

# تولید پودر کاربید کروم ( $Cr_3C_2$ ) به روش‌های سنتز احتراقی و مکانوشیمیایی

ابوالفضل امیر کاوئی\*<sup>۱</sup> و علی سعیدی<sup>۲</sup>

۱- مربی، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد

۲- استاد، دانشگاه صنعتی اصفهان

\*abolfazlamirkaveh@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۰۹/۲۸، تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹/۰۱/۱۷)

## چکیده

در این تحقیق سنتز احتراقی و مکانوشیمیایی کاربید کروم  $Cr_3C_2$  با استفاده از پودرهای اکسید کروم، آلومینیوم و کربن انجام گردید. مشخصه‌یابی محصولات تشکیل شده با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) صورت پذیرفت. بررسی‌ها در مورد سنتز احتراقی نشان داد که بدون فعال‌سازی مکانیکی، تنها واکنش آلومینوترمی احیای اکسید کروم انجام می‌گردد و محصول نهایی کروم و آلومینا می‌باشد. در شرایطی که پودرهای اولیه به مدت دو ساعت فعال‌سازی مکانیکی (آسیاب کاری) شوند، واکنش‌ها کامل شده و کاربید کروم ( $Cr_3C_2$ ) تولید می‌شود. نتایج سنتز مکانوشیمیایی نشان داد که حین سنتز، واکنش آلومینوترمی به صورت تدریجی انجام می‌شود به طوری که پس از ۵ ساعت آسیاب کاری به دلیل احیای اکسید کروم توسط آلومینیوم و انحلال کربن در شبکه کروم فلزی، پیک‌های ضعیفی مربوط به کاربید کروم مشاهده گردید. نتایج فازبندی نشان داد که محصول کاربید کروم  $Cr_3C_2$  پس از حدود ۷ ساعت آسیاب کاری تشکیل می‌گردد. آلومینا که محصول جانبی این واکنش می‌باشد به صورت آمورف تشکیل شد که پس از زینتر کردن پودر در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت به صورت کریستالی در نمودار پراش اشعه ایکس ظاهر گردید.

## واژه‌های کلیدی:

سنتز احتراقی، سنتز مکانوشیمیایی، کاربید کروم، آلومینوترمی.

## ۱- مقدمه

اینکه مجموعه‌ای از خواص از جمله سختی بالا، مقاومت پوششی بسیار عالی، دانسیته کم و پایداری شیمیایی خوب را دارا می‌باشد، بسیار حائز اهمیت است [۱]. این ترکیب مقاومت بسیار بالایی در مقابل خوردگی و اکسیداسیون تا دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد از خود نشان می‌دهد و در ۱۸۱۳ درجه سانتی‌گراد

کاربید کروم یکی از کاربیدهای گروه ششم جدول تناوبی می‌باشد که به دلیل خواص منحصر به فرد، در چند دهه گذشته مورد توجه مهندسين و صنایع مختلف قرار گرفته است. از میان کاربیدهای کروم ( $Cr_3C_2$ ,  $Cr_7C_3$ ,  $Cr_{23}C_6$ ),  $Cr_3C_2$  از نظر

آلیاژ برنج با استفاده از پودرهای ZnO، CuO، آلومینیوم، کربن [۱۰] و تولید نانو کامپوزیت Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با استفاده از مخلوط ترمیت گزارش شده است [۱۱]. با وجود اینکه تحقیقات زیادی در رابطه با تولید مواد مختلف به وسیله این دو روش انجام شده است اما در زمینه تولید کاربیدها به خصوص کاربید کروم، مطالعه علمی چندانی صورت پذیرفته است. هدف از این تحقیق تولید کاربید کروم به روش سنتز احتراقی و مکانوشیمیایی با استفاده از واکنش آلومینوترمی است.

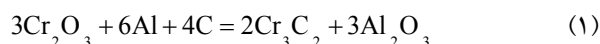
## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- مواد و تجهیزات

مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق شامل پودر اکسید کروم با خلوص ۹۹/۹۶٪، پودر آلومینیوم با خلوص ۹۹/۹۹٪، پودر کربن با خلوص ۹۹/۸٪ (همگی ساخت شرکت مرک<sup>۴</sup> آلمان) و الکل اتانول جهت ایجاد چسبندگی بین پودرها قبل از متراکم‌سازی بود. از تجهیزاتی شامل ترازوی دیجیتالی مدل کالج<sup>۵</sup> با دقت ۰/۰۰۱ گرم برای توزین پودر، پرس سرد ۱۲ تنی با توان اعمال فشار ۳۱۵ Kg/cm<sup>۲</sup> جهت متراکم‌سازی پودر اولیه، دستگاه خشک‌کن و دستگاه آسیاب سیاره‌ای گلوله‌ای جهت فعال‌سازی پودر اولیه و آلیاژسازی مکانیکی استفاده گردید. اشتعال نمونه نیز با استفاده از یک مشعل استیلنی انجام شد. سنتز مکانوشیمیایی در آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای با سرعت چرخش محفظه ۶۰۰ دور بر دقیقه، با نسبت وزنی گلوله به پودر برابر ۲۰ و تحت اتمسفر آرگون انجام گردید. برای بررسی نمونه‌ها و تعیین فازهای تشکیل شده، از میکروسکوپ نوری مدل OLYMPUS CK40M و دستگاه آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Germany استفاده گردید. در این دستگاه برای آنالیز از تیوب Cu، فیلتر نیکل و تابش Cu- $\alpha$  با طول موج ۱/۵۴۰۶ آنگستروم استفاده شد. زاویه شروع آنالیز  $2\theta = 20^\circ$ ، زاویه پایان  $2\theta = 80^\circ$ ، نرخ روبش ۰/۰۵ و اندازه گام روبش ۰/۰۵ درجه انتخاب گردید. آنالیز با ولتاژ ۴۰ KV و جریان ۳۰ میلی آمپر انجام شد.

تجزیه می‌شود. این ماده در تولید پوشش‌های اسپری حرارتی نیز به کار برده می‌شود و سخت‌تر از فولاد می‌باشد. وقتی که این ماده با یک زمینه فلزی همراه شود، پوشش‌های مقاوم به خوردگی و سایش به دست می‌آید که از لحاظ قیمت مناسب بوده و برای ایجاد پوشش نیز آسان می‌باشد. این پوشش‌ها از طریق اسپری حرارتی و جوشکاری بر روی سطح اعمال می‌شوند. عمده کاربردهای کاربیدهای کروم شامل پودر اسپری حرارتی برای کاربردهای مقاوم به خوردگی و سایش [۲ و ۳] و قسمت‌های مختلف ماشین، الکترودهای جوشکاری برای روکش کردن سخت، وسائل ویژه با حداکثر مقاومت شیمیایی، تقویت‌کننده‌های مواد کامپوزیتی، جایگزین پوشش‌های معمول از قبیل کروم سخت و ایجاد پوشش بر روی الیاف کربن جهت افزایش ترشوندگی الیاف می‌باشد [۴]. کاربیدهای کروم به روش‌های مختلفی مانند ذوب و سریع سرد کردن [۵]، فرآیند ترمیت<sup>۱</sup> [۶]، واکنش کربومیزومتری، کربوره کردن<sup>۲</sup> فلز کروم و اکسید کروم [۷] و ترکیب آلیاژسازی مکانیکی و عملیات حرارتی بعدی [۸]، قابل تولید هستند. استفاده از این روش‌ها برای تولید کاربید کروم اغلب نیاز به دماهای بالا و زمان‌های طولانی دارد. سنتز احتراقی از جمله روش‌های تولید مواد پیشرفته می‌باشد که به دلیل سادگی تجهیزات، هزینه پایین و سرعت تولید بالا در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. در مورد سنتز احتراقی، در مراجع مختلف تنها به استفاده از روش آلومینوترمی برای تولید کروم فلزی خالص از اکسید آن اشاره شده است. تولید کاربیدهای واندیوم (VC و V<sub>2</sub>C) با استفاده از پودرهای اولیه اکسید واندیوم (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)، آلومینیوم و کربن و تحت شرایط واکنش خودانتشاری<sup>۳</sup> (SHS) گزارش گردید [۹]. روش سنتز مکانوشیمیایی نیز مزایایی همچون انجام واکنش در حالت جامد، خلوص بالای محصول، تولید مواد با ساختارهای مختلف و ایجاد پودرهای دانه‌ریز برای مصارف بعدی را دارد. بسیاری از ترکیباتی که به روش‌های دیگر قابل تولید نمی‌باشند، به‌وسیله سنتز مکانوشیمیایی قابل تولید هستند. سنتز مکانوشیمیایی با استفاده از واکنش آلومینوترمی در تولید مواد مختلفی از جمله

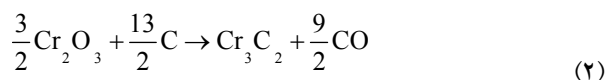
میزان پنج درصد بیش از حد استوکیومتری انتخاب شدند. نمونه‌های هفت گرمی به همراه پنج گلوله فولادی در محفظه آسیاب قرار گرفته و تحت اتمسفر آرگون در زمان‌های مختلف ۲، ۵، ۷ و ۱۰ ساعت آسیاب کاری شدند.



### ۳- نتایج و مباحث

#### ۳-۱- سنتز احتراقی

سنتز خودانتشاری نمونه تحت دو شرایط استفاده از پودر اولیه بدون آسیاب کاری و آسیاب کاری شده به مدت دو ساعت انجام شد.



$$\Delta G^\circ = 1078190 - 777.94T \quad (\text{J})$$



$$\Delta G^\circ = -1676000 + 320T \quad (\text{J})$$

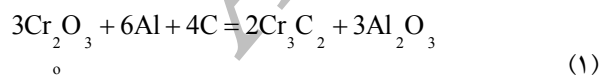


$$\Delta G^\circ = -1120300 + 260T \quad (\text{J})$$



$$\Delta G^\circ = -111700 - 87.65T \quad (\text{J})$$

با در نظر گرفتن روابط (۲)، (۳)، (۴) و (۵) و ترکیب روابط و انجام محاسبات ترمودینامیکی، تغییر انرژی آزاد واکنش (۱) به صورت زیر به دست می‌آید:



$$\Delta G^\circ = 1494580 - 587T \quad (\text{J})$$

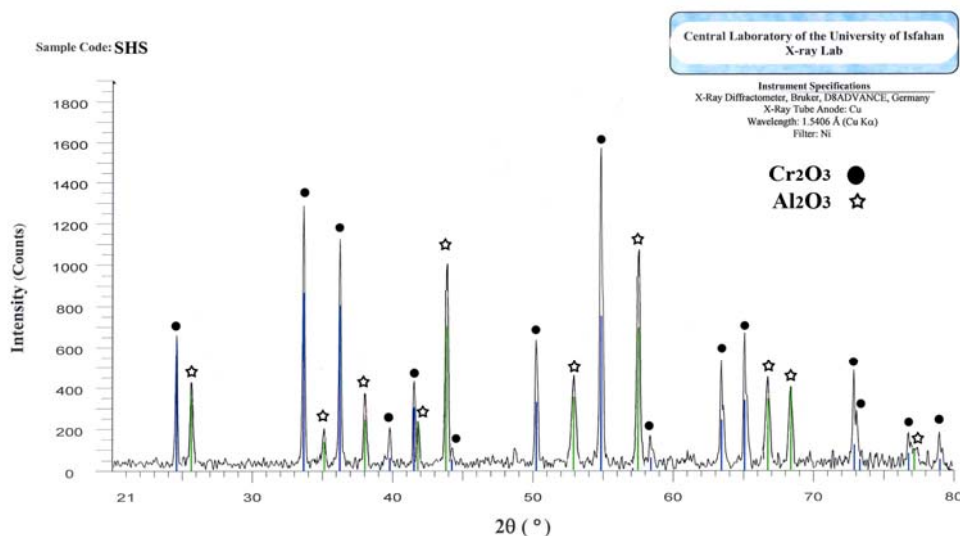
بر این اساس، دمای آدیباتیک واکنش برابر با ۲۵۴۶ K (۲۲۷۳ درجه سانتی‌گراد) می‌باشد. این دما از معیار خودانتشاری بودن مرزانوف (دمای ۱۸۰۰ K) خیلی بیشتر است و واکنش به راحتی تحت شرایط SHS انجام می‌شود. شکل (۱) نمونه قبل و پس از سنتز خودانتشاری را نشان می‌دهد.



شکل (۱): نمونه قبل و پس از سنتز خودانتشاری.

#### ۳-۲- روش انجام آزمایش

برای تهیه نمونه در سنتز احتراقی، ابتدا مقدار ۷ گرم از پودرهای اکسید کروم، کربن و آلومینیوم مطابق واکنش (۱) توزین شدند. به دلیل تأثیر مقدار آلومینیوم بر گرمایی واکنش آلومینوترمی [۹] و همچنین به منظور جبران تلفات کربن، مقدار آلومینیوم و کربن به میزان پنج درصد بیش از حد استوکیومتری انتخاب شدند. پس از مخلوط‌سازی پودرها با اتانول، مخلوط تحت فشار  $50 \text{ Kg/cm}^2$  پرس سرد شد. نمونه به دست آمده (قطر ۱۰ و ارتفاع تقریباً ۱۵ میلی‌متر) بعد از خارج‌سازی از قالب به مدت نیم ساعت در آون در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته و کاملاً خشک گردید. سپس نمونه‌ها تحت اتمسفر محیط و یا زیر پودر آلومینا برای محافظت از اتمسفر، توسط مشعل استیلنی مشتعل گردیدند. روش مشعل استیلن یا احتراق کردن نمونه از یک انتها برای سنتز خودانتشاری به کار می‌رود. در این روش به کمک گرمای ناچیز اولیه، واکنش به طور خود به خودی انجام می‌شود. در صورت استفاده از کوره با اتمسفر کنترل شده نیز امکان انجام واکنش وجود دارد که شرایط مربوط به آن می‌تواند در کارهای آتی بررسی گردد. در یک سری از آزمایش‌ها برای فعال‌سازی مکانیکی پودر قبل از تولید نمونه، پودرهای اولیه به مدت ۲ ساعت تحت اتمسفر آرگون و به وسیله دستگاه آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای آسیاب شدند. در مورد سنتز مکانوشیمیایی نیز پودرهای اولیه طبق واکنش (۱) و با مقدار آلومینیوم و کربن به



شکل (۲): نمودار پراش اشعه ایکس نمونه سنتز احتراقی بدون فعال‌سازی پودر اولیه.

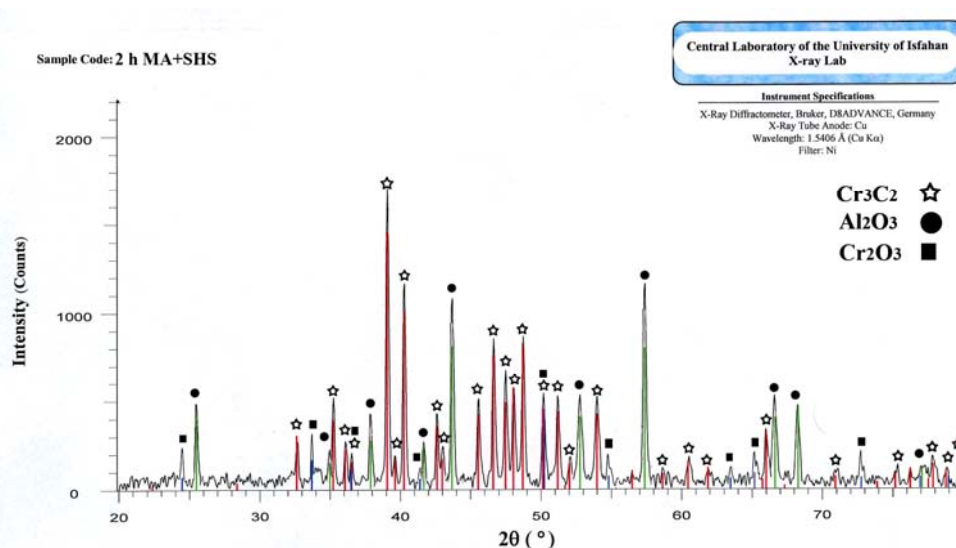
(روش MASHS) [۱۲]. یکی از مزیت‌های دیگر آن، که در این تحقیق مورد توجه قرار گرفته است، ایجاد ساختار لایه‌ای و انحلال مواد در حالت جامد می‌باشد. در صورت آسیاب‌کاری پودر اولیه، کربن به صورت آزاد در معرض اکسیژن قرار نمی‌گیرد. در این سری از آزمایش‌ها برای کنترل بیشتر اتمسفر و جلوگیری از نفوذ اکسیژن، نمونه قبل از سنتز در زیر پودر آلومینا قرار گرفت. شکل (۳) نمودار پراش اشعه ایکس نمونه سنتز شده تحت این شرایط را نشان می‌دهد. همانطوری که مشاهده می‌گردد، فاز کاربید کروم ( $Cr_3C_2$ ) به همراه محصول جانبی  $Al_2O_3$  تشکیل شده است. پیک‌های اصلی مربوط به کاربید کروم در زوایای  $2\theta$  برابر  $39/27$ ،  $36/8$ ،  $35/12$ ،  $32/82$ ،  $41/47$ ،  $48/92$ ،  $48/22$ ،  $47/67$ ،  $46/82$ ،  $45/77$ ،  $43/17$ ،  $42/82$  و  $66/17$  درجه وجود دارند. وجود پیک‌های ضعیف اکسید کروم در زوایای  $2\theta$  برابر  $33/62$ ،  $36/22$ ،  $54/87$ ،  $63/52$  و  $65/1$  و  $72/8$  درجه نشان می‌دهد که مقداری اکسید کروم در نمونه حضور دارد. وجود اکسید کروم ناشی از عدم واکنش مواد اولیه نمی‌باشد بلکه به دلیل اکسید شدن مجدد کروم فلزی تولید شده حین واکنش است که با کنترل بیشتر اتمسفر می‌توان از تشکیل آن جلوگیری نمود.

### ۳-۱-۱- واکنش SHS بدون فعال‌سازی پودر اولیه

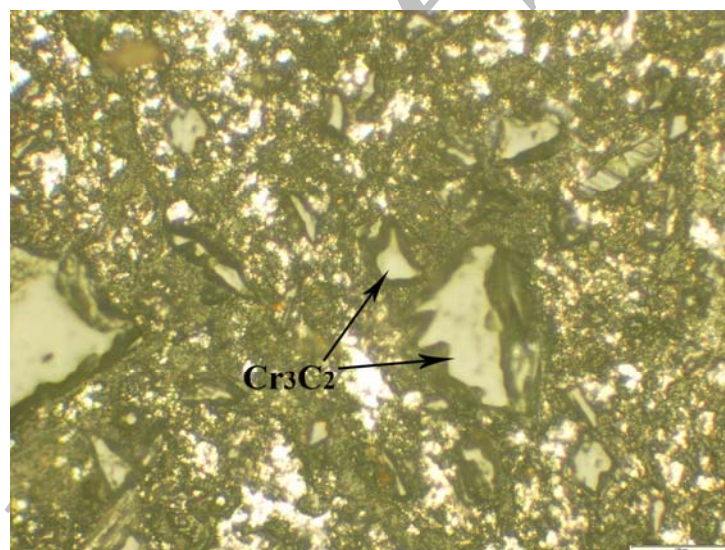
شکل (۲) نمودار پراش اشعه ایکس نمونه به دست آمده پس از سنتز خودانتشاری را نشان می‌دهد. همانطوری که مشاهده می‌شود در این نمودار دو فاز اصلی اکسید کروم و  $Al_2O_3$  وجود دارند. مشاهدات عینی از انجام واکنش به صورت خودانتشاری و فازهای تشکیل شده نشان می‌دهد که تنها واکنش آلومینوترمی رخ داده است. بدین صورت که در اثر گرمای اولیه وارد شده به نمونه، آلومینیوم ذوب شده و با اکسید کروم واکنش داده است. به دلیل گرمازا بودن این واکنش، جبهه احتراقی نیز به صورت خودانتشاری پیش رفته و همزمان به دلیل وجود اکسیژن، کروم فلزی تولید شده و کربن نیز اکسید می‌گردند. در این شرایط کربن گرمای اضافی را برای پیش روی واکنش فراهم می‌کند و هیچ تأثیری بر محصول واکنش ندارد. از این رو دو محصول اصلی واکنش شامل آلومینا (اکسید آلومینیوم) و کاربید کروم می‌باشند.

### ۳-۱-۲- واکنش SHS با استفاده از پودرهای فعال‌سازی شده مکانیکی

فعال‌سازی مکانیکی از طریق آسیاب‌کاری یکی از روش‌های افزایش انرژی سطحی و کاهش دمای آدیاباتیک برای سنتز احتراقی مواد با گرمازایی واکنش کم می‌باشد



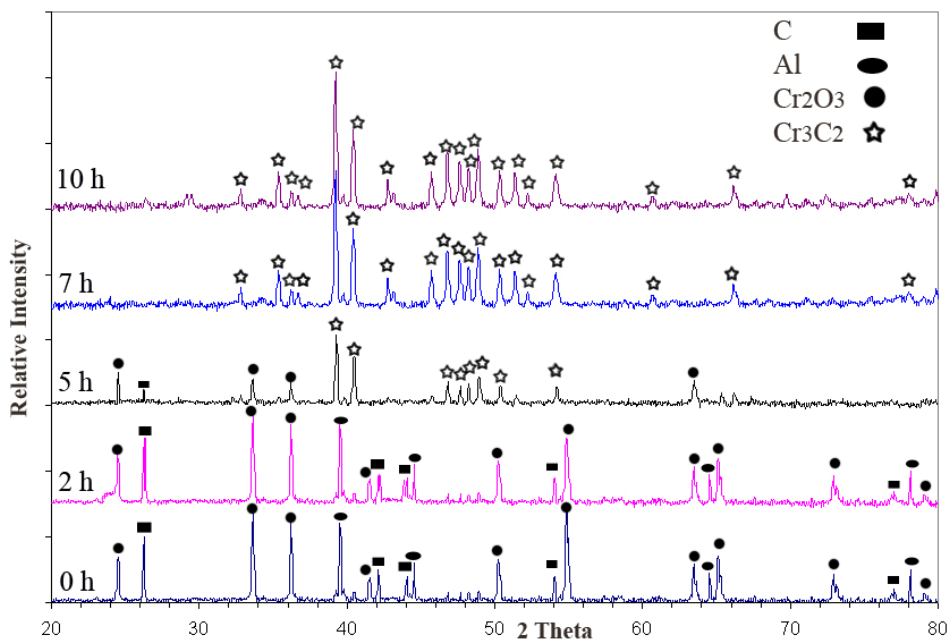
شکل (۳): نمودار پراش اشعه ایکس نمونه سنتز احتراقی با ۲ ساعت فعال‌سازی پودر اولیه.



شکل (۴): توزیع و اندازه فاز کاربید کروم در نمونه پس از سنتز خودانتشاری.

شکل (۴) تصویر میکروسکوپ نوری از نمونه پولیش و اچ شده را نشان می‌دهد. همانطوری که مشاهده می‌شود کاربید کروم به صورت ذرات درشت با ابعاد در محدوده ۴۰ تا ۲۰۰  $\mu\text{m}$  در زمینه پراکنده شده است. فاز زمینه که محصول جانبی تولید کاربید کروم یعنی آلومینا می‌باشد دارای تخلخل بوده و به خوبی مشاهده نمی‌گردد.

محققان دیگری نیز که از روش مکانیکی-حرارتی برای تولید کاربید کروم استفاده نمودند، تشکیل  $\text{Cr}_2\text{C}_3$  و  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  را به همراه  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{Cr}$  گزارش کردند [۸]. یکی از دلایل تشکیل کاربید کروم  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  در کار آنها می‌تواند مربوط به عدم وجود کربن کافی برای واکنش باشد. در مقایسه با کار آنها، در تحقیق حاضر تنها محصول کاربید کروم  $\text{Cr}_2\text{C}_3$  تولید گردید.



شکل (۵): مقایسه نمودارهای پراش اشعه ایکس پس از زمان‌های مختلف آسیاب کاری.

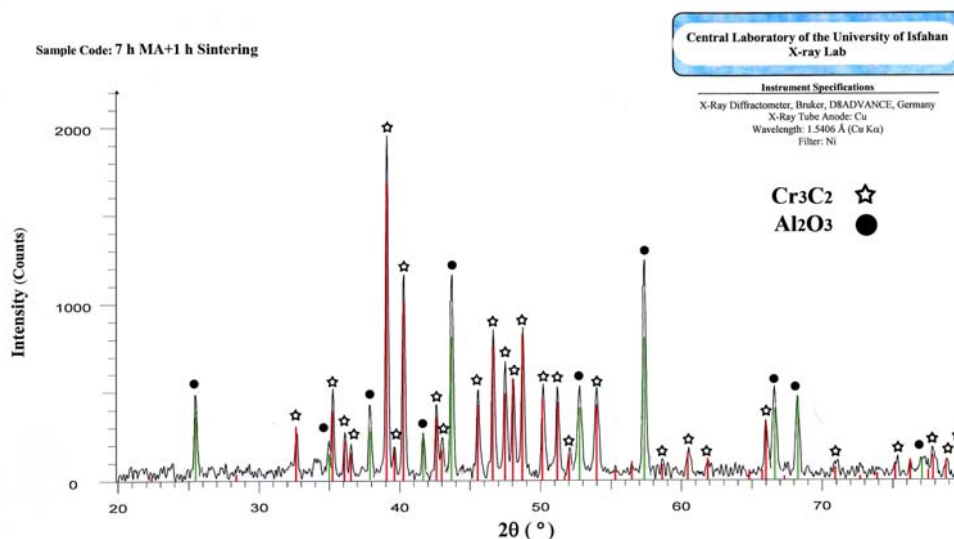
بیشتر شده است. در نمودار پراش اشعه ایکس نمونه ۵ ساعت آسیاب شده پیک‌های ضعیفی مربوط به کاربید کروم  $Cr_3C_2$  در زوایای  $2\theta$  برابر  $39/275$ ،  $40/475$ ،  $46/825$ ،  $47/675$ ،  $48/225$  و  $48/925$  درجه ظاهر شدند و شدت پیک‌های اکسیدی نیز کاهش یافت. وجود پیک‌های ضعیف کاربید کروم و باقی ماندن پیک‌های اصلی اکسید کروم بیانگر شروع واکنش تولید کاربید است. حذف پیک‌های کربن می‌تواند مربوط به خصوصیت فیزیکی نرم بودن آن و آمورف شدن تحت شرایط آسیاب کاری باشد. آمورف شدن کربن در حین آسیاب کاری در مراجع دیگر نیز گزارش شده است [۱۰]. پس از ۷ ساعت پیک‌های مربوط به کاربید کروم شدت بیشتری یافته و چندین پیک در زوایای  $2\theta$  برابر  $32/82$ ،  $35/42$ ،  $42/82$ ،  $43/17$ ،  $45/77$  و  $66/17$  درجه ظاهر می‌گردند. با افزایش زمان آسیاب کاری تا ۱۰ ساعت هیچ تغییری در نمودار پراش اشعه ایکس مشاهده نشد. بر این اساس می‌توان گفت که واکنش تولید کاربید کروم پس از ۷ ساعت کامل شده است. در نمودار پراش اشعه ایکس نمونه ۷ و ۱۰ ساعت آسیاب کاری شده اثری از محصول جانبی آلومینا مشاهده

بر اساس نتایج به دست آمده، تولید کاربید کروم به روش سنتز خودانتشاری تنها در شرایط استفاده از پودر فعال‌سازی شده مکانیکی امکان‌پذیر است. در مقایسه با دیگر روش‌های تولید برای کاربید کروم، از جمله واکنش مخلوط  $Cr-C$  در  $1400$  تا  $1800$  درجه سانتی‌گراد برای زمان‌های طولانی (۲۰ تا ۴۰ ساعت تحت اتمسفر احیایی) [۱۳] و ترکیب آلیاژسازی مکانیکی (تا چند ساعت) و عملیات حرارتی بعدی در زمان و دماهای بالا [۸]، روش سنتز احتراقی بر پایه آلومینوترمی که در این پروژه استفاده گردید دارای چندین مزیت می‌باشد. از جمله مزایای آن می‌توان به زمان کمتر فرآیند (در حد چند ثانیه) تجهیزات ساده و آسان و عدم نیاز به صرف انرژی بالا اشاره نمود.

### ۳-۲- سنتز مکانوشیمیایی

نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس پس از زمان‌های مختلف آسیاب کاری در شکل (۵) نشان داده شده است. از نمودار پراش اشعه ایکس نمونه ۲ ساعت آسیاب شده مشاهده می‌شود که پس از این زمان هیچ گونه واکنشی رخ نداده است و تنها پهنای پیک‌ها به دلیل ریز شدن ذرات و افزایش کرنش داخلی شبکه،





شکل (۶): نمودار پراش اشعه ایکس نمونه آسیاب شده به مدت ۷ ساعت و زینتر شده در  $1100^{\circ}C$ .

صورت کاربید کروم بلورین تولید می‌شود ولی آلومینا محصول جانبی واکنش در طی فرآیند است. تشکیل آلومینای آمورف حین سنتز مکانوشیمیایی آلومیناید آهن با استفاده از پودر اکسید آهن توسط محققان دیگری نیز گزارش شده است [۱۱]. حین آسیاب کاری در اثر برخورد گلوله‌ها و ایجاد تغییر فرم شدید، افزایش دمای موضعی و افزایش نقایص شبکه رخ می‌دهد و باعث می‌شود که واکنش آلومینوترمی به صورت تدریجی و در حالت جامد انجام گردد. با احیا شدن اکسید کروم توسط آلومینیوم، کربن موجود که در اثر آسیاب کاری به صورت تقریباً آمورف در آمده است با کروم فلزی واکنش می‌دهد. این واکنش نیز به صورت تدریجی و با مکانیزم انحلال کربن در شبکه کروم فلزی و سپس تشکیل کاربید کروم روی می‌دهد. به دلیل وجود اتمسفر آرگون، امکان اکسید شدن کروم فلزی پس از واکنش آلومینوترمی وجود ندارد و کربن موجود در سیستم نیز نمی‌تواند از بین رود.

در مقایسه با دیگر روش‌های تولید برای کاربید کروم، از جمله واکنش کربوترمی مخلوط  $Cr-C$  در  $1400$  تا  $1800$  درجه سانتی‌گراد برای زمان‌های طولانی ( $20$  تا  $40$  ساعت تحت اتمسفر احیایی) [۸ و ۱۳]، در روش سنتز مکانوشیمیایی با استفاده

نگردید و تنها افزایش زمینه در نمودارهای پراش اشعه ایکس آشکار بود. دلیل افزایش مقدار زمینه در نمودار پراش اشعه ایکس، تشکیل فاز آلومینا به صورت آمورف می‌باشد. برای تأیید این مطلب، پودرهای به دست آمده پس از ۷ ساعت آسیاب کاری به مدت یک ساعت در دمای  $1100$  درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر آرگون قرار گرفت. نمودار پراش اشعه ایکس نمونه پس از زینترینگ در شکل (۶) نشان داده شده است. همانطوری که مشاهده می‌شود دو فاز کاربید کروم ( $Cr_3C_2$ ) و محصول جانبی  $Al_2O_3$  در نمودار ظاهر گردیده‌اند. بر خلاف نمودار پراش اشعه ایکس نمونه قبل از زینترینگ که مقدار زمینه زیاد داشت، این نمودار زمینه کمتر و پیک‌های واضح‌تری دارد. دلیل این مسئله نیز مربوط به بلورین شدن آلومینا، آزاد شدن کرنش شبکه و افزایش اندازه دانه می‌باشد.

ممکن است که مقداری از کاربید کروم تشکیل شده نیز آمورف باشد زیرا با زینتر کردن نمونه، پیک‌های مربوط به کاربید کروم نیز به طور واضح‌تری مشاهده می‌شوند. ولی دلیل این مسئله را می‌توان این طور بیان کرد که ماده اولیه واکنش (اکسید کروم) بلورین بوده است و پس از احیا به وسیله آلومینیوم، فلز کروم بلورین حاصل می‌شود و در اثر فرآیند نفوذ کربن در شبکه به

اضافی را برای پیش روی واکنش فراهم می کند و هیچ تأثیری بر محصول واکنش ندارد. فعال سازی مکانیکی پودر اولیه به مدت دو ساعت توسط آسیاب گلوله ای سیاره ای باعث شد که در نمونه، کربن آزاد برای واکنش وجود نداشته باشد. به همین دلیل واکنش تولید کاربید کروم از کروم فلزی به طور همزمان با واکنش آلومینوترمی انجام شد. دمای آدیباتیک بالای واکنش (۲۲۷۳ درجه سانتی گراد) و تغییرات ساختاری پودر اولیه در اثر فعال سازی مکانیکی باعث تولید همزمان کاربید کروم در این تحقیق شد. آنالیز پراش اشعه ایکس نشان داد که تنها محصول کاربیدی به دست آمده،  $Cr_3C_2$  می باشد و هیچ یک از دیگر کاربیدهای کروم در شرایط انتخاب شده تشکیل نمی گردند. در مورد سنتز مکانوشیمیایی در اثر برخورد گلوله ها و ایجاد تغییر فرم شدید، افزایش دمای موضعی و افزایش نقایص شبکه، واکنش آلومینوترمی به صورت تدریجی و در حالت جامد انجام می گردد. نتایج فازبندی نشان داد که محصول کاربید کروم  $Cr_3C_2$  پس از حدود ۷ ساعت آلیاژسازی مکانیکی تشکیل می گردد. آلومینا که محصول جانبی این واکنش می باشد به صورت آمورف تشکیل شد که پس از زینترینگ پودر در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت به صورت کریستالی در نمودار پراش اشعه ایکس ظاهر گردید.

## ۵- مراجع

- [1] P. Hugh, Handbook of Refractory Carbides and Nitrides, New Jersey, pp. 100-117, 1996.
- [2] J. Romero and A. Lousa, "Nanometric Chromium/Chromium Carbides Multilayers for Tribological Application", Surface and Coating Technology, Vol. 163, pp. 392-397, 2003.
- [3] J. Esteve and J. Romero, "Cathodic Chromium Carbide Coating for Die Application", Surface and Coating Tech., Vol. 188, pp. 506-510, 2004.
- [4] A. Omayma, M. H. Abou Tabl, Z. Abdel Hamid and S. F. Mostafa, "Electroplating of Chromium and Cr-Carbide Coating for Carbon Fiber", Surface & Coatings Technology 201, pp. 1357-1362, 2006.
- [5] A. Inoue and T. Masumoto, "Formation of None Equilibrium  $Cr_3C$  Carbide in Cr-C Binary Quenched Rapidly from the Melt", Scripta Metallurgica, Vol. 13, pp. 711-715, 1979.

از واکنش آلومینوترمی دیگر نیازی به دما و زمان بالا نمی باشد و فرآیند سنتز با توجه به انرژی اکتیواسیون بالای واکنش انجام می گردد. با وجود بالا بودن دمای آدیباتیک (۲۲۷۳ درجه سانتی گراد بر طبق محاسبات ترمودینامیکی انجام شده در این تحقیق)، واکنش آلومینوترمی به صورت تدریجی انجام گردید. این در حالی است که محققان دیگری [۱۰] گزارش کردند که دمای آدیباتیک واکنش، معیاری برای انجام واکنش مکانوشیمیایی به صورت آبی یا تدریجی است. بر طبق گزارش آنها در دمای آدیباتیک بالای  $1800\text{ K}$  (دمای معیار مرزانوف)، واکنش مکانوشیمیایی به صورت آبی انجام می شود. با وجود اینکه دمای آدیباتیک سیستم در نظر گرفته شده در کار حاضر در حدود  $2550\text{ K}$  محاسبه گردید، مکانیزم واکنش آلومینوترمی به صورت تدریجی بود. به طوریکه پس از ۵ ساعت آسیاب کاری، پیک های ضعیفی مربوط به کاربید کروم مشاهده گردید و پس از ۷ ساعت، تولید کاربید کروم به طور کامل انجام شد. در مورد سنتز مکانوشیمیایی نیز تنها محصول کاربید کروم  $Cr_3C_2$  به دست آمد. این در حالی است که در برخی روش های دیگر تولید محصول های میانی به همراه کاربید کروم [۱۳] و تولید دیگر فازهای کاربیدی گزارش گردیده است [۸]. همچنین به دلیل ناکافی بودن مقدار آلومینیوم برای تشکیل ترکیب های بین فلزی در سیستم Cr-Al، این ترکیبات در پراش اشعه ایکس مشاهده نگردید.

## ۴- نتیجه گیری

تولید کاربید کروم از اکسید کروم به روش سنتز MASHS و سنتز مکانوشیمیایی بر پایه واکنش آلومینوترمی امکان پذیر است. در مورد سنتز احتراقی می توان گفت در اثر گرمای اولیه وارد شده به نمونه، آلومینیوم ذوب شده و با اکسید کروم واکنش می دهد. در شرایط استفاده از پودر فعال سازی نشده، به دلیل گرمازا بودن این واکنش، جبهه احتراقی به صورت خودانتشاری پیش رفته و همزمان به دلیل وجود اکسیژن، کروم فلزی تولید شده و کربن نیز اکسید می گردند. در این شرایط کربن، گرمای



## ۶- پی‌نوشت

- 1- Thermit Process
- 2- Carburization
- 3- Self-Propagating High-Temperature Synthesis
- 4- Merck
- 5- College
- 6- Mechanically Activated Self-Propagating High-Temperature Synthesis

- [6] K. Hirota, K. Mitani and M. Yoshinoma, "Simultaneous Synthesis and Consolidation of Chromium ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  and  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) Carbides by Pulsed Electric-Current Pressure Sintering", *Mat. Sci and Eng A.*, Vol. 399, pp. 154-160, 2005.
- [7] S. Loubiere and Ch. Laurent, "A Metastable Chromium Carbide Powder by Carburization of a Metastable of Chromium Oxide", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 234, pp. 889-895, 1997.
- [8] O. Mitsuyuki Cintho and E. Aparecida Peixoto Favilla, "Mechanical - Thermal Synthesis of Chromium Carbides", *Journal of Alloys and Compounds*, 439, pp. 189-195, 2007.
- [9] R. Venugopalan and D. Sathiyamoorthy, "Investigation Through Factorial Design on Novel Method of Preparing Vanadium Carbide Using Carbon During Aluminothermic Reduction", *Journal of Materials Processing Technology* 176, pp. 133-139, 2006.
- [10] M. S. Marashi and J. Vahdati Khaki, "The Effect of Aluminothermic Reaction on the Progress of Carbothermic Reaction in Simultaneous Mechanochemical Reduction of  $\text{CuO}$  and  $\text{ZnO}$ ", *Journal of Alloys and Compounds* 482, pp. 522-525, 2009.
- [11] M. Khodaei, M. H. Enayati and F. Karimzadeh, "Mechanochemically Synthesized  $\text{Fe}_3\text{Al-Al}_2\text{O}_3$  Nanocomposite", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 467, pp. 159-162, 2009.
- [12] S. Paris, E. Gaffet, F. Bernard and Z. A. Munir, "Spark Plasma Synthesis from Mechanically Activated Powders: a Versatile Route for Producing Dense Nanostructured Iron Aluminides", *Scripta Materialia* 50, pp. 691-696, 2004.
- [13] A. Popov, P. N. Ostriuk and M. M. Gasik, "Thermodynamics of Reduction and Carbide Formation in the Cr-C-O System", *Izv Vyssh Uchebn Zaved Chrn Metall*, 29, pp. 1-3, 1986.

Archive of Science