تولید کامپوزیت کاربید تنگستن - تیتانیم در زمینهٔ آهن به روش سنتز احتراقی

علی سعیدی* و محمد علی گلعذار**

دانشکدهٔ مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۷۷/۵/۲۵ - دریافت نسخهٔ نهایی: ۱۳۷۷/۱۱/۲۱)

چکیده - از روش سنتز احتراقی برای تولید کامپوزیت ذره‌ای Fe-(Ti,W)C استفاده شده‌است. راکتور ساده‌ای طراحی و ساخته شد که امکان انجام آزمایشها را تحت خلاء و آتمسفر خاص و شرایط کنترل پذیر از نظر دما و احتراق اولیه فراهم می‌سازد. نمونه‌هایی از مخلوط پودرهای آهن، تیتانیم، تنگستن وکربن با نسبتهای متفاوت از W/Ti تهیه شد و توسط جرقهٔ الکتریکی تحت آتمسفر آرگون محترق شدند. به ازای نسبتهای W/Ti کمتر از ۱۵، واکنشها به‌طور خود پیشرونده در نمونه منتشر شد. با تغییر نسبت W/Ti در مخلوط اولیه کامپوزیتهای متفاوتی شامل WC در زمینهٔ Fe-Ti، WC+(Ti,W)C در زمینهٔ Fe و (Ti,W)C در زمینهٔ Fe تولید شد. فاز WC دارای ساختمان بلوری با مورفولوژی زاویه‌دار است ولی فاز (Ti,W)C مانند کاربید تیتانیم دارای مورفولوژی مدور است.

Combustion Synthesis of Titanium-Tungsten Carbide Composites in Iron Matrix

A. Saidi and M.A. Golozar

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology

ABSTRACT- ***Combustion synthesis has been used to produce Fe-(Ti, W)C composites. A simple reactor was designed which made it possible to ignite the samples under controlled atmosphere. Samples with different W/Ti ratio were ingnited under argon atmosphere by an electric arc and a self-propagating reaction was initiated in each sample. Different composites such as WC in Fe-Ti matrix, WC+(Ti, W)C in Fe matrix, and (Ti, W)C in iron matrix were produced by changing W/Ti ratio in the starting materials. Examination of the microstructure revealed that WC had an angular morphology while (Ti, W)C particles were spherical.***

---

* استادیار ** دانشیار

[DOR: 20.1001.1.2251600.1378.18.1.14.5]

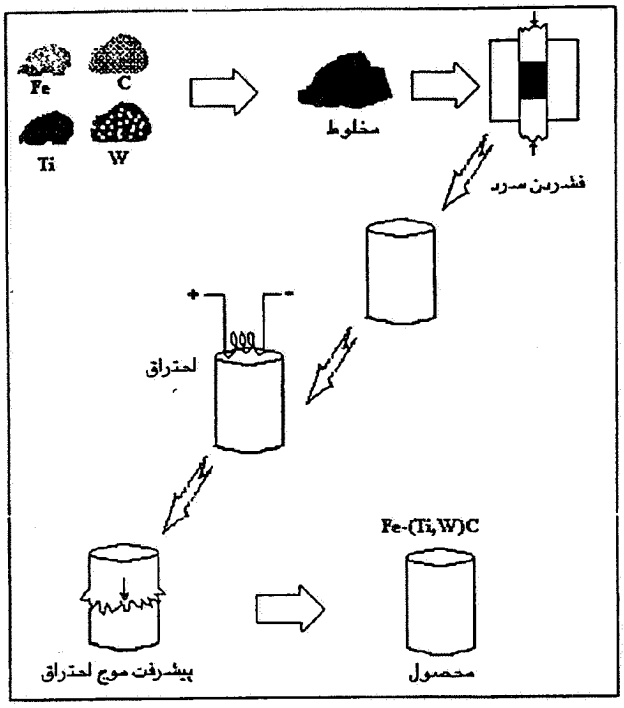
فهرست علائم

a	پارامتر شبکه در بلور	T_i	دمای اولیه یا دمای پیشگرم	ΔH_r	انتالپی واکنش
Cp	ظرفیت حرارتی مولی در فشار ثابت	T_{com}	دمای احتراق	ΔH°_m	انتالپی ذوب
T_{ig}	دمای شروع احتراق	T_{ad}	دمای آدیاباتیک احتراق	ΔH°_f	گرمای تشکیل

۱- مقدمه

گروهی از واکنشهای شیمیایی که به واکنشهای گرمازا "ترمیت" معروف‌اند در موقع انجام شدن مقدار قابل ملاحظه‌ای گرما تولید می‌کنند. گرمای تولید شده در این واکنشها گاهی در حدی است که اگر واکنش در یک گوشه از مواد اولیه شروع شود گرمای حاصل می‌تواند انرژی فعال شدن لازم برای لایه‌های مجاور را تأمین کند و لذا واکنش به سایر نقاط سرایت کند. در فرایند "سنتز احتراقی[1]" که به‌نام سنتز خود انتشاری در دمای بالا[2] (SHS) نیز مشهوراست از این خاصیت واکنشهای ترمیت استفاده می‌شود. سنتز احتراقی یک روش جدید و بسیار جالب برای تولید سرامیکهای پیشرفته، ترکیبات بین فلزی و مواد کامپوزیتی است. مراحل فرایند سنتز خودانتشاری در دمای بالا در شکل (۱) به‌طور شماتیک نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل ملاحظه می‌شود چنانچه مخلوط مواد اولیه در قسمت سطح توسط یک منبع حرارتی خارجی گرم شود و به دمای شروع واکنش یا دمای شروع احتراق (T_{ig}) برسد یک جبههٔ احتراق به وجود خواهد آمد که حتی با حذف منبع حرارتی به‌طور خود به‌خود به‌طرف پایین منتشر شده و در مدت زمان کوتاهی تمامی محتویات ظرف به‌طور کامل واکنش خواهد کرد. حالت خاصی از فرایند سنتز احتراقی، فرایند انفجار حرارتی[3] است که در آن تمامی نمونه تا دمای شروع احتراق (T_{ig}) گرم می‌شود و لذا واکنش در تمام نمونه و در یک لحظه شروع می‌شود و در مدت کوتاهی در حدود ۱ تا ۲ ثانیه کامل می‌شود.

سرعت پیشرفت جبههٔ احتراق در سنتز خود انتشاری بسیار زیاد بوده و در محدودهٔ ۱ تا ۲۵۰ میلیمتر در ثانیه گزارش شده است [۱]. با توجه به این سرعت زیاد، زمان انجام واکنش بسیار کوتاه است که نشان‌دهندهٔ راندمان تولید بسیار بالا در این روش است. حداکثر دمای حاصل شده در جبههٔ احتراق (T_{com}) به نوع مواد اولیه بستگی داشته و می‌تواند تا ۴۰۰۰K نیز برسد. این دمای بالا باعث



شکل ۱- نموداری از مراحل مختلف فرایند سنتز خود انتشاری برای تولید کامپوزیت Fe-(W, Ti)C

می‌شود بسیاری از ناخالصیها تبخیر شده و از محیط خارج شود و لذا محصول تولیدی دارای درجهٔ خلوص بالاتری نسبت به روشهای سنتی تولید باشد.

دمای شروع احتراق (T_{ig}) و دمای نهایی یا دمای احتراق (T_{com}) دو پارامتر مهم در فرایند سنتز احتراقی‌اند که عموماً به‌طور تجربی تعیین می‌شوند. حداکثر دمای احتراق وقتی حاصل می‌شود که واکنش در شرایط آدیاباتیک انجام شود و به آن دمای آدیاباتیک احتراق (T_{ad}) می‌گویند. به علت سرعت زیاد حرکت جبههٔ احتراق و زمان کوتاه برای تلفات حرارتی، T_{com} و T_{ad} اختلاف زیادی نخواهند داشت. جدول (۱) دمای احتراق و دمای آدیاباتیک را برای چند واکنش SHS نشان می‌دهد[۲]. اگر چه

[DOR: 20.1001.1.2251600.1378.18.1.14.5]

جدول ۱- مقایسهٔ دمای احتراق (اندازه‌گیری شده) با دمای آدیاباتیک احتراق (محاسبه شده) برای چند واکنش خود پیشرو

واکنش	$T_{ad}(K)$	$T_{com}(K)$ (اندازه‌گیری شده)
$Ni + Al = NiAl$	۱۹۱۰	۱۹۱۰
$Co + Al = CoAl$	۱۹۰۰	۱۸۸۰
$Ti + Si = TiSi$	۲۰۰۰	۱۸۵۰
$Ti + ۲Si = TiSi_۲$	۱۸۰۰	۱۷۷۰
$Nb + ۲Si + NbSi_۲$	۱۹۰۰	۱۸۸۰
$Mo + ۲Si = MoSi_۲$	۱۹۰۰	۱۸۲۰
$۵Ti + ۳Si = Ti_۵Si_۳$	۲۵۰۰	۲۳۵۰
$Nb + C = NbC$	۲۸۰۰	۲۶۵۰
$۲Ta + C = Ta_۲C$	۲۶۰۰	۲۵۵۰

ملاحظه می‌شود که با افزایش دمای احتراق اختلاف T_{ad} و T_{com} به‌علت تلفات حرارتی ناشی از تشعشع زیاد می‌شود، اما تشابه بیش از حد این دو دما برای واکنشهای دمای پایین قابل تأمل است. دمای احتراق عموماً اندازه‌گیری می‌شود ولی T_{ad} را می‌شود توسط معادله‌های ترمودینامیکی ساده به‌صورت زیر محاسبه کرد.

$$-\Delta H_{r,T_i} = \int_{T_i}^{T_{ad}} C_p dT \qquad (۱)$$

در این معادله $-\Delta H_{r,T_i}$، تغییر انتالپی واکنش در دمای اولیه T_i و Cp ظرفیت حرارتی محصولات واکنش است. معادلهٔ بالا در صورتی صحیح است که محصولات واکنش تغییر فاز ندهند. چنانچه دمای آدیاباتیک برابر با دمای ذوب محصولات بوده و کسری از محصولات معادل x ذوب شود می‌توان درصد ذوب شدن را از معادلهٔ زیر محاسبه کرد.

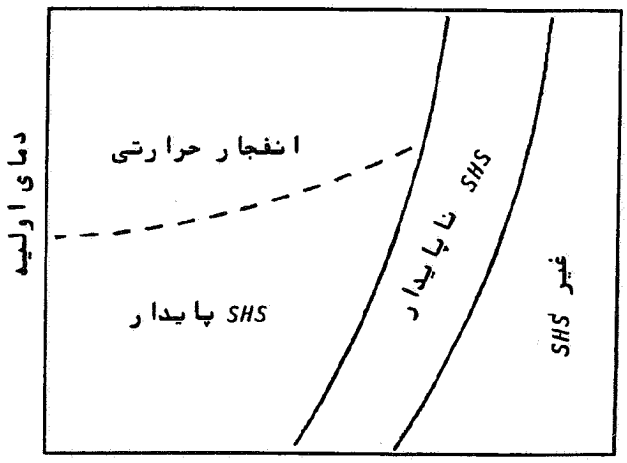
$$-\Delta H_{r,T_i} = \int_{T_i}^{T_{ad}} C_p dT + x\Delta H_m^{\circ} \qquad (۲)$$

در این معادله ΔH_m° تغییر انتالپی ذوب شدن محصولات واکنش است. بالاخره چنانچه گرمای تولیدی در اثر واکنش به اندازهٔ کافی بالا باشد که تمامی محصول واکنش ذوب شده و دمای آدیاباتیک از دمای ذوب (T_m) تجاوز کند، در این‌صورت دمای آدیاباتیک از معادلهٔ زیر محاسبه خواهد شد.

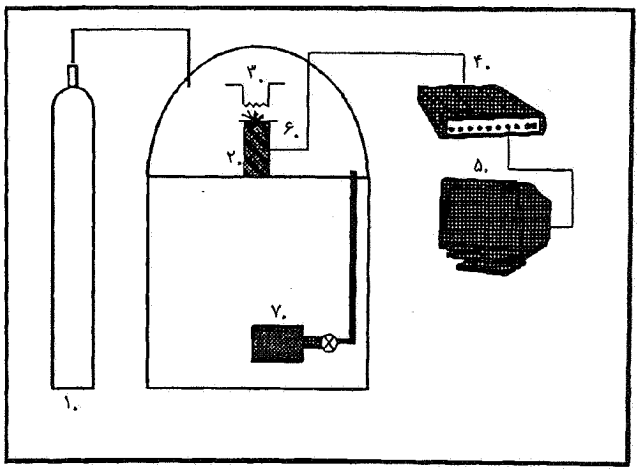
$$-\Delta H_{r,T_i} = \int_{T_i}^{T_m} C_p dT + \Delta H_m^{\circ} + \int_{T_m}^{T_{ad}} C'p\, dT \qquad (۳)$$

در معادلهٔ بالا C'p ظرفیت حرارتی محصولات در فاز مذاب است. اندازه‌گیری و یا محاسبهٔ دمای آدیاباتیک احتراق از آن رو مهم است که در مورد تولید بسیاری از کامپوزیتهای ذره‌ای این دما تا حد زیادی تعیین کنندهٔ مورفولوژی و اندازهٔ ذرات کاربید و نحوهٔ توزیع آنها در فلز زمینه است. کنترل دمای احتراق در فرایند سنتز احتراقی بسیار مشکل بوده و این‌کار معمولاً توسط رقیق کردن مواد اولیه با محصول واکنش و یا پیشگرم کردن مواد اولیه انجام می‌شود. برای افزایش دمای احتراق ، مواد اولیه را می‌توان تا یک دمای اولیهٔ T_i ($T_i<T_{ig}$) پیشگرم کرد. بدیهی است که اگر دمای پیشگرم به دمای شروع احتراق برسد پدیدهٔ انفجار حرارتی رخ خواهد داد که برای نمونه‌های بزرگ بسیار خطرناک است. سرعت پیشگرم کردن و دمای پیشگرم اثرات جانبی دیگری نیز بر فرایند سنتز احتراقی دارد که این تأثیرات توسط مور [۳] مورد بررسی قرار گرفته است. برای کاهش دمای احتراق و کنترل آن می‌توان درصد معینی از محصولات واکنش را با دانه‌بندی مشابه، با مواد اولیه مخلوط کرد و فرایند احتراق اولیه را روی این مخلوط انجام داد. به این ترتیب مقداری از گرمای تولید شده توسط واکنشهای گرمازا، توسط مواد رقیق

[DOR: 20.1001.1.2251600.1378.18.1.14.5]



شکل ۲- نمایش شماتیکی تأثیر دما و درصد رقیق شدن بر مکانیزم فرایند سنتز احتراقی (دیاگرام SHS)



۱- کپسول گاز آرگون ۲- نمونه ۳- الکترود برای احتراق اولیه
۴- سیستم جمع‌آوری اطلاعات ۵- رایانه ۶- ترموکوپل
۷- پمپ خلأ

شکل ۳- طرح شماتیک راکتور سنتز احتراقی

کننده جذب شده و باعث کاهش دمای احتراق خواهد شد. تأثیر دمای پیشگرم و درصد رقیق کردن مخلوط اولیه بر مکانیزم و حالت فرایند سنتز احتراقی در شکل (۲) به‌صورت شماتیک نشان داده شده است [۴]. با توجه به شکل (۲) ملاحظه می‌شود که اولاً یک دمای پیشگرم بحرانی وجود دارد که به ازای مقادیر بیشتر از آن پدیدهٔ انفجار حرارتی رخ می‌دهد و ثانیاً بسته به دمای اولیه یک درصد رقیق کردن بحرانی وجود دارد که اگر از آن تجاوز شود فرایند سنتز احتراقی ناپایدار خواهد شد و نهایتاً احتراق نخواهیم داشت.

تولید کامپوزیت Fe-TiC به روش سنتز احتراقی توسط محققان مختلفی هم از جنبه‌های بنیادی و هم از جنبه‌های کاربردی مورد بررسی قرار گرفته است [۴-۷] و این محصول در حال حاضر به اسم تجارتی فروتیک توسط کمپانی LSM در انگلستان تولید می‌شود. یکی از کاربردهای پودر فروتیک، افزودن آن به عنوان آلیاژساز[۴] به چدن یا فولاد برای تولید محصولات کامپوزیتی با استحکام و مقاومت سایشی بالاست. یکی از مشکلات استفاده از فروتیک برای افزایش به چدن و فولاد مذاب، چگالی کم آن است که باعث می‌شود درصد قابل ملاحظه‌ای از پودر در سطح مذاب بسوزد. با جانشین کردن تنگستن به جای مقداری از Ti در شبکهٔ TiC این امکان وجود دارد که کاربید مضاعف تیتانیم و تنگستن با چگالیهای مختلف تولید شود. تولید محلول جامد (Ti,W)C به‌طور سنتی با حرارت دادن TiC و WC با نسبت معین در دمای ۲۰۰۰°C و در آتمسفر خنثی انجام می‌گیرد [۸]. این روش وقتگیر، پر هزینه و همراه با مصرف بالای انرژی است. بنابراین تولید Fe-(Ti,W)C به روش SHS می‌تواند مزایای زیادی را به‌دنبال داشته باشد. در این تحقیق، هدف تولید Fe-(Ti,W)C به روش سنتز احتراقی و بررسی تأثیر پارامترهای مختلف بر ساختار میکروسکپی و سایر خصوصیات محصول تولیدی است.

۲- روش تحقیق

مواد اولیه مصرفی شامل پودرهای تیتانیم، آهن ، تنگستن و دوده از شرکتهای آلدریج و LSM تهیه شدند. مشخصات پودرهای مصرفی در جدول (۲) آورده شده است. برای هر آزمایش پودرهای مورد مصرف به‌دقت توزین شده و در مخلوط‌کن به مدت یک ساعت مخلوط شدند. هریک از نمونه‌ها سپس تحت فشار ۱۰MPa به پلت‌های استوانه‌ای با قطر ۱۰ میلی‌متر تبدیل شدند. برای احتراق نمونه‌ها تحت آتمسفر کنترل شده و در شرایطی که بتوان دما را توسط ترموکوپل و یا پایرومتر اندازه‌گیری کرد یک راکتور در دانشکدهٔ مواد دانشگاه صنعتی اصفهان طراحی و ساخته شد که طرح شماتیک آن در شکل (۳) نشان داده شده است. به منظور کاهش فشار جزیی اکسیژن در محفظه واکنش و جلوگیری از

[DOR: 20.1001.1.2251600.1378.18.1.14.5]

جدول ۲- مشخصات مواد اولیه مصرفی

عنصر	دانه‌بندی	درصد خلوص	محل تهیه
Ti	< ۱۰۰μm	> ٪۹۹	آلدریچ
W	< ۷۵ μm	> ٪۹۸	LSM
C	< ۱ μm	> ٪۹۹/۵	LSM
Fe	< ۱۵۰ μm	> ٪۹۹	آلدریچ

اکسیداسیون تیتانیم و تنگستن، قبل از شروع هر آزمایش هوای داخل محفظهٔ واکنش چندین مرتبه توسط پمپ خلاء تخلیه شده و سپس با گاز آرگون پر شد. شروع احتراق در سطح نمونه توسط جرقهٔ الکتریکی صورت گرفت. مراحل مختلف تهیه و محترق کردن نمونه‌ها در شکل (۱) به‌طور شماتیک نشان داده شده است. هریک از نمونه‌ها پس از احتراق برای تعیین میزان پیشرفت واکنش مورد تحلیل فازی توسط پراش اشعهٔ X قرار گرفته و ساختار میکروسکپی نمونه‌ها نیز توسط میکروسکپ نوری و الکترونی بررسی شده‌اند.

۳- نتایج و بحث

واکنش بین تنگستن و کربن از نظر ترمودینامیکی در تمام دماها امکانپذیر است و پیشرفت آن با دیفوزیون جامد در جامد کنترل می‌شود. اگر چه این واکنش گرمازاست اما تغییر انتالپی آن در حدی نیست که واکنش به‌صورت خود انتشاری کامل شود و لذا برای کامل شدن واکنش زمان زیادی صرف می‌شود[۶]. از طرفی واکنش بین تیتانیم و کربن بسیار گرمازا بوده و انجام آن به‌صورت خودانتشاری امکانپذیر است [۴ و ۷]. بنابراین افزایش Ti به مخلوط W+C می‌تواند گرمای لازم برای واکنش بین تنگستن و کربن را نیز به‌صورت خود انتشاری فراهم آورد. از طرف دیگر در دمای واکنش امکان حل شدن W در شبکهٔ TiC و تولید کاربید مضاعف (Ti,W)C نیز وجود دارد. در این تحقیق هدف بررسی تأثیر نسبت $\frac{W}{Ti}$ بر ترکیب و مورفولوژی کاربید تولیدی بوده است بنابراین مخلوطهایی برای انجام واکنش عمومی زیر تهیه شد.

$$Fe+xW+yTi+C=Fe-(Ti_xW_y)C \qquad (۴)$$

ابتدا مخلوطهای مختلفی از پودر آهن، تنگستن، تیتانیم و کربن (دوده) طبق جدول (۳) تهیه شد. در واقع ضمن ثابت نگهداشتن درصد Fe در مخلوط به میزان ۲۰٪ وزنی و نیز ثابت نگهداشتن نسبت مولی $\frac{W+Ti}{C}$ = ۱ به منظور تولید کاربید استوکیومتری، نسبت $\frac{W}{Ti}$ در نمونه‌ها تغییر داده شد و تأثیر آن بر شرایط انجام واکنش و محصول تولیدی مورد ارزیابی قرار گرفت. در نمونه‌هایی که نسبت وزنی $\frac{W}{Ti}$ برای آنها بزرگتر از ۱۵ بود، واکنش به‌صورت خود انتشاری انجام نگرفت ولی در کلیه نمونه‌ها با نسبت وزنی $\frac{W}{Ti}$ کوچکتر یا مساوی با ۱۵ پس از اعمال جرقه الکتریکی به مدت ۱۰ تا ۲۰ ثانیه واکنش خودانتشاری شروع و در مدت کوتاهی کمتر از یک دقیقه خاتمه یافت. عدم احتراق نمونه‌هایی که در آن نسبت وزنی $\frac{W}{Ti}$ بیشتر از ۱۵ است به لحاظ کوچک‌بودن متوسط انتالپی تشکیل فازهای کاربیدی و یا به عبارت دیگر کافی‌نبودن گرمای واکنشها بوده است.

طبق نظریه مونیر [۱] برای اینکه یک واکنش در شرایط T_0 = ۲۹۸K پس از احتراق اولیه بتواند به‌طور خودپیشرونده ادامه یابد لازم است Tad>۱۸۰۰K و یا $\frac{\Delta H^\circ_{f,۲۹۸}}{Cp,۲۹۸}$>۲۰۰۰ باشد. با توجه به اطلاعات زیر [۱۰]

کالری بر درجه برمول

$$Cp\ (TiC)= ۱۱/۸۳ + ۰/۸\times۱۰^{-۳}\,T - ۳/۵۸\times۱۰^{۵}T^{-۲}$$

کالری بر درجه برمول

$$Cp\ (WC)= ۱۰/۳۷ + ۲/۰۶\times۱۰^{-۳}\,T - ۲/۲۳\times۱۰^{۵}T^{-۲}$$

در دمای ۲۹۸K خواهیم داشت

Cp (TiC)=۸/۰۳ و Cp (WC)=۸/۵(ژول برمول)

[DOR: 20.1001.1.2251600.1378.18.1.14.5]

جدول ۳- مشخصات نمونه‌ها و فازهای تولیدی در هر نمونه

شمارهٔ نمونه	درصد وزنی Fe	نسبت وزنی W/Ti	نسبت اتمی W/Ti	فازهای کاربیدی شناخته شده در محصول
۱	۲۰	۱۵/۳	۴	کاربید تنگستن (WC) + مقدار ناچیز محلول جامد TiC*
۲	۲۰	۱۱/۵	۳	کاربید تنگستن (WC) + محلول جامد TiC
۳	۲۰	۷/۶	۲	کاربید تنگستن + محلول جامد TiC
۴	۲۰	۳/۸	۱	محلول جامد TiC + کاربید تنگستن
۵	۲۰	۱/۹	۰/۵	محلول جامد TiC + مقدار ناچیز کاربید تنگستن
۶	۲۰	۰/۹۶	۰/۲۵	محلول جامد TiC

* منظور از محلول جامد TiC، فاز کاربید تیتانیم است که تنگستن در آن حل شده‌است، (W,Ti)C

بنابراین اگر ظرفیت حرارتی محصولات را در دمای ۲۹۸K تقریباً ۸/۵ کالری برمول در نظر بگیریم، شرط انجام واکنش به‌صورت خودانتشاری این خواهد بود که قدر مطلق تغییر انتالپی واکنش بیشتر از ۱۷۰۰۰= ۸/۵× ۲۰۰۰ کالری یا ۱۷ کیلوکالری باشد. مقادیر تغییر انتالپی تشکیل استاندارد برای کاربیدهای تنگستن (WC) و تیتانیم (TiC) در دمای ۲۹۸K از مراجع ترمودینامیکی به‌صورت زیر به‌دست می‌آید [۱۰]

$\Delta H^{\circ}_{f,298}$ (WC) = −۹/۱ کیلوکالری برمول

$\Delta H^{\circ}_{f,298}$ (TiC) = −۴۳/۹ کیلوکالری برمول

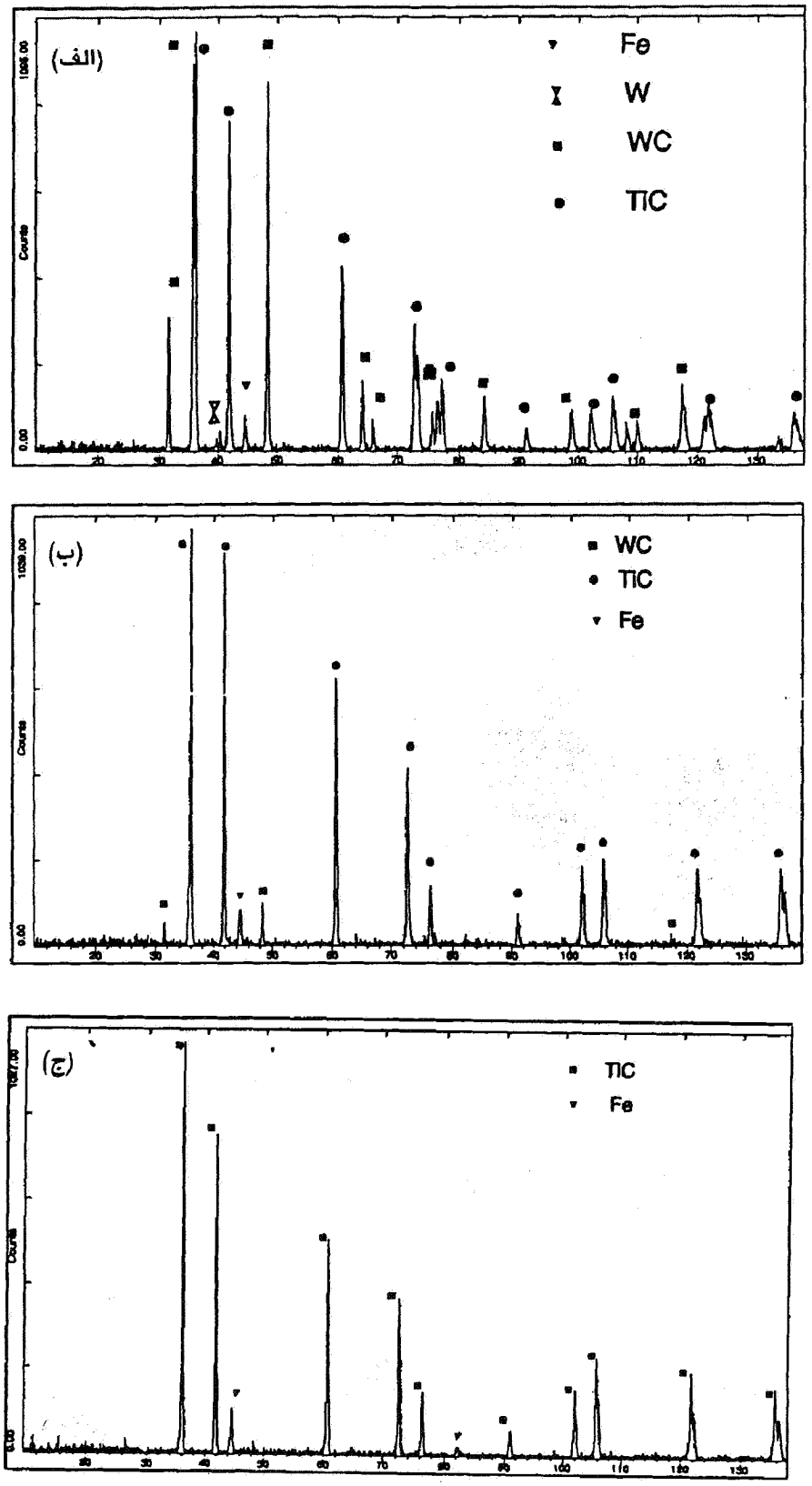
ملاحظه‌می‌شود که تشکیل WC از W و C به تنهایی شرط خودانتشاری بودن را تامین نمی‌کند و حداقل نسبت مولی $\frac{Ti}{W}$ برای خودانتشاری بودن از معادلهٔ زیر محاسبه می‌شود.

$$۴۳/۹x+۹/۱(۱-x)=۱۷$$

در این معادله x کسر مولی Ti در مخلوط اولیه است. از حل این معادله x=۰/۲۲ به‌دست می‌آید. به عبارت دیگر برای خود انتشاری بودن واکنش در مخلوط، لازم است که کسر مولی Ti حداقل ۰/۲۲ بوده یا نسبت مولی $\frac{W}{Ti}$ حداکثر ۳/۵۴=$\frac{۰/۷۸}{۰/۲۲}$ باشد. نسبت وزنی معادل با نسبت فوق ۱۳/۶ می‌شود. بنابراین ملاحظه می‌شود از لحاظ نظری برای انجام شدن واکنش به‌صورت خود انتشاری لازم است نسبت وزنی $\frac{W}{Ti}$ از ۱۳/۶ کمتر باشد که این عدد به مقدار تجربی (۱۵/۳) بسیار نزدیک است. علت بزرگتر بودن نسبت تجربی احتمالاً این است که در لحظهٔ احتراق اولیه نمونه مقداری پیشگرم می‌شود که این گرمای پیشگرم شدن باید به تغییر انتالپی اضافه شود.

به منظور بررسی میزان پیشرفت واکنش و اطلاع از فازهای تشکیل شده، نمونه‌ها توسط پراش اشعه X مورد تحلیل قرار گرفتند که نتایج آن برای سه نمونه در شکل (۴) ملاحظه می‌شود. این شکل نشان می‌دهد که قلهٔ مربوط به WC با کاهش مقدار W در نمونه کوتاه شده و نهایتاً به ازای نسبت وزنی ۰/۹۶=$\frac{W}{Ti}$ کاملاً حذف شده است. فازهای کاربیدی عمده‌ای که در نتایج XRD تشخیص داده شد در جدول (۳) برای هر نمونه آمده است. با توجه به جدول (۳) و شکل (۴) ملاحظه می‌شود برای مخلوطهایی که نسبت W/Ti برای آنها کوچکتر یا مساوی ۷/۶ است واکنش کامل شده و فقط در نمونهٔ ۳ با نسبت وزنی ۷/۶ قلهٔ بسیار کوچکی برای تنگستن واکنش نکرده وجود دارد. در نمونه‌های ۴، ۵ و ۶ فاز تنگستن یا تیتانیم فلزی مشاهده نمی‌شود که دال بر کامل شدن واکنشهاست. در نمونه‌هایی که نسبت وزنی W/Ti بزرگتر از ۲ است به‌نظر می‌رسد مقدار W بیش از حد حلالیت در شبکهٔ TiC است و لذا فاز WC به‌صورت مجزا به‌وجود آمده است. به ازای نسبتهای وزنی W/Ti کوچکتر از ۲ تنگستن به‌طور کامل در شبکهٔ TiC وارد می‌شود و نتایج XRD فقط یک قلهٔ TiC نشان می‌دهد که W در شبکهٔ آن حل شده است. به دو روش حل شدن W در فاز TiC بررسی شد، یکی با استفاده از میکروسکپ‌الکترونی و تحلیل نقطه‌ای فاز کاربید توسط EDX و

[DOR: 20.1001.1.2251600.1378.18.1.14.5]



شکل ۴- نتایج پراش اشعهٔ X برای سه نمونه با نسبتهای وزنی مختلف $\frac{W}{Ti}$

الف - $\frac{W}{Ti}$ = ۷/۶ ب - $\frac{W}{Ti}$ = ۳/۸ ج - $\frac{W}{Ti}$ = ۰/۹۶ .

[DOR: 20.1001.1.2251600.1378.18.1.14.5]

روش دیگر محاسبه پارامتر شبکهٔ کاربید با استفاده از پراش اشعهٔ X. کاربید تیتانیم دارای ساختمان مکعبی مشابه NaCl است و پارامتر شبکهٔ آن a= ۰/۴۳۲۹nm است[۹]. با وارد شدن W در شبکهٔ TiC پارامتر شبکه آن افزایش می‌یابد که مقدار آن توسط قانون براگ قابل محاسبه است.

$$a = d\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \qquad (۵)$$

اثر حل شدن W در TiC و افزایش پارامتر شبکه به‌صورت جابه‌جا شدن قلهٔ TiC در نتایج پراش اشعهٔ X قابل مشاهده است.

همان‌طور که در بالا ذکر شد و با توجه به نتایج تحلیل فازی ملاحظه می‌شود در مواردی که نسبت وزنی $\frac{W}{Ti}$ کمتر از ۷/۶ باشد همواره فاز زمینه از Fe تشکیل شده است که این می‌تواند دلیل بر عدم وجود Ti و W واکنش نکرده بوده و نمایانگر کامل شدن واکنشها باشد، ولی تحلیل نقطه‌ای فاز زمینه توسط میکروسکپ الکترونی نشان داد که فاز زمینهٔ آهن خالص نبوده و همواره مقدار جزیی تنگستن و تیتانیم در آن حل می‌شود. بنابراین بر خلاف نتایج به‌دست آمده از بررسی توسط پراش اشعهٔ X به نظر می‌رسد واکنش کامل نشده و مقدار کمی Ti و W واکنش نکرده به‌صورت محلول در فاز زمینه باقی مانده است. نتایج تحلیل کمی فاز زمینه توسط EDX نشان دادند که مقدار تیتانیم و تنگستن حل شده در فاز زمینه با کاهش نسبت $\frac{W}{Ti}$ کاهش می‌یابد. علت این موضوع را می‌توان به افزایش دمای احتراق در اثر کاهش نسبت $\frac{W}{Ti}$ نسبت داد. با کاهش مقدار تنگستن در مخلوط، انتالپی واکنش منفی‌تر شده (واکنش بیشتر گرمازا می‌شود) و لذا گرمای آزاد شده در اثر واکنش افزایش خواهد یافت، بنابراین دمای احتراق نیز افزایش می‌یابد. افزایش دمای احتراق باعث می‌شود مواد مدت بیشتری در حداقل دمای مورد نیاز برای انجام واکنش باقی بمانند و واکنش کامل شود.

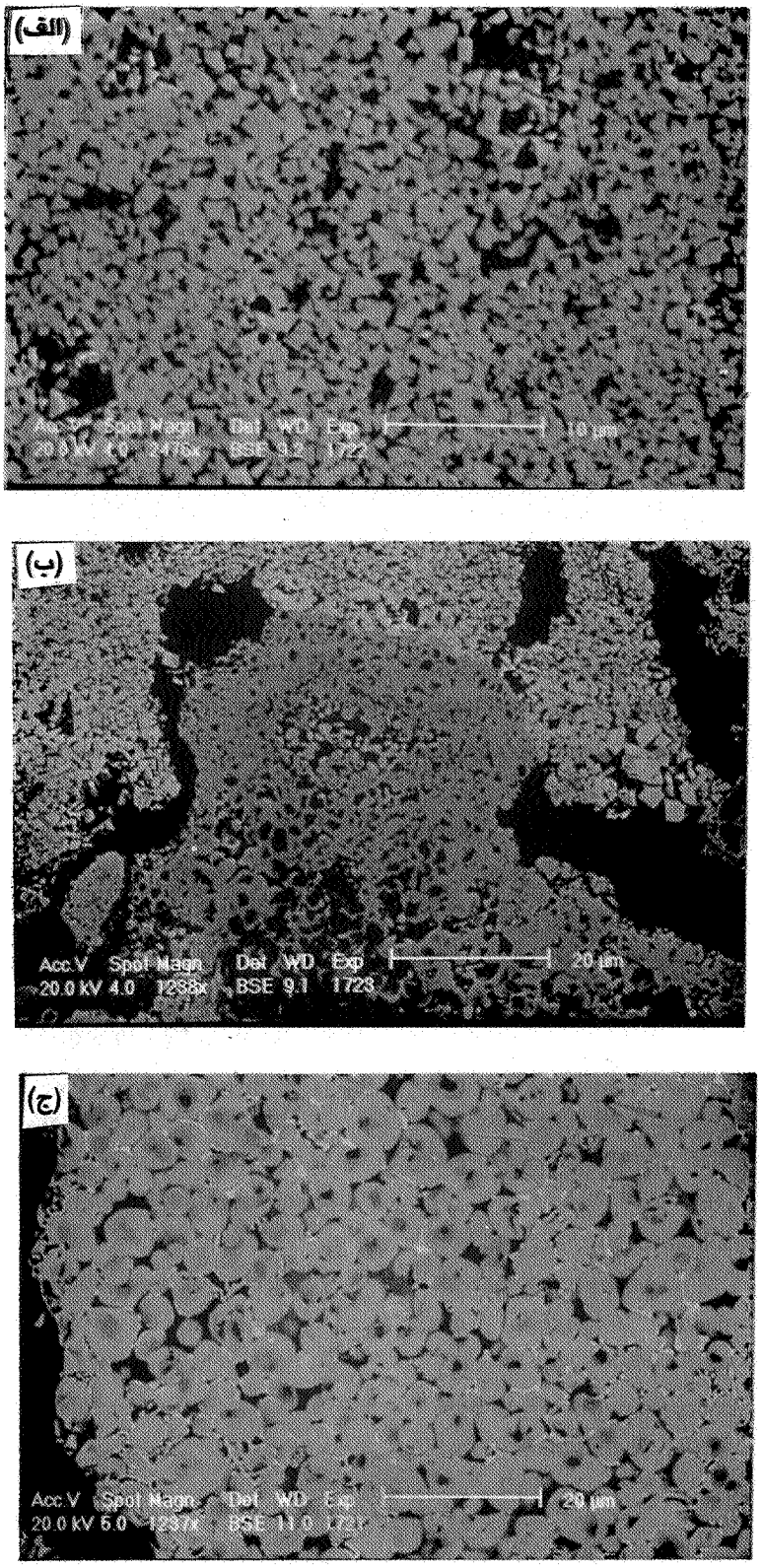
نمونه‌های تولیدی برای اطمینان از نتایج به‌دست آمده توسط پراش اشعهٔ X و نیز مطالعهٔ ساختار میکروسکپی و مورفولوژی فازهای تولید با میکروسکپ الکترونی نیز مورد مطالعه قرار گرفتند. برای این منظور نمونه‌ها توسط مانت سرد ابتدا مانت شدند و سپس طی چندین مرحله پرداخت شدند. بررسیهای ابتدایی نشان داد برای ظاهر ساختن فازها نیازی به اچ کردن نمونه‌ها نیست. شکل (۵) ساختار میکروسکپی سه نمونه از کامپوزیت تولیدی با نسبتهای مختلف $\frac{W}{Ti}$ را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که اگر مقدار تنگستن در نمونه از حدی بیشتر باشد (W/Ti> ۷/۶) فاز غالب WC است که به‌صورت ذرات خاکستری رنگ زاویه‌دار که مقاطعی از بلورهای WC هستند در شکل (۵ –الف) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل (۵ – ب) ملاحظه می‌شود با کاهش مقدار تنگستن ساختار میکروسکپی نمونه شامل دو مورفولوژی می‌شود، ذرات خاکستری کم رنگ و زاویه‌دار که همان بلورهای WC هستند و ذرات کروی شکل که مورفولوژی عمومی TiC تولید شده به روش سنتز احتراقی است [۱ و۷]. تحلیل نقطه‌ای ذرات کاربیدی اشاره شده نشان داد که ذراتی که زاویه‌دار هستند از تنگستن و کربن تشکیل شده‌اند ولی ذرات کروی شکل شامل تیتانیم، تنگستن و کربن‌اند. این اطلاعات، نتایج پراش اشعهٔ X را مبنی بر وجود فازهای WC و (Ti-W)C تایید می‌کند.

چنانچه مقدار W در مخلوط اولیه از حد حلالیت W در TiC کمتر شود طبق شکل (۵ – ج) ساختار میکروسکپی نمونه فقط شامل ذرات کروی شکل خواهد بود که همان کاربید مضاعف تنگستن و تیتانیم است. نتایج پراش اشعهٔ X نیز وجود یک فازکاربیدی را در این نمونه‌ها نشان می‌دهد و تحلیل نقطه‌ای این فاز کاربیدی توسط EDX وجود Ti و W در آن را تایید کرد.

۴- نتیجه‌گیری

یک راکتور ساده برای سنتز احتراقی کامپوزیتهای ذره‌ای طراحی و ساخته شد و تولید کاربید مضاعف تنگستن و تیتانیم در زمینهٔ آهن با استفاده از روش سنتز احتراقی مورد بررسی قرار گرفت. احتراق اولیه توسط جرقهٔ الکتریکی شروع شده و واکنش در آتمسفر آرگون صورت پذیرفت. در حالی که واکنش بین پودرهای آهن، تنگستن و کربن به‌صورت خود انتشاری میسر نیست، افزایش مقداری Ti به مخلوط امکان انجام واکنش را به‌صورت خودانتشاری فراهم می‌آورد. کاربید تنگستن تولید شده به این روش دارای ساختار بلوری است که در نمونهٔ پرداخت شده به‌صورت ذرات زاویه‌دار دیده می‌شود. بر عکس کاربید تیتانیم و کاربید مضاعف تیتانیم و تنگستن در زمینهٔ آهن به‌صورت ذرات کروی شکل ظاهر می‌شوند. با تغییر نسبت $\frac{W}{Ti}$ در مخلوط اولیه می‌توان

[DOR: 20.1001.1.2251600.1378.18.1.14.5]



شکل ۵- تصاویر میکروسکپ الکترونی برای سه نمونهٔ کامپوزیت با نسبتهای وزنی مختلف $\frac{W}{Ti}$

الف - $\frac{W}{Ti}$ = ۱۵/۳ ب - $\frac{W}{Ti}$ = ۷/۶ ج - $\frac{W}{Ti}$ = ۰/۹۶

[DOR: 20.1001.1.2251600.1378.18.1.14.5]

محصولهای مختلفی شامل کامپوزیت WC در زمینهٔ Fe-Ti و یا مخلوط WC+(Ti,W)C در زمینهٔ Fe و بالاخره کامپوزیت (Ti,W)C در زمینهٔ Fe را تولید کرد. با کاهش نسبت $\frac{W}{Ti}$ دمای احتراق بالاتر رفته لذا واکنش کاملتر می‌شود و درنتیجه درصد Ti در فاز زمینه کاهش می‌یابد.

قدردانی

بدین وسیله از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه صنعتی اصفهان به لحاظ تأمین هزینه‌های این کار تحقیقاتی تشکر و قدردانی می‌شود. از مسئولان آزمایشگاه اشعهٔ X دانشکدهٔ کشاورزی دانشگاه صنعتی اصفهان و آقای مهندس ریاحی مسئول محترم آزمایشگاه میکروسکپ الکترونی دانشکدهٔ مواد به لحاظ همکاریهای صمیمانه و بی دریغ آنها تشکر و سپاسگزاری شود.

واژه نامه

1. combustion synthesis
2. self-propagating high temperature synthesis (SHS)
3. thermal explosion mode
4. master alloy

مراجع

1. Munir, Z.A., and Anselmi-Tamburini, U., Self -Propagating Exothermic Reaction: The Synthesis of High-Temperature Materials by Combustion Synthesis," *Journal of Material Science Report,* Vol. 3, (7,8), pp. 278-365, 1989.
2. Merzhanov, A.G., Self-Propagating High Tempera -ture Synthesis: Twenty Years of Search and Findings," In; *Combustion and Plasma Synthesis of High Temperature Materials,* ed. Z.A. Munir and J.B. Holt, VCH publishers, New York, pp. 1-53, 1990.
3. Moore, J.J., "Pyrometallurgical Principles Involved in the Combustion Synthesis of Advanced Materials.," *Minerals and Metallurgical Processing,* Vol. 8, No. 3, pp. 152-159, 1991.
4. Saidi, A., Wood, J.V., Chrysanthou, A., and Kellie, J.L.F., "Characteristics of Combustion Synthesis of TiC and Fe-TiC Composites," *Journals of Material Science,* 29, pp. 4993-4998, 1994.
5. Saidi, A., Chrysanthou, A., and Wood, J.V., "Synthesis of Fe-TiC Cemented Carbide Composites Using Self-Propagating High Temperature Synthesis," *Third Euro-Ceramics* Vol. 1, pp. 97-102, Ed. P. Duran and J.F. Fernandez, Faenza Editrice Iberica S.L., Spain, 1993.
6. Saidi, A., and Golozar, M.A., "Combustion Synthesis of Fe-TiC and Fe-(W,TiC) composites," *Proceedings of the TERMEC 97 (Int. Conf. on Thermomechanical Processing of steels and other materials*), Australia, Volume II, pp. 1209-1215, 1997.
7. Saidi, A., Wood, J.V., and Kellie, J.L.F., "Preparation of Fe-TiC Composites by the Thermal Explosion Mode of Combustion Synthesis," *Ceramics International,* 23, pp. 185-189, 1997.
8. Schwarzkapf, P., and Kieffer, R., *Cemented Carbides,* The Mac Millan Company, New York, 1960.
9. Hasen, M., and Anderko, K., *Constituent of Binary Alloys,* Mc Graw-Hill, New york, 1953.
10. Kubaschewski, O., Alcock, C.B., and Spencer, P.J., *Materials Thermochemistry,* sixth Edition, Pergamon Press, 1995.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1378.18.1.14.5]