مزبور در داخل یک محفظه فولادی قرار داده می‌شود. فضای خالی داخل محفظه فولادی با پودر آلومینا پر می‌شود. سپس درپوش محفظه فولادی از محل فلنچ‌های تعبیه شده بر روی محفظه به آن پیچ می‌گردد. هدف از ریختن پودر آلومینا گرداگرد بوت‌ه، جلوگیری از شکستن بوت‌ه در اثر شوک‌های ایجاد شده و هم چنین ممانعت از ورود اکسیژن به مخلوط واکنش پذیر است [۱۰] و [۱۱]. برای بررسی اثر  $KClO_4$  پودر پرکلرات پتاسیم مطابق رابطه ۲ به شارژ افزوده شد:



میزان مواد مورد استفاده در جدول (۱) نشان داده شده است. عملیات گرمایش محفظه واکنش با نرخ گرمایش  $20$  درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تا دمای  $800$  درجه سانتی‌گراد انجام پذیرفت.



شکل (۱): محفظه KRH. (۱) پوسته فولادی، (۲) پیچ، (۳) درپوش فولادی، (۴) بوت‌ه آلومینایی، (۵) مخلوط شارژ، (۶) درپوش آلومینایی، (۷) پودر دیرگداز

### ۲-۴- روش‌های آنالیز

در این تحقیق از یک دستگاه XRD با اشعه  $K\alpha$  (Cu) برای شناسایی فازی استفاده شد. برای مطالعات ساختاری از یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) زیمنس و یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل CEM 902A با قدرت  $100\text{kV}$  استفاده شد. بدین منظور ذرات پودر قبل از مطالعه، با دستگاه اولتراسونیک و در محلول استن به مدت زمان  $30$  دقیقه آماده سازی شد.

### ۳- نتایج و بحث

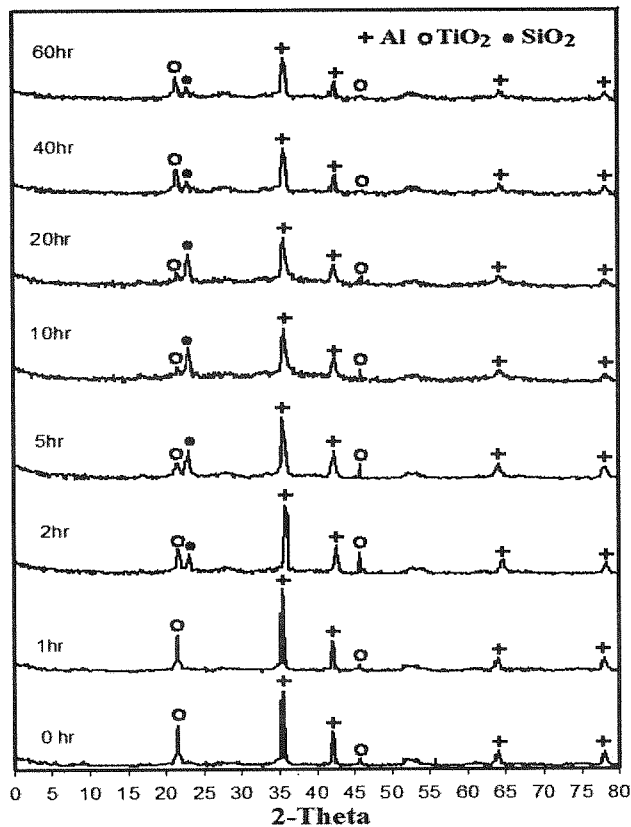
#### ۳-۱- آسیاکاری مخلوط $3TiO_2+7Al$

الگوی پراش اشعه ایکس از مخلوط پودری  $3TiO_2+7Al$  پس از  $1, 2, 5, 10, 20, 40$  و  $60$  ساعت آسیاکاری در شکل (۲) نشان داده شده است.

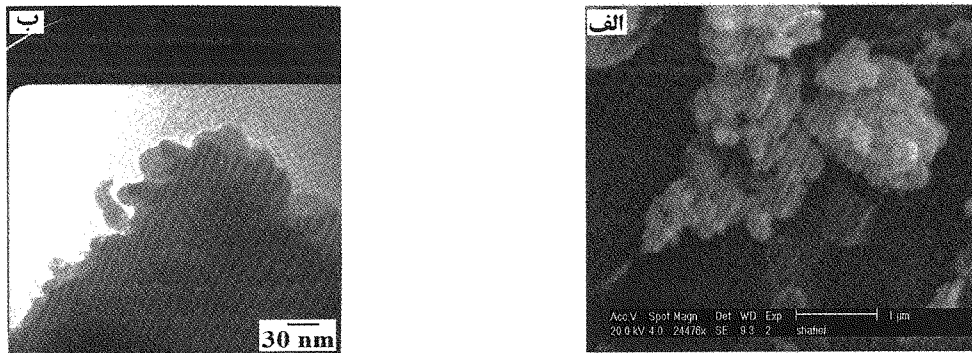
مطابق با شکل (۲) آسیاکاری گلوله‌ای حتی در مدت زمان‌های زیاد  $60$  ساعت منجر به احیای  $TiO_2$  به وسیله  $Al$  در حالت جامد نمی‌شود. از سوی دیگر، آسیاکاری در زمان‌های  $2$  ساعت و بیشتر موجب ورود ناخالصی  $SiO_2$  به سیستم می‌شود. منبع ورود این ناخالصی، محفظه و گلوله‌های آسیاکاری است. در شکل (۳) تصاویر SEM و TEM از نمونه  $60$  ساعت آسیا شده مشاهده می‌گردد. مطابق با تصویر SEM (شکل ۳-الف)  $60$  ساعت آسیاکاری موجب تولید آگلومره‌هایی در حد  $1$  میکرون شامل ذراتی در حد  $100$  الی  $300\text{nm}$  می‌شود. مطابق با تصویر TEM

برای بررسی واکنش‌های گرماگیر و گرمای صورت گرفته در نمونه‌ها، نمونه‌های مختلف از دمای محیط تا دماهای قبل و بعد از قله‌های موجود در منحنی‌های DTA در یک کوره تحت دمش گاز آرگون حرارت دهی و سپس الگوی پراش اشعه ایکس محصولات بررسی شد. نتایج تحلیل XRD در دماهای مختلف در شکل (۴) نشان داده شده است. مطابق با شکل (۴) در نمونه آسیاننده یک قله گرماگیر در دمای  $670^{\circ}\text{C}$  و یک قله گرمایزا در دمای  $1015^{\circ}\text{C}$  وجود دارد. تحلیل XRD از مخلوط آسیاننده؛ که تا دمای  $950^{\circ}\text{C}$  تحت گرمایش قرار گرفته است، مطابق با شکل (۴) مبین تولید مخلوطی از فازهای  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{TiAl}_3$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  می‌باشد. از سوی دیگر پس از گرمایش مواد تا دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  فازهای  $\text{TiAl}$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{TiAl}_3$  به دست آمده است.

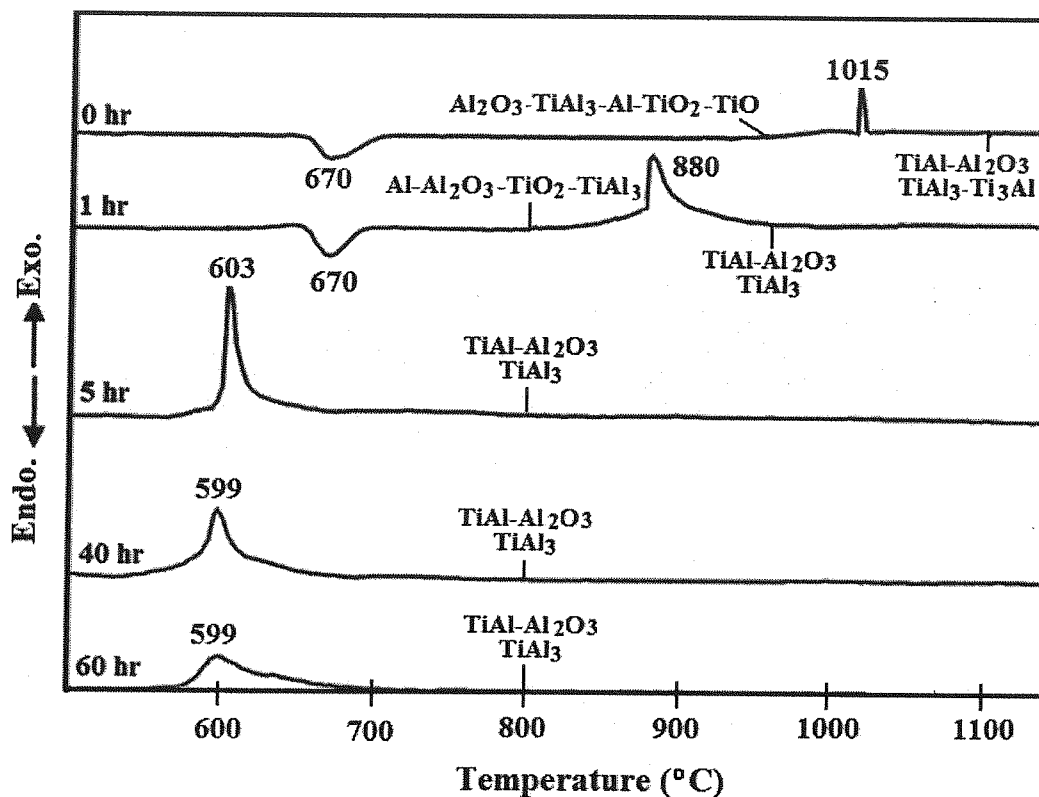
(شکل ۲-ب) این ذرات، خود از ذرات ریزتری در حد  $20\text{nm}$  تشکیل شده است. ذکر این نکته لازم است که مواد اولیه قبل از آسیاکاری شامل پودر دی اکسید تیتانیم با میانگین اندازه ذره  $50\mu\text{m}$  و پودر آلومینیم با میانگین اندازه ذره  $75\mu\text{m}$  بود. ثابت شده است عملیات آسیاکاری موجب افزایش انرژی در سیستم  $\text{TiO}_2/\text{Al}$  می‌شود [۱۲]. با این حال، مطابق با شکل (۲) این انرژی موجب تامین انرژی فعال سازی احیای آلومینوترمیک دی اکسید تیتانیم نشده است. برای یافتن اثر انرژی ورودی به سیستم، نمونه‌های آسیاننده و به ترتیب ۱، ۵، ۴۰ و ۶۰ ساعت آسیاننده تحت تحلیل DTA قرار گرفت (شکل (۴)).



شکل (۲): تصاویر XRD از مخلوط پودری  $3\text{TiO}_2+7\text{Al}$  و نمونه‌های آسیاننده به مدت زمان‌های مختلف



شکل (۳): تصویر SEM (الف) و TEM (ب) از پودر ۶۰ ساعت آسیاننده



شکل (۴): نمودارهای DTA از نمونه های آسیا نشده و به ترتیب ۱، ۵، ۴۰ و ۶۰ ساعت آسیا شده به همراه نتایج حاصل از تحلیل XRD از نمونه ها پس از گرمایش تا دماهای مختلف

آسیاکاری موجب انتقال قله گرمازا به سمت دماهای کمتر می‌شود. با ۱ ساعت آسیاکاری قله گرمازا از ۱۰۱۵ به دمای ۸۸۰°C منتقل شده است. هم زمان با ذوب Al در این نمونه مقداری فاز  $TiAl_3$  و در دمای ۸۸۰°C فاز  $TiAl$  تشکیل می‌شود؛ بنابراین، دمای تشکیل فاز  $TiAl$  با عملیات آسیاکاری به مدت ۱ ساعت از دمای ۱۰۱۵ به ۸۸۰°C کاهش می‌یابد. با افزایش زمان آسیاکاری تا ۵ ساعت تنها یک قله گرمازا در دمای ۶۰۳°C در نمودار DTA مشاهده می‌شود. محصولات حاصل از گرمایش مواد ۵ ساعت آسیا شده تا دمای ۸۰۰°C عبارت از فازهای  $TiAl$  و  $Al_2O_3$  و  $TiAl_3$  می‌باشند (شکل (۴)). این امر مبین یک واکنش حالت جامد بین ذرات آلومینیم و دی اکسید تیتانیم و تولید فاز  $TiAl$  و  $TiAl_3$  است. مطابق با شکل (۴) با افزایش زمان آسیاکاری به میزان ۴۰ ساعت، دمای ظهور قله گرمازا در منحنی DTA به مقدار ۵۹۹°C کاهش می‌یابد و با افزایش بیشتر زمان آسیاکاری دمای قله گرمای مزبور تغییر نکرده است. مطابق با نتایج XRD (شکل (۴)) این قله به تولید فازهای  $TiAl$  و  $TiAl_3$  متعلق است؛ بنابراین آسیاکاری مخلوط  $3TiO_2/7Al$  اگر چه به تولید آلومینیدهای تیتانیم در حین آسیاکاری منجر نمی‌شود، به کاهش دمای واکنش گرمازا می‌انجامد. از ۵ ساعت آسیاکاری به بعد، واکنش مزبور قبل ذوب آلومینیم و به عبارت دیگر درحالت جامد به

مطابق با شکل (۴)، در نمونه ۱ ساعت آسیا شده یک قله گرماگیر در دمای ۶۷۰°C مشاهده می‌شود. قله گرمازا در این نمونه در دمای ۸۸۰°C ظاهر شده است. محصول حاصل از گرمایش مخلوط پودر ۱ ساعت آسیا شده تا دمای ۸۰۰°C عبارت از Al و  $Al_2O_3$  و  $TiO_2$  و  $TiAl_3$  می‌باشد. این در حالی است که پس از گرمایش این مخلوط تا دمای ۹۵۰°C محصولات شامل  $TiAl$  و  $Al_2O_3$  و  $TiAl_3$  هستند. در نمونه ۵ ساعت آسیا شده قله گرماگیر حذف شده و قله گرمازا در این نمونه در دمای ۶۰۳°C ظاهر شده است. محصول حاصل از گرمایش مخلوط پودری ۵ ساعت آسیا شده تا دمای ۸۰۰°C عبارت از  $TiAl$  و  $Al_2O_3$  و  $TiAl_3$  هستند. در نمونه ۴۰ و ۶۰ ساعت آسیا شده نیز قله گرماگیر حذف شده و قله گرمازا در این نمونه‌ها در دمای ۵۹۹°C ظاهر شده است. محصول حاصل از گرمایش این مخلوط های پودری تا دمای ۸۰۰°C عبارت از  $TiAl$  و  $Al_2O_3$  و  $TiAl_3$  هستند. در نمونه آسیا نشده در دمای ۶۷۰°C قله گرماگیر متناظر با ذوب آلومینیم وجود دارد و تا دمای ۱۰۱۵°C واکنشی روی نداده است. با توجه به تحلیل XRD (شکل (۴)) می‌توان گفت همزمان با ذوب آلومینیم در دمای ۶۷۰°C فاز  $TiAl_3$  تشکیل شده است. قله گرمای بعدی که در دمای ۱۰۱۵°C صورت گرفته است، به تشکیل فاز  $TiAl$  و  $Ti_3Al$  مربوط است. قابل مشاهده است که اعمال فرآیند

وقوع می‌پیوندد. این امر مرتبط با انرژی ورودی به سیستم در اثر اعمال آسیاکاری گلوله‌ای است.

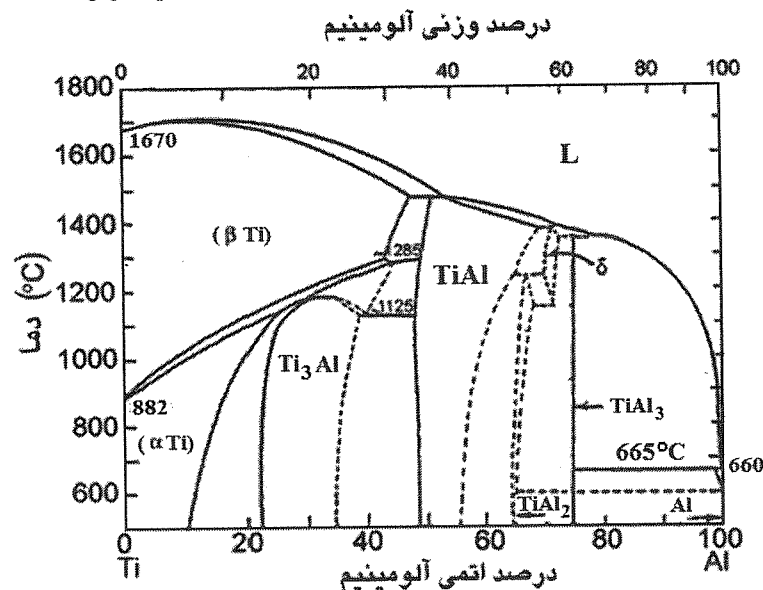
به عنوان یک نتیجه گری کلی می‌توان اظهار داشت که در نمونه آسیاننده همزمان با ذوب آلومینیم ترکیب بین فلزی  $TiAl_3$  و آلومینا تشکیل می‌شود. بنابراین، محصولات این مرحله شامل مواد حاصل از احیای  $Al_2O_3$  و  $TiAl_3$  و  $TiO_2$  و مواد اولیه  $TiO_2$  و  $Al$  (که در واکنش احیا شرکت نکرده‌اند) می‌شود. در دمای  $1015^\circ C$  ترکیب بین فلزی  $TiAl$  تشکیل می‌شود. با اعمال ۱ ساعت آسیاکاری مخلوط  $3TiO_2/7Al$ ، دمای واکنش گرمازا مرتبط با تولید  $TiAl$  به  $880^\circ C$  کاهش می‌یابد. با افزایش زمان آسیاکاری این واکنش قبل از ذوب آلومینیم و در حالت جامد به وقوع می‌پیوندد. با این وجود، عملیات آسیاکاری در تولید پودر در ابعاد نانو چندان موفقیت آمیز نبوده است (شکل (۳)). نتایج تحقیقات سایر محققان نیز مبین عدم توفیق آسیاکاری در تولید پودر نانوذرات در حین

آسیاکاری  $TiO_2/Al$  است [۱۲]. بنابراین تصمیم گرفته شد برای تولید ذرات نانومتری از پودر کامپوزیتی آلومیناید تیتانیم/آلومینا از یک ماده محترقه استفاده شود.

از سوی دیگر از شکل (۴) چنین بر می‌آید که علی‌رغم تنظیم مقدار مواد اولیه برای تولید ترکیب بین فلزی  $TiAl$ ، فاز  $TiAl_3$  نیز در نتایج آنالیز XRD محصولات مشاهده می‌شود. بایستی خاطر نشان کرد که مطابق با شکل (۵)، فاز  $TiAl$  در محدوده ترکیب شیمیایی زیر پایدار است:



بنابراین اگر ترکیب شیمیایی یک گروه از اتمها از حالت استوکیومتری  $Ti_{50}-Al_{50}$  به ترکیبی نظیر  $Ti_{52}-Al_{48}$  تغییر یابد، برای حفظ موازنه عناصر، امکان تشکیل دو واحد  $TiAl_3$  وجود دارد. از سوی دیگر اگر ترکیب شیمیایی یک گروه از اتمها از حالت استوکیومتری به ترکیبی نظیر  $Ti_{48}-Al_{52}$  تغییر یابد به طور مشابه امکان تشکیل دو واحد  $Ti_3Al$  وجود خواهد داشت.

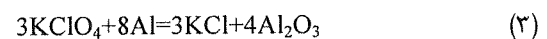


شکل (۵): دیاگرام فازی Ti-Al [۱۲]

XRD قرار گرفتند. مطابق با تحلیل XRD (شکل (۶)) با استفاده از  $1/55$  گرم  $KClO_4$  در  $22/81$  گرم مخلوط مواد اولیه، ترکیب‌های بین فلزی  $TiAl$  و  $TiAl_3$  به همراه فاز  $Al_2O_3$  تولید می‌شود. ذکر این نکته لازم است که فاز  $TiAl$  دارای بهترین خواص در میان ترکیب‌های بین فلزی آلومیناید تیتانیم است. از سوی دیگر تشکیل  $Al_2O_3$  در فاز کریستالی دما بالای کوراندم بر این امر دلالت دارد که آلومینای مزبور محصول واکنش است و به عبارت دیگر، حاصل از اکسید شدن پودر آلومینیم قبل از شرکت در واکنش نیست. این امر به نوبه خود حاکی از عملکرد مناسب محفظه واکنش KRH است. با افزایش میزان  $KClO_4$  فاز  $Ti_3Al_5$  به همراه ترکیب  $TiAl$  تشکیل می‌شود. فاز  $Ti_3Al_5$  در دیاگرام فازی تعادلی Ti-Al (شکل (۵)) مشاهده نمی‌شود.

### ۳-۲- اثر افزودن ماده محترقه $KClO_4$

نشان داده شده است که  $KClO_4$  مطابق با رابطه ۲ در دمای حدود  $600^\circ C$  درجه سانتی گراد با  $Al$  واکنش داده و محصول آن  $KCl$  و  $Al_2O_3$  است [۱۵].



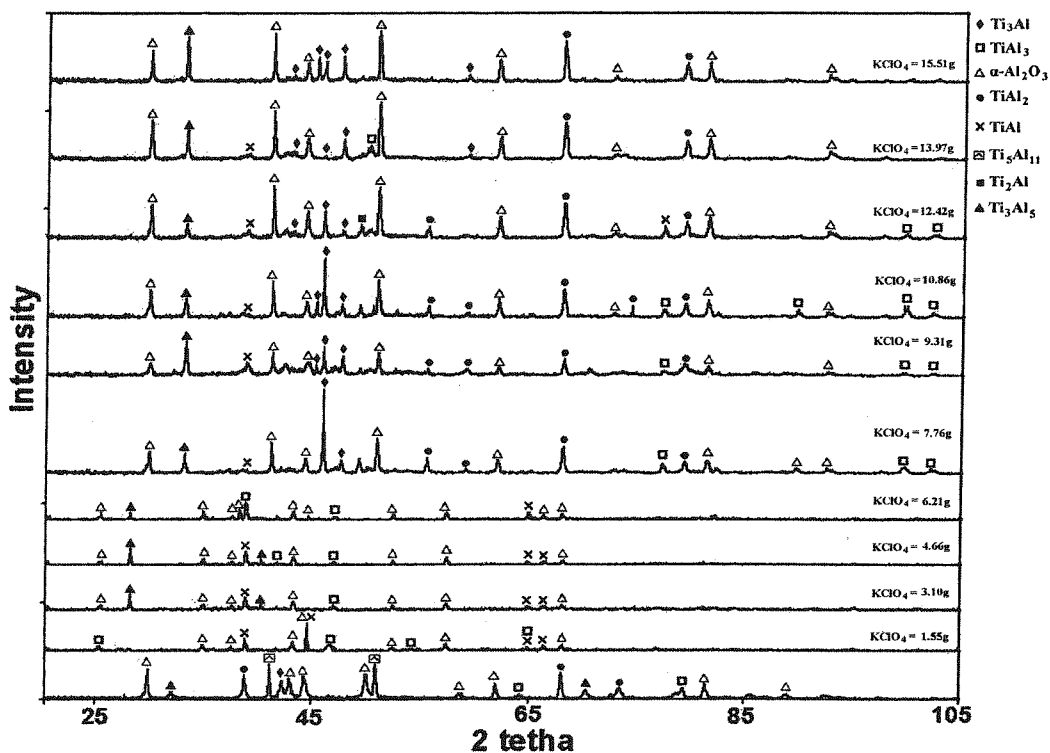
در آزمایش‌های انجام شده، واکنش ۱ به عنوان واکنش اصلی برای تولید ترکیب بین فلزی  $TiAl$  در نظر گرفته شد و مقادیر مختلف  $KClO_4$  مطابق با واکنش ۳ به شارژ افزوده شد (جدول ۱).

در تمام آزمایش‌ها محصول به دست آمده مشتمل بر توده‌های پودری شکل بودند که پس از خردایش، تحت تحلیل

حضور KCl به احتمال قوی به تبخیر این ماده در جریان واکنش مربوط است؛ به عبارت دیگر، در حین واکنش دما تا حدی افزایش می‌یابد که موجب تبخیر KCl می‌شود. بنابراین دما پس از احتراق به صورت موضعی تا مقادیر بیش از نقطه جوش KCl (در حدود ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد [۱۵]) افزایش می‌یابد.

در شکل (۷)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های فوق مشاهده می‌شود.

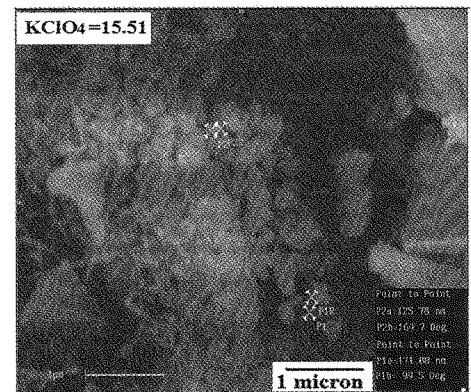
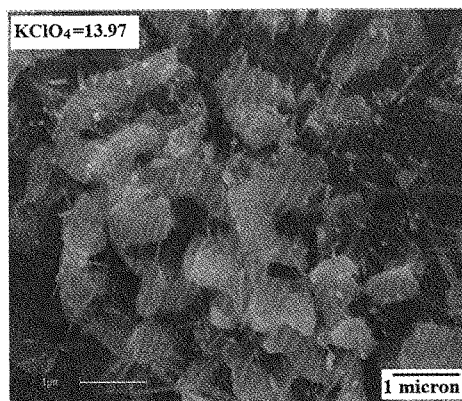
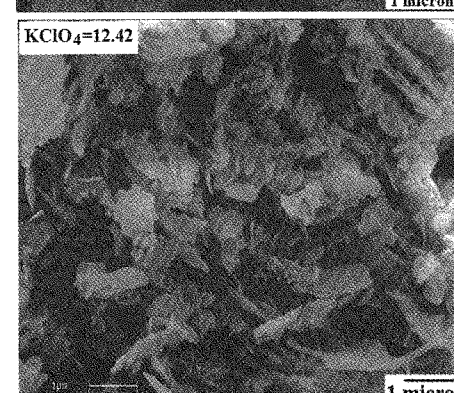
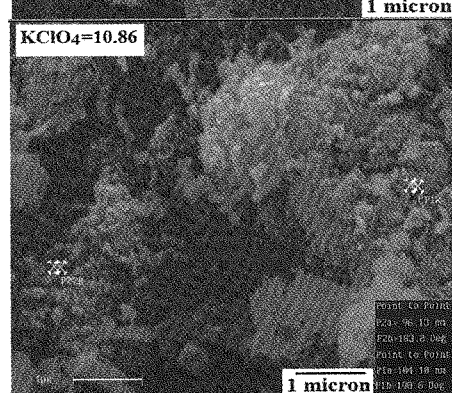
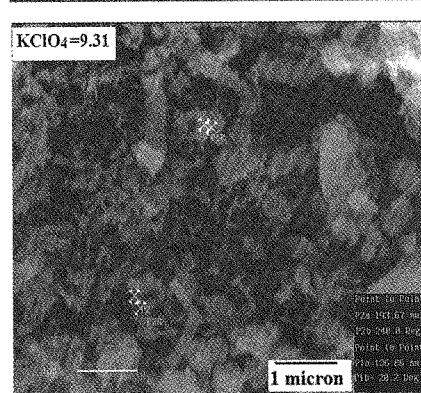
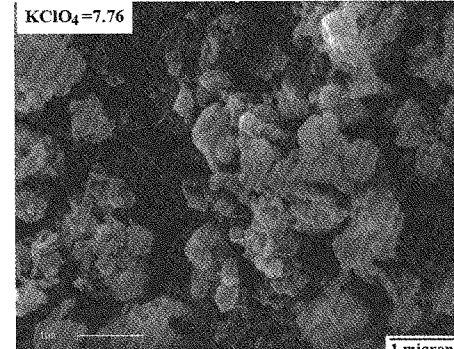
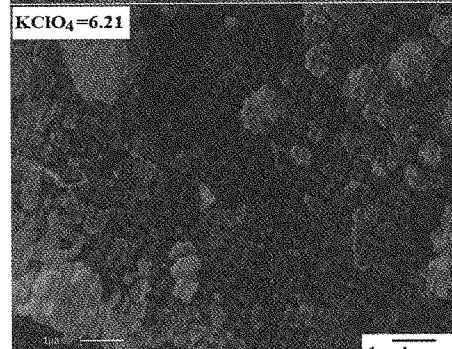
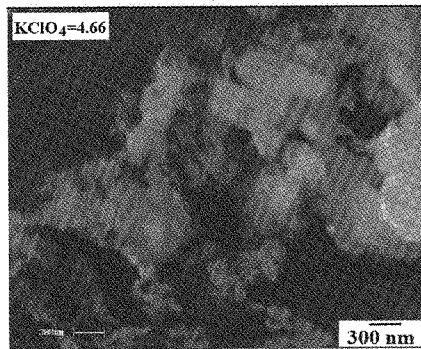
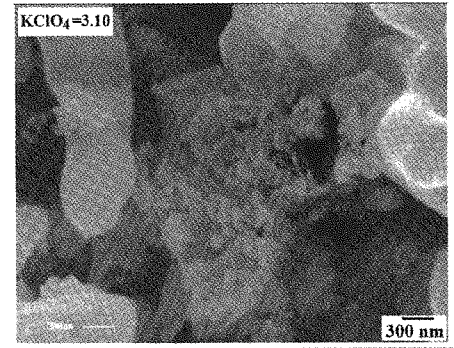
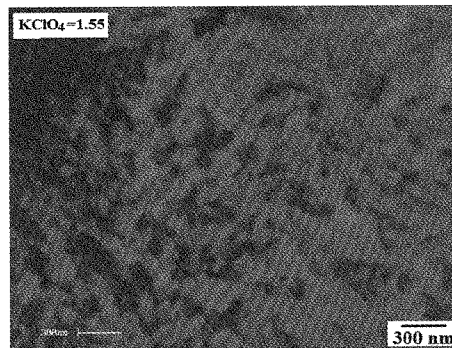
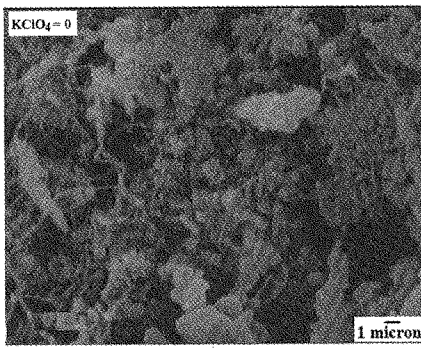
به عبارت دیگر، این فاز یک فاز غیر تعادلی است. فرایند سنتز احتراقی یک فرایند غیر تعادلی می‌باشد و یکی از ویژگی‌های این فرایندها تشکیل فازهای غیرتعادلی است [۱۶]. با افزایش میزان  $KClO_4$  به دلیل خاصیت انفجاری این ماده، فرایند از حالت تعادلی فاصله بیشتری می‌گیرد. ظهور فاز غیر تعادلی  $Ti_3Al_5$  ناشی از همین امر است. باید به این نکته توجه کرد که در رابطه ۲، محصولات شامل  $KCl$  و  $Al_2O_3$  می‌باشند. با این حال، فاز KCl در محصولات نهایی مشاهده نمی‌شود.



شکل (۶): الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه‌های تولیدشده بر حسب مقادیر  $KClO_4$  بر حسب گرم

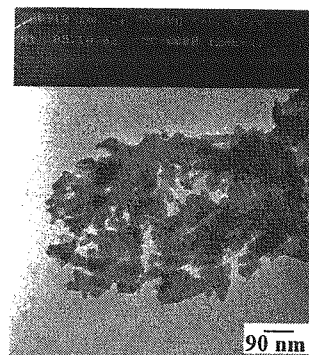
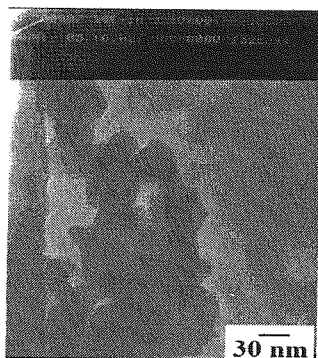
گسترده‌ای در پیشران‌ها دارد [۱۵]. با افزایش بیشتر میزان  $KClO_4$  از نمونه حاوی ۷/۷۶ گرم پرکلرات پتاسیم به بعد شکل ذرات به تدریج از چند ضلعی به سوزنی تغییر یافته است. این امر احتمالاً ناشی از شدت انفجار بیشتر در حضور مقادیر بیشتری از  $KClO_4$  است. با این حال، ابعاد ذرات متناسب با شدت انفجار تغییر نکرده است. به نظر می‌آید که در نمونه حاوی ۱/۵۵ گرم پرکلرات پتاسیم ذرات به کمترین ابعاد رسیده‌اند. برای مطالعه دقیق‌تر مورفولوژی ذرات در نمونه مزبور از تصاویر TEM استفاده شد (شکل (۸)). از شکل مزبور ذراتی به اندازه ۳۰nm در آگلومره‌های تشکیل شده قابل شناسایی می‌باشند.

مطابق با شکل (۷)، حرارت دهی مخلوط  $TiO_2$  و  $Al$  به حصول آگلومره‌هایی با اندازه ذرات در حدود ۱ میکرون منجر می‌شود. این در حالی است که با ورود مقادیر اندکی از  $KClO_4$  در حدود ۱/۵۵ گرم در ۲۳/۸۱ گرم مخلوط مواد اولیه، اندازه ذرات آگلومره‌های تشکیل شده تا حدود ۱۰۰nm کاهش یافته و محصول نهایی نیز مطابق با شکل (۶) مشتمل بر آلومینا و ترکیب‌های بین فلزی آلومیناید تیتانیم و بویژه فاز  $TiAl$  خواهد بود. با افزایش بیشتر مقدار  $KClO_4$  تا نمونه حاوی ۷/۷۶ گرم پرکلرات پتاسیم ذراتی با اشکال چندوجهی در ریزساختار مشاهده می‌شود. شکل خاص این ذرات منتج از انفجاری است که در اثر حضور  $KClO_4$  در سیستم به وقوع می‌پیوندد. شایان ذکر است که  $KClO_4$  به عنوان یک ماده منفجره کاربرد



شکل (۷): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از نمونه های سنتز احتراقی در سیستم  $\text{TiO}_2/\text{Al KClO}_4$  بر حسب مقدار پرکلرات پتاسیم (گرم) مطابق با جدول ۱





شکل (۸): تصاویر TEM از نمونه ۲ (در جدول ۱) در بزرگنمایی های متفاوت

## ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، تأثیر فرایندهای آسیاکاری گلوله‌ای و احتراق حرارتی با استفاده از ماده محترقه  $KClO_4$  بر سیستم  $3TiO_2/7Al$  بررسی شد. نتایج زیر ماحصل این پژوهش است:

۱- امکان احیای  $TiO_2$  با  $Al$  و تشکیل فازهای آلومیناید تیتانیم و آلومینا در اثر آسیاکاری مواد اولیه  $3TiO_2/7Al$  تا ۶۰ ساعت وجود ندارد.

۲- عملیات آسیاکاری به کاهش دمای واکنش آلومینوترمیک منجر می‌شود. تا قبل از ۵ ساعت آسیاکاری واکنش آلومینوترمیک میان آلومینیم مذاب و ذرات جامد دی اکسید تیتانیم روی می‌دهد. با افزایش زمان آسیاکاری تا بیش از ۵ ساعت، واکنش فوق قبل از ذوب آلومینیم و در حالت جامد روی می‌دهد.

۳- ۶۰ ساعت آسیاکاری پراورژی مخلوط  $3TiO_2/7Al$  منجر به تشکیل آگلومره‌هایی در اندازه ۱ میکرون مشتمل بر ذراتی با اندازه ۱۰۰ الی ۲۰۰ nm می‌شود.

۴- افزودن  $KClO_4$  به سیستم  $3TiO_2/7Al$  و سپس اجرای عملیات گرمایش به تولید ذرات بسیار ریز آلومیناید تیتانیم و آلومینا منجر می‌شود.

۵- با افزودن  $KClO_4$  به میزان ۱/۵۵ گرم در ۲۳/۸۱ گرم مخلوط مواد اولیه، محصولات واکنش شامل  $\alpha-Al_2O_3$  و ترکیب‌های آلومیناید تیتانیم شامل  $TiAl$  و  $TiAl_3$  خواهد بود. محصولات شامل آگلومره‌هایی با اندازه ۱۰۰ نانومتر مشتمل بر ذراتی با اندازه ۳۰ نانومتر است.

## ۵- مراجع

- [۱] S.Djanathany, J.C. Vials, J.Bouix, "An Overview of monolithic titanium aluminides based on  $Ti_3Al$  and  $TiAl$ ", *Materials Chemistry and Physics* 72(2001) 301-319.
- [۲] D.M.Dimiduk, "Gamma titanium aluminide alloys – an assessment within the competition of aerospace structural materials", *Materials Science and Engineering A* 263 (1999) 281-288.

## ۶- زیر نویس ها

<sup>i</sup>-Fritsch

<sup>ii</sup>-Differential Thermal Analysis