

مطالعه بررسی ترمودینامیکی سنتز نانو کامپوزیت های B_4C-TiB_2 به روش درجا در دماهای مختلف با استفاده از نرم افزار HSC Chemistry

مینا سعیدی حیدری* و حمیدرضا بهاروندی

مجتمع مواد و فناوری های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۷/۰۱/۱۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۰۴/۰۳، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۷/۰۵/۱۵

چکیده

هدف از این تحقیق، بررسی تاثیر دمای سینتر بر سنتز و خواص نانو کامپوزیت های B_4C-TiB_2 به روش درجا جهت دستیابی به نمونه هایی با $10 \text{ wt.}\%$ نانو ذرات TiB_2 است که بر این اساس مواد اولیه TiO_2 ، کربن و B_4C مورد استفاده قرار گرفتند. ابتدا پیش از انجام هر گونه عملیات آزمایشگاهی و با استفاده از نرم افزار HSC Chemistry، میزان تغییرات انرژی آزاد واکنش های بین TiO_2 ، B_4C و کربن و در نتیجه انجام پذیری آن ها مورد بررسی قرار گرفت. سپس فرآیند آسیاکاری مواد اولیه در حضور الکل و در محفظه ای از جنس کاربید تنگستن به همراه گلوله هایی از همین جنس به مدت دو ساعت و با سرعت 200 rpm صورت گرفت. سینتر نمونه ها نیز در دماهای 2100 ، 2175 و 2250°C در اتمسفر آرگون و به مدت $1/5$ ساعت انجام شد. پس از آن آنالیزهای XRD، FESEM و آزمون های تعیین دانسیته، میکرو سختی سنجی و میانگین اندازه دانه انجام گرفت. نتایج نشان دهنده این است که دانسیته نسبی و میکروسختی کاربید بور با افزودن TiO_2 و کربن و در نتیجه سنتز در جای TiB_2 بهبود یافته است. نانو کامپوزیت B_4C-TiB_2 در دمای 2250°C حاصل شده و دانسیته و سختی آن نسبت به کاربید بور اولیه افزایش و میانگین اندازه دانه آن کاهش یافته است.

واژه های کلیدی: نانو کامپوزیت B_4C-TiB_2 ، سنتز درجا، سینتر بدون فشار، نرم افزار HSC Chemistry.

۱- مقدمه

عنوان سخت ترین ماده شناخته شده است و به علت دانسیته کم ($2/52 \text{ g.cm}^{-3}$)، نقطه ذوب بالا (بیشتر از 2400°C) و پایداری شیمیایی بالا و ... به عنوان ماده ای استراتژیک مطرح است [۱،۲]. با این حال سینتر پذیری و چقرمگی شکست آن نسبتاً کم است که به علت پیوندهای کوالانته بین کربن و بور

کاربید بور به علت خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی یکی از مهمترین سرمایه های مهندسی در صنعت می باشد. این ماده پس از الماس و نیتريد بور با ساختار مکعبی، به

* عهده دار مکاتبات: مینا سعیدی حیدری

نشانی: تهران، مجتمع مواد و فناوری های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

تلفن: ۲۲۹۴۵۱۴۱-۰۲۱، دورنگار: ۲۱-۰۲۱-۲۲۹۴۵۱۴۱، پست الکترونیکی: minasaeeedi85@gmail.com

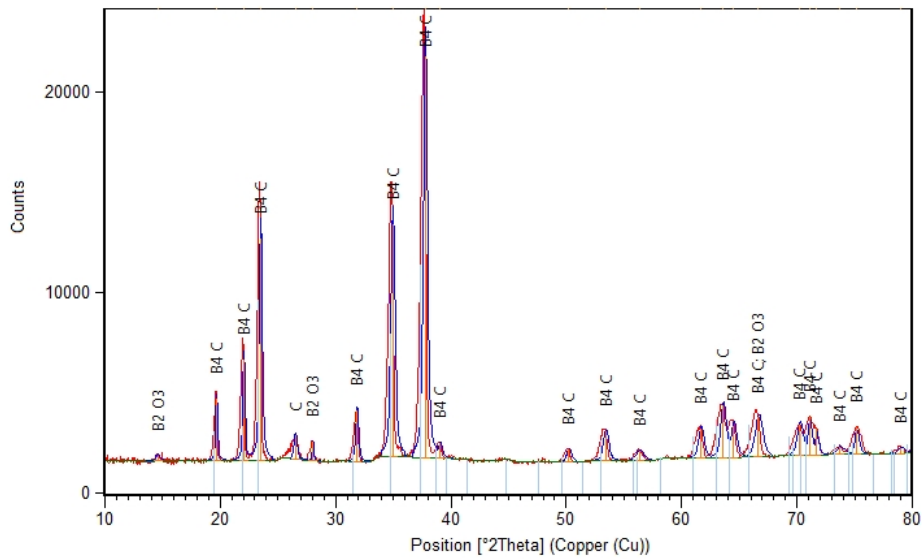
[۳۰] و سوروخود و همکارانش [۲۱] ساخت کامپوزیت B_4C-TiB_2 را با استفاده از روش پرس گرم مواد اولیه B_4C ، TiO_2 و کربن مورد بررسی قرار داده‌اند. یو و همکارانش [۳۱] نیز با استفاده از پرس گرم TiO_2 ، B_4C و رزین فنولیک، خواص کامپوزیت B_4C-TiB_2 را بررسی کرده‌اند. روش سینتر بدون فشار مواد اولیه B_4C ، TiO_2 و C نیز توسط سوروخود و همکارانش [۳۲-۳۴] و لیو و همکارانش [۳۵] استفاده شده است. در این بین روش سینتر بدون اعمال فشار نسبت به روش‌های پرس گرم، سینتر جرقه پلاسما و نفوذدهی، نسبتاً ساده و کم هزینه بوده و امکان ساخت قطعات بزرگ و پیچیده را دارد [۳۶،۳۷]. همچنین تاکنون در خصوص تاثیر نانوذرات دی اکسید تیتانیم بر سینترپذیری و خواص کاربید بور به روش سینتر بدون فشار گزارش‌های کمی صورت گرفته است. علاوه بر این بهره‌گیری از نرم‌افزارهای پیشرفته شبیه‌ساز ترمودینامیکی مانند HSC Chemistry، Factsage، Thermocalc و ... که امکان بررسی دقیق‌تر تحولات صورت گرفته در حین سینتر را فراهم می‌کند نیز در خصوص این سیستم مشاهده نشده است. لذا در این پژوهش ابتدا ترمودینامیک سیستم ترکیب B_4C-TiO_2-C و سپس تاثیر دما بر سینتر بدون فشار نانوکامپوزیت‌های B_4C-TiB_2 به روش واکنش در جای B_4C ، نانوذرات TiO_2 و کربن مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- فعالیت‌های تجربی

مواد اولیه مورد نیاز جهت انجام تحقیق شامل پودرهای کاربید بور (B_4C)، دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) و کربن می‌باشد. پودر کاربید بور مورد استفاده ساخت کشور چین است و جدول (۱) ترکیب شیمیایی مواد موجود در این پودر را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود پودر کاربید بور اولیه شامل B_4C ، B_2O_3 و کربن آزاد است. در شکل (۱) الگوی پراش اشعه X پودر کاربید بور نشان داده شده است که علاوه بر فاز B_4C دارای فازهای B_2O_3 و C می‌باشد.

و در نتیجه پایین بودن نفوذ در خود می‌باشد [۳،۴]. امروزه مواد افزودنی بسیاری برای افزایش سینترپذیری و بهبود خواص کاربید بور به کار گرفته شده‌اند که شامل کمک سینترهای اکسیدی (Eu_2O_3 [۵]، Al_2O_3 [۶]، ZrO_2 [۷]، SiO_2 ، TiO_2 [۸]، Y_2O_3 [۹]، CeO_2 [۱۰] و ...) و غیراکسیدی (TiN [۱۱]، SiC [۱۲]، WC [۱۳]، TiB_2 [۱۴]، کربن [۱۵]، سیلیکون [۱۶]، آلومینیوم [۱۷]، آهن [۱۸] و ...) می‌باشند و هر یک تاثیر متفاوتی بر خواص کاربید بور داشته‌اند. روش سینتر، دمای سینتر، اندازه ذرات، میزان و نوع کمک سینترها از عوامل مهمی هستند که بر خواص کامپوزیت‌های کاربید بور تاثیرگذار می‌باشند. در این بین کامپوزیت‌های B_4C-TiB_2 چقرمگی شکست بالا، استحکام خمشی بالا، سختی بالا و مقاومت الکتریکی کمی دارند. بر این اساس TiB_2 می‌تواند خواص مکانیکی و ماشین‌کاری B_4C را به عنوان یک کمک سینتر بهبود بخشد. کامپوزیت‌های B_4C-TiB_2 معمولاً به روش‌های واکنش در جای TiO_2 ، کربن و B_4C [۲۱-۱۹]، استفاده از پودرهای عنصری [۲۲]، استفاده از B_4C و TiB_2 [۲۳،۱۴]، روش سل-ژل [۲۴] و نیز سینتر پودرهای TiC و بور آمورف [۲۵] تهیه شده‌اند.

بر اساس نظر محققین، TiO_2 در حضور کربن و در واکنش با B_4C منجر به تشکیل TiB_2 در سیستم می‌شود. با انجام این واکنش ذرات ریز TiB_2 با ابعاد کمتر از ۱۰۰ nm در مرزدانه‌های B_4C توزیع می‌گردند. ظهور این ذرات در مرزدانه‌ها سبب بهبود فرآیند انتقال جرم بین ذرات شده و لذا دمای سینتر کاهش می‌یابد. در ادامه فرآیند رشد ذرات TiB_2 باعث افزایش استحکام و چقرمگی شکست کامپوزیت می‌گردد [۱۹]. بنابراین حضور این ذرات می‌تواند اثرات بسیار مفیدی در بهبود خواص مکانیکی همراه با کاهش دمای سینتر داشته باشد. هانگ و همکارانش [۲۶،۲۷] برای ساخت کامپوزیت‌های B_4C-TiB_2 از واکنش در جای TiO_2 ، کربن و B_4C به روش سینتر جرقه پلاسما استفاده کرده‌اند. ساهین و همکارش [۲۸]، یامادا و همکارانش [۲۹]، وانگ و همکاران



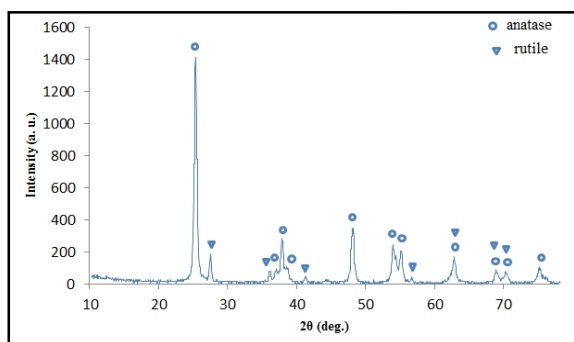
شکل ۱: الگوی پراش اشعه X پودر B₄C.

نانوپودر TiO₂ با ابعاد کمتر از ۸۰ nm که ساخت کشور چین می باشد و خلوص آن ۹۹/۵٪ است برای تهیه نانو کامپوزیت کاربید بور-دی بورید تیتانیوم استفاده شد. الگوی پراش اشعه X پودر دی اکسید تیتانیوم در شکل (۳) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود پودر دارای دو فاز anatase-TiO₂ و rutile-TiO₂ است. تصویر SEM این پودر نیز در شکل (۴) آورده شده است.

جدول ۱: ترکیب شیمیایی پودر کاربید بور اولیه.

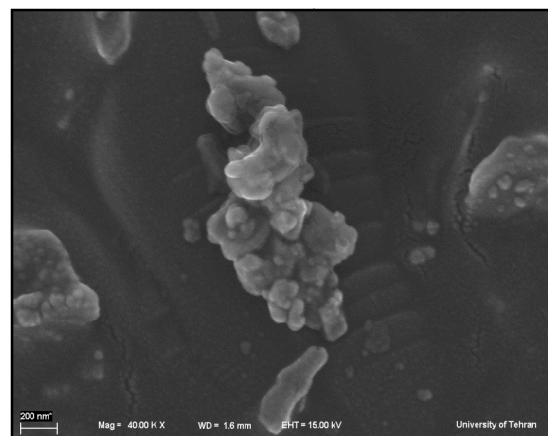
درصد وزنی	ترکیب شیمیایی
۷۷/۱	کل بور
۲۰/۳	کل کربن
۳/۹۶	کربن آزاد
۱/۷	B ₂ O ₃
۹۷/۴	C+B

تصویر SEM پودر کاربید بور در شکل (۲) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود محدوده‌ای از اندازه ذرات نانو کاربید بور در تصویر دیده می شود.

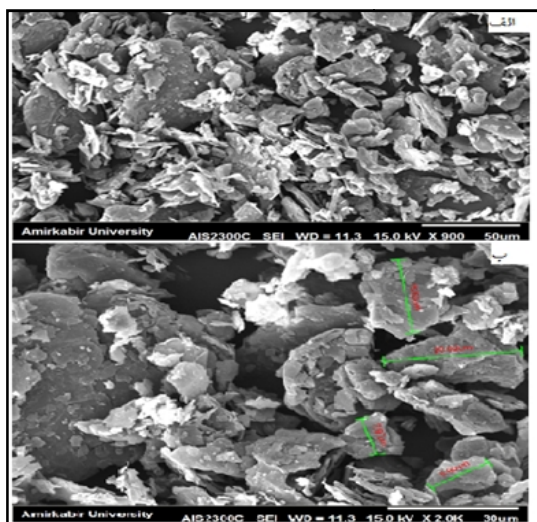


شکل ۳: الگوی پراش اشعه X نانوپودر TiO₂.

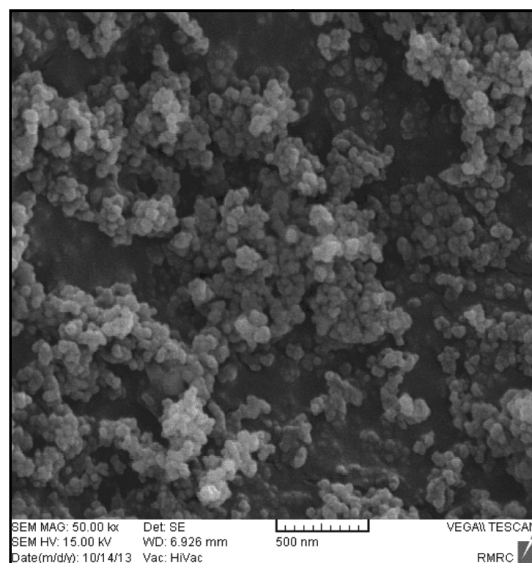
الگوی پراش اشعه X پودر گرافیت مورد استفاده برای تهیه کامپوزیت کاربید بور-دی بورید تیتانیوم در شکل (۵) نشان داده شده است.



شکل ۲: تصویر SEM پودر B₄C.



شکل ۶: تصویر SEM پودر گرافیت.

شکل ۴: تصویر SEM نانوپودر TiO₂.

جدول ۲: ترکیب مواد اولیه در سنتز درجای

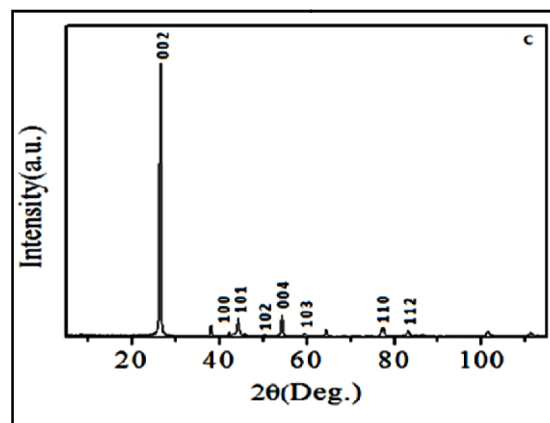
نانوکامپوزیت‌های B₄C-TiB₂.

ترکیب نمونه‌های سینتر شده (wt.%)		
B ₄ C	TiO ₂	C
۸۴/۲۸	۱۲/۸۳	۲/۸۹

قرار گرفتند. پودرهای حاصل پس از خشک شدن تحت فشار تک محوره ۸۰ MPa قرار داده شدند. سینتر نمونه‌ها در دماهای ۲۱۰۰، ۲۱۷۵ و ۲۲۵۰ °C در اتمسفر آرگون و به مدت ۱/۵ ساعت صورت گرفت. میزان دانسیته نمونه‌ها با استفاده از روش ارشمیدس و بر اساس استاندارد ASTM B311 مورد بررسی قرار گرفت. میکروسختی نمونه‌ها نیز با استفاده از روش ویکرز و بر اساس استاندارد ASTM C1327 محاسبه شد. همچنین به منظور بررسی ریزساختار، فازهای تشکیل شده و اندازه دانه در نمونه‌ها از FESEM، پراش اشعه نوری المپیوس (Philips, XRG3100-PW3710) و دستگاه میکروسکوپ نوری المپیوس (Olympus) ساخت کشور ژاپن استفاده شد. اندازه دانه‌ها با استفاده از نرم‌افزارهای MIP ساخت شرکت نهامین پردازان آسیا و نرم‌افزار Clemex محاسبه گردید.

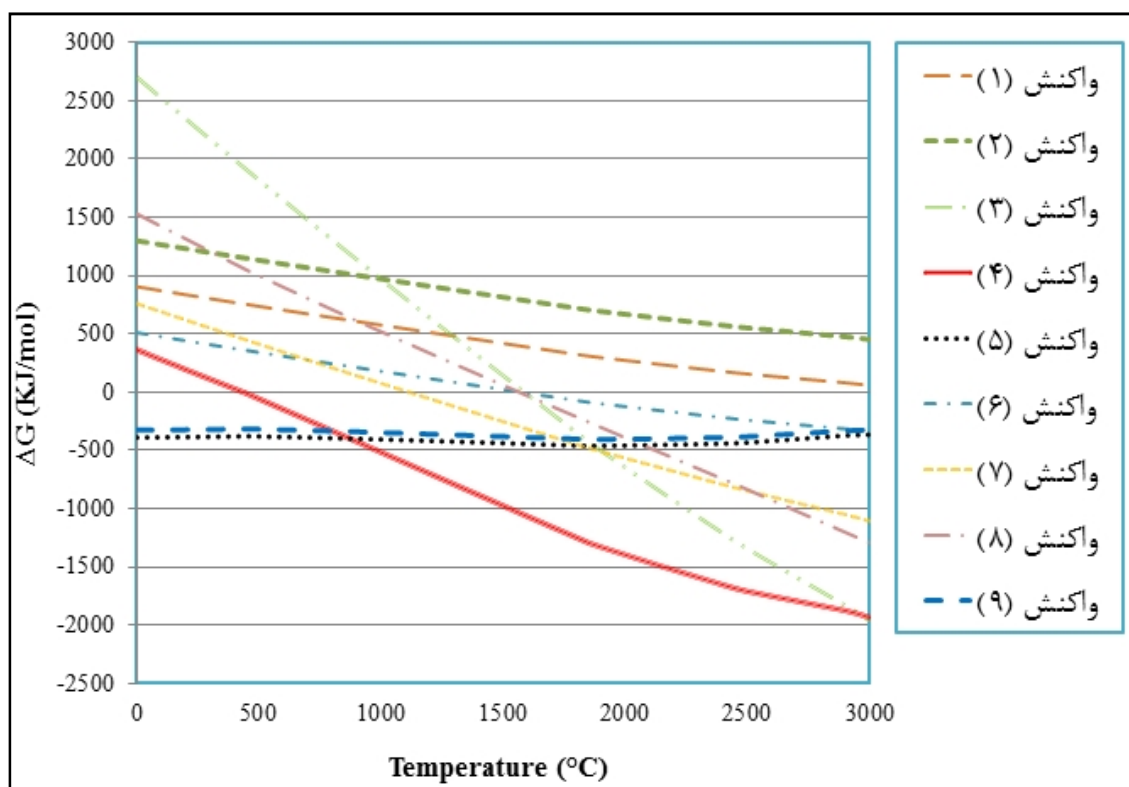
۳- نتایج و بحث

ابتدا ترمودینامیک سیستم B₄C-TiO₂-C و سپس تاثیر دما بر

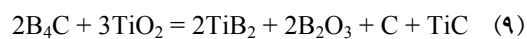
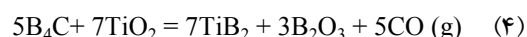
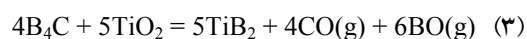
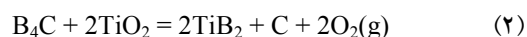
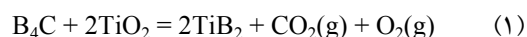


شکل ۵: الگوی پراش اشعه X پودر گرافیت.

تصویر SEM مربوط به پودر گرافیت مورد استفاده با اندازه دانه بین ۸ μm تا ۳۰ μm در شکل (۶) نشان داده شده است. هدف از این تحقیق بررسی تاثیر دمای سینتر بر سنتز و خواص نانوکامپوزیت‌های B₄C-TiB₂ به روش درجا جهت دستیابی به نمونه‌هایی با ۱۰ wt.% نانوذرات TiB₂ است که بر این اساس مقدار مواد اولیه TiO₂، کربن و B₄C مورد استفاده در جدول ۲ آورده شده است. پس از توزین پودرها، فرآیند آسیاکاری در حضور الکل و در محفظه‌ای از جنس کاربید تنگستن به همراه گلوله‌هایی از همین جنس به مدت دو ساعت و با سرعت ۲۰۰ rpm صورت گرفت. پودرها در نهایت برای حذف الکل در دمای ۱۰۰ °C



شکل ۷: تغییرات انرژی آزاد گیبس کلیه واکنش‌ها در سیستم B_4C-TiO_2-C بر حسب دما در فشار ۰/۱ MPa.

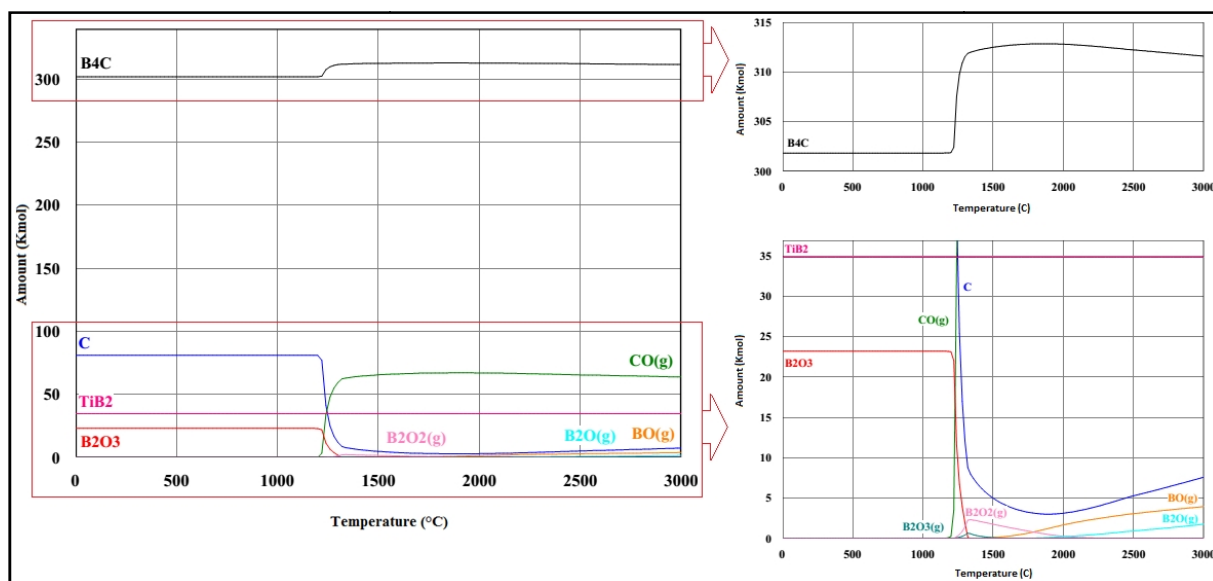


واکنش ۴ شامل دو واکنش اصلی است. اولین واکنش بین B_4C و TiO_2 است که منجر به تشکیل TiB_2 ، B_2O_3 و C می‌شود (واکنش ۵). واکنش دوم بین محصولات میانی یعنی B_2O_3 و C است و منجر به تشکیل B_4C ، TiB_2 و CO خواهد شد (واکنش ۸). تشکیل این واکنش‌ها توسط سایر محققین

سیتر بدون فشار نانو کامپوزیت‌های B_4C-TiB_2 به روش درجا مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

۳-۱- ترمودینامیک سیستم B_4C-TiO_2-C

برای تعیین واکنش مستقیم و فازهای پایدار محصولات تولید شده در سیستم B_4C-TiO_2-C ، کلیه واکنش‌هایی که بین TiO_2 ، B_4C و کربن صورت می‌گیرند با استفاده از نرم‌افزار HSC Chemistry بررسی شده است. روابط ۱ تا ۹ کلیه واکنش‌هایی است که ممکن است بین TiO_2 ، B_4C و کربن رخ دهند و انرژی آزاد گیبس (ΔG) این واکنش‌ها در دماهای مختلف در فشار ۰/۱ MPa در شکل ۷ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در کلیه نمودارهای رسم شده از واکنش‌ها به جز واکنش‌های ۵ و ۹، با افزایش دما، ΔG کاهش یافته است. در این بین نمودار واکنش ۴ از همه پایین‌تر بوده و تمایل بیشتری به انجام آن می‌باشد.



شکل ۸: نمودار تعادلی سیستم TiO_2-B_4C-C بر حسب درجه حرارت سینتر در فشار ۰/۰۰۱ MPa.

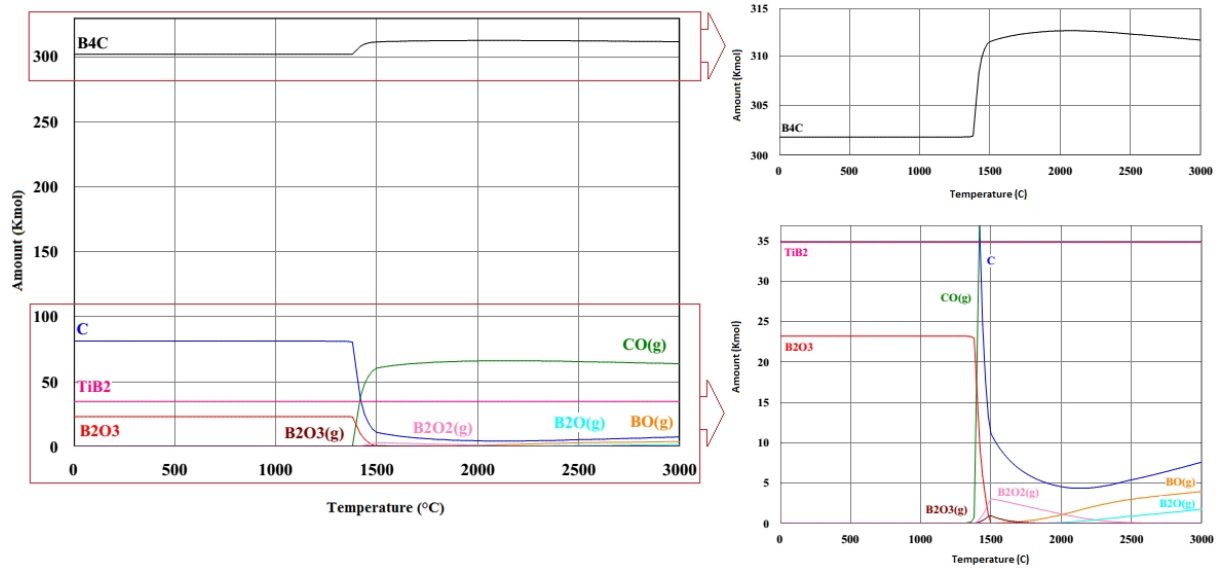
در سیستم B_4C-TiO_2-C در شکل ۷ نیز بیانگر آن است که با افزایش دما، ΔG کلیه واکنش‌های ۱ تا ۸ کاهش یافته است ولی ΔG واکنش ۵ از دمای صفر درجه سانتی‌گراد منفی بوده و همانطور که ذکر شد به معنی ناپایدار بودن مواد واکنش دهنده می‌باشد.

اگرچه که نتایج محاسبات تئوری منجر به بهبود درک رفتار سیستم B_4C-TiO_2-C در دماهای بالا خواهد شد؛ با این حال این محاسبات بر اساس ترمودینامیک صورت گرفته و ممکن است در واقعیت فرآیندهای دیگری رخ دهند. برای مثال ترکیبات ترمودینامیکی محاسبه شده در یک سیستم بسته در نظر گرفته شده است با اینکه در عمل، محیط کوره تحت جریان آرگون بوده و ممکن است که در طول آزمایش شرایط به طور قابل ملاحظه‌ای تغییر یابد. قانون لی چاتیلیر بیان می‌کند که افزایش فشار در یک دمای ثابت منجر به تغییر تعادل در جهت کاهش تعداد مول‌های سیستم خواهد شد و بنابراین انتظار می‌رود که واکنش‌های تعادلی در دماهای نسبتاً بیشتری رخ دهند [۳۸]. همانطور که در شکل‌های ۸ الی ۱۲ مشاهده می‌شود با افزایش فشار در سیستم TiO_2-B_4C-C ، واکنش (۸) در دماهای بیشتری حدود ۰/۱، ۱ و ۱۰ MPa در دماهای مختلف ۱۲۵۰، ۱۴۰۰، ۱۶۰۰، ۱۸۰۰

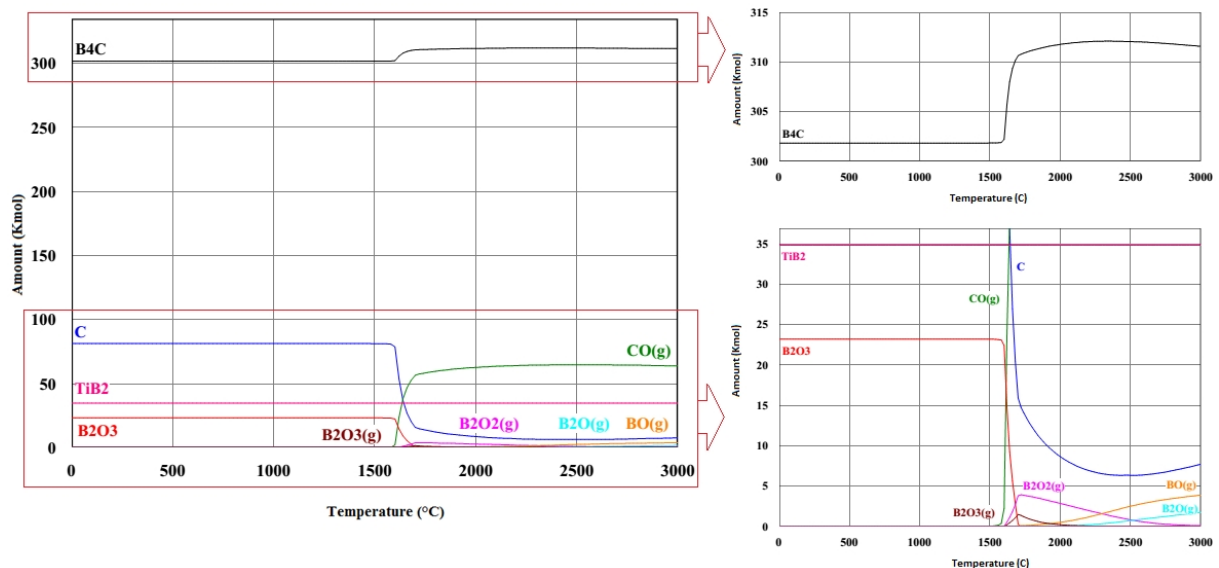
نیز گزارش شده است [۲۸].

از مقایسه واکنش‌های ۵ و ۹ نیز مشاهده می‌شود که تشکیل TiC به لحاظ ترمودینامیکی امکان‌پذیر است؛ با این حال امکان تشکیل فازهای TiB_2 ، B_2O_3 و C بیشتر از امکان تشکیل فازهای TiC ، TiB_2 ، B_2O_3 و C است.

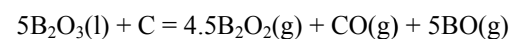
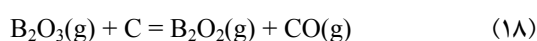
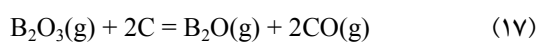
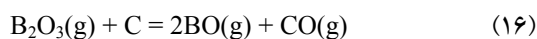
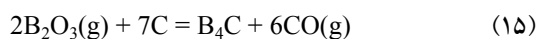
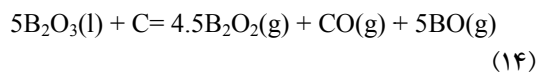
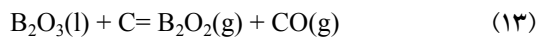
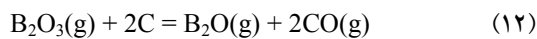
در شکل ۸ که با استفاده از نرم‌افزار HSC Chemistry ترسیم شده است، تغییرات ترکیب بر حسب درجه حرارت سینتر نشان داده شده است. این نمودار با در نظر گرفتن مواد B_4C ، TiO_2 و کربن برای حصول کامپوزیت B_4C-TiB_2 شامل ۱۰ wt.% TiB_2 ترسیم شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با وجود اینکه برای ترسیم این نمودار از مواد اولیه TiO_2 ، B_4C و کربن استفاده شده است، با این حال در دمای صفر درجه سانتی‌گراد، تنها فازهای B_2O_3 ، TiB_2 و B_4C وجود دارند و هیچ مقداری از TiO_2 موجود نیست. علت این امر این است که به لحاظ شرایط ترمودینامیکی ماده اولیه TiO_2 پایدار نبوده و همانطور که از واکنش ۵ مشهود است، محصولات این واکنش قابل مشاهده هستند. در واقع B_2O_3 و C به عنوان مواد میانی در واکنش می‌باشند که در نهایت و با توجه به رابطه ۸، B_4C و TiB_2 در دمای حدود $1600^\circ C$ تشکیل خواهند شد. تغییرات انرژی آزاد واکنش‌ها



شکل ۹: نمودار تعادلی سیستم TiO_2-B_4C-C بر حسب درجه حرارت سینتر در فشار ۰/۱ MPa.

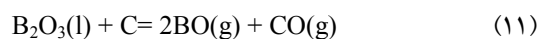


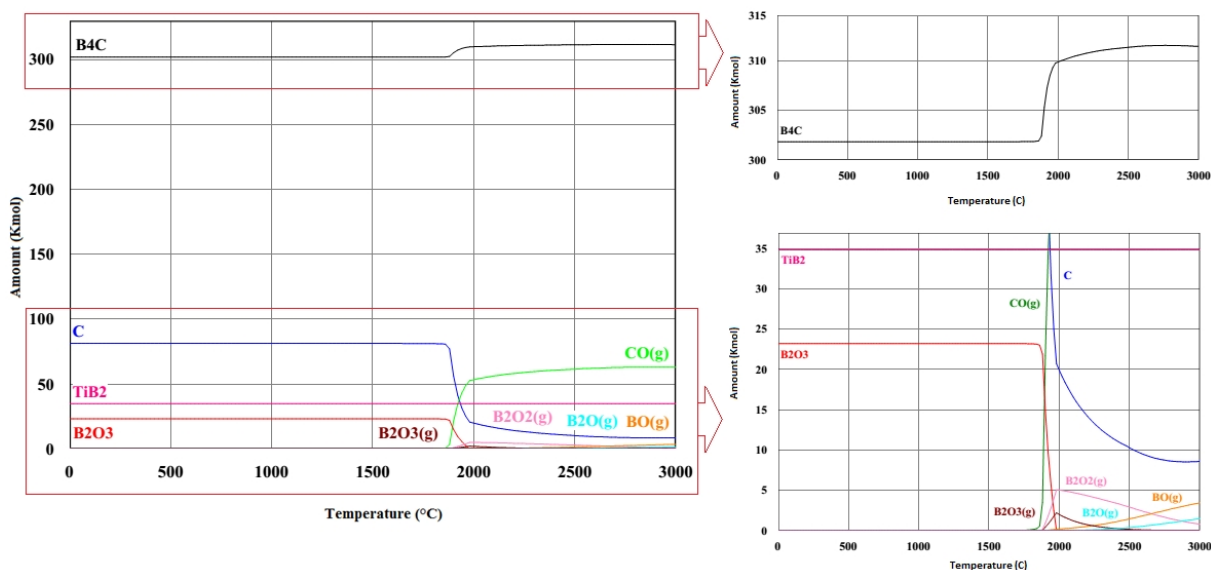
شکل ۱۰: نمودار تعادلی سیستم TiO_2-B_4C-C بر حسب درجه حرارت سینتر در فشار ۰/۱ MPa.



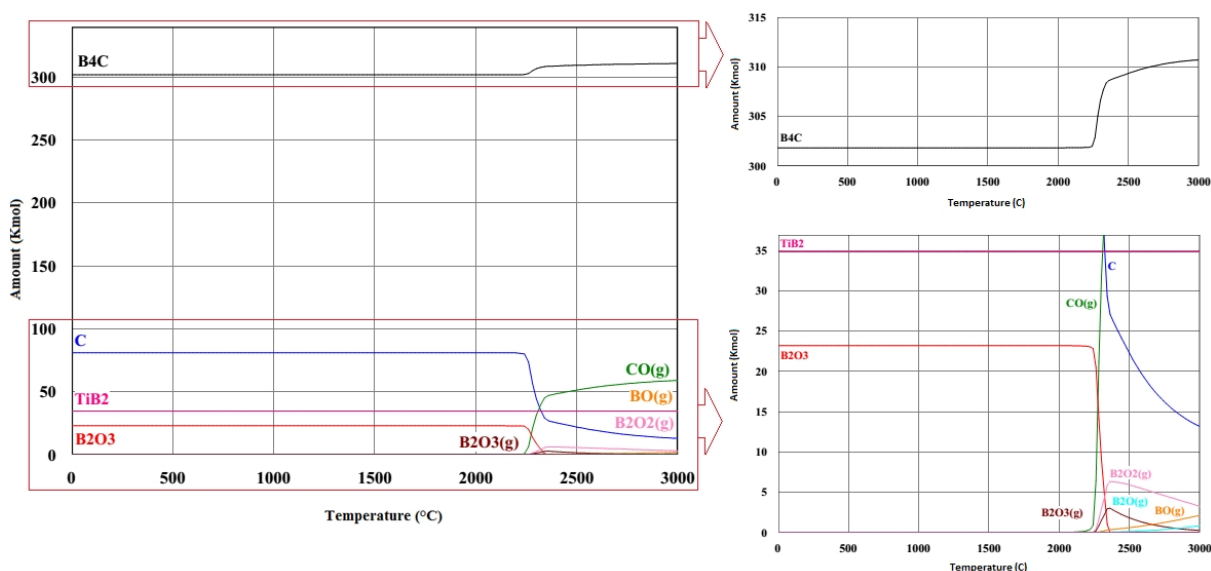
و $2250^\circ C$ رخ خواهد داد.

در خصوص تشکیل فازهای گازی B_2O ، B_2O_2 ، B_2O_3 و BO نیز بایستی شرح داد که این محصولات از واکنش B_2O_3 و کربن طبق روابط ۱۰ الی ۲۱ حاصل می‌شوند. برخی از این واکنش‌ها توسط سایر محققین نیز گزارش شده‌اند [۳۹-۴۲].





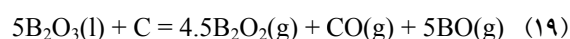
شکل ۱۱: نمودار تعادلی سیستم TiO_2-B_4C-C برحسب درجه حرارت سینتر در فشار ۱ MPa.



شکل ۱۲: نمودار تعادلی سیستم TiO_2-B_4C-C برحسب درجه حرارت سینتر در فشار ۱۰ MPa.

می شود در همه دماها، نمودار TiB_2 نسبت به TiC دارای سطح انرژی پایین تری است و در نتیجه تمایل به انجام این واکنش بیشتر می باشد.

۲-۳- فرآیند سینتر B_4C-TiB_2 به روش درجا
XRD نمونه های B_4C-TiO_2-C که در دماهای ۲۱۰۰، ۲۱۷۵ و $2250^\circ C$ سینتر شده اند در شکل ۱۴ آورده شده است.



در بحث اینکه چرا TiB_2 به TiO_2 تبدیل شده و به TiC تبدیل نمی شود؛ می توان به نمودارهای تغییرات انرژی آزاد گیبس این مواد با دما استناد کرد (شکل ۱۳). همان گونه که مشاهده

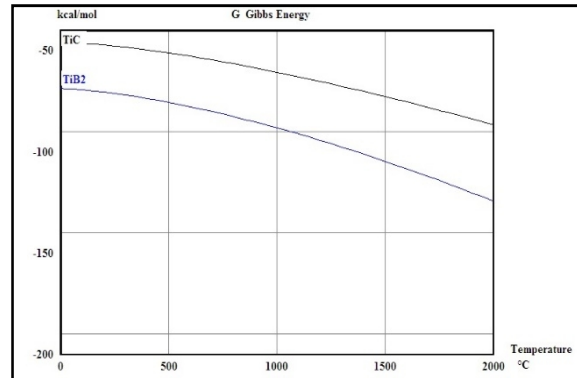
مشاهده می‌شود که دو افزودنی TiO_2 و C که پس از انجام واکنش (۴) فاز TiB_2 نیز حاصل می‌شود نقش مؤثری در کاهش اندازه دانه کاربرد بور داشته‌اند. سورخود و همکارش [۲۱] گزارش کرده‌اند که رشد ذرات TiB_2 در کامپوزیت‌های $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ اساساً از طریق نفوذ در طول مرزدانه‌های کاربرد بور رخ می‌دهد. به علت حضور یکنواخت فاز TiB_2 ، مرزدانه‌های کاربرد بور قفل شده و مانع رشد دانه می‌شوند. سایر محققان نیز چنین مشاهداتی را گزارش نموده‌اند [۲۶،۳۰،۴۵]. در واقع واکنش درجای نانوذرات که در مرزدانه‌ها رخ می‌دهد می‌تواند از رشد غیرعادی دانه‌ها جلوگیری کند و فازهای چقرمه‌ای که طی واکنش درجا تولید می‌شوند اکتیویته و پایداری ترمودینامیکی بهتری نسبت به حالتی که ذرات مستقیماً به کامپوزیت افزوده شوند دارند و تمرکز تنش را کاهش می‌دهند [۴۶].

رابطه ۲۲ برای رشد ذرات در فرآیند سینتر تعریف شده است که در این معادله t بیانگر زمان، D اندازه دانه، D_0 اندازه ذرات اولیه، Q_G انرژی فعال‌سازی برای رشد دانه، k و n ثابت عددی است که n برای نفوذ مرزدانه ۴ در نظر گرفته می‌شود. طبق این معادله، رشد دانه تحت تاثیر شرایط سینتر و مکانیزم‌های نفوذ است که این تاثیر در ارتباط اندازه دانه با انرژی فعال‌سازی رشد دانه و ثوابت مربوط به نفوذ مستتر است.

از طرفی در مکانیزم‌های سینتر فاز جامد، اندازه دانه در نمونه سینتر شده ارتباط مستقیمی با اندازه ذرات اولیه و نسبت عکس با ریشه دوم کسر حجمی فاز دوم دارد. بنابراین با حضور ذرات TiB_2 ، از رشد دانه ممانعت به عمل آمده و فاز دی بورید تیتانیوم با افزایش انرژی فعال‌سازی رشد دانه، مانع رشد دانه‌های B_4C در طول سینتر می‌شود [۴۷،۴۸].

$$D^n - D_0^n = kt \cdot \exp(-Q_G/RT) \quad (22)$$

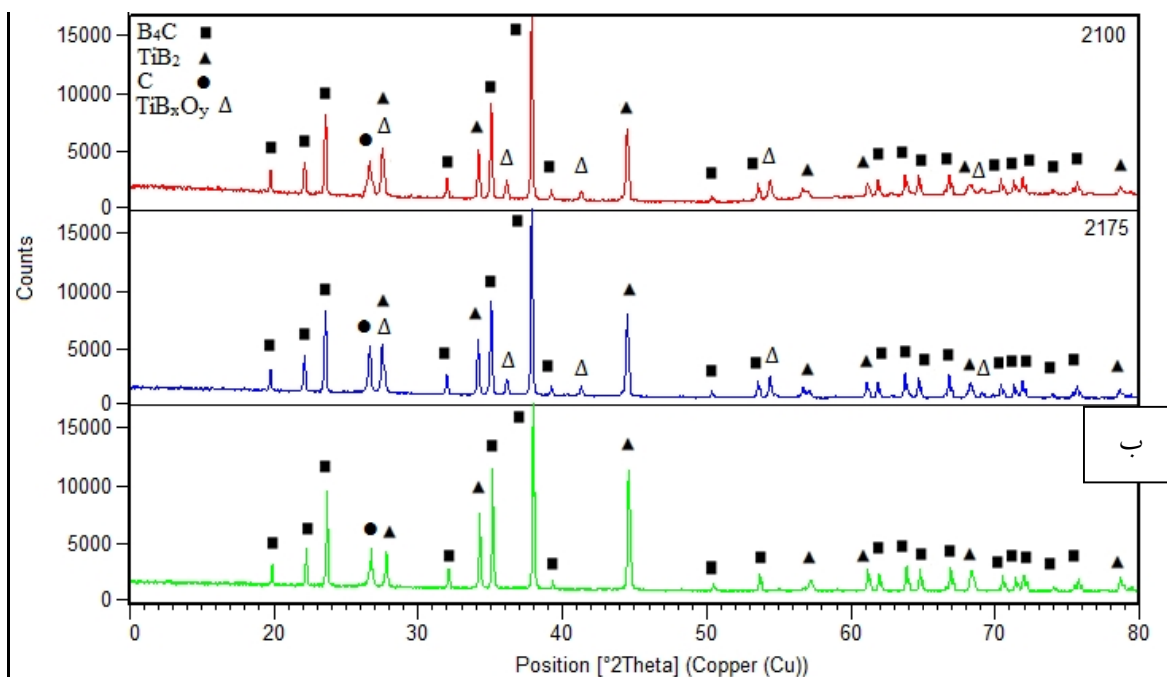
دانشیه نسبتی و میکروسختی نمونه‌ها در دماهای سینتر مختلف



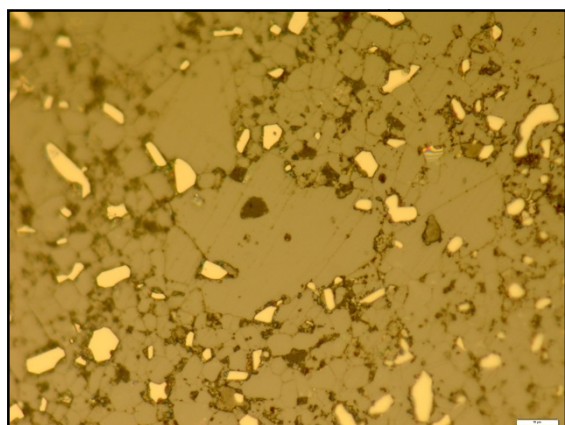
شکل ۱۳: مقایسه تغییرات انرژی آزاد TiB_2 و TiC با استفاده از نرم‌افزار HSC Chemistry.

همانطور که مشاهده می‌شود فازهای مشابه قابل مشاهده در هر سه نمودار شامل فازهای TiB_2 ، B_4C و TiO_2 و گرافیت می‌باشد. با این حال در نمودار شکل (۱۴، الف و ب) ترکیبات ناقص حاوی Ti ، B و C به صورت فاز TiB_xO_y نیز قابل مشاهده است. به این معنی که در دماهای 2100°C و 2175°C هنوز مقداری فاز TiB_xO_y به عنوان ترکیبات ناقص حاصل از واکنش بین مواد اولیه باقی مانده است و به معنی عدم تکمیل واکنش تشکیل TiB_2 در این دماها می‌باشد [۴۳،۴۴]. علاوه بر این مشاهده می‌شود که با افزایش دما به 2250°C شدت پیک‌های TiB_2 افزایش یافته است که به معنی تکمیل واکنش‌ها و در نتیجه حذف فاز TiB_xO_y است. با توجه به محاسبات ترمودینامیکی که در بخش ۳-۱ شرح داده شد؛ به نظر می‌رسد که فشار درون کوره افزایش یافته و منجر به عدم تکمیل واکنش تشکیل فاز TiB_2 در دماهای کمتر شده است. تصاویر میکروسکوپ نوری نمونه‌های $\text{B}_4\text{C-TiO}_2\text{-C}$ و سینتر شده در دماهای 2100°C ، 2175°C و 2250°C در شکل (۱۵) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود این نمونه‌ها دارای تخلخل هستند. با این حال با افزایش دمای سینتر از میزان تخلخل کاسته شده و اندازه دانه‌ها نیز افزایش یافته است. میانگین اندازه دانه‌های کاربرد بور بر حسب افزایش دما در شکل (۱۶) نشان داده شده است.

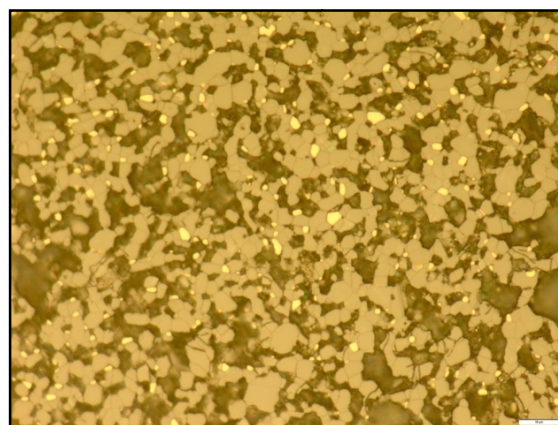
همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش دما، میانگین اندازه دانه کاربرد بور افزایش یافته است. همچنین در مقایسه نمونه‌های کاربرد بور خالص و نمونه‌های $\text{B}_4\text{C-TiO}_2\text{-C}$



شکل ۱۴: مقایسه XRD نمونه‌های B₄C-TiO₂-C سینتر شده در دماهای مختلف: الف) ۲۱۰۰ °C، ب) ۲۱۷۵ °C و ج) ۲۲۵۰ °C.

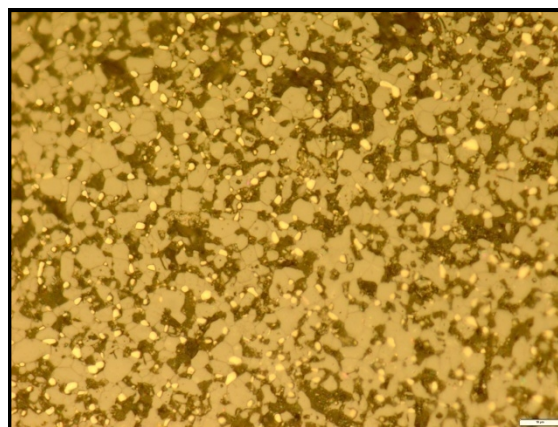


(ج)



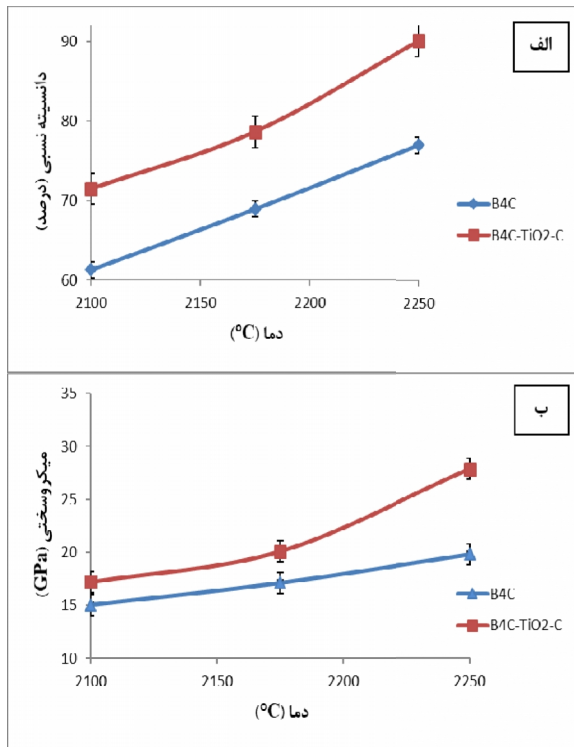
(الف)

شکل ۱۵: تصاویر میکروسکوپ نوری نمونه‌های B₄C-TiO₂-C سینتر شده در دماهای: الف) ۲۱۰۰ °C، ب) ۲۱۷۵ °C و ج) ۲۲۵۰ °C.



(ب)

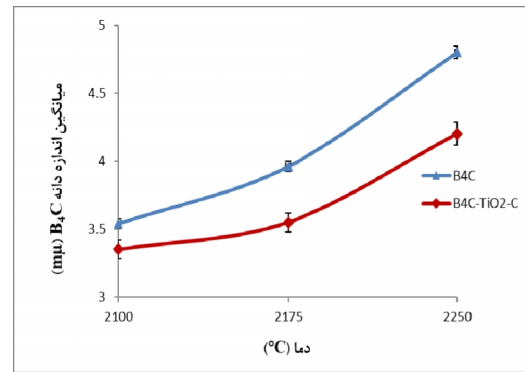
در شکل ۱۷ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود دانسیته نسبی نمونه‌ها با افزایش دمای سینتر افزایش یافته است و در مقایسه با کاربید بور خالص، حضور TiO₂ و کربن و در نتیجه سنتز در جای TiB₂ اثر مثبتی بر افزایش تراکم پذیری کاربید بور داشته است. این افزودنی‌ها به عنوان مانعی در برابر انتقال سطح به سطح ماده عمل نموده و بنابراین



شکل ۱۷: خواص نمونه‌های B₄C و B₄C-TiO₂-C سینتر شده در دماهای مختلف، (الف) دانسیته نسبی و (ب) میکروسختی.

می‌تواند سختی این کامپوزیت‌ها را حدود ۳-۲ GPa نسبت به ذرات میکرونی افزایش دهد [۲۶]. با توجه به اینکه افزایش مرزخانه‌ها و جلوگیری از مکانیزم‌های کارسختی بر افزایش خواص مکانیکی موثر است، استفاده از مواد نانو ساختار می‌تواند باعث افزایش سختی شود [۱۹].

تصاویر SEM نمونه B₄C-TiO₂-C که در دمای ۲۲۵۰ °C سینتر شده است در شکل ۱۸ نشان داده شده است. فازهای B₄C و TiB₂ در شکل نشان داده شده‌اند. همچنین همان‌طور که مشاهده می‌شود ساختار نانو کامپوزیتی B₄C-TiB₂، در شکل ۱۸-ب نشان داده شده است. جهت بررسی عناصر و چگونگی توزیع آن‌ها در این نمونه آنالیزهای EDS و map نقطه‌ای شکل ۱۸-ب نیز در شکل ۱۹ آورده شده است و همان‌طور که مشاهده می‌شود در آنالیز EDS، عناصر بور، کربن و تیتانیوم مشاهده شده که بیانگر فازهای کاربید بور و دی‌بورید تیتانیوم می‌باشد. در آنالیز map نقطه‌ای نیز مکان‌های حضور تیتانیوم و نیز بور و کربن نشان داده شده است.

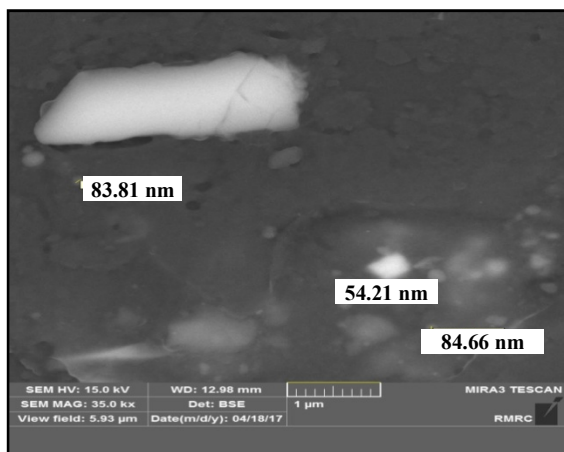


شکل ۱۶: میانگین اندازه دانه کاربید بور در نمونه‌های B₄C و B₄C-TiO₂-C سینتر شده در دماهای مختلف.

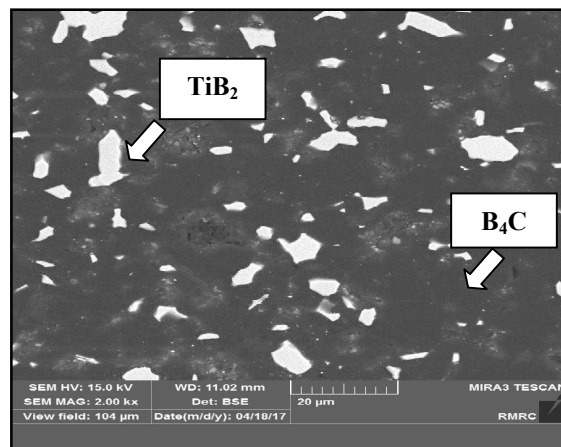
تراکم از طریق نفوذ مرزخانه و نفوذ شبکه‌ای در دماهای سینتر کمتر، افزایش می‌یابد. همچنین استفاده از پودرهای بسیار ریز TiO₂ در محدوده نانو به علت مساحت سطح زیاد و تماس بیشتر ذره با ذره، سرعت سینتر را افزایش داده و سبب افزایش تراکم در قطعات نهایی می‌شوند [۴۹]. بیشترین میزان دانسیته نسبی نمونه B₄C-TiO₂-C در دمای ۲۲۵۰ °C و به مقدار ۹۰/۰۷ درصد حاصل شده است که نسبت به نمونه B₄C اولیه با دانسیته نسبی ۷۶/۹۹ درصد بهبود قابل ملاحظه‌ای داشته است. میکروسختی نیز کاملاً منطبق بر دانسیته نسبی بوده و با افزایش دمای سینتر و بهبود دانسیته، افزایش یافته است. بر این اساس بیشترین میزان سختی برای نمونه‌های B₄C و B₄C-TiO₂-C نیز در دمای ۲۲۵۰ °C حاصل شده و به ترتیب مقادیر ۱۹/۸۲ GPa و ۲۷/۸۳ GPa بدست آمده است.

با توجه به شکل ۱۷ همچنین مشاهده می‌گردد که با افزایش دانسیته، سختی افزایش یافته که این موضوع برای نمونه‌های سینتر شده در هر سه دمای سینتر دیده می‌شود. اما نکته قابل توجه این است که نمونه‌های سینتر شده در دمای ۲۲۵۰ °C سختی بیشتری دارند و این امر را می‌توان به این نکته ارتباط داد که نمونه‌های دما بالاتر، دانسیته بالاتری دارند.

مقدار سختی B₄C با تغییر نسبت B/C تغییر می‌کند و کمترین مقدار آن در نسبت ۴ است و این نسبت نیز یکی از عوامل تاثیرگذار بر سختی کامپوزیت می‌باشد. با مقایسه نمودارهای شکل ۱۷ با گزارشی که لیو و همکارانش [۳۵] منتشر نموده‌اند مشخص می‌شود که استفاده از ذرات نانو TiO₂

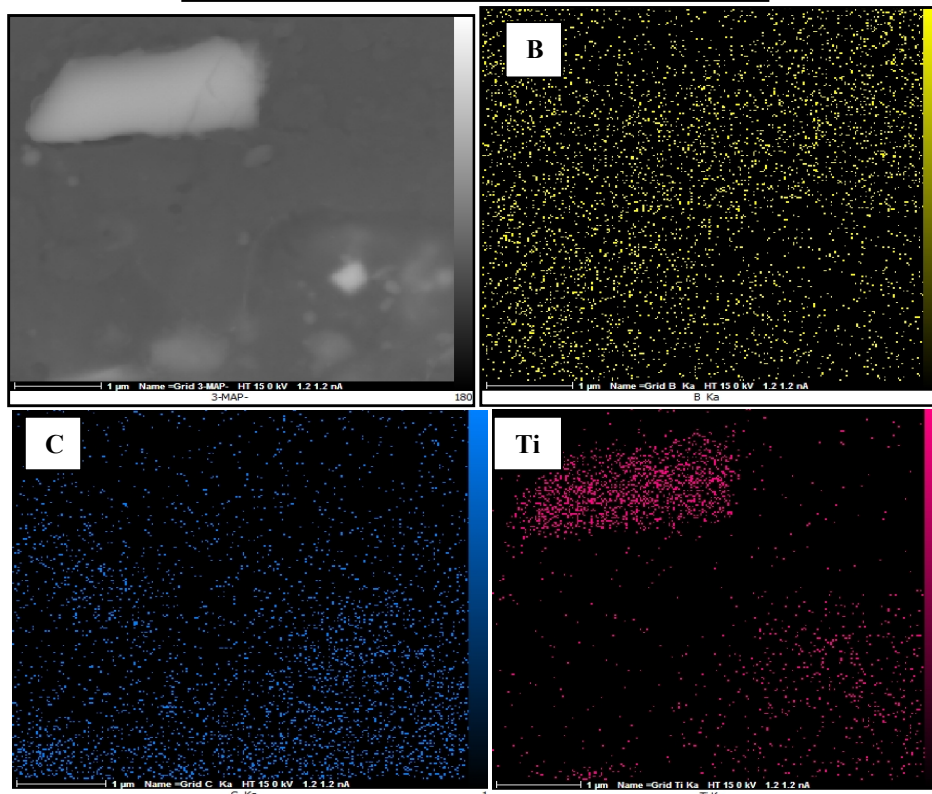
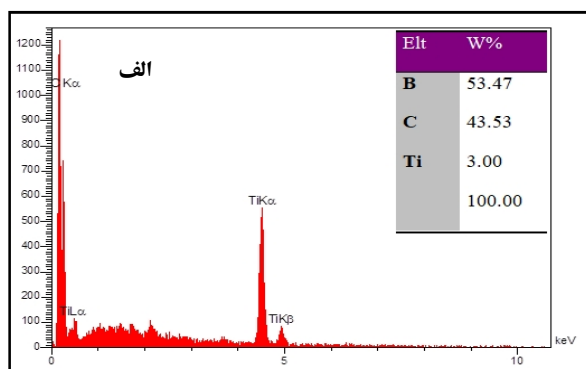


(ب)



(الف)

شکل ۱۸: تصاویر SEM نمونه B_4C-TiO_2-C سینتر شده در دمای $2250^\circ C$ ، (الف) بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر و (ب) بزرگنمایی ۳۵ هزار برابر.



شکل ۱۹: آنالیزهای عنصری نمونه B_4C-TiO_2-C سینتر شده در دمای $2250^\circ C$ ، (الف) آنالیز EDS و (ب) آنالیز map نقطه‌ای.

- [10] S.C. Sun, T. Sakamoto, K. Nakai, H. Kurishita, S. Kobayashi, J.Y. Xu, H. Cao, B. Gao, X. Bian, W.Y. Wu, *Journal of Nuclear Materials*, **417**, 2011, 663.
- [11] K. Wang, V. Krstic, *Journal of materials science*, **38**, 2003, 4567.
- [12] A. Moradkhani, H. Baharvandi, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **70**, 2018, 107.
- [13] A. Rahimi, H. Baharvandi, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **66**, 2017, 220.
- [14] H.R. Baharvandi, A. Hadian, A. Alizadeh, *Applied Composite Materials*, **13**, 2006, 191.
- [15] L. Sigl, K. Schwetz, *Euro-Ceramics II*, **1**, 1991, 517.
- [16] R. Telle, G. Petzow, *High Tech Ceramics (Part A)*, 1986, 961.
- [17] A. Panasyuk, V. Oreshkin, V. Maslennikova, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **18**, 1979, 487.
- [18] I. Mizrahi, A. Raviv, H. Dilman, M. Aizenshtein, M. Dariel, N. Frage, *Journal of materials science*, **42**, 2007, 6923.
- [19] M. Saeedi Heydari, H.R. Baharvandi, K. Dolatkah, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **51**, 2015, 6.
- [20] Y.J. Wang, H. Peng, F. Ye, Y. Zhou, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **21**, 2011, 369.
- [21] V. Skorokhod, V. Krstic, *Journal of Materials Science Letters*, **19**, 2000, 237.
- [22] D.V. Dudina, D.M. Hulbert, D. Jiang, C. Unuvar, S.J. Cytron, A.K. Mukherjee, *Journal of Materials Science*, **43**, 2008, 3569.
- [23] H. Baharvandi, A. Hadian, *Journal of Materials Engineering and Performance*, **17**, 2008, 838.
- [24] M. Saeedi Heydari, H.R. Baharvandi, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **51**, 2015, 224.
- [25] Z. Liu, D. Wang, J. Li, Q. Huang, S. Ran, *Scripta Materialia*, **135**, 2017, 15.
- [26] S. Huang, K. Vanmeensel, O. Malek, O. Van der Biest, J. Vleugels, *Materials Science and Engineering: A*, **528**, 2011, 1302.
- [27] S. Huang, K. Vanmeensel, O. Van der Biest, J. Vleugels, *Journal of the European Ceramic Society*, **31**, 2011, 637.
- [28] F.C. Sahin, S.A. Yesilcubuk, *High Temp Mater Processes*, **28**, 2009, 277.
- [29] S. Yamada, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki, *Journal of the European Ceramic Society*, **23**, 2003, 1123.
- [30] Y.J. Wang, H. Peng, Y. Feng, Z. Yu, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **21**, 2011, s369.
- [31] X.Y. Yue, S.M. Zhao, L. Yu, H.Q. Ru, *Key Engineering Materials*, **434**, 2010, 50.
- [32] V.V. Skorokhod, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **39**, 2000, 414.
- [33] V. Skorokhod, M. Vljajic, V.D. Krstic, *Materials science forum. Trans Tech Publ*, **282**, 1998, 219.
- [34] V.V. Skorokhod, V.D. Krstic, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **39**, 2000.
- [35] A.D. Liu, Y.J. Qiao, Y.Y. Liu, *Key Engineering Materials*, **525**, 2013, 321.
- [36] N. Cho, Ph.D thesis, School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology, 2006.
- [37] R. Speyer, H. Lee, *Journal of materials science*, **39**, 2004, 6017.
- [38] D.R. Gaskell, D.E. Laughlin, *Introduction to the Thermodynamics of Materials*, CRC Press, 2017.
- [39] W. Ji, R.I. Todd, W. Wang, H. Wang, J. Zhang, Z. Fu, *Journal of the European Ceramic Society*, **36**, 2016, 2419.
- [40] J. Sun, C. Liu, R. Wang, *Materials Science and Engineering: A*, **519**, 2009, 27.
- [41] J. Evans, Ph.D thesis, Imperial College London Department of Materials Science and Engineering, London, 2014.
- [42] B.M. Moshtaghion, Ph.D thesis, University of Seville, 2015.
- [43] B. Zou, P. Shen, X. Cao, Q. Jiang, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **29**, 2011, 591.

۴- نتیجه گیری

نتایج نشان دهنده این است که نانو کامپوزیت B_4C-TiB_2 در دمای $2250^\circ C$ حاصل شده است. دانسیته نسبی و B_4C-TiB_2 در شکل ۱۸-ب نشان داده شده است. جهت بررسی عناصر و چگونگی توزیع آن‌ها در این نمونه آنالیزهای EDS و map نقطه‌ای شکل ۱۸-ب نیز در شکل ۱۹ آورده شده است و همانطور که مشاهده می‌شود در آنالیز EDS، عناصر بور، کربن و تیتانیم مشاهده شده که بیانگر فازهای کاربید بور و دی‌بورید تیتانیوم می‌باشد. در آنالیز map نقطه‌ای نیز مکان‌های حضور تیتانیم و نیز بور و کربن نشان داده شده است.

میکروسختی کاربید بور با افزودن TiO_2 و کربن و در نتیجه سنتز در جای TiB_2 بهبود یافته است. همچنین افزایش دما سبب بهبود تراکم پذیری و در نتیجه افزایش دانسیته نسبی و سختی نانو کامپوزیت B_4C-TiB_2 شده است. بیشترین میزان دانسیته نسبی و سختی نمونه B_4C-TiO_2-C در دمای $2250^\circ C$ و به ترتیب به میزان مقدار $90/07$ درصد و $27/83$ GPa حاصل شده است که نسبت به نمونه B_4C اولیه با دانسیته نسبی $76/99$ درصد و سختی $19/82$ GPa بهبود قابل ملاحظه‌ای داشته است. میانگین اندازه دانه کاربید بور نیز نسبت به نمونه کاربید بور خالص کاهش یافته است.

مراجع

- [1] O. Grigorev, T. Dubovik, N. Bega, O. Shcherbina, V. Subbotin, V. Kotenko, E. Prilutskii, A. Rogozinskaya, V. Lychko, I. Berezinskii, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **50**, 2011, 194.
- [2] M. Asadikiya, C. Rudolf, C. Zhang, B. Boesl, A. Agarwal, Y. Zhong, *Journal of Alloys and Compounds*, **699**, 2017, 1022.
- [3] P. Lu, X. Yue, H. Ru, L. Yu, *Rare Metals*, **29**, 2010, 92.
- [4] C. Xu, K. Flodstrom, S. Esmaeilzadeh, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **35**, 2012, 311.
- [5] K. Sairam, B. Vishwanadh, J.K. Sonber, T.S.C. Murthy, S. Majumdar, T. Mahata, B. Basu, *Journal of the American Ceramic Society*, **101**, 2018, 2516.
- [6] H.W. Kim, Y.H. Koh, H.E. Kim, *Journal of the American Ceramic Society*, **83**, 2000, 2863.
- [7] C. Subramanian, A. Suri, T.C. Murthy, *BARC News Letter*, **313**, 2010, 14.
- [8] L. Levin, N. Frage, M. Dariel, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **30**, 1999, 3201.
- [9] Y. Celik, G. Goller, O. Yucel, F.c. Sahin, *Advances in Science and Technology*, **63**, 2011, 79.

- D. Yurchenko, A. Kharlamov, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **29**, 1990, 523.
- [48] W. Kingery, H. Bowen, D. Uhlmann, R. Frieser, *Journal of The Electrochemical Society*, **124**, 1977, 152.
- [49] A. Suri, C. Subramanian, J. Sonber, T. Murthy, *International Materials Reviews*, **55**, 2010, 4.
- [44] J.K. Walker, *Advanced Ceramic Materials*, **3**, 1988, 6.
- [45] P. He, S. Dong, Y. Kan, X. Zhang, Y. Ding, *Ceramics International*, **42**, 2016, 650.
- [46] J. Sun, C. Liu, B. Li, L. Wang, B. Feng, Z. Xie, *International Journal of Materials Research*, **107**, 2016, 52.
- [47] M. Kovalchenko, Y. Tkachenko, V. Kovalchuk, S. Satanin,