

## بررسی فرآیند سنتز پودر کامپوزیتی ( $Al_2O_3-W_xSi_y-W_xB_y$ ) در سیستم احتراقی آلومینوترمیک ( $Al+B_2O_3+Si+WO_3$ ) با استفاده از آنالیز حرارتی

افشین امیری مقدم، مهدی کلانتر\*

دانشکده‌ی مهندسی متالورژی، دانشگاه یزد

\* mkalantar@yazd.ac.ir

### چکیده:

کامپوزیت‌های شامل ترکیبات بین فلزی سیلیسیدی و بورایدی تنگستن دارای سختی بالا، مقاومت نسبتاً خوب در برابر شوک حرارتی، خنثایی شیمیایی و استحکام بالا در دمای بالا هستند. هدف از این تحقیق ارزیابی ترکیب فازی و آنالیز حرارتی پودر کامپوزیتی زمینه آلومینا با استحکام دهنده‌های بورایدی و سیلیسیدی تنگستن در سیستم‌های ۱-  $Al+Si+WO_3$  - ۲  $Al+B_2O_3+WO_3$  - ۳  $Al+Si+B_2O_3+WO_3$  به روش سنتز احتراقی در آزمایش‌های مختلف آنالیز حرارتی است. در این مطالعه پودر مواد اولیه مطابق نسبت استوکیومتری در یک آسیای گلوله‌ای ماهواره‌ای، با گاز محافظ آرگون به مدت ۱۰ ساعت مورد مخلوط سازی قرار گرفتند. آزمایش‌های مختلف آنالیز حرارتی و وزن سنجی حرارتی در شرایط مختلف دمایی بر روی مخلوط‌های پودری آسیاکاری شده انجام گرفت. نتایج آنالیز فازی و مطالعات ریزساختاری بر روی نمونه‌های عملیات حرارتی شده نشان می‌دهد که بعد از احیای اکسیدهای تنگستن و بور توسط آلومینیم، ابتدا سیلیسید و سپس بوراید تنگستن ( $W_xB_y+WSi_2$ ) به عنوان فازهای ثانویه در کنار فاز زمینه‌ی آلومینا شکل می‌گیرند به طوری که به طور فشرده در هم غلاف شده‌اند. حضور Si در سیستم ( $Al+B_2O_3+WO_3$ ) شکل‌گیری بوراید‌های تنگستن را تسهیل می‌نماید. دانه‌های بورایدی در مقایسه با دانه‌های سیلیسیدی درشت‌دانه‌تر بوده و حالت کشیده‌تری دارند.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۴ اسفند ۱۳۹۷

پذیرش: ۱ مرداد ۱۳۹۸

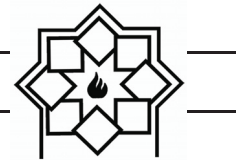
### کلید واژه:

فرآیند احتراقی آلومینوترمیک، سیستم  $Al+B_2O_3+Si+WO_3$  ترکیب فازی، آنالیز حرارتی احتراقی، مطالعات ریزساختاری

## ۱- مقدمه

برخوردارند. اکثر سرامیک‌های سازه‌ای دما بالا از چگالی کمتری نسبت به فلزات و آلیاژهای با ویژگی‌های مشابه برخوردار هستند، به طوری که در کاربردهای هوافضا در اولویت انتخاب قرار دارند. از دیگر مزایای سرامیک‌های

سرامیک‌های مهندسی دارای مزیت‌های ویژه‌ای نسبت به فلزات و آلیاژها هستند. این سرامیک‌ها به دلیل پیوندهای قوی کووالانسی از دیرگدازی و مقاومت حرارتی بالایی



زمینه آلومینا با استحکام دهنده‌ی بوراید و سیلیسید تنگستن وجود دارد که از جمله می‌توان به آلیاژ سازی مکانیکی، پرس داغ، زینترینگ واکنشی، سنتز احتراقی (CS)<sup>۲</sup>، سنتز خود احتراقی دما بالا (SHS)<sup>۳</sup> و متالورژی پودر اشاره نمود [۲۰-۱۴].

فروین<sup>۴</sup> و فنگ<sup>۵</sup> سرمت ( $Al-Al_2O_3-ZrB_2$ ) را با استفاده از روش پرس داغ تولید نمودند که نتایج نشان دهنده‌ی کامپوزیتی با استحکام کششی در حدود ۳۰۰ مگا پاسکال می‌باشد [۲۱]. کامپوزیت‌های ( $WSi_2-Al_2O_3$ ) و ( $Al_2O_3-WB$ ) به ترتیب در سیستم‌های ( $Al-Si-WO_3$ )، ( $Al-WO_3-B_2O_3$ ) [۲۲] و کامپوزیت (مولایت- $WB_2$ ) در سیستم ( $Al-SiO_2-WO_3-B_2O_3$ ) [۲۳] با روش سنتز خود احتراقی دما بالا تولید شده که از آن‌ها در ساخت ابزارآلات برشی، قطعات و سازه‌های دما بالا استفاده می‌شود.

از مزایای روش سنتز احتراقی (درجا یا درون‌جا) نسبت به روش‌های دیگر می‌توان به ساده بودن، عدم نیاز به تجهیزات پیچیده، زمان کوتاه و صرفه جویی در انرژی، همگنی و اتصال قوی‌تر فاز ثانویه با زمینه نسبت به حالت متالورژی پودر (برون‌جا) اشاره نمود. از عیوب روش سنتز احتراقی می‌توان به قابلیت پایین کنترل فرآیند به دلیل سریع بودن، احتمال انجام واکنش‌های ناخواسته و شکل‌گیری ریز تخلخل‌ها و یا ریزترک‌ها در ضمن فرآیند ساخت کامپوزیت اشاره نمود. در این مطالعه از روش سنتز احتراقی در سیستم ( $Al+Si+WO_3+B_2O_3$ ) برای سنتز پودر کامپوزیتی با فازهای ثانویه  $WSi_2$  و  $WB_2$  در زمینه‌ی

پیشرفته می‌توان به مقاومت بالای آن‌ها در برابر اکسیداسیون، پایداری شیمیایی و حرارتی بالا، مقاومت به ساییش و خواص ترمومکانیکی مطلوب اشاره نمود. با توجه به ضریب انبساط کم، عدم تغییرات فازی و رسانایی حرارتی نسبتا بالا برای سرامیک‌های غیر اکسیدی و ترکیبات بین فلزی، این گروه از مواد از مقاومت به شوک حرارتی بالایی در مقایسه با سایر سرامیک‌ها برخوردارند. به طوری که امروزه به عنوان پوشش‌های مقاوم بر روی سطح فلزات و آلیاژها و یا به شکل انواع سرمت و کامپوزیت مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲-۱]. یکی از مهمترین سرامیک‌های شناخته شده آلومینا می‌باشد که دارای خواص مکانیکی و فیزیکی ویژه‌ای است. نتایج مطالعات نیهارا<sup>۱</sup> و همکارانش نشان داد که اگر در کنار  $Al_2O_3$  که به عنوان فاز زمینه قرار می‌گیرد فازهای ثانویه‌ی نیتریدی، بورایدی، کاربیدی و سیلیسیدی، آن هم به شکل ترکیبات بین فلزی قرار بگیرند، خواص مکانیکی و فیزیکی به طور چشمگیر افزایش می‌یابد [۵-۳]. لازم به ذکر است ترکیبات بین فلزی از نظر خواص فیزیکی نزدیک به فلزات و از نظر خواص ترمومکانیکی نزدیک به سرامیک‌ها عمل می‌نمایند. در بین ترکیبات بین فلزی بورایدهای تنگستن و سیلیسیدهای تنگستن با ترکیبات  $WB$ ،  $WB_2$ ،  $WB_4$ ،  $WB_{12}$ ،  $W_2B$ ،  $W_2B_5$ ،  $WSi_2$  و  $W_5Si_3$  به دلیل استحکام دهنده‌ی فوق‌العاده بالایی که در زمینه‌های فلزی یا سرامیکی ایجاد می‌کنند مورد توجه قرار گرفته‌اند. چرا که علاوه بر مزایای گفته شده از مدول الاستیک و سختی بالایی برخوردارند [۱۳-۶]. روش‌های مختلفی برای ساخت کامپوزیت‌های

<sup>2</sup> Combustion Synthesis

<sup>3</sup> Self-propagating High temperature Synthesis

<sup>4</sup> Froyen

<sup>5</sup> Feng

<sup>1</sup> Niihara



## ۲- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق از پودرهای آلومینیم، سیلیسیم، اکسید بور و اکسید تنگستن به ترتیب با فرمول‌های شیمیایی Al، Si،  $B_2O_3$  و  $WO_3$  استفاده شد (جدول ۱).

$Al_2O_3$  استفاده شده است. از آزمایش‌های آنالیز حرارتی برای مطالعه‌ی تحولات فیزیکوشیمیایی رخ داده ضمن فرآیند سنتز و از آنالیز اشعه‌ی ایکس و میکروسکوپ الکترونی برای شناسایی و چگونگی توزیع فازها و مطالعات ریزساختاری کامپوزیت استفاده شده است.

جدول ۱- خصوصیات مهم مواد اولیه.

نام ترکیب	نقطه‌ی ذوب (°C)	نقطه‌ی تبخیر (°C)	گرمای تشکیل استاندارد ( $KJ.mol^{-1}$ )	جرم مولی ( $gr.mol^{-1}$ )	چگالی ( $gr.cm^{-3}$ )	اندازه ذرات (nm)	خلوص (%)	شرکت تولید کننده
Al	۶۶۰	۲۴۷۰	-	۲۷	۲/۷	۲۰۰-۳۰۰	۹۹/۹	آلدریج آمریکا
$B_2O_3$	۴۵۰	۱۸۶۰	-۱۲۵۳/۵۰	۷۰	۲/۵	۳۰۰-۴۰۰	۹۹/۹	مرک آلمان
$WO_3$	۱۴۷۳	۱۷۰۰	-۸۴۲/۷۰	۲۳۲	۷/۲	۴۰۰-۵۰۰	۹۹/۹	مرک آلمان
Si	۱۴۱۴	۳۲۶۵	-	۲۸	۲/۳	۲۰۰-۳۰۰	۹۹/۹	آلدریج آمریکا

اتم‌سفر گاز آرگون، بدون توقف و زمان نگهداری با دستگاه STA 504 بر روی مخلوط‌های پودری آسیاکاری شده انجام گرفت. از نرم افزار HSC برای محاسبات و پیش‌بینی‌های ترمودینامیکی استفاده شد [۲۴] و از آزمون پراش پرتوی ایکس (XRD)<sup>۳</sup> (آند مسی، ۴۰ کیلوولت، ۳۰ میلی آمپر، زمان شمارش ۰/۵ ثانیه، اندازه‌ی گام ۰/۰۲، ۲θ در محدوده‌ی ۱۰ تا ۸۰ درجه) به منظور تعیین ترکیبات فازی و از میکروسکوپ الکترونی جاروبی (SEM)<sup>۴</sup> برای چگونگی توزیع فازها و مطالعات ریزساختاری استفاده گردید. در شناسایی فازها در طیف‌های XRD از کارت‌های استاندارد زیر استفاده شده است.

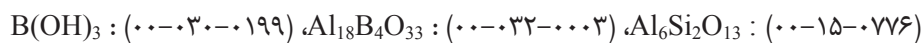
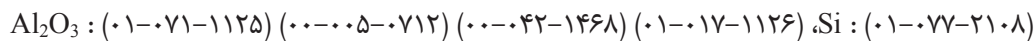
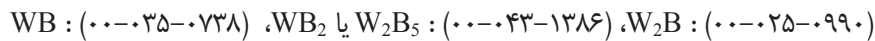
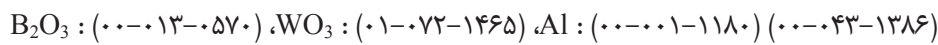
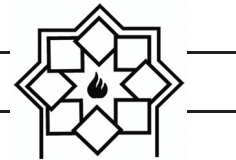
مخلوط مواد اولیه بر اساس ترکیب استوکیومتری مطابق واکنش‌های انجام شده در سیستم‌های مختلف ASW، ABW و ABSW (جدول ۲)، در آسیای ماهواره‌ای (Nano shot-Ar -۳۰۰ دور بر دقیقه-۲۱۰-PBM) به مدت ۱۰ ساعت با نسبت وزنی گلوله‌ی آلومینا به پودر ۱۰ به ۱ مورد همگن سازی قرار گرفتند. برای بررسی تحولات فیزیکی و شیمیایی و تعیین دمای رخ دادن آنها و همینطور برای تعیین محدوده‌ی پایداری هر یک از فازهای اکسیدی، بورایدی و سیلیسیدی، آزمون وزن‌سنجی حرارتی (TGA)<sup>۱</sup> و آزمون حرارتی افتراقی (DTA)<sup>۲</sup> با سرعت گرمایش  $20^\circ C. min^{-1}$  در محدوده‌ی دمایی  $25^\circ C$  تا  $1700^\circ C$  تحت

<sup>3</sup> X Ray Diffraction

<sup>4</sup> Scanning electron microscope

<sup>1</sup> Thermal Gravity Analysis Thermal Gravity Analysis

<sup>2</sup> Differential Thermal Analysis



جدول ۲- ترکیب درصد وزنی انواع مخلوط‌های اولیه و کامپوزیت حاصله بر اساس محاسبات استوکیومتری در سیستم‌های مختلف آلومینوترمیک.

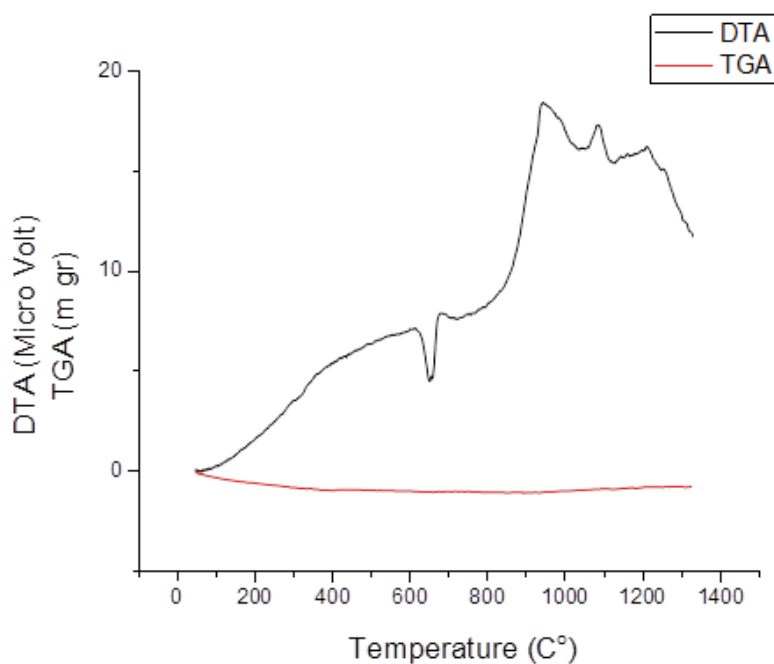
ترکیب وزنی کامپوزیت حاصله			ترکیب وزنی مخلوط اولیه				
$WB_2$	$WSi_2$	$Al_2O_3$	Si	$WO_3$	$B_2O_3$	Al	نام مخلوط
-	۷۰/۱۸	۲۹/۸۲	۱۶/۳۷	۶۷/۸۴	-	۱۵/۷۹	ASW
۵۰/۲۴	-	۴۹/۷۶	-	۵۶/۵۸	۱۷/۰۸	۲۶/۳۴	ABW
۲۷/۳۹	۳۱/۹۲	۴۰/۶۹	۷/۴۴	۶۱/۷۱	۹/۳۱	۲۱/۵۴	ABSW

خود می‌رسد، در این شرایط انجام واکنش احیای اکسید تنگستن (واکنش ۱) به دلیل داشتن تغییرات انرژی آزاد منفی تر (شکل ۳) غالب می‌باشد. در همین دامنه‌ی دمایی واکنش ۴ نیز بطور همزمان انجام گرفته و سیلیسیدهای تنگستن تشکیل می‌شوند. لازم به ذکر است که در تمام محدوده‌ی دمایی تغییرات انرژی آزاد تشکیل  $W_5Si_3$  نسبت به  $WSi_2$  منفی تر است به همین دلیل پیک گرمزای شکل گرفته در دمای  $1100^\circ C$  مربوط به تشکیل  $W_5Si_3$  و پیک گرمزای در  $1250^\circ C$  مربوط به تشکیل  $WSi_2$  می‌باشد. نتایج XRD در شکل ۲ نشان دهنده‌ی فاز غالب  $WSi_2$  می‌باشد که با ترکیب درصد وزنی محاسبه شده بر اساس ضرایب استوکیومتری در سیستم ASW مطابقت دارد (جدول ۲).

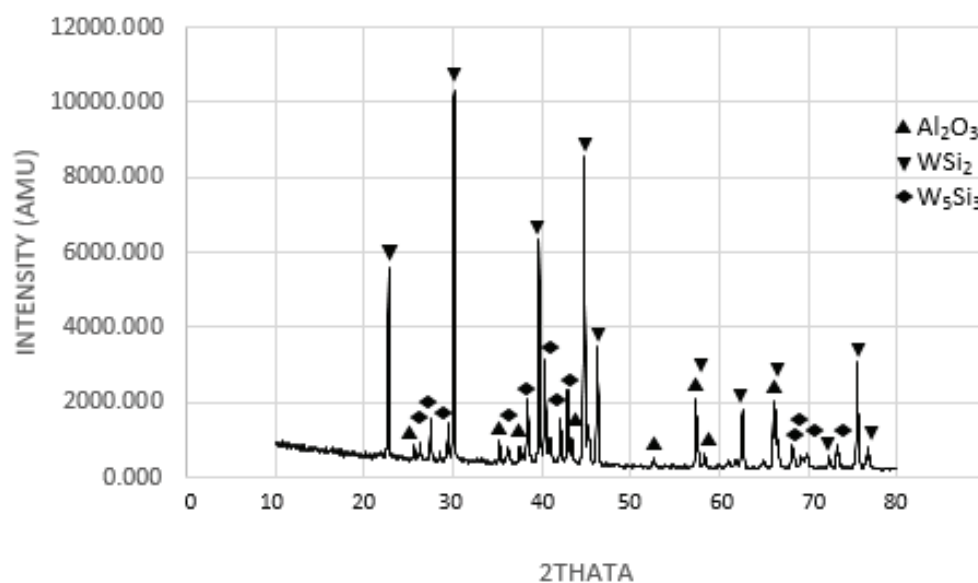
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- سیستم ASW

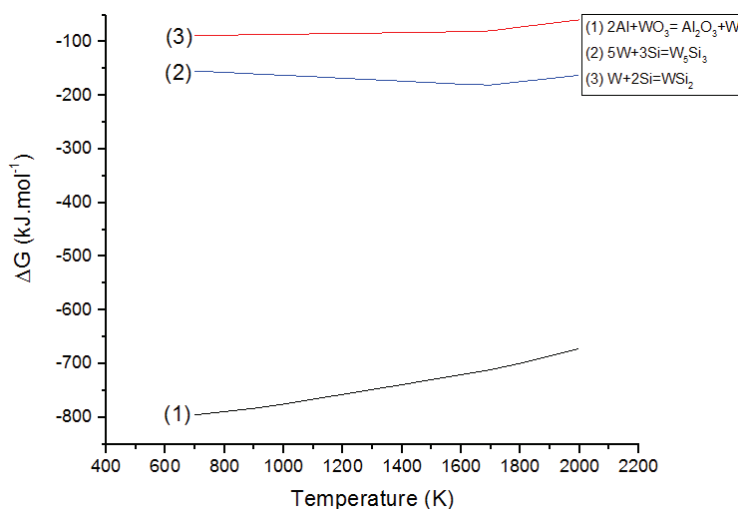
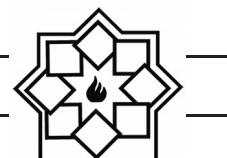
شکل ۱ و ۲ که به ترتیب نتایج آنالیز حرارتی و نتایج XRD برای سیستم ASW را نشان می‌دهد، نشان دهنده‌ی شکل‌گیری سیلیسیدهای تنگستن ( $WSi_2$  و  $W_5Si_3$ ) در کنار فاز آلومینا می‌باشد. منحنی DTA بطور کلی شیب مثبت را نشان داده که حاکی از انجام واکنش گرمزای آلومینوترمیک و احیاء اکسید تنگستن و شکل‌گیری سیلیسیدهای تنگستن مطابق واکنش‌های ۱ تا ۴ داده شده در جدول ۳ می‌باشد. شدت گرمزایی بعد از ذوب آلومینیم (پیک گرماگیر در  $660^\circ C$ ) شدیدتر می‌شود بطوریکه در حدود  $1000^\circ C$  به اوج



شکل ۱- آنالیزهای DTA و TGA تا دمای  $1300^{\circ}\text{C}$  و سرعت گرمایشی  $20^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  تحت اتمسفر آرگون در سیستم .ASW



شکل ۲- آنالیز XRD نمونه‌ی DTA و TGA تا دمای  $1300^{\circ}\text{C}$  و سرعت گرمایش  $20^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  تحت اتمسفر آرگون در سیستم .ASW



شکل ۳- تغییرات انرژی آزاد واکنش‌ها در سیستم سه تایی ASW به عنوان تابعی از دما.

جدول ۳- اطلاعات ترمودینامیکی واکنش‌ها

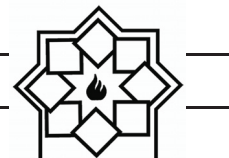
شماره	واکنش	$\Delta G^0_{1273K}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^0_{1573K}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^0_{1773K}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^0_{1973K}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^0_T$ (تقریبی) (kJ.mol <sup>-1</sup> )
۱	2Al+WO <sub>3</sub> =Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +W	-۷۵۰/۶۶۸	-۷۲۳/۰۲۲	-۷۰۳/۱۸۰	-۶۷۵/۶۴۱	-۸۵۰/۲۰۰+۰/۰۸۹T
۲	5W+3Si=W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	-۱۶۹/۸۹۱	-۱۷۸/۲۲۹	-۱۷۶/۰۴۲	-۱۶۴/۰۸۵	-۲۳۱/۱۸۰+۰/۰۵۱T
۳	W+2Si=WSi <sub>2</sub>	-۸۳/۹۹۹	-۸۱/۴۶۵	-۷۴/۴۴۷	-۶۰/۷۸۳	-۱۵۱/۰۶۰+۰/۰۵۷T
۴	12Al+6WO <sub>3</sub> +5Si= W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> + WSi <sub>2</sub> + 6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-۴۷۵۷/۹۰۰	-۴۵۹۷/۸۲۵	-۴۴۶۹/۵۷۲	-۴۲۷۸/۷۱۲	-۵۴۸۳/۴۰۰+۰/۶۴۲T
۵	2Al+B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2B	-۳۱۰/۰۹۳	-۲۷۴/۱۷۱	-۲۵۰/۱۰۵	-۲۲۶/۰۶۰	-۳۵۴/۳۷۰+۰/۰۴۷T
۶	2W+B=W <sub>2</sub> B	-۷۵/۶۵۱	-۷۷/۵۵۶	-۷۸/۶۶۲	-۷۹/۶۳۱	-۷۵/۹۷۷-۰/۰۰۱T
۷	W+B=WB	-۷۲/۳۰۷	-۷۴/۰۳۵	-۷۵/۱۰۶	-۷۶/۱۰۵	-۷۵/۴۲۲+۰/۰۰۲T
۸	W+2B=WB <sub>2</sub>	-۳۵/۹۹۶	-۳۶/۵۹۶	-۳۶/۹۹۶	-۳۷/۳۹۶	-۳۳/۴۵۰-۰/۰۰۲T
۹	10Al+4WO <sub>3</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2WB+ WB <sub>2</sub>	-۲۶۸۲/۳۸۵	-۲۵۷۹/۱۸۵	-۲۵۱۰/۳۸۵	-۲۴۴۱/۵۸۵	-۳۱۲۰/۲۹۷۰+۰/۳۴۴T
۱۰	1.5 Si+WO <sub>3</sub> =1.5 SiO <sub>2</sub> +W	-۵۰۴/۹۳۷	-۴۹۹/۳۷۲	-۴۹۰/۲۴۳	-۴۶۸/۳۶۷	-۶۰۳/۸۲۰+۰/۰۸۵T
۱۱	1.5Si+B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =1.5SiO <sub>2</sub> +2B	-۶۴/۳۶۲	-۵۰/۵۲۲	-۳۷/۱۶۸	-۱۸/۷۸۶	-۱۰۷/۹۹۰+۰/۰۴۳T
۱۲	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2SiO <sub>2</sub> =Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	-۲۸۲/۴۷۵	-۳۶۴/۹۷۵	-۴۱۹/۹۷۵	-۴۷۴/۹۷۵	۶۷/۶۰۰-۰/۲۷۵T
۱۳	28Al+12WO <sub>3</sub> +6B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +12Si= 5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +3Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub> +3WSi <sub>2</sub> +6WB+3WB <sub>2</sub>	-۱۰۲۸۸/۱۸۲	-۹۸۵۰/۱۸۲	-۹۵۵۸/۱۸۲	-۹۲۶۶/۱۸۲	-۱۲۱۴۶/۷۶۲+۱/۴۶T
۱۴	B(OH) <sub>3</sub> = HBO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	-	-	-	-	۱۷/۱۱۹-۰/۰۴۴T
۱۵	2HBO <sub>2</sub> = B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	-	-	-	-	۶۱/۱۰۸-۰/۰۳۵T



## ۳-۲- سیستم ABW

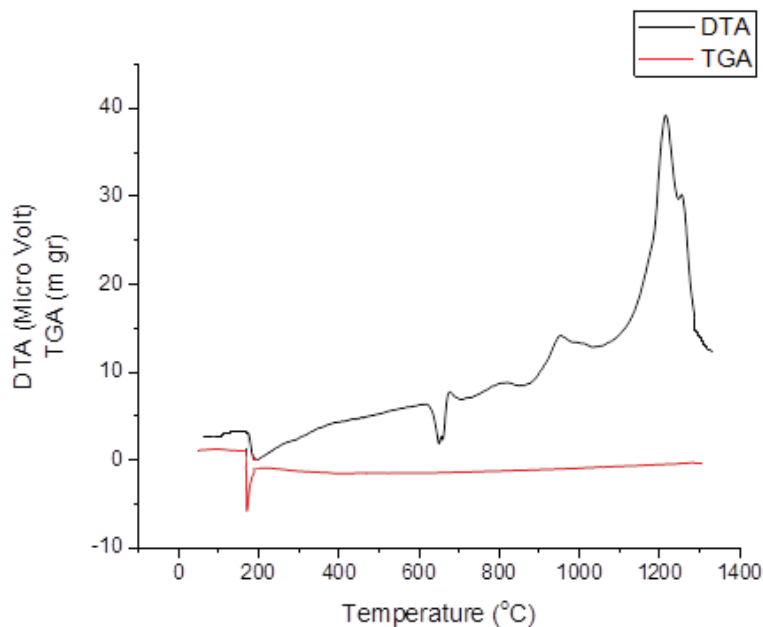
شکل‌های ۴ و ۵ که به ترتیب نتایج آنالیز حرارتی و XRD برای نمونه‌ی ABW را نشان می‌دهند، نشان دهنده‌ی حضور فاز تنگستن به عنوان فاز اصلی بوده و مقدار بورایدهایی که شکل می‌گیرند ناچیز است. دلیل این موضوع مربوط به عدم احیای بور توسط آلومینیم تا دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  است. بنابر این نیاز به انجام عملیات حرارتی در دماهای بالاتر جهت شکل‌گیری بوراید‌های تنگستن است. لازم به ذکر است که ظاهر نشدن اکسید بور در طیف XRD محصولات بدست آمده می‌تواند به دلیل آمورف بودن آن باشد. نتایج ترمودینامیکی در شکل ۶ نشان می‌دهند که واکنش آزاد شدن تنگستن بواسطه‌ی احیاء آلومینوترمیک در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  دارای تغییرات انرژی آزاد منفی تری نسبت به احیاء بور (واکنش‌های ۱ و ۵) می‌باشد به همین دلیل در طی واکنش‌های آلومینوترمیک ابتدا احیاء  $\text{WO}_3$  شروع شده (پیک گرمازا در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$ ) و سپس  $\text{B}_2\text{O}_3$  شروع به احیاء می‌نماید (پیک گرمازا در دمای  $1200^{\circ}\text{C}$ ). احیاء همزمان اکسید بور و اکسید تنگستن توسط Al و شکل‌گیری مقداری بوراید‌های تنگستن (واکنش‌های ۱، ۵ و ۹) باعث شده تا در دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  یک پیک نسبتاً قوی ظاهر شود. لازم به ذکر است که ترمودینامیک تنها احتمال انجام واکنش‌ها را پیش‌بینی می‌کند اما راجع به سینتیک واکنش‌ها بحثی ندارد. بررسی‌ها نشان داده است که سینتیک پیشرفت واکنش‌های موجود در سیستم دو تایی (B-W)، بر حسب زمان به صورت S شکل بوده که نشان دهنده‌ی وابستگی واکنش‌ها به نفوذ اتم‌ها طی دما و زمان مشخص می‌باشد [۲۵]. بنابر این عملیات حرارتی تا

دمای  $1300^{\circ}\text{C}$  با سرعت گرمایش  $20^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  نتوانسته است شرایط لازم برای تشکیل بوراید‌های تنگستن را فراهم کند و تنها مقادیر خیلی جزئی از فازهای  $\text{W}_2\text{B}$  و WB را شکل می‌دهد که نشان دهنده‌ی اکتیویتی پایین بور و عدم نفوذ پذیری لازم آن برای انجام واکنش‌های حالت جامد با تنگستن می‌باشد مخصوصاً برای  $\text{WB}_2$  که نیاز به  $0/66$  مولی بور برای تشکیل شدن دارد به همین دلیل اصلاً شکل نگرفته است. در ضمن مقداری از اکسیدهای بور احیا نشده با اکسید آلومینیم اسپینل  $(9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3)\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  را تشکیل داده (شکل ۵) به همین دلیل پیک‌های مربوط به  $\text{Al}_2\text{O}_3$  آزاد ضعیف هستند. با انجام مجدد تست آنالیز حرارتی در دمای بالاتر تا  $1650^{\circ}\text{C}$  (شکل ۷) یک پیک در حدود دمای  $1650^{\circ}\text{C}$  مربوط به واکنش‌های حالت جامد بین بور و تنگستن و شکل‌گیری بوراید‌های تنگستن بخصوص  $\text{WB}_2$  و WB مطابق واکنش‌های ۷ و ۸ ظاهر می‌شود. آنالیز XRD در شکل ۸ تاییدکننده‌ی این موضوع است به طوری که نشان‌دهنده‌ی حذف کامل تنگستن و شکل‌گیری بوراید‌های تنگستن است. بدین ترتیب می‌توان به خوبی نقش افزایش دما و زمان در بهبود واکنش‌های نفوذی بین اتم‌های بور و تنگستن و شکل‌گیری کامل‌تر بوراید‌های تنگستن را نتیجه گرفت در ضمن فاز میانی  $\text{W}_2\text{B}$  با واکنش با بور به طور کامل، تبدیل به WB و  $\text{WB}_2(\text{W}_2\text{B}_5)$  شده است. وجود یک پیک گرماگیر کوچک در  $200^{\circ}\text{C}$  در منحنی DTA (شکل ۴ و ۷) مربوط به خروج آب مولکولی و تجزیه‌ی  $\text{B}(\text{OH})_3$  به  $\text{B}_2\text{O}_3$  است. لازم به ذکر است که  $\text{B}(\text{OH})_3$  طی انجام دو واکنش ۱۴ و ۱۵ در دمای کمتر از  $400^{\circ}\text{C}$

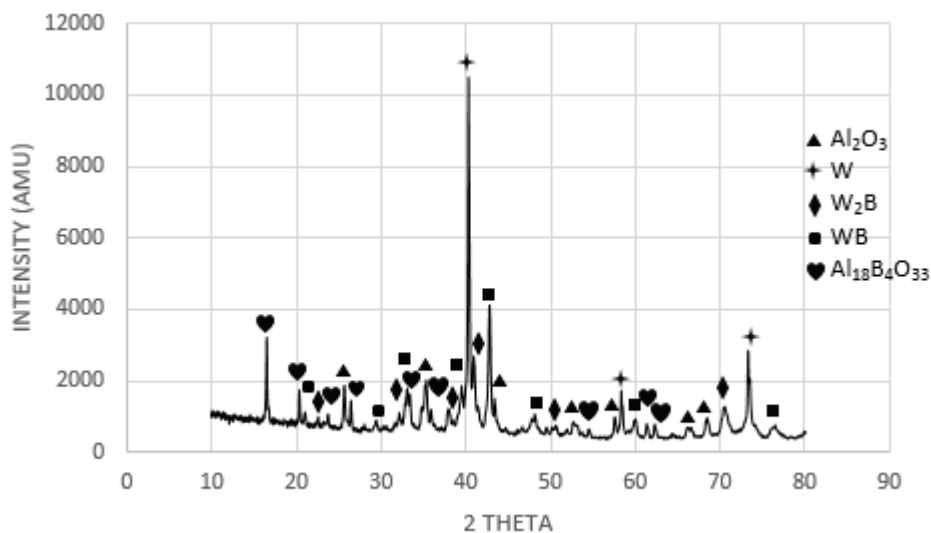


آسیاکاری است که در ضمن عملیات حرارتی DTA تجزیه می‌شود. وجود یک کاهش وزن در منحنی TG در شکل‌های ۴ و ۷ دلیل بر خروج آب است.

تبدیل می‌شود [۲۶]. نتایج XRD از مخلوط اولیه‌ی آسیاکاری شده در ۱۰ ساعت (شکل ۹) تایید کننده‌ی تشکیل هیدرواکسید بور  $B(OH)_3$  در ضمن

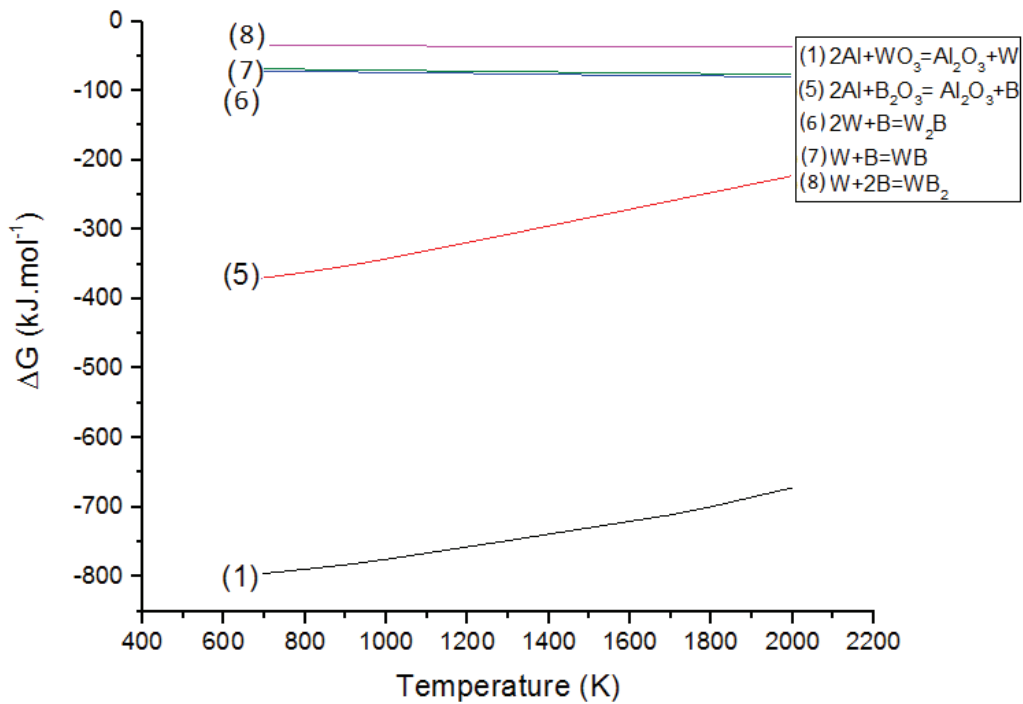


شکل ۴- آنالیزهای DTA و TGA تا دمای  $1300^{\circ}\text{C}$  و سرعت گرمایشی  $20^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  تحت اتمسفر آرگون در سیستم ABW.

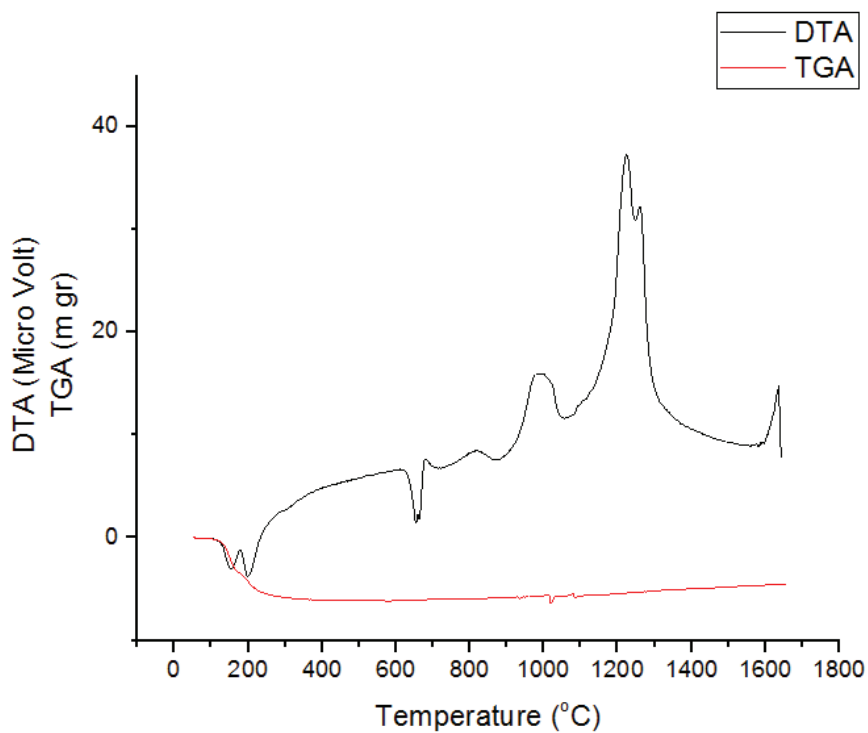


شکل ۵- آنالیز XRD نمونه DTA و TGA تا دمای  $1300^{\circ}\text{C}$  و سرعت گرمایش  $20^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  تحت اتمسفر آرگون در سیستم ABW.

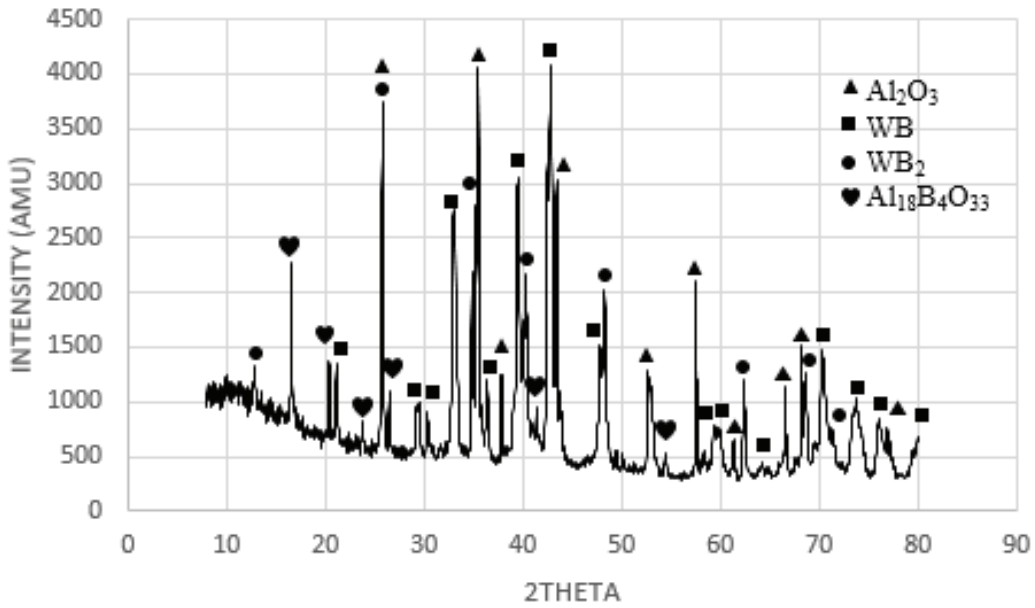
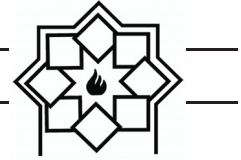




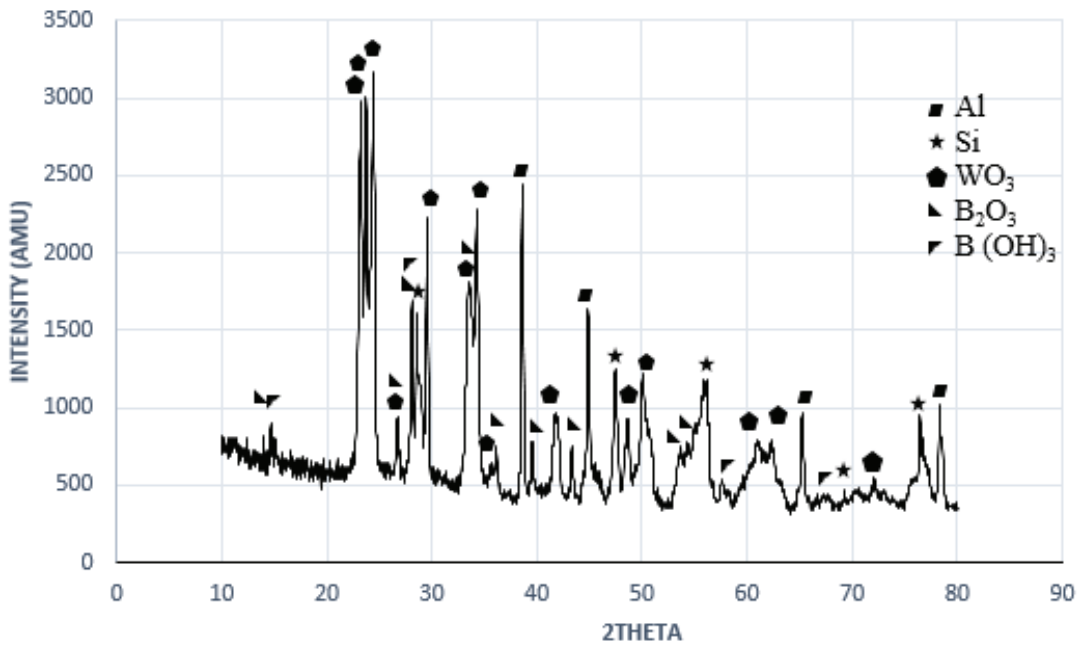
شکل ۶- تغییرات انرژی آزاد واکنش‌ها در سیستم سه تایی ABW به عنوان تابعی از دما.



شکل ۷- آنالیزهای DTA و TGA تا دمای ۱۶۵۰ °C و سرعت گرمایشی  $20\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  تحت اتمسفر آرگون در سیستم ABW.



شکل ۸- آنالیز XRD نمونه TGA و DTA تا دمای ۱۶۵۰ °C و سرعت گرمایش ۲۰ °C. min<sup>-1</sup> تحت اتمسفر آرگون در سیستم ABW.



شکل ۹- آنالیز XRD نمونه‌ی آسیاکاری شده در سیستم ABSW به مدت ۱۰ ساعت.

شده تا ۱۰ ساعت (شکل ۹) هیچ گونه واکنش خاصی مشاهده نشده و فاز جدیدی شکل نگرفته است تنها

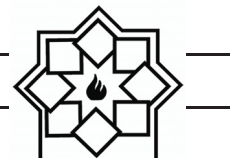
### ۳-۳- سیستم ABSW

مطابق نتایج XRD برای مخلوط ABSW آسیاکاری



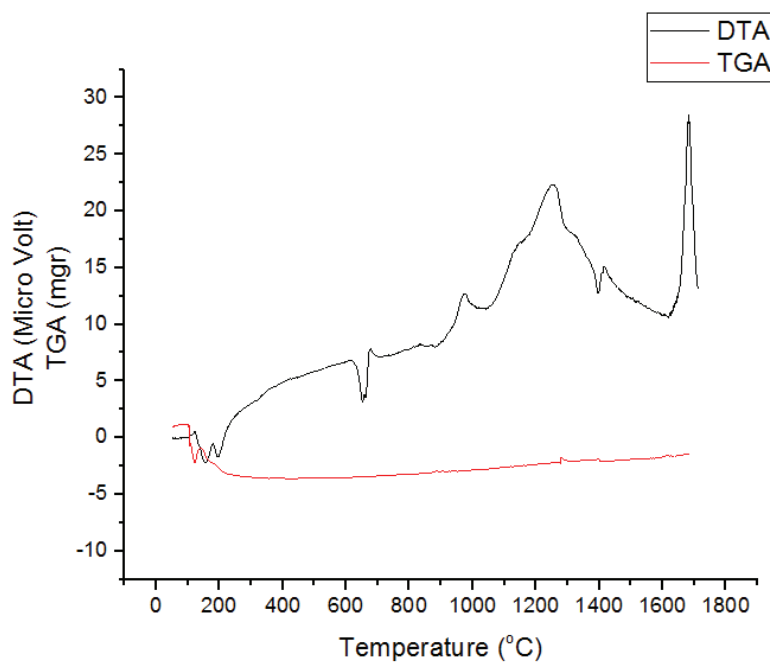
همین دلیل پیک شکل گرفته در این محدوده‌ی دمایی ( $1100-1400^{\circ}\text{C}$ ) دارای شدت بالا و نسبتاً گسترده می‌باشد. پیک گرماگیر در حدود دمایی  $1450^{\circ}\text{C}$  می‌تواند مربوط به شکل‌گیری فاز مولایت باشد. پیک گرمازای شکل گرفته در دمای حدود  $1650^{\circ}\text{C}$  مربوط به شکل‌گیری بورایدهای تنگستن بخصوص WB و  $\text{WB}_2$  مطابق واکنش‌های ۷ و ۸ است. علت قوی‌تر بودن این پیک نسبت به سیستم ABW می‌تواند به دو دلیل باشد. ۱- بالاتر بودن دما در سیستم ABSW ( $1700^{\circ}\text{C}$ ) درحالی‌که در سیستم ABW سیستم از  $1650^{\circ}\text{C}$  بالاتر نرفته و قطع شده است. (لازم به ذکر است حداکثر دمای قابل دسترس در سیستم آنالیز حرارتی  $1700^{\circ}\text{C}$  می‌باشد). ۲- می‌توان گفت با حضور Si در سیستم ABSW شرایط ترمودینامیکی و سینتیکی احیای بور و شکل‌گیری بورایدهای تنگستن آسانتر می‌شود و به همین دلیل دیگر شکل‌گیری فاز  $\text{A}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  را نداریم در حالیکه برای سیستم ABW حتی تا دمای  $1650^{\circ}\text{C}$  هنوز فاز اسپینل  $\text{A}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  پایدار است و طیف XRD آن را نشان می‌دهد (شکل ۸). با توجه به شکل ۱۲ که آنالیز XRD نمونه‌ی آنالیز حرارتی شده را نشان می‌دهد. فازهای WB،  $\text{WB}_2$ ،  $\text{WSi}_2$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  (مولایت) در ضمن حرارت دهی شکل گرفته‌اند. مطابق منحنی DTA در شکل ۱۰ با افزایش دما، مرتب شیب منحنی DTA افزایش می‌یابد که می‌تواند مربوط به شدت گرفتن واکنش‌های آلومینوترمیک و سیلیسیوترمیک و شکل‌گیری همزمان فاز آلومینا، مولایت و فازهای سیلیسید و بوراید تنگستن

مقدار خیلی جزئی از  $\text{B}_2\text{O}_3$  در اثر جذب رطوبت به  $\text{B}(\text{OH})_3$  تبدیل شده است. مطابق نتایج بدست آمده می‌توان دریافت که انرژی اکتیواسیون بالاتری برای شروع واکنش‌ها لازم است (انرژی اکتیواسیون حرارتی). در حقیقت با آسیاکاری علاوه بر همگن سازی پودر، ناپایداری ترمودینامیکی آن به واسطه‌ی ذخیره سازی انرژی‌های کرنشی الاستیکی و پلاستیکی و تنش‌دار شدن ذرات، افزایش می‌یابد که زمینه‌ساز انجام بهتر واکنش‌های آلومینوترمیک و واکنش‌های تشکیل بورایدها و سیلیسیدهای تنگستن در مرحله‌ی بعدی می‌باشد. در حقیقت دمای لازم برای انجام واکنش‌ها به دلیل ایجاد شرایط سینتیکی بهتر، کاهش می‌یابد. برای اینکه کامپوزیت بتواند از مزیت‌های سیلیسیدها و بورایدهای تنگستن به طور همزمان برخوردار باشد مخلوط ABSW با ترکیب درصد وزنی داده شده در جدول ۲ تهیه گردید. شکل ۱۰ نتایج آنالیزهای DTA-TGA انجام شده بر روی مخلوط فوق بعد از آسیاکاری را نشان می‌دهد که نتایج مربوط به سیستم‌های ASW و ABW را تایید می‌نماید. با در نظر گرفتن داده‌های ترمودینامیکی جدول ۳ و شکل ۱۱ تا  $1000^{\circ}\text{C}$  واکنش آزاد شدن تنگستن (واکنش‌های ۱ و ۱۰) و از  $1100^{\circ}\text{C}$  تا  $1400^{\circ}\text{C}$  هم پوشانی واکنش‌های آلومینوترمیک مربوط به آزاد شدن بور (واکنش‌های ۵ و ۱۱)، شکل‌گیری مقداری بورایدهای تنگستن بخصوص  $\text{W}_2\text{B}$  و WB مطابق واکنش‌های ۶ و ۷، واکنش‌های حالت جامد بین تنگستن و سیلیسیم (واکنش‌های ۲ و ۳) و شکل‌گیری سیلیسیدها مطابق واکنش ۴ را داریم. به

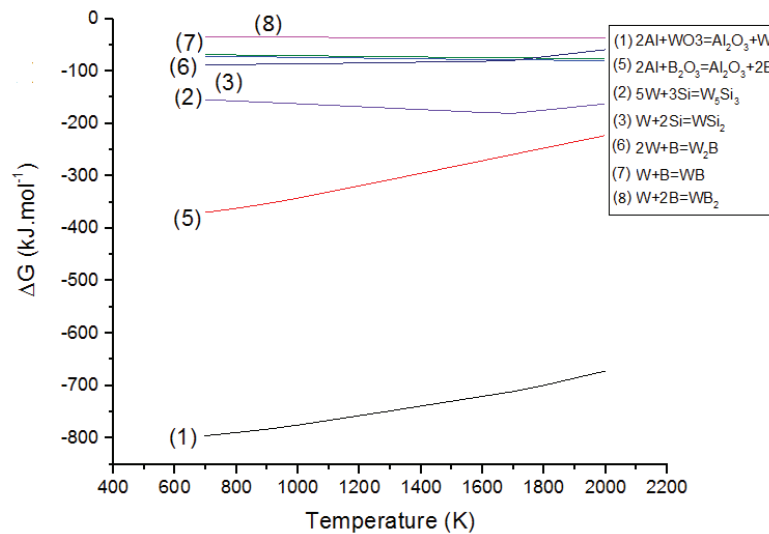


دخالتهای سیلیسیم در احیاء اکسید تنگستن یا اکسید بور و شکل‌گیری  $\text{SiO}_2$  و در مرحله‌ی بعدی واکنش با  $\text{Al}_2\text{O}_3$  باشد (واکنش‌های ۱۰ تا ۱۲). در سیستم ABSW نیز مشابه سیستم ABW به دلیل وجود هیدرواکسید بور در داخل مخلوط اولیه و تجزیه‌ی آن باعث ایجاد یک پیک گرماگیر در  $200^\circ\text{C}$  و یک کاهش وزن در منحنی TG شده است. لازم به ذکر است که میزان کاهش وزن در اینجا به دلیل کاهش غلظت  $\text{B(OH)}_3$  در داخل مخلوط مواد اولیه کمتر است.

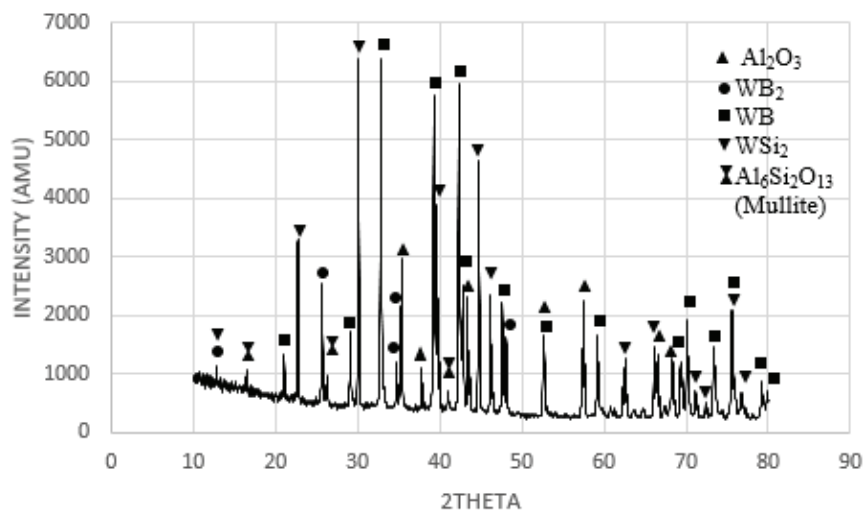
توسط واکنش‌های ۴، ۹ و ۱۲ برای رسیدن به واکنش ۱۳ باشد. به این ترتیب با مقایسه نتایج XRD و DTA و نتایج ترمودینامیکی در دو سیستم سه تایی ASW و ABW با سیستم چهارتایی ABSW می‌توان دریافت که پیک‌های گرمازا در محدوده دمایی  $900^\circ\text{C}$  تا  $1300^\circ\text{C}$  در شکل‌های ۱ و ۱۰ مربوط به شکل‌گیری سیلیسیدهای تنگستن و محدوده‌ی دمایی  $1100^\circ\text{C}$  تا  $1650^\circ\text{C}$  مطابق شکل‌های ۷ و ۱۰ می‌تواند مربوط به شکل‌گیری بوراید‌های تنگستن باشد. لازم به ذکر است که تشکیل مولایت در این سیستم می‌تواند به دلیل



شکل ۱۰- آنالیزهای DTA و TGA تا دمای  $1700^\circ\text{C}$  و سرعت گرمایشی  $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  تحت اتمسفر آرگون در سیستم ABSW.



شکل ۱۱- تغییرات انرژی آزاد واکنش‌ها در سیستم سه تایی ABSW به عنوان تابعی از دما.



شکل ۱۲- آنالیز XRD نمونه‌ی DTA و TGA تا دمای  $1700^\circ\text{C}$  و سرعت گرمایش  $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  تحت اتمسفر آرگون در سیستم ABSW.

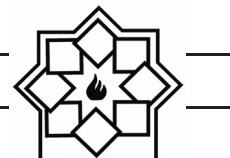
برای واکنش‌های SHS ذکر کردند [۲۸]. نتایج محاسبه‌ی دمای آدیاباتیک جبهه‌ی احتراقی برای سیستم چهارتایی ABSW با فرض بی‌در بودن سیستم، ذوب نشدن اجزا و با استفاده از اطلاعات در جدول ۴ و حل معادلات ۱ تا ۳، دمای احتراق حدود  $4125\text{K}$  را می‌دهد (جدول ۵) که نشان دهنده‌ی خود پیشرونده بودن این واکنش است.

مرزانوف<sup>۱۰</sup> مطرح کرد که اگر در واکنش احتراقی، دمای جبهه احتراق بزرگتر یا مساوی  $1800\text{K}$  باشد واکنش احتراقی می‌تواند به صورت خود احتراقی (SHS) انجام شود [۲۷]. همچنین منیر<sup>۱۱</sup> و انسلمی<sup>۱۲</sup> دمای  $2000\text{K}$  را دمای بحرانی

<sup>10</sup> Merzhanov

<sup>11</sup> Munir

<sup>12</sup> Anselmi



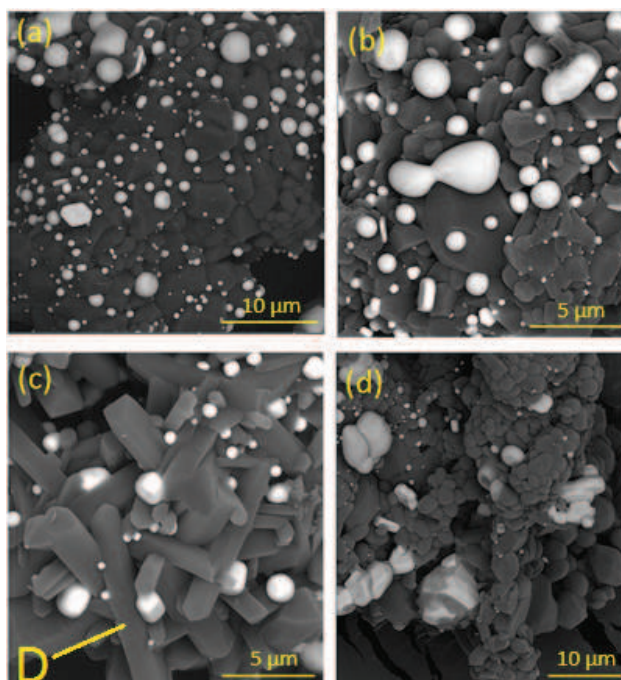
$$\Delta H^{\circ}_{298} = (\Delta H^{\circ}_{\text{WB2}} + \Delta H^{\circ}_{\text{WSi2}} + 3\Delta H^{\circ}_{\text{Al2O3}}) - (2\Delta H^{\circ}_{\text{WO3}} + \Delta H^{\circ}_{\text{B2O3}}) \quad (1)$$

$$\Delta H^{\circ}_{298} = \int_{298}^{T_{\text{ad}}} C_P^{\text{WB2}} dT + \int_{298}^{T_{\text{ad}}} C_P^{\text{WSi2}} dT + 3 \int_{298}^{T_{\text{ad}}} C_P^{\text{Al2O3}} dT \quad (2)$$

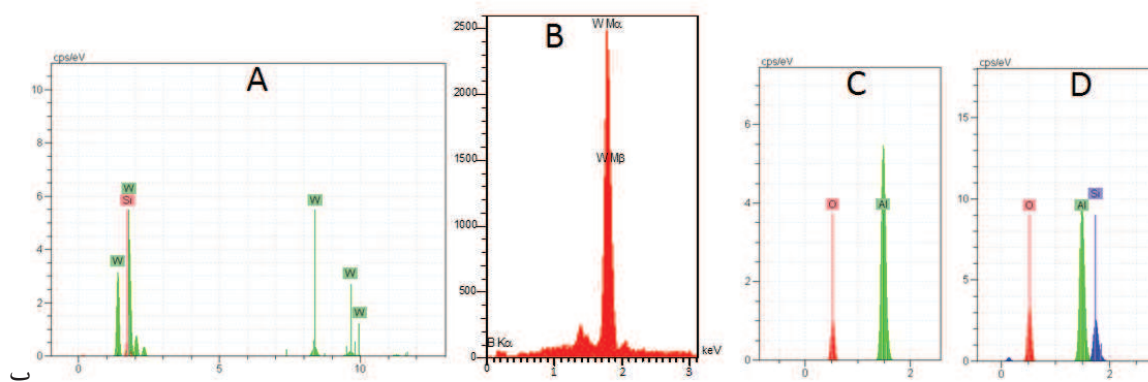
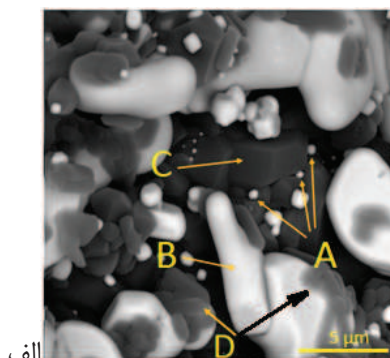
$$438.04T + 0.034T^2 + 10730000T^{-1} = 2387963.0 \quad (3)$$

سیلیسید تنگستن در بین تیغه‌های مولایت را نشان می‌دهد. تصویر ۱۳d نشان دهنده‌ی غلاف شدن دانه‌های کریستال استحکام دهنده توسط فاز آلومینا می‌باشد که بهبود چقرمگی کامپوزیت را به دنبال دارد. اندازه‌گیری دانه‌های ریز سیلیسیدی بر روی تصاویر FE-SEM میانگین ۲۰۰nm را نشان می‌دهد (شکل ۱۵a). تصاویر b و c در شکل ۱۵ به خوبی حالت هگزاگونالی بودن کریستال‌های بورایدی را نشان می‌دهند. لازم به ذکر است که بورایدهای تنگستن ساختار کریستالی هگزاگونال دارند.

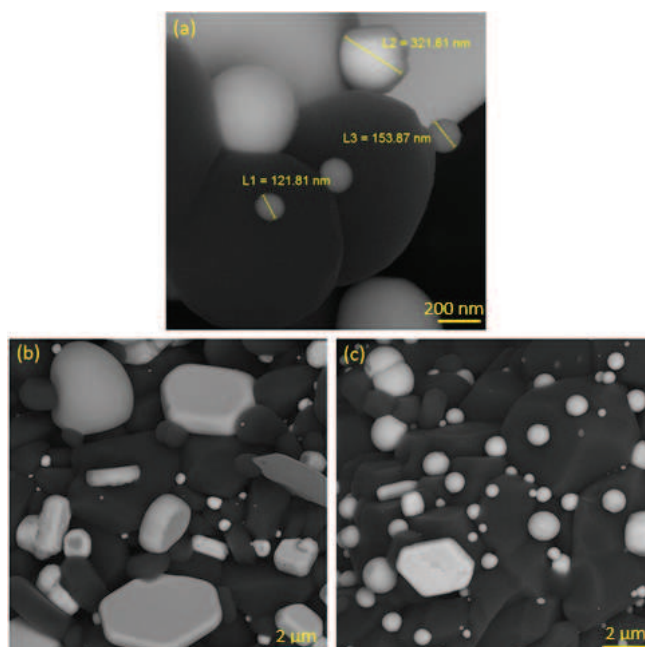
شکل ۱۳ تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های ABSW که مورد آنالیز حرارتی قرار گرفته است را نشان می‌دهد. مطابق شکل فوق توزیع یکنواختی از فازهای استحکام‌دهنده در زمینه‌ی آلومینا و مولایت مشاهده می‌شود. نتایج آنالیز EDS (شکل ۱۴ و جدول ۶) نشان‌دهنده‌ی این است که ذرات ریز و کروی، سیلیسید تنگستن بوده (نقاط A) اما دانه‌های بوراید تنگستن درشت‌تر و کشیده‌تر می‌باشد (نقاط B) و تیغه‌های سوزنی شکل (نقاط D) فاز مولایت می‌باشد. تصویر ۱۳c به خوبی قرار گرفتن ذرات استحکام‌دهنده‌ی



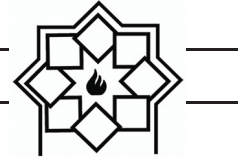
شکل ۱۳- تصاویر SEM از ریزساختار قسمت‌های مختلف کامپوزیت تولید شده طی عملیات حرارتی تا دمای  $1700^{\circ}\text{C}$  و سرعت گرمایش  $20^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  تحت اتمسفر آرگون در سیستم ABSW.



شکل ۱۴- (الف) تصویر SEM و (ب) تصاویر EDS نمونه‌ی حرارت داده‌شده تا دمای  $1700^{\circ}\text{C}$  و سرعت گرمایش  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  تحت اتمسفر آرگون در سیستم ABSW، A: سیلیسید تنگستن، B: بوراید تنگستن، C: آلومینا و D: مولیت.



شکل ۱۵- تصاویر FE-SEM کامپوزیت تولید شده طی عملیات حرارتی تا دمای  $1700^{\circ}\text{C}$  و سرعت گرمایش  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  تحت اتمسفر آرگون در سیستم ABSW.



## ۴- نتیجه گیری

۴۱۲۵K می باشد که مطابق استانداردهای مرزانوف و منیر و انسلمی هر سه سیستم قابلیت این را دارند که بصورت خود پیشرونده انجام شوند.

- شرایط سخت تری برای احیای اکسید بور و تشکیل بورایدهای تنگستن نسبت به شکل گیری سیلیسیدهای تنگستن وجود دارد (شکل گیری فاز  $A_{18}B_4O_{33}$  در سیستم ABW) اما در کنار Si در سیستم ABSW بورایدهای تنگستن به خوبی شکل می گیرند.

## مراجع

- [۱] سرامیکهای سازه‌ای دما بالا، دکتر مهدی کلانتر، ۱۳۸۷، انتشارات دانشگاه یزد.
- [۲] مواد مرکب بر پایه‌ی سرامیکها (فرآیندهای ساخت، خواص و کاربرد)، دکتر مهدی کلانتر، ۱۳۹۴، انتشارات دانشگاه یزد.

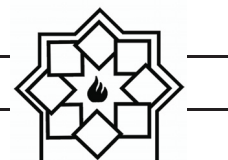
- [3] K. Nihara, J. Ceram. Soc. Jpn. 99, 1991, Pages 974–982.
- [4] William D. Callister, David G. Rethwisch, “Materials science and engineering”, 9th edition, 2013.
- [5] S. K. Mishra, V. Gokuul, S. Paswan, “Alumina-titanium diboride in situ composite by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) dynamic compaction: Effect of compaction pressure during synthesis”, Materials, Volume 43, 2014, Pages 19–24.

- در ضمن فرآیند آسیاکاری تا ۱۰ ساعت هیچ گونه فاز جدیدی برای هیچ کدام از نمونه‌ها شکل نمی گیرد.
- در سیستم ASW، طی فرآیند احتراقی آلومینوترمیک، تحت اتمسفر آرگون، سیلیسیدهای تنگستن در کنار فاز آلومینا، در محدوده‌ی دمایی ( $900-1300^{\circ}C$ ) شکل می گیرند.
- در سیستم ABW، تا دمای  $1300^{\circ}C$ ، طی فرآیند احتراقی آلومینوترمیک، تنگستن فاز اصلی بوده و مقدار تشکیل بورایدهای تنگستن محدود می باشد. با افزایش دما تا  $1650^{\circ}C$ ، بورایدهای تنگستن در کنار فاز آلومینا، شکل گرفته و فاز تنگستن به طور کامل حذف می شود.
- تنوع ترکیبات بورایدی تنگستن نسبت به سیلیسید تنگستن بالاتر است.
- در سیستم ABSW طی فرآیند سنتز احتراقی تا دمای  $1700^{\circ}C$ ، تحت اتمسفر آرگون و سرعت گرمایشی  $20^{\circ}C \cdot min^{-1}$ ، پودر کامپوزیتی ( $Al_2O_3 + Al_6Si_2O_{13} + WSi_2 + WB_2 + WB$ ) به خوبی شکل می گیرد و دانه‌های بوراید و سیلیسیدهای تنگستن بخوبی توسط آلومینا و مولایت غلاف شده اند و دانه‌های بوراید تنگستن نسبت به سیلیسید تنگستن درشت تر بوده و حالت کشیده تری دارند. محدوده‌ی دمایی شکل گیری سیلیسیدهای تنگستن ( $900-1300^{\circ}C$ ) کمتر از بورایدهای تنگستن ( $1300-1650^{\circ}C$ ) می باشد.
- مطابق نتایج محاسبات ترمودینامیکی برای سیستم‌های ASW، ABW و ABSW دمای جبهه‌ی احتراق در شرایط بی درو به ترتیب حدود  $4240 K$ ،  $4070 K$  و





- second edition 1998 in California, USA.
- [12] Jonathan Salem, Greg Hilmas, William Fahrenholtz “Mechanical properties and processing of ceramic binary, ternary, and composite Systems”, Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 29, Issue 2, 2008.
- [13] V. I. Zmii, A. P. Patokin, V. L. Khrebtov and B. M. Shirokov, “Molybdenum-based oxidation-resistant  $\text{MoSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{WSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  coatings.”, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 47, No. 11-12, 2008, Pages 693-697.
- [14] J. Lapin, M. Štamborská, T. Pelachová, O. Bajana, “Fracture behaviour of cast in-situ TiAl matrix composite reinforced with carbide particles”, Materials Science and Engineering: A, Volume 721, 2018, Pages 1-7.
- [15] Hamed Roghani, Seyed Ali Tayebifard, Asghar Kazemzadeh, Leila Nikzad, “Phase and morphology studies of  $\text{B}_4\text{C-SiC}$  nanocomposite powder synthesized by MASHS method in  $\text{B}_2\text{O}_3$ , Mg, C and Si system”, Advanced Powder Technology, Volume 26, Issue 4, 2015, Pages 1116–1122.
- [6] Shigeki Otani, Yoshio Ishizawa, “Preparation of  $\text{WB}_{2-x}$  single crystals by the floating zone method”, Journal of Crystal Growth, Volume 154, Issues 1–2, 1995, Pages 81-84.
- [7] Reza Mohammadi, Andrew T. Lech, Miao Xie, Beth E. Weaver, Michael T. Yeung, Sarah H. Tolbert, and Richard B. Kaner, “Tungsten tetraboride, an inexpensive superhard material”, Proc Natl Acad Sci U S A, Vol 108, No. 27, 2011, Pages 10958–10962.
- [8] C. L. Yeh, J. A. Peng, “Fabrication of  $\text{WSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{W}_5\text{Si}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  composites by combustion synthesis involving thermite reduction”, Ceramics International, Volume 42, Issue 12, 2016, Pages 14006–14010.
- [9] P. J. Meschter, D. S. Schwartz, Silicide-matrix materials for high temperature applications, J. Miner. Met. Mater. Soc, Vol 41, 1989, Pages 52–55.
- [10] J. J. Petrovic, A. K. Vasudevan, Key developments in high temperature structural silicides, Mater. Sci. Eng. A, Vol 261, 1999, Pages 1–5.
- [11] S. T. Peters, “Handbook of composites”,



- Zhang, Tingshun Jiang, Cangsheng Li, "Effect of carbon nanotube addition on friction coefficient of nanotubes/hydroxyapatite composites.", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 20, Issue 2, 2014, Pages 544-548.
- [21] C. F. Feng and L. Froyen, "In situ P/M Al/(ZrB<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) MMCs : Processing, Microstructure and Mechanical Characterization," *Acta Mater*, Vol 47, No. 18, 1999, Pages 4571-4583.
- [22] Tawat Chandee, Jessada Wannasin and Sutham Niyomwas, "Synthesis of WSi<sub>2</sub> and W<sub>2</sub>B intermetallic compound by in-situ self-propagating high-temperature synthesis reaction", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol 122 ,No. 6, Pages 496-501, 2014.
- [23] C. L. Yeh, C. H. Kang, "Formation of WB<sub>2</sub>/mullite composites by reduction-based combustion synthesis with Al and Si as reductants and excess B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition", *Ceramics International*, Volume 43, Issue 13, 2017, Pages 9968-9972.
- [24] Outokumpu HSC Chemistry® for windows, version HSC 4.1. Finland, Outokumpu Research Oy, 1999.
- [16] F. Farhadinia, A. Sedghi, and M. T. Nooghani, "properties of an Al/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiB<sub>2</sub>+ZrB<sub>2</sub>) hybrid composite manufactured by powder metallurgy and hot pressing.", *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, Vol. 58, No. 3, 2017, Pages 454-460.
- [17] A. Amiri-Moghaddam, M. Kalantar, "In-situ synthesis of WC-X%Co composite in the WO<sub>3</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-C system by carbothermal reduction method." *Journal of the Australian Ceramic Society*, Volume 53, Issue 2, 2017, Pages 839-845.
- [18] N. M. Rendtorff, G. Suárez, Y. Sakka, E. F. Aglietti, "Dense mullite zirconia composites obtained from the reaction sintering of milled stoichiometric alumina zircon mixtures by SPS" , *Ceramics International*, Volume 40, Issue 3, 2014, Pages 4461-4470.
- [19] S. Hasani, M. Panjepour, M. Shamanian, "A study of the effect of aluminum on MoSi<sub>2</sub> formation by self-propagation high-temperature synthesis", *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 502, Issue 1, 2010, Pages 80-86.
- [20] Qian Zhao, Yalong Shen, Meiru Ji, Lei



- [25] J. Ghorbantabar Omran, M. Sharifitabar, M. Shafiee Afarani, "On the self-propagating high-temperature synthesis of tungsten boride containing composite powders from  $WO_3-B_2O_3-Mg$  system" *Ceramics International*, Vol 44, Issue 12, 2018, Pages 14355-14362.
- [26] F. Sevim, F. Demir, M. Bilen, H. Okur, Kinetic analysis of thermal decomposition of boric acid from thermogravimetric data, *Korean J. Chem. Eng*, Vol 23, 2006, Pages 736-740.
- [27] A. G. Merzhanov, "combustion processes that synthesize materials", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol 56, 1996, Pages 222-241.
- [28] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, "Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Hard Materials", *Handbook of Ceramic Hard Materials*, 2000, Pages 322-373.