

# سنتز آلیاژ نانو ساختار Al-4.5%Cu و نانوکامپوزیت مقاوم شده با ذرات TiC آن به روش آلیاژسازی مکانیکی

احسان مستعد<sup>۱</sup>، علی شکوه‌فر<sup>۱</sup>، حسن ثقفیان<sup>۲</sup>، علی مستعد<sup>۳\*</sup> و حمید رضا رضایی<sup>۵</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی دکترا، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران

<sup>۲</sup> استاد، مرکز تحقیقاتی مواد پیشرفته و نانو تکنولوژی، دانشکده مکانیک، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

<sup>۳</sup> دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران

<sup>۴</sup> دانشجوی دکترا، مرکز تحقیقاتی مواد پیشرفته و نانو تکنولوژی، دانشکده مکانیک، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

<sup>۵</sup> استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۹/۶/۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۱/۶/۲۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۱/۱۰/۲۰

چکیده استفاده از روش آلیاژسازی مکانیکی برای تولید آلیاژها و کامپوزیتها در حالت جامد خصوصاً محلولهای جامد با گرمای انحلال مثبت، مانند آلیاژهای آلومینیم-مس (سری ۲xxx AA)، همواره مورد توجه بوده است. در این پژوهش فرآیند تهیه و همچنین مشخصه یابی پودر نانو ساختار آلیاژ Al-4.5wt%Cu و نانوکامپوزیت تقویت شده آن با ذرات TiC به روش آلیاژسازی مکانیکی مورد ارزیابی قرار گرفته است. جهت مشخصه یابی پودرهای تهیه شده از الگوهای پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شده است. نتایج به دست آمده از آزمون پراش پرتو ایکس حاکی از تشکیل محلول فوق اشباع مس در آلومینیم حین آلیاژسازی مکانیکی بود و نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز این امر را تأیید کردند. همچنین نتایج XRD و SEM حاکی از پیشرفت بیشتر فرآیند آسیاکاری مکانیکی با افزودن ذرات مقاوم ساز و یا افزایش کسر حجمی آنها بودند. از طرف دیگر، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری تشکیل نانوکامپوزیت Al-4.5wt%Cu/TiC را با اندازه ذرات مقاوم ساز کمتر از ۱۰۰ نانومتر تأیید کرد.

واژه‌های کلیدی آلیاژسازی مکانیکی، Al-4.5wt%Cu، نانوکامپوزیت.

## Synthesis of Al-4.5wt%Cu/TiC Nanocomposite and Nanostructured Al-4.5wt%Cu Alloy via Mechanical Milling Process

E. Mostaed<sup>1</sup>, A. Shokuhfar<sup>2</sup>, H. Saghafian<sup>1</sup>, A. Mostaed<sup>\*2</sup> and H. R. Rezaie<sup>1</sup>

<sup>1</sup>School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, 16846-13114 Tehran, Iran

<sup>2</sup>Advanced Materials & Nanotechnology Research Center, Faculty of Mechanical Engineering, K.N.Toosi University of Technology, 16765-3381, Tehran, Iran

**Abstract** Mechanical alloying process has been utilized to synthesis immiscible systems, nanostructured materials, and nanocomposites for decades. In this paper, synthesis and characterization of Al-4.5wt%Cu alloy and its composite, reinforced with TiC, through mechanical milling process are studied. X-ray diffraction technique, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy were utilized to characterize the mechanically milled powders. XRD and SEM results indicate the fact that supersaturated solution of Cu in Al occurred during mechanical milling process as a result of mutual diffusion of Al and Cu. In addition, TEM results illustrate the fact that not only mechanically milled powders are nanostructured but also TiC particles had been nanosized after milling process.

**Keywords** Mechanical Alloying, Al - 4.5 wt% Cu, Nanocomposite.

\*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران

تلفن: -، -، دورنگار: -، پیام نگار: ehsanmostaed@yahoo.com

## ۱- مقدمه

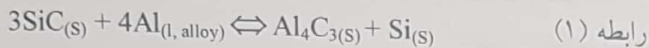
روش آلیاژسازی مکانیکی از زمره فناوریهای متالورژی پودر است که اولین بار در سال ۱۹۶۶ در کمپانی INCO (International Nickel Company) توسط جان بنجامین [۱] جهت توزیع ذرات اکسیدی در سوپرآلیاژهای پایه نیکل توسعه یافت [۲ و ۳]. در آلیاژسازی مکانیکی به دام افتادن پودرها بین گلوله‌ها، گلوله-دیواره و همچنین نیروی ضربه‌ای که به پودرها منتقل می‌شود سبب شکست ذرات و همچنین ایجاد جوش سرد بین آنها می‌گردد [۳ و ۴]. با توجه به اینکه چگالی نابعیها در این روش تا حدود  $10^{11}$  قابل دستیابی است لذا روش آلیاژسازی مکانیکی را می‌توان با روش‌هایی که همراه با ایجاد کارسرد هستند مقایسه کرد [۳]. افزایش چگالی نواقص و نابعیها سبب کاهش انرژی فعالسازی جهت نفوذ می‌گردد.

کامپوزیتهای با زمینه آلیاژهای آلومینیم مقاوم شده با ذرات کاربیدی مانند SiC و یا همچون آلیاژهای Al-Cu، با فناوری‌های مختلف ذوبی، نیمه جامد، متالورژی پودر و آلیاژسازی مکانیکی ساخته می‌شوند [۵]. متأسفانه تولید کامپوزیتهای زمینه آلومینیمی (یا آلیاژهای آلومینیم) مقاوم شده با ذرات کاربیدی، با استفاده از روش‌های سنتی ذوبی که به نوبه خود با فاز مذاب و افزایش دما همراه هستند، بنابر دلایل ذیل دارای محدودیت‌هایی است [۳، ۵]:

- اختلاف بسیار زیاد در ضریب انبساط حرارتی بین ذرات مقاوم‌ساز و آلیاژهای آلومینیم
- ترشوندگی بسیار ضعیف بین مذاب آلیاژهای آلومینیم و ذرات مقاوم‌ساز
- واکنش‌های شیمیایی ایجاد شده در فصل مشترک زمینه-مقاوم‌ساز

واکنش‌های ۱ و ۲، واکنش‌های شیمیایی که بین ذره مقاوم‌ساز و زمینه در بازه دمایی ۹۲۳-۱۲۷۲K می‌تواند انجام گیرند را نشان می‌دهد [۵-۸]. کاهش دما منجر به کاهش ثابت تعادل این واکنشها و به تبع آن کاهش تشکیل  $Al_4C_3$  می‌شود. این واکنشها به دلیل تشکیل  $Al_4C_3$  منجر به کاهش خواص مکانیکی می‌شوند [۳ و ۵]. از این رو، برای تولید کامپوزیتهای

پایه آلیاژهای آلومینیم مقاوم شده با ذرات کاربیدی، آلیاژسازی مکانیکی به این منظور ترجیح داده می‌شود که اولاً این روش یک روش حالت جامد است که منجر به کمینه کردن واکنش‌های بین زمینه فلزی و ذرات مقاوم ساز می‌شود؛ ثانیاً این روش سبب ایجاد یک توزیع یکپارچه‌ای از ذرات مقاوم-ساز در زمینه می‌گردد.

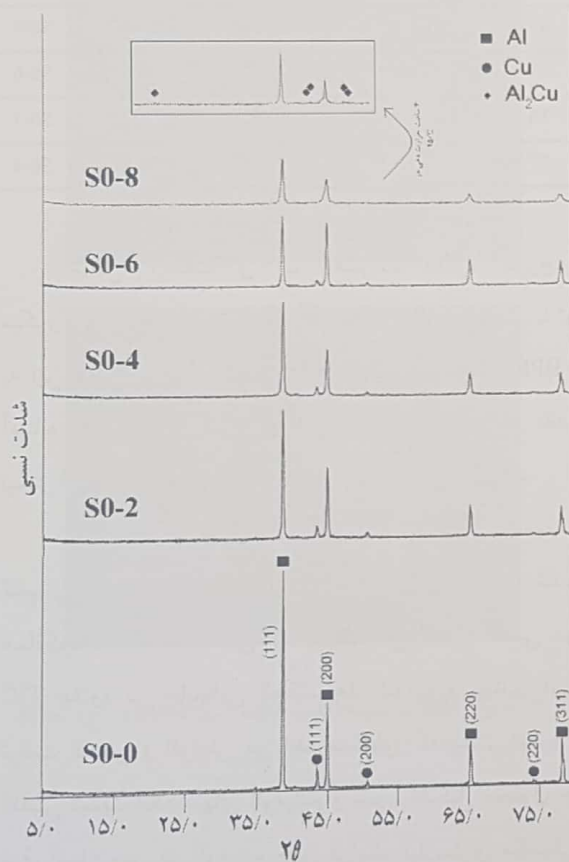


## ۲- روش آزمایش

در این پژوهش از آسیاب سیاره‌ای Fritsch P-6 استفاده شده که جنس گلوله‌ها و محفظه‌ی آن فولاد زنگ نزن بوده است. آلیاژ Al-4.5wt%Cu و کامپوزیت آن از طریق آسیا کاری پودر آلومینیم (خلوص >۹۹٪ و اندازه ذرات ۲۰۰-۱۰۰ μm)، پودر مس (خلوص >۹۹.۷٪ و اندازه ذرات <۶۳ μm) و پودر کاربید تیتانیم (خلوص >۹۹٪ و اندازه ذرات <۲۵ μm) تولید شده است. قبل از انجام فرآیند آسیا کاری ۱wt% اسید استتاریک به پودرهای اولیه اضافه شده تا از مجتمع شدن ذرات جلوگیری شود و همچنین یک تعادل بین ایجاد جوش سرد و شکست ذرات ایجاد شود [۹ و ۱۰]. نمونه‌ها در زمان‌های مختلف ۰، ۲/۵، ۵، ۷/۵ و ۱۰ ساعت با نسبت‌های وزنی گلوله به پودر (BPR) متفاوت ۱۰:۱ و ۲۰:۱ آسیا کاری شده‌اند. دیگر متغیرهای به کار رفته عبارتند از: قطر گلوله‌ها ۱۰ mm، سرعت آسیا کاری ۳۰۰ rpm و اتمسفر گاز آرگن. شرایط و متغیرهای مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۱ فهرست شده‌اند.

پودرهای تهیه شده توسط دستگاه XRD (JEOL JDX8030) با پرتو Cu Ka (طول موج  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ) شناسائی شده و سپس جهت تعیین اندازه بلورچه و میکروکرنش از روش ویلیامسون-هال [۱۱] استفاده شده است. جهت مطالعه مورفولوژی پودرهای تولیدی، از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل (JEOL-JSM-6360) و میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل (JEOL-2010) استفاده شده است.

میکروکرنش<sup>۲</sup> و اندازه بلورچه<sup>۳</sup> مربوط به نمونه‌های آلیاژی فهرست شده است. مقدار پهنای انعکاس مستقیماً از الگوهای XRD و مقادیر میکروکرنش و اندازه بلورچه توسط روش ویلیامسون-هال محاسبه شده‌اند (رج [۹-۱۱]). همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان آسیاکاری و یا افزایش نسبت BPR اندازه بلورچه کاهش می‌یابد.



شکل ۱. الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های S0-0، S0-2، S0-4، S0-6 و S0-8.

جدول ۱. شرایط و متغیرهای استفاده شده در این پژوهش.

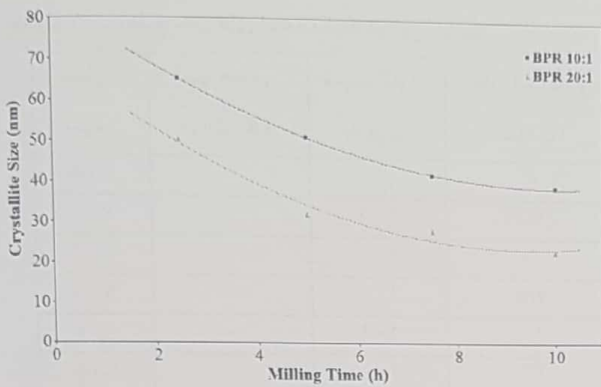
شماره نمونه	کسر حجمی ذرات TiC	نسبت گلوله به پودر	زمان آسیاکاری (ساعت)
S0-0	-	-	-
S0-1	-	۱۰:۱	۲/۵
S0-2	-	۱۰:۱	۵
S0-3	-	۱۰:۱	۷/۵
S0-4	-	۱۰:۱	۱۰
S0-5	-	۲۰:۱	۲/۵
S0-6	-	۲۰:۱	۵
S0-7	-	۲۰:۱	۷/۵
S0-8	-	۲۰:۱	۱۰
ST4-0	٪۴	-	-
ST4-1	٪۴	۱۰:۱	۱۰
ST4-2	٪۴	۲۰:۱	۵
ST8-0	٪۸	-	-
ST8-1	٪۸	۱۰:۱	۱۰
ST8-2	٪۸	۲۰:۱	۵

### ۳- نتایج و بحث

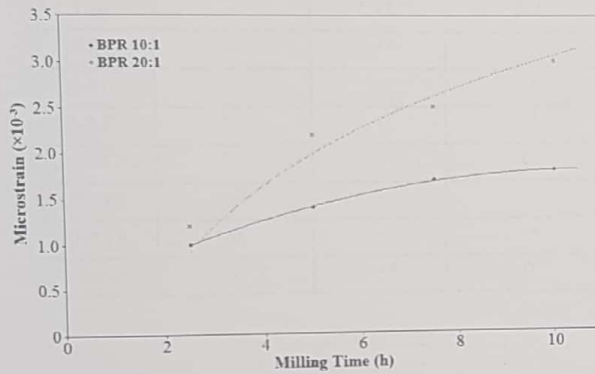
الگوهای پراش پرتو ایکس تعدادی از نمونه‌های آلیاژی در شکل ۱ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود با افزایش زمان آسیاکاری و همچنین افزایش BPR علاوه بر جابجایی انعکاسها، شدت و پهنای آنها نیز افزایش می‌یابد. کاهش شدت انعکاسهای آلومینیم و مس، محو شدن یکی از انعکاسهای مس (انعکاس  $2\theta = 74/28$  در نمونه S0-0) و همچنین تشکیل فاز  $Al_2Cu$  در مرحله پیرسازی، تشکیل محلول جامد فوق اشباع مس در آلومینیم حین فرآیند آلیاژسازی مکانیکی را تأیید می‌کند. بدون شک کاهش شدت انعکاسهای آلومینیم و مس تنها مربوط به تشکیل محلول جامد فوق اشباع نمی‌باشد زیرا مقداری از آلومینیم و مس می‌توانند به صورت ذرات بسیار ریز حضور داشته باشند که توسط XRD قابل تشخیص نیستند. همچنین جابجایی انعکاس صفحات (۱۱۱) آلومینیم به سمت چپ (افزایش فاصله بین این صفحات) نشان دهنده افزایش کرنش در شبکه بلوری آلومینیم است که این امر می‌تواند سبب تسهیل نفوذ اتمهای عنصر آلیاژی شود. در جدول ۲ پهنای انعکاس<sup>۱</sup> (FWHM)،

<sup>۲</sup> Microstrain  
<sup>۳</sup> Crystallite size

<sup>۱</sup> Full width of half-maximum



(الف)



(ب)

شکل ۲. تغییرات (الف) اندازه بلورچه و (ب) میکرو کرنش بر حسب زمان آسیاکاری.

شکل ۴ تصاویر SEM به دست آمده از نمونه‌های S0-6، ST4-2 و ST8-2 را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود مورفولوژی ذرات ورقه‌ای شکل است که نشان دهنده غلبه مکانیزم جوش خوردن ذرات بر شکسته شدن آنها است. از طرفی مشاهده می‌شود که با اضافه کردن ذرات مقاوم‌ساز و یا افزایش کسر حجمی آن اندازه ذرات بزرگتر شده است که این امر حاکی از پیشرفت بیشتر فرآیند آسیاکاری در حضور ذرات مقاوم‌ساز و یا افزایش کسر حجمی آن است. همانطور که مشاهده می‌شود نتایج SEM مبنی بر پیشرفت بیشتر فرآیند آسیاکاری با افزودن ذرات مقاوم‌ساز با نتایج به دست آمده از آزمون XRD مطابقت دارد.

جدول ۲. پهنای انعکاس، میکروکرنش و اندازه بلورچه مربوط به صفحات (۱۱۱) نمونه‌های آلیاژی.

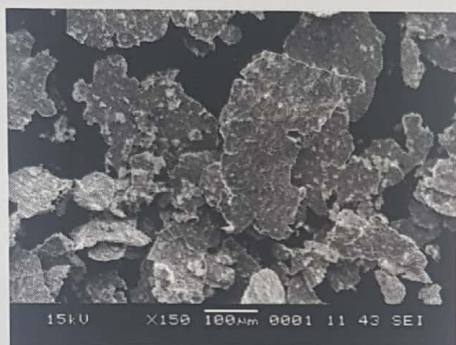
شماره نمونه	2θ (درجه)	پهنای انعکاس (رادیان)	میکروکرنش	اندازه بلورچه (nm)
S0-0	۳۸.۶۸	۰.۰۰۳۹	-	-
S0-1	۳۸.۵۶	۰.۰۰۴۱	-۰.۰۰۱۰	۶۵
S0-2	۳۸.۵۲	۰.۰۰۴۴	-۰.۰۰۱۴	۵۱
S0-3	۳۸.۴۹	۰.۰۰۴۸	-۰.۰۰۱۷	۴۲
S0-4	۳۸.۴۸	۰.۰۰۴۹	-۰.۰۰۱۸	۳۹
S0-5	۳۸.۵۵	۰.۰۰۴۴	-۰.۰۰۱۲	۵۰
S0-6	۳۸.۵۲	۰.۰۰۵۳	-۰.۰۰۲۲	۳۲
S0-7	۳۸.۴۹	۰.۰۰۵۷	-۰.۰۰۲۵	۲۸
S0-8	۳۸.۴۹	۰.۰۰۶۴	-۰.۰۰۳۰	۲۳

شکل ۲-الف و ب تغییرات اندازه بلورچه و میکروکرنش را بر حسب زمان آسیاکاری نشان می‌دهند. با توجه به این شکل می‌توان گفت در هر نسبت مشخص BPR یک آستانه وجود دارد که با افزایش زمان آسیاکاری به مقداری بیشتر از آن، اندازه بلورچه و میکروکرنش تغییر نمی‌کنند.

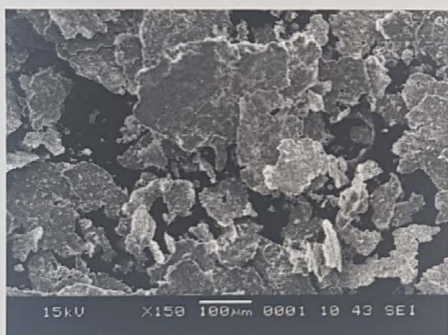
الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه‌های کامپوزیتی حاوی ذرات TiC در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. همانگونه که مشاهده می‌شود با افزایش کسر حجمی ذرات TiC علاوه بر جابجایی انعکاس‌ها، شدت و پهنای آنها به ترتیب کاهش و افزایش می‌یابد. همانطور که پیشتر اشاره شد، کاهش شدت انعکاس‌های آلومینیم و مس، تشکیل محلول جامد فوق اشباع مس در آلومینیم حین فرآیند آلیاژسازی مکانیکی را تأیید می‌کند. از طرف دیگر، پهن شدن و کاهش شدت انعکاس‌های TiC، کاهش اندازه ذرات TiC را تأیید می‌نماید. در جدول ۳ پهنای انعکاس، میکروکرنش و اندازه بلورچه مربوط به نمونه‌های کامپوزیتی فهرست شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش کسر حجمی ذرات مقاوم‌ساز، اندازه بلورچه کاهش می‌یابد.



(الف)



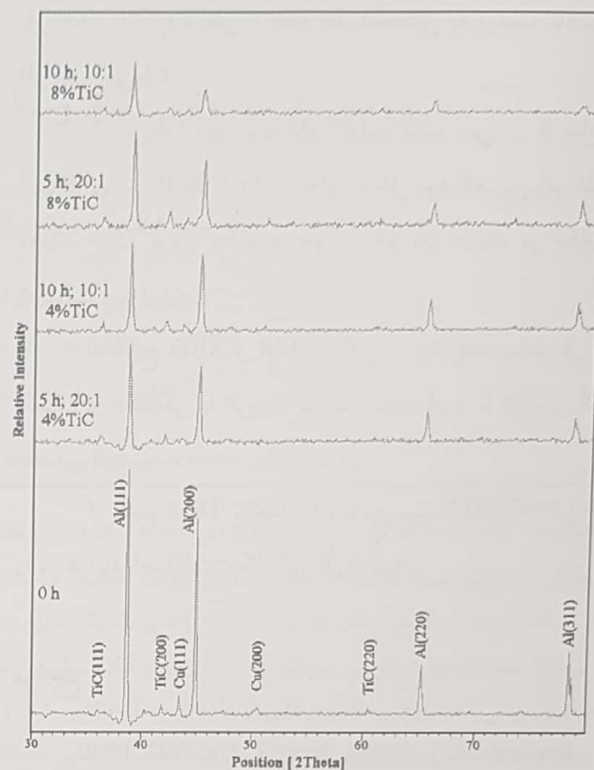
(ب)



(ج)

شکل ۴. تصویر SEM از نمونه (الف) S0-6، (ب) ST4-2 و (ج) ST8-2.

شکل ۵ تصاویر TEM به دست آمده از نمونه ST4-2 و الگوی پراش SAD<sup>۱</sup> متناظر با آن را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود اولاً زمینه (آلیاژ Al-4.5wt%Cu) نانو ساختار است (به دلیل حلقوی بودن پراش) و ثانیاً اندازه ذرات TiC کمتر از ۱۰۰ نانومتر (گرچه اندازه ذرات یکنواخت نیستند) است که این امر تشکیل نانوکامپوزیت Al-4.5wt%Cu/4vol%TiC را تأیید می‌کند.



شکل ۳. الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های ST4-0، ST4-1، ST4-2، ST8-0 و ST8-1.

جدول ۳. پهنای انعکاس، میکروکرنش و اندازه بلورچه مربوط به نمونه‌های کامپوزیتی.

شماره نمونه	$2\theta$ (۱۱۱)	پهنای انعکاس	میکروکرنش	اندازه بلورچه (nm)
ST4-0	۳۸.۵۸۳	۰.۰۰۳۴	-	-
ST4-1	۳۸.۴۸۸	۰.۰۰۵۲	-۰.۰۰۲۲	۳۲
ST4-2	۳۸.۵۲۵	۰.۰۰۵۰	-۰.۰۰۲۳	۳۰
ST8-0	۳۸.۵۲۳	۰.۰۰۳۴	-	-
ST8-1	۳۸.۴۱۱	۰.۰۰۶۹	-۰.۰۰۳۴	۲۰
ST8-2	۳۸.۴۷۲	۰.۰۰۶۸	-۰.۰۰۳۳	۲۱

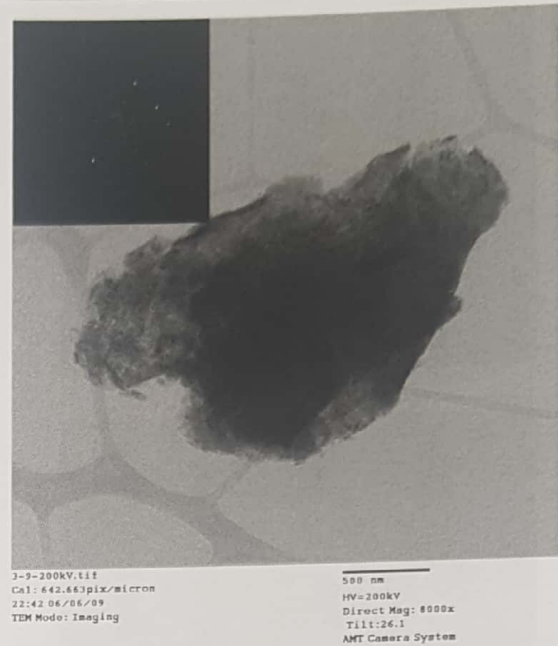
<sup>۱</sup> Selected Area Diffraction

بلورچه و میکروکرنش از یک حد مشخص به ترتیب کاهش و افزایش نمی‌یابند.

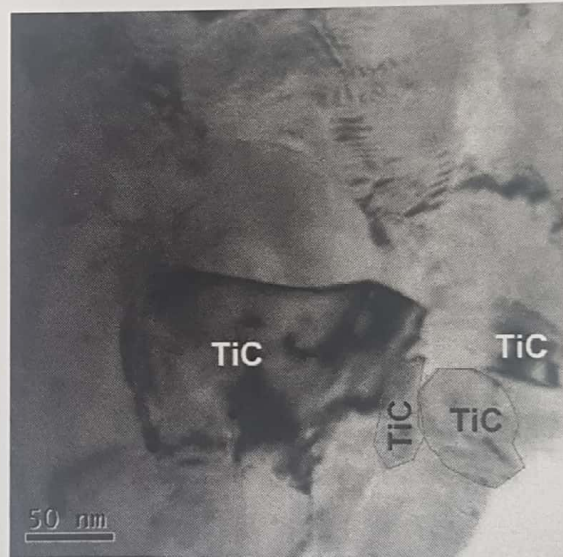
۴. مورفولوژی پودرهای تولید شده پس از ۵ ساعت آسیابکاری در BPR ۲۰:۱ ورقه‌ای شکل بود که این امر نشان دهنده حاکم بودن مکانیزم جوش خوردن ذرات بر مکانیزم شکست آنها است.

۵. نتایج XRD و SEM حاکی از پیشرفت بیشتر فرآیند آسیابکاری مکانیکی با افزودن ذرات مقاوم‌ساز و یا افزایش کسر حجمی آنها بودند.

۶. نتایج TEM تشکیل نانوکامپوزیت Al-4.5%Cu/TiC را در فرآیند آسیابکاری مکانیکی تأیید کرد.



(الف)



(ب)

شکل ۵. (الف) تصویر TEM از نمونه ST4-2 و الگوی پراش SAD متناظر با آن و (ب) تصویر TEM از این نمونه در بزرگنمایی بیشتر.

#### ۴- نتیجه‌گیری

۱. در آزمون XRD، حضور انعکاسهای مربوط به فاز  $Al_2Cu$  پس از عملیات پیرسازی نمونه آسیابکاری شده تشکیل محلول جامد فوق اشباع مس در آلومینیم را توسط آسیابکاری مکانیکی تأیید کرد.

۲. نتایج آزمون XRD حاکی از تولید پودر آلیاژی Al-4.5wt%Cu و کامپوزیتی Al-4.5%Cu/TiC نانو ساختار بود.

۳. نتایج نشان دادند که در یک BPR مشخص، اندازه

#### مراجع

1. Benjamin, J. S., Metall. Trans. v. 1, p. 2943, 1970.
2. Suryanarayana, C., "Mechanical Alloying and Milling", Marcel Dekker, New York (2004).
3. Sherif El-Eskandarany, M. "Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials", Noyes Publications/William Andrew Publishing, Norwich, NY 2001.
4. Mir Shah Ghassemi, S. H., Shokuhfar, A. and Vaezi, M. R., Defect Diffus. Forum, v. 273-276, p. 622, 2008.
5. Noble, B., Trowsdale, A. J. and Harris, S. J., J. Mat. Sci. v. 32, p. 5969, 1997.
6. Tham, L. M., Gupta, M. and Cheng, L., Acta Mat. v. 49 p. 3243, 2001.
7. Mitra, R., Chalapathi Rao, V. S., Maiti, R. and Chakraborty, M., Mat. Sci. Eng. A-Struct. v. 379, p. 391, 2004.
8. Yaghmaee, M. S. and Kaptay, G., Mat. Sci. Forum v. 473-474, p. 415-420, 2005.
9. Mostaed, A., Mostaed, E., Shokuhfar, A., Saghafian, H. and Rezaie, H. R., Defect and Diffusion Forum, v. 283-286, p.494, 2009.
10. Mostaed, E., Mostaed, A., Saghafian, H., Shokuhfar, A., and Rezaie, H. R., Defect and Diffusion Forum, v. 283-286, p.499, 2009.
11. Williamson, K. and Hall, W. H., Acta Metall. v. 1, p. 22 1953.