

## بررسی تأثیر پارامتر زمان آسیاب کاری بر ریزساختار نهایی پودر $TiB_2-TiC$ نانوکریستالی تولیدی به روش سنتز احتراقی تحت ماکروویو

بهزاد امینی کیا<sup>۱\*</sup> و صادق فیروزی<sup>۲</sup>

### چکیده

در این پژوهش پودر  $TiB_2-TiC$  نانوکریستالی از راه روش جدیدی با عنوان سنتز احتراقی ماکروویو یا همان MACS (Microwave-Assisted Combustion Synthesis) تولید شد. ابتدا مخلوط پودری  $3Ti + B_4C$  به کمک آسیاب سیاره‌ای تا ۹ ساعت آسیاب شد. از پودرهای آسیاب شده جهت انجام واکنش MACS قرص‌هایی با قطر ۱۰mm تهیه و از یک دستگاه ماکروویو خانگی با توان ۱۱۰۰W جهت سنتز استفاده شد. نتایج ناشی از آنالیزهای XRD و SEM نشان داد که با افزایش زمان آسیاکاری مخلوط اولیه تا ۹ ساعت، سنتز فازهای  $TiC$  و  $TiB_2$  با موفقیت بیشتری همراه شد و میزان فرآورده های جانبی و ترکیبات میانی در محصول نهایی به کمترین مقدار خود رسید. این امر از راه تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی عبوری نیز تأیید شد. هم‌چنین، با افزایش زمان آسیاکاری مخلوط پودری از ۱ ساعت به ۹ ساعت، مدت زمان لازم جهت سنتز نمونه از ۳ دقیقه به زیر ۳۵ ثانیه کاهش یافت.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت، کاربید تیتانیوم، آسیاب سیاره‌ای، کاربید بور، سنتز احتراقی تحت ماکروویو.

۱- کارشناس ارشد مهندسی سرامیک پژوهشگاه مواد و انرژی کرج، پژوهشکده نیمه‌هادی‌ها  
۲- استادیار دانشکده مهندسی معدن و متالورژی دانشگاه صنعتی امیرکبیر تهران  
\* - نویسنده مسئول مقاله: behzad\_aminikia@yahoo.com

## پیشگفتار

امروزه کامپوزیت‌های زمینه‌سرامیکی<sup>۱</sup> (CMCs) به دلیل بهبود قابل توجه مقاومت در برابر شکست به نسبت سرامیک‌های تک ترکیب (Monolithic) توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. کاربیدها و بورآیدهای فلزات انتقالی می‌توانند به عنوان یک نمونه از این سامانه‌های سرامیکی مطرح شوند [۱]. از ویژگی‌های بارز این سامانه‌ها می‌توان به خواص مکانیکی، مقاومت خوب در برابر اکسیداسیون و خواص حرارتی و الکتریکی عالی اشاره کرد [۲]. با در نظر داشتن این نکته که تیتانیوم دی‌برآید (TiB<sub>2</sub>) و کاربید تیتانیوم (TiC) دارای ویژگی‌هایی چون نقطه ذوب بالا، سختی بالا، مقاومت در برابر شوک حرارتی خوب و ثبات حرارتی بالا هستند [۳]، بنابراین می‌توان انتظار داشت کامپوزیت این ترکیبات افزون بر دارا بودن این خواص، ویژگی‌های مکانیکی قابل توجهی را نیز به همراه داشته باشد. از جمله کاربردهای این کامپوزیت عبارت است از: قطعات سازه‌ای در جاهایی که خواص حرارتی، مکانیکی، مقاومت به اکسیداسیون مهم است نظیر: موتورهای جت، سپرهای حرارتی سفینه‌های فضایی و مبادله‌کننده‌های حرارتی، به عنوان قطعات مقاوم به سایش مثل قالب‌های شکل‌دهی و ابزار برش [۴]. فرآیند سنتز احتراقی یا همان SHS<sup>۲</sup> از زمانی که از نظر فناوری توسعه یافت و نخستین بار به وسیله Goldschmidt و با کشف واکنش ترمیت، به عنوان یک روش با راندمان و قابلیت حفظ انرژی بالا، جهت تولید مواد دیرگداز معرفی شد، در صنعت کاربرد فراوان دارد [۵]. روش بالا با قابلیت‌های بی‌بدیل خود توانایی سنتز همزمان دو ترکیب TiB<sub>2</sub> و TiC را با هم دارد؛ به گونه‌ای که افزون بر صرفه جویی در زمان و انرژی، محصول نهایی همگن‌تر و ریز دانه تری نسبت به روش متالورژی بدست می‌آید [۶].

اصولاً انجام فرآیند سنتز احتراقی به کمک انرژی و منبع ماکروویو، روشی نوین در تأمین انرژی اولیه فرآیند SHS بشمار می‌آید [۷]. انرژی ماکروویو نوعی سامانه گرمایش سریع و یکنواخت را فراهم می‌کند که از راه آن می‌توان انتقال انرژی را به صورت سه بعدی روی نمونه

## اعمال کرد [۸].

در این پژوهش، پودر خام مورد استفاده، پیش از انجام فرآیند سنتز به کمک آسیاب سیاره‌ای مورد فعال‌سازی مکانیکی قرار داده شد، تا از این راه پودر خام اولیه به نوعی پیش‌فعال شود. سپس از راه روش سنتز احتراقی تحت ماکروویو یا همان Microwave- MACS (Assisted Combustion Synthesis) ساختار نانوکامپوزیتی TiB<sub>2</sub>-TiC تولید شد.

در این پژوهش هم‌چنین، تلاش شده است تا نقش پارامتر زمان آسیاب‌کاری در سنتز بهینه نانوکریستالی تولیدی به روش MACS، به کمک تحلیل فازی و ریزساختاری فرآورده‌های، بررسی و مقدار بهینه آن تعیین شود.

## روش پژوهش

در این پژوهش از پودر تیتانیوم با خلوص ۹۸٪ محصول شرکت MERCK (Art.No:1.12379) با اندازه ذرات زیر ۱۵۰ میکرون و نیز کاربید بور محصول شرکت Aldrich (Art.No:378100) با اندازه ذرات ۳۷ میکرون (Mesh ۲۰۰-) و خلوص ۹۹٪، استفاده شد.

در مرحله نخست، مواد اولیه مورد عملیات پیش‌فعال‌سازی مکانیکی قرار داده شد. فعال‌سازی مکانیکی، یعنی بکارگیری آسیاب‌های گلوله‌ای پرانرژی برای تهیه آلیاژهای آمورف، فازهای نانوبلور، آلیاژ عناصر مخلوط‌نشده و ترکیب محلول‌های جامد آبراشباع، از مهم‌ترین ویژگی‌های این روش، تولید پودرهایی با اندازه نانو یا پودرهایی با بلورکهای نانو است [۹].

مخلوط‌های واکنشی با استفاده از یک دستگاه آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای، مورد عملیات آسیاب مکانیکی قرار گرفتند. بدین منظور مواد اولیه پس از توزین برابر محاسبات استوکیومتری، درون کاپ‌های آسیاب ریخته شده و پس از دمش گاز آرگون، شیرهای خروجی و سپس ورودی بسته شد.

از نسبت جرمی گلوله به پودر ۱۵ به ۱ (BPR:15:1) استفاده شد. با این حال، فقط حدود ۲۵٪ از حجم کاپ به وسیله مواد و گلوله اشغال شد. تدبیر بالا از این بابت گرفته شد تا گلوله‌های آسیاب (که وظیفه خردایش مواد اولیه را

<sup>۱</sup> - Ceramic Matrix Composite

<sup>۲</sup> - Self propagating High temperature Synthesis

ضعیف مربوط به این ترکیب) در الگوی پراش مخلوط‌های ۳، ۶ و ۹ ساعت آسیا شده دیده می‌شود، ولی این مقدار بسیار ناچیز و جزئی است و پیک مربوط به آن نیز بسیار ضعیف و کم ارتفاع می‌باشد. لذا، بر اساس این شکل ترکیب فازی پودر آسیاب شده با پودر آسیاب نشده تفاوت چندانی نکرده و حین آسیاب، سنتزی صورت نگرفته و تنها شدت و پهن شدگی پیک‌ها تغییر یافته است که آن هم ناشی از خردایش دانه‌ها و تشکیل فازهای میانی است. این پدیده با محاسبه اندازه بلورک‌ها از راه رابطه شرر مورد تأیید قرار گرفت [۱۰].

شکل ۲ الگوهای پراش پرتو X (XRD) پودرهایی را که تا ۹ ساعت آسیاب شده و سپس در دستگاه ماکروویو، سنتز احتراقی شده‌اند را نشان می‌دهد. نکته قابل توجهی که در این شکل (شکل ۲) می‌توان مشاهده کرد این است که در تمامی نمونه‌های سنتز شده (با زمان‌های گوناگون آسیاکاری)، فرآیند MACS توانسته است که در سنتز فرآورده‌های اصلی واکنش ( $TiB_2$  و  $TiC$ )، به خوبی موفق باشد.

همان‌گونه که در طیف بالا قابل مشاهده است، در تمامی نمونه‌های بالا، بدون استثناء پیک‌های اصلی مربوط به دو فاز  $TiB_2$  و  $TiC$  هستند و هیچ‌گونه فاز میانی یا حتی ماده اولیه مصرف نشده‌ای دیده نمی‌شود و همگی اینها دال بر توانایی بالای روش ماکروویو یا همان MACS در سنتز کامپوزیت‌هایی از این نوع می‌باشد [۷].

نکته دیگری که در این طیف می‌توان بدان اشاره کرد، تأثیر مثبت افزایش زمان آسیاب بر روند موفقیت فازهای اصلی است [۱۱]. به گونه‌ای که با افزایش زمان آسیاب از ۱ به ۹ ساعت، به تدریج طیف XRD مربوط به نمونه‌های سنتز شده نشان از افزایش کیفیت فازهای محصول دارد [۱۲] (پیک‌های مربوط به فازهای اصلی از وضوح و کیفیت بیش‌تری برخوردار می‌شوند و پیک‌های ریز و بسیار ضعیفی که مربوط به فازهای میانی است، رفته رفته از طیف زدوده می‌شوند [۱۰]).

به بیان بهتر، عملیات پیش‌فعال‌سازی مکانیکی (آسیاب) با افزایش انرژی پودرها، باعث انجام واکنش احتراقی با شدت بسیار بالایی شده و این امر تأمین آنتالپی تشکیل فرآورده‌های واکنش را به شکل ایده‌آل‌تری فراهم

دارند، فضای لازم را جهت تحرک داشته و بتوانند در هرچه ریزتر نمودن مخلوط پودری موثرتر واقع شوند. گلوله‌ها و کاپ‌ها از جنس فولاد زنگ‌نزن سختکاری شده و در ابعاد ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌متر (برای بالا بردن بازده آسیاب) انتخاب شدند. سرعت آسیاب ۲۵۰ دور بر دقیقه انتخاب و فرآیند آسیاکاری برای زمان‌های ۱، ۳، ۶ و ۹ ساعت طراحی گردید.

مقدار ۲٪ وزنی اسید استتاریک به عنوان عامل کنترل‌کننده فرآیند<sup>۱</sup> (PCA)، نیز به مخلوط بالا افزوده شد. بخش دیگری از پودر اولیه نیز در داخل یک بشر و در یک محیط متانول به کمک هیتر مگنت با هم مخلوط شد (این امر صرفاً جهت اختلاط یکنواخت مخلوط مواد اولیه با هم صورت گرفت تا نماینده زمان 0 h آسیاب باشد).

برای اطمینان از اکسید نشدن مواد، کاپ‌ها پس از یک ساعت از پایان زمان آسیاب، درون محفظه با اتمسفر خنثی<sup>۲</sup> باز و نمونه برداری شد. پودر بدست آمده از مرحله آسیاب جهت ساخت قطعه، به کمک قالبی استوانه‌ای شکل به قطر ۱۰ mm و با استفاده از فشار تک محوره ۳۰۰ MPa پرس شد. در این پژوهش از یک اجاق ماکروویو<sup>۳</sup> خانگی (با توان ۱/۱ kW و فرکانس ۲۴۸۰ MHz) به عنوان رآکتور احتراق استفاده شد. محصول نهایی جهت بررسی ریزساختاری و فازی مورد آنالیز XRD، SEM و نیز TEM قرار گرفت.

## نتایج و بحث

شکل ۱ الگوهای پراش پرتو X (XRD) مخلوط‌های پودری آسیاب شده تا ۹ ساعت و نیز پودری که هیچ‌گونه عملیات آسیاب مکانیکی روی آن صورت نگرفته (اختلاط در محیط متانول به وسیله هیتر مگنت) را نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، هیچ یک از فرآورده‌های مورد نظر (یعنی  $TiB_2$  و  $TiC$ )، در طول فرآیند آسیاب پراثرژی چندان سنتز نشده و مواد اولیه بدون تغییر باقی مانده‌اند.

هرچند مقدار ناچیزی فاز  $TiB_2$  (با توجه به پیک‌های

<sup>1</sup> - Process Control Agent

<sup>2</sup> - Glove Box

<sup>3</sup> - Microwave Oven

می کند [۱۳].

شکل گیری نانوکامپوزیت  $TiB_2-TiC$  از واکنشی که در محل اتصال ذرات  $Ti$  و  $B_4C$  اتفاق می افتد، حاصل می شود [۱۴]. شکل ۳ به گونه شماتیک مراحل تشکیل ساختار را نشان می دهد.

همان گونه که در این شکل نیز دیده می شود، در مرحله نخست، ابتدا مذاب (ذوب موضعی) تیتانیوم اطراف ذرات  $B_4C$  را پوشانده و آن ها را در بر می گیرد. در ادامه از راه مکانیزم تشکیل (GDR) یا همان (Gradual Diffusion Reaction)، لایه نازکی از  $TiB_2-TiC$  بین دو محدوده  $Ti$  و  $B_4C$  تشکیل می شود. به مرور این لایه در اثر نفوذ تدریجی  $B$  و  $C$  در مذاب  $Ti$ ، این لایه رشد می کند و با ادامه مکانیزم واکنش نفوذ تدریجی (GDR) در درون این لایه  $TiB_2-TiC$  (با نفوذ هر چه بیشتر  $B$  در  $Ti$ ) نیز لایه میانی دیگری بین لایه بیرونی ( $TiB_2-TiC$ ) و مرکزی ( $B_4C$ )، لایه‌ای با ترکیب  $TiB_2-TiC$  شکل می گیرد. این پدیده ادامه می یابد تا این که ذره به گونه کامل به ترکیبی با ریز ساختار نانوکامپوزیتی  $TiB_2-TiC$  می رسد [۱۵].

یکی از ویژگی های مهم فرآیند SHS تولید فراورده هایی با ساختار متخلخل است [۱۶،۱۷]. در این پژوهش نیز محصول نهایی از این قاعده مستثنی نبود و حاوی انبوهی از تخلخل های باز و بسته بود. در شکل ۴ که به کمک یک میکروسکوپ نوری گرفته شده، بخش های گوناگونی از ریز ساختار متخلخل نمونه ای که ۶ ساعت آسیاب مکانیکی شده و سپس مورد سنتر ماکروویو قرار گرفته شده است را می توان مشاهده کرد.

قطر برخی از این حفرات گاهی به  $300 \mu m$  نیز می رسد. این خلل و فرج بیش تر به دلیل خروج گاز های ناشی از تبخیر ناخالصی ها و فازهای میانی در حین فرآیند سنتر احتراقی از نمونه بوجود می آیند [۱۸،۱۹]. شکل ۵ تصاویر SEM از سطح شکست نمونه هایی را که ۳، ۶ و ۹ ساعت پیش فعال شده و سپس در رآکتور احتراقی سنتر شده اند را در دو بزرگنمایی گوناگون نشان می دهد.

همان گونه که در شکل ۵ دیده می شود، در مقایسه با دو نمونه نخست (نمونه های ۳ و ۶ ساعت آسیاب شده (b,a))، نمونه ۹ ساعت آسیاب شده (c)، از ریزساختار

متخلخل و نسبتاً یکنواختی برخوردار است که در آن دانه ها از نظر اندازه و شکل ظاهری تشابه زیادی به یکدیگر دارند [۱۱]. در این جا ذوب موضعی مرز دانه ها به خوبی دیده می شود. دانه های ریز و نسبتاً هم اندازه و هم ریخت پدیده ای است که در این جا به روشنی قابل تشخیص است.

شکل ۶ تصویر TEM مربوط به نمونه ای با ۹ ساعت آسیاب مکانیکی را که به عنوان بهترین نمونه سنتر شده در بین تمامی نمونه ها شناخته شد (با توجه به نتایج ناشی از XRD و SEM)، نشان می دهد.

همان گونه که مشاهده می شود، ذرات فازهای محصول (شامل  $TiC$  و  $TiB_2$ ) دارای ابعاد و ریخت نسبتاً یکنواخت و مشابهی (حدود  $40 nm$  الی  $60 nm$ )، هستند. شکل ظاهری ذرات، عموماً کروی است که نشان از ذوب موضعی و سطحی دانه ها در محل های اتصال با یکدیگر دارد.

شکل های ۷ و ۸ به ترتیب تصاویر حاصل از TEM (شامل (Dark Field) و (Bright Field)) مربوط به نمونه هایی که به مدت ۶ و ۹ ساعت آسیاب کاری شده و سپس مورد سنتر احتراقی ماکروویو قرار گرفته اند را نشان می دهند.

در این تصاویر ذرات نانومتری  $TiB_2$  در میان زمینه  $TiC$  نشان دار و شناسایی شده اند (حضور این ذرات را می توان با مد نظر قرار دادن تصویر در مد زمینه تاریک (Dark field) تشخیص داد. چرا که اصولاً تصاویر Dark field می تواند مبنایی برای تفکیک فازی در سامانه های چندگانه باشد) [۱۰].

در شکل ۹، با توجه به تصویر الگوی پراش  $SED_1^1$  یا همان (Selected Area Diffraction Pattern) همان متناظر، صفحات (۱۰۰) و (۱۰۱) مربوط به فاز  $TiB_2$  و صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) مربوط به  $TiC$  (با استفاده از محاسبات مربوطه) برای نمونه سنتری ۹ ساعت آسیاب شده، شناسایی شدند. پدیده دیگری که از افزایش زمان آسیاب کاری مخلوط پودری آن هم در حین انجام عملی آزمایش مشاهده شد، کاهش مدت زمان لازم جهت تکمیل واکنش احتراقی در درون دستگاه ماکروویو بود. به

<sup>1</sup> -Second Electron Defraction Pattern

قرص‌هایی تهیه و به کمک دستگاه ماکروویو سنتز شد. نتایج ناشی از آنالیزهای XRD و SEM نشان داد که با افزایش زمان آسیاکاری مخلوط اولیه، تا ۹ ساعت، سنتز فازهای مورد نظر (TiC و TiB<sub>2</sub>) با موفقیت بیش‌تری همراه شده و میزان فراورده‌های جانبی و ترکیبات میانی در محصول نهایی به کم‌ترین مقدار خود رسیده است. این امر با تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نیز تأیید شد. همچنین، با افزایش زمان آسیاب مخلوط پودری از ۱ ساعت به ۹ ساعت، مدت زمان لازم جهت سنتز نمونه از ۳ دقیقه به زیر ۳۵ ثانیه کاهش یافت.

### References

- 1- C. Suryanarayana, "Mechanical Alloying and Milling", Prog. Mater. Sci., vol. 46, pp. 1–184, 2001.
- 2-A. W. Weimer, "Carbide Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing", London: Chapman and Hall, pp. 79–113, 1997.
- 3- J. L. Murray, P. Liao, L. E. Spear, "The Ti–B (titanium–boron) System", Bull. Alloy Phase Diagrams, vol. 7, pp. 550–555, 1986.
- 4- G. Wen, B. Li, B. S. Zhang, and Z. X. Guo, "Reaction Synthesis of TiB<sub>2</sub>–TiC Composites with Enhanced Toughness", Acta Mater, vol. 49, pp. 1463, 2001.
- 5- H. Goldschmidt, German patent, No. 96317, 1895.
- 6- L. Contreras, X. Turrillas, G. B. M. Vaughan, A. Kvick, and M. A. Rodriguez, "Time-Resolved XRD Study of TiC–TiB<sub>2</sub> Composites Obtained by SHS", Acta Materialia, vol. 52, pp. 4783–4790, 2004.
- 7- R. Taherzadeh Mousavian, S. Sharafi, M. H. Shariat, "Microwave-Assisted Combustion Synthesis in a Mechanically Activated Al–TiO<sub>2</sub>–H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> System", Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 29, pp. 281–288, 2011.
- 8- D. E. Clark, I. Ahmad, and R. C. Dalton, "Microwave Ignition and Combustion Synthesis of Composites", Mater. Sci. Eng. A., vol. 144, pp. 91–97, 1991.

گونه‌ای که با افزایش زمان آسیاکاری مخلوط پودری از ۱ ساعت به ۹ ساعت، مدت زمان لازم جهت سنتز نمونه از ۳ دقیقه به زیر ۳۵ ثانیه کاهش یافت.

### نتیجه‌گیری

پودر TiB<sub>2</sub>-TiC نانوکریستالی به روش سنتز احتراقی ماکروویو (MACS Microwave-Assisted Combustion Synthesis) سنتز شد. مخلوط پودری اولیه شامل 3Ti + B<sub>4</sub>C به کمک آسیاب سیاره‌ای تا ۹ ساعت آسیاب شد. در ادامه از پودرهای بدست آمده از زمان‌های گوناگون آسیاکاری، جهت انجام واکنش MACS، ۹-س. یزدانیان، ن. تجبر، م. بهدانی، "ساخت نانو بلورک‌های YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> به روش مکانوشیمیایی و بررسی دمای گذار ترکیبات (1-x)MnO<sub>2</sub> + xYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>، " مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران، شماره ۲، ص ۲۱۹–۲۲۶، ۱۳۹۰.

- 10- B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", Second Edit, Addison-Wesley Publishing, 1977.
- 11- J. W. Kim, S. H. Lee, K. H. Oh, J. H. Shim, and Y. W. Cho, "Mechanochemical Synthesis of TiN/TiB<sub>2</sub>/Ti-silicide Nano Composite Powders and Their Thermal Stability", Intermetallics, vol. 15, pp. 206–210, 2007.
- 12- J. W. Lee, Z. A. Munir, and M. Ohyanagi, "Dense Nano Crystalline TiB<sub>2</sub>–TiC Composites Formed by Field Activation from High-Energy Ball Milled Reactants", Mater. Sci. Eng. A, vol. 325, pp. 221–227, 2002.
- ۱۳- ر. طاهرزاده موسویان، م. ر. روشن، ش. شرفی، م. ح. شریعت، "ساخت کامپوزیت سرامیکی Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub> با مقدار تخلخل و اعوجاج پایین به روش سنتز احتراقی و بدون اعمال فشار"، مجله مواد نوین، جلد ۳، شماره ۲، ص ۱–۱۲، زمستان ۱۳۹۱.
- 14- L. Klinger, I. Gotman, and D. Horvitz, "In Situ Processing of TiB<sub>2</sub>/TiC Ceramic Composites by Thermal Explosion Under Pressure: Experimental Study and Modeling", Mater. Sci. Eng. A, vol. 302, pp. 92–99 2001.

15- I. Gotman, N. A. Travitzky, and E. Y. Gutmanas, "Dense in Situ  $TiB_2-TiN$  and  $TiB_2-TiC$  Ceramic Matrix Composites: Reactive Synthesis and Properties", *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 244, pp. 127-137, 1998.

16- Z. A. Munir, and U. Anselmi, "Self-Propagating Exothermic Reactions: the Synthesis of High Temperature Materials by Combustion", *Mater. Sci. Rep.*, vol. 3, pp. 277-365, 1989.

17- S. Kumar, "Self-Propagating High Temperature Synthesis of Ceramic Materials", Ph.D. Dissertation, University of New York, Buffalo, NY, 1988.

18- J. Moore, and H. J. Feng, "Combustion Synthesis of Advanced Material, Part I. Reaction parameters", *Progress in*

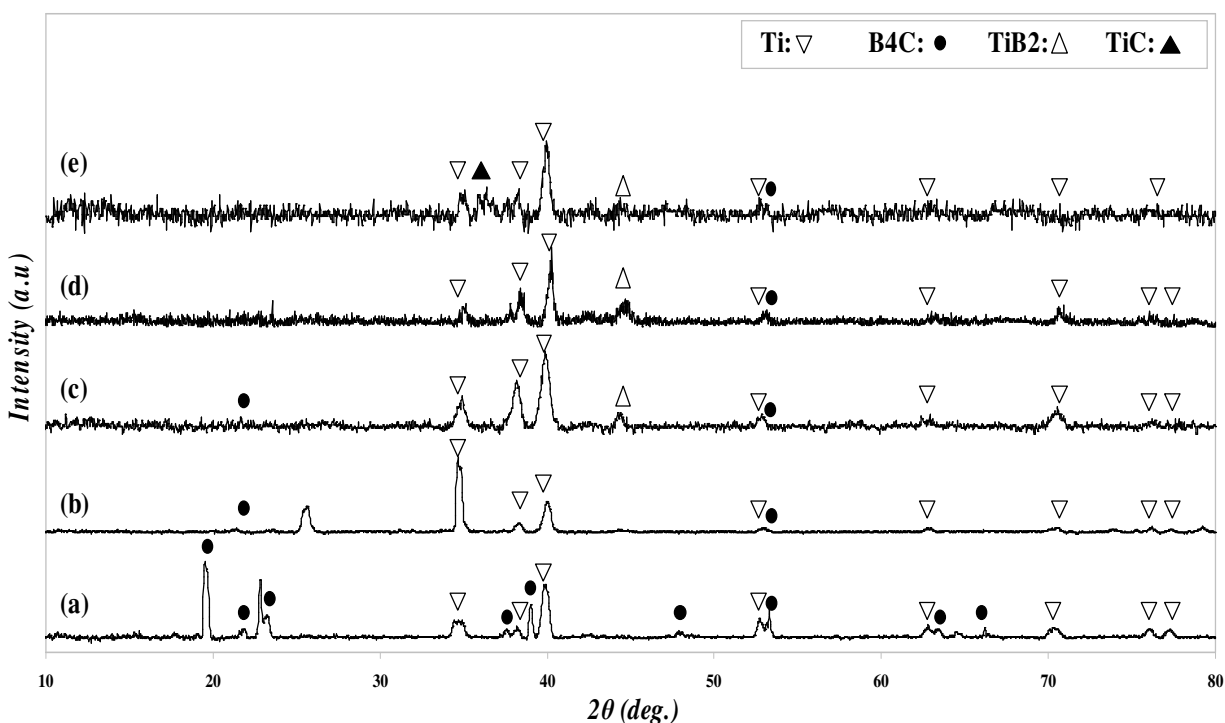
*Materials Science*, vol. 39, pp. 237-248, 1995.

19- J. B. Holt, "Self Propagating High Temperature Synthesis", University of California, Lawrence Livermore National Laboratory.

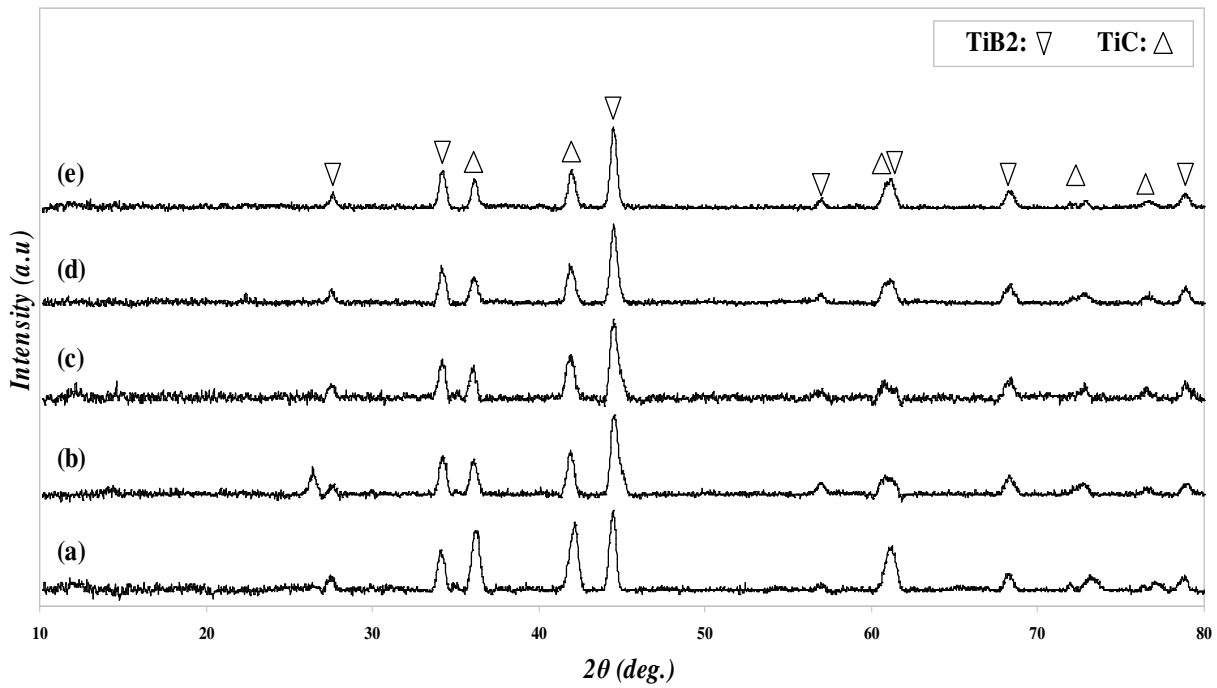
20- D. Vallauri, I. C. A. Adrian, and A. Chrysanthou, " $TiC-TiB_2$  Composites: A Review of Phase Relationships, Processing and Properties", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, pp. 1697-1713, 2008.

21- J. Li, F. Li, K. Hu, and Y. Zhou, " $TiB_2/TiC$  Nano Composite Powder Fabricated Via High Energy Ball Milling", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, pp. 2829-2833, 2001.

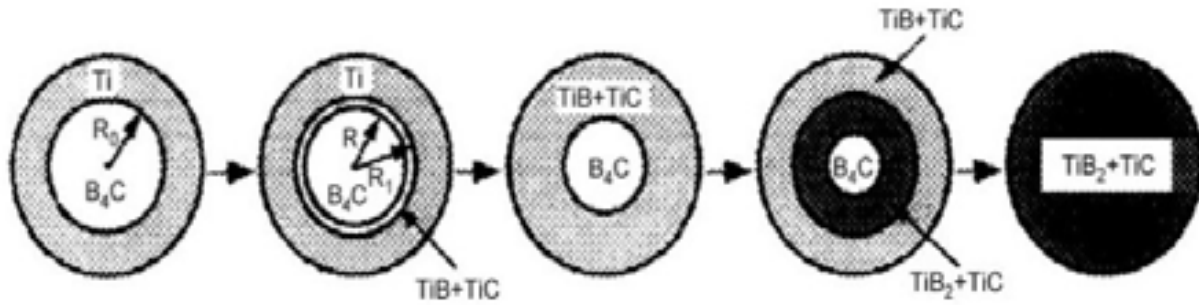
پیوست‌ها



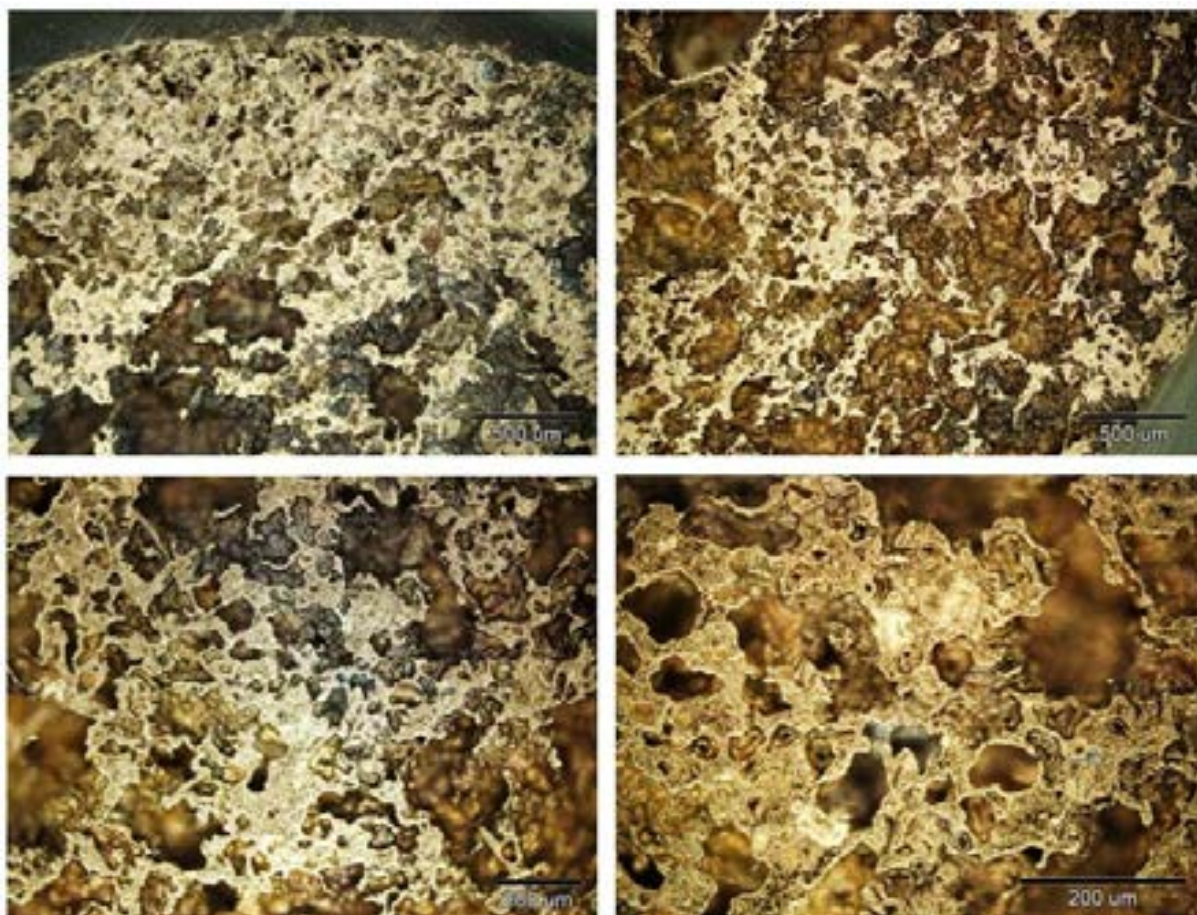
شکل ۱- الگوهای XRD پودرهای: (a) آسیاب نشده (As received)، (b)، (c)، (d)، (e) ۹ ساعت آسیاب شده



شکل ۲- الگوهای XRD پودرهای: (a) آسیاب نشده (As received)، (b)، (c)، (d)، (e) و ۹ ساعت آسیاب شده و سپس سنتز شده در ماکروویو



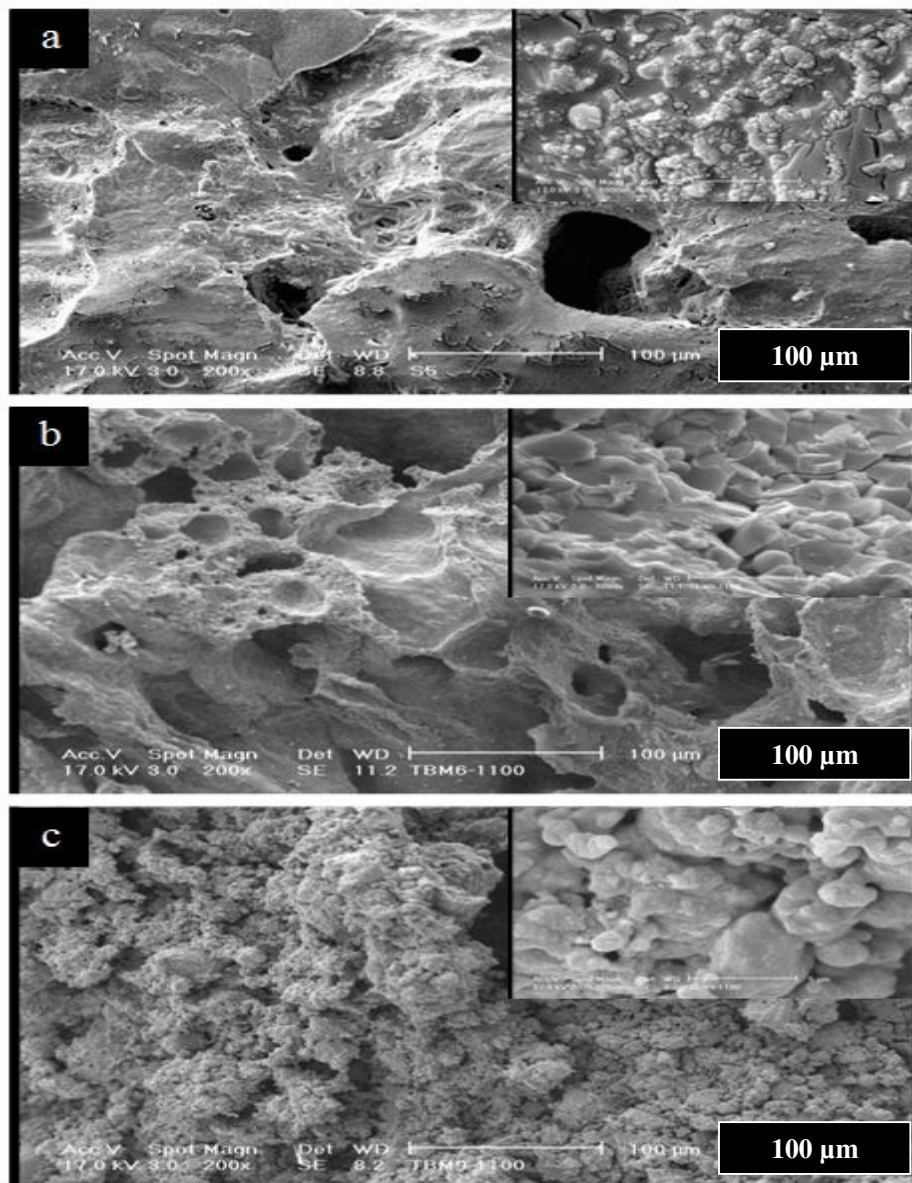
شکل ۳- طرح شماتیک مدل هندسی و توالی تشکیل فرآورده های واکنش در مخلوط (3Ti+B<sub>4</sub>C). [۱۴]



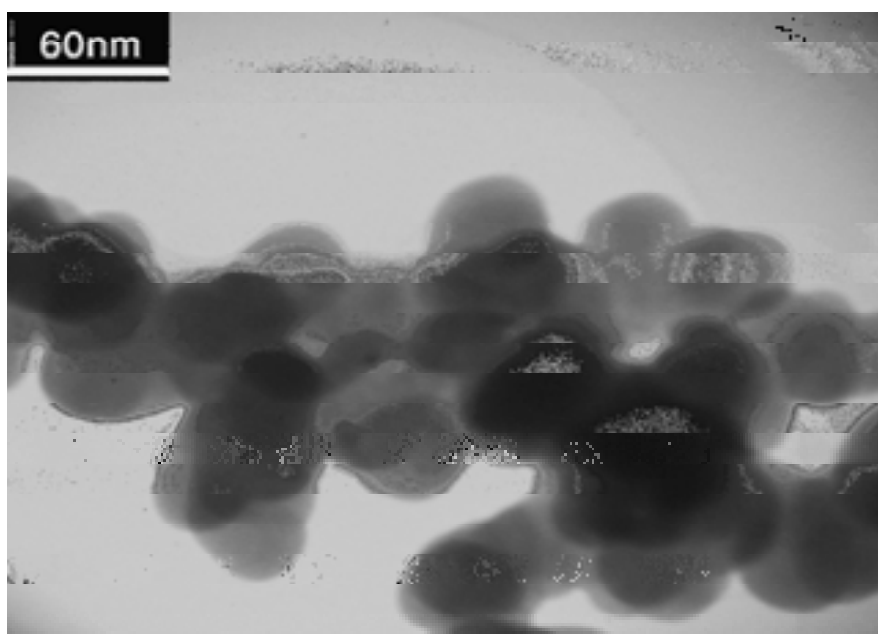
شکل ۴- تصویری از ریزساختار متخلخل نمونه سنتز شده در رآکتور ماکروویو با ۶ ساعت عملیات پیش آسیاب

Archiv

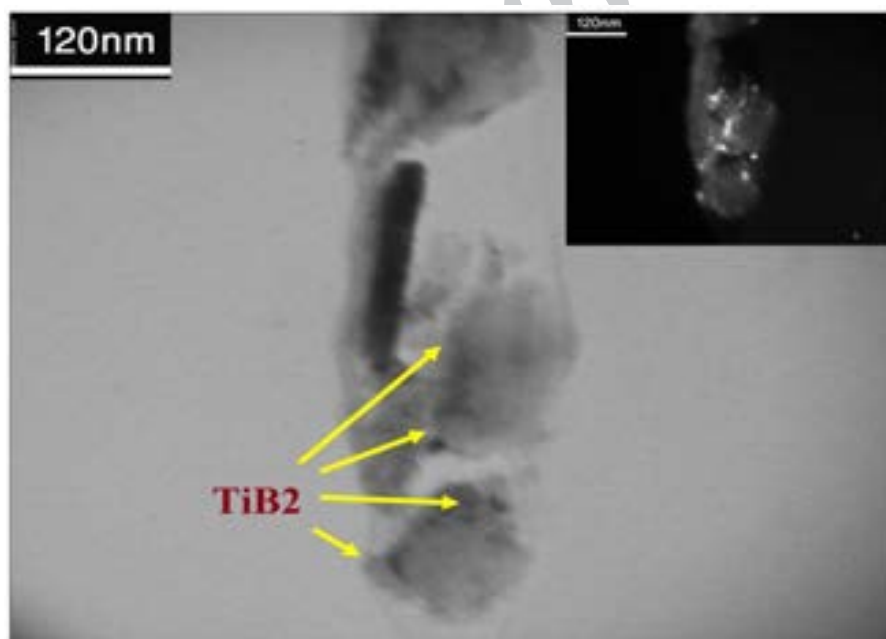




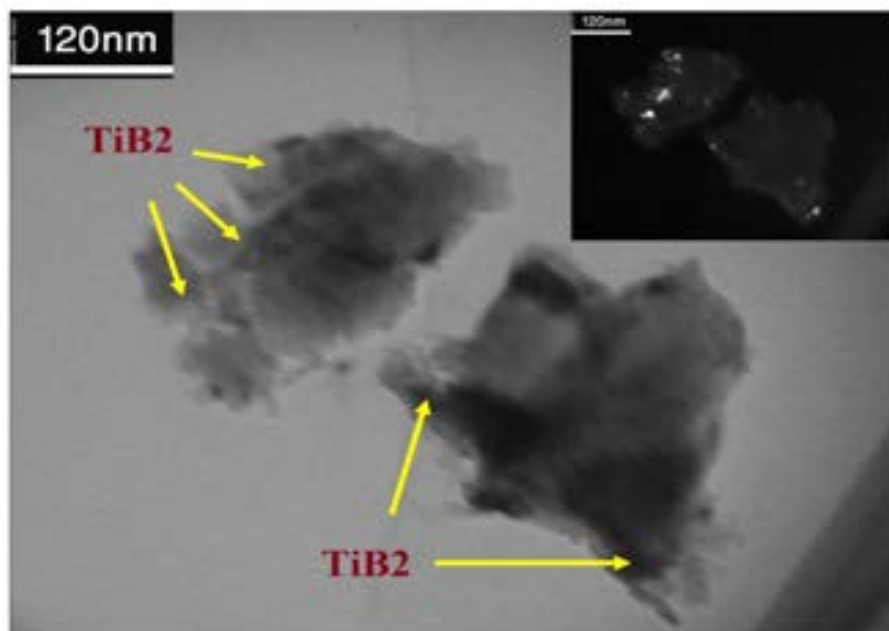
شکل ۵- تصاویر SEM از سطح شکست نمونه‌هایی با: (a) ۳، (b) ۶ و (c) ۹ ساعت آسیاب مکانیکی و سنتز شده در دستگاه ماکروویو در دو بزرگنمایی گوناگون



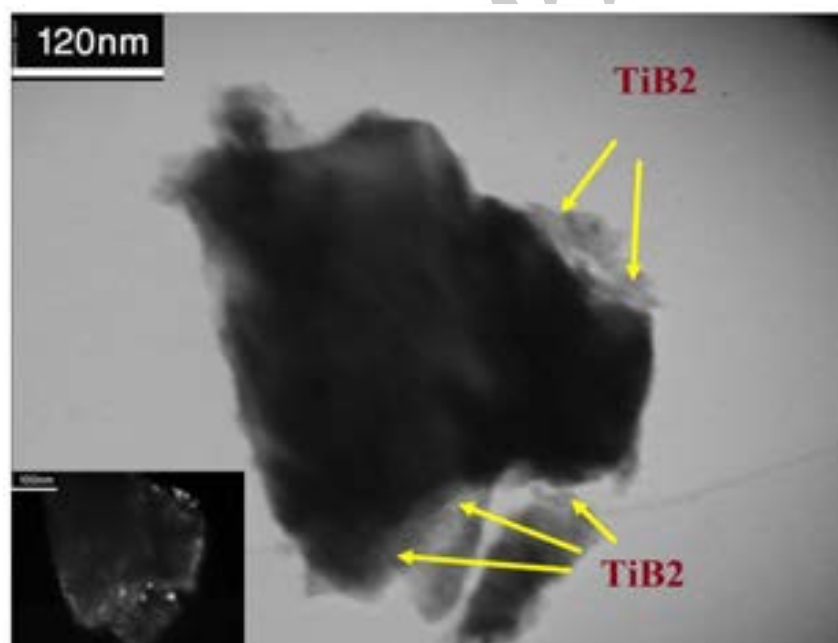
شکل ۶- تصویر TEM (Bright Field) نمونه سنتزی با ۹ ساعت آسیاب



شکل ۷- تصویر TEM (شامل (Dark Field) و (Bright Field)) مربوط به نمونه سنتز شده در رآکتور ماکروویو با ۶ ساعت عملیات آسیاب



شکل ۸- تصویر TEM (شامل (Dark Field) و (Bright Field)) مربوط به نمونه سنتز شده در رآکتور ماکروویو با ۹ ساعت عملیات آسیاب



شکل ۹- تصویر TEM نمونه سنتزی ۹ ساعت آسیاب شده به همراه الگوی پراش (SADP) متناظرش