

# بررسی تأثیر ریزساختار بر مقاومت به اکسیداسیون آلیاژ $Ti_{47}Al_{48}Mn_5$ تولید شده به روش آلیاژسازی مکانیکی

احمد زارع<sup>۱\*</sup>، مرتضی هادی<sup>۲</sup>، علی قاسمی<sup>۲</sup>، هادی کریمی<sup>۲</sup> و محسن صادقی<sup>۲</sup>

۱- دانشکده علم و مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی شریف

۲- دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر

(دریافت مقاله: ۱۳۹۲/۰۸/۰۸ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۳/۰۲/۱۳)

**چکیده** - هدف از این پژوهش تولید ترکیب بین فلزی  $Ti_{47}Al_{48}Mn_5$  و ارزیابی رفتار اکسیداسیون آن در دمای  $1000^\circ C$  با ریزساختارهای مختلف است. علت انتخاب منگنز به عنوان عنصر آلیاژی، افزایش چقرمگی این آلیاژ در دمای اتاق است. تولید آلیاژهای  $Ti_{47}Al_{48}Mn_5$  به روش آلیاژسازی مکانیکی، پرس سرد و عملیات حرارتی انجام گرفت. با انجام عملیات آلیاژسازی مکانیکی به مدت ۳۰ ساعت بر روی مخلوط پودری متشکل از  $Ti_{47}Al_{48}Mn_5$  (درصد اتمی)، محلول جامد آلومینیم و منگنز در تیتانیم به دست آمد که با افزایش زمان آلیاژسازی مکانیکی تا ۵۰ ساعت به فاز غیربلورین تبدیل شد. سپس پودرها با پرس سرد فشرده شدند و تحت عملیات حرارتی با اتمسفر آرگون در دماهای  $1100^\circ C$  و  $1400^\circ C$  قرار گرفتند تا به ترتیب ریزساختارهای دوپلکس و کاملاً لایه‌ای حاصل شود. نتایج آزمون اکسیداسیون در دمای  $1000^\circ C$  نشان داد که ریزساختارهای مختلف آلیاژ  $Ti_{47}Al_{48}Mn_5$  تأثیر کمی بر مقاومت به اکسیداسیون این آلیاژ دارد و برای هر دو ریزساختار سازوکارهای یکسان اکسیداسیون برقرار است.

واژگان کلیدی: آلیاژسازی مکانیکی، محلول جامد، غیربلورین،  $Ti_{47}Al_{48}Mn_5$

## Investigating the Effect of Microstructure on Oxidation Behavior of $Ti_{47}Al_{48}Mn_5$ Alloy Synthesized by Mechanical Alloying

A. Zare<sup>1\*</sup>, M. Hadi<sup>2</sup>, A. Ghasemi<sup>2</sup>, H. Karimi<sup>2</sup> and M. Sadeghi<sup>2</sup>

1- Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

2- Department of Materials Engineering, Maleke-ashtar University of Technology, Isfahan, Iran

**Abstract :** *The aim of this investigation was to produce  $Ti_{47}Al_{48}Mn_5$  intermetallic compounds with different microstructures in order to study their oxidation behavior. The reason for selecting manganese as an alloying element was to enhance the*

\* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: ahmad273273@gmail.com

*toughness of the compound.  $Ti_{47}Al_{48}Mn_5$  alloys were obtained through mechanical alloying, cold pressing and heat treatment. XRD results showed that milling of the elemental powder mixture for 30 hours causes the formation of Al and Mn in Ti solid solution, while by increasing milling time up to 50 hours, amorphization of powder mixture occurs. To obtain duplex and fully lamellar microstructures, the mechanically alloyed powders were cold pressed and then heat treated at  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  and  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  in argon atmosphere for 50 hours, respectively. The results of the oxidation test at  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  revealed that the different microstructures of  $Ti_{47}Al_{48}Mn_5$  alloy investigated in this study have little effect on the oxidation resistance, and similar oxidation mechanisms existed for the two microstructures.*

**Keywords:** Mechanical Alloying, Solid Solution, Amorphous,  $Ti_{47}Al_{48}Mn_5$

## فهرست علائم

معادله ۴	متوسط کرنش داخلی شبکه	$\eta$	معادله ۲	چگالی حجمی (g/cm <sup>3</sup> )	bulk
معادله ۴	زاویه تفرق (درجه)		معادله ۳	وزن نمونه در هوا (g)	D
معادله ۴	طول موج اشعه ایکس (nm)	$\lambda$	معادله ۳	وزن نمونه غوطه‌ور شده در آب (g)	S
معادله ۴	اندازه کریستالیت (nm)	D	معادله ۳	وزن نمونه خیس خورده در هوا (g)	W
			معادله ۴	عرض قله تفرق در نصف شدت بیشینه‌ی آن (g)	

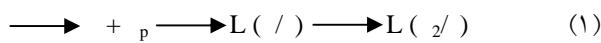
### ۱- مقدمه

استفاده قرار گیرد، باید از خواص فیزیکی و مکانیکی دلخواهی در دماهای بالا برخوردار باشد [۳].

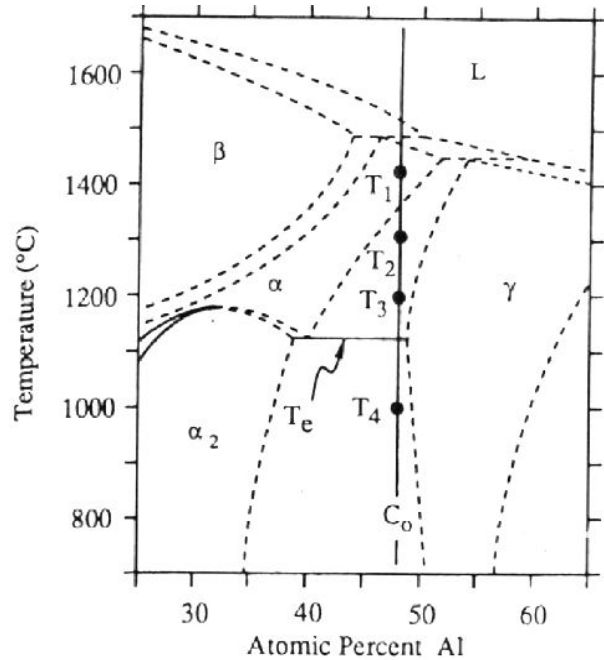
تولید ترکیبات بین‌فلزی آلومیناید تیتانیم با فرایند آلیاژسازی مکانیکی این امکان را فراهم می‌سازد که مجموعه‌ای از استحکام و چقرمگی مناسب را داشته باشند. از مزایای این فرایند می‌توان به سادگی و اقتصادی بودن آن، قابلیت استفاده برای تقریباً همه مواد و تولید قطعات با کیفیت بالا اشاره کرد. آلیاژسازی مکانیکی نه تنها شرایط را برای بهینه‌سازی و اصلاح ریزساختار فراهم می‌سازد، بلکه ساخت موادی با ساختار کاملاً یکنواخت در مقایسه با متالورژی شمش را نیز ممکن می‌سازد. به علاوه آلیاژسازی مکانیکی قابلیت تولید آلیاژهای جدید که با روش‌های متالورژی شمش امکان‌پذیر نیست را نیز دارد. آلیاژسازی مکانیکی فرایندی غیرتعادلی است که با آن می‌توان فازهای غیربلورین (آمورف)، محلول جامد و ترکیبات نانوبلور را ایجاد کرد [۴]. با وجود تمام مزیت‌های آلیاژسازی مکانیکی، توسعه و رشد این روش در ساخت قطعات به علت محدودیت‌هایی در زمینه‌ی تجهیزات فرایند مانند ساخت، چگالش و واکنش‌پذیری پودرها محدود شده است. روش‌های متنوعی برای ساخت پودر فلزات و چگالش آن‌ها توسعه یافته

آلومیناید تیتانیم از سال ۱۹۵۶ با پژوهش‌هایی که روی اجزاء موتور هواپیما برای کاربرد در دماهای بالا انجام گرفت مورد توجه بوده است [۱]. آلیاژهای بین‌فلزی منظم برای کاربردهای دمای بالا که نیاز به خواصی نظیر حفظ استحکام و سختی، چگالی پایین و مقاومت به خزش و اکسیداسیون دارند، مورد بررسی قرار گرفته‌اند. سوپرآلیاژهای پایه نیکل به‌عنوان اجزاء دما بالا به کار برده می‌شوند، ولی بزرگترین محدودیت آن‌ها چگالی بالای آن‌ها است که در حدود دو برابر چگالی ترکیبات آلومیناید تیتانیم است. ترکیبات بین‌فلزی از خواص منحصربه‌فردی نظیر چگالی پایین، نقطه ذوب بالا، ضریب اصطکاک کم، استحکام ویژه بالا، حفظ استحکام تا دماهای بالا، مقاومت سایشی مناسب و مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون خوب در دمای بالا برخوردارند و به‌همین دلیل در سال‌های اخیر این ترکیبات مورد توجه صنایعی قرار گرفته‌اند که نیازمند آلیاژهای سبک برای سرویس‌دهی در دماهای بالا هستند [۲]. در ابتدا به دلیل تردی زیاد ترکیبات بین‌فلزی، کاربردهای اولیه آن‌ها بسیار محدود بود. این درحالی است که در برخی موارد برای اینکه یک ماده بتواند در کاربردهای سازه‌ای دما بالا مورد

آوردن ریزساختارهای مختلف با توجه به نمودار فازی دوتایی تیتانیم-آلومینیم را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۱ ریزساختار کاملاً لایه‌ای از طریق عملیات حرارتی در دمای  $T_1$  در محدوده فازی آلفا خالص به دست می‌آید. این ریزساختار شامل صفحات ۲ و گاما است که به صورت تناوبی قرار گرفته‌اند و یک ریزساختار کاملاً لایه‌ای را تشکیل می‌دهد. این ریزساختار معمولاً از طریق دانه‌های ضخیم در محدوده ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ میکرون مشخص می‌شوند. واکنش تشکیل ساختار کاملاً لایه‌ای به صورت زیر است:



ابتدا صفحات فاز گاما شروع به رسوب‌گذاری و رشد می‌کنند و در ادامه ساختار لایه‌ای دما بالای  $L (/)$  تشکیل می‌شود. این ساختار در دماهای پایین‌تر به ساختار  $L (2/)$  از طریق استحاله نظمه آلفا به ۲ تبدیل می‌شود [۷]. ریزساختار دوپلکس از طریق عملیات حرارتی در محدوده فازی + در دمای  $T_3$  (شکل ۱) به دست می‌آید. ریزساختار دوپلکس شامل مناطق ریز کاملاً لایه‌ای همراه با دانه‌های هم‌محور گاما است. وجود ترکیبی از این دو نوع مورفولوژی موجب ایجاد یک ریزساختار خیلی ریز با اندازه دانه متوسط در محدوده ۱۰ میکرون می‌شود. ریزساختار تقریباً لایه‌ای در یک دمای میانی ( $T_2$  در شکل ۱) در دمای بین دماهای تشکیل ریزساختار دوپلکس و کاملاً لایه‌ای در محدوده فازی + به دست می‌آید. این نوع ریزساختار به وسیله مقدار قابل توجهی مناطق لایه‌ای و مقداری دانه‌های هم‌محور گاما تشکیل شده در مرز لایه‌ها مشخص می‌شود که اندازه دانه متوسط در محدوده ۱۵۰ تا ۲۵۰ میکرون است. در این ریزساختار برخلاف ساختار دوپلکس اندازه دانه‌های لایه‌ای بزرگ‌تر از دانه‌های گاما است و در نهایت ریزساختار تقریباً گاما به وسیله عملیات حرارتی در دماهای پایین‌تر ( $T_4$  در شکل ۱) در محدوده فازی +۲ تشکیل می‌شود. حرارت دادن در این ناحیه موجب ضخیم شدن دانه‌های گاما موجود می‌شود. این نوع ریزساختار به کمک دانه‌های ضخیم گاما هم‌محور با رسوبات ۲ که در مرز دانه‌ها



شکل ۱- بخش میانی از نمودار فازی تیتانیم-آلومینیم [۱]

است که انتخاب نوع روش به خواص مواد، کاربرد مورد نظر، خلوص دلخواه و هزینه فرایند بستگی دارد [۵].

خواص مکانیکی ترکیبات آلومیناید تیتانیم به نسبت بالایی به ریزساختار وابسته است، از این رو با کنترل ریزساختار می‌توان به خواص مورد نیاز برای کاربردهای مورد نظر دست یافت [۶]. ریزساختار ترکیبات آلومیناید تیتانیم دو فازی به‌طور کلی با کنترل عملیات حرارتی، فرایندهای ترمومکانیکال و سرعت سرد کردن به چهار دسته کاملاً لایه‌ای، دوپلکس، تقریباً لایه‌ای و تقریباً گاما تقسیم می‌شوند [۷]. از میان چهار نوع ریزساختار ممکن برای آلیاژهای پایه آلومیناید تیتانیم گاما دو نوع ریزساختار دوپلکس و کاملاً لایه‌ای بهترین خواص مکانیکی ممکن را نشان می‌دهند. ریزساختار دوپلکس به وسیله دانه‌های ریز گاما و کلونی‌های لایه‌ای مشخص می‌شود و چقرمگی خوبی دارد، اما از مقاومت به خزش پایینی برخوردار است. ریزساختار کاملاً لایه‌ای به وسیله کلونی‌های بزرگ لایه‌ای مشخص می‌شود و خواص خزشی، مقاومت به خستگی و استحکام در دمای بالای خوبی را نمایش می‌دهد، اما چقرمگی آن در دمای اتاق پایین است [۵، ۸]. شکل ۱ شرایط به دست

تشکیل می‌شود مشخص می‌شود. اندازه دانه متوسط برای این نوع ریزساختار معمولاً در محدوده ۳۰ تا ۵۰ میکرون است [۱]. به‌طور کلی در دماهای بیش‌تر یا کم‌تر از دمایی که ساختار دوپلکس تشکیل می‌شود، ضخیم شدن دانه‌ها رخ می‌دهد. از این‌رو عملیات حرارتی در دماهایی کم‌تر از دمای تشکیل دوپلکس موجب ضخیم شدن دانه‌های گاما و تشکیل ساختار تقریباً گاما<sup>۱</sup> می‌شود، درحالی‌که عملیات حرارتی بالاتر از دماهای تشکیل ساختار دوپلکس منجر به ضخیم شدن دانه‌های آلفا و تشکیل ریزساختار تقریباً لایه‌ای می‌شود [۹]. ریزساختار تقریباً لایه‌ای به‌وسیله ساختار لایه‌ای ضخیم با دانه‌های ریز گاما مشخص می‌شود. با توجه به اندازه دانه بسیار ریز، ریزساختار دوپلکس بهترین انعطاف‌پذیری را در دمای اتاق نشان می‌دهد ولی در دماهای بالاتر، مقاومت به خزش و خستگی بسیار پایین است [۱۰]. از طرف دیگر ریزساختار کاملاً لایه‌ای با توجه به اندازه دانه بزرگ، دارای انعطاف‌پذیری پایینی است ولی مقاومت به خزش و خستگی بسیار مناسبی دارد. از این‌رو در چندین سال اخیر، پیشرفت در زمینه ترکیبات آلومیناید تیتانیم دوفازی بیش‌تر به‌سمت بهبود ریزساختار با بهترین خواص از ریزساختارهای دوپلکس و کاملاً لایه‌ای بوده است [۱].

براساس اثری که عناصر آلیاژی بر مقاومت اکسیداسیون آلیاژهای آلومیناید تیتانیم دارند می‌توان آن‌ها را در سه گروه قرار داد. گروه اول عناصری مانند نیوبیم، سیلیسیم، مولیبدن و تنگستن هستند که سبب افزایش مقاومت اکسیداسیون و خزش می‌شوند. در بین این عناصر تنگستن بهترین عمل‌کرد را داراست. اثر سیلیسیم در دماهای کم‌تر از  $1300^{\circ}\text{C}$  قابل توجه است، زیرا در این دماها لایه سیلیس به صورت موضعی هم‌راستا با سطح تشکیل و سبب کاهش سرعت اکسیداسیون می‌شود. این سازوکار ممکن است متفاوت از سازوکار تاثیر دیگر عناصر آلیاژی باشد [۱۱]. تنگستن و مولیبدن فعالیت (اکتیویته) پایین‌تری در مقایسه با اکسیژن دارند و اکسید شدن این عناصر به‌آسانی ممکن نیست. این عناصر با غنی کردن بخش فلزی فصل مشترک فلز/پوسته سبب کاهش فعالیت

تیتانیم در فصل مشترک می‌شوند. غنی شدن از تنگستن و مولیبدن سبب تشکیل آلومینا در راستای سطح می‌شود. بنابراین هر دو عنصر نقش به‌سزایی در افزایش مقاومت به اکسیداسیون دارند. تفاوت بین این دو عنصر ممکن است به‌علت اختلاف در تسهیل تشکیل فاز جداگانه باشد. تنگستن آسان‌تر در سطح غنی می‌شود و یک لایه پیوسته را در راستای فصل مشترک تشکیل می‌دهد و در نهایت سبب تشکیل لایه پیوسته‌ی آلومینا می‌شود [۱۲]. گروه دوم عناصری هستند که انعطاف‌پذیری در دمای اتاق را بهبود می‌بخشند. این عناصر (منگنز، کروم، وانادیم و مس) برای مقاومت اکسیداسیون زیان آورند و در بین عناصر این گروه وانادیم به‌طور ویژه‌ای بسیار مخرب است. این دسته از عناصر با کاهش نقص در چیده شدن تمایل به تغییرشکل با مکانیزم دوقلوبی را افزایش می‌دهند و منجر به افزایش چقرمگی می‌شوند. یکی از عناصری که برای افزایش انعطاف‌پذیری ترکیبات آلومیناید تیتانیم استفاده می‌شود منگنز است. انعطاف‌پذیری آلیاژهای Ti-48Al-XMn که X از مقادیر صفر تا ۵ درصد اتمی تغییر می‌کند، منجر به افزایش انعطاف‌پذیری این ترکیبات می‌شود. پژوهش‌ها نشان داده است که بیشترین مقدار انعطاف‌پذیری در مقادیر ۵ درصد اتمی منگنز به‌دست می‌آید. منگنز با کاهش نسبت محوری تراگونال، شکل‌پذیری را آسان‌تر و انعطاف‌پذیری را افزایش می‌دهد [۱۳]. از طرف دیگر انعطاف‌پذیری با ریزساختار به‌شدت در ارتباط است و ریزساختار دوپلکس به‌دلیل اندازه دانه ریز، بیشترین مقدار انعطاف‌پذیری را در میان سایر ریزساختارهای به‌دست آمده برای ترکیبات آلومیناید تیتانیم دارد. با توجه به ساختار بلوری تراگونال فاز گاما و ساختار هگزاگونال فاز  $\gamma_2$ ، یک عدم تطابق شبکه‌ای بین این دو ساختار وجود دارد. علاوه بر آن، سیستم لغزش و حرکت نابجایی‌ها در این دو فاز بسیار متفاوت‌اند، به‌طوری‌که هنگام قرارگیری این دو فاز در کنار یکدیگر و تشکیل ساختار لایه‌ای یک ناهمسان‌گردی ساختار به‌وجود می‌آید و موجب می‌شود که شکل‌پذیری در راستای فصل مشترک لایه‌ها و مرز دانه‌ها ناسازگار باشد. اضافه کردن

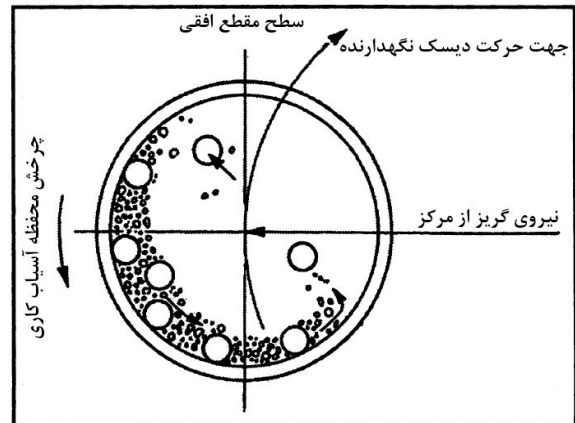
مگنیز با به تاخیر انداختن تجزیه فاز آلفا و در نتیجه کند کردن سرعت تشکیل ساختار لایه‌ای منجر به تشکیل مقدار کم‌تر دانه‌های لایه‌ای و مقدار بیش‌تر دانه‌های گاما می‌شود. وجود چنین ریزساختاری می‌تواند با وجود مانع کم‌تری تغییر شکل یابد و انعطاف‌پذیری بالاتری داشته باشد [۱۴، ۱۵]. در پایان گروه سوم شامل عناصری مانند قلع، زیرکونیم، هافنیم، تانتالم و کبالت هستند که تأثیری بر مقاومت به اکسیداسیون آلیاژهای آلومیناید تیتانیم ندارند و عناصر بی‌تأثیر نامیده می‌شوند [۱۶].

تاکنون پژوهش‌های بسیاری در زمینه تولید ترکیب بین‌فلزی آلومیناید تیتانیم با آلیاژسازی مکانیکی انجام شده است. برای مثال، تولید ترکیب بین‌فلزی آلومیناید تیتانیم تنها با فرایند آلیاژسازی مکانیکی انجام نشده است. بلکه با اعمال چرخه عملیات حرارتی پس از آلیاژسازی مکانیکی شکل می‌گیرد. در همه این پژوهش‌ها، در حین آلیاژسازی مکانیکی مخلوط پودر آلومینیم، تیتانیم و دیگر عناصر آلیاژی تشکیل یک فاز غیربلورین یا یک محلول فوق اشباع گزارش شده است و تشکیل فازهای پایانی همراه با عملیات حرارتی بعدی انجام شده است [۸] ولی مطالعات اندکی در زمینه تاثیر مگنیز بر مقاومت به اکسیداسیون و چقرمگی ترکیبات بین‌فلزی آلومیناید تیتانیم انجام گرفته است. بچر و همکارانش [۱۷] آزمون اکسیداسیون را بر روی سه ترکیب ریختگی  $Ti-35 Al-0.1 C$ ،  $Ti-35Al-5Nb$  و  $Ti-35Al-1.4Mn-0.1C$  (درصد وزنی) در دماهای  $700^{\circ}C$  تا  $900^{\circ}C$  به مدت  $300$  ساعت انجام دادند. پژوهش آن‌ها نشان داد که نمونه حاوی نیوبیم مقاومت به اکسیداسیون خوبی داشته، در شرایط اکسیداسیون یک لایه محافظ آلومینا بر روی سطح آن تشکیل شده است و در نمونه حاوی مگنیز لایه‌ای شدن پوسته اکسیداسیون اتفاق افتاده است. در پژوهشی که شیدا و همکارانش [۱۸] بر روی آلیاژهای  $Ti-34.5Al-2Mn$  و  $Ti-34.5 Al$  (درصد وزنی) انجام دادند، آزمون اکسیداسیون به مدت زمان  $100$  ساعت در دماهای  $800^{\circ}C$  و  $900^{\circ}C$  انجام شد. نمونه‌ها در کوره قوس به‌روش ریخته‌گری تولید شدند. آن‌ها گزارش کرده‌اند که افزودن مگنیز تغییری در

مقاومت به اکسیداسیون این ترکیبات بین‌فلزی ایجاد نمی‌کند. هاناپل و همکارانش [۱۲] در پژوهش دیگری اکسیداسیون چهار آلیاژ ریختگی در کوره قوس تحت اتمسفر خلاء با ترکیبات  $Ti-42Al-8.5Nb-0.2W$ ،  $Ti-46Al-8.5Nb-1Ta$ ،  $Ti-47Al-2Mn-2Mo$  و  $Ti-48Al-2Mn-2Nb$  (درصد اتمی) را بررسی کردند. آزمون اکسیداسیون تک‌دما در دماهای  $700^{\circ}C$ ،  $800^{\circ}C$  و  $900^{\circ}C$  به مدت زمان  $150$  ساعت و آزمون اکسیداسیون چرخه‌ای در همان دماها در  $1500^{\circ}C$  چرخه انجام گرفته است. هر چرخه شامل یک ساعت در دمای آزمون و  $12$  دقیقه در دمای اتاق بوده است. نتایج نشان داد که نمونه‌های حاوی  $8/5$  درصد اتمی نیوبیم کمترین نرخ اکسیداسیون در شرایط تک‌دما و بیشترین مقاومت به اکسیداسیون در شرایط چرخه‌ای را داشتند. هم‌چنین نمونه  $Ti-47Al-2Mn-2Mo$  (درصد اتمی) مقاومت به اکسیداسیون پایین‌تری هم در شرایط چرخه‌ای و هم در شرایط تک‌دما نسبت به نمونه  $Ti-47Al-2Mn-2Nb$  (درصد اتمی) داشت که نشان‌دهنده اثر بیش‌تر نیوبیم نسبت به مولیبدن بر مقاومت به اکسیداسیون این ترکیبات است. از طرفی در پژوهشی که لی و همکارانش [۱۹] روی دو آلیاژ  $Ti-48Al-2Cr-2Mn$  و  $Ti-48Al-2Cr-2Nb$  (درصد اتمی) انجام دادند، آزمون اکسیداسیون چرخه‌ای در دمای  $900^{\circ}C$  به تعداد  $25$  چرخه انجام شد که هر چرخه شامل  $20$  ساعت نگهداری در دمای آزمون و سپس سردکردن تا دمای اتاق بوده است. آلیاژها به‌روش ذوب با لایه از پیش منجمد شده تولید شدند. در این پژوهش نمونه‌ها قبل و بعد از اکسیداسیون تحت آزمون کشش قرار گرفته‌اند و نتایج نشان داد که پوسته تشکیل شده بر روی نمونه  $2Cr-2Mn$  مقاومت کم‌تری در برابر آزمون کشش از خود نشان می‌دهد در حالی که چقرمگی نمونه‌های کشش اکسید نشده  $2Cr-2Mn$  بیش‌تر بود. مگنیز در این پژوهش موجب افزایش چقرمگی آلومیناید تیتانیم در دمای اتاق شد. افزایش چقرمگی دمای اتاق با افزودن مگنیز به سیستم آلومیناید تیتانیم توسط لو و همکارانش [۲۰] نیز تأیید شده است.

پودرهای فلزی تیتانیم، آلومینیم و منگنز مطابق با ترکیب شیمیایی  $Ti_{47}Al_{48}Mn_5$  پس از مخلوط‌سازی به‌عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفتند. فرایند آلیاژسازی مکانیکی در یک آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای انجام شد. در ابتدا مخلوط پودرهای تیتانیم، آلومینیم و منگنز مطابق با ترکیب  $Ti_{47}Al_{48}Mn_5$  به مدت زمان‌های ۳۰ و ۵۰ ساعت تحت عملیات آلیاژسازی مکانیکی قرار گرفتند. آسیاب مورد استفاده از نوع سیاره‌ای و شامل یک صفحه‌ی دوار بود که حول محور عمودی خود می‌چرخید. در تمام آزمایش‌ها سرعت چرخش دیسک ثابت و برابر با ۳۰۰ دور در دقیقه در نظر گرفته شد. بر روی صفحه‌ی دوار، محفظه آسیاب قرار گرفته است که با حرکت دیسک دور محور عمودی خود می‌چرخید و جهت چرخش آن عکس جهت چرخش دیسک بود. جنس محفظه و گلوله‌های آسیاب کاربید تنگستن در نظر گرفته شد. در تمام آزمایش‌ها از نسبت وزنی گلوله به پودر ۱:۱۰ استفاده شد. شکل ۲ تصویری نمادین از دستگاه آسیاب سیاره‌ای مورد استفاده را نشان می‌دهد. در این پژوهش از هگزان مایع برای جلوگیری از اکسید شدن ذرات پودر و جوش سرد بیش از حد ذرات (در حین آسیاب‌کاری) به‌عنوان عامل کنترل‌کننده فرایند (PCA) <sup>۲</sup> به مخلوط پودری اضافه شد. هگزان مایع قبل از شروع آسیاب‌کاری به‌داخل محفظه‌ی آسیاب ریخته شد.

به‌منظور تولید قطعات حجیم، پودرهای آلیاژسازی مکانیکی تحت عملیات پرس سرد هیدرولیک با ظرفیت ۴۰ تن قرار گرفتند. پس از عملیات پرس، پودرهای آسیاب شده به‌منظور انجام دگرگونی فازی و تعیین زمان و دمای لازم برای تولید حجیم مورد نظر تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. برای انجام عملیات حرارتی از یک کوره لوله‌ای از جنس کوارتز با نرخ افزایش دمای  $10^{\circ}C$  بر دقیقه استفاده شد. برای جلوگیری از اکسید شدن نمونه‌ها در حین عملیات حرارتی نمونه‌های پودری و حجیم پرس شده، از دمش گاز آرگون استفاده شد. چگالی و درصد تخلخل نمونه‌های پرس سرد و عملیات حرارتی شده براساس استاندارد ASTM C20 [۲۳]، از روابط (۲) و (۳)



شکل ۲- تصویر نمادین از آسیاب سیاره‌ای و چگونگی حرکت گلوله‌ها، پودر، دیسک و محفظه آسیاب [۲۰]

با توجه به خواص منحصربه‌فرد آلیاژهای پایه آلومیناید تیتانیم و نیاز به قطعات سبک و مقاوم در دماهای بالا، تولید و بهینه‌سازی ریزساختار این ترکیبات که بتوانند در دماهای بالا کارایی مناسب داشته باشند، می‌تواند برای رفع مشکلات و نیازهای صنایع نیروگاهی، خودروسازی و هوافضا کمک بسیاری کند [۱]، ولی با توجه به چقرمگی پایین این ترکیبات در دمای اتاق، لازم است تا در جهت افزایش انعطاف‌پذیری این ترکیبات در دمای اتاق اقدام شود. از این‌رو با در نظر گرفتن پژوهش‌های گسترده‌ای که قبلاً انجام شده است، ۵٪ اتمی منگنز به‌عنوان عنصر آلیاژی به آلومیناید تیتانیم اضافه شد تا چقرمگی این آلیاژ را در دمای اتاق افزایش دهد [۱، ۲۱، ۲۲]. در این پژوهش تولید آلیاژ  $Ti_{47}Al_{48}Mn_5$  به روش آلیاژسازی مکانیکی انجام پذیرفت و در ادامه رفتار اکسیداسیون ریزساختارهای دوپلکس و کاملاً لایه‌ای مورد بررسی قرار گرفت تا میزان اثربخشی ریزساختار بر مقاومت به اکسیداسیون و خواص آلیاژ  $Ti_{47}Al_{48}Mn_5$  حجیم (بالک) به‌دست آید.

## ۲- مواد و روش پژوهش

پودرهای تیتانیم (۱۰۰-۲۰ میکرون، خلوص بالاتر از ۹۸٪)، آلومینیم (۱۰۰-۲۰ میکرون، خلوص بالاتر از ۹۹٪) و منگنز با خلوص بالاتر از ۹۸٪ برای تهیه نمونه‌ها استفاده شدند.

محاسبه شد.

$$\rho_{\text{bulk}} = \frac{D}{(W - S)} \quad (2)$$

$$\%P = \frac{(W - D)}{(W - S)} \times 100 \quad (3)$$

در این روابط  $\rho_{\text{bulk}}$  چگالی حجمی،  $\%P$  درصد تخلخل و  $S$ ،  $D$  و  $W$  به ترتیب اندازه‌های وزن نمونه‌ها در هوا، وزن نمونه غوطه‌ور شده در آب و وزن نمونه خیس خورده در هوا بعد از جدایش آب باقی‌مانده روی سطح نمونه‌اند. برای محاسبه  $S$  و  $W$  نمونه‌ها در آب مقطر در حال جوش به مدت ۳ ساعت غوطه‌ور شدند و منبع گرمایی بعد از ۳ ساعت خاموش شد و سپس نمونه‌ها در آب مقطر به مدت ۱۲ ساعت باقی ماندند. این عمل سه مرتبه برای هر نمونه تکرار شد تا دقت بالاتری حاصل شود. اعداد درصد تخلخل و چگالی گزارش شده، میانگین مقادیر اندازه‌گیری شده برای هر نمونه است.

در ابتدا برای انجام آزمون سختی‌سنجی، نمونه‌ها به وسیله سنباده آماده‌سازی شدند. از دستگاه با فرورونده راکول تحت بارگذاری ۱۵۰ کیلوگرم استفاده شد. این عمل برای سه قسمت از سطح هر نمونه تکرار شد تا دقت بالاتری حاصل شود و عدد سختی گزارش شده، متوسط مقادیر اندازه‌گیری شده برای هر نمونه باشد. برای مشاهده چگالش نمونه حجیم پرس سرد و عملیات حرارتی شده، در ابتدا نمونه‌ها با استفاده از دستگاه مانت پنوماتیکی مدل بهلر-متاسرو<sup>۴</sup> مانت شدند و سپس عملیات سنباده‌زنی با کاغذهای سنباده ۱۲۰، ۶۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ انجام گرفت. عملیات پولیش با استفاده از پارچه‌های ماهوتی و پودر آلومینای ۰/۳ و ۰/۰۵ میکرون انجام شد. بعد از پولیش سطح نمونه‌ها و شستن آن‌ها با اتانول و خشک کردن، نمونه‌ها توسط محلول  $\text{HNO}_3$  ۵٪،  $\text{HF}$  ۳٪ و  $\text{H}_2\text{O}$  ۹۲٪ (درصد حجمی) حکاکی شدند.

برای شناسایی فازهای ایجاد شده در پودرهای آلیاژسازی مکانیکی و عملیات حرارتی شده، نمونه‌های پرس سرد شده، تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند و برای نمونه‌های اکسید شده

از دستگاه تفرق‌سنج اشعه ایکس فیلیپس استفاده شد. برای محاسبه کرنش شبکه و اندازه کریستالیت ذرات پودرهای آلیاژسازی مکانیکی شده به کمک الگوی تفرق اشعه ایکس از رابطه ۴ ویلیامسون- هال استفاده شد.

$$\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{d} + \eta \sin \theta \quad (4)$$

در رابطه ۴، زاویه تفرق برحسب درجه،  $\lambda$  متوسط کرنش داخلی شبکه،  $d$  اندازه کریستالیت برحسب نانومتر،  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس و  $\beta$  عرض قله (پیک) تفرق در نصف شدت بیشینه‌ی آن است. داده‌های مربوط به  $\beta \cos \theta$  برحسب  $\sin \theta$  برای قله‌ها در زوایای مختلف به دست آمد و با عبور یک خط راست از بین داده‌ها، از روی عرض از مبدا آن اندازه دانه و از روی شیب آن کرنش داخلی محاسبه شد.

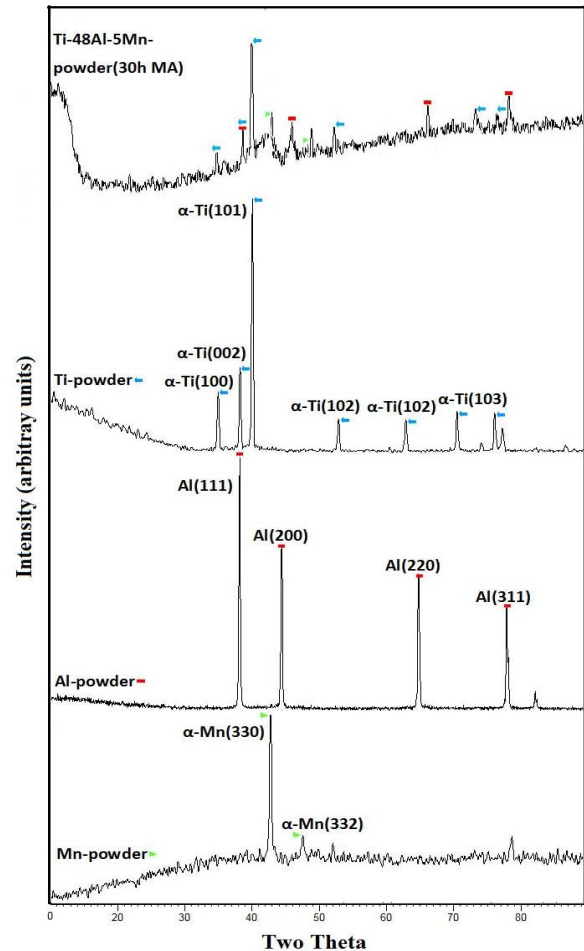
برای بررسی رفتار اکسیداسیون نمونه‌ها از دستگاه اکسیداسیون دمای بالای استفاده شد که مطابق با استاندارد ASTM E1131-03 طراحی شده است [۲۴]. دقت دمایی دستگاه مورد نظر  $\pm 5^\circ \text{C}$  در دمای  $1000^\circ \text{C}$ ، از نظر حساسیت توزین نمونه  $\pm 0.1$  میلی‌گرم در بیشینه وزن  $50^\circ \text{g}$  و از نظر فواصل زمانی  $\pm 1$  ثانیه در زمان‌های نامحدود بود. نمودارهای تغییرات دما و جرم بر حسب زمان هم‌زمان با روشن شدن کوره، توسط نرم‌افزار مربوط به اکسیداسیون ذخیره می‌شد. نمونه‌های پرس سرد و عملیات حرارتی شده با قطر ۱۵ میلی‌متر پس از پرداخت و تمیزکاری سطح در دمای محیط داخل نگهدارنده آلومینایی کوره‌ی اکسیداسیون قرار گرفتند و پس از ۹۰ دقیقه به دمای  $1000^\circ \text{C}$  رسیدند و ۸ ساعت در این دما نگاه‌داشته شدند.

برای مطالعه اندازه و ریخت (مورفولوژی) ذرات پودر و ریخت لایه‌های اکسیدی تشکیل شده بر روی نمونه‌های اکسیداسیون و هم‌چنین تحلیل عنصری نمونه‌ها، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA ساخت شرکت TESCAN جمهوری چک مجهز به تحلیلگر طیف‌سنج انرژی اشعه ایکس<sup>۳</sup> استفاده شد.

جدول ۱- شعاع اتمی و وزن اتمی عناصر تیتانیم، آلومینیم و منگنز و متوسط اندازه کریستالیت و درصد کرنش این عناصر پس از ۳۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی [۵]

عنصر	شعاع اتمی (Å)	وزن اتمی (g/mol)	اندازه کریستالیت (nm)	درصد کرنش
تیتانیم	۱/۴۷	۴۷/۹	۲۳	۰/۲۹
آلومینیم	۱/۴۳	۲۶/۹۸	۴۰	۰/۲۱
منگنز	۱/۲۷	۵۴/۹۴	۳۷	۰/۲۵

هنوز قله‌های مربوط به آلومینیم، تیتانیم و منگنز خالص مشاهده می‌شود با این تفاوت که پهنای قله‌های آن‌ها پس از ۳۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی نسبت به الگوی نمونه‌های خالص افزایش و شدت قله‌های آلومینیم و منگنز به‌طور اساسی کاهش یافته است. دلیل این پدیده کاهش اندازه دانه‌ها و افزایش تنش در شبکه‌های بلوری تیتانیم، آلومینیم و منگنز در اثر انجام کار سرد در حین آلیاژسازی مکانیکی است [۲۵]. مقادیر میانگین اندازه کریستالیت و کرنش شبکه بر اساس رابطه ۴ محاسبه شد. بر اساس این رابطه اندازه کریستالیت برای پودرهای خالص تیتانیم، آلومینیم و منگنز ۳۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی شده در جدول ۱ آورده شده است. علاوه بر آن جابه‌جایی قله‌های تیتانیم به میزان ۱۵/۰ درجه به سمت زوایای بیش‌تر مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده تشکیل محلول جامد آلومینیم و منگنز در تیتانیم پس از ۳۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی است [۲۶]. جدول ۱ شعاع اتمی و وزن اتمی عناصر تیتانیم، آلومینیم و منگنز را نشان می‌دهد. با توجه به شعاع اتمی کم‌تر آلومینیم (۱/۴۳ Å) در مقایسه با شعاع اتمی تیتانیم (۱/۴۷ Å)، در هنگام آلیاژسازی مکانیکی مخلوط این دو پودر، اتم‌های آلومینیم در ساختار تیتانیم نفوذ می‌کنند و با جای‌گزینی به‌جای اتم‌های آن موجب کاهش پارامتر شبکه و در نتیجه کاهش فاصله بین صفحه‌ای در ساختار تیتانیم می‌شود که مطابق با قانون براگ منجر به افزایش زوایای تفرق می‌شود [۲۷]. با توجه به نمودار فازی آلومیناید تیتانیم [۱]، در دماهای مختلف آلومینیم



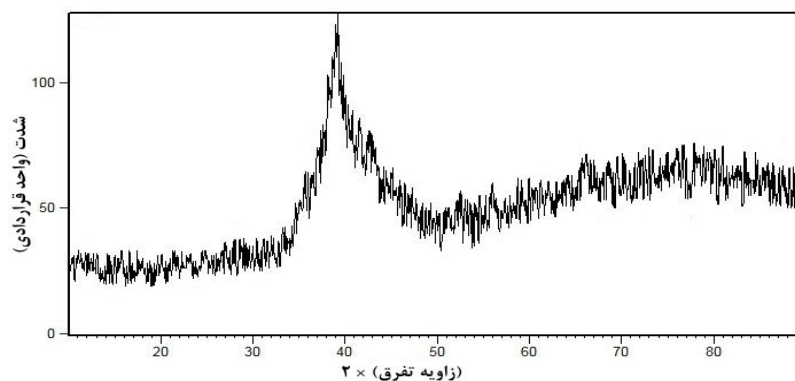
شکل ۳- الگوهای تفرق اشعه ایکس پودرهای خالص تیتانیم، آلومینیم، منگنز و مخلوط پودری ۳۰ ساعت آلیاژ مکانیکی شده

### ۳- نتایج و بحث

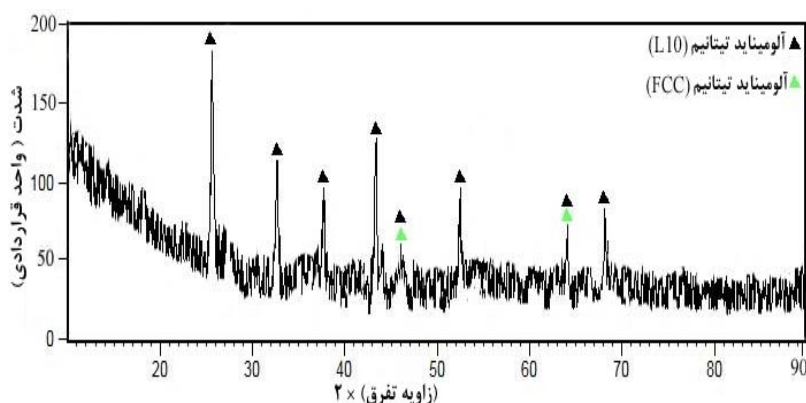
#### ۳-۱- دگرگونی‌های فازی در حین آلیاژسازی مکانیکی

برای بررسی روند تشکیل ترکیب بین‌فلزی  $Ti_{47}Al_{48}Mn_5$  و دگرگونی‌های فازی در حین آلیاژسازی مکانیکی، مخلوط پودری  $Ti_{47}Al_{48}Mn_5$  در زمان‌های ۳۰ و ۵۰ ساعت تحت آلیاژسازی مکانیکی قرار گرفت. برای مقایسه نحوه جابه‌جایی قله‌های مخلوط پودری ۳۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی شده و تغییرات ایجاد شده در ساختار بلوری آن‌ها، الگوهای تفرق اشعه ایکس مربوط به عناصر خالص آلومینیم و تیتانیم و منگنز و نمونه ۳۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی شده در شکل ۳ نشان داده شده است. پس از گذشت ۳۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی





شکل ۴- الگوی تفرق اشعه ایکس مخلوط پودری ۵۰ ساعت آلیاژ مکانیکی شده



شکل ۵- الگوی تفرق اشعه ایکس نمونه پودری ۵۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی شده و عملیات حرارتی شده در ۱۰۰۰°C

فاز غیربلورین اتفاق افتاده است. موقعیت قله‌های این فاز در الگوی تفرق اشعه ایکس، مربوط به محلول جامد فوق اشباع آلومینیم در تیتانیم است که نشان‌دهنده آن است که پودرها دارای ساختار بلوری فاز تیتانیم است که در حین آلیاژسازی مکانیکی ساختار بلوری تیتانیم حفظ و آلومینیم در شرایط غیرتعادلی در ساختار تیتانیم حل شده است [۲۸]. آلیاژسازی مکانیکی به عنوان یک فرایند غیرتعادلی می‌تواند انحلال‌پذیری مواد را در یک‌دیگر افزایش دهد. تشکیل محلول جامد در هنگام آلیاژسازی مکانیکی به اثرات تغییرشکل پلاستیک شدید مربوط می‌شود. این تغییرشکل پلاستیک، اندازه دانه‌ها و ذرات پودر را ریز می‌کند و موجب افزایش سطح مرزدانه‌ها می‌شود. ذرات کوچک فواصل نفوذ بین ذرات را کاهش می‌دهد و سبب تسهیل مسیرهای نفوذی می‌شود. هم‌چنین افزایش چگالی نابه‌جایی‌ها و دمای موضعی نیز به انجام نفوذ کمک می‌کند.

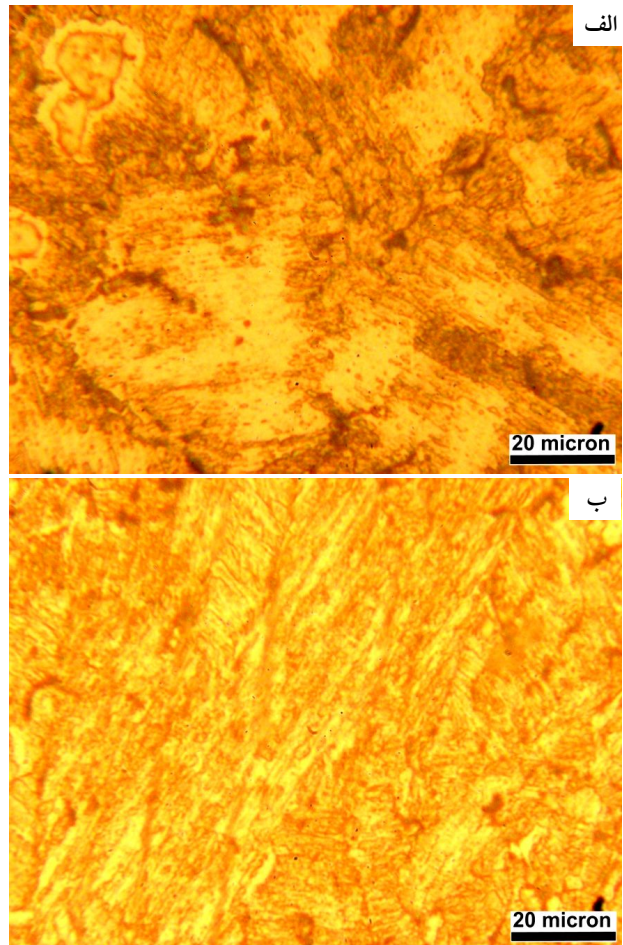
انحلال‌پذیری بالایی در تیتانیم دارد، درحالی که انحلال‌پذیری تیتانیم در آلومینیم محدود است و از این‌رو در حین آلیاژسازی مکانیکی، آلومینیم به شبکه بلوری تیتانیم نفوذ می‌کند. در شکل ۴ که مربوط به نمونه ۵۰ ساعت آلیاژمکانیکی شده است، یک قله پهن در الگوی تفرق مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده تشکیل فاز غیربلورین است. کاهش اندازه دانه و در نتیجه افزایش مرزدانه‌ها، انبساط شبکه‌ای و هم‌چنین افزایش عیوب بلوری مانند جاهای خالی، مرزدانه‌ها، مرزهای بین‌فلزی و نابجایی‌ها در حین آلیاژسازی مکانیکی، انرژی آزاد سیستم را افزایش می‌دهند که موجب عدم پایداری فاز بلوری شده، منجر به تشکیل فاز غیربلورین می‌شود [۲۸].

الگوی تفرق اشعه ایکس مربوط به نمونه پودری ۵۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی شده و عملیات حرارتی شده در ۱۰۰۰°C در شکل ۵ نشان داده شده است که در آن بلوری شدن

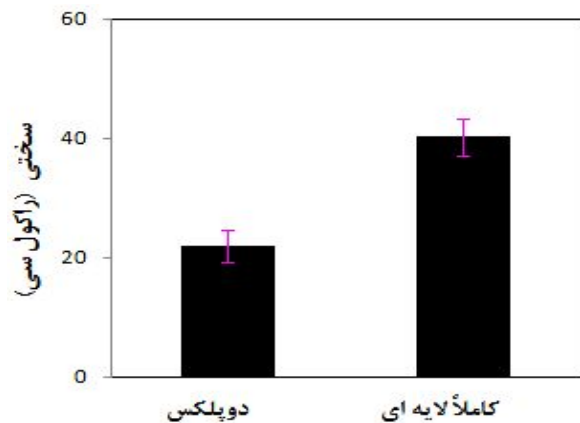
### ۳-۲- ارزیابی قطعات حجیم

با توجه به این که با عملیات حرارتی مخلوط پودری 47Ti-48Al-5Mn (درصد اتمی) در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت ترکیب بین فلزی  $\text{Ti}_{47}\text{Al}_{48}\text{Mn}_5$  تشکیل شد، در نتیجه پودرهای حاصل از فرایند آلیاژسازی مکانیکی پس از پرس سرد در دماهای  $1100^{\circ}\text{C}$  و  $1400^{\circ}\text{C}$  که مطابق با شکل ۱ انتخاب شده‌اند، به مدت یک ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند تا به ترتیب ریزساختارهای دوپلکس و کاملاً لایه‌ای به دست آید. ریزساختار دوپلکس (شکل ۶-الف) با عملیات حرارتی در منطقه فازی + (مطابق با شکل ۱) تولید شده است. درجه حرارت منطقه فازی + به گونه‌ای بوده است که نسبت حجمی آلفا به گاما مساوی با یک باشد [۳۱]. در این حالت، عملیات حرارتی موجب رسوب ذرات ۲ شده است. رسوبات آلفای اضافی جوانه زده، در صفحات رابط  $\{111\}$  آلفا رشد کرده‌اند تا فاز گاما مصرف شود. فاز گامای اولیه به تدریج مصرف می‌شود و کسر حجمی آن کاهش می‌یابد تا زمانی که به کسر حجمی تعادلی می‌رسد و رشد دانه اتفاق می‌افتد. رشد دانه‌های گاما توسط ذرات پراکنده ۲ محدود شده است [۷]. این پروسه سبب تشکیل ساختار ریزدانه‌ای می‌شود که مخلوطی از دانه‌های گاما و ۲ است و در شکل ۶-الف نشان داده شده است. عملیات حرارتی در منطقه فازی آلفا و بالاتر از خط انتقال آلفا (T در شکل ۱) و سرد کردن در کوره موجب تشکیل ریزساختار کاملاً لایه‌ای (شکل ۶-ب) با دانه‌های بزرگ شده است.

در شکل ۷ سختی راکول آلیاژ  $\text{Ti}_{47}\text{Al}_{48}\text{Mn}_5$  با ریزساختارهای دوپلکس و کاملاً لایه‌ای مقایسه شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود سختی ریزساختار کاملاً لایه‌ای بیش‌تر از ساختار دوپلکس است. این امر در توافق با پژوهش‌های قبلی است که در ارتباط با خواص مکانیکی آلیاژهای آلومیناید تیتانیوم انجام شده است [۷، ۹، ۳۲]. به‌طور کلی از بین ریزساختارهای آلیاژهای آلومیناید تیتانیوم، ساختار کاملاً لایه‌ای بیش‌ترین استحکام و سختی را دارد که علت آن



شکل ۶- ریزساختارهای الف) دوپلکس و ب) کاملاً لایه‌ای آلیاژ  $\text{Ti}_{47}\text{Al}_{48}\text{Mn}_5$



شکل ۷- مقایسه مقادیر سختی نمونه‌های حجیم آلیاژ  $\text{Ti}_{47}\text{Al}_{48}\text{Mn}_5$  با ساختارهای دوپلکس و کاملاً لایه‌ای

مجموعه‌ای از این اثرات، نفوذ موثر در مناطق بین سطحی دانه‌های نانوبلور برای تشکیل محلول جامد را فراهم می‌کند [۲۹، ۳۰].

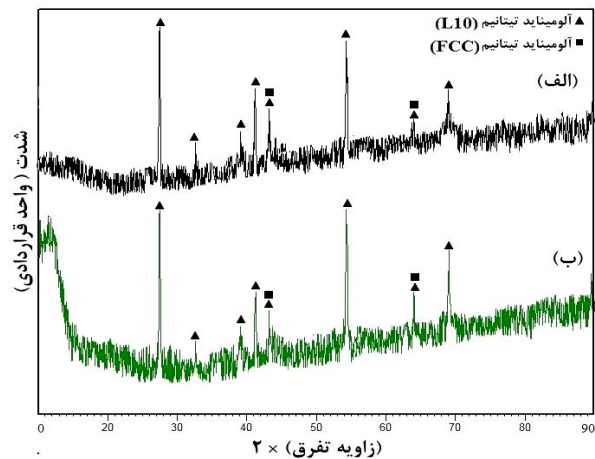
باساختار کاملاً لایه‌ای است، عملیات حرارتی به‌منظور تفجوشی و تولید حجیم است [۱، ۱۰]. آلیاژ  $Ti_{47}Al_{48}Mn_5$  با ساختار کاملاً لایه‌ای در دمای  $1400^\circ C$  به مدت یک ساعت و آلیاژ  $Ti_{47}Al_{48}Mn_5$  با ساختار دوپلکس در دمای  $1100^\circ C$  به مدت یک ساعت عملیات حرارتی شده‌اند. افزایش  $300^\circ C$  درجه سانتی‌گرادی دمای تفجوشی منجر به کاهش میزان تخلخل‌ها شده است که مکانیزم آن در ادامه توضیح داده شده است [۳۳].

نتایج حاصل از تفرق اشعه ایکس از آلیاژ حجیم  $Ti_{47}Al_{48}Mn_5$  با ریزساختار دوپلکس و هم‌چنین ریزساختار کاملاً لایه‌ای در شکل ۹ نشان داده شده است. برای هر دو ریزساختار نمودارهای مشابهی حاصل شده است که در توافق با این مطلب است که تفرق سنجی به شبکه بلوری و نوع صفحات اتمی بستگی دارد و به نوع و ریخت ریزساختار بستگی ندارد [۳۴]. اضافه کردن عناصر آلیاژی به ترکیبات آلومیناید تیتانیم منجر به تغییرات حجم شبکه و هم‌چنین نسبت تراگونالیت  $c/a$  می‌شود که  $c$  ثابت شبکه بلوری آلومیناید تیتانیم در جهت محوری و  $a$  ثابت شبکه بلوری آن در جهت شعاعی است. تغییرات نسبت  $c/a$  به مکان زیرلایه شبکه آلومیناید تیتانیم که عنصر آلیاژی اضافه شده قرار می‌گیرد وابسته است [۳۵]. اگر عنصر اضافه شده به این ترکیبات جای‌گزین اتم تیتانیم در شبکه آلومیناید تیتانیم شود، نسبت  $c/a$  افزایش می‌یابد و در شرایطی که عنصر اضافه شده جای‌گزین اتم آلومینیم شود معمولاً این نسبت کاهش می‌یابد. با توجه به این که اتم منگنز در شبکه آلومیناید تیتانیم ترجیحاً در مکان‌های اتم تیتانیم قرار می‌گیرد می‌توان انتظار داشت نسبت  $c/a$  با اضافه کردن عنصر آلیاژی منگنز مقداری افزایش یابد که در نتیجه مطابق با قانون براگ منجر به جابجایی قله‌های آلومیناید تیتانیم به سمت زوایای کم‌تر می‌شود [۱۳].

شکل ۱۰ تصویر میکروسکوپ نوری از سطح نمونه‌های تولیدی به کمک فرایند پرس سرد و عملیات حرارتی در  $1100^\circ C$  را نشان می‌دهد. به کمک این تصویر می‌توان



شکل ۸- مقایسه درصد تخلخل و چگالی نمونه‌های حجیم آلیاژ  $Ti_{47}Al_{48}Mn_5$  با ساختارهای دوپلکس و کاملاً لایه‌ای



شکل ۹- الگوهای تفرق اشعه ایکس نمونه‌های حجیم آلیاژ

$Ti_{47}Al_{48}Mn_5$  تولید شده با پرس سرد و عملیات حرارتی شده در (الف)  $1100^\circ C$  و (ب)  $1400^\circ C$

ریخت و چیدمان فازهای ۲ و گاما در کنار یک‌دیگر است که موجب کندشدن حرکت نابجایی‌ها می‌شود و در نتیجه سختی آلیاژ را افزایش می‌دهد [۹].

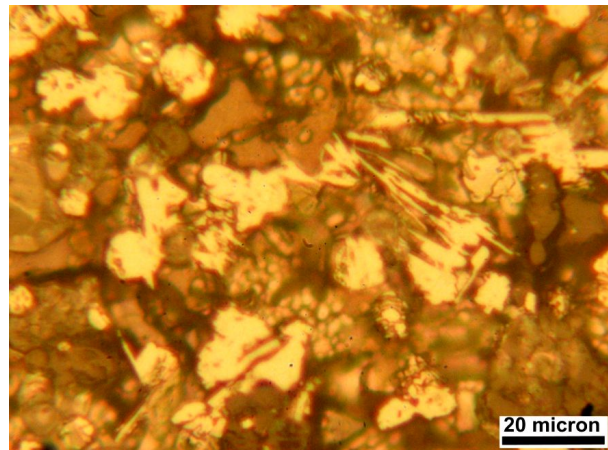
در شکل ۸ درصد تخلخل و چگالی ریزساختارهای کاملاً لایه‌ای و دوپلکس از آلیاژ  $Ti_{47}Al_{48}Mn_5$  مقایسه شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود ساختار کاملاً لایه‌ای دارای درصد تخلخل کم‌تر و چگالی بیش‌تر در مقایسه با ساختار دوپلکس است. به‌نظر می‌رسد که نوع ریزساختار تأثیری بر درصد تخلخل و چگالی ندارد و آنچه که موجب متراکم‌تر بودن نمونه

سطح مربوط به ذرات کوچک است که در دمای بالا اتفاق می‌افتد [۳۶]. تغییرات ساختاری مربوط به رشد گلوبی در حین تف‌جوشی به سازوکارهای انتقال بستگی دارد که عمدتاً فرایندهای نفوذی‌اند. مرحله اولیه تف‌جوشی شامل آرایش دوباره ذرات و تشکیل گردنه در تماس نقطه‌ای بین دو ذره اولیه است. آرایش دوباره، حرکت جزئی و یا چرخش ذرات مجاور، برای افزایش تعداد نقاط تماس انجام می‌شود. در این نقاط تماس پیوندهای شیمیایی برقرار شده و شکل هندسی آن‌ها طوری است که انرژی سطحی بسیار بالایی را موجب می‌شود. در مرحله میانی تف‌جوشی، کاهش میزان تخلخل‌ها تا جایی پیش می‌رود که به جدایش آن‌ها در مرزخانه‌ها منجر شود. مرحله پایانی تف‌جوشی با حذف تخلخل‌ها به همراه رشد کنترل شده دانه‌ها همراه است [۳۶، ۳۷].

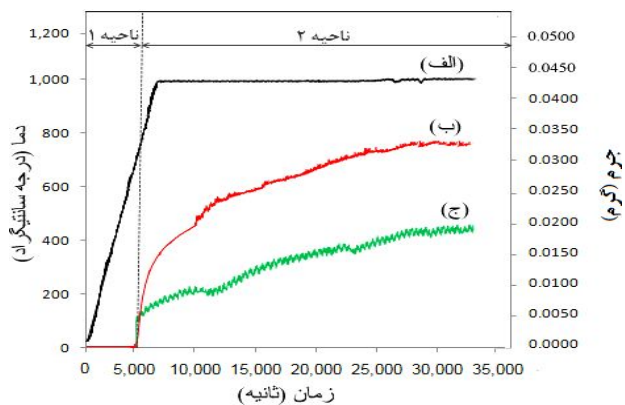
### ۳-۳- ارزیابی نتایج اکسیداسیون نمونه‌های آلیاژ



در شکل ۱۱- الف چرخه افزایش دمای دستگاه و هم‌چنین در شکل ۱۱- ب و ۱۱- ج نمودارهای جرم بر حسب زمان اکسیداسیون داغ در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد برای آلیاژ  $\text{Ti}_{47}\text{Al}_{48}\text{Mn}_5$  با ساختارهای دوپلکس و کاملاً لایه‌ای به ترتیب نشان داده شده است. با توجه به نمودار شکل ۱۱ می‌توان مشاهده کرد که در حین گرم کردن نمونه از دمای محیط برای رسیدن به دمای آزمایش، تا دمای ۸۰۰ $^{\circ}\text{C}$  تغییر جرمی صورت نگرفته است. با افزایش زمان در دمای اکسیداسیون ۱۰۰۰ $^{\circ}\text{C}$  افزایش جرم پیوسته و به ترتیب برای ساختارهای دوپلکس و کاملاً لایه‌ای به ترتیب به ۰/۰۲۷ و ۰/۰۱۸ گرم رسیده است و در زمان‌های بیش‌تر برای هر دو ساختار، نمودار اکسیداسیون به یک حالت پایدار رسیده است. با توجه به شکل ۱۱، روند تغییرات نمودار برای دو ریزساختار دوپلکس و کاملاً لایه‌ای این‌گونه است که افزایش جرم از دمای ۸۰۰ $^{\circ}\text{C}$  شروع می‌شود و روندی افزایشی تا زمان پایان آزمون اکسیداسیون (۸ ساعت) ادامه می‌یابد. روند یکسان افزایشی منحنی‌های ۱۱- ب و



شکل ۱۰- تصویر میکروسکوپ نوری از نمونه  $\text{Ti}_{47}\text{Al}_{48}\text{Mn}_5$  تولید شده با پرس سرد و عملیات حرارتی در ۱۱۰۰ $^{\circ}\text{C}$



شکل ۱۱- نمودار چرخه دمایی دستگاه اکسیداسیون (۱۰- الف) و نمودارهای جرم بر حسب زمان اکسیداسیون داغ در دمای ۱۰۰۰ $^{\circ}\text{C}$  (۱۰- ب و ج) برای آلیاژ  $\text{Ti}_{47}\text{Al}_{48}\text{Mn}_5$  با ساختارهای دوپلکس و کاملاً لایه‌ای

مشاهده کرد که عملیات تف‌جوشی به خوبی برای قطعات تولیدی در این دما و دماهای بالاتر (۱۴۰۰ $^{\circ}\text{C}$ ) انجام شده است زیرا ترک و تخلخل در این تصویر مشاهده نمی‌شود. در حین تف‌جوشی اتصال ذرات برای پیوند خوردن دانه‌ها به یک‌دیگر در دمای بالا انجام می‌شود. این فرایند در دماهای کم‌تر از نقطه ذوب از طریق جابجایی‌های اتمی در حالت جامد و در مقیاس ریزساختاری با رشد گلوبی بین ذرات مجاور می‌تواند انجام شود. فرایند تف‌جوشی مربوط به حرکت اتم‌ها و کاهش انرژی

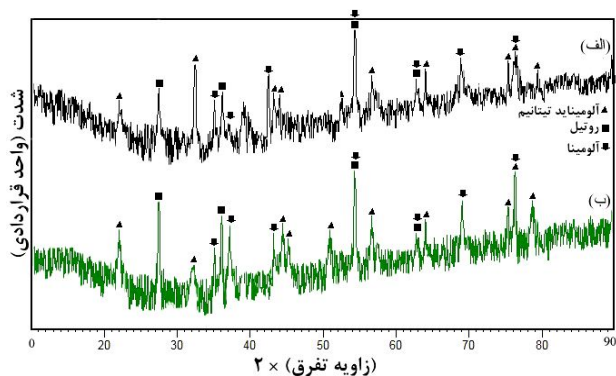
۱۱- ج نشان می‌دهد که سازوکار اکسیداسیون ریزساختارهای دوپلکس و کاملاً لایه‌ای یکسان است و به تشکیل لایه‌های آلومینا، روتیل و سیستیک تشکیل این لایه‌ها مرتبط است که در ادامه به تفصیل آورده شده‌اند. با توجه به شکل ۱۱ مقاومت به اکسیداسیون ساختار کاملاً لایه‌ای بیش‌تر از مقاومت به اکسیداسیون ساختار دوپلکس است. پژوهش‌های انجام شده بر روی آلیاژهای ریختگی آلومیناید تیتانیم نشان می‌دهد که نوع فازهای زمینه‌ی آلیاژهای آلومیناید تیتانیم تأثیری بر مقاومت به اکسیداسیون این نوع آلیاژهای ریختگی ندارد [۱۵] از این‌رو به نظر می‌رسد که علت بیش‌تر بودن سرعت اکسیداسیون آلیاژ  $Ti_{47}Al_{48}Mn_5$  با ساختار دوپلکس در مقایسه با ساختار کاملاً لایه‌ای (شکل ۱۱) وجود درصد تخلخل بیش‌تر در آلیاژ  $Ti_{47}Al_{48}Mn_5$  با ساختار دوپلکس (شکل ۸) است [۳۸]. تخلخل بیش‌تر منجر به افزایش نفوذ اکسیژن به‌داخل آلیاژ و تسریع سیستیک و در نتیجه اکسیداسیون در زمان‌های کوتاه‌تر انجام می‌شود. به عبارتی به‌جای آنکه لایه محافظ تشکیل شود، امکان پیش‌روی یون‌های اکسیژن به داخل نمونه فراهم می‌شود. همچنین تخلخل می‌تواند به‌عنوان یک عامل تمرکز تنش عمل کند [۳۸]. تشکیل پوسته اکسیدی بر روی نمونه منجر به ایجاد تنش فشاری در پوسته و تنش کششی در نمونه می‌شود. وجود تخلخل در نمونه می‌تواند موجب افزایش تنش کششی در نمونه شود [۳۷، ۳۸]. از آنجایی‌که نمونه با ساختار دوپلکس در این پژوهش دارای تخلخل بیش‌تر (شکل ۸) بوده است، می‌توان وجود این حفرات را عامل مهمی در ترک خوردن و ریزش پوسته اکسیدی دانست و مقاومت به اکسیداسیون آن کم‌تر از مقاومت به اکسیداسیون با ساختار کاملاً لایه‌ای است (شکل ۱۱).

با توجه به شکل ۱۱، منحنی اکسیداسیون به دو ناحیه تقسیم‌بندی شده است که سازوکارهای اکسیداسیون در هر ناحیه متفاوت است. ناحیه اول که در محدوده دمایی  $25-800^{\circ}C$  واقع شده است دارای سیستیک بسیار کند اکسیداسیون است، به‌طوری‌که افزایش جرمی در این ناحیه

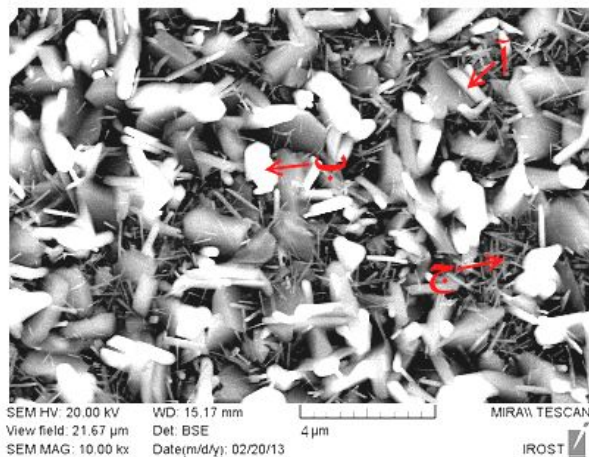
مشاهده نمی‌شود. ناحیه دوم که در محدوده دمایی  $800-1000^{\circ}C$  واقع شده است دارای سیستیک سریع‌تری نسبت به ناحیه اول است. در طول مرحله اول اکسیداسیون در محدوده دمایی  $25-800^{\circ}C$  (ناحیه اول شکل ۱۱)، پوسته اکسیدی تشکیل شده بر روی این ترکیبات غنی از آلومینا ( $Al_2O_3$ ) است و در نتیجه سرعت اکسیداسیون بسیار پایین است [۳۹]. در دماهای کم‌تر از  $800^{\circ}C$ ، ترکیب بین‌فلزی آلومیناید تیتانیم اساساً با نفوذ اکسیژن به سمت فصل مشترک پوسته/ زیرلایه اکسید می‌شود. با افزایش دما و ضخیم‌شدن بیش‌تر پوسته اکسیدی آلومینا، فشار جزئی اکسیژن در لایه‌های داخلی کاهش می‌یابد و غلظت یون‌های تیتانیم بین‌نشین در شبکه روتیل افزایش می‌یابد که منجر به آسان شدن نفوذ تیتانیم به سمت مرزهای خارجی پوسته می‌شود و دلیلی بر تشکیل روتیل در لایه خارجی پوسته اکسیدی می‌شود [۴۰]. با افزایش دمای اکسیداسیون در ناحیه‌ی دوم شکل ۱۱، نفوذ یون‌های اکسیژن که از طریق پوسته آلومینا اولیه تشکیل شده نفوذ می‌کنند، از نفوذ یون‌های آلومینیم در زیر لایه به سمت فصل مشترک پوسته/ زیرلایه بیش‌تر می‌شود و در نتیجه، بلورهای روتیل شروع به رشد می‌کنند [۴۱]. علاوه‌بر آن روتیل ( $TiO_2$ ) می‌تواند شامل هر دو نقص جاهای خالی اکسیژن و یون‌های بین‌نشینی تیتانیم باشد. نقص غالب در این اکسید تابع فشار جزئی اکسیژن است به‌طوری‌که در دماهای بالا یون‌های تیتانیم بین‌نشین و در دماهای پایین جاهای خالی اکسیژن عیوب غالب در این ترکیب هستند. در واقع فراورده‌های اولیه اکسیداسیون به‌وسیله پایداری نسبی اکسیدهای مختلف با توجه به دما، فعالیت آلومینیم و تیتانیم در آلیاژ و فشار جزئی اکسیژن تعیین می‌شوند [۴۲]. در ناحیه دوم شکل ۱۱ و در محدوده دمایی  $800-1000^{\circ}C$  ریخت پوسته اکسیدی کاملاً تغییر می‌کند، به‌طوری‌که لایه خارجی اکسیدی کاملاً شامل فاز روتیل می‌شود و در ادامه با افزایش دما و زمان اکسیداسیون اندازه دانه‌های روتیل بزرگ‌تر می‌شوند [۴۳].

اکسید شده به مدت ۸ ساعت را نشان می‌دهد. در این شکل علاوه بر قله‌های زمینه که به دلیل ضخامت کم پوسته اکسیدی حضور دارند، فقط دو فاز اکسیدی روتیل و آلومینا به عنوان فرآورده‌های اکسیداسیون مشاهده می‌شود. در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  اکسیدهای روتیل و آلومینا پایداری ترمودینامیکی مشابهی دارند [۴۲] و وجود این فازها در فرآورده‌های اکسیداسیون انتظار می‌رفت. به نظر می‌رسد یکی از دلایل پایدار شدن اکسیداسیون در مراحل پایانی تست اکسیداسیون مربوط به تشکیل دانه‌های آلومینا باشد. نتایج پژوهش‌های دیگران نیز تایید کننده این مطلب است [۴۱، ۴۴، ۴۵].

شکل ۱۳ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح اکسید شده آلیاژ  $\text{Ti}_{47}\text{Al}_{48}\text{Mn}_5$  با ریزساختار کاملاً لایه‌ای را نشان می‌دهد. پوسته تشکیل شده بر روی این نمونه به صورت یکنواخت است و حضور دانه‌های بزرگ اکسیدی در بعضی از نقاط مشهود است. برای تعیین ترکیب شیمیایی دانه‌های اکسیدی با ریخت متفاوت و پوسته تشکیل شده بر روی سطح نمونه، تحلیل طیف‌سنجی توزیع انرژی بر روی این دانه‌ها در تصویر ۱۳ انجام گرفت و نتایج آن در شکل ۱۴ و جدول ۲ نشان داده شده است. با توجه به تحلیل انجام گرفته بر روی دانه‌ها می‌توان مشاهده کرد که مقدار آلومینیم برای این دانه  $23/5$  درصد اتمی و مقدار تیتانیوم برابر  $3/2$  درصد اتمی است. با توجه به مقدار بالاتر آلومینیم برای این دانه می‌توان نتیجه گرفت که این دانه مربوط به اکسید آلومینیم است. علاوه بر آن مقدار منگنز برای این دانه بسیار کم و در حدود  $1/4$  درصد اتمی است که با نتایج پژوهش‌های قبلی که منگنز فقط در دانه‌های روتیل جای‌گزین می‌شود مطابقت دارد. تحلیل انجام گرفته بر روی دانه ب نتایج متفاوتی را نشان می‌دهد به طوری که مقدار آلومینیم برای این دانه  $14/3$  درصد اتمی و برای تیتانیوم  $8/2$  درصد اتمی و مقدار منگنز  $3/2$  درصد اتمی است. وجود مقادیر بالاتر تیتانیوم و منگنز برای این دانه نشان‌دهنده حضور اکسید تیتانیوم در این نقطه است. تحلیل انجام گرفته بر روی نقطه ج نشان می‌دهد مقدار آلومینیم و تیتانیوم به ترتیب  $24/2$  و



شکل ۱۲- الگوی تفرق اشعه ایکس نمونه‌ی  $\text{Ti}_{47}\text{Al}_{48}\text{Mn}_5$  اکسید شده به مدت ۸ ساعت در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  با ریزساختارهای (الف) دوپلکس و (ب) کاملاً لایه‌ای



شکل ۱۳- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح نمونه  $\text{Ti}_{47}\text{Al}_{48}\text{Mn}_5$  (ریزساختار کاملاً لایه‌ای) اکسید شده به مدت ۸ ساعت در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$

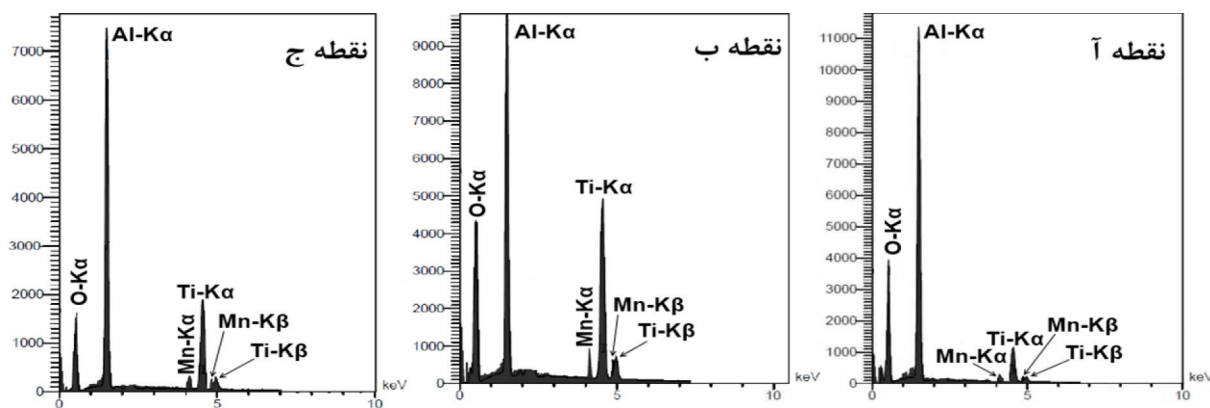
از آنجایی که نفوذ تیتانیوم در روتیل سریع‌تر از اکسیژن است و آلومینیم با سرعت کم در آلومینا نفوذ می‌کند در نتیجه اکسیداسیون ترکیبات آلومیناید تیتانیوم منجر به رشد بیرونی روتیل و رشد داخلی آلومینا می‌شود [۳۸]. افزایش جرمی که در هر دو ناحیه شکل ۱۱ مشاهده می‌شود به علت تشکیل فاز اکسیدی روتیل است. الگوهای تفرق اشعه ایکس از سطح نمونه‌های اکسید شده در شکل ۱۲، تشکیل دو فاز اکسیدی روتیل و آلومینا و فازهای زمینه را تأیید می‌کند.

شکل ۱۲ الگوی تفرق اشعه ایکس نمونه‌ی  $\text{Ti}_{47}\text{Al}_{48}\text{Mn}_5$

جدول ۲- مقدار عناصر شیمیایی مختلف حاصل از طیف‌سنجی توزیع انرژی نمونه  $Ti_{47}Al_{48}Mn_5$

(ریزساختار کاملاً لایه‌ای) در نقاط مختلف

عصر	تیتانیوم (درصد اتمی)	آلومینیم (درصد اتمی)	منگنز (درصد اتمی)	اکسیژن (درصد اتمی)
نقطه آ	۳/۲	۲۳/۵	۱/۴	۷۱/۹
نقطه ب	۸/۲	۱۴/۳	۳/۲	۷۴/۳
نقطه ج	۶/۷	۲۴/۲	۱/۶	۶۷/۵



شکل ۱۴- نتایج حاصل از طیف‌سنجی توزیع انرژی از سطح اکسید شده نمونه  $Ti_{47}Al_{48}Mn_5$

(ریزساختار کاملاً لایه‌ای) در نقاط مختلف

در تیتانیوم تشکیل شد. آلیاژسازی مخلوط پودر تا ۵۰ ساعت منجر به تشکیل ساختار نیمه‌پایدار غیربلورین شد. با انجام عملیات حرارتی در دمای  $1000^{\circ}C$  بر روی مخلوط پودری تیتانیوم، آلومینیم و منگنز آلیاژسازی مکانیکی شده به مدت ۵۰ ساعت، ترکیب بین‌فلزی  $Ti_{47}Al_{48}Mn_5$  تشکیل شد.

- مطابق با نمودار فازی آلومیناید تیتانیوم برای ایجاد ساختارهای دوپلکس و کاملاً لایه‌ای از پودرهای ۵۰ ساعت آلیاژ مکانیکی شده به ترتیب از دماهای تفجوشی  $1100^{\circ}C$  و  $1400^{\circ}C$  استفاده شد. هم‌چنین نتایج میکروسکوپی نوری نشان داد که عملیات چگالش و پیوند بین ذرات به خوبی در دماهای  $1100^{\circ}C$  و  $1400^{\circ}C$  اتفاق افتاده است.

- درصد تخلخل ریزساختار دوپلکس بیش‌تر از ریزساختار کاملاً لایه‌ای بوده است که علت این امر دمای تفجوشی بالاتر ریزساختار کاملاً لایه‌ای است که سبب کاهش و حذف تخلخل‌ها در حین فرایند تفجوشی می‌شود.
- بالاتر بودن مقادیر سختی ریزساختار کاملاً لایه‌ای نسبت به

۶/۷ درصد اتمی و مقدار منگنز برابر با ۱/۶ درصد اتمی است. این نتایج نشان می‌دهد که پوسته اکسیدی تشکیل شده برای آلیاژ  $Ti_{47}Al_{48}Mn_5$  عمدتاً شامل اکسید آلومینیم است. هم‌چنین نکته دیگر در مورد شکل ۱۳ این است که درصد کمی از سطح را دانه‌های روتیل تشکیل داده‌اند. در صورتی‌که در شرایط اکسیداسیون آلیاژهای آلومیناید تیتانیوم، دانه‌های روتیل عمدتاً بر روی پوسته‌ی اکسیدی تشکیل شوند، مقاومت به اکسیداسیون کاهش می‌یابد زیرا یون‌های اکسیژن و تیتانیوم در دماهای بالاتر از  $800^{\circ}C$  ضریب نفوذ بالایی دارند [۴۳].

#### ۴- نتیجه‌گیری

بر اساس آزمایش‌ها و تحلیل‌های صورت گرفته، می‌توان نتایج زیر را به‌دست آورد:

- با انجام ۳۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی بر روی مخلوط پودری  $Ti_{47}Al_{48}Mn_5$ ، اتم‌های آلومینیم به دلیل شعاع اتمی کوچک‌تر به ساختار تیتانیوم نفوذ کرده، محلول جامد آلومینیم

اکسیداسیون در آلیاژ  $Ti_{47}Al_{48}Mn_5$  به دو محدوده دمایی تقسیم‌بندی می‌شود. در محدوده‌ی دمایی  $800-250^{\circ}C$ ، پوسته غنی از آلومینا مانع از اکسیداسیون شده و در این محدوده دمایی افزایش جرم ناشی از اکسیداسیون ناچیز است. افزایش جرم منحنی اکسیداسیون در محدوده‌ی دمایی بالاتر ( $1000-800^{\circ}C$ ) ناشی از تشکیل پوسته غنی از روتیل در لایه خارجی و رشد آن است.

- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی بر روی سطح اکسید شده آلیاژ  $Ti_{47}Al_{48}Mn_5$  نشان‌دهنده وجود ذرات با ریخت‌های متفاوت است. تحلیل طیف‌سنجی توزیع انرژی از این ذرات نشان داد که پوسته اکسیدی تشکیل شده برای آلیاژ  $Ti_{47}Al_{48}Mn_5$  عمدتاً شامل اکسید آلومینیم است و درصد کمی از سطح را دانه‌های روتیل تشکیل داده‌اند.

ریزساختار دوپلکس به‌علت آرایش قرار گرفتن لایه‌های متناوب ۲ و گاما در کنار یک‌دیگر در ریزساختار کاملاً لایه‌ای و دشوار شدن حرکت نابجایی‌ها در چنین ریزساختاری است.

- آلیاژ  $Ti_{47}Al_{48}Mn_5$  با ریزساختارهای دوپلکس و کاملاً لایه‌ای دارای رفتار و سازوکارهای یکسان اکسیداسیون‌اند ولی مقاومت به اکسیداسیون ساختار کاملاً لایه‌ای بیش‌تر از ساختار دوپلکس است. مقاومت به اکسیداسیون بیش‌تر ساختار کاملاً لایه‌ای در مقایسه با ساختار دوپلکس به نوع فازهای زمینه (دوپلکس و کاملاً لایه‌ای) مربوط نمی‌شود، بلکه بیش‌تر مرتبط با درصد تخلخل کم‌تر آلیاژ  $Ti_{47}Al_{48}Mn_5$  با ساختار کاملاً لایه‌ای است.
- نتایج حاصل از آزمون اکسیداسیون و تفرق اشعه ایکس از سطح نمونه‌های اکسیداسیون تأیید کردند که سازوکارهای

## واژه‌نامه

1. near gamma
2. process control agent
3. Buehler-Metaserer
4. energy dispersive spectroscopy

## مراجع

1. Appel, F., Paul, J.D.H. and Oehring, M., *Gamma Titanium Aluminide Alloys: Science and Technology*, Wiley, 2011.
2. Yamaguchi, M., Inui, H. and Ito, K., "High-Temperature Structural Intermetallics", *Acta Materialia*, Vol. 48, pp. 307-322, 2000.
3. Stoloff, N., Liu, C. and Deevi, S., "Emerging Applications of Intermetallics", *Intermetallics*, Vol. 8, pp. 1313-1320, 2000.
4. Fang, W.B., Li, X.W., Sun, H.F. and Ding, Y.F., "Characterization of Ti-50% Al Composite Powder Synthesized by High Energy Ball Milling", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 21, pp. 333-337, 2011.
5. Westbrook, J. and Fleischer, R., *Intermetallic Compounds: Principles and Practice*, Wiley Chichester, Vol. 2, 1995.
6. Couret, A., Molénat, G., Galy, J. and Thomas, M., "Microstructures and Mechanical Properties of TiAl Alloys Consolidated by Spark Plasma Sintering", *Intermetallics*, Vol. 16, pp. 1134-1141, 2008.
7. Hsiung, L. and Nieh, T., "Microstructures and Properties of Powder Metallurgy TiAl Alloys", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 364, pp. 1-10, 2004.
8. Farhang, M. R., Kamali, A. R. and Nazarian-Samani, M., "Effects of Mechanical Alloying on the Characteristics of a Nano Crystalline Ti-50at.% Al during Hot Pressing Consolidation", *Materials Science and Engineering B*, Vol. 168, pp. 136-141, 2010.
9. Jovanovi, M., Dimić, B., Bobić, I., Zec, S. and Maksimović, V., "Microstructure and Mechanical Properties of Precision Cast TiAl Turbocharger Wheel", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 167, pp. 14-21, 2005.
10. Jabbar, H., Couret, A., Durand, L. and Monchoux, J.P., "Identification of Microstructural Mechanisms during Densification of a TiAl alloy by Spark Plasma Sintering", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, pp. 9826-9835, 2011.
11. Ma, X., Liang, W., Zhao, X. and Zhang, F., "Effect of  $Al_2O_3$  Layer on Improving High-Temperature Oxidation Resistance of Siliconized TiAl-Based



- Alloy", *Materials Letters*, Vol. 60, pp. 1651-1653, 2006.
12. Haanappel, V., Clemens, H. and Stroosnijder, M., "The High Temperature Oxidation Behaviour of High and Low Alloyed TiAl-Based Intermetallics", *Intermetallics*, Vol. 10, pp. 293-305, 2002.
  13. Erschbaumer, H., Podloucky, R., Rogl, P., Temnitschka, G. and Wagner, R., "Atomic Modelling of Nb, V, Cr, and Mn Substitutions in  $\gamma$ -TiAl: c/a Ratio and Site Preference", *Intermetallics*, Vol. 1, pp. 99-106, 1993.
  14. Lee, D.B., "Effect of Cr, Nb, Mn, V, W and Si on High Temperature Oxidation of TiAl Alloys", *Metals and Materials International*, Vol. 11, pp. 141-147, 2005.
  15. Legzdina, D., Robertson, I. and Birnbaum, H., "Oxidation Behavior of a Single Phase  $\gamma$ -TiAl Alloy in Low-Pressure Oxygen and Hydrogen", *Acta Materialia*, Vol. 53, pp. 601-608, 2005.
  16. Wu, Y., Hagihara, K. and Umakoshi, Y., "Improvement of Cyclic Oxidation Resistance of  $\gamma$ -Containing TiAl-Based Alloys with Equiaxial Gamma Microstructures", *Intermetallics*, Vol. 13, pp. 879-884, 2005.
  17. Becker, S., Rahmel, A., Schorr, M. and Schütze, M., "Mechanism of Isothermal Oxidation of the Intermetallic TiAl and of TiAl Alloys", *Oxidation of Metals*, Vol. 38, pp. 425-464, 1992.
  18. Shida, Y. and Anada, H., "The Influence of Ternary Element Addition on the Oxidation Behaviour of TiAl Intermetallic Compound in High Temperature Air", *Corrosion Science*, Vol. 35, pp. 945-953, 1993.
  19. Li, X. Y. and Taniguchi, S., "Oxidation Behavior of TiAl Based Alloys in a Simulated Combustion Atmosphere", *Intermetallics*, Vol. 12, pp. 11-21, 2004.
  20. Lu, X., He, X., Zhang, B., Qu, X., Zhang, L. and Guo, Z., "High-Temperature Oxidation Behavior of TiAl-Based Alloys Fabricated by Spark Plasma Sintering", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 478, pp. 220-225, 2009.
  21. Hu, D., "Effect of Boron Addition on Tensile Ductility in Lamellar TiAl Alloys", *Intermetallics*, Vol. 10, pp. 851-858, 2002.
  22. Appel, F., Oehring, M. and Wagner, R., "Novel Design Concepts for Gamma-Base Titanium Aluminide Alloys", *Intermetallics*, Vol. 8, pp. 1283-1312, 2000.
  23. ASTM C20 "Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water", *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 15, pp. 1-3, 2000.
  24. ASTM E1131-03 "Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry", *Annual Book of ASTM Standards*, Vol.14, pp. 2-14, 2004.
  25. Hales, S. J. and Vasquez, P., "Synthesis of Nano-Crystalline  $\gamma$ -TiAl Materials", *Proceedings of the Conference on Gamma Titanium Aluminides*, pp. 305-310, 2003.
  26. Sun, Z. and Hashimoto, H., "Fabrication of TiAl Alloys by MA-PDS Process and the Mechanical Properties", *Intermetallics*, Vol. 11, pp. 825-834, 2003.
  27. Liu, Y. and Liu, W., "Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering of the Intermetallic Compound  $Ti_{50}Al_{50}$ ", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 440, pp. 154-157, 2007.
  28. Kambara, M., Uenishi, K. and Kobayashi, K., "Nano-Structured Intermetallic Compound TiAl Obtained by Crystallization of Mechanically Alloyed Amorphous TiAl, and Its Subsequent Grain Growth", *Journal of Materials Science*, Vol. 35, pp. 2897-2905, 2000.
  29. Kumaran, S., Sasikumar, T., Arockiakumar, R. and Srinivasa, T., "Nanostructured Titanium Aluminides Prepared by Mechanical Alloying and Subsequent Thermal treatment", *Powder Technology*, Vol. 185, pp. 124-130, 2008.
  30. Suryanarayana, C., "Mechanical Alloying and Milling", *Progress in Materials Science*, Vol. 46, pp. 1-184, 2001.
  31. Jabbar, H., Monchoux, J.P., Houdellier, F., Dollé, M., Schimansky, F.P. and Pyczak, F., "Microstructure and Mechanical Properties of High Niobium Containing TiAl Alloys Elaborated by Spark Plasma Sintering", *Intermetallics*, Vol. 18, pp. 2312-2321, 2010.
  32. Cao, L., Wang, H., Zou, C. and Wei, Z., "Microstructural Characterization and Micromechanical Properties of Dual-Phase Carbide in Arc-Melted Titanium Aluminide Base Alloy with Carbon Addition", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 484, pp. 816-821, 2009.
  33. Wang, Y.H., Lin, J.P., He, Y.H., Wang, Y.L., Lin, Z. and Chen, G.L., "Reaction Mechanism in High Nb Containing TiAl Alloy by Elemental Powder Metallurgy", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 16, pp. 853-857, 2006.
  34. Warren, B.E., *X-ray Diffraction*, Dover Publications, 1969.
  35. Klug, H.P. and Alexander, L.E., *X-ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd Edition, Wiley-VCH, Vol. 1, pp. 992-1005, 1974.
  36. Kingston, W.E., *The Physics of Powder Metallurgy*, McGraw-Hill, 1951.

37. German, R.M., *Powder Metallurgy Science*, Metal Powder Industries Federation Princeton, NJ, 1984.
38. Liu, H. and Chen, W., "Porosity-Dependent Cyclic-Oxidation Resistance at 850 C of Annealed Ni-Al-Based Coatings Via Electroplating", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, pp. 4019-4027, 2008.
39. Fergus, J.W., "Review of the Effect of Alloy Composition on the Growth Rates of Scales Formed During Oxidation of Gamma Titanium Aluminide Alloys", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 338, pp. 108-125, 2002.
40. Vaidya, R.U., Park, Y.S., Zhe, J., Gray, G.T. and Butt, D.P., "High-Temperature Oxidation of Ti-48Al-2Nb-2Cr and Ti-25Al-10Nb-3V-1Mo", *Oxidation of Metals*, Vol. 50, pp.240-245, 1998.
41. Reddy, R., Wen, X. and Divakar, M., "Isothermal Oxidation of TiAl Alloy", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 32, pp. 2357-2361, 2001.
42. Locci, I., Brady, M., MacKay, R. and Smith, J., "Very Long Term Oxidation of Ti-48Al-2Cr-2Nb at 704 C in Air," *Scripta Materialia*, Vol. 37, pp. 761-766, 1997.
43. Chen, D., Tian, W., Wang, J. and Liu, X., "Oxidation Behavior of Niobized TiAl by Plasma Surface Alloying", *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy and Material*, Vol. 15, pp. 590-593, 2008.
44. Zhao, L., Li, G., Zhang, L., Lin, J., Song, X. and Ye, F., "Influence of Y Addition on the Long Time Oxidation Behaviors of High Nb Containing TiAl alloys at 900 C", *Intermetallics*, Vol. 18, pp. 1586-1596, 2010.
45. Chuprina, V. and Shalya, I., "Oxidation of TiAl Intermetallic", *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 46, pp. 582-588, 2007.