

سنتز احتراقی نانوکامپوزیت TiB_2-TiC با استفاده از دو فرمولاسیون شیمیایی متفاوت

بهزاد امینی کیا، سید علی طیبی فرد* و امیرعلی یوزباشی

کرج - مشکین دشت - پژوهشگاه مواد و انرژی کرج

تاریخ ثبت اولیه: 1389/10/14، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: 1389/11/18، تاریخ پذیرش قطعی: 1389/12/28

چکیده

نانوکامپوزیت‌های TiB_2-TiC ، امروزه به عنوان یکی از عمده‌ترین مواد در ساخت ابزارهای برش و پوشش‌های مقاوم به سایش مورد توجه قرار گرفته‌اند. روش SHS به عنوان یکی از متداول‌ترین و با صرفه‌ترین روش‌ها جهت ساخت کامپوزیت فوق مطرح است که می‌تواند با یک مرحله عملیات پیش آسیاکاری نیز همراه گردد. در تحقیق حاضر از دو فرمولاسیون شیمیایی متفاوت شامل $(Ti+B_4C)$ و $(TiO_2+H_3BO_3+Mg+C)$ جهت دستیابی به ترکیب یاد شده استفاده شد. اختلاط مواد اولیه مطابق با نسبت استوکیومتری به کمک آسیاب سیاره‌ای تحت زمان‌های 1، 3 و 6 ساعت انجام گرفت. پودرهای یاد شده در یک قالب فولادی به شکل یک قرص فشرده با دانسیته نسبی 55٪-65٪ ساخته و سپس جهت سنتز به راکتور احتراق ارسال شدند. نمونه‌ها از طریق فرآیند SHS و تحت شرایط یکسان دمایی در $1100^\circ C$ سنتز شدند. بررسی طیف XRD پودرهای سنتز شده نشان داد که افزایش زمان آسیاب میل ترکیبی مواد حاضر در نمونه‌ها را بطور قابل قبولی افزایش می‌دهد. این امر باعث کاهش اندازه ذرات شده و طبعاً افزایش سطح تماس و تقویت پدیده نفوذ و تسریع در سنتز هر چه مطلوب‌تر نانوکامپوزیت TiB_2-TiC را موجب می‌شود. در این تحقیق، زمان اثرپذیری پروسه آسیاب بر میزان تشکیل فازهای مطلوب، در مورد فرمولاسیون اول (TB) حدود 6 ساعت و در مورد فرمولاسیون دوم (HT) حدود 3 ساعت بود.

واژه‌های کلیدی: احتراقی خود گستر، SHS، کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی، آسیاب پر انرژی، TiC ، TiB_2

1- مقدمه

امروزه کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی (CMCs) به واسطه بهبود قابل توجه مقاومت در برابر شکست ناگهانی به نسبت سرامیک‌های تک ترکیب توجه زیادی را به خود جلب

کرده است. کاربردها و بوریدهای فلزات انتقالی می‌توانند به عنوان نمونه‌ای از این سیستم‌های سرامیکی مطرح شوند [1]. تهیه کامپوزیت از دو ترکیب دی براید تیتانیم (TiB_2) و کاربید تیتانیم (TiC) به روش معمول متالورژی پودر با توجه به اینکه نقطه ذوب این ترکیبات بسیار

* عهده‌دار مکاتبات: سید علی طیبی فرد

نشانی: کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده مواد نو، آزمایشگاه نیمه هادی

تلفن: 0261-6204131، دورنگار: 0261-6201888، پست الکترونیکی: a_tayebifard@yahoo.com

2- فعالیت‌های تجربی

در این پژوهش از دو فرمولاسیون متفاوت استفاده شد. مخلوط اول شامل پودرهای تیتانیوم فلزی (Ti) و پودر کاربید بور (B_4C) و مخلوط دوم شامل پودرهای اکسید تیتانیوم (TiO_2)، اسید بوریک (H_3BO_3)، منیزیم (Mg) و نیز پودر گرافیت (C) بود. به منظور سهولت در امر مقایسه و نیز بررسی‌های فازی و ریزساختاری، مخلوط واکنشی اول را به اختصار با (TB) و مخلوط دوم را با (HT) نشان دادیم. مشخصات کامل مواد مصرفی در تحقیق حاضر را در جدول (1) می‌توان مشاهده نمود.

جدول 1: مشخصات مواد اولیه به کار گرفته شده در این پژوهش.

Art.No	شرکت	دانه بندی (μm)	خلوص (%)	ماده اولیه
1.12379	Merck	-150	98	تیتانیوم (Ti)
1.05815	Merck	-100	98/5	منیزیم (Mg)
10-1056	Merck	-50	99/5	گرافیت (C)
378100	Aldrich	-200	99	کاربید بور (B_4C)
1.00808	Merck	-200	95	اسید بوریک (H_3BO_3)
165.050	Merck	-200	98	اکسید تیتانیوم (TiO_2)

در مرحله اول این پژوهش، مخلوط‌های واکنشی با استفاده از یک دستگاه آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای، تحت عملیات آسیاب مکانیکی قرار گرفتند. جهت سنتز نانوکامپوزیت TiB_2-TiC ، مواد اولیه پس از توزین برابر با محاسبات استوکیومتری مربوطه ($3Ti+B_4C \approx TB$) و ($HT \approx 2TiO_2+2H_3BO_3+7Mg+C$)، درون کاپ‌های مجزا ریخته شده و پس از دمش گاز آرگون، شیرهای خروجی و سپس ورودی بسته شد. کاپ‌هایی از جنس فولاد زنگ نزن و با حجم 150 cc انتخاب شد و گلوله‌هایی نیز از همین جنس و با ابعاد 10-15 جهت انجام عملیات آسیاب مکانیکی مورد استفاده قرار گرفت. از نسبت جرمی گلوله

بالاست (نقطه ذوب TiC برابر $3140^\circ C$ و نقطه ذوب TiB_2 برابر $2900^\circ C$) [2] و شامل پیوندهای کوالانسی بسیار مستحکم هستند، مستلزم اعمال دماهای بسیار بالا به همراه اعمال فشار بر نمونه‌ها حین سینترینگ (پرس گرم) و زمان زیادی است که علاوه بر اتلاف انرژی و زمان زیاد در نهایت قطعات کامپوزیتی با ریزساختار نامناسب در نتیجه رشد افراطی دانه‌ها بدست می‌آید. از طرف دیگر روش SHS با قابلیت‌های بی‌بدیل خود، توانایی سنتز همزمان این دو ترکیب را با حداقل مصرف انرژی، زمان کوتاه واکنش، بازدهی بالای فرآیند و خلوص بالای محصول هم دارد. بطوریکه محصول هموزن و ریزدانه‌تری به دست می‌آید [3-8]. روش مرسوم که برای رسیدن به نانوساختارها و من جمله تهیه نانوکامپوزیت TiB_2-TiC اجرا می‌شود، روش آلیاژسازی مکانیکی (MA, Mechanical Alloying) است. این روش در عین حال که توانایی‌های خود را در رسیدن به ترکیبات فراپایدار اثبات کرده است، لیکن مشکلاتی را نیز فرا روی محققین قرار داده است. برای مثال سنتز طیف وسیعی از فازهای واسطه به همراه فاز اصلی، ورود ناخالصی‌های ناشی از گلوله‌ها و کاپ، انرژی بر بودن و طولانی بودن فرآیند. برای جبران این نقایص اخیراً فناوری که در حقیقت تلفیقی از آلیاژسازی مکانیکی و SHS (Self-Propagating High-Temperature Synthesis) است امتحان شده است و اتفاقاً در عین حال که مزایای MA در نیل به ساختارها را به همراه دارد از ویژگی‌های مثبت SHS از جمله زمان کوتاه واکنش و مصرف انرژی پایین نیز استفاده می‌کند. این روش با عبارت MASHS یا Mechanically Activated SHS معرفی می‌شود [3].

هدف از انجام این تحقیق سنتز همزمان نانوکامپوزیت TiB_2-TiC به روش MASHS و با استفاده از دو فرمولاسیون شیمیایی متفاوت و مقایسه این دو با هم به کمک بررسی‌های فازی و ریزساختاری بود. همچنین در این راستا تأثیر زمان فعال‌سازی مواد اولیه هر یک از این دو فرمولاسیون بر ویژگی‌های فرآیند نیز بررسی شد. نوآوری این پژوهش تلاش در جهت سنتز همزمان دو ترکیب نوین مهندسی و رسیدن به نانوکامپوزیتی از این دو ترکیب از طریق دو مخلوط واکنشی متمایز است.

$$-\Delta H^{\circ}_{f, T_0} = \int_{T_0}^{T_{ad}} \Delta C_p dT \quad (1)$$

در این فرمول (ΔC_p) مجموع ظرفیت گرمایی ویژه محصولات، (T_0) دمای اولیه محیط و ΔH آنتالپی هر یک از واکنش‌های یاد شده است. این دما برای فرمولاسیون (TB) برابر ($T_{ad} = 3225K$) و برای فرمولاسیون (HT) برابر ($T_{ad} = 3104K$) بود. شرط فوق در مورد این دو واکنش برقرار است، لذا واکنش‌های فوق قابلیت انجام شدن به صورت SHS را دارند.

شکل‌های (1) و (2) نمودار (H-T) را به ترتیب برای فرمولاسیون‌های (TB) و (HT) نشان می‌دهند. منحنی‌هایی از این دست، برای واکنش‌هایی که به صورت SHS انجام می‌شوند به کار گرفته می‌شوند. نمودار مذکور به کمک نرم افزار (Factsage) [11] و با استفاده از داده‌های ترمودینامیکی، رسم شده است. این نمودار از دو منحنی هم راستا تشکیل شده است که یکی مجموع آنتالپی مواد اولیه (واکنشگرها) یا همان ($\sum H(\text{Reactants})$) و دیگری مجموع آنتالپی مواد محصول یا همان ($\sum H(\text{Products})$) را نشان می‌دهد. همان طور که در شکل (1) مشخص است، در شاخه ($\sum H(\text{Reactants})$)، سه شکستگی وجود دارد. این شکستگی‌ها به ترتیب در $880^{\circ}C$ (دمای مربوط به استحالته $Ti_{(\alpha)} \rightarrow Ti_{(\beta)}$)، $1660^{\circ}C$ (دمای مربوط به نقطه ذوب Ti) و نهایتاً در $2445^{\circ}C$ (دمای مربوط به نقطه ذوب B_4C) دیده می‌شوند.

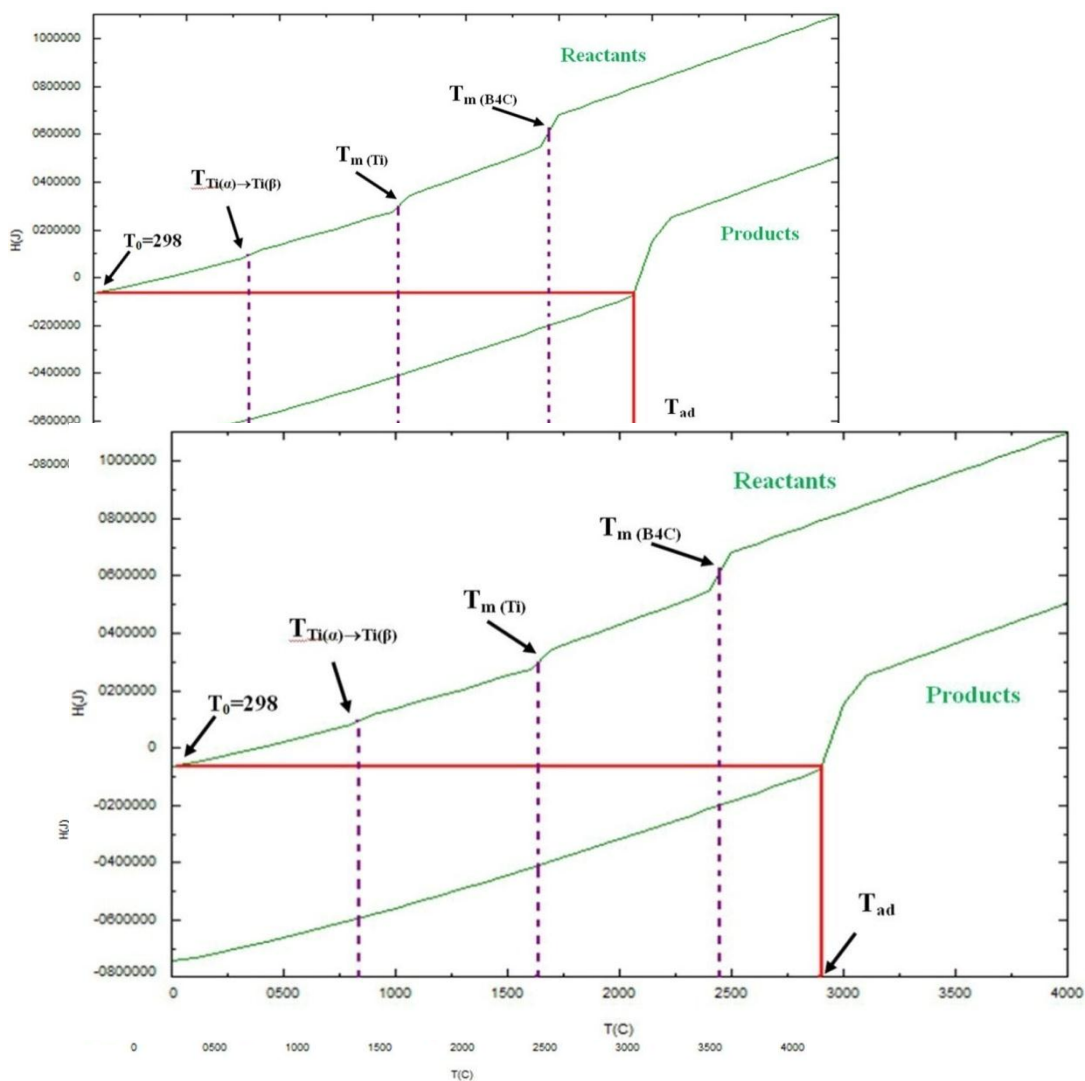
در صورت تحقق شرایط بی دررو (آدیاباتیک)، در حین انجام واکنش به دمای ($T_{ad} = 3225K$) خواهیم رسید و ذوب مواد اولیه و تشکیل فاز مذاب در حین فرآیند صورت خواهد گرفت.

به پودر 15 به 1 (BPR:15:1) استفاده شد. در عین حال فقط حدود 25٪ از حجم کاپ توسط مواد و گلوله‌ها اشغال گشت. تدبیر فوق از این بابت اتخاذ شد تا گلوله‌های آسیاب (که وظیفه خردایش مواد اولیه را دارند)، فضای لازم را جهت تحرک داشته و بتوانند در هرچه ریزتر نمودن مخلوط پودری موثرتر واقع شوند. گلوله‌ها و کاپ‌ها از جنس فولاد زنگ نزن سخت کاری شده و در ابعاد 10، 15 و 20 میلی‌متر (برای بالا بردن بازده آسیاب) انتخاب شدند. با توجه به گزارش‌های موجود در کارهای مشابه صورت گرفته، سرعت آسیاب 250 دور بر دقیقه انتخاب شد. فرآیند آسیاب برای زمان‌های 1، 3 و 6 ساعت طراحی گردید. مقدار 2٪ وزنی اسید استتاریک به عنوان عامل کنترل کننده فرآیند (PCA, Process Control Agency)، نیز به مخلوط‌های فوق افزوده شد. جهت اطمینان از عدم اکسید شدن مواد، کاپ درون محفظه با اتمسفر خنثی (Glove Box) باز و نمونه برداری شد. پودر به دست آمده از مرحله آسیاب جهت ساخت قطعه، به کمک قالبی استوانه‌ای شکل به قطر 10 mm و با استفاده از فشار 300 MPa پرس گردید. در این پژوهش از یک کوره تیوبی (که تا دمای $1100^{\circ}C$ پیش گرم شده بود) به عنوان راکتور احتراق استفاده شد. محصول جهت بررسی ریز ساختاری و فازی، تحت آنالیز XRD و SEM قرار گرفت.

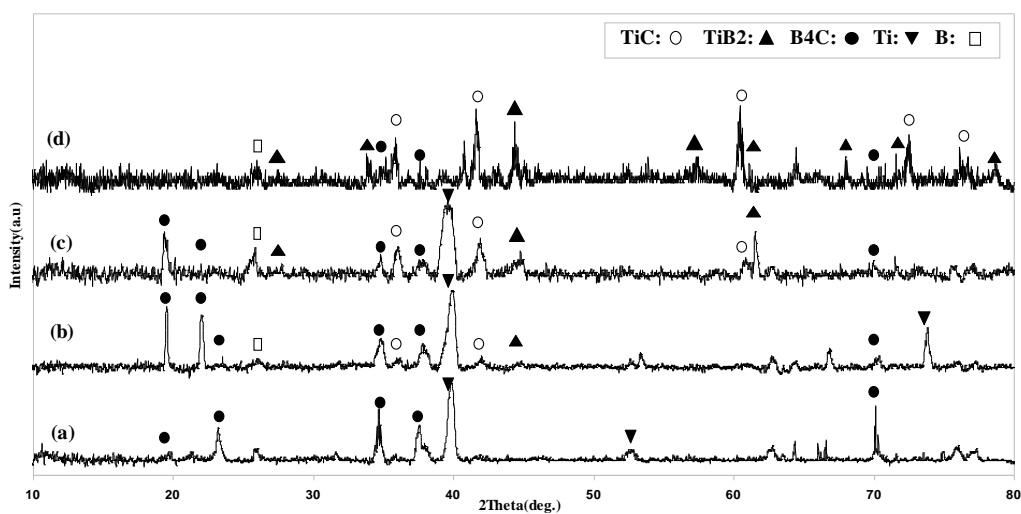
3- نتایج و بحث

3-1- تحلیل ترمودینامیکی

برای اینکه یک واکنش شیمیایی قابلیت انجام به صورت SHS را داشته باشد باید دمای آدیاباتیک متناظر با آن بیش از 1800K باشد [9]. شرط فوق در واکنش‌های به کار گرفته شده در این پژوهش برقرار است. دمای آدیاباتیک (T_{ad}) این دو واکنش با استفاده از داده‌های ترمودینامیکی مربوطه [10] و به کمک فرمول زیر پیش از انجام آزمایشات محاسبه شد:



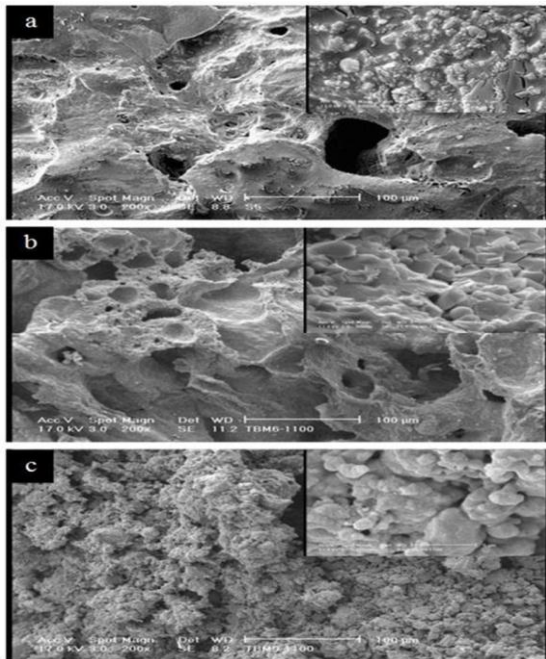
شکل 2: نمودار (H-T) برای فرمولاسیون دوم (2TiO₂/2H₃BO₃/7Mg/C).



شکل 5: الگوهای XRD پودرهای (TB): (a) مخلوط آسیاب نشده (As received)، (b) 1 ساعت، (c) 3 ساعت و

(d) 6 ساعت آسیاب شده و سپس سنتز شده در رآکتور احتراقی (پیش گرم شده تا دمای 1100 °C).

آسیاب مکانیکی بر روی پروسه MASHS برابر با 6 ساعت آسیاب است چرا که پس از این مدت پیک های متناظر با TiC و TiB_2 به شدت رشد کرده و تبدیل به ترکیبات اصلی و عمده در محصول نهایی شده اند. محاسبه اندازه بلورکهای TiC و TiB_2 به کمک رابطه شرر در نمونه سنتز شده (در دمای $1100^\circ C$) با 6 ساعت آسیاب (که به عنوان نمونه بهینه در این فرمولاسیون شناخته شد)، به ترتیب 93.7 nm و 59.4 nm را به دست داد. شکل (4) تصاویر SEM از سطح شکست نمونه هایی را که 1، 3 و 6 ساعت پیش اکتیو شده و سپس در رآکتور احتراقی سنتز شده اند را در دو بزرگنمایی مختلف (بزرگنمایی 200 و 5000 برابر) نشان می دهد.



شکل 4: تصاویر SEM از سطح شکست نمونه هایی با: (a) 1، (b) 3 و (c) 6 ساعت آسیاب مکانیکی و سنتز شده در دمای $1100^\circ C$ در دو بزرگنمایی مختلف (بزرگنمایی 200 و 5000 برابر) (TB).

همانطور که در شکل (4) دیده می شود، در مقایسه با دو نمونه نخست (نمونه های 1 و 3 ساعت آسیاب شده (b,a))، نمونه 6 ساعت آسیاب شده (c) از ریزساختار ریزتر و یکپارچه تری تشکیل شده و اینها بر وجود فاز مایع حین سنتز دلالت دارد. با توجه به وجود تیتانیوم (Ti) به عنوان یکی از مواد اولیه واکنش گر و نقطه ذوب آن ($1660^\circ C$) فرض تولید فاز مایع حین سنتز می تواند قابل قبول باشد. از

دمای آدیباتیکی که در بالا بدان اشاره شد، با مقدار گزارش شده توسط Klinger مطابقت دارد [1]. از سوی دیگر با استفاده از نرم افزار فوق و بانک داده های ترمودینامیکی آن، مقادیر تغییرات انرژی آزاد و نیز تغییرات آنتالپی تشکیل مربوط به معادله $(3Ti+B_4C \rightarrow TiC+2TiB_2)$ به دست آمد.

این مقادیر به ترتیب (-668 (KJ/mol)) و (-680 (KJ/mol)) محاسبه شد که دال بر انجام پذیری و به شدت گرمازا بودن این واکنش دارد. در شکل (2) نیز نمودار (H-T) فرمولاسیون دوم ($HT \approx 2TiO_2+2H_3BO_3+7Mg+C$) دیده می شود. در اینجا در شاخه $(\sum H(\text{Reactants}))$ سه شکست دیده می شود.

این شکستگی ها به ترتیب در $450^\circ C$ (دمای مربوط به نقطه ذوب B_2O_3)، $650^\circ C$ (دمای مربوط به نقطه ذوب Mg) و نهایتاً در $1843^\circ C$ (دمای مربوط به نقطه ذوب TiO_2) اتفاق افتاده اند. در اینجا نیز در صورت تحقق شرایط بی دررو، به دمایی در حدود $(T_{ad}=3104\text{ K})$ خواهیم رسید و ذوب مواد اولیه و تشکیل فاز مذاب در حین فرآیند صورت خواهد گرفت. تغییرات انرژی آزاد و آنتالپی $(TiO_2+2H_3BO_3+7Mg+C \rightarrow TiC+TiB_2+7MgO+3H_2O)$ به ترتیب $(-1468.58\text{ (J/mol)})$ و $(-1512.68\text{ (kJ/mol)})$ محاسبه شدند که بر انجام پذیری و به شدت گرمازا بودن این واکنش دلالت دارد.

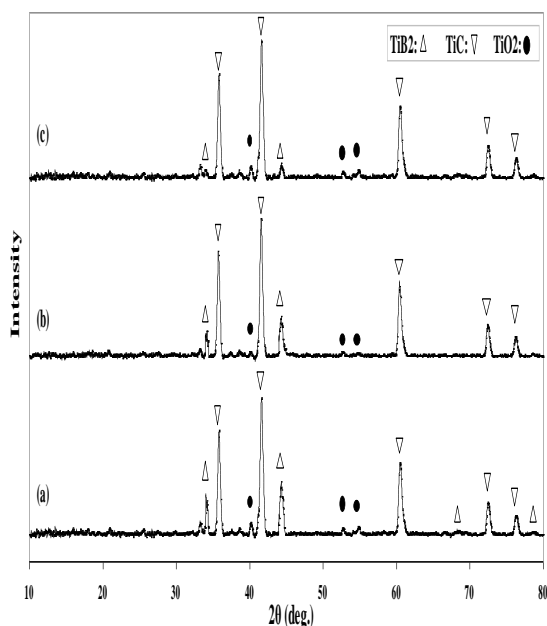
3-2- بررسی فازی و ریزساختاری

3-2-1- فرمولاسیون اول ($TB \approx 3Ti+B_4C$)

شکل (3) الگوهای پراش پرتو X (XRD) پودرهایی را که تا 6 ساعت آسیاب شده و سپس در $1100^\circ C$ در رآکتور احتراق، سنتز شده اند را نشان می دهد.

نکته قابل توجهی که در این شکل (شکل 3) می توان مشاهده کرد این است که در نمونه های تا 3 ساعت آسیاب شده، فرآیند MASHS نتوانسته است در سنتز محصولات اصلی واکنش (TiC و TiB_2)، توفیقی داشته باشد و شدت پیک های متناظر با این مواد در مقایسه با مواد اولیه مصرف نشده (Ti و B_4C باقیمانده)، بسیار ناچیز است. به بیان ساده تر مدت زمان لازم جهت اثرگذاری عملیات

قرار گرفته‌اند را مشاهده کرد. همانگونه که از این شکل می‌توان فهمید، در بین سه نمونه، نمونه 3 ساعت آسیاب شده را می‌توان بطور ترجیحی به عنوان نمونه بهینه شناسایی کرد (در این نمونه میزان ترکیب TiO_2 باقی مانده کمتری را نسبت به دو نمونه دیگر می‌توان شناسایی کرد).



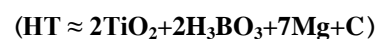
شکل 5: الگوهای XRD نمونه‌های (a) HT، (b) 1 و (c) 6 ساعت آسیاب شده و سنتز شده در $1100^\circ C$.

اندازه بلورکهای TiB_2 و TiC به کمک رابطه شرر در نمونه سنتز شده با 3 ساعت آسیاب (که به عنوان نمونه بهینه در این فرمولاسیون شناخته شد)، به ترتیب $96/1$ nm و $69/7$ nm به دست آمد. شکل (6) تصاویر SEM نمونه بهینه (HT) را در دو بزرگنمایی مختلف (بزرگنمایی 200 و 5000 برابر) نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود، محصول از ریزساختار بسیار ریز و یکپارچه‌ای تشکیل شده است.

در عین حال گرد شدگی و ذوب موضعی دانه‌ها و تشکیل یک لایه آمورف رویشان، دلالت بر تشکیل فاز مایع حین سنتز است. با توجه به وجود منیزیم (Mg) به عنوان یکی از مواد اولیه واکنشگر در فرمولاسیون اولیه و نقطه ذوب نسبتاً پایینی ($650^\circ C$) بنابراین فرض تولید فاز مایع حین سنتز احتراقی می‌تواند قابل قبول باشد.

سوی دیگر شکل (4-c) حاکی از ریزساختار متخلخل و نسبتاً یکنواختی است که در آن دانه‌ها از نظر اندازه و شکل ظاهری تشابه زیادی به یکدیگر دارند. توزیع هموزن و یکنواخت‌تر تخلخل‌ها و ریزتر شدن اندازه آنها نکته دیگری است که در اینجا می‌توان بدان اشاره کرد. در اینجا ذوب موضعی مرز دانه‌ها به خوبی دیده می‌شود. ریزساختار مشاهده شده را می‌توان به نوعی هموزن دانست؛ دانه‌های ریز و نسبتاً هم اندازه پدیده‌ای است که به وضوح قابل تشخیص است.

3-2-2- فرمولاسیون دوم



نمونه‌های مربوط به فرمولاسیون دوم پس از سنتز احتراقی، تحت یک مرحله فرآیند لیچینگ شیمیایی قرار گرفتند تا MgO و دیگر ترکیبات حاوی منیزیم از قبیل Mg_2TiO_4 و MgB_2O_3 که در حین فرآیند سنتز تولید می‌شوند از محصول نهایی زدوده شوند. اصولاً دو ترکیب Mg_2TiO_4 و MgB_2O_3 در نتیجه سنتز احتراقی ناقص تشکیل می‌شوند و MgO تولیدی، با مواد اولیه باقیمانده (که در واکنش احتراقی شرکت نکرده‌اند) از قبیل TiO_2 و H_3BO_3 ، محصولات جانبی جدید و نامطلوبی را تولید می‌کنند که باید از ترکیب نهایی حذف شوند. فرآیند لیچینگ به کمک محلول اسید کلریدریک رقیق شده (HCl) 2 مولار به مدت نیم ساعت و در دمای $90^\circ C$ درون یک هیتر مگنت انجام شد.

در نمونه 1 ساعت آسیاب شده و سنتز شده در $1100^\circ C$ علاوه بر TiB_2 و TiC ، مقداری فاز TiO_2 باقیمانده و Ti_2B_5 و در نمونه 3 ساعت آسیاب شده نیز مقدار ناچیزی B آزاد و واکنش نداده مشاهده گشت. مورد فوق در مورد نمونه 6 ساعت نیز تا حدودی دیده شد. در عین حال هیچ اثری از Mg (به عنوان عامل احیای H_3BO_3 و TiO_2) و ترکیباتی از آن در هیچ یک از نمونه‌های لیچ شده دیده نشد که نشان از بهینه بودن پارامترهای انتخاب شده (غلظت، زمان و دمای لیچ) برای عملیات لیچینگ را دارد. در شکل (5) می‌توان الگوی XRD نمونه‌های فرمولاسیون دوم (HT) را که 1، 3 و 6 ساعت آسیاب شده و سپس در دمای $1100^\circ C$ سنتز شده و تحت لیچینگ شیمیایی

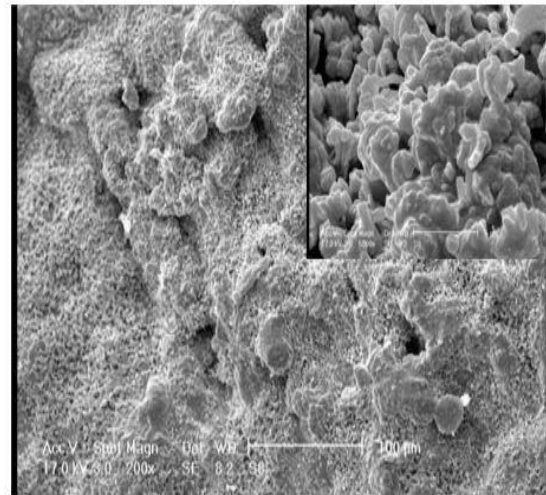
اندازه بلورکهای TiB_2 و TiC در نمونه سنتز شده با 3 ساعت آسیاب (نمونه بهینه)، به ترتیب برابر $96/1$ nm و $69/7$ nm را به دست داد.

تصاویر SEM مربوط به نمونه بهینه حاکی از ریزساختاری بسیار ریز و یکپارچه بود. در عین حال گرد شدگی و ذوب موضعی در سطح دانه‌ها و تشکیل یک لایه آمورف روی آنها، دلالت بر تشکیل فاز مذاب حین سنتز داشت.

با مقایسه نتایج حاصل از این دو فرمولاسیون متمایز می‌توان گفت که سنتز نانوکامپوزیت TiB_2-TiC از طریق فرمولاسیون دوم هر چند با مدت زمان آسیاب اولیه کمتری همراه شد ولی در عین حال با دور ریز بیشتری از مواد اولیه نیز همراه بود و علاوه بر این در مقایسه با فرمولاسیون اول ($3Ti+B_4C$)، میزان فاز TiB_2 کمتری نیز در اینجا سنتز شد چرا که بخشی از این فاز در حین عملیات لیچینگ شیمیایی (به دلیل حساسیت غیر قابل اجتناب TiB_2 نانومتریک به هرگونه عملیات لیچ) از محصول نهایی خارج گشت. با این حال، تولید نانوکامپوزیت TiB_2-TiC از طریق مخلوط واکنشی ($H_3BO_3+TiO_2+Mg+C$) در مقیاس صنعتی به دلیل قیمت بسیار پایین مواد اولیه این فرمولاسیون در مقایسه با مخلوط واکنشی ($3Ti+B_4C$) توصیه می‌شود. در عین حال در مواردی که خلوص محصول نهایی از اهمیت و حساسیت ویژه‌ای برخوردار باشد، بهره‌گیری از مخلوط ($3Ti+B_4C$) ترجیح داده می‌شود و می‌تواند جایگزین مناسبی برای سنتز این نانوکامپوزیت از طریق مواد اولیه عنصری گردد که به شدت گران و هزینه‌بر است.

مراجع

- [1] ژامک نورمحمدی، "مقدمه‌ای بر کامپوزیت"، تهران: انتشارات امیر کبیر، 1382، ص 45-63.
- [2] D. Vallauri, I.C. Atias Adrian, A. Chrysanthou, *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 2008, 1697.
- [3] F. Charlot, F. Bernard, E. Gaffet, D. Klein, J.C. Niepce, *Acta mater.*, **47**, 1999, 619.
- [4] F. Charlot, E. Gaffet, B. Zeghami, F. Bernard, J.C. Niepce, *Materials Science and Engineering A*, **262**, 1999, 279.
- [5] P. Mossino, *Ceramics International*, **30**, 2004, 311.
- [6] S. Paris, E. Gaffet, F. Bernard, Z.A. Munir, *Scripta Materialia*, **50**, 2004, 691.
- [7] G. Cabouro, S. Chevalier, E. Gaffet, Yu Grin, F. Bernard, *Journal of Alloys and Compounds*, **465**, 2008, 344.



شکل 6: تصویر SEM نمونه (HT) سنتز شده در دمای 1100 °C که به مدت 3 ساعت تحت آسیاب قرار گرفته بود (نمونه بهینه) در دو بزرگنمایی مختلف (بزرگنمایی 200 و 5000 برابر).

4- نتیجه گیری

4-1- فرمولاسیون اول ($3Ti+B_4C$)

محاسبه اندازه بلورکهای TiB_2 و TiC به کمک رابطه شرر در نمونه سنتز شده (در دمای 1100 °C) با 6 ساعت آسیاب (که به عنوان نمونه بهینه در این تحقیق شناخته شد)، به ترتیب $93/7$ nm و $59/4$ nm را به دست داد. تصاویر SEM حاکی از ریزساختار متخلخل نمونه‌ها بود که افزایش مدت زمان آسیاب کاری، ذوب موضعی سطح دانه‌ها و ایجاد نوعی همگونی و یکنواختی در اندازه ذرات را باعث شد.

4-2- فرمولاسیون دوم ($2TiO_2+2H_3BO_3+7Mg+C$)

سنتز پودر با سه زمان آسیاب مختلف (6، 3، 1 ساعت) در 1100 °C نتایج نسبتاً مشابهی به دست داد.

هیچ اثری از Mg (به عنوان عامل احیا) و ترکیباتی از آن در هیچ یک از نمونه‌های لیچ شده دیده نشد که نشان از بهینه بودن پارامترهای انتخاب شده (غلظت، زمان و دمای لیچ) برای عملیات لیچینگ را دارد.

زمان 3 ساعت یک زمان بهینه جهت آسیاب مخلوط واکنشی $H_3BO_3+TiO_2+Mg+C$ جهت سنتز نانوکامپوزیت TiB_2-TiC شناخته شد چرا که میزان TiO_2 باقیمانده در آن بسیار کمتر از دیگر نمونه‌ها بود.

- [10] O. Knacke, K. Hesselmann, "Thermochemical properties of inorganic substances", 2nd ed. vols. 1&2. Berlin: Springer; 1991.
- [11] C.W. Bale, A.D. Pelton, W.T. Thompson, Thermochemical Software for Windows TM, Thermfact Ltd., Montreal, Quebec.
- [12] L. Klinger, I. Gotman, D. Horvitz, *Mater. Sci. Eng. A*, **302**, 2001, 92.

- [8] سید علی طیبی فرد، رحیم یزدانی راد، قاسم کاوه ای، اصغر کاظم زاده، "سنتز کامپوزیت های نانوساختار با ترکیب $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$ به روش SHS"، همایش ملی مواد نو، پژوهشگاه مواد و انرژی، خرداد 1388.
- [9] E.Y. Gutmanas, I. Gotman, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 1999, 2381.