

سنتز نانوکامپوزیت‌های TiB_2-B_4C به روش مکانوشیمیایی

لیلا نیکزاد* و تورج عبادزاده

پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۹/۰۶/۰۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۹/۰۹/۰۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۹/۱۱/۲۹

چکیده

در این پژوهش، امکان سنتز نانوکامپوزیت‌های TiB_2-B_4C به روش مکانوشیمیایی در سیستم B-C-Ti مورد مطالعه قرار گرفت. مخلوط این پودرها در نسبت استوکیومتری مشخص توزین شده و در مدت زمان‌های ۶، ۱۰، ۱۴، ۲۰، ۲۶، ۳۲، ۵۰ و ۷۰ ساعت مورد فرآیند آسیاکاری قرار گرفت. به منظور تکمیل واکنش‌ها نمونه‌ها در دمای $800^\circ C$ تا $1200^\circ C$ به مدت ۱ ساعت مورد عملیات حرارتی قرار گرفتند. مطالعات مورفولوژیکی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام گرفت. تعیین فازهای تشکیل شده، اندازه کریستالیت‌ها توسط دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) انجام پذیرفت. نتایج نشان داد که تیتانیوم دی‌براید در مراحل اولیه آسیاکاری تشکیل می‌شود و پس از زمان ۷۰ ساعت اندازه کریستالیت‌ها به $7/5$ نانومتر می‌رسد. فاز کاربید بور پس از ۷۰ ساعت آسیاکاری شناسایی نشد و پس از انجام عملیات حرارتی این فاز شناسایی گردید.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت، کاربید بور، تیتانیوم دی‌براید، مکانوشیمیایی.

۱- مقدمه

ماده با ساختار هگزاگونال است و دارای استحکام بالا، سختی بالا و مقاومت به سایش بالا می‌باشد [۲]. تولید ریزساختار بین TiB_2 و B_4C مناسب است از آنجاییکه این مواد سختی بالا با کمترین دانسیته را دارا هستند. محققین نشان دادند حضور TiB_2 در ساختار B_4C منجر به نتایج خوب برای استحکام، سختی و مقاومت به سایش شده است [۳-۴]. مکانوسنتز یا سنتز مکانوشیمیایی شامل واکنش شیمیایی میان پودر، مواد اولیه و اتمسفر محفظه

کاربید بور یک ماده کوالانت با ساختار کریستالی رومبوهدرال است. این ماده پس از الماس و نیتريد بور مکعبی سخت‌ترین ماده می‌باشد [۱]. کاربید بور دارای سختی بالا، مقاومت به سایش بالا، مدول بالا، مقاومت به ضربه بالا و غیره می‌باشد لذا این ماده در ساینده‌ها، نازل‌ها و اسلحه‌های نظامی کاربرد دارد. تیتانیوم دی‌براید

* عهده‌دار مکاتبات: لیلا نیکزاد

نشانی: تهران، کرج، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک

تلفن: ۰۹-۶۲۰۴۱۳۰۶۲۰۶۲۱، دورنگار: ۰۲۶۱-۶۲۰۱۸۸۸، پست‌الکترونیکی: Leila_nikzad@yahoo.com

آدیاباتیک بیش از 1800°C باشد. Halverson و همکارانش [۸] راهی برای سنتز احتراقی مواد با گرمایی پایین بیان نموده است. سنتز همزمان این ماده با ماده دیگر به صورت کامپوزیت است که جزء دوم باید گرمایی بالای داشته باشد. با این روش کامپوزیت نوع (Low Exothermic Potential Products) LEPPs و (High Exothermic Potential Products) HEPP می‌شوند که جزء LEPP غنی است. برای مثال $\text{B}_4\text{C}-\text{TiB}_2$ که TiB_2 یک LEPPs و B_4C یک HEPP است. TiB_2 بالاترین گرمای تشکیل بالایی دارد (323 kJ/mol) که کمک برای تشکیل کاربرد بور می‌باشد.

سیستم‌های آسیاکاری را می‌توان به سه گروه تقسیم نمود: سیستم نرم-نرم، بهترین حالت برای فرآیند استفاده از مواد نرم است یعنی حداقل باید 15% جزء نرم در سیستم وجود داشته باشد (این عدد توسط بنجامین پیشنهاد شده است)، سیستم نرم-ترد، آلیاژهای سخت شده با توزیع ذرات اکسیدی جزء این گروه می‌باشند. در این سیستم علاوه بر شکست ذرات ترد، جسم ترد باید حلالیت قابل قبولی در جزء نرم داشته باشد و نهایتاً سیستم ترد-ترد، در این سیستم آلیاژسازی تقریباً بعید است. این امر به این دلیل است که در غیاب جزء نرم هیچ جوشی اتفاق نمی‌افتد در این سیستم‌ها با ادامه فرآیند، اندازه ذرات کاهش می‌یابد [۹]. سیستم مورد استفاده در این مطالعه یک سیستم ترد-ترد است که با انجام آسیاکاری اندازه ذرات کاهش یافته و واکنش در درون محفظه اتفاق می‌افتد. بررسی زیادی روی سنتز مکانوشیمیایی این مواد نشده است. با این حال پودر زیر میکرون کاربرد بور از مواد اولیه C ، Mg و B_2O_3 توسط روش مکانوشیمیایی پس از ۷۲ ساعت آسیاکاری سنتز شده است [۱۰]. Ramos و همکارانش [۱۱] مخلوط بور و گرافیت را به مدت ۹۰ ساعت تحت فرآیند آسیاکاری قرار دادند و ترکیب کاربرد بور در مطالعه آنها مشاهده نشد. سنتز TiB_2 نانوساختار توسط آسیاکاری مکانیکی گزارش شده است [۱۲].

گزارش چندانی در مورد بررسی مکانوشیمیایی این دو ماده در مقیاس نانو در کنار هم وجود ندارد. با این حال Dudina و همکارانش [۱۳] مخلوطی از B-C-Ti را برای رسیدن به ترکیب ۲۳ درصد حجمی TiB_2 و ۷۷ درصد

آسیاکاری یا بین اجزا مخلوط پودر اولیه می‌باشد که در حین آلیاژسازی مکانیکی می‌تواند رخ دهد [۵] این فرآیند وقتی برای سیستم‌های متالورژیکی استفاده می‌شود، آلیاژسازی مکانیکی نامیده می‌شود. با انجام آسیاب اندازه ذرات کاهش می‌یابد و محل‌های عیوب فعال شیمیایی زیاد می‌گردد [۶]. خیلی از واکنش‌ها هم در سیستم SHS (Self Propagating High Temperature Synthesize) و هم در سیستم دیگری به نام مکانوشیمیایی MSR (Mechanically Induced Self Sustaining Reaction) بررسی می‌شوند. برخی از این واکنش‌های خود گستر مستقل از این هستند که واکنش به وسیله آسیاکاری (MSR) و یا حرارت‌دهی موضعی (SHS) آغاز شوند. به طور کلی واکنش‌های مورد توجه در سیستم SHS مورد توجه در سیستم MRS هستند. در برخی از واکنش‌ها فعال‌سازی مکانیکی قبل از فرآیند SHS انجام می‌شود که روی سرعت احتراق و یکنواختی محصول مؤثر است. تلفیق این روش‌ها باعث ایجاد ارتباط بین این دو فرآیند شده است.

در فرآیند مکانوشیمیایی (MSR) واکنش‌ها باید از لحاظ ترمودینامیکی در دمای محیط امکان‌پذیر باشند ثانیاً شرایط آزمایش و اندازه ذرات مواد به گونه‌ای باشد که انرژی فعال‌سازی جهت آغاز واکنش فراهم شود [۶]. این واکنش‌ها توسط دو مکانیزم انجام می‌شود:

- مکانیزم نفوذی

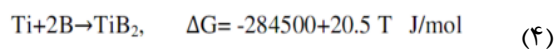
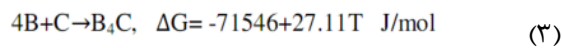
- سنتز خود احتراقی

در حالت نفوذی تشکیل فاز محصول در فصل مشترک واکنش دهنده‌ها می‌باشد و رشد بیشتر فاز محصول نیازمند نفوذ اتم‌های فازهای واکنش‌دهنده از محصول است. در اثر برخورد گلوله به سطح ذرات سطوح ذرات صاف شده و یک سطح مناسبی برای نفوذ فراهم می‌شود. در حالت خود احتراقی نیازمند یک جرقه اولیه است و شرط ایجاد جرقه این است که دمای موضعی پودر بیش از دمای اشتعال باشد. این مکانیزم در یک مدت زمان کوتاه اتفاق می‌افتد و باعث آزاد شدن گرمای زیادی می‌گردد. این حالت در واکنش‌های با گرمایی زیاد مشاهده می‌شود [۷]. برای انجام سنتز احتراقی (SHS) و یا مکانوشیمیایی باید واکنش گرمایی مناسبی داشته باشد و دمای

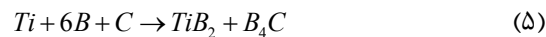
۳- نتایج و بحث

۳-۱- ملاحظات ترمودینامیکی فرآیند

انرژی آزاد استاندارد تشکیل ترکیب B_4C و TiB_2 به صورت زیر است:



با در نظر گرفتن نسبت مولی برابر از B_4C و TiB_2 این واکنش را می توان در نظر گرفت:



انرژی آزاد استاندارد این واکنش می شود:

$$\Delta G = -178023 + 13.41T \text{ J/mol} \quad (6)$$

شرط لازم برای انجام فرآیند مکانوشیمیایی این است که دمای آدیباتیک بالای $1800^\circ K$ و یا نسبت ΔH به C_p محصولات بالای $2000^\circ K$ باشد. محاسبه دمای آدیباتیک برای واکنش ۴ با در نظر گرفتن ۳ حالت از طریق رابطه زیر محاسبه می شود. رابطه ۶ برای زمانی که دمای آدیباتیک زیر نقطه ذوب کاربرد بور است و رابطه ۷ برای زمانی است که دمای آدیباتیک بالای نقطه ذوب کاربرد بور (B_4C) می باشد. رابطه ۸ برای تعیین درصد کاربرد بور ذوب شده و برای زمانی که دمای آدیباتیک برابر با نقطه ذوب کاربرد بور است استفاده می شود.

$$x\Delta H_{B_4C}^0(T_0) + y\Delta H_{TiB_2}^0(T_0) = x \int_{T_0}^{T_{ad}} C_p(s)_{B_4C} dt + y \int_{T_0}^{T_{ad}} C_p(s)_{TiB_2} dt \quad (6)$$

$$x\Delta H_{B_4C}^0(T_0) + y\Delta H_{TiB_2}^0(T_0) = x \int_{T_0}^{T_{mp}} C_p(s)_{B_4C} dT + xv\Delta H_{mB_4C} + y \int_{T_0}^{T_{mp}} C_p(s)_{TiB_2} dT \quad (7)$$

حجمی B_4C آسیاکاری نمودند و در بررسی آنها هیچ کدام از دو فاز پس از ۱۶ ساعت آسیاکاری تشکیل نشدند. در این مطالعه امکان تشکیل نانوکامپوزیت TiB_2-B_4C از مواد اولیه B-C-Ti در نسبت وزنی برابر از کاربرد بور و تیتانیوم دی برای مورد بررسی قرار گرفت.

۲- فعالیت های تجربی

در این تحقیق، پودر بور (Merck, D50=2 μm)، گرافیت (Merck, d<50 μm) و تیتانیوم (Merck, d<150 μm) با نسبت استوکیومتری طبق واکنش زیر توزین شدند:



پودرهای توزین شده در مدت زمان های ۶، ۱۰، ۱۴، ۲۰، ۲۶، ۳۲، ۵۰ و ۷۰ ساعت مورد آسیاکاری قرار گرفتند. نسبت گلوله فولادی به پودر ۲۰ به ۱ و سرعت چرخش ۳۰۰ rpm در نظر گرفته شد. پس از آن نمونه ها در دمای ۸۰۰ تا $1200^\circ C$ تحت اتمسفر آرگون به مدت ۱ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند.

الگوی پراش اشعه X نمونه ها توسط دستگاه X-Ray Philips PW3710 (XRD) Diffractionmeter بررسی شد.

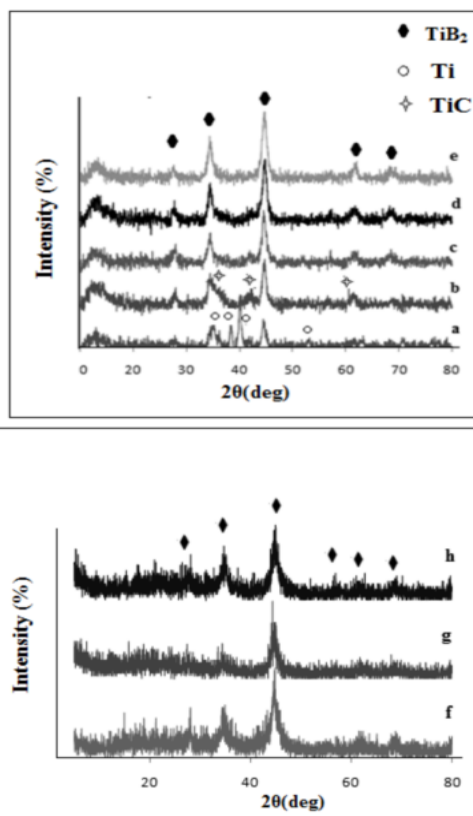
در این تحقیق اندازه دانه های کریستالی نمونه ها در مراحل مختلف مورد مطالعه قرار گرفت. اندازه کریستالیت ها توسط پهن شدن پیک ها از طریق رابطه ویلیامسون- هال مورد مطالعه قرار گرفت.

$$\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 2\varepsilon \sin \theta \quad (2)$$

بهترین خطی که از $2\sin\theta$ برای چندین پیک XRD بر حسب $\beta \cos \theta$ رسم می شود در نظر گرفته شده شیب این خط معرف کرنش و عرض از مبدا معرف $\frac{0.9\lambda}{D}$ است. مورفولوژی پودرها توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Philips XL30 مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۲- شناسایی فازها در حین فرآیند آسیابکاری

شکل ۲ آنالیز XRD از نمونه‌ها را در زمان‌های مختلف آسیابکاری نشان می‌دهد. پس از گذشت ۶ ساعت از فرآیند آسیابکاری فاز TiB_2 و Ti بصورت واکنش نکرده مشاهده می‌شود.



شکل ۲: الگوی پراش اشعه X نمونه‌ها پس از (a) ۶، (b) ۱۰، (c) ۲۰، (d) ۵۰ و (e) ۷۰ ساعت آسیابکاری. (f) ۲۶، (g) ۳۲، (h) ۴۶ و (i) ۵۰ ساعت آسیابکاری.

در ۱۰ ساعت فاز TiB_2 و TiC شناسایی شد. در ۱۴ ساعت از شدت پیک‌های TiC کم شده است در زمان‌های ۲۰، ۲۶، ۵۰ و ۷۰ ساعت تنها فاز قابل شناسایی TiB_2 می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌شود پس از ۲۶ ساعت الگوی پراش اشعه X دارای زمینه زیادی است و این نشان دهنده فاز آمورف در سیستم است. شاید بتوان نتیجه گرفت که گرافیت و بور باقیمانده برای تشکیل کاربید بور واکنش کردند و کاربید بور تشکیل شده دارای ساختار آمورف است و یا آنقدر ریز دانه است که پیک‌های آن عریض شده و قابل شناسایی نیست. جدول ۲ کاهش در اندازه کریستالیت‌های TiB_2 و افزایش در کرنش شبکه را با افزایش زمان آسیابکاری نشان می‌دهد.

$$x\Delta H_{B_4C}^p(T_0) + y\Delta H_{TiB_2}^p(T_0) = x \int_{T_0}^{T_{mp}} C_p(s) dT + x\Delta H_{B_4C} + x \int_{T_{mp}}^{T_{ad}} C_p(l) dT + y \int_{T_0}^{T_{ad}} C_p(s) dT \quad (۸)$$

که $C_{p(l)}$ = گرمای ویژه محصول در حالت مذاب

$C_{p(s)}$ = گرمای ویژه محصول در حالت جامد

ΔH_f^0 = گرمای تشکیل فاز محصول

ΔH_m = گرمای نهان ذوب محصول

T_0 = دمای اولیه واکنش دهنده‌ها قبل از احتراق

T_{ad} = دمای آدیباتیک

T_{mp} = دمای ذوب محصول

V = درصد حجمی B_4C مذاب

X = تعداد مول B_4C در محصول

Y = تعداد مول TiB_2 در محصول

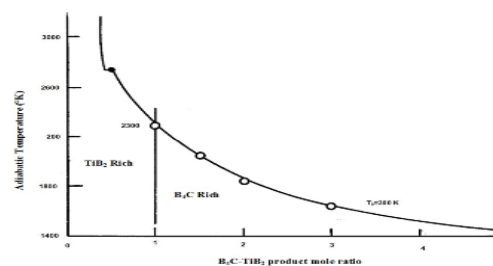
دمای آدیباتیک برای ترکیباتی که بین ۳ عنصر Ti ، B و C تشکیل می‌شود در جدول زیر نشان داده شده است.

جدول ۱: دمای آدیباتیک و گرمای تشکیل

ترکیبات تشکیل شده بین $B-C-Ti$.

گرمای واکنش (Cal/mol)	دمای آدیباتیک (K)	دمای ذوب (K)	فاز
-۱۷۰۰۰	۱۰۰۰	۲۷۴۰	B_4C
-۳۸۳۸۶	۲۶۰۰	۲۵۰۰	TiB
-۷۷۴۰۰	۳۱۹۰	۳۱۹۰	TiB_2
-۴۴۱۰۰	۳۲۹۰	۳۲۹۰	TiC

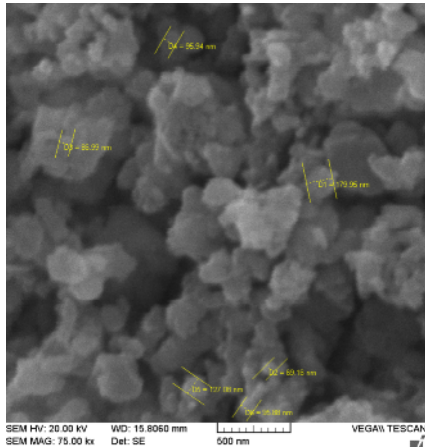
همانطور که مشاهده می‌شود دمای آدیباتیک کاربید بور کمترین مقدار را دارا است و نمی‌تواند به روش مکانوشیمیایی تشکیل شود. گرمای تشکیل TiB_2 می‌تواند به تشکیل کاربید بور کمک کند. در شکل ۱ تغییرات دمای بی‌درو بر حسب تغییرات در نسبت مولی TiB_2 و B_4C نشان داده شده است. در دمای محیط و با نسبت مولی یکسان بین این دو ماده دمای آدیباتیک $2300^\circ K$ می‌باشد.



شکل ۱: تغییرات دمای آدیباتیک بر حسب

نسبت مولی B_4C/TiB_2 [۸].

باشد ذرات درشت و اگر شکست غالب باشد ذرات ریز می‌شوند. شکل ۴ ریزساختار نمونه آسیاکاری شده برای ۷۰ ساعت پس از عملیات حرارتی در دمای 1200°C را نشان می‌دهد. در این نمونه اندازه کریستالیت‌های TiB_2 (محاسبه شده توسط ویلیامسون هال) به 53 نانومتر رسیده است.



شکل ۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه پس از عملیات حرارتی.

۳-۳- مکانیزم تشکیل نانو کامپوزیت $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$

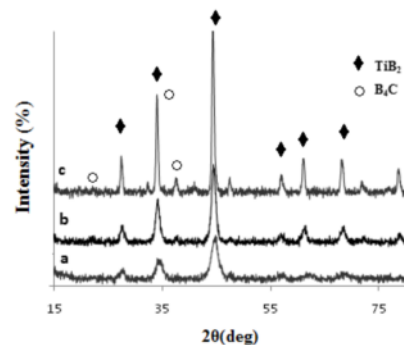
دو مکانیزم برای تشکیل ساختارها در فرایند آلیاژسازی مکانیکی وجود دارد. مکانیزم اول نفوذی یا GDR (Gradual Diffusion Reaction) و مکانیزم دوم MSR (Mechanically induced Self sustaining Reaction) گفته می‌شود. این حالت در واکنش‌های با گرمایی زیاد مشاهده می‌شود. چندین محقق مکانیزم MSR برای سنتز TiB_2 گزارش کرده‌اند از آنجاییکه گرمای تشکیل آن بالا است [۱۴-۱۳].

در این مطالعه مشاهده شده است مقداری فاز TiB_2 پس از گذشت زمان ۶ ساعت تشکیل گردیده است و با افزایش زمان آسیاکاری تا ۱۰ ساعت این واکنش کامل شده است و پس از گذشت ۱۰ ساعت، ادامه فرآیند آسیاکاری باعث ریز شدن کریستال‌های TiB_2 می‌شود. همچنین سنسور دمایی متصل به محفظه آسیاکاری تا ۷ ساعت، افزایش تدریجی دما را نشان می‌دهد (شکل ۶)، که این نشان دهنده تشکیل TiB_2 بر اساس مکانیزم GDR است که منطبق با نظر برخی محققین است [۱۰].

جدول ۲: اندازه کریستالیت‌ها و میزان کرنش شبکه.

میزان کرنش (%)	اندازه کریستالیت (nm)	زمان آسیاب (ساعت)
۰/۱۶	۵۷	۶
۰/۱۸	۵۰	۱۰
۰/۴۲	۲۲	۱۴
۰/۵۰	۱۸	۲۰
۰/۵۹	۱۶	۲۶
۰/۸۲	۱۱	۳۲
۰/۹	۱۰	۵۰
۱/۲۲	۸	۷۰

شکل ۳ الگوی پراش اشعه X نمونه‌هایی که برای ۷۰ ساعت آسیاکاری شده پس از عملیات حرارتی در دمای 800°C تا 1200°C را نشان می‌دهد. در 800°C پیک‌های کاربید بور با شدت کم مشاهده می‌شود. با افزایش دمای عملیات حرارتی شدت این پیک‌ها افزایش یافته است.



شکل ۳: الگوی پراش اشعه X نمونه‌ها پس از عملیات حرارتی در دمای (a) 800°C (b) 1000°C و (c) 1200°C .

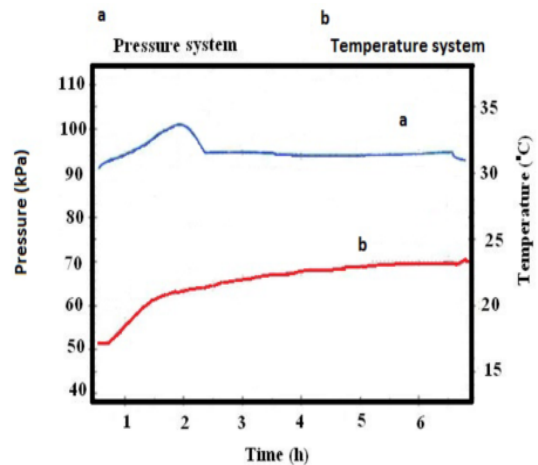
۳-۲- مشاهدات میکروسکوپی روبشی (SEM)

شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مواد سنتز شده را نشان می‌دهد. حتی پس از گذشت ۶ ساعت ذرات نانومتری در شکل مشخص است (شکل ۵a). با افزایش زمان آسیاکاری تا ۷۰ ساعت (شکل ۵f) آگلومراسیون ذرات ریز مشهود است. بطور کلی تغییرات ایجاد شده در شکل و اندازه ذرات وابسته به میزان جوش سرد و شکست سرد ذرات است. اگر شرایط طوری باشد که جوش سرد غالب

پس از انجام عملیات حرارتی در دمای 1000°C و بالاتر فاز B_4C شناسایی شده است. مکانیزم در نظر گرفته شده برای تشکیل فاز TiB_2 ، GDR عنوان شد.

مراجع

- [1] F. Thevenot, *Journal of European Ceramic Society*, **6**, 1990, 205.
- [2] R.G. Munro, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, **105**, 2000, 709.
- [3] J.E. Zorzi, C.A. Perottoni, J.A.H. da Jornada, *Materials Letters*, **59**, 2005, 2932.
- [4] L. Aiju, Z. Yuhua, Y. Qiang, M. Laipeng, Y. Yansheng, *Ceramics International*, **32**, 2006, 849.
- [5] D.L. Zhang, *Progress in Materials Science*, **49**, 2004, 537.
- [6] L. Takas, *Progress Materials Science*, **47**, 2002, 335.
- [7] C. Suryanarayana, *Pro. in Materials Science*, **46**, 2001, 1.
- [8] D. Halverson Y. Beverly, Z. Munir, *Us. Patent*, No 4879262, 1989.
- [9] S. Ibrahim, Y.M. Abbas, L.K. Marei, A. Hannora, *Egyptian Journal of Solids*, **2**, 2005, 28
- [10] F. Deng, H.Y. Xie, L. Wang *Materials letters*, **60**, 2006, 1771.
- [11] A. Ramos, S.P. Taguchi, E. Ramos, V. Arantes, S. Rebeiro, *Material Science and Engineering A*, **422**, 2006, 184.
- [12] W. Tang, Z. Zheng, J. Wang, J. Lu, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **16**, 2006, 613.
- [13] Dudina, D. Hulbert, D. Jiang, *Journal of Material Science*, **43**, 2008, 3569.
- [14] L.Ye, Z.G. Liu, M.X. Quan, J.T. Guo, *Journal of Applied Physics*, **80**, 1996, 1910.
- [15] N.J. Calos, J.S. Forrester, G.B. Schafer, *Journal of Solid State Chemistry*, **158**, 2001, 268.



شکل ۶: تغییرات دما و فشار با زمان در محفظه آسیاکاری تا ۷ ساعت.

۴- نتیجه گیری

نتایج نشان داد که فرآیند مکانوشیمیایی به راحتی منجر به تشکیل فاز TiB_2 پس از گذشت مدت زمان کوتاهی می شود و با ادامه فرآیند آسیاکاری تا ۷۰ ساعت اندازه کریستالیت های آن کاهش و به ۷/۵ نانومتر رسید همچنین کرنش شبکه با افزایش زمان آسیاکاری افزایش یافت. فاز B_4C در ۷۰ ساعت شناسایی نشد که نشان داد در صورت تشکیل، فاز B_4C آمورف است.