

ساخت کامپوزیت لایه‌ای TaC-TiC/ TaC-TiC-Graphene و بررسی مقاومت به

اکسیداسیون آن

امیرمحمد جعفری^۱، زهره بلک^{*۱}^۱ گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران**Fabrication of laminated TaC-TiC/TaC-TiC-Graphene composite and investigation of its oxidation resistance**Amir mohammad Jafari¹, Zohre Balak^{*1}¹Department of Materials Science and Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran**Abstract**

In this study, in order to investigate the graphene effect on the oxidation resistance, at first two laminates TaC-TiC/TaC-TiC-graphene composite was sintered via spark plasma sintering (SPS) at the temperature of 1850 °C, for 8 min sintering time, under the pressure of 35 MPa. For investigation the oxidation resistance, the samples were putted in the box furnace at the temperatures of 400, 500, 600 and 700 °C for 30 min under the air atmosphere. For oxidation resistance evaluation, X-ray diffraction (XRD), thermal analysis and scanning electron microscopy were applied. It was revealed increasing the temperature resulted to reduce mass of samples which indicates oxidation of Tantalum carbide, Titanium carbide, silicon carbide and graphene. XRD result showed phases such as Ta₂O₅ and SiO₂ formed during oxidation process and the amount of them increases with temperature ascent. The grain growth is negligible up to 600°C but in higher temperatures, the noticeable growth is occurred. Also, it was disclosed all reactions are exothermic below the 900°C and at the higher temperature are endothermic and occurred in one step.

Keywords: Tantalum Carbide, Composite, Graphene, Spark plasma sintering, Oxidation resistance.

Received: 15/01/2023

Accepted: 25/02/2023

چکیده

در این پژوهش به منظور بررسی اثر گرافن بر مقاومت به اکسیداسیون، ابتدا کامپوزیت لایه‌ای TaC-TiC-SiC/TaC-TiC-SiC-G با روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای در دمای ۱۸۵۰ °C، در زمان ۸ min و فشار ۳۵ Mpa تفجوشی شد. برای بررسی مقاومت به اکسیداسیون، نمونه در دماهای ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ °C برای مدت ۳۰ دقیقه در کوره جعبه‌ای تحت اتمسفر هوا قرار گرفت. برای بررسی مقاومت به اکسیداسیون نمونه‌ها از آنالیز الگوی پراش پرتو ایکس و آنالیز حرارتی و همچنین تصویربرداری از نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. نتایج نشان داد، افزایش دما با کاهش وزن برای نمونه‌ها همراه بود که بیانگر تجزیه و اکسیداسیون کاربرد تانتالوم، کاربرد تیتانیوم، کاربرد سیلیکن و گرافن می‌باشد. نتایج XRD نشان داد که طی فرآیند اکسیداسیون فازهایی چون Ta₂O₅ و SiO₂ در ریزساختار نمونه تشکیل می‌شوند و مقدار آن‌ها با افزایش دما، افزایش می‌یابد. مشخص شد که رشد دانه تا دمای ۶۰۰ °C به مقدار ناچیز بود ولی در دماهای بالاتر رشد دانه چشمگیری اتفاق افتاد. همچنین مشخص شد که تا زیر دمای ۹۰۰ °C همه فعل و انفعالات گرمازا بودند و بالاتر از آن فعل و انفعال گرماگیر در یک مرحله اتفاق افتاد.

واژه‌های کلیدی: تانتالوم کاربرد، کامپوزیت، گرافن، تفجوشی با جرقه

پلاسمای مقاومت به اکسیداسیون

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۰/۲۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۲/۰۶

^{*} نویسنده مسئول: زهره بلک

نشانی: اهواز، گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی

پست الکترونیکی: zbalak1983@gmail.com

۱. مقدمه

ترکیب‌های دیرگدازی مانند سرامیک‌های کاربیدی، بوریدی و نیتریدی که ویژگی‌هایی همچون دمای ذوب بالا (بیش از 3000°C)، سختی بالا، خنثی بودن شیمیایی عالی و مقاومت به اکسیداسیون بالا دارند سرامیک‌های بسیار دما بالا^۱ گفته می‌شود. پیوند کووالانسی (اشتراکی) قوی، عامل دمای ذوب بالا، مدول و سختی زیاد آنها است و انرژی آزاد منفی بالا برای تشکیل این سرامیک‌ها، موجب پایداری شیمیایی و گرمایی آنها در بسیاری از شرایط می‌شود. بزرگترین گروه کاربیدها، مربوط به کاربیدهای نوع درون شبکه‌ای است که شامل کاربید فلزات Ta, Ti, Zr, Hf می‌باشد. اهمیت این مواد به دلیل وجود شبکه‌های کربنی قوی و داشتن بالاترین نقطه ذوب در بین مواد شناخته شده است [۱، ۲].

کاربید تانتالوم از دیرگدازهای، کاربیدی فلزات گروه چهارم تا ششم جدول تناوبی عناصر است. کاربید تانتالوم خانواده-ای از ترکیب‌های دو جزئی تانتالوم و کربن با فرمول تجربی TaC است [۳]. در ترکیب TaC_y ، y بین $0/7$ تا 1 متغیر است. کاربید تانتالوم برای y برابر 1 ساختار کریستالی مکعبی^۲ دارد و برای y برابر $0/5$ دارای دو شکل کریستالی اصلی، سه ضلعی^۳ و شش ضلعی^۴ است. پیوند بین اتم‌های تانتالوم و کربن مخلوطی از فلزی، یونی و کووالانسی است و به دلیل داشتن جزء کووالانسی قوی، این کاربیدها مواد بسیار سخت و شکننده‌ای هستند [۴، ۵].

در سرامیک‌های دما بالا، بیشتر دیرگدازهای کاربیدی دمای ذوب بالای 3000°C دارند و در میان آنها کاربید تانتالوم و کاربید هافنیم به دلیل پیوندهای اشتراکی قوی بالاترین دمای ذوب را دارند. علاوه بر دمای ذوب بالا کاربید تانتالوم به دلیل داشتن خصوصیات فیزیکی عالی در نقطه ذوب، مدول الاستیک، سختی، رسانایی گرمایی بالا و مقاومت و پایداری شیمیایی به ماده‌ای مناسب در کاربردهای صنعتی و همچنین در زمینه هوافضا تبدیل کرده است [۲]. اما کاربید تانتالوم

دارای کاستی‌هایی نیز است. یکی از این کاستی‌ها چگالش ضعیف آن که به سبب پیوند اشتراکی مستحکم و ضریب خود نفوذی مرز دانه‌ای پایین است که در نهایت منجر به ویژگی‌های مکانیکی ضعیف آن می‌شود. برای بهبود چگالش این نوع سرامیک‌ها از روش پرس گرم یا تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای استفاده می‌شود. همچنین، برای بهبود چگالش و ویژگی‌های مکانیکی این کاربید از افزودنی‌هایی مانند افزودنی‌های کاربیدی مانند کاربید وانادیم و کاربید بور، افزودنی‌های دی‌سیلیسیدی مانند دی‌سیلیسید مولیبدن و افزودنی‌های کربنی هم چون گرافن و سایر شکل‌های کربن استفاده می‌شود [۶، ۷]. در این تحقیق دلیل استفاده از کامپوزیت‌های لایه‌ای، اختلاف ظرفیت انبساط حرارتی بین مواد مختلف است که از طریق طراحی آن بصورت لایه‌ای این مشکل به حداقل رسانده می‌شود.

۲. فعالیت‌های تجربی

مواد اولیه مورد استفاده شده در این پژوهش پودرهای کاربید تانتالوم (TaC)، کاربید تیتانیوم (TiC)، کاربید سیلیکن (SiC) و گرافن^۵ می‌باشد که مشخصات آنها در جدول ۱ مشاهده می‌شود.

جدول ۱- مشخصات پودرهای اولیه

نام پودر	اندازه ذرات اولیه	چگالی (g/cm^3)	درصد خلوص
TaC	$20\ \mu\text{m}$	$14/3$	$99/5\%$
TiC	$10\ \mu\text{m}$	$4/93$	$98/5\%$
SiC	$20\ \mu\text{m}$	$3/21$	$98/7\%$
Graphen	$45\ \text{nm}$	$2/26$	$98/7\%$

برای ساخت کامپوزیت‌های لایه‌ای TaC-TiC -SiC/TaC-TiC-SiC-G ابتدا باید مرحله آماده سازی پودرها را انجام داد که شامل توزین و مخلوط کردن پودرها می‌باشد پودرهای TaC، TiC و SiC با نسبت‌های مشخص شده به وسیله ترازوی دیجیتال با دقت چهار رقم اعشار توزین شدند. میزان پودرهای لازم برای TaC، TiC، SiC و گرافن

⁴ Hexagonal⁵ Graphen¹ Ultra-High Temperature Ceramics (UHTCs)² Cubic³ Trigonal

ایکس استفاده شده است. شکل (۱) الگوی پراش نمونه‌ها را در محدوده وسیع و شکل (۲) الگوی پراش نمونه‌ها را در محدوده کوچکتر جهت نشان دادن جابجایی و تغییرات شدت قله غالب نشان می‌دهند. الگوها با کمک برنامه اکسپرت‌های اسکورا^۱ مورد شناسایی فاز قرار گرفته و روی شکل (۱) نشان داده شده‌اند. بر این اساس پنج فاز در نمونه- اکسیدسیلیکن (JCPDS Card No. 00-018-1169, Quality: Blank) و در سه نمونه دیگر بصورت ترکیبی از اکسیدتانالتیم (JCPDS Card No. 00-025-0922, Quality: Star) و سیلیکن کارباید (JCPDS Card No. 00-050-1349, Quality: Blank) در سه نمونه در دماهای شناسایی شده است [۳۳]. علاوه بر چهار فاز مورد انتظار یعنی گرافن (JCPDS Card No. 00-023-0064, Quality: Star)، کاربید سیلیکن، کاربید تانتالوم (JCPDS Card No. 00-019-1292, Quality: Index) و کاربید تیتانیوم (JCPDS Card No. 00-031-1400, Quality: Star) که جزء مواد اولیه مورد استفاده در ساخت نمونه‌ها هستند، فازهای اکسید تانتالوم و اکسید سیلیکن نیز بوضوح در نمونه مشخص شد. این می‌تواند نشان دهنده این باشد که در میان ترکیبات استفاده شده تانتالوم کاربید و سیلیکن کاربید تجزیه و با اکسیژن محیط ترکیب شده است. وجود فاز اکسیدی می‌تواند خواص کاربردی کامپوزیت‌های ساخته شده را متاثر سازد. یوهه^۲ و همکارش (۱۹۶۷ میلادی) با جدا کردن ذرات درشت TaC از پودری بسیار ریز در ساخت نمونه استفاده کردند. چگالی نسبی ۹۳ درصد با پرس گرم در دمای ۱۲۰۰°C زیر فشار ۴/۵GPa به دست آمد. چگالی پایین به حضور ناخالصی‌هایی از قبیل Ta₂O₅، کربن آزاد و Cr₂O₃ نسبت داده شد [۹]. لیپولد^۳ و همکارش (۱۹۷۰ میلادی) از پودر TaC بسیار ریز با اندازه ذرات ۴۰ تا ۱۰۰nm استفاده کردند و مشخص شد که تغییر بسیار اندکی در مخلوط پودرهای اولیه، چگالش TaC را در حین پرس گرم به طور قابل توجهی تحت تاثیر قرار می‌دهد. چگالی برابر ۹۱ درصد به دست آمد. آنها در

به ترتیب ۴/۸، ۱/۵، ۰/۷ و ۰/۳۵ گرم می‌باشد. برای ساخت کامپوزیت ابتدا پودرهای TaC، TiC و SiC با هم مخلوط شدند سپس، مخلوط پودرها به دو قسمت تقسیم شد و به یک بخش آن گرافن اضافه گردید. در ادامه، هر دو مخلوط پودری به صورت جداگانه به وسیله دستگاه آسیاب سیاره‌ای ساخت شرکت سپاهان صنعت به مدت ۳ ساعت با سرعت ۲۰۰ rpm در محیط خشک مخلوط شدند تا پودری همگن به دست آید. پس از آسیاب و مخلوط شدن پودرها به صورت همگن، پودرهای آماده‌سازی شده تحت فرآیند تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای قرار گرفتند. ابتدا مخلوط پودرهای TaC-TiC-SiC وارد قالب شده و فشرده شدند سپس مخلوط پودرهای TaC-TiC-SiC-G بر روی لایه اول ریخته شدند و تحت فشار دستگاه SPS قرار گرفتند. قالب استوانه‌ای شکل به قطر داخلی ۱۵mm از جنس گرافن و ارتفاع ۴۰mm قرار داده شد. همچنین از دو عدد سنبه به قطر ۱۵mm و ارتفاع ۴۰mm برای فشرده کردن پودر در قالب استفاده شد. جهت تفجوشی پودرهای کامپوزیتی، پودرهای آماده‌سازی شده، با دستگاه تفجوشی جرقه پلاسمایی (SPS) پلاسمایی مدل SPS-20T-10 در دمای ۲۰۰۰°C و زمان ۸ دقیقه تحت تفجوشی قرار گرفتند. پس از تفجوشی، جهت دستیابی به سطحی صاف و صیقلی آماده‌سازی سطحی نمونه توسط سنباده‌زنی با کاغذ سنباده‌های شماره ۶۰۰ تا ۳۰۰۰ و سپس پولیش کاری به کمک پودر آلومینا با اندازه ذرات ۱µm انجام شد. در ادامه، نمونه به چهار قسمت تقسیم شد و هر چهار نمونه جدید تحت دمای متفاوت (۴۰۰ تا ۷۰۰°C) قرار گرفتند و برای بررسی تاثیر آن روی نمونه‌ها تست های XRD و STA همچنین، تصویربرداری از نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد.

۳. بحث و نتایج

۳.۱. بررسی تحلیل فازی

جهت تعیین فازهای مختلف موجود در نمونه‌ها و همچنین مطالعه ویژگی‌های شبکه بلوری از آنالیز الگوی پراش پرتو

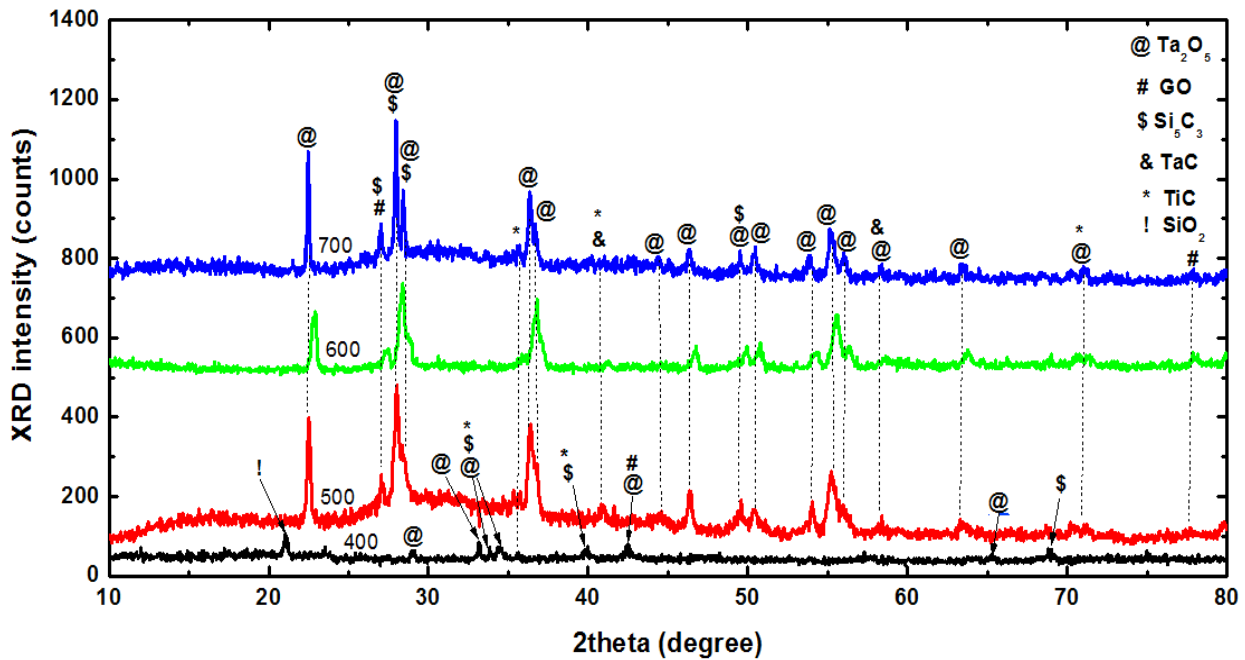
³ Lipold

¹ Xpert HighScore

² Yohe

موجب بهبود ویژگی‌های مکانیکی کامپوزیت‌ها شد. اما استحکام در دمای 1500°C به سبب تشکیل ورقه‌های Ta_2O_5 و خروج گاز نزدیک به ۵۰ درصد نسبت به دمای محیط کاهش پیدا کرد [۱۱]. مشخصات قله غالب برای همه نمونه‌ها بصورت کمی (عددی) نیز در جدول (۲) ارائه شده است.

مرزانه‌ها حضور Ta_2O_5 را مشاهده کردند و نتیجه گرفتند که میزان بالاتر اکسیژن در مخلوط پودری مانع چگالش شده و رشد دانه را افزایش داده است [۱۰]. سیلوسترونی^۱ و همکارانش (۲۰۱۱ میلادی) سرامیک‌های پایه TaC و HfC را با استفاده از پودرهای بسیار ریز برای ۵ تا ۲۰ دقیقه در دمای 1900°C زیر فشار ۳۰ MPa پرس گرم کردند. افزودن ۵ درصد حجمی MoSi چگالش را بهبود داد همچنین،

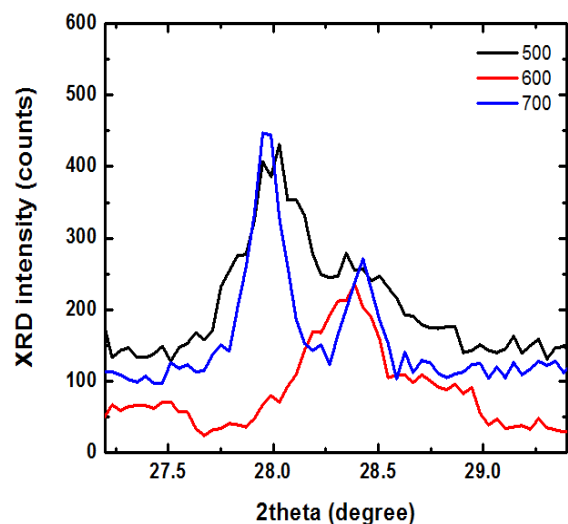


شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها که در دماهای مختلف مورد عملیات حرارتی قرار گرفته بودند

جدول ۲- مشخصات قله غالب الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها که در دماهای مختلف مورد عملیات حرارتی قرار گرفته بودند.

اندازه بلورک (nm)	d (Å)	FWHM	موقعیت قله	T(°C)
۳۳٫۳۱	۴٫۸۳۵۴۹	۰٫۲۴۰۰	۲۱٫۰۳۰۰	۴۰۰
۲۴٫۱۵	۳٫۱۸۵۹۶	۰٫۲۹۸۳	۲۷٫۹۸۳۲	۵۰۰
۲۰٫۲۶	۳٫۱۴۹۷۵	۰٫۴۰۰۰	۲۸٫۳۱۰۰	۶۰۰
۵۰٫۶۲	۳٫۱۸۹۹۴	۰٫۱۶۰۰	۲۷٫۹۴۸۰	۷۰۰

بر اساس داده‌های جدول (۱) و شکل (۲) مشخص است که افزایش دمای عملیات حرارتی ابتدا از نمونه 500°C به 600°C موقعیت قله‌های پراشی را بسمت موقعیت‌های بزرگتر جابجا می‌کند. با افزایش بیشتر دما یعنی در نمونه 700°C جابجایی



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس در محدوده قله غالب برای نمایش جابجایی قله برای نمونه‌ها که در دماهای مختلف مورد عملیات حرارتی قرار گرفته بودند.

^۱ Silvestroni

جدول (۲) مشاهده می‌شود اندازه بلورک برای نمونه $^{\circ}\text{C}$ ۵۰۰ مقدار $24/15 \text{ nm}$ بدست آمده است. با افزایش دمای عملیات حرارتی به نمونه 600°C مقدار اندازه بلورک به مقدار $20/26 \text{ nm}$ کاهش می‌باشد. در ادامه و با افزایش بیشتر دمای عملیات حرارتی به 700°C مقدار اندازه بلورک به مقدار $50/62 \text{ nm}$ افزایش پیدا می‌کند. روند مشاهده شده در تغییرات اندازه بلورک‌ها با روند مشاهده شده در مورد تغییرات شدت قله‌های الگوهای پراش هم‌خوانی دارد. تغییرات اندازه بلورک در نمونه‌ها می‌تواند وضعیت مرزدانه را نیز متأثر و خواص کاربردی نمونه را تغییر دهد. بنابر نتایج بدست آمده نمونه 600°C کمترین و نمونه 700°C بیشترین اندازه بلورک را از خود نشان می‌دهند. بنابراین می‌توان گفت این نمونه‌ها برترتیب دارای بیشترین و کمترین مرزدانه می‌باشند. مرزدانه‌ها غالباً محل تجمع بی‌نظمی‌ها در شبکه بلوری مواد می‌باشند [۱۷].

۲.۳. آنالیز حرارتی

در مطالعه حاضر از دو روش آنالیز توزین حرارتی^۲ و تجزیه و تحلیل حرارتی تفاضلی^۳ در بازه دمایی 1200°C - 0°C با نرخ افزایش دمای $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و در جو معمول (بدون خلاء) استفاده شده است. شکل (۳) منحنی TGA را برای نمونه‌ها که در دماهای مختلف مورد عملیات حرارتی قرار گرفته‌اند را نشان می‌دهد. برای دو نمونه که در دماهای 400°C و 500°C آماده شده بودند سه پله (مرحله) تغییر بصورت یکنواخت با کاهش جرم نمونه مشاهده می‌شود. در نمونه‌ای که در دمای 600°C آماده شده بود، ابتدا دو مرحله متوالی تغییر بصورت یکنواخت با کاهش جرم، یک مرحله افزایش و در ادامه یک مرحله کاهش جرم مشاهده می‌شود. در نهایت نمونه‌های که در دمای 700°C آماده شده بود، فقط دو مرحله متوالی تغییر بصورت یکنواخت با کاهش جرم را از خود نشان می‌دهد. تغییرات (کاهش/افزایش) جرم با کمک خط‌های مناسب در کنار دمای تقریبی حادث شدن آن روی نمودار مربوط به هر نمونه

در موقعیت قله‌های پراشی برعکس شده و بسمت موقعیت‌های کمتر جابجا می‌شود. بارازا^۱ و همکارانش (۲۰۱۶ میلادی) پودرهای TaC و HfC با میانگین اندازه ذرات به ترتیب $3/44 \mu\text{m}$ و $0/2 \mu\text{m}$ و مخلوطی از آنها را برای تشکیل کامل محلول جامد، در دمای بالاتر 2350°C زیر فشار MPa ۳۸ به مدت ۲۰ دقیقه تحت تفجوشی پلاسما جرقه‌ای قرار دادند. با افزایش مقدار HfC میزان چگالی کاهش یافت و کمترین چگالی برای HfC خالص به مقدار ۸۵ درصد حاصل شد. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها نشان داد که با افزایش مقدار HfC قله‌های مشخصه به سمت چپ جابجا شدند که افزایش پارامتر شبکه و تشکیل محلول جامد (Ta,Hf)C را مشخص کرد [۱۲]. لیو و همکارانش (۲۰۱۲ میلادی) ریزساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت‌های TaC/SiC تولید شده با روش پلاسما جرقه‌ای را مورد بررسی قرار دادند. با افزایش دمای تفجوشی قله‌های مربوط به فاز TaC به سمت زاویه‌های کمتر تغییر کردند که نشان‌دهنده بزرگ شدن شبکه TaC است و تشکیل محلول جامد TaC را نشان می‌دهد [۱۳]. بطور کلی جابجایی در موقعیت قله‌های الگوی پراش می‌تواند نشان دهنده تغییر در فاصله بین صفحات بلوری باشد که در مطالعه حاضر دلیل آن عملیات حرارتی می‌باشد. براساس رابطه براگ ($n\lambda=2d\sin\theta$) جابجایی بسمت موقعیت‌های بیشتر باعث کاهش و جابجایی بسمت موقعیت‌های کمتر باعث افزایش فاصله بین صفحات بلوری می‌شود [۱۴]. نتایج استدلال شده در مورد تغییرات فاصله بین صفحات بلوری با روند مشاهده شده در مورد فاصله بین صفحات بلوری که از الگوهای پراش نمونه‌ها استخراج شده است جدول (۱) نیز این ارتباط را تأیید می‌کند. اندازه بلورک برای نمونه‌ها با کمک رابطه شرر (معادله ۱) محاسبه و در جدول (۲) آورده شده است [۱۶، ۱۵].

$$D = \frac{0.89 \times \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

در رابطه شرر λ طول موج پرتو ایکس، β پهنای قله در نصف شدت بیشینه و θ موقعیت قله می‌باشد. همان‌گونه که در

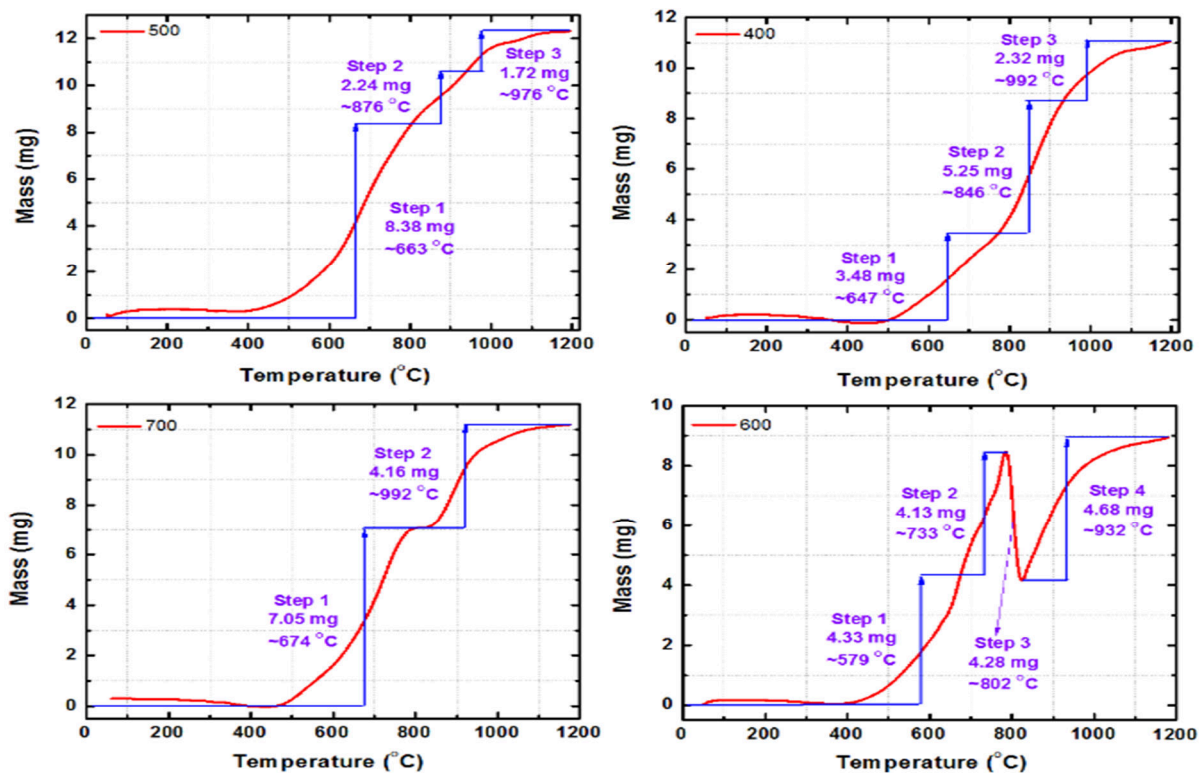
³ Differential thermal analysis (DTA)

¹ Barraza

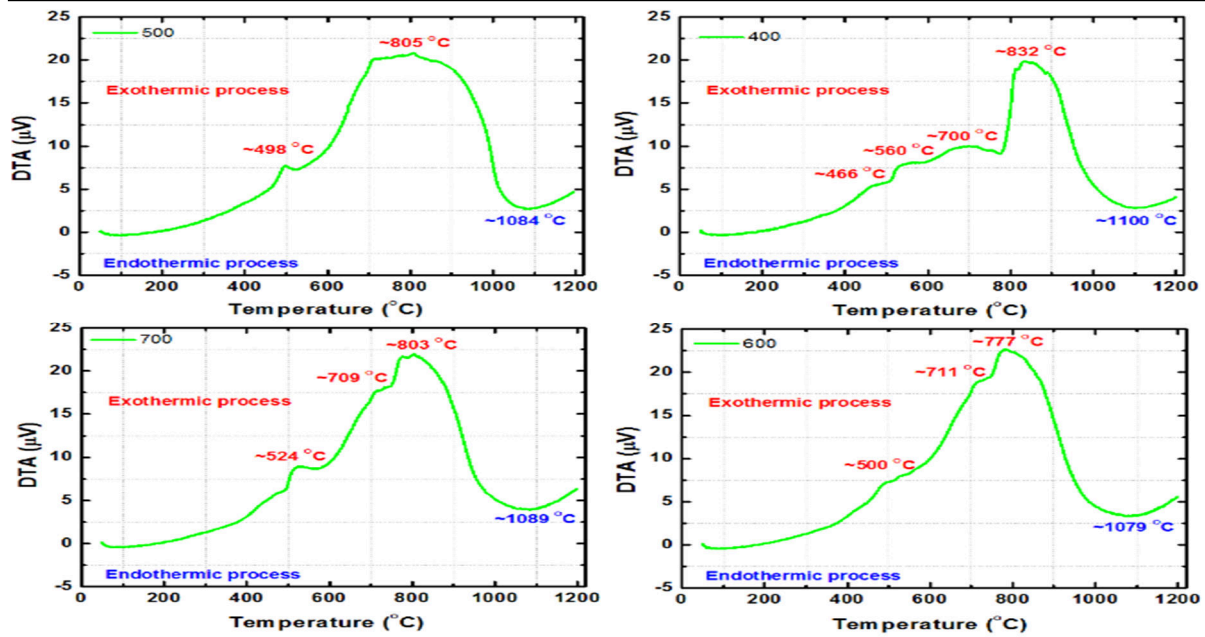
² Thermogravimetric Analysis (TGA)

باقی مانده و واکنشی نداشته باشد و در بازه دیگر مجدد شروع به واکنش کند به همین دلیل افت جرمی یکنواخت نیست و می‌تواند کم یا زیاد شود. در نمونه‌هایی که در دماهای ۵۰۰ و ۷۰۰°C مورد عملیات حرارتی قرار گرفته بودند، انتهای پله اول آنها تقریباً در دمای ۸۰۰°C قرار دارد که نشان از انجام کامل اکسیداسیون TaC، SiC و TiC در این نمونه‌ها در پله اول افت جرمی مشاهده شده، می‌باشد. پله‌های افت جرمی بعدی در دو نمونه دیگر نیز مرتبط با تجزیه و اکسیداسیون کامل اجزاء دیگر آنها نمونه‌ها می‌باشند. در نمونه‌هایی که در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰°C مورد عملیات حرارتی قرار گرفته بودند، در انتهای پله دوم اکسیداسیون کامل TaC و SiC مشاهده می‌شود. در نمونه‌ای که در دمای ۷۰۰°C مورد عملیات حرارتی قرار گرفته است، پس از پله دوم متوالی کاهش جرم (~۸۰۰°C) یک مرحله افزایش جرم و سپس پله انتهایی کاهش جرم مشاهده می‌شود.

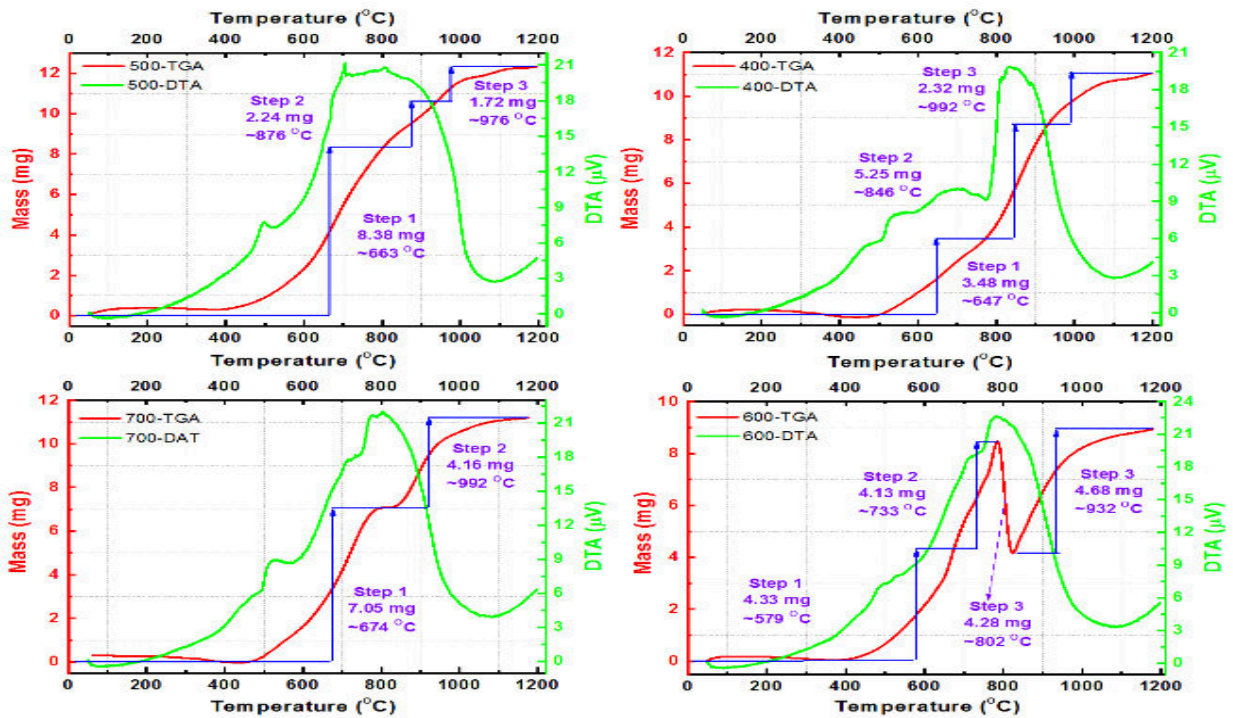
در شکل (۳-۴) نشان داده شده است. برای همه نمونه مرحله اول افت جرمی در محدوده ۵۷۰-۶۸۰°C مشاهده می‌شود. مقدار این افت جرمی از بیشتر به کمتر بترتیب برای نمونه‌هایی که در دماهای ۴۰۰، ۷۰۰، ۶۰۰ و ۵۰۰°C مورد عملیات حرارتی قرار گرفته بودند، بدست آمد. مطالعه پیشینه تحقیق نشان می‌دهد که افت جرمی در این محدوده دمایی متناظر با تجزیه گرافن و البته شروع فرآیند تجزیه و اکسیداسیون در دیگر اجزاء نمونه‌ها یعنی TaC، TiC و SiC می‌باشد. اکسیداسیون کامل در مورد TaC معمولاً در دمای ۸۰۰°C صورت می‌گیرد [۱۸، ۱۹]. اکسیداسیون کامل در مورد دیگر اجزاء یعنی SiC معمولاً در دمای بالاتر از ۷۰۰°C [۲۰] و برای TiC معمولاً در دمای ۸۰۰°C [۲۱] حاصل می‌شود. در کل افت جرمی مواد استفاده شده به خاطر تجزیه (شکستن پیوند کولانسی) رخ داده است با جدا شدن پیوندها هر یک به صورت جداگانه می‌توانند واکنش دهند مثلاً با اکسیژن محیط واکنش دهد و به شکل مونوکسید کربن ببرد البته ممکن است در یک محدوده دمایی به صورت عنصر



شکل ۳- منحنی آنالیز TGA (تغییرات جرم بر حسب دمای اعمالی) برای نمونه‌ها که در دماهای مختلف مورد عملیات حرارتی قرار گرفته بودند.



شکل ۴- منحنی آنالیز DTA برای نمونه‌ها که در دماهای مختلف مورد عملیات حرارتی قرار گرفته بودند.



شکل ۵- منحنی آنالیزهای TG-DTA برای نمونه‌ها که در دماهای مختلف مورد عملیات حرارتی قرار گرفته بودند.

فرآیند^۱ در آن نقطه (دما) و اگر نوک آنها بسمت پایین (دره) باشد نشان دهنده گرماگیر بودن فرآیند^۲ در آن نقطه (دما) می‌باشد. اطلاعات بدست آمده از این آنالیز می‌توانند فرآیندهای تبلور، ذوب شدن، اکسایش، تجزیه، انتقال شیشه-ای و ... را در مورد مواد مورد آزمایش در اختیار قرار دهند. [۲۲]. شکل (۴) منحنی DTA نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

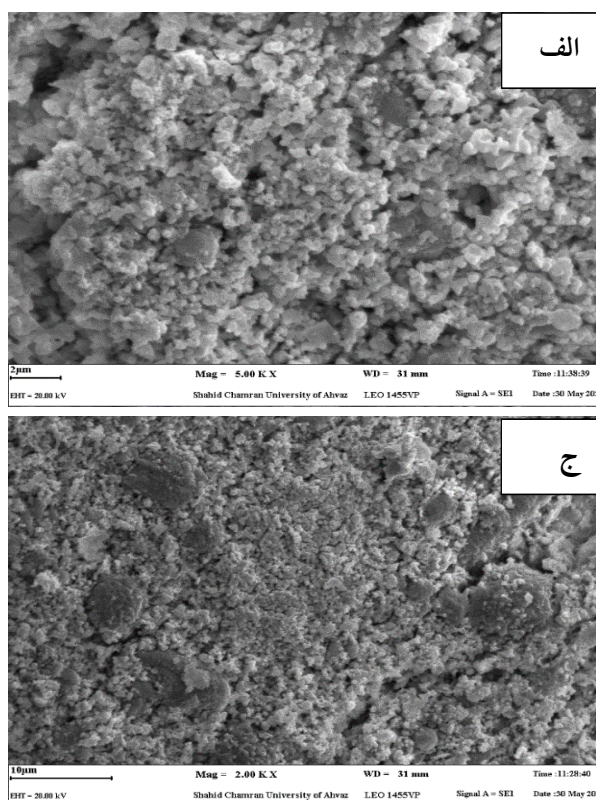
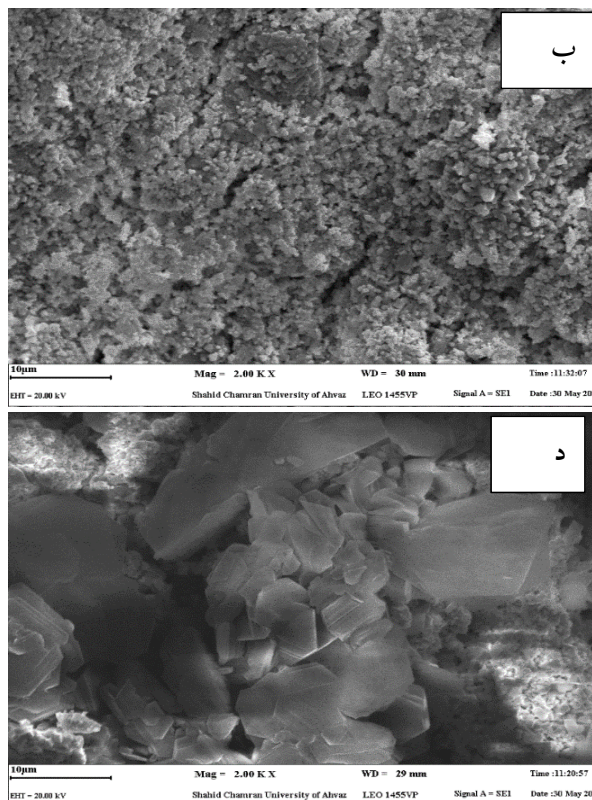
در آنالیز DTA دمای نمونه بررسی با یک نمونه مرجع خنثی تطبیق داده می‌شود. اختلاف دمایی بین نمونه مورد نظر و نمونه مرجع اندازه‌گیری شده و در بازه دمایی مورد نظر ثبت می‌شود. قله‌هایی که در این نمودار مشاهده می‌شوند، نقطه تبادل گرمایی هستند. این تبادل گرمایی برای قله‌هایی که نوک آنها بسمت بالا (قله) می‌باشد نشان دهنده گرمازا بودن

² Endothermic process

¹ Exothermic process

خوبی در فعل و انفعالات دمایی رخ داده شده به لحاظ تغییر جرمی و گرماگیر بودن یا گرمازا بودن آن فعل و انفعال مشاهده می‌شود. از این رو مشاهده می‌شود که فرآیندهای تجزیه و اکسیداسیون در محدوده دمایی کمتر از 900°C همگی گرمازا و بالاتر از آن گرماگیر می‌باشند. افزایش دمای عملیات حرارتی در نمونه تعداد فعل و انفعالات گرمازا را کاهش ولی در فعل و انفعالات گرماگیر تغییری ایجاد نمی‌کند.

همان‌گونه که این شکل نشان می‌دهد، بیشتر فرآیندهای مشاهده شده از نمونه‌ها گرمازا و در محدوده دمایی کمتر از 900°C می‌باشد. فقط یک فرآیند گرماگیر در محدوده دمایی بالاتر از 1000°C برای همه نمونه‌ها مشاهده می‌شود. جهت تطابق فعل و انفعالات حرارتی مشاهده شده در دو آنالیز بالا، نمودارهای آنها برای هر نمونه در کنار یکدیگر رسم و در شکل (۵) نشان داده شده است. بر این اساس هماهنگی



شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ها در بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر برای نمونه‌ها که در دماهای (الف) 400°C ، (ب) 500°C ، (ج) 600°C و (د) 700°C مورد عملیات حرارتی قرار گرفته بودند.

ساختارها و همچنین تاثیر عملیات حرارتی بر روی آن، با کمک برنامه DigiMizer و با توجه به Scale bar تصویر، ابعاد ذرات موجود در هر نمونه اندازه‌گیری شد. همان‌گونه که شکل (۵) نشان می‌دهد، ابعاد ذرات مشاهده شده در تصاویر SEM در مقیاس میکرو است. پس می‌توان آنها را میکروذرات^۳ نامید. افزایش دما از 400°C تا 600°C تغییر اندکی (بزرگتر می‌شوند) در اندازه آنها ایجاد می‌نماید. اما در هنگام تغییر دما از 600°C به 700°C افزایش اندازه حدود ۴ برابری مشاهده می‌شود. پس بطور کلی می‌توان گفت افزایش

۳.۳. بررسی ریزساختاری

جهت بررسی ریخت‌شناسی^۱ نمونه‌ها و همچنین تخمین اندازه ساختارهای تشکیل شده از تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شده است. شکل (۶) تصویر SEM نمونه‌ها را در دماهای مختلف با بزرگنمایی ۲۰۰۰ نشان می‌دهد. بر این اساس در همه نمونه‌ها ساختارهای (ذرات) کروی شکل^۲ مشاهده می‌شود. افزایش دمای عملیات حرارتی تغییر چشمگیری در ریخت ذرات تشکیل شده ایجاد نکرده است. جهت تخمین اندازه

³ Microparticles

¹ Morphology

² Spherical-like

کوچکتر (فاصله صفحات بیشتر) جابه‌جا شد که این جابه‌جایی می‌تواند از نشانه‌های تشکیل محلول جامد باشد. با اعمال دما دو نمونه 40°C و 500°C سه مرحله افت جرمی، نمونه 600 ابتدا کاهش بعد افزایش سپس کاهش و نمونه 700 دو مرحله افت جرمی رخ داد. مرحله اول افت جرمی حدود 570 تا 680 برای نمونه‌ها اتفاق افتاد که ناشی از تجزیه گرافن و شروع تجزیه و اکسیداسیون دیگر اجزا می‌باشد زیرا دمای اکسیداسیون کامل برای 800TaC و 800TiC و 700SiC می‌باشد. به طور کلی افت جرمی مواد استفاده شده به خاطر تجزیه (شکستن پیوند کولانسی) در محدوده دمایی 570 تا 680°C رخ داده است این افت جرمی یکنواخت نیست و می‌تواند کم یا زیاد بشود. در اثر دما پیوندها از هم جدا شدند و هر کدام به صورت جداگانه واکنش می‌دهند مثلاً با اکسیژن واکنش می‌دهند و به صورت مونوکسید کربن از بین بروند و سبب افت جرمی شود البته ممکن است در یک محدوده به صورت عنصر باقی بماند در بازه دیگر مجدد شروع به واکنش کند. تصاویر نشان داد ساختار همه ذرات کروی هستند و افزایش دمای عملیات حرارتی چشمگیری تغییری در ریخت ذرات ایجاد نکرد. از دمای 400 تا 600°C اندازه ذرات اندکی بزرگ شد ولی از 600 تا 700°C حدود 4 برابر شد به صورت روتین با افزایش دما انرژی به سیستم وارد می‌شود و نفوذ افزایش می‌یابد و باعث افزایش ابعاد ذرات و کاهش مرز دانه می‌شود که ناشی از به هم پیوستن بلورکها با اعمال حرارت است. طبق بررسی ها نمونه دمای 700 کمترین مرزدانه و دمای 700 بیشترین مرز دانه را دارد که با توجه به اینکه مرزدانه ها محل تجمع عیوب هستند می‌تواند خواص و کاربرد را تحت تاثیر قرار دهند.

سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله بدینوسیله مراتب قدردانی و تشکر خود را از دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز بواسطه پشتیبانی فنی از این کار اعلام می‌دارند.

دمای عملیات حرارتی اندازه میکروذرات را افزایش داده است. افزایش ابعاد در ذرات ساختار مواد معدنی با افزایش دمای عملیات حرارتی بسیار معمول است. دلیل آن را می‌توان ناشی به هم پیوستن^۱ بلورکها^۲ با اعمال حرارت دانست که بلورک‌های بزرگتری را نتیجه می‌دهد. بنابراین طبیعی است که ذرات مشاهده شده در تصاویر SEM که هر کدام از تعدادی بلورک تشکیل شده‌اند نیز بزرگتر شوند. افزایش اندازه میکرو ذرات با توجه به نتایج بدست آمده از محاسبه اندازه بلورک در قسمت الگوی پراش مطابقت دارد.

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش ساخت کامپوزیت به صورت لایه‌ای TaC-TiC-SiC/TaC-TiC-SiC-G با روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای در دمای 1850°C ، زمان 8 min و فشار 35 Mpa انجام شد. نمونه به چهار قسمت تقسیم شد و برای بررسی تاثیر دما بر روی آنها هر یک تحت دماهای 400 ، 500 ، 600 و 700°C قرار گرفتند و بررسی نمونه‌ها به وسیله آنالیز الگوی پراش پرتو ایکس و آنالیز حرارتی با دو روش آنالیز توزین حرارتی و تجزیه و تحلیل حرارتی تفاضلی و همچنین تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌ها انجام گرفت.

در اثر اعمال دما تجزیه و اکسیداسیون برای مواد استفاده شده یعنی کاربید تانتالوم، کاربید تیتانیوم، کاربید سیلیکن و گرافن اتفاق افتاد و در اثر آن تانتالوم پتوکسید و دی اکسید سیلیکن در نمونه یافت شد. دی اکسید سیلیکن به شکل‌های گوناگون و فراوان در طبیعت یافت می‌شود و کاربردهای گوناگونی دارد از جمله می‌تواند به عنوان عایق عمل کرده و هدایت الکتریکی و نفوذ را در نمونه کاهش دهد. با بررسی‌های انجام شده حضور تانتالوم پتوکسید می‌تواند سبب کاهش چگالش و افزایش رشد دانه و همچنین، کاهش استحکام نمونه شود. با افزایش دما از دمای 500 به 600°C قله‌ها به سمت موقعیت‌های بزرگتر (فاصله صفحات کمتر) و از دمای 600 تا 700°C قله‌ها به سمت موقعیت‌های

² Crystallites

¹ Merge

مرجع‌ها

- [13] H. Liu, L. Liu, F. Ye, Zh. Zhang, Y. Zhou, "Microstructure and mechanical properties of the spark plasma sintered TaC/SiC composites: Effects of sintering temperatures," *Journal of the European Ceramic Society*, **13** (2012) 3617–3625.
- [14] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company(1978).
- [۱۵] ا. منشی، س. سلطان عطار، به‌کارگیری روشی نوین در اندازه‌گیری نانو ذرات با استفاده از رابطه شرر و پراش پرتو ایکس، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد ۲ (۲۰۰۸) ۹–۱۹.
- [16] H. Kafashan, F. Jamali-Sheini, M. Azizieh, Z. Balak, M. Cheraghizade, H. Nasiri Vatan, Electrochemical deposition of nanostructured $\text{SnS}_{1-x}\text{Te}_x$ thin films and their surface characterization, *Journal of Alloys and Compounds* 694 (2017) 1338-1347.
- [۱۷] ح. کفاشان، ز. بلک، بررسی اثر آلایش ایندیوم بر خواص ساختاری و نوری لایه‌های نازک سولفید قلع تهیه شده با روش الکتروانباشت، فصلنامه علمی - پژوهشی مواد نوین ۸ (۲۰۱۸) ۴۳–۵۶.
- [18] A. Nisar, A. S, T. Venkateswaran, N. Sreenivas, K. Balani, Oxidation studies on TaC based ultra-high temperature ceramic composites under plasma arc jet exposure, *Corrosion Science*, **109** (2016) 50-61.
- [19] R. Yousefi, M.R. Mahmoudian, A. Sa'aeidi, M. Cheraghizade, F. Jamali-Sheini, M. Azarang, Effect of annealing temperature and graphene concentrations on photovoltaic and NIR-detector applications of PbS/rGO nanocomposites, *Ceramics International*, **42** (2016) 15209-15216.
- [20] M. Yoshimura, J.-i. Kase, S. Sōmiya, Oxidation of SiC powder by high-temperature, high-pressure H_2O , *Journal of Materials Research* **1** (2011) 100-103. 10.1557/JMR.1986.0100.
- [21] M. Gherrab, V. Garnier, S. Gavarini, N. Millard-Pinard, S. Cardinal, Oxidation behavior of nano-scaled and micron-scaled TiC powders under air, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **41** (2013) 590-596.
- [22] P. Gabbott, *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Wiley2008.
- [1] W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas "Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environments." *Scripta materialia*, **129** (2017) 94-99.
- [2] E. Wuchina, A. Bellosi. "Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications." *Proceedings of the the Electrochemical Society Symposium, August*. (2008).
- [3] K. Hackett, Sh. Verhoef, R. A. Cutler, D. K. Shetty. "Phase constitution and mechanical properties of carbides in the Ta-C system." *Journal of the American Ceramic Society* , **10** (2009) 2404-2407.
- [4] S. Arironang, W. S. Ezha Kurniasari, R. Juhana , T. Herawan, Analyzing tantalum carbide (TaC) and hafnium carbide (HfC) for spacecraft material. In *Recent Trends in Manufacturing and Materials Towards Industry 4.0: Selected Articles from iM3F 2020*, (2021) 925-933.
- [5] S. Oyama, Introduction to the chemistry of transition metal carbides and nitrides, Chapman and Hall, (1996).
- [6] Justin, J. F. (2013, May). Sintering and properties of Ultra High Temperature Ceramics for aerospace applications. In *ODAS* (2013).
- [7] A. Kalluri, "Spark Plasma Sintering of Tantalum Carbide and Graphen Reinforced Tantalum Carbide Composites," *Thesis for Master of Science, Oklahoma State University*, (2012).
- [8] P.D.F. ICDD, International Centre for Diffraction Data, Powder Diffraction File, Newtown Square, Pennsylvania, USA, (1997).
- [9] W. C. Yohe and A. L. Ruoff, "Ultrafine-Grain Tantalum Carbide by High Pressure Hot Pressing," *Ceram. Bull.* , **12** (1978) 647-651.
- [10] M. H. Leipold and P. F. Becher, "Pressure-Densification in Tantalum Carbide," *Ceram. Bull.* , **7** (1970) 641-651
- [11] L. Silvestroni, A. Bellosi, C. Melandri, D. Sciti, J.X. Liu, G.J. Zhang, "Microstructure and properties of HfC and TaC-based ceramics obtained by ultrafine powder," *Journal of the European Ceramic Society*, **4** (2011) 619–627.
- [12] O. Cedillos-Barrazaa, S. Grasso, N. Al Nasiri, D. D. Jayaseelan, M. J. Reece, W. E. Lee, "Sintering behaviour, solid solution formation and characterisation of TaC, HfC and TaC-HfC fabricated by spark plasma sintering," *Journal of the European Ceramic Society*, **7** (2016) 1539–1548.