

# تولید نانو کامپوزیت زمینه سرامیکی $TiB_2-TiC$ به روش MASHS با استفاده از سه فرمولاسیون متفاوت

بهزاد امینی کیا<sup>۱\*</sup>، سید علی طیبی فرد<sup>۲</sup>، امیرعلی یوزباشی<sup>۲</sup>

۱- کارشناس ارشد، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

۲- استادیار، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

\*behzad\_aminikia@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۴/۱۰، تاریخ پذیرش: ۹۰/۰۵/۲۰

## چکیده

در این پژوهش، نانو کامپوزیت  $TiB_2-TiC$  با استفاده از سه فرمولاسیون متفاوت ۱:  $(Ti/B/C)$ ، ۲:  $(Ti/B_4C)$  و ۳:  $(TiO_2/H_3BO_3/Mg/C)$  به روش MASHS سنتز شد و تأثیر فعال سازی مواد اولیه بر ساختار نهایی نیز مورد بررسی قرار گرفت. مخلوط پودری اولیه از طریق آسیاب کاری مکانیکی فعال و سپس در یک کوره ی تیوبی  $1100^\circ C$  سنتز شد. آنالیز XRD و SEM نمونه های آسیاب شده نشان داد که در مورد واکنش (۲) و (۳) فرآیند آسیاب به تنهایی نمی تواند در سنتز فازهای  $TiC$  و  $TiB_2$  موفق باشد و انجام واکنش احتراقی جهت تکمیل فرآیند سنتز ضروری است. در مورد مخلوط (۱)، مدت زمان ۶ ساعت آسیاب جهت سنتز محصولات کفایت نمود. آنالیز XRD و SEM نمونه های سنتز شده در کوره نشان داد که با پیش آسیاب کاری مخلوط (۲) به مدت ۶ ساعت و مخلوط (۳) به مدت ۱ ساعت بهترین نتایج به دست می آید.

## واژه های کلیدی:

نانو کامپوزیت، کاربید تیتانیوم، فعال سازی مکانیکی، MASHS، سنتز احتراقی خود گستر دما بالا

## ۱- مقدمه

کامپوزیت های زمینه سرامیکی به واسطه بهبود قابل توجه مقاومت در برابر شکست به نسبت سرامیک های تک ترکیب توجه زیادی را به خود جلب کرده است. از ویژگی های بارز این سیستم ها می توان به خواص مکانیکی، مقاومت خوب در برابر اکسیداسیون و مقاومت شوک حرارتی و خواص حرارتی و الکتریکی عالی اشاره داشت. از جمله کاربردهای این کامپوزیت عبارتست از: قطعات سازه ای در جاهایی که خواص حرارتی،

با در نظر داشتن این نکته که تیتانیم دی بورید ( $TiB_2$ ) و کاربید تیتانیم ( $TiC$ ) هر دو دارای ویژگی هایی چون نقطه ذوب بالا، سختی بالا، مقاومت در برابر شوک حرارتی خوب، ثبات حرارتی بالا و سبکی هستند [۱]، بنابراین می توان انتظار داشت که کامپوزیت این ترکیبات که جزء کامپوزیت های زمینه سرامیکی محسوب می شود، علاوه بر دارا بودن این خواص، ویژگی های ممتاز مکانیکی را نیز داشته باشد. امروزه

گلوله‌ها و کاپ، انرژی بر بودن و طولانی بودن فرآیند برای جبران این نقایص اخیراً فن آوری که در حقیقت تلفیقی از آلیاژسازی مکانیکی و SHS است امتحان شده است و اتفاقاً در عین حال که مزایای MA در نیل به نانو ساختارها را دارد از ویژگی‌های مثبت SHS از جمله زمان کوتاه واکنش و مصرف انرژی پایین نیز استفاده می‌کند. این روش با عبارت MASHS یا Mechanically Activated SHS معرفی می‌شود. هدف از اجرای این پژوهش بهینه‌یابی شرایط سنتز همزمان نانو کامپوزیت TiB<sub>2</sub>-TiC به روش MASHS به کمک بررسی‌های فازی و ریزساختاری است. در این راستا تأثیر زمان فعال‌سازی مکانیکی مواد اولیه بر ویژگی‌های فرآیند نیز بررسی می‌شود.

## ۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از سه فرمولاسیون متفاوت استفاده شد. اجزای سازنده و نشان اختصاری هر یک از این سه فرمول در جدول (۱) آورده شده است.

جدول (۱): مواد تشکیل دهنده‌ی سه فرمولاسیون مورد استفاده در تحقیق

حاضر	
فرمولاسیون	نشان اختصاری
2Ti+2B+C	TBC
3Ti+B <sub>4</sub> C	TB
2TiO <sub>2</sub> +2H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> +Mg+C	HT

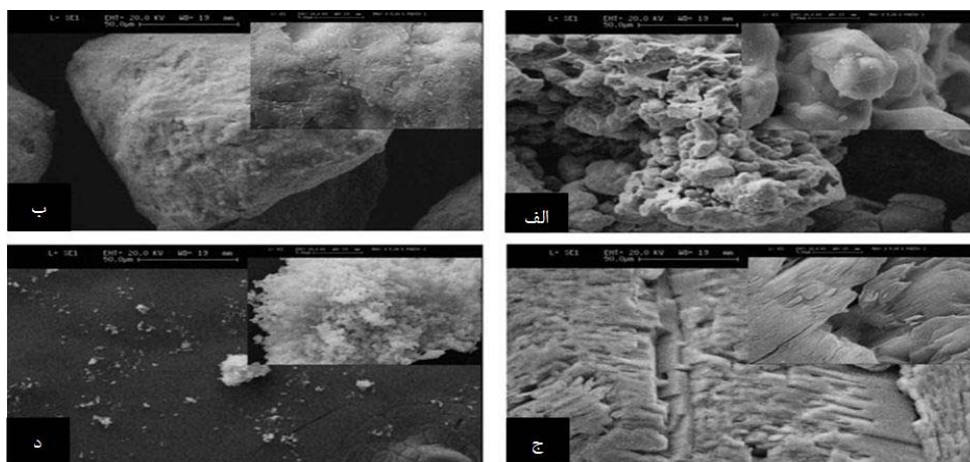
مشخصات کامل مواد مصرفی را در جدول (۲) و ریخت و مورفولوژی آن‌ها را در اشکال (۱) و (۲) می‌توان مشاهده کرد. جهت سنتز نانو کامپوزیت TiB<sub>2</sub>-TiC، مواد اولیه پس از توزین برابر محاسبات استوکیومتری درون کاپ‌های آسیاب ریخته شده و از نسبت گلوله به پودر ۱۵ به ۱ (BPR:15:1) استفاده شد. جنس گلوله‌ها و کاپ‌ها فولاد زنگ نزن سخت کاری شده است. از مخلوط گلوله‌های ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌متری برای بالا بردن بازده آسیاب استفاده شده است. با توجه به گزارشات موجود در کارهای قبلی، در اینجا سرعت آسیاب ۲۵۰ دور بر دقیقه انتخاب شد.

مکانیکی، مقاومت به اکسیداسیون و شوک پذیری مهم است نظیر: موتورهای جت، سپرهای حرارتی سفینه‌های فضایی و مبادله کننده‌های حرارتی، به عنوان قطعات مقاوم به سایش مثل قالب‌های شکل دهی و ابزار برش، به عنوان قطعات غیرسازه‌ای نظیر کاشی دیوار در رآکتور هسته‌ای با مکانیزم هم‌جوشی، به عنوان قطعات هادی الکتریسته و حرارت (می‌توان فرم‌دهی نهایی این نمونه‌ها را با ماشین تخلیه الکتریکی (EDM) انجام داد) [۲]. تهیه کامپوزیت از این دو ترکیب به روش معمول متالورژی پودر با توجه به اینکه نقطه ذوب این ترکیبات بسیار بالاست (نقطه ذوب TiC برابر ۳۱۴۰°C و نقطه ذوب TiB<sub>2</sub> برابر ۲۹۰۰°C) [۳] و شامل پیوندهای کوالان بسیار مستحکم هستند، مستلزم اعمال دماهای بسیار بالا به همراه اعمال فشار بر نمونه‌ها حین سینترینگ (پرس گرم) و زمان زیادی است که علاوه بر اتلاف انرژی و زمان زیاد، در نهایت قطعات کامپوزیتی با ریزساختار نامناسب در نتیجه‌ی رشد افراطی دانه‌ها به دست می‌دهد. از طرف دیگر روش سنتز احتراقی SHS با قابلیت‌های بی‌نظیر خود توانایی سنتز همزمان این دو ترکیب را با حداقل مصرف انرژی، زمان کوتاه واکنش، بازدهی بالای فرآیند و خلوص بالای محصول، دارد. به طوری که محصول نهایی همگن تر و ریزدانه‌تر نسبت به روش متالورژی بدست می‌آید [۴ و ۵]. از طرف دیگر امروزه بهره‌گیری حداکثری از خواص مواد که به نوعی سنگ بنای نیازهای مبرم فن آوری امروزی است بدون بهره جستن از مزایای فن آوری نانو ممکن نیست.

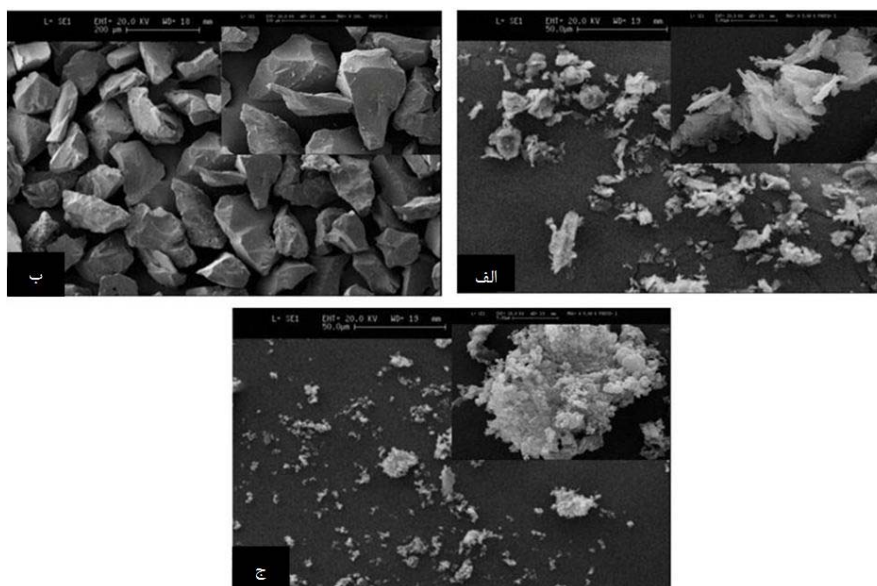
لیکن محصول SHS علیرغم ریزدانه بودن فراتراز نانو ساختارها است و می‌بایست با تمهیداتی این فرآیند در جهت سنتز نانو ساختارها بهینه شود. روش مرسوم که برای رسیدن به نانو ساختارها و من جمله تهیه نانو کامپوزیت TiB<sub>2</sub>-TiC اجرا می‌شود، روش آلیاژسازی مکانیکی (MA) است. این روش در عین حال که توانایی‌های خود را در رسیدن به ترکیبات فرایپایدار با ساختار نانو اثبات کرده است ولیکن مشکلاتی را نیز پیش روی محققین قرار داده است. برای مثال سنتز طیف وسیعی از فازهای واسطه به همراه فاز اصلی، ورود ناخالصی‌های ناشی از

جدول (۲): مشخصات مواد اولیه به کار گرفته شده در این پژوهش.

Art.No	شرکت	دانه بندی (μm)	خلوص (%)	ماده اولیه
1.12379	Merck	۱۵۰	۹۸	تیتانیوم (Ti)
1.12070	Merck	۲	۹۸	بور (B)
10-1056	Merck	۵۰	۹۹/۵	گرافیت (C)
378100	Aldrich	۲۰۰	۹۹	کاربید بور (B <sub>4</sub> C)
1.05815	Merck	۱۰۰	۹۸/۵	منیزیم (Mg)
1.00808	Merck	۲۰۰	۹۵	اسید بوریک (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )
165.050	Merck	۲۰۰	۹۸	اکسید تیتانیوم (TiO <sub>2</sub> )



شکل (۱): تصویر SEM پودرهای (الف: Ti، ب: Mg، ج: H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> و د: TiO<sub>2</sub>) در دو بزرگنمایی مختلف (۲۰۰ و ۵۰۰۰ برابر)



شکل (۲): تصویر SEM مربوط به پودرهای (الف: گرافیت، ب: کاربید بور و ج: بور در دو بزرگنمایی مختلف (۲۰۰ و ۵۰۰۰ برابر)

کشور سوئیس بوده و مدل آن SCDOOS است.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱ تحلیل ترمودینامیکی

برای اینکه یک واکنش شیمیایی قابلیت انجام به صورت SHS را داشته باشد باید دمای آدیباتیک متناظر با آن بیش از ۱۸۰۰K باشد [۶].

شرط فوق در واکنش‌های به کارگرفته شده در این پژوهش برقرار است. دمای آدیباتیک ( $T_{ad}$ ) این سه واکنش با استفاده از داده‌های ترمودینامیکی مربوطه [۷] و به کمک فرمول زیر پیش از انجام آزمایشات محاسبه شد:

$$-\Delta H^{\circ}_{298} = \int_{T_0}^{T_{ad}} \Delta C_p dT \quad (1)$$

در این فرمول ( $\Delta C_p$ ) مجموع ظرفیت گرمایی ویژه محصولات، ( $T_0$ ) دمای اولیه محیط و  $\Delta H$  آنتالپی هر یک از واکنش‌های یاد شده است.

این دما برای فرمولاسیون اول (TBC) برابر ( $T_{ad} = 3223K$ )، برای فرمولاسیون دوم (TB) برابر ( $T_{ad} = 3225K$ ) و برای فرمول سوم (HT) برابر ( $T_{ad} = 3104K$ ) بود. شرط فوق در مورد این سه واکنش برقرار است، لذا واکنش‌های فوق قابلیت انجام شدن به صورت SHS را دارند. شکل‌های (۳) تا (۵) نمودار (H-T) را به ترتیب برای فرمولاسیون‌های (TBC)، (TB) و (HT) نشان می‌دهند. منحنی‌هایی از این دست، برای واکنش‌هایی که به صورت SHS انجام می‌شوند به کار گرفته می‌شوند [۸ و ۱۱].

نمودار مذکور به کمک نرم افزار (Factsage) [۱۲] و با استفاده از داده‌های ترمودینامیکی [۷]، رسم شده است. این نمودار از دو منحنی هم راستا تشکیل شده است که یکی مجموع آنتالپی مواد اولیه (واکنش‌گرها) یا همان ( $\sum H(\text{Reactants})$ ) و دیگری مجموع آنتالپی مواد محصول یا همان ( $\sum H(\text{Products})$ ) را نشان می‌دهد.

فرایند آسیاب به منظور فعال‌سازی مواد، طراحی گردید. جهت اطمینان از عدم اکسید شدن مواد، کاپ‌ها پس از یک ساعت از پایان زمان آسیاب، درون محفظه با اتمسفر خنثی باز و نمونه برداری صورت گرفت.

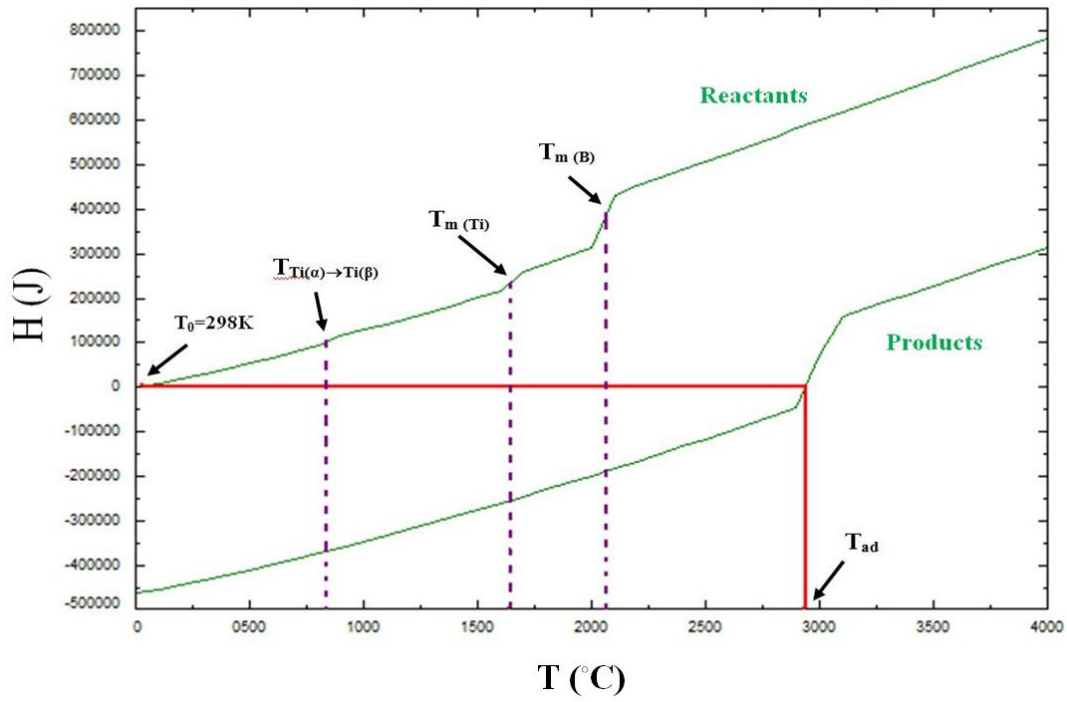
پودر بدست آمده از مرحله آسیاب، جهت ساخت قطعه مورد نظر برای واکنش سنتز احتراقی، درون قالب استوانه‌ای با سببه ۱۰ میلی‌متری با ۳۰۰ MPa پرس گردید. رآکتور مورد استفاده در این پژوهش یک کوره تیوبی با قابلیت گرمایش  $1200^{\circ}C$  با تیوب کوارتزی، اتمسفر کنترل مجهز به جریان گاز خنثی (Ar) و دارای منطقه گرمایشی (Hot-Zone) یکنواخت حداقل ۱۰cm، ساخت پژوهشگاه مواد و انرژی بود.

برای بررسی تغییرات ایجاد شده در ساختار ذرات پودر پس از زمان‌های مختلف آسیاب کاری و شناسایی فازهای پدیده آمده، از آنالیز پراش پرتو ایکس استفاده شد. دستگاه XRD مورد استفاده Philips مدل PW3710 تحت ولتاژ ۴۰ kV و جریان ۳۰ mA بود.

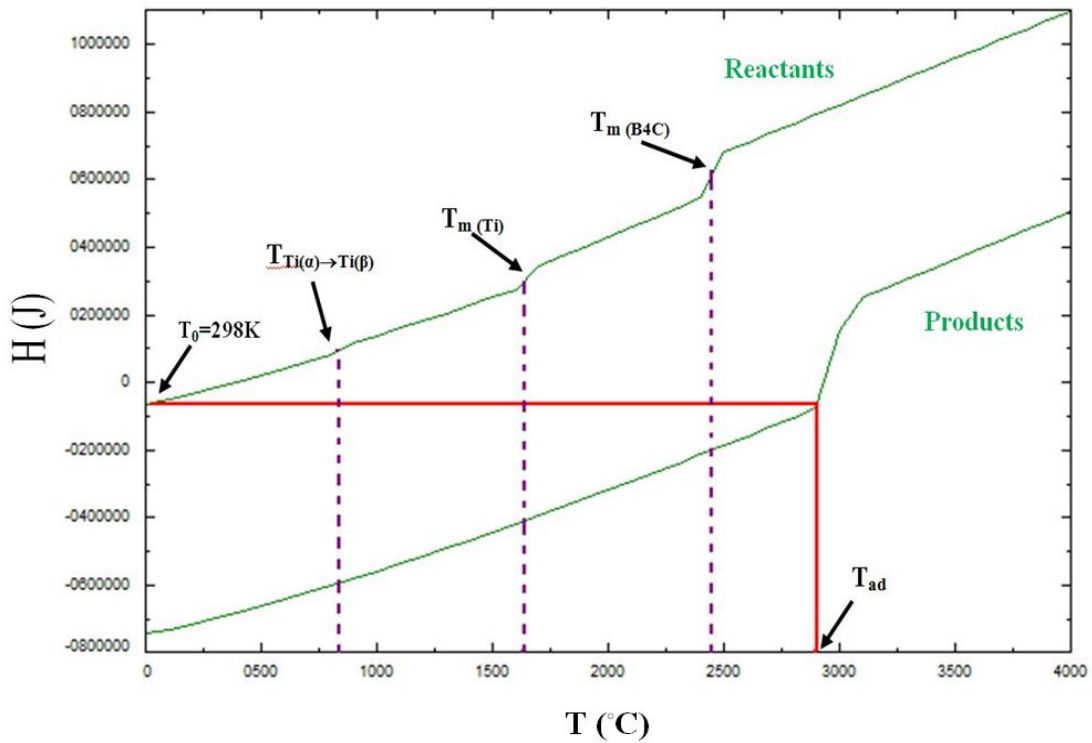
در هر دو دستگاه از پرتو ایکس با تیوب مسی  $Cu\alpha$  با طول موج  $1.5404 \text{ \AA}$  استفاده شد. زمان اقامت در هر گام ۰/۵ ثانیه، اندازه گام ۰/۰۲ درجه و محدوده  $2\theta$  بین ۱۰ تا ۸۰ درجه انتخاب شد. فازهای موجود با مقایسه زاویه پراش پیک‌های XRD با مقادیر ارائه شده در کارت‌های JCPDS توسط نرم افزار Pert HighScore شناسایی شدند. ریخت‌شناسی مواد اولیه و تغییرات ایجاد شده در ریخت ذرات پودر، پس از زمان‌های مختلف آسیاب کاری و نیز بعد از سنتز احتراقی، ارزیابی شد.

به این منظور از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی ساخت شرکت فیلیپس (Philips) کشور هلند و مدل XL30 استفاده شد. ولتاژ کاری ۳۰ kV می‌باشد. سطوح نمونه‌هایی که با میکروسکوپ SEM بررسی شدند، با نشاندن لایه نازکی از طلا هدایت الکترونی پیدا کرد تا وضوح تصاویر بهبود یابد.

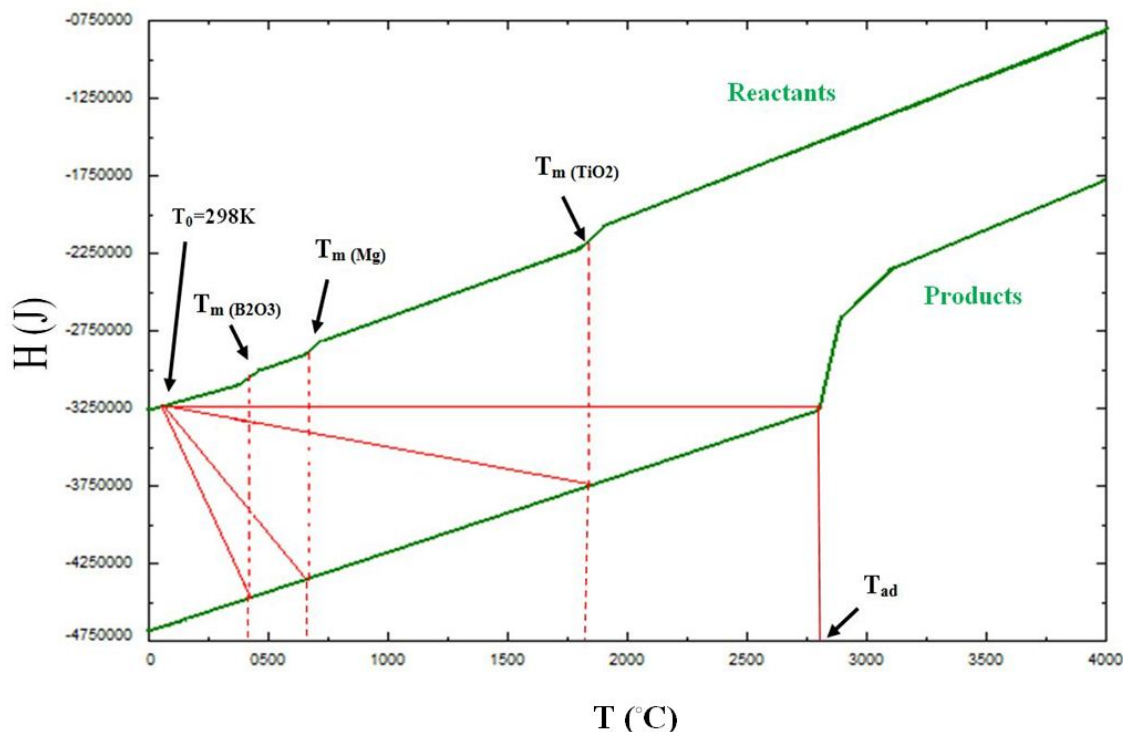
روش نشانندن طلا P.V.D یا physical vapor deposition می‌باشد. دستگاه لایه نشانی مورد استفاده در این پروژه sputter coater نام داشت که ساخت شرکت BAL-TEC از



شکل (۳): نمودار (H-T) برای فرمولاسیون اول (2Ti/2B/C)



شکل (۴): نمودار (H-T) برای فرمولاسیون دوم (3Ti/B4C)



شکل (۵): نمودار (H-T) برای فرمولاسیون سوم (2TiO<sub>2</sub>/2H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/Mg/C)

در صورت تحقق شرایط بی دررو (آدیباتیک)، در حین انجام واکنش دما به (T<sub>ad</sub> = 3225K) خواهد رسید و ذوب مواد اولیه و تشکیل فاز مذاب در حین فرآیند صورت خواهد گرفت [۸ و ۹]. دمای آدیباتیکی که در بالا بدان اشاره شد، با مقدار گزارش شده توسط Klinger مطابقت دارد [۱۴]. از سوی دیگر با استفاده از نرم افزار فوق و بانک داده‌های ترمودینامیکی آن، مقادیر تغییرات انرژی آزاد و نیز تغییرات آنتالپی تشکیل مربوط به معادله‌ی (3Ti+B<sub>4</sub>C → TiC+2TiB<sub>2</sub>) به دست آمد.

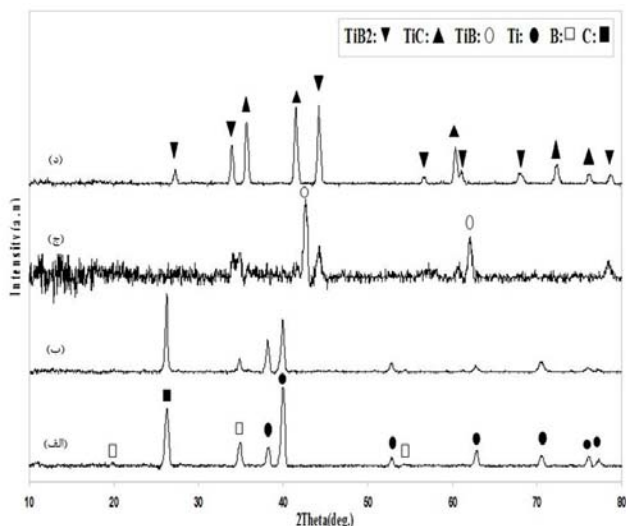
این مقادیر به ترتیب (KJ/mol) -۶۶۸ و (KJ/mol) -۶۸۰ محاسبه شد که دال بر انجام پذیری و به شدت گرمازا بودن این واکنش دارد. در شکل (۵) نمودار (H-T) فرمولاسیون سوم دیده می‌شود (HT ≈ 2TiO<sub>2</sub>+2H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>+7Mg+C). در اینجا در شاخه‌ی مواد اولیه (Σ H(Reactants)) سه شکست دیده می‌شود.

این شکستگی‌ها به ترتیب در ۴۵۰°C (دمای مربوط به نقطه‌ی ذوب B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)، ۶۵۰°C (دمای ذوب Mg) و نهایتاً در ۱۸۴۳°C (دمای مربوط به نقطه‌ی ذوب TiO<sub>2</sub>) اتفاق افتاده‌اند.

همان‌طور که در شکل (۳) مشخص است، در شاخه‌ی (Σ H(Reactants)) سه شکستگی وجود دارد. این شکستگی‌ها به ترتیب در ۸۸۰°C (دمای مربوط به استحاله‌ی (Ti<sub>(α)</sub> → Ti<sub>(β)</sub>))، ۱۶۶۰°C (دمای مربوط به نقطه‌ی ذوب Ti) و نهایتاً در ۲۰۹۲°C (دمای مربوط به نقطه‌ی ذوب B) دیده می‌شوند [۷]. در شاخه‌ی محصولات نیز یک شکستگی پله‌ای وجود دارد که ما بین ۲۹۵۰°C و ۳۲۲۵°C امتداد دارد. در این محدوده ذوب TiB<sub>2</sub> و TiC به وقوع می‌پیوندد [۱۳] (شکل این ذوب شدگی شبیه به مواد آلیاژی است و محدوده‌ی ذوب به شکل یک خط عمود بر محور (T) نیست. این خصیصه در مواد کامپوزیتی و دو فازی امری بدیهی و شایع است) [۸].

در شکل (۴) نیز همان‌طور که به وضوح مشخص است، در شاخه‌ی مواد اولیه (Σ H(Reactants)) سه شکستگی وجود دارد. این شکستگی‌ها به ترتیب در ۸۸۰°C (دمای استحاله‌ی (Ti<sub>(α)</sub> → Ti<sub>(β)</sub>))، ۱۶۶۰°C (دمای ذوب Ti) و نهایتاً در ۲۴۴۵°C (نقطه‌ی ذوب B<sub>4</sub>C) دیده می‌شوند [۷].

آگلومراسیون ذرات است و نشان می‌دهد که چنین مدت زمانی نمی‌تواند در سنتز محصولات مفید واقع شود و لزوم انجام یک واکنش احتراقی جهت تکمیل فرآیند سنتز ضروری به نظر می‌رسد. در اینجا فرآیند آسیاب مکانیکی، تنها نقش فعال کردن مواد اولیه را ایفا کرده است [۱۷].



شکل (۷): الگوی XRD نمونه‌هایی با فرمولاسیون (TBC) با: الف) بدون آسیاب (as-received)، ب) ۶، ج) ۹ و د) ۱۲ ساعت آسیاب

که در آن‌ها عملیات آسیاب مکانیکی در سنتز TiB<sub>2</sub> و TiC موفق بود، نیازی نبود که در ادامه تحت عملیات SHS قرار گیرد زیرا واکنش کامل انجام یافته بود مکانیزم MSR (Mechanically induced Self-propagating Reaction) در اینجا مکانیزم کنترل کننده‌ی سنتز فازهای محصول بود [۱۸].

شکل (۸) الگوهای پراش نمونه‌های فوق (نمونه‌هایی که مکانیزم MSR در سنتز TiB<sub>2</sub> و TiC توفیقی نداشته است) را پس از سنتز در دمای ۱۱۰۰°C به روش SHS نشان می‌دهند. بدیهی است که در مورد نمونه‌ی آسیاب نشده و نمونه‌ای که ۶ ساعت تحت آسیاب مکانیکی قرار گرفته، انجام یک مرحله فرآیند حرارتی در دمای ۱۱۰۰°C، جهت تکمیل واکنش SHS لازم به نظر می‌رسد. این در حالی است که در مورد نمونه ۱ ساعت آسیاب این امر چندان ضروری نیست (TBCM1). جالب است که در نمونه‌ی ۶ ساعت، پروسه‌ی عملیات آسیاب

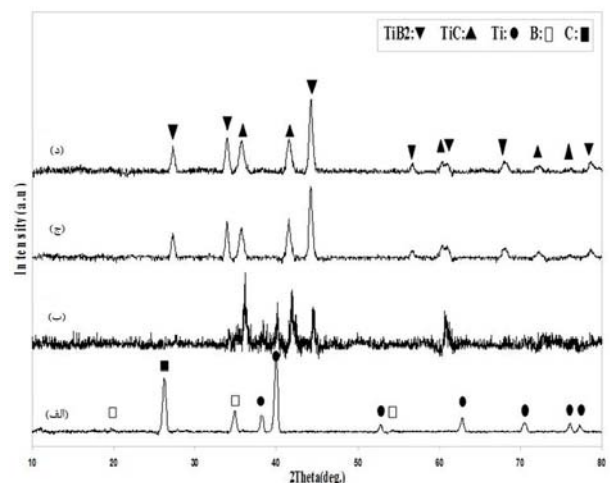
در صورت تحقق شرایط بی دررو، دما به (T<sub>ad</sub> = 3104K) خواهد رسید و ذوب مواد اولیه و تشکیل فاز مذاب درحین فرآیند صورت خواهد گرفت.

تغییرات انرژی آزاد و نیز تغییرات آنتالپی مخلوط واکنشی سوم به ترتیب (KJ/mol) ۱۴۶۸،۵۸- و (KJ/mol) ۱۵۱۲،۶۸- محاسبه شدند که بر انجام پذیری و به شدت گرمازا بودن این واکنش دلالت دارد [۱۵].

### ۲-۳ بررسی فازی و ریزساختاری

#### ۲-۳-۱. بررسی فازی فرمول (2Ti/2B/C)

شکل (۶) الگوی پراش XRD نمونه‌هایی با فرمولاسیون واکنش (۱) (یا همان TBC) و تا ۳ ساعت آسیاب شده را نشان می‌دهد. همان گونه که دیده می‌شود در مدت زمان ۳ ساعت آسیاب، محصولات مورد نظر به طور کامل سنتز شده است (TBCM3). با افزایش زمان آسیاب (۶، ۹ و ۱۲ ساعت) تنها پیک‌های مربوط به محصولات پهن ترمی شود که نشان از کاهش ابعاد کریستالیت-های TiC و TiB<sub>2</sub> است شکل (۷). این امر پدیده‌ای رایج در فرآیند آسیاب مکانیکی پودرهای سرامیکی است [۱۶].

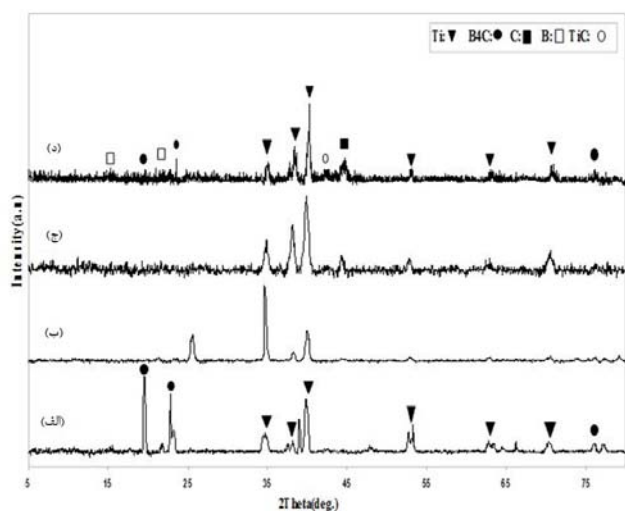


شکل (۶): الگوی XRD نمونه‌هایی با فرمولاسیون (TBC) با: الف) بدون آسیاب (as-received)، ب) ۵، ج) ۱ ساعت و د) ۳ ساعت آسیاب

با آسیاب نمودن مواد اولیه به مدت ۶ ساعت، افزایش ابعاد بلورک‌ها دیده می‌شود. این مسأله ناشی از پدیده‌ی



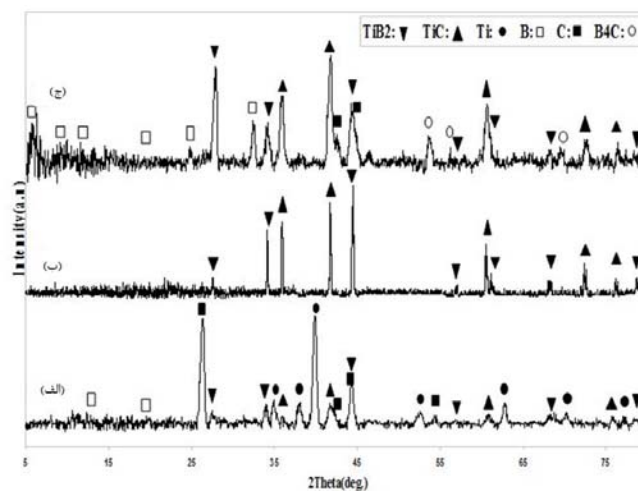
چند که مقدار ناچیزی بور عنصری (با توجه به پیک‌های ضعیف مربوط به این ماده) در الگوی پراش بیج (مخلوط خام ماده اولیه) آسیاب نشده دیده می‌شود که منشأ آن نیز می‌تواند کاربید بور باشد. زیرا در بررسی پیک XRD کاربید بور، مقداری بور عنصری به عنوان ناخالصی شناسایی شد.



شکل (۹): الگوی XRD نمونه‌های (TB) با: الف) بدون آسیاب، ب) ۱، ج) ۳ و د) ۶ ساعت آسیاب

این امر نه تنها یک عامل نامطلوب به شمار نمی‌آید، بلکه می‌تواند به عنوان یک منبع مناسب B جهت سنتز ترکیب  $TiB_2$  به شمار آید و در تسریع انجام فرآیند SHS مفید باشد. عدم توانایی عملیات آسیاب کاری مکانیکی در سنتز فازهای فوق در پودرهایی که ۳ و ۶ آسیاب شده‌اند (TBM3 و TBM6) نیز قابل مشاهده است. هر چند که در نمونه ۶ ساعت آسیاب شده (شکل ۱۰)، الگوهای پراش اشعه‌ی X نمونه‌های آسیاب شده و سنتز شده در  $1100^\circ C$  را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۱۰-الف) دیده می‌شود، در نمونه‌ای که آسیاب نشده و فقط در کوره و در دمای  $1100^\circ C$  سنتز احتراقی شدند، سنتز با موفقیت همراه نبوده است و ترکیبات  $TiB_2$  و  $TiC$  به مقدار ناچیزی تولید شده‌اند. در شکل (۱۰-د) که الگوی پراش نمونه‌ی (TBM6-1100) را نشان می‌دهد، می‌توان پیشرفت قابل توجهی

مکانیکی به حدی اثر نامطلوبی (از نظر تولید ذرات کلوخه‌ای و آگلومره شده) داشته که با نمونه‌ای که اصلاً آسیاب نشده، متناظر شده است. می‌توان نتیجه گرفت که انجام ۳ ساعت آسیاب کاری کافی بوده و لزومی به طولانی کردن مدت زمان آسیاب و یا انجام پروسه‌ی احتراقی تکمیلی نیست.



شکل (۸): الگوی XRD نمونه‌های (TBC) با: الف) بدون آسیاب، ب) ۱ و ج) ۶ ساعت آسیاب و سنتز شده در  $1100^\circ C$

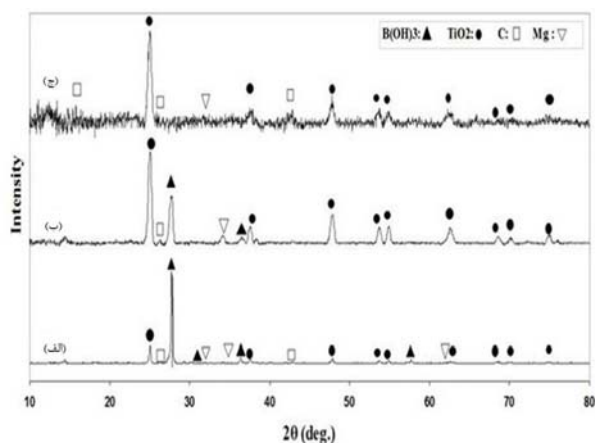
تنها تفاوت این دو نمونه در نوع مکانیزم تشکیل محصولات است که در اولی مکانیزم حاکم MSR ولی در دومی DRG (Gradual diffusion Reaction) است. اصولاً مکانیزم (Mechanically induced Self-propagating Reaction) که به اختصار با عبارت MSR، نشان داده می‌شود، معمولاً در حین آسیاب طولانی مدت در مخلوط پودری اتفاق می‌افتد. در حالیکه مکانیزم (Gradual diffusion Reaction) که به اختصار با GDR، نشان داده می‌شود، معمولاً در فرآیند MASHS صورت می‌گیرد. دو مکانیزم فوق همواره در عملیات آسیاب مکانیکی، در تولید محصول نهایی در رقابت با یکدیگر هستند [۱۹].

### ۳-۲-۲. بررسی فازی فرمول $(3Ti/B_4C)$

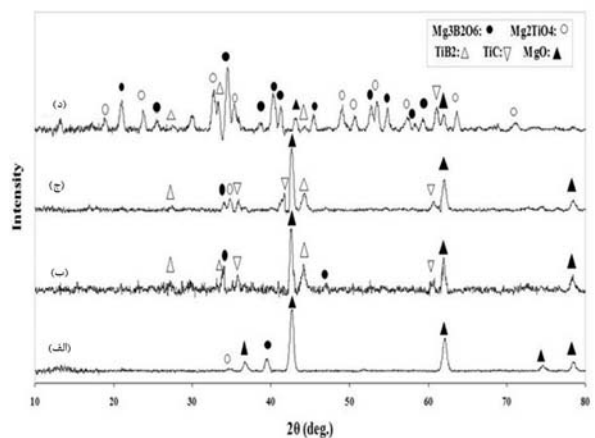
در الگوی پراش اشعه‌ی X نمونه‌ی (TB)، به جز مواد اولیه که شامل Ti و  $B_4C$  هستند، از ماده دیگر اثری نیست (شکل ۹). هر



مکانیکی در دمای ۱۱۰۰ °C سنتز شده‌اند را نشان می‌دهد. در دمای ۱۱۰۰ °C نمونه (HTM1) نتایج بهتری از خود نشان داد.



شکل (۱۱): الگوی پراش اشعه‌ی X نمونه‌های (HT) با آسیاب مکانیکی به مدت: الف) ۵، ب) ۱ و ج) ۳ ساعت

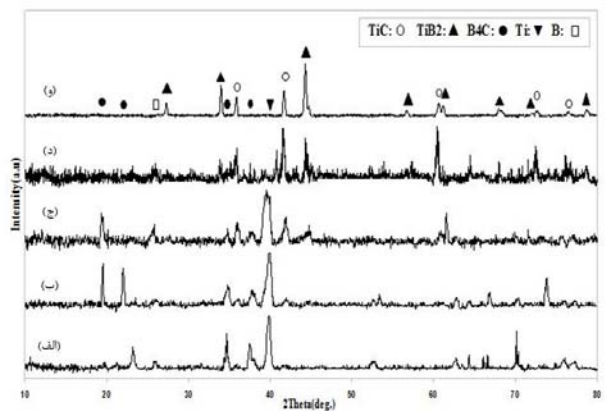


شکل (۱۲): الگوی XRD نمونه‌ی: الف) (HT-1100)، ب) (HTM(0.5)-1100)، ج) (HTM1-1100) و د) (HTM3-1100)

### ۳-۳-۳- مباحث ریز ساختاری

شکل (۱۳) تصویر SEM نمونه‌های (TBC) را در دو بزرگنمایی مختلف (بزرگنمایی ۲۰۰ و ۵۰۰ برابر) نشان می‌دهد. ریزساختار نمونه‌ی (د) برخلاف دو نمونه‌ی اول دچار ذوب نقطه‌ای و بازآرایی شده است. این پدیده با توجه به توضیحات ارائه شده در مورد افزایش فعالیت شیمیایی نمونه‌ی سوم ناشی از زمان

را که در بهبود شرایط سنتز ایجاد شده است را به خوبی مشاهده نمود.



شکل (۱۰): الگوی XRD نمونه‌های (TB) با: الف) بدون آسیاب، ب) ۱، ج) ۳، د) ۶ و و) ۹ ساعت آسیاب و سنتز شده در ۱۱۰۰ °C

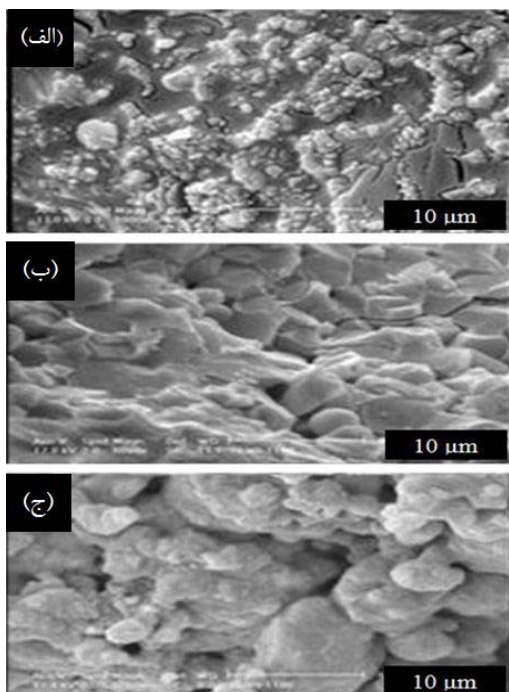
بی شک برای اثرگذاری یک فرآیند و یا یک عملیات سنتزی، یک زمان کمینه‌ای لازم است که به آن زمان اثرگذاری می‌گویند [۲۰]. باید چنین مدت زمانی طی شود تا فرآیند مذکور نقش خود را بر روی متغیرهای مورد مطالعه اعمال کند. در اینجا، برای فرمولاسیون (TB) این زمان حدود ۶ ساعت آسیاب است.

### ۳-۲-۳- بررسی فازی فرمول (2TiO<sub>2</sub>/2H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/Mg/C)

در شکل (۱۱) می‌توان الگوی پراش اشعه‌ی X را برای نمونه‌هایی با فرمولاسیون (HT) که به مدت ۵، ۱ و ۳ ساعت به کمک آسیاب مکانیکی، پیش فعال (Pre-Active) شده‌اند را مشاهده نمود. در این نمونه‌ها، آسیاب مکانیکی تنها در زمینه‌ی کاهش ابعاد کریستالی مخلوط اولیه موفق بوده است که این مطلب را نیز می‌توان از پهن شدگی پیک‌ها دریافت.

نکته‌ی قابل ذکر در این شکل، کوتاه شدن و در نهایت محو شدن پیک اسید بوریک (B(OH)<sub>3</sub>) است (در حدود 28° = 2θ) که ممکن است ناشی از خروج رطوبت (Moisture) از این اسید باشد. پدیده‌ی فوق در موارد مشابه نیز دیده شده است [۲۱]. شکل (۱۲) الگوی XRD نمونه‌هایی را که پس از آسیاب

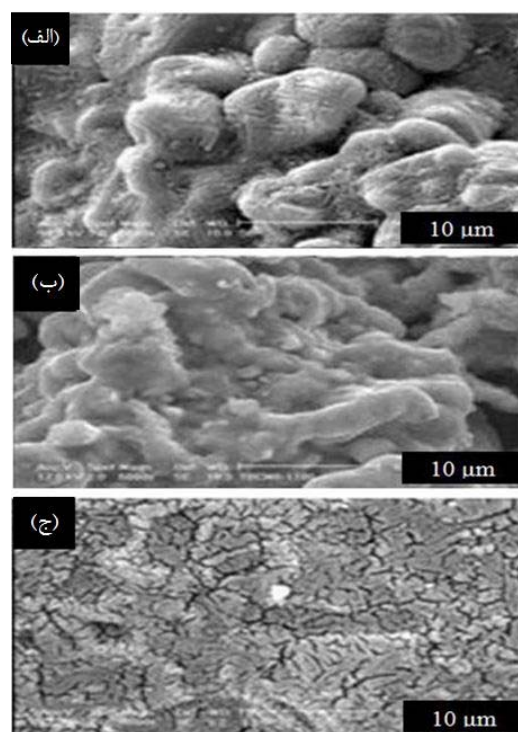
چنانچه پیشتر بیان شد در نمونه‌ی (HTM1-1100)، تیتانیوم در واکنش با گرافیت در مدت زمان بهینه‌ی آسیاب، توانسته ترکیب کاربیدی تشکیل دهد و در رقابت با منیزیم که عامل اصلی واکنش احتراقی است، می‌تواند با بور آزاد واکنش دهد.



شکل (۱۴): تصاویر SEM نمونه‌های: الف) (TBM3-1100)، ب) (TBM6-1100) و ج) (TBM9-1100) (بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر)

این در حالیست که در (HTM(0.5)-1100)، توده‌هایی به هم چسبیده و زمخت ناشی از تولید فاز مذاب حین سنتز است دیده می‌شود. این تمایز در تصاویر SEM این دو نمونه نیز کاملاً مشخص است شکل (۱۵). چرا که در نمونه‌ی (HTM1-1100) (شکل ۱۵-ب) دارای ریزساختاری با دانه‌های تقریباً مجزا است که با اتصالات جامد-جامد به هم پیوند خورده‌اند. این در حالی است که در نمونه‌ی سنتزی که به مدت نیم ساعت پیش آسیاب شده (HTM(0.5)-1100) شکل (۱۵-الف) اجزای تشکیل دهنده‌ی ریزساختار به راحتی از هم قابل تفکیک نیست.

آسیاب بالا قابل قبول است. شکل (۱۴) تصاویر SEM نمونه‌های سنتزی (TB) با ۳، ۶ و ۹ ساعت پیش آسیاب ((TBM3-1100)، (TBM6-1100) (TBM9-1100)) را در دو بزرگنمایی مختلف نشان می‌دهد (بزرگنمایی ۲۰۰ و ۵۰۰۰ برابر). در مقایسه با دو نمونه‌ی نخست، نمونه‌ی (TBM9-1100) از ریزساختار ریز و یکپارچه‌تری تشکیل شده است. همه این نشان‌ها دال بر وجود فاز مایع حین سنتز است.



شکل (۱۳): تصاویر SEM از سطح شکست نمونه‌های: الف) (TBCM1-1100)، ب) (TBCM3-1100) و ج) (TBCM6-1100) (بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر)

اصولاً تشکیل فاز مایع حین فرآیند سنتز احتراقی کامپوزیت‌های زمینه‌سرامیکی (CMC) باعث تقویت پدیده‌ی نفوذ در مدت زمانی بس اندک است [۲۲]. فاز مایع در سیلان و انتقال مواد نقشی انکار نشدنی داشته و ریز ساختاری که از این طریق حاصل می‌شود ریز ساختاری همگن و با خواص فیزیکی و مکانیکی بالایی است.

فرآیند SHS متعاقب را از بین برد.

۲- با افزایش زمان آسیاب، تنها پیک‌های محصولات، پهن تر شد که حاکی از کاهش ابعاد کریستالیت‌های TiB<sub>2</sub> و TiC بود.

۳- تصاویر SEM حاکی از ریزساختار متخلخل نمونه‌ها بود که افزایش همزمان دمای واکنش و مدت زمان آسیاب کاری، ذوب موضعی سطح دانه‌ها و ایجاد نوعی ناهمگونی در اندازه ذرات می‌شود.

(3Ti/B<sub>4</sub>C)

۱- آسیاب کردن مخلوط پودری فوق در شرایط BPR = 15:1 و سرعت ۲۵۰rpm در اتمسفر آرگون تا ۲۰ ساعت زمان آسیاب تغییری در ترکیب پودر ایجاد نکرده و تنها پهن‌شدگی پیک ناشی ریزدانگی و انحلال بخشی از تیتانیوم در کاربید بور را در پی داشت، که جابجایی پیک مربوط به آن قابل تشخیص بود.

۲- عملیات آسیاب کاری پیش از فرآیند SHS و آن هم به مدت ۳ ساعت، سنتز محصولات را در (3Ti/B<sub>4</sub>C) پی نداشت و تنها به خردایش و ریزدانگی و البته فعال شدن پودر واکنش‌گر، منجر شد.

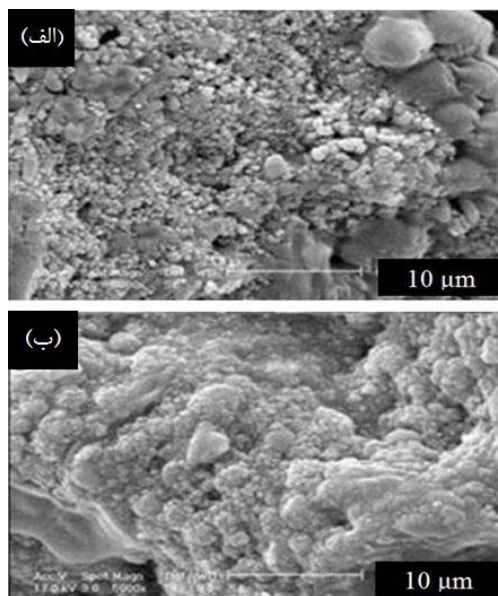
۳- تصاویر SEM حاکی از ظاهری متخلخل بود. نمونه‌هایی حاوی ریزساختاری همراه با ذوب موضعی تا نمونه‌هایی با ریزساختار نسبتاً یکنواخت و ریزدانه، که عمدتاً در دماهای بالا شکل می‌گیرند.

۴- با بررسی نتایج حاصل از آنالیزهای XRD و SEM، در بین نمونه‌های سنتز شده‌ی مربوط به این مخلوط واکنشی، نمونه‌ای که به مدت ۹ ساعت تحت آسیاب مکانیکی قرار گرفته و سپس در ۱۱۰۰°C سنتز شده بود به عنوان نمونه‌ی بهینه انتخاب شد.

(2TiO<sub>2</sub>/2H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/Mg/C)

۱- آسیاب کردن مخلوط پودری در شرایط BPR=15:1 و سرعت ۲۵۰rpm در اتمسفر آرگون تا ۳ ساعت زمان آسیاب تغییری در ترکیب پودر ایجاد نکرده و تنها پهن‌شدگی پیک ناشی ریزدانگی را در پی داشت.

۲- محو شدن پیک مربوط به اسید بوریک (B(OH)<sub>3</sub>) در حدود 28° = 2θ پس از ۳ ساعت آسیاب مکانیکی دیده شد که



شکل (۱۵): تصویر SEM نمونه‌های الف): (HTM(0.5)-1100) و ب): (HTM1-1000) در بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانو کامپوزیت TiB<sub>2</sub>-TiC به روش MASHS سنتز و تأثیر فعال سازی مواد اولیه بر ریزساختار نهایی مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور از ۳ واکنش متفاوت زیر:

(۱) (2Ti/2B/C)

(۲) (3Ti/B<sub>4</sub>C)

(۳) (2TiO<sub>2</sub>/2H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/Mg/C)

جهت دستیابی به ساختار نانو کامپوزیتی فوق استفاده شد. ابتدا با استفاده از روش آسیاب مکانیکی، مخلوط پودری اولیه فعال شد. سنتز ترکیب نانو کامپوزیتی TiB<sub>2</sub>-TiC با روش MASHS و بررسی پارامترهای موثر بر ریزساختار و شکل‌گیری آن این نتایج را بدست داد:

(2Ti/2B/C)

۱- آسیاب کردن مخلوط پودری فوق در شرایط BPR=15:1 و سرعت ۲۵۰rpm در اتمسفر آرگون تا ۳ ساعت زمان آسیاب باعث سنتز ترکیب TiB<sub>2</sub>-TiC شد (در این نمونه مکانیزم MSR (Mechanically induced Self-propagating Reaction) مکانیزم کنترل کننده‌ی سنتز فازهای محصول بود و لزوم انجام

- [2] S. K. Lee, D. Kim, C. K. Kim, "Fabrication of TiC/TiB<sub>2</sub> Composites by the Directional Reaction of Titanium with Boron Carbide". *J. Mater. Sci.*, Vol. 29, pp. 4125–30, 1994.
- [3] D. Vallauri, I.C. Atias Adrian, A. Chrysanthou, "TiC–TiB<sub>2</sub> Composites: A Review of Phase Relationships, Processing and properties", *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 28, pp. 1697–1713, 2008.
- [4] F. Charlot, F. Bernard, E. Gaffet, D. Klein and J. C. Niepce, "In Situ Time-Resolved Diffraction Coupled With a Thermal I.R. Camera to Study Mechanically activated SHS Reaction : Case of Fe-Al Binary system", *Acta mater.* Vol. 47, pp. 619-629, 1999.
- [5] س. ع. طیبی فرد، ر. یزدانی راد، ق. کلاه ای، ا. کاظم زاده، " سنتز کامپوزیت‌های نانوساختار با ترکیب MoSi<sub>2</sub>-SiC به روش SHS"، همایش ملی مواد نو، پژوهشگاه مواد و انرژی، خرداد ۱۳۸۸.
- [6] H. Zhao, Y. Cheng, "Formation of TiB<sub>2</sub>-TiC Composites by Reactive Sintering". *Ceram. Int.*, Vol. 25, pp. 353–358, 1999.
- [7] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann, "Thermochemical Properties of Inorganic Substances". 2nd ed. Vols. 1&2. Berlin Springer, 1991.
- [8] Z.A. Munir and U. Anselmi, "Self-Propagating Exothermic Reactions: the Synthesis of High-Temperature Materials by Combustion". *Mater. Sci. Rep.* Vol. 3, pp. 277-365, 1989.
- [9] Z. Y. Fu, H. Wang, W. Wang and R. Z. Yuan, "Composites Fabricated by Self-Propagating High-Temperature Synthesis". *J. Mater. Process. Technol.*, Vol. 8, p. 137-144, 2003.
- [10] J. Moore and H. J. Feng, "Combustion Synthesis of advanced materials: part I. Reaction Parameters". *Prog. Mat. Sci.*, Vol. 39, pp. 243-273, 1995.
- [11] J. Moore and H. J. Feng, "Combustion Synthesis of Advanced Materials: Part II. Classification, Applications and Modeling". *Prog. Mat. Sci.*, Vol. 39, pp. 275-316, 1995.
- [12] C.W. Bale, A.D. Pelton, W.T. Thompson, FactSage 5.4 Thermochemical Software for Windows™, Thermfact Ltd., Montreal, Quebec.
- [13] H. Duschanek, P. Rogl, and H. Lukas, "A Assessment and Thermodynamic Calculation of the Boron–Carbon–Titanium (B–C–Ti) Ternary System". *J. Phase Equilib.* Vol. 16(1), pp. 46–60, 1995.
- [14] L. Klinger, I. Gotman, and D. Horvitz, "In Situ Processing of TiB<sub>2</sub>/TiC Ceramic Composites by Thermal Explosion Under Pressure: Experimental Study and Modeling". *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Propr. Microstr.* Vol. 302, pp. 92–99, 2001.
- [15] L. Brewer and H. Haraldsen, "The Thermodynamic Stability of Refractory Borides". *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 102, pp. 399–406, 1955.
- [16] J.W. Lee, Z. A. Munir and M. Ohyanagi, "Dense Nanocrystalline TiB<sub>2</sub>-TiC Composites Formed by Field Activation from High-Energy Ball Milled Reactants". *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Propr. Microstr.*, Vol. 325, pp. 221–227, 2002.
- ناشی از خروج رطوبت (Moisture) از این اسید و تجزیه‌ی آن به اجزای خود یعنی H<sub>2</sub>O و B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بود که این پدیده با توجه به برخوردها و اصطحکاک شدید بین گلوله‌ها با یکدیگر و نیز گلوله‌ها با پودر و بالا رفتن دمای مخلوط فوق، توجیه شد.
- ۳- فازهای فرعی و نامطلوبی از قبیل Mg<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub> و Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> در محصولات این مخلوط پودری شناسایی شد که حضور این مواد نشانگر سنتز احتراقی ناقص مخلوط واکنشی بود.
- ۴- با بررسی الگوهای پراش اشعه X نمونه‌های سنتزی، نمونه‌ای که به مدت یک ساعت آسیاب و سپس در ۱۱۰۰°C سنتز شده بود، در بین کل نمونه‌های مربوط به این فرمولاسیون به عنوان نمونه‌ی بهینه انتخاب شد.
- با مقایسه نتایج حاصل از این سه فرمولاسیون متمایز می‌توان گفت که سنتز نانو کامپوزیت TiB<sub>2</sub>-TiC از طریق فرمولاسیون سوم هر چند با مدت زمان آسیاب اولیه‌ی کمتری همراه شد ولی در عین حال با دور ریز بیشتری از مواد اولیه نیز همراه بود و علاوه بر این در مقایسه با فرمولاسیون دوم (3Ti+B<sub>4</sub>C)، میزان فاز TiB<sub>2</sub> کمتری نیز در اینجا حاصل خواهد شد چرا که بخشی از این فاز در حین عملیات لیچینگ شیمیایی (به دلیل حساسیت غیر قابل اجتناب TiB<sub>2</sub> نانومتریکیک به هر گونه عملیات لیچ) از محصول نهایی خارج خواهد گشت. با این حال، تولید نانو کامپوزیت TiB<sub>2</sub>-TiC از طریق مخلوط واکنشی (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>+Mg+C) در مقیاس صنعتی به دلیل قیمت بسیار پایین مواد اولیه‌ی این فرمولاسیون در قیاس با دو مخلوط واکنشی دیگر پیشنهاد می‌شود. در عین حال در مواردی که خلوص محصول نهایی از اهمیت و حساسیت ویژه‌ای برخوردار باشد، بهره‌گیری از مخلوط (3Ti+B<sub>4</sub>C) ترجیح داده می‌شود و می‌تواند جایگزین مناسبی برای سنتز این نانو کامپوزیت از طریق مخلوط اول (مواد اولیه‌ی عنصری) (2Ti/2B/C) گردد که به شدت گران و هزینه بر است.

## ۵- مراجع

- [1] A.W. Weimer, "Carbide Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing", London: Chapman and Hall, pp. 79–113, 1997.

- [20] P. Mogilevsky, A. Wernerand, H. J. Dudek, "Application of Diffusion Barriers in Composite Materials". Mater. Sci. Eng. Vol. 242, pp. 235-247, 1998.
- [21] R. Mousavian, S. Sharafi, M.H. Shariat, "Microwave-Assisted Combustion Synthesis in a Mechanically Activated Al-TiO<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> System", Int J Ref Met & Mat, Vol. 52, pp. 123-129, 2010.
- [22] Z. Xinghong, Z. Chungcheng, Q. Wei and V. L. Kvanin, "Self-Propagating High Temperature Combustion Synthesis of TiC/TiB<sub>2</sub> Ceramic-Matrix Composites". Compos. Sci. Technol., Vol. 62, pp. 2037-2041, 2002.
- [17] C. H. Grass, D. Vrel, E. Gaffet and J. Bernard, "Mechanical Activated Effect on Self-Sustaining Combustion Reaction in Mo- Si system", Vol. 13, pp. 173-184, 2005.
- [18] V. Gauthier, F. Bernard, E. Gaffet, M. Gailhanou and J.P. Larpin, "Investigation of the Formation Mechanism of Nanostructured NbAl<sub>3</sub> via MASHS Reaction", Intermetallics, Vol. 10, pp. 377-389, 2002.
- [19] J. Li, K. Hu and Y. Zhou, "TiB<sub>2</sub>/TiC Nanocomposite Powder Fabricated via High Energy Ball Milling". J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 21, pp. 2829-2833, 2001.