

مکانیزم سنتز کامپوزیت B_4C-TiB_2 توسط سینتر با جرقه پلاسما (SPS)

لیلا نیکزاد^{۱*}، تورج عبادزاده^۲، محمدرضا واعظی^۳ و سیدعلی طیبی فرد^۴

^۱ استادیار، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

^۲ دانشیار، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

^۳ استادیار، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی

^۴ استادیار، پژوهشکده نیمه هادیها، پژوهشگاه مواد و انرژی

تاریخ ثبت اولیه: ۹۲/۷/۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۹۲/۱۲/۱۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۹۲/۱۲/۲۴

چکیده در این مطالعه اثر فعالسازی مکانیکی روی مکانیزم سنتز و سینتر همزمان کامپوزیت B_4C-TiB_2 در نسبت مولی ۱:۱ از مواد اولیه عنصری (بور، تیتانیوم و گرافیت) مورد بررسی قرار گرفت. آسیابکاری مخلوط مواد اولیه در زمان‌های ۰ تا ۱۲ ساعت انجام شد. زمان‌های ۰، ۳ و ۸ ساعت جهت فرایند سینتر با جرقه پلاسما (SPS) انتخاب شدند. مکانیزم تشکیل این دو فاز حین سنتز، همچنین چگالی، ریزساختار نمونه‌های سنتز و سینتر شده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که آسیابکاری مخلوط مواد اولیه نقش مهمی در دما و زمان تبدیل و واکنشگرها به محصول دارد ولی تغییری در مکانیزم تشکیل آن‌ها با توجه به شرایط اعمالی SPS ندارد. مکانیزم تشکیل هردو فاز در هر سه زمان انتخاب شده نفوذ جامد بود به طوری که اولین فاز شناسایی شده TiB بوده که به تدریج به TiB_2 تبدیل می‌شود و در ادامه فاز B_4C تشکیل می‌گردد. ریزساختار پودرهای سنتز شده پس از پایان یافتن واکنش‌ها نشان داد که پس از ۸ ساعت آسیابکاری مخلوط مواد اولیه پودر نانومتری سنتز می‌شود. همچنین فعالسازی مکانیکی موجب تغییراتی در ریزساختار و چگالی قطعات نهایی می‌شود. به طوری که چگالی قطعات به دست آمده از ۸۲/۰٪ برای پودر آسیا نشده به ۹۴/۳٪ برای مخلوط اولیه آسیا شده برای ۸ ساعت می‌رسد. این حالت منطبق با به دست آمدن ریزترین ریزساختار (کمتر از ۵۰۰ نانومتر) بود.

کلمات کلیدی: کاربرد بور، دی بوراید تیتانیوم، سینتر با جرقه پلاسما، سنتز

The Synthesis mechanism of B_4C-TiB_2 composite with spark plasma sintering

L. Nikzad^{1*}, T. Ebadzadeh¹, M.R. Vaezi² and A. Tayebifard³

¹Ceramic department, Materials and Energy Research Center

²Nanotechnology and advanced materials department, Materials and Energy Research Center

³Semiconductor department, Materials and Energy Research Center

Abstract The influence of mechanical activation by ball milling (BM) of Ti, B and graphite powders mixture on the synthesis of B_4C-TiB_2 (1:1 mole ratio) composite by Spark Plasma Sintering (SPS) is investigated. The milled powders at 0, 3 and 8 h were chosen for investigation of synthesis mechanism, density and microstructure of powder and dense products. Results showed the milling influence on temperature and time of reactants conversion to products, but it does not have any effect on mechanism of synthesis. The synthesis process occurs through a solid-state diffusion mechanism where the first crystalline phase formed is TiB , which is gradually converted to TiB_2 , while the formation of B_4C takes place subsequently. Investigation showed that with using 8 h milled reactant; nanostructure composite powder could be obtained. As a consequence of the mechanical treatment up to 8h, SPS product density increases from about 82% to 94% of the theoretical value. Correspondingly, a material with homogeneous phase distribution and grain submicron size is obtained.

Keywords: Boron carbide, Titanium diboride, Spark plasma sintering, Synthesis.

*عهد دار مکاتبات

نشانی: کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی

تلفن: - دورنگار -، پیام نگار: leila_nikzad@yahoo.com

www.SID.ir

۱- مقدمه

استفاده از سینتر تحت جرعه پلاسما می‌تواند کاهش یابد. سینتر تحت جرعه پلاسما یک روش جدیدی است که در آن پودر و قالب به طور همزمان تحت یک جریان الکتریکی پالسی و فشار مکانیکی قرار می‌گیرند [۲۳]. در اکثر بررسی‌های انجام شده برای ساخت این کامپوزیت، روش سینتر معمولی و پرس گرم با استفاده از پودر تجاری B_4C و TiB_2 انجام شده است. لذا هدف از این مطالعه بررسی مکانیزم تشکیل و سنتز کامپوزیت B_4C -41% vol TiB_2 تحت جرعه پلاسما از مواد اولیه تیتانیوم، بور و گرافیت است.

۲- نحوه آزمایش

مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق مطابق با جدول (۱) است:

جدول ۱. مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق

ماده	شرکت	اندازه ذرات	خلوص
تیتانیوم	Merck	کمتر از $125 \mu m$	٪۹۹/۵
بور	Merck	کمتر از 9μ	٪۹۵-۹۷
گرافیت	Merck	کمتر از 20μ	---

مواد اولیه مطابق با استوکیومتری واکنش (۱) توزین شدند.



فعالسازی مکانیکی در آسیای لرزشی (Spex 8000 USA) تحت اتمسفر آرگون با نسبت گلوله به پودر ۱:۸ در زمان‌های ۰-۱۲ ساعت مورد بررسی قرار گرفت. که با کد شناسه به ترتیب: BT0، BT1، BT3، BT6، BT7، BT8، BT12 در این مقاله ارائه می‌شود، (عدد نشان دهنده زمان آسیاکاری است). سینتر واکنشی تحت شرایط خلأ (۲۰ Pa) با استفاده از SPS 515s (Sumitomo Mining Co. LTD, Japan) انجام شد. پالس اعمالی شامل ۱۲ پالس روشن و ۲ پالس خاموش بوده لذا مدت زمان پالس اعمالی در حدود $46/2 \text{ ms}$ و زمان مشخصه هر پالس مجزا برابر $3/3 \text{ ms}$ بود. مخلوط پودری مطابق با واکنش ۱ در ۳ حالت مورد بررسی قرار گرفت: شرایط آسیا نشده (BT0)، ۳ ساعت آسیا (BT3) و

کاربید بور یک جامد با پیوند کوالانسی و سومین ماده سخت بعد از الماس و نیتريد بور مکعبی است و در دماهای بالا سخت‌ترین ماده می‌باشد [۱]. کاربرد بور دارای خواص مطلوبی است که می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: وزن سبک، سختی بالا، مقاومت به سایش، مدول بالا، جذب نوترون بالا، مقاومت به ضربه بالا، مقاومت به عوامل شیمیایی و نقطه ذوب بالا. با این حال این ماده دو عیب عمده دارد: سینترپذیری پایین یعنی دمای سینتر بالا (بیش از $2160^\circ C$) و چقرمگی شکست پایین

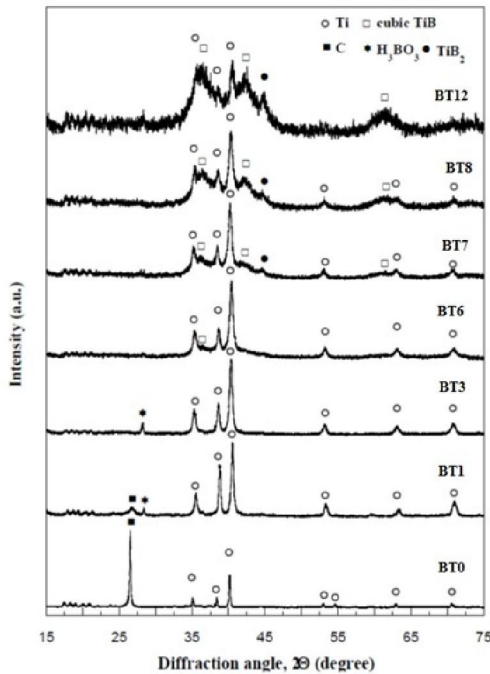
($2-3 \text{ Mpa}^{1/2}$)، لذا حضور فاز دوم برای بهبود این ویژگی‌ها ضروری به نظر می‌رسد. بسیاری از محققین TiB_2 را مناسب برای بهبود خواص B_4C دانسته‌اند. TiB_2 یک ماده سرامیکی با استحکام نسبتاً بالا، نقطه ذوب بالا، سختی بالا، نسبت استحکام به چگالی بالا و مقاوم به سایش است [۲].

کامپوزیت‌های سرامیکی به شکل قطعه در سیستم B_4C - TiB_2 ، توسط محققین با استفاده از روش‌های مختلف بررسی شده است [۳-۲۲]. تا کنون اکثریت این بررسی‌ها شامل سینتر بدون فشار [۳-۸] و یا پرس گرم [۹-۱۴] است. روش‌های دیگری نظیر سینتر تحت فشار بالا [۱۵]، پرس ایزو استاتیک گرم [۱۶]، روش ذوب منطقه‌ای بدون بوته [۱۷]، تراکم تحت فشار پلاسما [۱۸] و سینتر تحت جریان الکتریکی پالسی [۱۹-۲۲] نیز بررسی شده است. در این بررسی‌ها یا از پودر تجاری B_4C و TiB_2 جهت سینتر و یا از سینتر واکنشی استفاده شده است، یعنی سنتز پودر و سینتر همزمان با هم انجام شده است. در اغلب این بررسی‌ها از B_4C ، TiO_2 و C به عنوان مواد اولیه برای سنتز و سینتر استفاده شده است [۲۱]. فقط Sasaki و همکارانش [۹] از B_4C و TiC استفاده کردند تا سنتز و سینتر همزمان ترکیب B_4C و TiB_2 انجام شود. همچنین Dudina و همکارانش [۱۹] از پودرهای عنصری Ti، B و C استفاده نمودند و سنتز و سینتر را انجام دادند. ولی آنها مکانیزم تشکیل این دو فاز را بررسی نکردند. به دلیل طبیعت پیوند کوالانسی در کاربرد بور و دی بوراید تیتانیوم دمایی برابر یا بیش از $2100^\circ C$ برای به دست آوردن یک قطعه با چگالی مناسب لازم است. این دما با اعمال فشار یا

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آسیاکاری مخلوط مواد اولیه

شکل (۱) الگوی پراش پرتو X مخلوط مواد اولیه آسیاکاری شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود تمام پیک‌های ظاهر شده در مخلوط پودری آسیا نشده مربوط به Ti و C است.



شکل ۱. الگوی پراش پرتو X مخلوط $Ti+6B+C$ آسیا شده در زمان‌های مختلف (۰ تا ۱۲ ساعت) با نسبت گلوله به پودر ۱:۸.

شدت پیک گرافیت به‌طور قابل توجهی پس از ۱ ساعت آسیاکاری در نمونه BT1 کاهش یافته است و در نمونه BT3 ناپدید شده است. علت حذف گرافیت هم به دلیل آمورف شدن گرافیت یا به دام افتادن گرافیت میان مرزخانه‌های Ti یا تشکیل محلول جامد میان B و C می‌باشد. از آنجایی که هیچ جابه‌جایی در محل قرارگیری پیک‌های Ti در این بررسی مشاهده نشد لذا فرضیه تشکیل محلول جامد بین Ti-C و Ti-B در این حالت وجود ندارد [۲۴]. در محدوده زمانی ۳ تا ۶ ساعت پهن شدن پیک Ti ناشی از ریزش ذرات و افزایش کرنش داخلی مشاهده می‌شود، به طوری که اندازه دانه‌های Ti توسط روش ویلیامسون-هال در نمونه BT6 ۲۵۰ نانومتر به دست آمد. در این زمان TiB مکعبی به عنوان اولین فاز جدید

۸ ساعت آسیا شده (BT8). ۲/۵ گرم پودر درون قالب گرافیتی استوانه‌ای ریخته شد (قطر خارجی: ۳۰ mm ، قطر داخلی: ۱۵ mm ، ارتفاع: ۳۰ mm). برای محافظت قالب‌ها و خروج راحت نمونه‌ها پس از فرایند سنتز و سینتر، یک فویل گرافیتی (ضخامت: ۰/۱۳ mm ، Alfa Aser Karlsruhe Germany) میان سطح داخلی قالب و نمونه و همچنین در بالا و پایین نمونه قرار داده شد. تلفات حرارتی به وسیله تابش توسط پوشش گرافیتی به ضخامت ۲ mm (Atal S. r. l. Italy) به حداقل رسانده شد. دستگاه SPS تحت مد کنترل جریان استفاده شد. به طوری که جریان الکتریکی به مقدار بیشینه‌ی خود ($I=1100-1200A$) در مدت زمان ۵ دقیقه ($t_H=5 min$) رسانده شد و سپس در این جریان به مدت ۵ دقیقه نگهداری شد ($t_S=5 min$) لذا $t_H=10 min$ بود (برای به دست آوردن نمونه‌های بالک). برای بررسی مکانیزم تشکیل این کامپوزیت و به دست آوردن پودر، اعمال جریان در زمان‌های $t_i < t_f$ متوقف شد. فشار اعمالی طی فرایند SPS در حدود ۲۰ MPa بود. دما، جریان اعمالی، ولتاژ، جابجایی عمودی الکتروود پایینی با زمان ثابت شد. باید اشاره شود که جابجایی عمودی الکتروود پایینی در واقع معیاری از انقباض نمونه حین سینتر است اگر چه انبساط حرارتی نمونه، الکتروود، بلوک‌های گرافیتی و پیستون‌ها همگی به این پارامتر نسبت داده می‌شود. اندازه‌گیری دما حین فرایند توسط ترموکوپل نوع C (Omega Engineering Inc. USA) و همچنین پیرومتر Ircon Mirage OR-990 USA انجام شد. ترموکوپل درون سوراخ تعبیه شده روی سطح خارجی قالب گرافیتی قرار داده شد. چگالی نمونه‌ها توسط روش ارشمیدس و هندسی اندازه‌گیری شد. شناسایی فازهای بلورین نهایی توسط دستگاه الگوی پراش پرتو X (Philips 1830) انجام شد. ریز ساختار پودر کامپوزیت نهایی و قطعه بالک به دست آمده توسط دستگاه SEM (mod. S4000, Hitachi, Japan) مجهز به EDAX انجام شد. برای بررسی بیشتر پودر کامپوزیت سنتز شده آنالیز TEM توسط دستگاه Philips CM20 با ولتاژ ۲۰۰ Kv به دست آمد.

به منظور بررسی مکانیزم تشکیل و به دست آوردن پودر کامپوزیتی و بررسی رفتار چگالش کامپوزیت B_4C-TiB_2 فرایند SPS در زمان‌های مختلف نشان داده شده در شکل (۲) متوقف شد. این محدوده از زمان t_0 (مخلوط اولیه) تا $t_f = 600s$ (محصول نهایی) در نظر گرفته شد. شکل (۳) ترکیب فازی محصول‌های به دست آمده از این فواصل زمانی را نشان می‌دهد. در زمان $t_1 = 180s$ فاز TiB_2 و یک مقدار کمی TiB اورتورومبیک قابل شناسایی است. این زمان منطبق با دمای $870^\circ C$ است. این نتیجه با مطالعات سایر محققین منطبق است به طوری که Schmidt و همکارانش [۲۵] حین SPS مخلوط Ti و B ، تشکیل فاز TiB و TiB_2 را در دمای $700^\circ C$ گزارش کردند. با ادامه زمان اعمال جریان پالسی به $225s$ که منطبق با دمای $1040^\circ C$ است، شدت پیک TiB_2 افزایش یافته، درحالی‌که شدت پیک Ti کاهش یافته است. با توجه به منحنی جابجایی می‌توان گفت تا پایان این مرحله هیچ فاز مذابی تشکیل نشده است، زیرا هیچ تغییری در جابجایی طی این فاصله زمانی مشاهده نمی‌شود. با افزایش زمان به $t_3 = 250s$ و دمای $1220^\circ C$ مقدار TiB_2 سریعاً افزایش می‌یابد. همچنین این دما و زمان نشان دهنده اولین پیدایش فاز B_4C است که همراه با کاهش شدت پیک گرافیت است. این یافته‌ها منطبق با نتایج سایر محققین است که تشکیل B_4C حین فرایند SPS از بور آمورف و دوده را در دمای $1200^\circ C$ گزارش کرده‌اند [۲۶]. در فاصله زمانی $t_3 = 250s$ تا $t_4 = 290s$ هیچ فاز جدیدی تشکیل نمی‌شود. الگوی XRD در زمان t_4 نشان می‌دهد که پیک Ti تقریباً ناپدید شده و پیک گرافیت به شدت کاهش یافته است. این نشان می‌دهد که فرایند سنتز پیشرفت کرده است تا بر مقدار محصول نهایی بیافزاید. زمانی که دما به $1570^\circ C$ ($t_5 = 320s$) می‌رسد TiB_2 و B_4C تنها فازهای اصلی موجود در محصول نهایی هستند، به طوری که گرافیت باقیمانده و TiB موجود در سیستم (به میزان کم) تمایل به حذف شدن دارند. بنابراین تکمیل واکنش‌ها در دمای حدود $1600^\circ C$ است؛ زیرا تفاوت خیلی کمی بین ترکیبات نهایی محصول در زمان‌های t_5 و t_f که به ترتیب منطبق با دماهای $1570^\circ C$ و $1710^\circ C$ است وجود دارد.

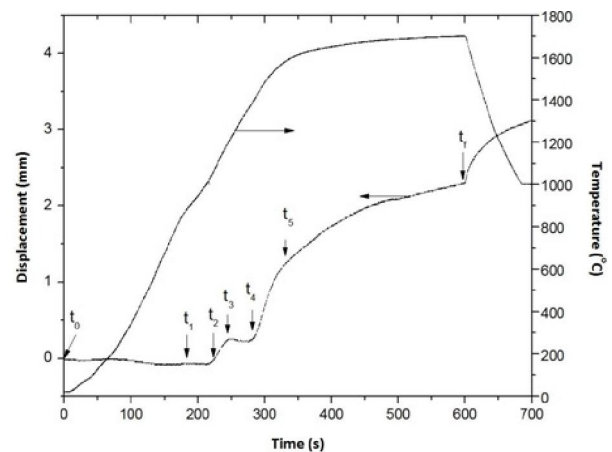
شکل (۴-ا) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به دست آمده از پودر کامپوزیتی حاصله در زمان t_5 (یعنی زمانی

شناسایی شد و پیک H_3BO_3 حذف گردید. با ادامه فرایند آسیاکاری در نمونه BT7، یکی از دو ترکیب اصلی کامپوزیت مورد نظر یعنی TiB_2 همراه با افزایش نسبی در مقدار TiB مشاهده می‌شود. شدت پیک‌های مربوط به فازهای TiB و TiB_2 در نمونه BT12 افزایش می‌یابد. همچنین ریز شدن بلورک‌ها و افزایش کرنش داخلی منجر به پهن شدن پیک‌های واکنشگرها و محصول به دست آمده شده است. متأسفانه به دلیل همپوشانی پیک‌های مختلف در طیف XRD امکان به دست آوردن اندازه دانه‌ها توسط رابطه ویلیامسون هال نبود. مخلوط پودری BT0 (آسیا نشده)، BT3 (۳ ساعت آسیا شده) و BT8 (۸ ساعت آسیا شده) جهت سنتز پودر و تهیه قطعات بالک استفاده شدند.

۳-۲- سنتز با جرقه پلاسما

۳-۲-۱- مخلوط پودری آسیا نشده

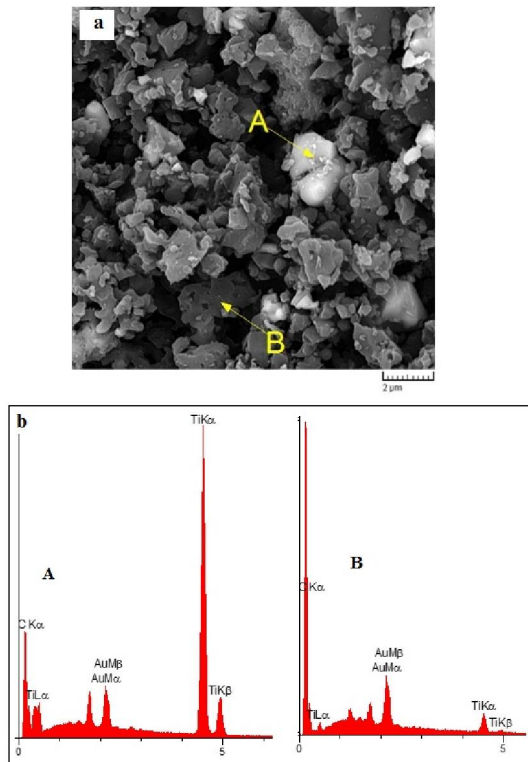
شکل (۲) تغییرات جابجایی نمونه یا انقباض پخت طی سنتز و سینتر نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود تغییرات در پارامتر جابجایی تا زمان $225s$ محسوس نیست، در محدوده زمانی ($250s - 225s$) یک افزایش تدریجی در انقباض نمونه تا حدود $0.73mm$ رخ می‌دهد. درحالی‌که این مقدار تا دمای $1370^\circ C$ و زمان $290s$ تقریباً ثابت می‌ماند. سپس مقدار انقباض به طور فزاینده‌ای تا رسیدن به مقدار بیشینه خود ($2/3mm$) تا پایان آزمایش ($600s$) افزایش می‌یابد. در این زمان دمای ثبت شده در حدود $1710^\circ C$ است.



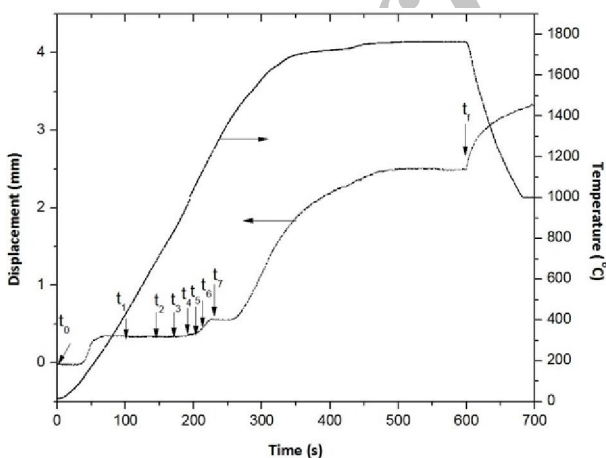
شکل ۲. جابجایی نمونه (انقباض) و منحنی دما - زمان حین سینتر تحت

جرقه پلاسما مخلوط پودری BT0 ($I=1100A$, $t_H=5min$)

کردن جریان الکتریکی در زمان‌های مختلف مطابق شکل (۵) تهیه شدند.



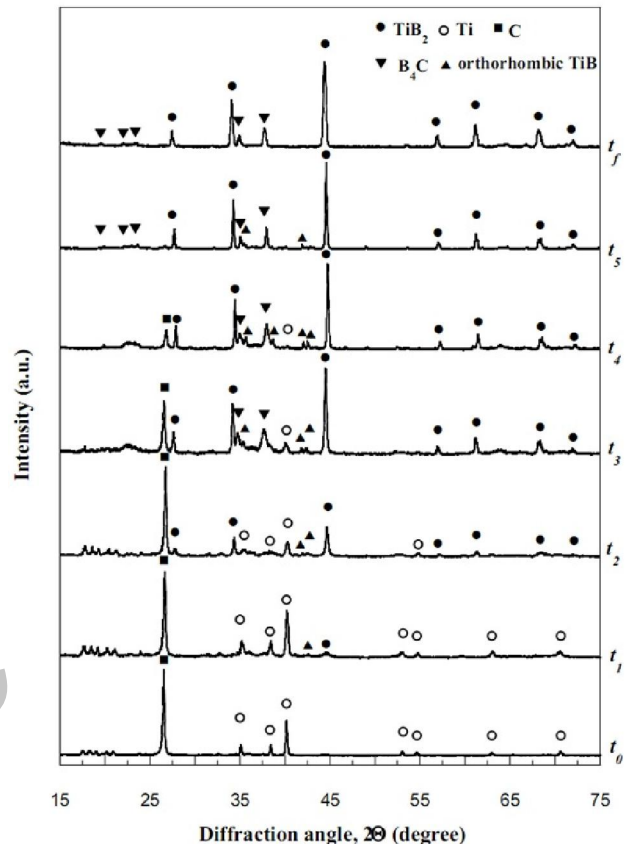
شکل ۴. (a) تصویر میکروسکوپ الکترونی روشی به دست آمده از الکترون‌های برگشتی از پودر کامپوزیتی به دست آمده از توقف جریان در زمان $t_5 = 320\text{ s}$ ، (b) آنالیز EDAX مربوط به نقاط A و B



شکل ۵. جابجایی نمونه (انقباض) و منحنی دما-زمان به دست آمده حین سیتتر تحت جرقه پلاسما از مخلوط پودری BT3 ($t_H=5\text{ min}$ و $I=1100\text{ A}$).

شکل (۶) الگوی پراش پرتو X این محصول‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که قبلاً هم بیان شد حین عملیات مکانیکی تا زمان ۳ ساعت هیچ فاز جدیدی به دست نیامد، به جز پیک

که واکنش‌ها کامل شده است) را نشان می‌دهد. ذرات روشن فاز (A) TiB_2 و ذرات تیره‌تر فاز (B) B_4C است، نتایج به دست آمده از آنالیز EDAX (شکل ۴-b) این امر را تصدیق می‌کند. اندازه ذرات این دو فاز در محدوده میکرونی است.



شکل ۶. الگوی پراش پرتو X محصول‌های به دست آمده از مخلوط پودری BT0 تحت جرقه پلاسما در زمان‌های مختلف ($I=1100\text{ A}$ و $t_H=5\text{ min}$).

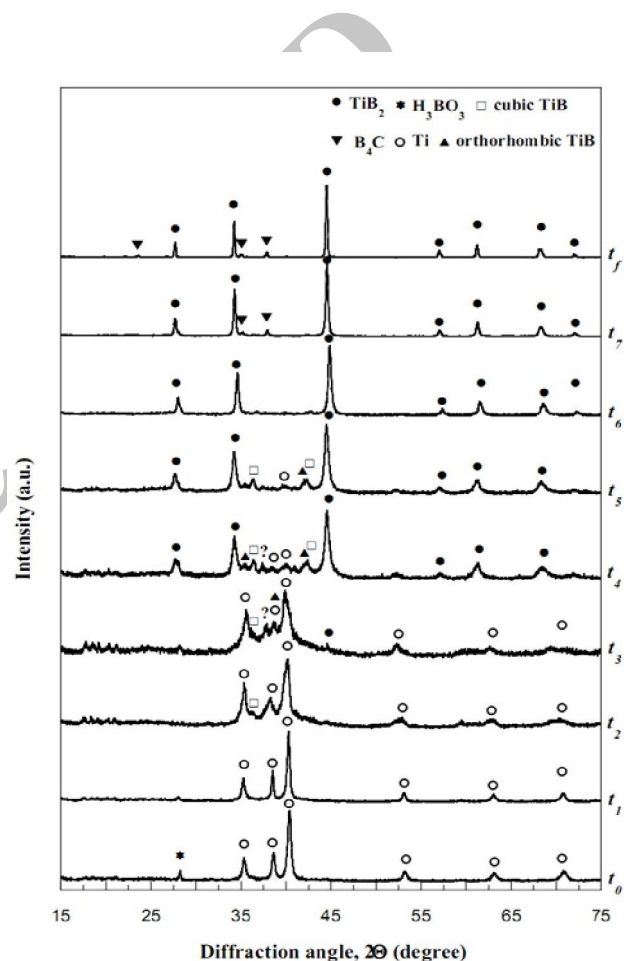
۳-۲-۲- مخلوط پودری آسیا شده برای ۳ ساعت

مخلوط پودرهای اولیه ($\text{Ti}+6\text{B}+\text{C}$) آسیا شده برای زمان‌های ۳ ساعت (BT3) و ۸ ساعت (BT8) جهت بررسی سیستماتیک فرایند از جمله تبدیل واکنش‌ها به محصول، اندازه ذرات پودر سنتز شده، مورد بررسی قرار گرفتند. برای اینکه بتوان مقایسه‌ای با حالت قبل داشت همان شرایط قبلی یعنی $t_H=5\text{ min}$ و $t_f=10\text{ min}$ ، $P=20\text{ Map}$ ، $I=1100\text{ A}$ گرفته شد. شکل (۵) انقباض نمونه و منحنی دما-زمان به دست آمده حین سنتز و سیتتر را نشان می‌دهد.

برای بررسی مکانیزم واکنش و به دست آوردن پودر کامپوزیتی، یک سری نمونه از نقطه نظر ترکیب وسیله متوقف

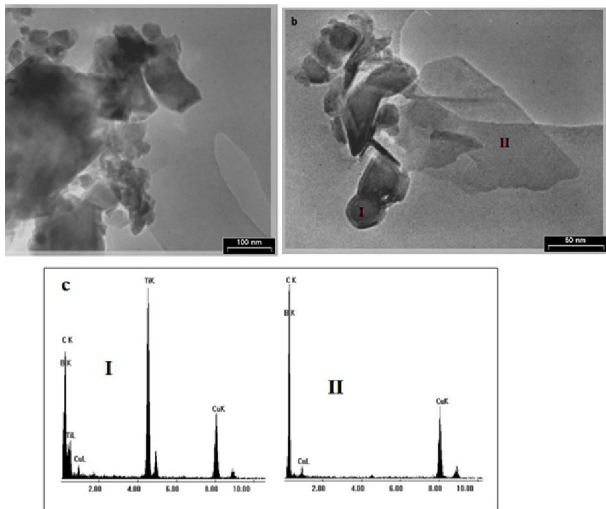
علاوه بر این در اثر پهن شدن پیک‌های Ti، پیک‌های TiB تا حدی پنهان شدند. یک فاز ناشناخته نیز در حدود ۲θ برابر با ۳۷/۵° مشاهده شد، این فاز ناشناخته توسط Dudina و همکارانش [۱۹] ضمن بررسی سینتر واکنشی در سیستم B₄C-23vol.%TiB₂ نیز مشاهده شده است. با ادامه فرایند ترکیب محصول فقط پس از گذشت ۲۰s یعنی در t=t₄=۱۹۰s زمانی که دما برابر با ۸۹۰°C است به شدت تغییر می‌کند. فاز TiB₂ به عنوان فاز اصلی قابل شناسایی بوده و پیک Ti به شدت کاهش یافته است. مقدار کمی فاز TiB با ساختار مکعبی و اورتورومبیک همراه با فاز ناشناخته نیز مشخص است. در واقع این فاز ناشناخته یک فاز میانی است که با گذشت زمان به t=t₅=۲۰۰s (T=۹۳۰°C) ناپدید می‌شود ولی فاز TiB با هر دو ساختار، هنوز در محصول قابل شناسایی می‌باشد. زمانی که دما به ۱۰۰۰°C می‌رسد (t=t₆=۲۱۰s) فاز TiB₂ به TiB₂ تبدیل می‌شود که این فاز تنها فاز قابل مشاهده در این مرحله است. با ادامه فرایند به دما و زمان به ترتیب ۱۱۰۰°C و t=t₇=۲۳۰s در کنار فاز TiB₂ ظاهر می‌شود. تا پایان فرایند t=t₈=۶۰۰s تغییری در ترکیب محصول مشاهده نمی‌شود. پس پودر کامپوزیتی در این حالت در زمان t=t₇=۲۳۰s به دست آمد. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان گفت وقتی مواد اولیه پیش از فرایند برای ۳ ساعت آسیاکاری شدند، سنتز کامپوزیت B₄C-TiB₂ در دما و زمان‌های کمتری حاصل می‌شود (T < ۱۱۰۰°C)، در مقایسه با حالتی که مواد آسیاکاری نشدند (در حدود ۱۶۰۰°C). زیرا با آسیاکاری به دلیل ایجاد فصل مشترک میان واکنشگرها و افزایش سطح ویژه ذرات پدیده نفوذ تشویق می‌شود و منجر به تسریع واکنش‌های شیمیایی حین SPS می‌شود. همان‌طور که پیشتر بیان شد پودر کامپوزیتی B₄C-TiB₂ در زمان t₇ (زمانی که سنتز کامل شده است) به دست آمد در ادامه مورفولوژی و اندازه ذرات این پودر توسط SEM و TEM مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل (۷) تصویر میکروسکوپ الکترونی به دست آمده از پودر کامپوزیتی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود توزیع اندازه ذرات وسیع بوده و از محدوده چندین نانومتر تا چند صد نانومتر است. تصاویر TEM در شکل (۸)، این امر را تصدیق می‌کند. آنالیز EDAX مربوط به این شکل حضور دو فاز B₄C و TiB₂ را در کنار هم نشان می‌دهد.

کوچکی از H₃BO₃ که به دلیل حضور رطوبت یا اکسیژن در پودر بور اصلی ایجاد شده بود. (شکل ۵ زمان t₀). افزایش در حدود ۰/۳ mm در جابجایی نمونه بعد از ۵۰ ثانیه با تشکیل یک فاز جدید منطبق نبوده است. با افزایش زمان فرایند به t=t₂=۱۴۰s که منطبق با دمای ۶۲۰°C است، TiB مکعبی به عنوان یک فاز جدید در الگوی XRD شناسایی شد. همچنین به نظر می‌رسد که پیک‌های Ti پهن‌تر شدند و در اثر نفوذ اتم‌های B به ساختار Ti برای تشکیل محلول جامد Ti-B به سمت چپ متمایل شدند.



شکل ۶. الگوی پراش پرتو X به دست آمده از فرایند سینتر واکنشی تحت جرقه پلاسما از مخلوط پودری BT3 در زمان‌های مختلف (I=1100A و t₁=5 min).

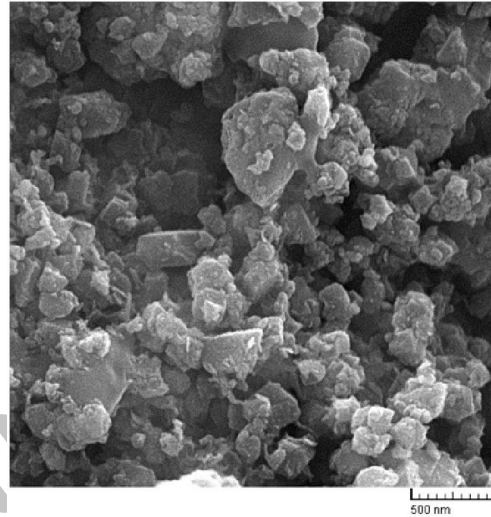
با این حال در مقایسه با حالت آسیا نشده (تحولات فازی حین SPS مخلوط پودری BT0)، ظهور فاز TiB در ابتدا می‌تواند ناشی از فرایند آسیاکاری باشد. از طرفی دیگر مشابه با حالت آسیا نشده، اولین پیدایش فاز TiB₂ زمانی است که دما برابر با ۸۰۰°C باشد، این دما منطبق با زمان t=t₃=۱۷۰s است.



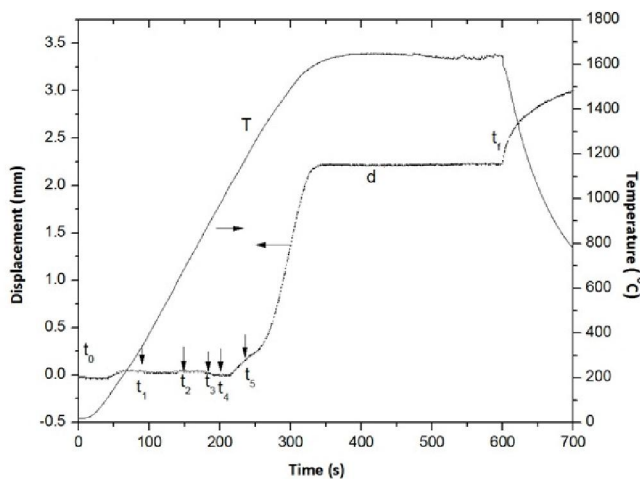
شکل ۸. (a,b) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری به دست آمده از پودر کامپوزیتی در دو بخش مختلف از نمونه به دست آمده از توقف جریان در زمان $t_7 = 230\text{ s}$ (BT3) سیتتر واکنشی مخلوط پودری BT3 ($I=1100\text{ A}$)، زمان $t_H=5\text{ min}$ ، (c) آنالیز EDAX مربوط به نقطه I و II.

۳-۲-۳- مخلوط پودری آسیا شده برای ۸ ساعت

در این حالت نیز مخلوط اولیه $\text{Ti}+6\text{B}+\text{C}$ که برای ۸ ساعت آسیاکاری شده به عنوان آغازگر واکنش استفاده شد (مخلوط پودری BT8). منحنی جابجایی یا انقباض نمونه حین فرایند SPS مشابه با دو حالت قبل (در شرایط $I=1100\text{ A}$ ، زمان در شکل (۹) نشان داده شده است.



شکل ۷. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به دست آمده از الکترون-های برگشتی از پودر کامپوزیتی به دست آمده از توقف جریان در زمان $t_7 = 230\text{ s}$ حین فرایند سیتتر واکنشی مخلوط پودری BT3 ($I=1100\text{ A}$ ، $t_H=5\text{ min}$).

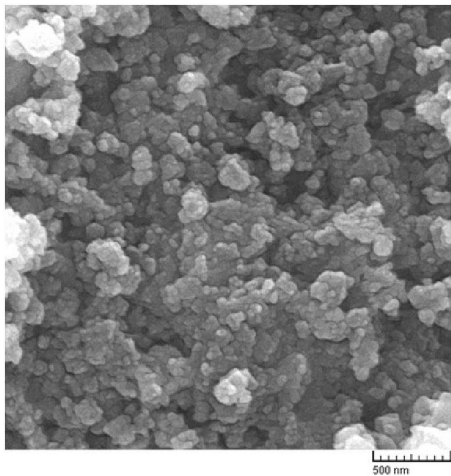


شکل ۹. جابجایی نمونه (انقباض) و منحنی دما-زمان به دست آمده حین سیتتر تحت جرعه پلاسما مخلوط پودری BT8 ($I=1100\text{ A}$ و $t_H=5\text{ min}$).

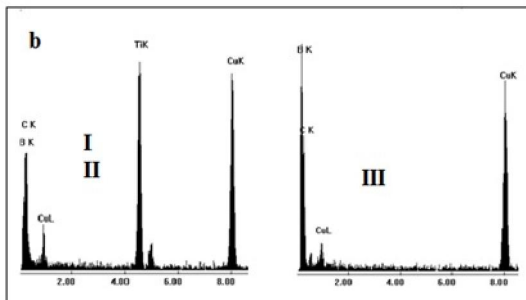
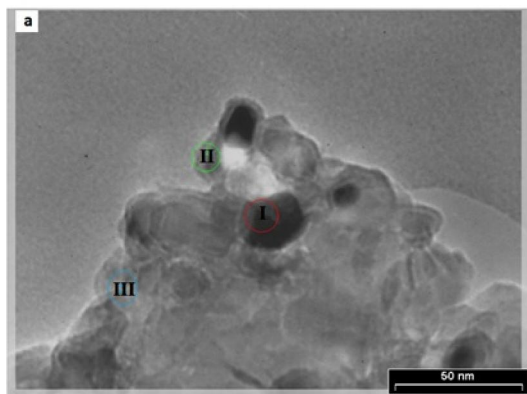
زمانی که دما به 860°C می‌رسد، که منطبق با زمان s $t_3 = 180$ است، آنالیز XRD مقداری افزایش در TiB_2 که ناشی از مصرف TiB است را نشان می‌دهد ($\text{TiB}+\text{B}\rightarrow\text{TiB}_2$). 30 ثانیه بعد در $t_4 = 210\text{ s}$ که دما به 1000°C می‌رسد، ترکیب کاملاً تغییر می‌کند و فاز اصلی TiB_2 می‌شود که همراه با آن مقدار کمی TiB وجود دارد. پهن بودن پیک‌های TiB_2 در این مرحله نشان می‌دهد که آن‌ها ریز دانه هستند که رابطه ویلیامسون - هال، اندازه بلورک‌ها در این مرحله را 50 نانومتر نشان داد.

تحولات ترکیب شیمیایی طی فرایند سنتز طبق زمان‌های نشان داده شده در شکل (۹) در شکل (۱۰) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل (۱۰) مشاهده می‌شود مخلوط پودری BT8 ($t=t_0$) شامل مقداری TiB و TiB_2 است که حین فرایند آسیاکاری تشکیل شده است. هیچ تغییری در ترکیب با گذشت زمان تا $t_1 = 80\text{ s}$ (290°C) مشاهده نمی‌شود. وقتی فرایند در زمان $t_2 = 150\text{ s}$ که مطابق با دمای 690°C است متوقف می‌شود، یک بخش قابل توجهی از Ti به TiB تبدیل می‌شود، در حالی که مقدار TiB_2 تا حد کمی افزایش می‌یابد. این نتایج نشان می‌دهد که با افزایش زمان آسیاکاری و افزایش فعالیت مخلوط پودرها نفوذ B به Ti افزایش یافته و تشکیل TiB از واکنش میان Ti و B تسریع می‌شود ($\text{Ti}+\text{B}\rightarrow\text{TiB}$).

(BT8) می‌توان گفت: انجام واکنش‌های شیمیایی و تشکیل دو فاز TiB_2 و B_4C برای هر دو مخلوط پودر آسیا شده در دما و زمان‌های کمتری به دست آمد. زیرا در اثر کاهش اندازه ذرات، مسیر نفوذ برای انجام واکنش‌های شیمیایی کوتاه‌تر می‌شود.

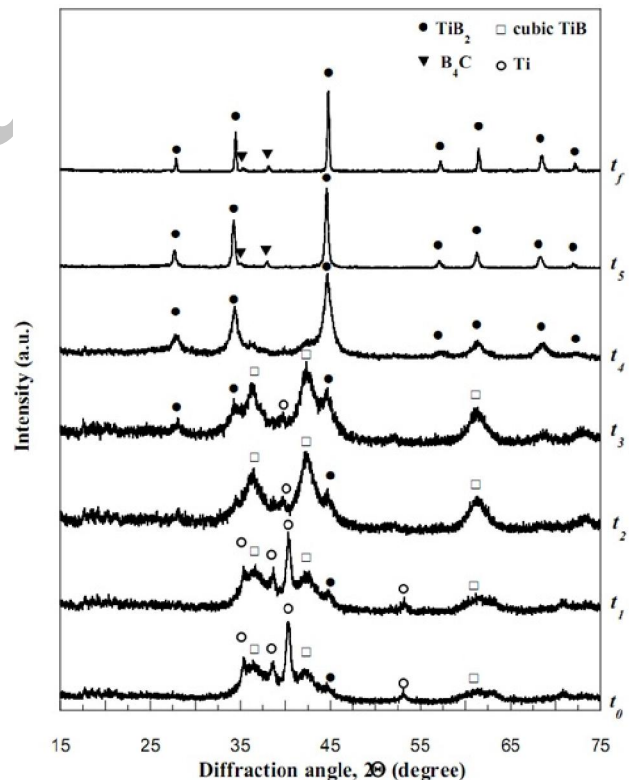


شکل ۱۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به دست آمده از پودر کامپوزیتی به دست آمده از توقف جریان در زمان $t_s = 240\text{s}$ حین فرایند سیتتر واکنشی مخلوط پودری BT8 ($I=1100\text{A}$, $t_H=5\text{ min}$)



شکل ۱۲. (a) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری به دست آمده از پودر نانو کامپوزیتی به دست آمده از توقف جریان در زمان $t_s = 240\text{s}$ حین فرایند سیتتر واکنشی مخلوط پودری BT8 ($I=1100\text{A}$, $t_H=5\text{ min}$) آنالیز EDAX مربوط به نقطه I، II و III

سنتز B_4C در زمان $t_s=240\text{s}$ که دما به 1180°C می‌رسد، انجام می‌شود. در این زمان یک افزایش جزیی در منحنی جابه جایی وجود دارد. همچنین در این زمان باریک شدن پیک‌های TiB_2 مشاهده می‌شود ولی با این حال رابطه ویلیامسون-هال اندازه بلورک‌ها را کمتر از 100 نانومتر نشان می‌دهد. در این زمان پودر نانو کامپوزیت به دست آمد، برای تایید این امر تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری از این پودر نانو کامپوزیتی تشکیل شده در زمان $t_s=240\text{s}$ در شکل (۱۱) و (۱۲) آورده شده است. تصویر SEM نشان می‌دهد که پودر حاصله دارای ذرات کمتر از 100 نانومتر است و آگلومراسیون برخی از ذرات هم مشاهده می‌شود. تصویر TEM به دست آمده نتیجه حاصل از SEM را تصدیق می‌کند و نشان می‌دهد که اندازه ذرات هر دو فاز کمتر از 100 نانومتر است. آنالیز EDAX در چند نقطه نشان داده شده حضور این دو فاز را کنار هم نشان می‌دهد.



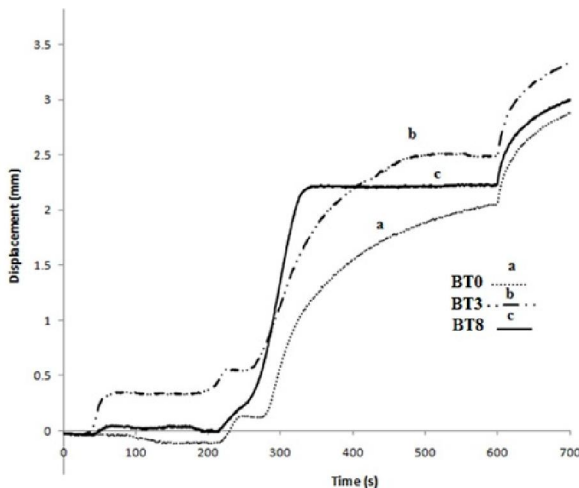
شکل ۱۰. الگوی پراش پرتو X محصول‌های به دست آمده از فرایند سیتتر واکنشی تحت جرقه پلاسما از مخلوط پودری BT8 در زمان‌های مختلف ($t_H=5\text{ min}$ و $I=1100\text{A}$)

در مقایسه بین سه حالت مورد استفاده برای مخلوط پودر اولیه

یعنی آسیا نشده (BT0)، ۳ ساعت (BT3) و ۸ ساعت آسیا شده

عوامل باعث راحت تر شدن انتقال جرم به وسیله نفوذ شده و سنتز و پدیده سینتر را بهبود می‌بخشند.

از طرفی دیگر تشکیل محصولات دیرگداز مثل TiB و TiB_2 حین آسیاکاری ممکن است از تراکم پودر جلوگیری کند و منجر به باقی ماندن تخلخل در محصول نهایی شود. برای مثال برای مخلوط پودری BT8 الگوی XRD، TiB و TiB_2 را شناسایی کرده بود، بنابراین برای مخلوط پودری BT8 چگالی نهایی کمتری در مقایسه با BT3 حاصل شده است. همچنین یک زمان میان ۳ و ۸ ساعت مورد بررسی قرار گرفت. پودر ۶ ساعت آسیا شده (BT6) در شرایط یکسان با ۳ حالت قبل تحت SPS قرار گرفت که چگالی قطعه به دست آمده در این حالت بین BT3 و BT8 قرار گرفت.



شکل ۱۳. جابجایی نمونه (انقباض) حین سینتر تحت جرقه پلاسما مخلوط پودری BT0، BT3 و BT8 در شرایط یکسان

می‌توان گفت در این حالت یک رفتار بینابینی وجود دارد و فازهای دیر گدازی مانند TiB و TiB_2 حین عملیات مکانیکی تشکیل شده اند ولی میزان آنها به حدی است که قابل شناسایی پس از آسیاکاری با XRD نبوده است. بنابراین با افزایش زمان آسیاکاری رسیدن به یک محصول با چگالی بالا مشکل تر خواهد شد.

در شکل (۱۵) تصویر میکروسکوپ الکترونی این نمونه‌ها آورده شده است. یک ریز ساختار ریزتر و یکنواخت‌تر ضمن اعمال جریان $1100A$ برای نمونه BT8 در مقایسه با BT0 و BT3 مشاهده می‌شود. به طوری که اندازه ذرات هر دو فاز در نمونه کمتر از یک میکرون است. این اثر مثبت عملیات

همچنین دیده شد که با افزایش زمان عملیات مکانیکی مواد اولیه، محصول کامپوزیتی تشکیل شده ریز دانه تر شده و نهایتاً آسیاکاری مخلوط اولیه $Ti+6B+C$ برای ۸ ساعت منجر به تشکیل پودر نانوکامپوزیتی B_4C-TiB_2 شد. به علاوه در هر ۳ حالت یعنی SPS مخلوط پودری BT0، BT3 و BT8، تشکیل TiB_2 در ابتدا است و تشکیل B_4C آن را دنبال می‌کند. با توجه به منحنی‌های جابه‌جایی در هر ۳ مورد، از آنجایی که حین واکنش، جابه‌جایی ناگهانی وجود ندارد و با توجه به الگوی XRD، تشکیل این دوفاز به صورت نفوذ تدریجی بوده و به صورت انفجاری و یکباره نبوده است. به نظر می‌رسد که مکانیزم (Gradually diffusion reaction) GDR مسئول سنتز این ترکیب کامپوزیتی در هر سه حالت است. از آنجایی که تمام واکنش‌ها در دماهای کمتر از نقطه ذوب Ti ($1630^\circ C$) کامل شدند، می‌توان گفت که نفوذ در حالت جامد بوده است.

۳-۳- سینتر با جرقه پلاسما

در شکل (۱۳) منحنی جابه‌جایی (انقباض) حین فرایند سنتز و سینتر این ۳ مخلوط پودری برای مقایسه آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود این منحنی برای مخلوط پودری BT0 و BT3 به یک شکل است. با این تفاوت که در هر زمانی میزان انقباض برای BT3 بیشتر است و نهایتاً در پایان آزمایش به بیشترین انقباض در بین ۲ حالت دیگر رسیده است. برای BT8 نتیجه متفاوت است و بین ۲۰۰-۳۰۰ ثانیه انقباض سریعتر از ۲ حالت دیگر است و همچنین سریع‌تر به ماکزیمم مقدار جابه‌جایی خودش رسیده است.

چگالی نهایی نمونه‌های بالک به دست آمده در شرایط یکسان از فرایند SPS ($I=1100A$, $t_H=5\text{ min}$, $t_t=10\text{ min}$)، از این ۳ مخلوط پودری در شکل (۱۴) آورده شده است همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان آسیاکاری مخلوط واکنشگرها تا ۳ ساعت چگالی افزایش و پس از آن کاهش می‌یابد. این رفتار همچنین توسط Locci و همکارانش [۲۷] حین مطالعه سینتر واکنشی توسط SPS در سیستم $TiC-TiB_2$ مشاهده شده است. علت این امر را بدین صورت می‌توان شرح داد: با افزایش زمان آسیاکاری اندازه ذرات کاهش و سطح مشترک میان ذرات افزایش می‌یابد، این

۴- نتیجه‌گیری

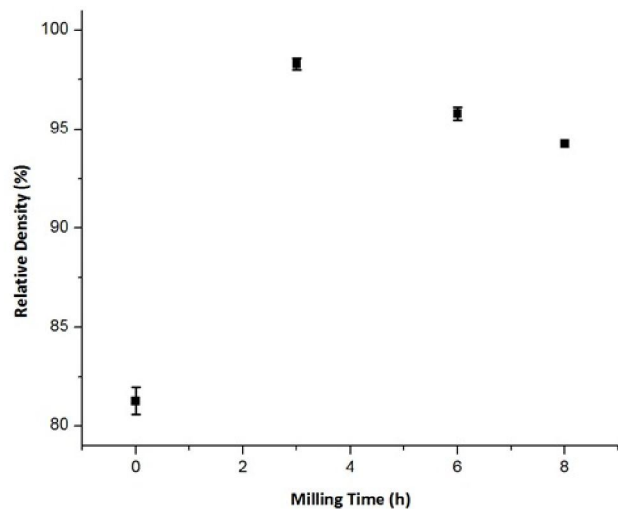
اثر فعالسازی مکانیکی روی مکانیزم سنتز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که زمان SPS اثر زیادی روی ترکیب نمونه‌های سنتز شده دارد. بررسی‌های مکانیزم تشکیل ترکیب نشان داد فاز میانی TiB اولین فاز تشکیل شده است. با افزایش زمان TiB₂ به TiB تبدیل می‌شود، در حالیکه B₄C به دمای بالاتری نیاز دارد. همچنین زمان آسیاکاری اثر زیادی روی تبدیل واکنشگرها به محصول دارد به طوریکه با آسیاکاری تا ۳ و ۸ ساعت دمای کامل شدن واکنش‌ها و تشکیل دو فاز مطلوب به دمای ۱۱۰۰°C کاهش می‌یابد. قابل ذکر است که مکانیزم تشکیل هر دو فاز برای ۳ زمان بررسی شده نفوذ حالت جامد است.

همچنین آسیاکاری مخلوط مواد اولیه نقش مهمی را روی ریزساختار، چگالی قطعات نهایی داشت. به طوری که چگالی قطعات به دست آمده تحت جریان ۱۱۰۰A و زمان گرمایش ۵ دقیقه از ۸۲٪ برای پودر آسیا نشده به ۹۷٪ برای پودر آسیا شده برای ۳ ساعت و با افزایش بیشتر زمان آسیاکاری به ۸ ساعت چگالی به ۹۴/۳٪ رسید. که این حالت منطبق با به دست آمدن ریزترین ریزساختار (کمتر از ۵۰۰ نانومتر) بود. علت به دست آمدن ریزترین ریزساختار در حالت آسیا شده برای ۸ ساعت را علاوه بر ریزتر شدن مواد در اثر عملیات مکانیکی، به حضور فازهای TiB و TiB₂ که حین آسیاکاری تشکیل شده اند نسبت داده شد.

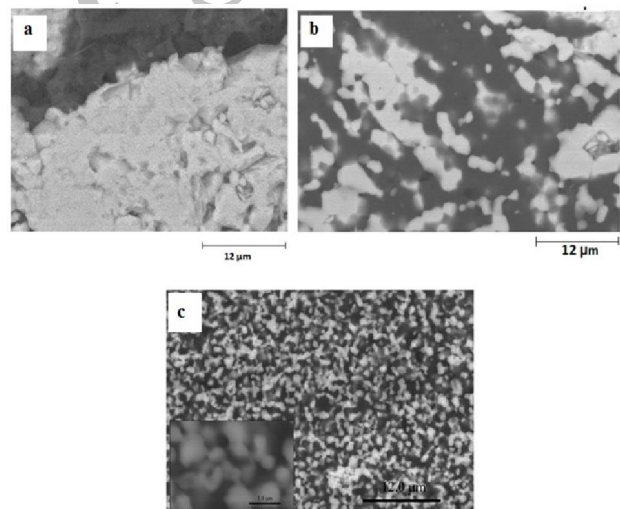
مراجع

1. Lee, K. W., Harris, J., Boron Carbide Films Grown from Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition, *Diamond and Related Materials*, 1998, 7, 1539-1543.
2. Munro, R. G., Material Properties of Titanium Diboride, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 2000, 105, 709-720.
3. Kim, D. K., Kim, C. H., Pressureless Sintering and Microstructural Development of B₄C-TiB₂ Based Composites, *Advanced Ceramic Materials*, 1988, 3, 52-55.
4. Skorokhod, V., Krstic, V. D., Processing, Microstructure, and Mechanical Properties of B₄C-TiB₂ Particulate Sintered Composite Part I: Pressureless Sintering and Microstructural

مکانیکی در به دست آوردن یک محصول با ساختار ریز را نشان می‌دهد.



شکل ۱۴. اثر زمان آسیاکاری مواد اولیه بر روی چگالی نهایی محصول‌های به دست آمده تحت شرایط یکسان از SPS



شکل ۱۵. اثر زمان آسیاکاری مواد اولیه بر روی ریزساختار نهایی محصول‌های به دست آمده تحت شرایط یکسان از SPS از مخلوط‌های (a) BT0، (b) BT3 و (c) BT8

در حقیقت می‌توان گفت آسیاکاری یک افزایش در سرعت جوانه‌زنی فاز محصول در مقایسه با رشد آن ایجاد می‌کند. با ریز شدن واکنشگرها و محصول سنتز شده در اثر عملیات مکانیکی، تشکیل فصل مشترک زیاد میان ذرات واکنشگر و حضور فازهای TiB و TiB₂ پس از عملیات مکانیکی به عنوان عامل جوانه‌زا برای سنتز حین SPS عمل می‌کنند و می‌توانند یک ریزساختار ریزدانه پس از سیتتر ایجاد کنند.

19. Dudina, D. V., Hulbert, D. M., Jiang, D., Unuvar, C., Cytron, S. J., Mukherjee, A. K., In Situ Boron Carbide-Titanium Diboride Composites Prepared by Mechanical Milling and Subsequent Spark Plasma Sintering", *Journal of Material Science*, 2008, 43, 3569-3576.
20. Huang, S. G., Vanmeensel, K., Malek, O. J. A., Van der Biest, O., Microstructure and Mechanical Properties of Pulsed Electric Current Sintered B₄C-TiB₂ Composite, *Material Science and Engineering A*, 2011, 528, 1302-1309.
21. Huang, S. G., Vanmeensel, K., Van der Biest, O., Vleugels, J., In Situ Synthesis and Densification of Submicrometer-Grained B₄C-TiB₂ Composite by Pulsed Electric Current", *Journal of European Ceramic Society*, 2011, 31, 637- 644.
22. Xu, C., Cai, Y., Flodström, K., Li, Z., Esmaeilzadeh, S., Zhang, G. J., Spark Plasma Sintering of B₄C Ceramics: The Effects of Milling Medium and TiB₂ Addition, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012, 30(1), 139-144.
23. Orrù, R., Licheri, R., Locci, A. M., Cincotti, A., Cao, G., Consolidation/Synthesis of Materials by Electric Current Activated/Assisted Sintering, *Material Science Engineering. R*, 2009, 63(4-6), 127-287
24. Tang, W. M., Zheng, Z., Wu, Y. C. h., Wang, J., Lu, J., Liu, J., Synthesis of TiB₂ Nanocrystalline Powder by Mechanical Alloying, *Transactions of the Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16, 613-617.
25. Schmidt, J., Boehling, M., Burkhardt, U., Grin, Y., Preparation of Titanium Diboride TiB₂ by Spark Plasma Sintering at Slow Heating Rate, *Science Technology and. Advanced Materials*, 2007, 8, 376-382.
26. Anselmi-Tamburini, U., Munir, Z., Kodera, Y., Imai, T., Ohyanagi, M., Influence of Synthesis Temperature on the Defect Structure of Boron Carbide: Experimental and Modeling Studies, *Journal of American Ceramic Society*, 2005, 88, 1382-1387
27. Locci, A., Orru, R., Cao, G., Munir, Z. A., Effect of Ball Milling on Simultaneous Spark Plasma Synthesis and Densification of TiC-TiB₂ Composites, *Material Science and Engineering A*, 2006, 434, 23-29.
- Evolution, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2000, 39, 504-512.
5. Levin, L., Frage, N., Dariel, M. P., Novel Approach for the Preparation of B₄C-Based Cermets, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2000, 18(2), 131-135.
6. Zorzi, J. E., Perottoni, C. A., Jornada, J. A. H., Hardness and wear resistance of B₄C Ceramics Prepared with Several Additives, *Materials Letters*, 2005, 59, 2932-2935.
7. Baharvandi, H. R., Hadian, A. M., Alizadeh, A., Processing and Mechanical Properties of Boron Carbide-Titanium Diboride Ceramic Matrix Composites, *Applied. Composite Materials*, 2006, 13 (3), 191-198.
8. Goldstein, A., Yeshurun, Y., Goldenberg, A., B₄C/Metal Boride Composites Derived from B₄C/Metal Oxide Mixtures, *Journal of European Ceramic Society*, 2007, 27(2-3), 659-700.
9. Sasaki, G., Suga, T., Yanai, T., Sukanuma, K., Niihara, K., Microstructure of B₄C/TiB₂ Composite Fabricated by Reaction Sintering of B₄C and TiC, *Journal of Ceramic Society (Japanes)*, 1994, 102 (4), 320-323.
10. Graziani, T., Bellosi, A., Production and Characteristics of B₄C/TiB₂ Composites, *Key Engineering. Materials*, 1995, 104-107 (Pt 1), 125-132.
11. Tuffé, S., Dubois, J., Fantozzi, G., Barbier, G., Densification, Microstructure and Mechanical Properties of TiB₂-B₄C Based Composites, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1996, 14, 305-310.
12. K. F. Cai, C.W. Nan, M. Schmuecker, E. Mueller, Microstructure of Hot-Pressed B₄C-TiB₂ Thermoelectric Composites, *Journal of Alloy and compounds*, 350(1-2) (2003), 313-318.
13. Yamada, S., Hirao, K., Yamauchi, Y., Kanzaki, S., High Strength B₄C-TiB₂ Composites Fabricated by Reaction Hot-Pressing, *Journal of European Ceramic Society*, 2003, 23, 1123-1130
14. Yue, X., Zhao, S., Lü, P., Chang, Q., Ru, H., Synthesis and Properties of Hot Pressed B₄C-TiB₂ Ceramic Composite, *Materials Science Engineering A*, 2010, 527 (27-28), 7215-7219.
15. Itoh, H., Sugiura, K., Iwahara, H., Preparation of TiB₂-B₄C Composites by High Pressure Sintering, *Journal of Alloys and Compound*, 1996, 232, 186-191.
16. Sigl, L. S., Kleebe, H. J., Microcracking in B₄C-TiB₂ Composites, *Journal of American Ceramic Society*, 1995, 78 (9), 2374-2380.
17. Bogomol, I., Nishimura, T., Vasylykiv, O., Sakka, Y., Lobodo, P., Microstructure and High-Temperature Strength of B₄C-TiB₂ Composite Prepared by a Crucibleless Zone Melting Method, *Journal of Alloys and compounds*, 2009, 485(1-2), 677-681.
18. Srivatsan, T. S., Guruprasad, G., Black, D., Petraroli, M., Radhakrishnan, R., Sudarshan, T. S., Influence of TiB₂ Content on Microstructure and Hardness of TiB₂-B₄C Composite, *Powder Technology*, 2005, 159, 161-167.