تاثیر روش تولید نانوکامپوزیت آلومینا/دیبوراید تیتانیم بر رفتار تفجوشی و خواص قطعه تولید شده

امین ربیعیزاده*'، ابوالقاسم عطایی و علی محمد هادیان

چکیدہ

واژههای کلیدی: نانوکامپوزیت، پرس گرم، آلومینا، دیبوراید تیتانیم، سل- ژل، مکانوشیمیایی.

۱- مربی گروه مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شیراز، گروه مهندسی مواد، شیراز، ایران.

۲- استاد دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکدههای فنی دانشگاه تهران، تهران، ایران.

۳– دانشیار دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکدههای فنی دانشگاه تهران، تهران، ایران.

^{*-} نویسنده مسئول مقاله: a.rabiezadeh@gmail.com

پیشگفتار

مواد مرکب زمینه سرامیکی دستهای از مواد سرامیکی هستند که فاز دوم بمنظور تغییر خواص زمینه یا فاز تقویت کننده به آنها افزوده می شود. در مواد مرکب خصوصیات زمینه و فاز تقویت کننده با هم ترکیب شده تا خواص جدید و متفاوتی ایجاد کند [۱و۲]. سرامیکهای مهندسی دما بالا به آن دسته از سرامیکها گفته می شود که قابلیت استفاده در دماهای متوسط تا دماهای بالا (بیشتر از ^oC ۵۵۰)، تنشهای کم تا زیاد و محیطهای به شدت اکسیدکننده و خورنده را داشته باشند [۳و۴]. در این میان، آن دسته از سرامیکهایی که دمای ذوب آنها بیش از ℃ ۳۰۰۰ می باشد، به عنوان سرامیکهای فوق دمای بالا شناخته می شوند [۵]. از میان سرامیکهای فوق دمای بالا، یکی از گزینهها برای کاربردهای دما بالا دی بوراید تیتانیم می باشد که در نتیجه دیر گدازی و استحکام بالای بالا در دمای بالاست. یکی از معایب سرامیکهای فوق دمای بالا مقاومت کم این مواد در برابر اکسیداسیون میباشد. از آنجاییکه این مواد متشکل از بور، کربن و نیتروژن میباشند، در دمای بالا و در حضور اكسيژن اين اجزا اكسيد شده و از ماده اوليه جدا شده و وارد محيط مى شوند. به اين ترتيب، تنها فلز تشكيل دهنده بوراید، کاربید یا نیترید که اکنون عاری از بور، کربن و نیتروژن می باشد، باقی می ماند که در دمای اكسيداسيون سراميكهاى فوق دماى بالا ممكن است ذوب شود. یکی دیگر از مشکلات سرامیکهای فوق دمای بالا هزینه تولید آنها می باشد. از آن جایی که دمای ذوب سرامیکهای فوق دمای بالا بیش از [°]C ۳۰۰۰ میباشد، این دسته از مواد به وسیله پرس گرم شکل داده و چگالش مي يابند [٦٩].

مقاومت به ضربه عالی ماده مرکب آلومینا/دیبوراید تیتانیم این ماده را یکی از گزینههای انتخابی برای تجهیزات محافظت شخصی^۲ و دیواره محافظ در برابر اجرام آسمانی برای فضاپیما در آورده است. در نتیجه، مقاومت به سایش عالی، این ماده در کاربردهایی نظیر سیستمهای ترمز اتومبیل و هواپیما مورد استفاده قرار

میگیرد. خواص حرارتی ماده مرکب آلومینا/دیبوراید تیتانیم نظیر دمای ذوب، رسانایی حرارتی و رفتار حرارتی این ماده منجر به استفاده در کاربردهای سیستمهای محافظ در برابر حرارت⁷ میشود. حضور فاز دوم (دیبوراید تیتانیم) سبب تشکیل دسته گستردهای از ریزساختارها میشود که در صورت وجود یک فاز میسر نمیباشد. بنابراین، عملکرد ماده مرکب را میتوان با تغییر ریز ساختار کنترل کرد [۲–۱۰].

روشهای گوناگونی برای تولید ماده مرکب آلومینا/دیبوراید تیتانیم استفاده میشود که میتوان به ترکیب پودرهای آلومینا و دیبوراید تیتانیم، واکنش سریع خوداحتراقی دمای بالا، واکنش احتراقی و روش آلیاژسازی مکانیکی را نام برد. اگرچه کاربرد کلاسیک آلیاژسازی ولی گزارشهای متعدد نشان میدهد که با کمک آلیاژسازی مکانیکی میتوان محدودهای گسترده از واکنشهای شیمیایی را به انجام رسانید. در همین راستا، پژوهشگران بسیاری از آلیاژسازی مکانیکی برای فعالسازی واکنشهای اکسایش- احیا شامل یک اکسید و تولید شده معمولا به روشهای تفجوشی بدون فشار، تولید شده معمولا به روشهای تفجوشی بدون فشار، ایراس گرم و پرس گرم همهجانبه به قطعه تبدیل میشود

در زمینه تفجوشی ماده مرکب آلومینا/دیبوراید تیتانیم کارهای محدودی انجام شده است. کیمورا (Kimura) و همکارانش تاثیر افزودن مقادیر گوناگون دیبوراید تیتانیم را بر رفتار تفجوشی آلومینا بررسی کردند. مشاهده گردید که با تفجوشی آلومینا خالص میتوان به ۹۷٪ چگالی تئوری دست یافت، اما با افزودن دیبوراید تیتانیم (۲۰–۱۰ درصد وزنی)، و تفجوشی در دمای ^O ۱۷۵۰ به روش بدون فشار، میتوان قطعه بالک دمای ^{Hee} چگالی تئوری را تولید کرد [۲۴]. کسکس (Kecskes) و همکارانش ماده مرکب آلومینا/دیبوراید تیتانیم (Kecskes) و همکارانش ماده مرکب آلومینا/دیبوراید دینامیک با انرژی ضربهای ناشی از انفجار مواد منفجره به قطعه بالک تبدیل کردند. با این روش در بهترین حالت

¹- Ultra High Temperature Ceramics (UHTCs)

²- Personal Protective Equipment (PPE)

³- Thermal Protection System (TPS)

قطعهای با ۹۰٪ چگالی تئوری تولید کردند که سختی آن در حدود Guoxi میباشد [۲۵]. گوکسی (Guoxi) و همکارانش اثر دمای تفجوشی به روش پرس گرم را بر TiB₂- 30 wt.% Al₂O₃. گوکسی گرم را بر بررسی کردند. مشاهده شد که در صورتی که تفجوشی در دمای C[°] ۱۷۰۰ انجام شود، چگالی تئوری، سختی و چقرمگی شکست قطعه بدست آمده به ترتیب ۹۲/۲. پر GPa و ۲۴/۸ GPa میباشد [۱۷]. ساتو (Sato) و همکارانش پودرهای تیتانیم، آلومینیم و اکسید (Sato) و محصول بدست آمده را به روش پرس همهجانبه گرم در دمای C[°] ۱۵۰۰ و فشار ۱۰۰ MPa تفجوشی کردند.

Ti + 2Al + $B_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + TiB_2$ (۱) به این ترتیب ماده مرکب آلومینا/دیبوراید تیتانیم با ترکیب Al₂O₃-40.5 wt.% TiB₂ با چگالی تئوری (۱۹/۵ و سختی ۲۸۰۰ Hv بدست آمد (۱۸].

تفجوشی ذرات نانومتری مبحثی علمی و تکنولوژیکی است که با ساخت مواد بالک نانوکریستالی و درک بهتر پایداری نانو ذرات مرتبط میباشد. به دلیل اندازه بسیار ریز و نسبت سطح به حجم بالا، نانو ذرات در حین تفجوشی، در مقایسه با تفجوشی ذرات درشت، پدیدههای منحصر به فردی را از خود نشان میدهند؛ نظیر نیروی محرکه بسیار زیاد برای تفجوشی، تمایل زیاد برای تودهای شدن'، تسهیل چگالش و رشد دانه سریع در مراحل اوليه تفجوشي. بمنظور توليد قطعه بالك نانوکریستالی از ذرات نانومتری، هدف بدست آوردن بیشترین چگالی است در حالیکه دانهها در ابعاد نانومتری باقی بمانند. به هرحال، دستیابی به این هدف بسیار دشوار است. یکی از عوامل عمده که سبب سختی فرآيند تفجوشي نانو ذرات مي شود، يكسان بودن عوامل چگالش و رشد دانه (نظیر نیروی محرکه و مکانیزمهای انتقال جرم) مىباشد.

از آنجایی که تاثیر ساختار نانو بر خواص تفجوشی و خواص مکانیکی قطعه تولیدی از کامپوزیت آلومینا/دیبوراید تیتانیم تاکنون مورد بررسی قرار نگرفته است، در این پژوهش نانوکامپوزیت آلومینا/دیبوراید

تیتانیم به دو روش تولید و به روشهای پرس گرم و بدون فشار تفجوشی شده است. بر این اساس نانوکامپوزیت آلومینا/دیبوراید تیتانیم به دو روش تولید شد: در روش نخست اکسید بور و تیتانیم به همراه آلومینیم به وسیله فرآیند مکانوشیمیایی به نانوکامپوزیت Al₂O₃-TiB₂ تبدیل شدند. در روش دوم، با استفاده از فرآیند سل- ژل اکسید بور و آلکوکسید تیتانیم به زیروژل تبدیل شدند و زیروژل بدست آمده تحت فرآیند مکانوشیمیایی در حضور آلومینیم به نانوکامپوزیت Al₂O₃-TiB₂ تبدیل شد. محصول هر دو روش به روشهای پرس گرم و بدون فشار تفجوشی شد و چگالی، تخلخل، سختی و چقرمگی شکست آنها به عنوان معیارهایی برای پیشرفت فرآیند

مواد و روش انجام پژوهش

برای تولید نانوکامپوزیت Al₂O₃-TiB₂ از پودرهای (کوچکتر از B_2O_3 (کوچکتر از B_2O_3 (کوچکتر از TiO_2 ۱۰ μm) و Al (کوچکتر از ۱۰۰ μm) همگی با خلوص بیش از ۹۹٪ و ساخت شرکت مرک، به عنوان مواد اولیه استفاده شد. در روش مکانوشیمیایی مخلوط پودرهای اولیه بر اساس رابطه (۲) با یکدیگر مخلوط شده و در محفظه آسیا سیارهای (مدل PM 2400) قرار داده شد: $3TiO_2 + 3B_2O_3 + 10Al \rightarrow 5Al_2O_3 + 3TiB_2$ (7) محفظه آسيا از جنس فولاد زنگنزن سخت شده می باشد و از گلوله هایی از جنس فولاد پرکروم استفاده شد. سرعت چرخش محفظه آسیا ۳۰۰ rpm و نسبت گلوله به پودر ۳۰ : ۱ انتخاب شد. جزئیات این فرآیند در مقاله قبلی شرح داده شده است [۱۱]. برای تولید نانوکامپوزیت Al₂O₃-TiB₂ به روش سل- ژل به همراه مكانوشيميايي از آلكوكسيد تيتانيم (TTIP²)، نرکت شرکت، $Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$ مرک) به عنوان پیشماده تیتانیم و اکسید بور به عنوان پیشماده بور استفاده شد. زیروژل بدست آمده به نسبت وزنی، ۵ : ۴ با آلومینیم مخلوط شده و به مدت ۳۰ ساعت

¹- Agglomeration

² -titanium tetra iso propoxide

آسیاکاری شد. جزئیات این فرآیند نیز در مقاله قبلی شرح داده شده است [۲۱].

برای تهیه نمونه خام برای تفجوشی بدون فشار، ۲ گرم نمونه را در قالبی به قطر MT T قرار داده و به وسیله پرس تکمحوره فشرده شد. فشار اعمالی برای تهیه نمونه MPa میباشد. فرآیند تفجوشی در کوره مقاومتی گرافیتی انجام شد. نمونهها در بوته گرافیتی قرار گرفتند و برای جلوگیری از اکسید شدن آنها، در بستر گرافیتی قرار گرفتند. نرخ گرمایش C/min $^\circ$ ۲۰ است. نمونهها در دماهای $^\circ$ ۲۰±۱۵۰۰، $^\circ$ ۲ فراد (۱۰۰۰ و ۲۰ °C) به مدت ۲ ساعت تفجوشی شدند.

برای تهیه نمونه بالک به روش پرس گرم، ۴ گرم نمونه را در قالب گرافیتی استوانه ای (TC57، ساخت آلمان) به قطر ۱۸ mm قرار داده و مجموعه قالب و نمونه، در دستگاه پرس گرم (KOVAKO KHP-200، ساخت کره) قرار داده می شود (از نیترید بور به عنوان روان کار استفاده شد). نرخ گرمایش و فشار تک محور اعمالی در حین فرآیند به ترتیب، C/min و ۳۵ MPa و ۳۵ می باشد. فرآیند به مدت ۲ ساعت در اتمسفر خلاء (۱۰^{-۳}-۱۰^{-۴} Pa) در دماهای C° ۲±۱۲۰۰، ۲۰ °C و ۲۲ ۱۵۰۰±۲۰ انجام شد. نمونههای تفجوشی شده در جدول ۱ کدگذاری شدهاند. برای اندازه گیری چگالی نمونه های بالک از روش غوطهوری در آب، يعنى روش ارشميدس بر اساس استاندارد ASTM B 328 استفاده گردید [۲۶]. بمنظور دستیابی به نتایج دقیق تر چگالی سنجی بر روی ۳ نمونه انجام شد. سختی نمونهها بر حسب ویکرز بر اساس استاندارد ASTM C 1327 اندازه گیری شد [۲۷]. میزان بار اعمالی ۳۰ kgf و مدت زمان اعمال نیرو ۳۰ ثانیه بود. سختی سنجی هر نمونه در ۵ نقطه صورت گرفت. محاسبه چقرمگی شکست (K_{IC}) بر اساس اندازه گیری طول ترک شعاعی ایجاد شده در نتيجه وارد شدن فرو رونده آزمون سختى ويكرز و استفاده از رابطه پیشنهادی به وسیله آنتیس (Antis) و همکارانش میباشد [۲۸]. مقادیر گزارش شده، میانگین بدست آمده برای ۵ نقطه تست سختی ویکرز میباشد.

مقدار چقرمگی شکست با استفاده از رابطه تجربی آنتیس محاسبه میشود (شکل ۳):

$$K_{IC} = 0.016 \left(\frac{E}{H}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P}{C^{\frac{3}{2}}}\right)$$
 (7)

H مدول الاستیک، E مدول الاستیک، K_{IC} که در آن K_{IC} چقرمگی شکست، P سختی، P نیرو و 2C طول ترک می باشد.

ریختشناسی (اندازه، شکل، توزیع اندازه ذرات، تعیین اندازه اثر سختی و تعیین طول ترک شعاعی اطراف محل سختی) و ریزساختار نمونهها به وسیله میکروسکپ الکترونی روبشی مدل CamScan MV2300 و میکروسکپ الکترونی روبشی انتشار میدانی مدل میکروسکپ الکترونی مدل میفسنج انرژی مدل Bruker XFlash 4010 استفاده شد. بررسیهای ریزساختاری دقیق تر با استفاده از میکروسکپ الکترونی عبوری NOC 10C تحت ولتاژ شتابدهنده مونههای بدست آمده در شرایط گوناگون از روش XRD نمونههای بدست آمده در شرایط گوناگون از روش XRD استفاده شد. الگوهای XRD نمونهها به وسیله دستگاه کننده پرتو α-Kα در مجهز به فیلتر نیکل و تک فام ساز بلوری بوده است.

نتایج و بحث

تصاویر TEM نانوکامپوزیت Al₂O₃-TiB₂ تولید شده به روشهای مکانوشیمیایی و سل- ژل/مکانوشیمیایی در شکل ۱ نشان داده شده است. تصویر TEM زمینه روشن تهیه شده از محصول فرآیند مکانوشیمیایی نشاندهنده ذرات و کریستالیتهایی است که میانگین ناندازه آنها ۲۵ میباشد (شکل ۱ الف). با توجه به اندازه آنها ۲۵ میباشد (شکل ۱ الف). با توجه به اکسید بور و آلومینیم کامپوزیت رابطه (۲)، محصول فرآیند آسیاکاری اکسید تیتانیم، اکسید بور و آلومینیم کامپوزیت روشن تهیه شده نانو-کامپوزیت MI2O3-TiB₂ تولید روشن تهیه شده نانو-کامپوزیت Al₂O3-TiB تولید شده به روش سل- ژل/مکانوشیمیایی را با یک ساختار، منحصر به فرد نشان میدهد (شکل ۱ ب). در این ساختار، زمینه که میانگین اندازه ذرات آن حدود ma ۲۵ میباشد،

ذرات تقویت کنندهای با اندازه میانگین ۱۰ nm را در بر دارد. این ساختار متفاوت از نانو-کامپوزیت بدست آمده از آسیاکاری اکسید تیتانیم، اکسید بور و آلومینیم میباشد (شكل ۱ الف). دليل اصلى تفاوت ريزساختارها فرآيند تولید آنها می باشد. ژل بدست آمده زنجیرهای از توالی Ti-O-Ti می باشد که فضای پیرامون آن به وسیله ذرات که به صورت کلوئیدی در الکل وجود دارد، پر شده B_2O_3 است. می توان ساختار ژل را هسته Ti در نظر گرفت که پیرامون آن را اکسیژن احاطه کرده است و ذرات B₂O₃ این مجموعه را محاصره کرده است. این مجموعه در حین آسیاکاری اکسیژنها را به Al داده و لذا، بستری از بر ا در بر می شود که تمامی ساختار را در Al_2O_3 می گیرد. در میان این بستر Al₂O₃، ذرات Ti و B با حذف اکسیژنی که در میان آنها قرار داشت به هم رسیده و با یکدیگر ترکیب شده و TiB₂ را تشکیل میدهند. بر این اساس انتظار داریم که در یک زمینه از جنس Al₂O₃ ذرات TiB₂ به صورت پراکنده تشکیل شوند. این فرض با تصویر بدست آمده از TEM (شکل ۱ ب) همخوانی دارد. ن_مون_ه SGMA30hPl1850، SGMA30hPl1500 , SGMA30hPl1700 نانو - کامپوزیتهای Al₂O₃-TiB₂ میباشند که از روش $^{\circ}\mathrm{C}$ سل- ژل/مکانوشیمیایی تولید شدهاند و در دماهای ۱۸۵۰، C° ۱۷۰۰ و C° ۱۵۰۰ به روش بدون فشار، تفجوشی شدهاند. در شکل ۲ تغییرات چگالی نسبی این نمونهها بر حسب دمای تفجوشی نشان داده شده است. همان گونه که انتظار میرود با افزایش دمای تفجوشی، چگالی نمونهها افزایش می یابد به گونهای که برای نمونه تفجـــوشی شده در دمــــای [°]C ۱۸۵۰ (SGMA30hP11850)، چگالی به ۹۴٪ چگالی تئوری میرسد. در شکل ۳ تصویر SEM نمونه تفجوشی شده به روش بدون فشار در دمای [°]C ۱۸۵۰ (SGMA30hPl1850) را نشان میدهد. همان گونه که مشاهده می شود در بیش ترین دمای تفجوشی به روش بدون فشار، اتصال میان ذرات با ایجاد مناطق گلویی قابل مشاهده میباشد، اما همچنان میزان تخلخل در ساختار قابل توجه میباشد.

XRD ۴ الف الگوی شكل نمونه SGMA30hPl1850 را نشان میدهد. لازم به ذکر است که به علت کوچک بودن اندازه نمونه، الگوی XRD بدست آمده دارای مقادیری زمینه (Background) می باشد. افزون بر پیکهای مربوط به فازهای Al₂O₃ و TiB2 پیکهای جدیدی در الگوی پراش مشاهده می شود که با بررسی روابط ترمودینامیکی و مراجعه به فهرست جامع دادههای پراش دیده شد که پیکهای جدید متعلق به فاز ICDD 32-0003) Al₁₈B₄O₃₃ به فاز هنگامی که فازهای $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$ و TiB_2 در معرض آتمسفر اکسیدی قرار بگیرند، تشکیل فاز Al₁₈B₄O₃₃ میتواند بر اساس روابط ۴ و ۵ صورت گیرد: (۴)

 $9Al_2O_3 + 4TiB_2 \rightarrow 9Al_2O + 2Ti_2O_3 + 4B_2O_3$ $9Al_2O + 2B_2O_3 + 9O_2 \rightarrow Al_{18}B_4O_{33}$ (d) وجود هوای حبس شده در نمونههای فشرده شده و واکنش با اکسیژن در حین فرآیند تفجوشی میتواند مسیر واکنش را توسط روابط ۴ و ۵ دنبال کرده و فاز Al_{18}B_4O_{33} را تشکیل دهد، اما در الگوی XRD اثری از دTi_2O_3 مشاهده نمیشود که ممکن است میزان آن کمتر از محدوده شناسایی به روش XRD باشد و یا این که پیکهای متعلق به این فاز در زمینه قرار گرفتهاند و تشخیص آنها با مشکل همراه میشود. امکان دیگر برای تشکیل فاز دها با مشکل همراه میشود. امکان دیگر برای تشکیل فاز در زمینه قرار گرفتهاند و

 $9Al_2O_3 + 2B_2O_3 \rightarrow Al_{18}B_4O_{33}$ (۶) یا احتمال دیگر واکنش Al اضافی با B₂O₃ اضافی می باشد [۲۹و ۳۰].

دمای ذوب و چگالی فاز Al₁₈B₄O₃₃ به ترتیب C^o دمای ذوب و چگالی فاز Al₁₈B₄O₃₃ به ترتیب A^o ۱۴۴۰ و ۲/۹۳ g/cm³ است. این ماده به صورت بلورهای سوزنی شکل تشکیل میشود [۳۵و۳]. بر این اساس تفجوشی در دماهای بالاتر از دمای ذوب این ماده با مکانیزم تفجوشی در حضور فاز مایع میباشد. بررسی درصد فازها به وسیله نرم افزار Algorer نشان داد که در نمونه ماز این میونه را این SGMA30hP11850 نیز نمایانگر وجود سه فاز در این نمونه میباشد (شکل ۴ ب). فاز تیره رنگ که فاز در این نمونه میباشد (شکل ۴ ب). فاز تیره رنگ که

زمینه را تشکیل داده و درصد آن بیش تر است فاز Al₂O₃ زمینه را تشکیل داده و درصد آن بیش تر است فاز کستری رنگ که میباشد، فاز روشن TiB₂ است و فاز خاکستری رنگ که رنگ آن ما بین رنگ دو فاز دیگر میباشد و نسبت به سایر فازها کمترین مقدار را دارد فاز Al₁₈B₄O₃₃ میباشد.

زمانی که نانوکامپوزیت Al₂O₃-TiB₂ از روش مکانوشیمیایی (آسیاکاری مخلوط پودری B₂O₃، CiO₂ و (Al) تولید شد، تفجوشی به روش بدون فشار در دو دمای (MA5hPl1900) ۱۹۰۰ °C (Ma5hPl1900) و C° ۱۹۰۱ فرآیند در کوره خلاء از هم پاشیده شده بودند.

نانوکامپوزیت Al₂O₃-TiB₂ که به دو روش مکانوشیمیایی و سل- ژل/مکانوشیمیایی تولید شد به روش پرس گرم در دماهای ^oC ۲۰۰۰ (DGMA30hHP1200) °C 14.. , (DGMA30hHP1400 & MA15hHP1400) & MA15hHP1500) ۱۵۰۰ °C DGMA0hHP1500) تفجوشی شد. در شکل ۲ تغییرات چگالی نسبی نمونههای تولید شده به روش سل-ژل/مکانوشیمیایی که به روش پرس گرم تفجوشی شدهاند بر حسب دمای تفجوشی مشاهده میشود. نمونه پرس گرم شده در دمای C° ۱۵۰۰، در حدود ۹۷٪ چگالی تئوری را دارا میباشد. استادلباور (Stadlbauer) و همکارانش کامپوزت Al₂O₃-TiB₂ با ترکیب مشابه را از مخلوط پودری Al_2O_3 و TiB_2 در دمای $^{\circ}C$ به روش بدون فشار تفجوشی کردند و به ۹۰/۳٪ چگالی تئوری دست یافتند [۸]. در بررسیهایی که فرانکس (Franks) بر روی تهیه نمونه بالک از کامپوزیت توليد شده از روش SHS توليد شده از روش Al_2O_3 -TiB2 است، با تف جوشی در دمای C° ۱۸۰۰ در بهترین حالت به ۹۱٪ چگالی تئوری دست یافته است [۳۳]. لی (Li) و $^{\circ}\mathrm{C}$ همکارانش با پرس گرم ترکیبی مشابه در دمای ۱۷۰۰ به مدت یک ساعت تنها به ۹۴/۵٪ چگالی تئوری دست یافتند [۳۴]. ورشینیکو (Vershinnikov) و همکارانش با اعمال پرس گرم در دمای $^{\circ}\mathrm{C}$ به ۹۹/۱٪ چگالی تئوری دست یافتند [۳۵]. جیانزین (Jianxin) و همکارانش با تفجوشی ترکیبی مشابه به روش پرس گرم در محدوده دمایی C° ۱۶۵۰–۱۶۵۰ به

۹۹/۲٪ چگالی تئوری دست یافتند [۳۶و۳۷]. در شکل ۵ تصویر SEM نمونه تفجوشی شده در دمای C°۱۵۰۰ (DGMA0hHP1500) از نانوکامپوزیت تولید شده به روش سل- ژل/مکانوشیمیایی نشان داده شده است. مشاهده می شود که اندازه دانهها پس از تفجوشی بین ۱۰۰ nm می باشد. اندازه ریز ذرات و افزایش مرزدانهها سبب افزایش مسیرهای سریع نفوذ و افزایش نیرومحرکه تفجوشی میشود که به نوبه خود سبب کاهش دما و زمان تفجوشی در مقایسه با نمونههایی با اندازه ذرات میکرومتری می شود. بررسی الگوهای پراش نمونههای پرس گرم شده نیز بیانگر تشکیل فاز در این نمونهها میباشد. در حین تفجوشی $Al_{18}B_4O_{33}$ به روش پرس گرم، اعمال همزمان فشار و دما منجر به ذوب شدن این فاز شده و مکانیزم غالب برای تفجوشی، تفجوشی در حضور فاز مایع میباشد. این پدیده به نوبه خود عاملی برای بهبود رفتار تفجوشی و بدست آمدن نمونههایی با چگالی بالا در دما و زمان کمتر نسبت به موارد گزارش شده می شود.

در شکل ۶ تصاویر SEM نمونههای تفجوشی شده از نانوكامپوزيت توليد شده به روش مكانوشيميايي نشان داده شده است. با توجه به شکل مشاهده می شود که در هر دو دمای تفجوشی در ساختار هریک از نمونهها ۳ فاز قابل تشخیص می باشد. یک فاز تیره رنگ که مقدار آن از سایر فازها بیشتر است و زمینه را تشکیل داده و میانگین عدد اتمی آن باید از سایر فازها کمتر باشد، یک فاز روشن که مقدار آن از سایر فازها کمتر بوده و به صورت جزیرههایی در میان دو جزء دیگر قرار گرفته است که می باشد میانگین عدد اتمی آن از سایر فازها بیشتر باشد و فاز خاکستری رنگ که مقدار آن ما بین مقادیر دو فاز دیگر است. در ضمن مشاهده می شود که در دمای بالاتر توزیع فازها در یکدیگر به صورت یکنواختتر میباشد که این عامل مىتواند سبب بهبود خواص مكانيكى نمونه پرس گرم شده در دمای °C ۱۵۰۰ نسبت به نمونه پرس گرم شده در دمای [°]C ۱۴۰۰ شود. برای تشخیص ترکیب شیمیایی هر فاز از آنالیز EDX استفاده شد که نتایج آن در شکل ۷ مشاهده می شود. با توجه به نتایج آنالیز EDX مى توان نتيجه گرفت كه فاز روشن، عنصر آهن مى باشد

که در نتیجه فرآیند آسیاکاری و سایش ذرات با محفظه آسیا وارد محصول آسیاکاری شده است. افزون بر این Fe از جمله کمک سینترهای فلزیای میباشد که برای تفجوشی TiB₂ توسط محققین مورد استفاده قرار گرفته است و وجود آن سبب بهبود فرآیند تفجوشی و بالاتر رفتن چگالی نمونه و خواص مکانیکی آن میشود [۳۸و۳۹]. فاز خاکستری رنگ فازی غنی از عنصر تیتانیم میباشد و لذا، میتواند فاز TiB_2 باشد. از محدودیتهای آنالیز EDX توسط دستگاههایی که دارای پنجره Be می باشند، عدم تشخیص عناصر سبک چون بور می باشد. لذا، در نتیجه آنالیز EDX از فاز خاکستری رنگ (TiB₂) اثری از عنصر بور دیده نمی شود. فاز تیره رنگ که زمینه را تشكيل داده است فازى غنى از عنصر ألومينيم مىباشد و همچنین، مشاهده میشود که میزان اکسیژن در این فاز زیاد است. لذا، این فاز Al₂O₃ میباشد. عدم برقراری نسبت استوکیومتری اکسیژن به آلومینیم در نتایج آنالیز EDX از دیگر محدودیتهای این روش آنالیز میباشد که با این روش امکان آنالیز کمی دقیق عناصر با عدد اتمی کمتر از ۱۰ ممکن نمی باشد [۴۰].

برای محاسبه مقدار سختی و اندازه گیری اندازه ترکهای شعاعی اطراف محل سختی بمنظور محاسبه چقرمگی شکست از محل سختی و نواحی اطراف آن تصاویر SEM تهیه شد. به این ترتیب با اندازه گیری قطر میانگین اثر سختی و قرار دادن آن در رابطه مقدار سختی میانگین اثر سختی و قرار دادن آن در رابطه مقدار سختی و قرار دادن آن در رابطه بدست میآید. همچنین، با محاسبه طول ترک شعاعی و قراردادن آن در رابطه معروف آنستیس، بدست میآید. همچنین، با محاسبه طول ترک شعاعی و قراردادن آن در رابطه معروف آنستیس، محاسبه می شود [۲۸]. مقادیر سختی و چقرمگی شکست محاسبه می شود [۲۸]. مقادیر سختی و چقرمگی شکست برای نمونههای پرس گرم شده در دماهای $^{\circ} 0.16$

همان گونه که دیده میشود پس از پرس گرم در دمای C^o ۱۴۰۰ چقرمگی شکست نمونههایی که از روش سل- ژل/مکانوشیمیایی تولید شدهاند بیش تر از چقرمگی شکست نمونههایی است که به وسیله روش مکانوشیمیایی

توليد شدهاند. دليل اين امر را مي توان به ريز ساختار منحصر به فرد محصول فرآیند سل- ژل/مکانوشیمیایی Al_2O_3 نسبت داد که ذرات نانومتری TiB_2 در بستری از توزيع شدهاند. توزيع يكنواخت يك فاز به صورت ذرات کروی در فاز دیگر سبب بهبود چقرمگی شکست میشود، اما با افزایش دما چقرمگی شکست نمونه تولید شده از روش سل- ژل/مکانوشیمیایی افت میکند که میتواند در نتيجه رشد ذرات TiB₂ و تغيير توزيع آنها در زمينه Al₂O₃ باشد. دلیل تفاوت خواص مکانیکی برای نمونههای سنتز شده از روشهای گوناگون را میتوان به ریزساختار، دانهبندی و میزان پیشروی فرآیند تفجوشی نسبت داد. در شکل ۸ ریزساختار نمونههای سنتز شده به روشهای مکانوشیمیایی و سل- ژل/مکانوشیمیایی که در دمای [°]C ۱۵۰۰ پرس گرم شدهاند مشاهده می شود. همان گونه که مشاهده میشود، میزان پیشروی فرآیند تفجوشی برای نمونه سنتز شده به روش مکانوشیمیایی (شکل ۸ الف) بیشتر است و لذا انتظار میرود با وجود دانهبندی درشتتر از سختی و چقرمگی شکست بالاتری برخوردار باشد. با این حال مقادیری که برای چقرمگی شکست بدست آمده بی نظیر بوده و بسیار بیشتر از موارد گزارش شده میباشد که دلیل آن را میتوان در اندازه بسیار ریز ذرات اولیه و توزیع یکنواخت ذرات در یک دیگر جستجو کرد. ورشینکو (Vershinnikov) و همکارانش با اعمال پرس گرم در دمای [°]C ۱۸۵۰ به سختی Jianxin) دست یافتند (۳۵]. جیانزین (Jianxin) و همکارانش با تفجوشی ترکیبی مشابه به روش پرس گرم در محدوده دمایی °C ۲۸۰۰-۱۶۵۰ به سختی GPa ۲۰/۸ و چقرمگی شکست ۵/۲ MPa.m^{1/2} دست یافتند [۳۷٫۳۶].

نتيجهگيري

Al₂O₃- در این پژوهش اثر روش تولید نانوکامپوزیت -Al₂O₃ در این پژوهش اثر روش تولید نانوکامپوزیت -TiB₂ م د TiB₂ بر رفتار تفجوشی و خواص نمونههای بالک بررسی شد. تفاوت در روش تولید منجر به تغییر ریزساختار محصول و تغییر در خواص تفجوشی میشود. چگالی نسبی، سختی و چقرمگی شکست نمونههای تفجوشی شده به روش پرس گرم در دمای Ω° ۱۵۰۰ برای نمونهای

که به روش سل- ژل/مکانوشیمیایی تولید شد نسبت به نمونهای که به وسیله روش مکانوشیمیایی تولید شد، کمتر است. چگونگی توزیع فازها در یک دیگر که به وسیله فرآیند تولید کنترل میشود، منجر به تغییر خواص تفجوشی نمونه میشود. افزون بر آن، مقدار پیشروی فرآیند تفجوشی و درصد تخلخل کمتر نمونههای تولید شده به روش مکانوشیمیایی سبب خواص مکانیکی بهتر آنها شده است. مقادیر بدست آمده برای چگالی، سختی و چقرمگی شکست در مقایسه با مقادیر گزارش شده به

Ceramics", Journal of Materials Science, Vol. 8, pp. 1217-1220, 1989.

9- A. R. Keller and M. Zhou, "Effect of microstructure on dynamic failure resistance of titanium diboride/alumina ceramics", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 86, pp. 449-457, 2003.

10- J. W. Adams, G. A. Gilde, M. Burkins and L. P. Franks, "Microstructure development of aluminum oxide/titanium diboride composites for penetration resistance", Ceramic Transactions, Vol. 134, pp. 629-634, 2002.

11- A. Rabiezadeh, A. Ataie and A. M. Hadian, "Mechano-chemical synthesis of TiB_2 -Al₂O₃ nano-composite by reaction between TiO_2 , B_2O_3 and Al", Advanced Materials Research, Vol. 488-489, pp. 955-959, 2012.

12- W. Stadlbauer, W. Kladnig and G. Gritzner, " Al_2O_3 -Ti B_2 Composite Ceramics", Journal of Materials Science, Vol. 8, pp. 1217-1220, 1989.

13- M. A. Meyers, "Combustion synthesis/densification of an Al₂O₃-TiB₂ composite", Materials Science and Engineering A, Vol. 311, pp. 83-99, 2001. 14- W. Deqing, "Effects of additives on combustion synthesis of Al₂O₃-TiB₂ ceramic composite", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 29, pp. 1485-1492, 2009.

15- E. M. Sharif, F. Karimzadeh and M. H. Enayati, "Synthesis of titanium diboride reinforced alumina matrix nanocomposite by mechanochemical reaction of Al-TiO₂-B₂O₃", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 502, pp. 508-512, 2010.

وسیله سایر پژوهشگران بیشتر است که این افزایش و تسهیل در فرآیند تفجوشی را میتوان به نانوساختار بودن ذرات، غیربلوری بودن ذرات و تشکیل فاز Al₁₈B₄O₃₃ نسبت داد.

سپاسگزاری

این مقاله برگرفته از طرح پژوهشی مورد حمایت دانشگاه آزاد اسلامی واحد شیراز می باشد.

Refrences

1- R. A. Cutler, "Engineering properties of borides", Engineering Materials Handbook, Vol. 4, Ceramics and Glasses, ASM international, The Materials Information Society, New York, 1991.

2- M. F. Ashby, "Materials selection in mechanical design", 3rd ed., Butterworth-Heinemann, London, 2005.

3- S. R, Levine, E. J. Opila, M. C. Halbig, J. D. Kiser, M. Singh and J. A. Salem, "Evaluation of ultra-high temperature ceramics foraeropropulsion use", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 22, pp. 2757-2767, 2002.

4- M. Singh and H. Wiedemeier, "Chemical interactions in diboridereinforced oxide-matrix composites", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 74, pp. 724-727, 1991.

5- F. Monteverde, "Progress in the fabrication of ultra-high-temperature ceramics: "in situ" synthesis, microstructure and properties of a reactive hot-pressed HfB₂–SiC composite", Composites Science and Technology, Vol. 65, pp. 1869-1879, 2005.

6- M.N. Rahaman, "Ceramic Processing", CRC/Taylor & Francis, New York, 2007.

7- K.V. Logan, "Elastic-plastic behavior of hot pressed composite titanium diboride/alumina powders produced using self-propagation high temperature synthesis", Ph.D. thesis, The Georgia Institute of Technology: Materials Science and Engineering, Georgia, 1992.

16- E. M. Sharif, F. Karimzadeh, M. H. Enayati, "Preparation of Al_2O_3 -TiB₂ nanocomposite powder by mechanochemical reaction between Al, B₂O₃ and Ti", Advanced Powder Technology, Vol. 22, pp. 526-531, 2011.

17- L. Guoxi, Y. Dongming and Z. Jinyong, "Microstructure and mechanical properties of TiB_2 -Al₂O₃ composites", Journal of Wuhan University of Technology, Vol. 26, pp. 696-699, 2011.

18- T. Sato, Y. Sasaki and I. Saeki, "Influence of processing condition of Ti, Al and B_2O_3 mixed powders on the preparation of Al_2O_3 -40.5 mass% TiB₂ sintered compact by HIP", Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 119, pp. 502-506, 2011.

19- R. T. Mousavian, S. Sharafi, M. R. Roshan and M. H. Shariat, "Effect of mechanical activation of reagents' mixture on the hightemperature synthesis of Al₂O₃-TiB₂ composite powder", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 104, pp. 1063-1070, 2011.

20- R. T. Mousavian, S. Sharafi and M. H. Shariat, "Preparation of nano-structural Al_2O_3 -TiB₂ in-situ composite using mechanically activated combustion synthesis followed by intensive milling", Iranian Journal of Materials Science & Engineering, Vol. 8, pp. 1-9, 2011. 21- A. Rabiezadeh, A. M. Hadian and A.

Ataie, "Preparation of alumina/titanium diboride nano-composite powder by milling assisted sol-gel method", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 31, pp. 121-124, 2012.

22- A. Rabiezadeh, A. Ataie and A. M. Hadian, "Sintering of Al₂O₃-TiB₂ nano-composite derived from milling assisted solgel method", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 33, pp. 58-64, 2012.

۲۳- ح. ر. عزت پور، م. ح. سبزوار، ج. وحدتی خاکی و ح. حمیدی، "تولید در جای نانوکامپوزیت (Cu-Cr)-Al₂O) به روش مکانوشیمیایی"، مجلهی مواد نوین، سال ۱، شماره ۱، ص ۴۹-۴۹، پاییز ۱۳۸۹.

24- I. Kimura, N. Hotta, Y. Hiraoka, N. Saito and Y. Yokota, "Sintering and characterization of Al_2O_3 -TiB₂ composites", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 5, pp. 23-27, 1989. 25- L. J. Kecskes, A. Niiler, T. Kottke, K. V. Logan and G. R. Villalobos, "Dynamic consolidation of combustion-synthesized alumina-titanium diboride composite ceramics", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 79, pp. 2687-2695, 1996.

26- ASTM B 328-96 (Reapproved 2003) – Standard test method for "Density, oil content, and interconnected porosity of sintered metal structural parts and oil-impregnated bearings", 2003.

27- ASTM C 1327-08 – Standard test method for "Vickers indentation hardness of advances ceramics", 2008.

28- G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn and D. B. Marshall, "A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: 1, direct crack measurements", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 64, pp. 533-538, 1981.

29- M. P. Hunt, "Pressureless densification of SHS produced alumina - titanium diboride ceramic matrix composite", M.Sc. Thesis, Virginia Polythechnic Institute and State University, Virginia, 2009.

30- S. H. Kenawy, "Synthesis and characterization of aluminum borate ceramic whiskers", International Journal of Applied Ceramic Technology, Vol. 8, pp. 783-792, 2011.

31- I. E. Gönenli and A. C. Tas, "Chemical preparation of aluminum borate whiskers", Powder Diffraction, Vol. 15, pp. 104-107, 2000.

32- I. Carazeanu, V. Ciupina, G. Prodan and C. Guguta, "Chemical synthesis of Al₁₈B₄O₃₃ for metal matrix composites", 12th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Bucharest, 2001.

33- L. P. Franks, "Colloidal processing of titanium diboride/alumina (TiB₂/Al₂O₃)", M.Sc. Thesis, Michigan State University, Michigan, 2001.

34- P. Li, W. Zhou, J. Zhu, F. Luo and D. Zhu, "Influence of TiB_2 content and powder size on the dielectric property of TiB_2/Al_2O_3 composites", Scripta Materialia, Vol. 60, pp. 760-763, 2009.

35- V. I. Vershinnikov, S. S. Mamyan and G. Georgiev, "Regularities of the synthesis of the TiB_2 -Al₂O₃ composite ceramic powder and the material based on it", Journal of Engineering

Physics and Thermophysics, Vol. 65, pp. 1030-1033, 1993.

steel", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 25, pp. 1073-1079, 2005.

37- D. Jianxin and A. Xing, "Wear resistance of Al_2O_3/TiB_2 ceramic cutting tools in sliding wear tests and in machining processes", Journal of Materials Processing Technology, Vol. 72, pp. 249-255, 1997.

38- S. H. Kang, D. J. Kim, E. S. Kang and S. S. Baek, "Pressureless sintering and properties of titanium diboride ceramics containing chromium and iron", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 84, pp. 893-895, 2001.

36- D. Jianxin, C. Tongkun and L. Lili, "Selflubricating behaviors of Al₂O₃/TiB₂ ceramic tools in dry high-speed machining of hardened 39- M. Einarsrud, E. Hagen, G. Pettersen and T. Grande, "Pressureless sintering of titanium diboride with nickel, nickel boride, and iron additives", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 80, pp. 3013-3020, 1997.

40- J. I. Goldstein, C. E. Lyman, D. E. Newbury, E. Lifshin, P. Echlin, L. Sawyer, D. C. Joy and J. R. Michael, "Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis", 3rd edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2003.

پيوستھا

کد نمونههای تفجوشی شده به روش پرس	دماى تفجوشى	کد نمونههای تفجوشی شده به روش	دمای تفجوشی		
گرم	(°C)	بدون فشار	(°C)		
SGMA30hHP1200	17	SGMA30hP11850	۱۸۵۰		
SGMA30hHP1400	14	SGMA30hP11700	17		
SGMA30hHP1500	10	SGMA30hP11500	10		
MA15hHP1400	14	MA5hP11900	19		
MA15hHP1500	10	MA5hP11700	17		

حروف HP ،h ،MA ،SG و Pl به ترتيب بيانگر سل- ژل، آلياژسازی مکانيکی، ساعت، پرس گرم، تفجوشی بدون فشار میباشد.



شکل ۱- الف) تصویر TEM محصول آسیاکاری مخلوط پودری اکسید تیتانیم، اکسید بور و آلومینیم پس از ۲۰ ساعت؛ ب) تصویر TEM محصول آسیاکاری زیروژل در حضور آلومینیم پس از ۳۰ ساعت.



شکل ۲- تغییرات چگالی نسبی بر حسب دمای تفجوشی نانو-کامپوزیت ${
m Al_2O_3}$ - TiB تولید شده به روش

سل- ژل به همراه مکانوشیمیایی که به روشهای پرس گرم و بدون فشار تفجوشی شده است.



شکل ۳- تصویر SEM نمونه تفجوشی شده به روش بدون فشار در دمای C° ۱۸۵۰ (SGMA30hPl1850).



شکل ۴- الف) الگوی XRD و ب) تصویر SEM نمونه تفجوشی شده به روش بدون فشار در دمای ^{C°} ۱۸۵۰ (SGMA30hPl1850) که نمایانگر وجود ۳ فاز در این نمونه میباشد



شکل ۵- تصویر SEM با بزرگنمایی بالا از نمونه SGMA30hHP1500 که اندازه دانهها را نشان میدهد.





شکل ۲- آنالیز EDX از فازهای مشاهده شده در شکل ۲؛ الف) فاز روشن، ب) فاز خاکستری و ج) فاز تیره.

جدول ۱- مفادیر سخنی و چغرمتی سخست نمونههای پرس درم سده بر حسب دمای تفاجوسی و روس سنتر.				
	روش سنتز نمونه	دمای پرس گرم	سختى	چقرمگی شکست
		(° C)	(GPa)	(MPa.m ^{1/2})
	مكانوشيميايي	14	۱۹/۴	۶/۲
	مكانوشيميايي	10++	۲.	11/4
L.	سل- ژل/مکانوشیمیایے	14	11/4	10/3
Ĺ	سل – ژل /مکانوشیمیایے	10++	۱۵/۳	1•/1

جدول ۲- مقادیر سختی و چقرمگی شکست نمونههای پرس گرم شده بر حسب دمای تفجوشی و روش سنتز.



شکل ۸– ریزساختار نمونههای سنتز شده به روشهای الف) مکانوشیمیایی و ب) سل– ژل/مکانوشیمیایی که در دمای °C ۱۵۰۰ پرس گرم شدهاند.