

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

علی سعیدی\* و محمد علی گلزار\*\*

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

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

چکیده - از روش سنتز احتراقی برای تولید کامپوزیت ذره‌ای  $\text{Fe}-(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$  استفاده شده است. 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 نسبتهاي متفاوت از  $\text{W}/\text{Ti}$  تهیه شد و توسط جرقه الکتریکی تحت آتمسفر آرگون محترق شدند. به ازای نسبتهای  $\text{W}/\text{Ti}$  کمتر از ۱۵، واکنشها به طور خود پیشرونده در نمونه منتشر شد. با تغییر نسبت  $\text{W}/\text{Ti}$  در مخلوط اولیه کامپوزیتهاي متفاوتی شامل  $\text{WC}$  در زمینه  $\text{Fe}-\text{Ti}$ ،  $\text{WC}+(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$  در زمینه  $\text{Fe}$  و  $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$  در زمینه  $\text{Fe}$  تولید شد. فاز  $\text{WC}$  دارای ساختمان بلوری با مورفولوژی زاویه‌دار است ولی فاز  $\text{C}$  ( $\text{Ti}, \text{W})\text{C}$ ) 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

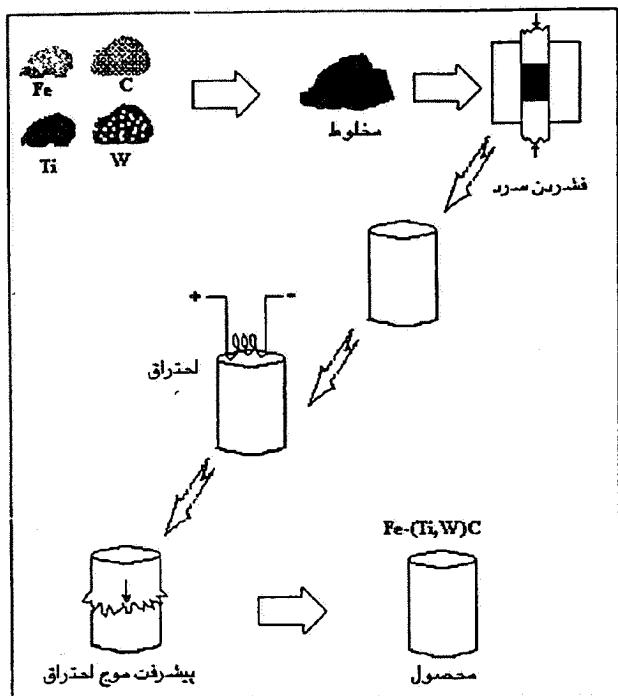
**ABSTRACT-** Combustion synthesis has been used to produce  $\text{Fe}-(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$  composites. A simple reactor was designed which made it possible to ignite the samples under controlled atmosphere. Samples with different  $\text{W}/\text{Ti}$  ratio were ignited under argon atmosphere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

\* استادیار      \*\* دانشیار

## فهرست علائم

انتالپی واکنش	$\Delta H_r$	دماه اولیه یا دمای پیشگرم	$T_i$	پارامتر شبکه در بلور	a
انتالپی ذوب	$\Delta H_m^o$	دماه احتراق	$T_{com}$	ظرفیت حرارتی مولی در فشار ثابت	$C_p$
گرمای تشکیل	$\Delta H_f^o$	دماه آدیبااتیک احتراق	$T_{ad}$	دماه شروع احتراق	$T_{ig}$

### ۱- مقدمه



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

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

دماه شروع احتراق ( $T_{ig}$ ) و دماه نهایی یا دمای احتراق ( $T_{com}$ ) دو پارامتر مهم در فرایند سنتز احتراقی اند که عموماً به طور تجربی تعیین می شوند. حداکثر دماه احتراق وقتی حاصل می شود که واکنش در شرایط آدیبااتیک انجام شود و به آن دماه آدیبااتیک احتراق ( $T_{ad}$ ) می گویند. به علت سرعت زیاد حرکت جبهه احتراق و زمان کوتاه برای تلفات حرارتی،  $T_{com}$  و  $T_{ad}$  اختلاف زیادی نخواهند داشت. جدول (۱) دماه احتراق و دماه آدیبااتیک را برای چند واکنش SHS نشان می دهد [۲]. اگر چه

گروهی از واکنشهای شیمیایی که به واکنشهای گرمای "ترمیت" معروف‌اند در موقع انجام شدن مقدار قابل ملاحظه‌ای گرمای 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" <sup>۱</sup> که به نام سنتز خود انتشاری در دمای بالا <sup>۲</sup> (SHS) نیز مشهور است 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 خود انتشاری 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 دماه شروع واکنش یا دماه شروع احتراق ( $T_{ig}$ ) برسد یک جبهه احتراق به وجود خواهد آمد که حتی با حذف منبع حرارتی به‌طور خود 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 <sup>۳</sup> است که در آن تمامی نمونه تا دماه 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 جبهه احتراق در سنتز خود انتشاری بسیار زیاد بوده و در محدوده ۱ تا ۲۵۰ میلی‌متر در ثانیه گزارش شده است [۱]. با توجه به این سرعت زیاد، زمان انجام واکنش بسیار کوتاه است که نشان‌دهنده راندمان تولید بسیار بالا در این روش است. حداکثر دماه حاصل شده در جبهه احتراق ( $T_{com}$ ) به نوع مواد اولیه بستگی داشته و می‌تواند تا ۴۰۰ K نیز برسد. این دماه بالا باعث

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

$T_{com}(K)$ (اندازه‌گیری شده)	$T_{ad}(K)$	واکنش
۱۹۱۰	۱۹۱۰	$Ni + Al = NiAl$
۱۸۸۰	۱۹۰۰	$Co + Al = CoAl$
۱۸۵۰	۲۰۰۰	$Ti + Si = TiSi$
۱۷۷۰	۱۸۰۰	$Ti + \gamma Si = TiSi_{\gamma}$
۱۸۸۰	۱۹۰۰	$Nb + \gamma Si + NbSi_{\gamma}$
۱۸۲۰	۱۹۰۰	$Mo + \gamma Si = MoSi_{\gamma}$
۲۳۵۰	۲۵۰۰	$5Ti + 3Si = Ti_5Si_3$
۲۶۵۰	۲۸۰۰	$Nb + C = NbC$
۲۵۵۰	۲۶۰۰	$\gamma Ta + C = Ta_{\gamma}C$

معادله زیر محاسبه خواهد شد.

$$-\Delta H_{r,T_i} = \int_{T_i}^{T_m} C_p dT + \Delta H_m^{\circ} + \int_{T_m}^{T_{ad}} C' p dT \quad (3)$$

در معادله بالا  $C'$  ظرفیت حرارتی محصولات در فاز مذاب است. اندازه‌گیری و یا محاسبه دمای آدیاباتیک احتراق از آن رو مهم است که در مورد تولید بسیاری از کامپوزیتهای ذرهای این دما تا حد زیادی تعیین کننده مورفولوژی و اندازه ذرات کاریید و نحوه توزیع آنها در فلز زمینه است. کنترل دمای احتراق در فرایند سنتز احتراقی بسیار مشکل بوده و این کار 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 اولیه ( $T_i < T_{ig}$ ) پیشگرم کرد. بدیهی است که اگر دمای پیشگرم به دمای شروع احتراق برسد پدیده 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 گرمaza، توسط مواد رقیق

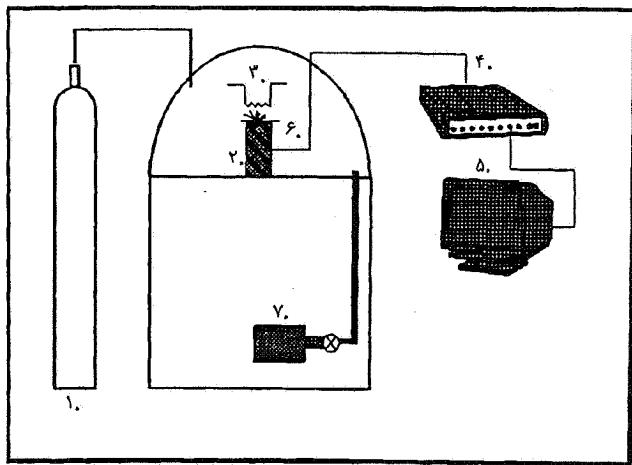
ملحوظه می‌شود که با افزایش دمای احتراق اختلاف  $T_{com}$  و  $T_{ad}$  به علت تلفات حرارتی ناشی از تشعشع زیاد می‌شود، اما تشابه بیش از حد این دو دمای برای واکنشهای دمای پایین قابل تأمل است. دمای احتراق عموماً اندازه‌گیری می‌شود ولی  $T_{ad}$  را می‌شود توسط معادله‌های ترمودینامیکی ساده به صورت زیر محاسبه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

$$-\Delta H_{r,T_i} = \int_{T_i}^{T_{ad}} C_p dT \quad (1)$$

در این معادله  $-\Delta H_{r,T_i}$ ، تغییر انتالپی واکنش در دمای اولیه  $T_i$  و  $C_p$  ظرفیت حرارتی محصولات واکنش است. معادله 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 ذوب شود می‌توان درصد ذوب شدن را از معادله زیر محاسبه کرد.

$$-\Delta H_{r,T_i} = \int_{T_i}^{T_{ad}} C_p dT + x \Delta H_m^{\circ} \quad (2)$$

در این معادله  $\Delta H_m^{\circ}$  تغییر انتالپی ذوب شدن محصولات واکنش است. بالاخره چنانچه گرمای تولیدی در اثر واکنش به اندازه کافی بالا باشد که تمامی محصول واکنش ذوب شده و دمای آدیاباتیک از دمای ذوب ( $T_m$ ) تجاوز کند، در این صورت دمای آدیاباتیک از



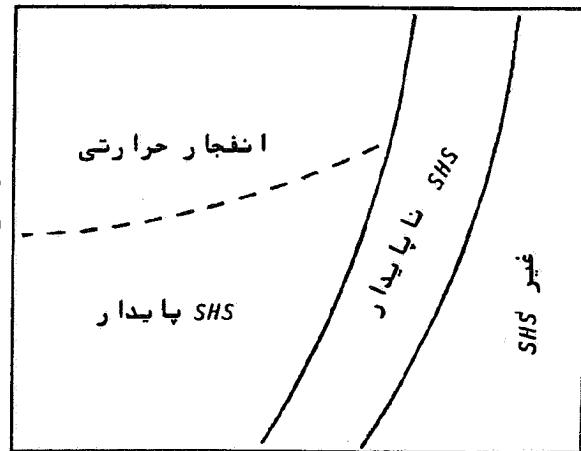
۱- کپسول گاز آرگون ۲- نمونه ۳- الکترود برای احتراق اولیه  
۴- سیستم جمع‌آوری اطلاعات ۵- رایانه ۶- ترموموکوپل  
۷- پمپ خلا

شکل ۳- طرح شماتیک راکتور سنتز احتراقی

$200^{\circ}\text{C}$  و در آتمسفر خنثی انجام می‌گیرد [۸]. این روش وقتگیر، پرهزینه و همراه با مصرف بالای انرژی است. بنابراین تولید  $\text{Fe}-(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$  به روش SHS می‌تواند مزایای زیادی را به دنبال داشته باشد. در این تحقیق، هدف تولید  $\text{Fe}-(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$  به روش سنتز احتراقی و بررسی تأثیر پارامترهای مختلف بر ساختار میکروسکوپی و سایر خصوصیات محصول تولیدی است.

## ۲- روش تحقیق

مواد اولیه مصرفی شامل پودرهای تیتانیم، آهن، تنگستن و دوده از شرکتهای الدریج و LSM تهیه شدند. مشخصات پودرهای مصرفی در جدول (۲) آورده شده است. برای هر آزمایش پودرهای مورد مصرف به دقت توزین شده و در مخلوط کن به مدت یک ساعت مخلوط شدند. هریک از نمونه‌ها سپس تحت فشار  $10 \text{ MPa}$  به پلت‌های استوانه‌ای با قطر  $10 \text{ میلی‌متر}$  تبدیل شدند. برای احتراق نمونه‌ها تحت آتمسفر کنترل شده و در شرایطی که بتوان دما را توسط ترموموکوپل و یا پایرومتر اندازه‌گیری کرد یک راکتور در دانشکده 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



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

کننده جذب شده و باعث کاهش دمای احتراق خواهد شد. تأثیر دمای پیشگرم و درصد رقيق کردن مخلوط اولیه بر مکانیزم و حالت فرایند سنتز احتراقی در شکل (۲) به صورت 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 پدیده انفجار حرارتی رخ می‌دهد و ثانیاً بسته به دمای اولیه یک درصد رقيق کردن بحرانی وجود دارد که اگر از آن تجاوز شود فرایند سنتز احتراقی ناپایدار خواهد شد و نهایتاً احتراق نخواهیم داشت.

تولید کامپوزیت  $\text{Fe}-\text{TiC}$  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 تجاری فروتیک توسط کمپانی LSM در انگلستان تولید می‌شود. یکی از کاربردهای پودر فروتیک، افزودن آن به عنوان آلیاژساز<sup>۴</sup> 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 جانشینی کردن تنگستن به جای مقداری از Ti در شبکه TiC این امکان وجود دارد که کاربرید مضاعف تیتانیم و تنگستن با چگالیهای مختلف تولید شود. تولید محلول جامد  $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$  به طور سنتی با حرارت دادن  $\text{TiC}$  و  $\text{WC}$  با نسبت معین در دمای

جدول ۲- مشخصات مواد اولیه مصرفی

عنصر	دانه‌بندی	درصد خلوص	محل تهیه
Ti	< $100\mu\text{m}$	> ۹۹%	آلدریچ
W	< $75\mu\text{m}$	> ۹۸%	LSM
C	< $1\mu\text{m}$	> ۹۹/۵	LSM
Fe	< $150\mu\text{m}$	> ۹۹%	آلدریچ

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  $1 = \frac{W+Ti}{C}$  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  $\frac{W}{Ti}$  برابر آنها بزرگتر از ۱۵ بود، واکنش به صورت 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 خود انتشاری 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 کوچک بودن متوسط انتالپی تشکیل فازهای کاربیدی و یا به عبارت دیگر کافی نبودن گرمای واکنشها بوده است.

طبق نظریه مونیر [۱] برای اینکه یک واکنش در شرایط  $T_{\text{ad}} = ۲۹۸K$  پس از احتراق اولیه بتواند به طور خود پیشرونده ادامه یابد لازم است  $K > ۲۰۰۰$  و یا  $\frac{\Delta H^{\circ}, ۲۹۸}{C_p, ۲۹۸} > ۲۰۰۰$  باشد. با توجه به اطلاعات زیر [۱۰]

کالری بر درجه برمول

$$C_p(\text{TiC}) = ۱۱/۸۳ + ۰/۸ \times ۱۰^{-۳} T - ۳/۵۸ \times ۱۰^{-۵} T^2$$

کالری بر درجه برمول

$$C_p(\text{WC}) = ۱۰/۳۷ + ۲/۰۶ \times ۱۰^{-۳} T - ۲/۲۳ \times ۱۰^{-۵} T^2$$

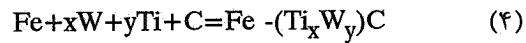
در دمای ۲۹۸K خواهیم داشت

$$C_p(\text{TiC}) = ۸/۰۳ \quad C_p(\text{WC}) = ۸/۰۵$$

اکسیداسیون تیتانیم و تنگستن، قبل از شروع هر آزمایش هواز داخل محفظه واکنش چندین مرتبه توسط پمپ خلاء تخلیه شده و سپس با گاز آرگون پر شد. شروع احتراق در سطح نمونه توسط جرقه الکتریکی صورت گرفت. مراحل مختلف تهیه و محترق کردن نمونه‌ها در شکل (۱) به طور شماتیک نشان داده شده است. هریک از نمونه‌ها پس از احتراق برای تعیین میزان پیشرفت واکنش مورد تحلیل فازی توسط پراش اشعه X قرار گرفته و ساختار میکروسکوپی نمونه‌ها نیز توسط میکروسکوپ 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 کتترل می‌شود. اگر چه این واکنش گرمایزاست اما تغییر انتالپی آن در حدی نیست که واکنش به صورت خود انتشاری کامل شود و لذا برای کامل شدن واکنش زمان زیادی صرف می‌شود [۶]. از طرفی واکنش بین تیتانیم و کربن بسیار گرمایزا بوده و انجام آن به صورت خود انتشاری امکان‌پذیر است [۴ و ۷]. بنابراین افزایش Ti به مخلوط W+C می‌تواند گرمای لازم برای واکنش بین تنگستن و کربن را نیز به صورت خود انتشاری فراهم آورد. از طرف دیگر در دمای واکنش امکان حل شدن W در شبکه TiC و تولید کاربید مضاعف (Ti,W)C نیز وجود دارد. در این تحقیق هدف بررسی تأثیر نسبت  $\frac{W}{Ti}$  بر ترکیب و مورفلوژی کاربید تولیدی بوده است بنابراین مخلوطهایی برای انجام واکنش عمومی زیر تهیه شد.



جدول ۳- مشخصات نمونه‌ها و فازهای تولیدی در هر نمونه

شماره 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)

تجربی (۱۵/۳) بسیار نزدیک است. علت بزرگتر بودن نسبت تحریبی احتمالاً این است که در لحظه احتراق اولیه نمونه 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 قله مربوط به WC با کاهش مقدار W در نمونه کوتاه شده و نهایتاً به ازای نسبت وزنی  $\frac{W}{Ti} = ۰/۹۶$  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 نمونه ۳ با نسبت وزنی ۷/۶ قله 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 به نظر می‌رسد مقدار W بیش از حد حلایت در شبکه TiC است و لذا فاز WC به صورت مجزا به وجود آمده است. به ازای نسبت‌های وزنی W/Ti کوچکتر از ۲ تنگستن به طور کامل در شبکه TiC وارد می‌شود و نتایج XRD فقط یک قله TiC نشان می‌دهد که W در شبکه آن حل شده است. به دو روش حل شدن W در فاز TiC بررسی شد، یکی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی و تحلیل نقطه‌ای فاز کاربید توسط EDX و

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

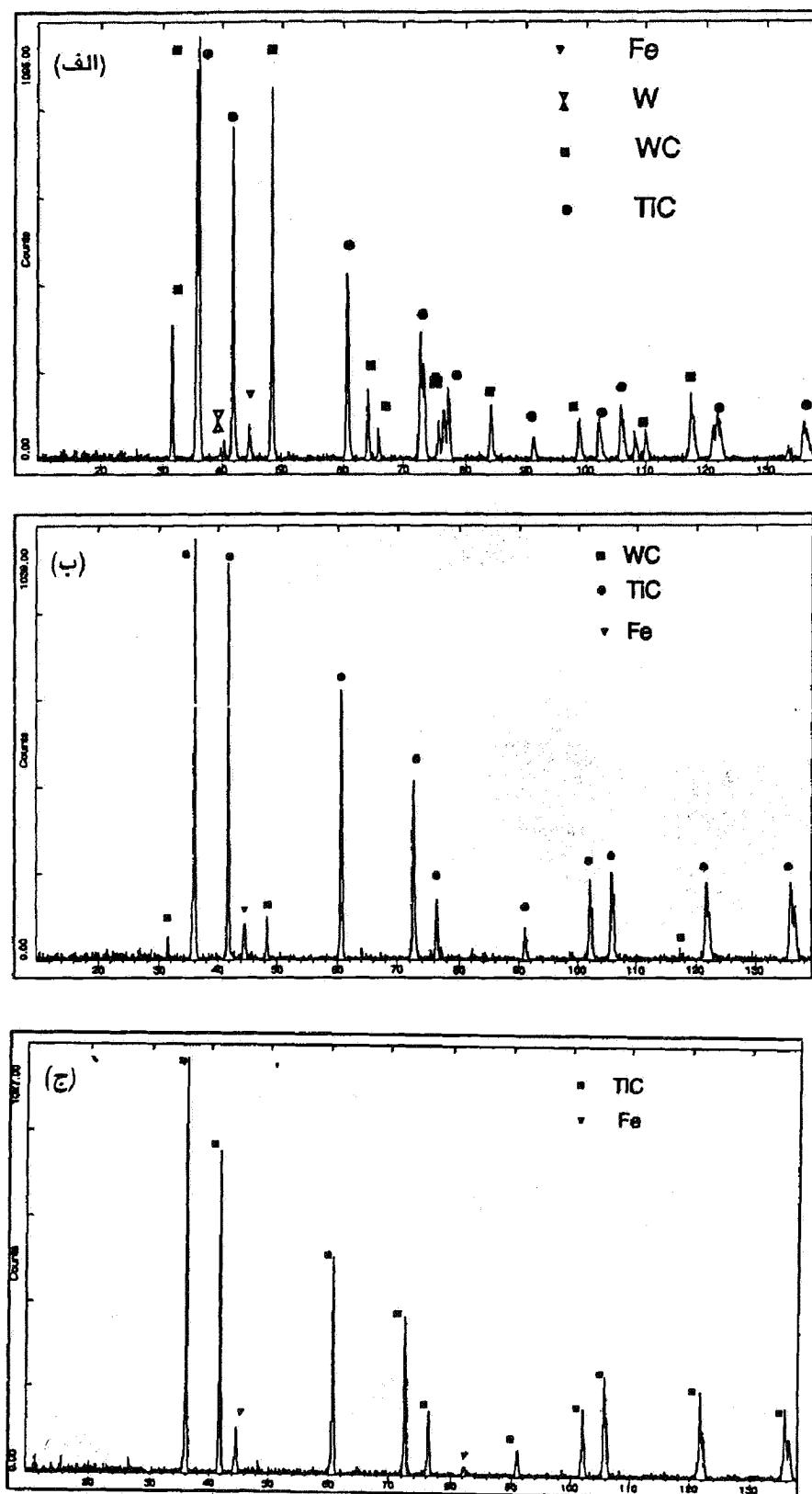
$$\Delta H^\circ_{f, 298} (\text{WC}) = -۹/۱ \text{ کیلوکالری برمول}$$

$$\Delta H^\circ_{f, 298} (\text{TiC}) = -۴۳/۹ \text{ کیلوکالری برمول}$$

ملاحظه می‌شود که تشکیل WC از W و C به تنها یک شرط خودانشاری بودن را تامین نمی‌کند و حداقل نسبت مولی  $\frac{Ti}{W}$  برای خودانشاری بودن از معادله زیر محاسبه می‌شود.

$$۴۳/۹x + ۹/۱(1-x) = ۱۷$$

در این معادله x کسر مولی Ti در مخلوط اولیه است. از حل این معادله  $x = ۰/۲۲$  به دست می‌آید. به عبارت دیگر برای خود انتشاری بودن واکنش در مخلوط، لازم است که کسر مولی Ti حداقل  $۰/۲۲$  بوده یا نسبت مولی  $\frac{W}{Ti}$  حداقل  $۰/۷۸ = ۳/۵۴$  باشد. نسبت وزنی معادل با نسبت فوق  $۱۳/۶$  می‌شود. بنابراین ملاحظه می‌شود از لحاظ نظری برای انجام شدن واکنش به صورت خود انتشاری لازم است نسبت وزنی  $\frac{W}{Ti}$  از  $۱۳/۶$  کمتر باشد که این عدد به مقدار



شکل ۴- نتایج پراش اشعه X برای سه نمونه با نسبتهای وزنی مختلف  $\frac{W}{Ti}$   
 الف -  $\frac{W}{Ti} = ۰/۹۶$       ب -  $\frac{W}{Ti} = ۳/۸$       ج -  $\frac{W}{Ti} = ۷/۶$

ساختار میکروسکوپی سه نمونه از کامپوزیت تولیدی با نسبتهاي مختلف  $\frac{W}{Ti}$  را نشان می دهد. ملاحظه می شود که اگر مقدار تنگستن در نمونه از حد بیشتر باشد ( $W/Ti > 7/6$ ) فاز غالب WC است که به صورت ذرات خاکستری رنگ زاویه دار که مقاطعی از بلورهای WC هستند در شکل (۵-الف) نشان داده شده است. همان طور که

در شکل (۵-ب) ملاحظه می شود با کاهش مقدار تنگستن ساختار میکروسکوپی نمونه شامل دو مورفولوژی می شود، ذرات خاکستری کم رنگ و زاویه دار که همان بلورهای WC هستند و ذرات کروی شکل که مورفولوژی عمومی TiC تولید شده به روش سنتز احتراقی است [۱ و ۷]. تحلیل نقطه ای ذرات کاربیدی اشاره شده نشان داد که ذراتی که زاویه دار هستند از تنگستن و کربن تشکیل شده اند ولی ذرات کروی شکل شامل تیتانیم، تنگستن و کربن اند. این اطلاعات، نتایج پراش اشعه X را مبنی بر وجود فازهای WC و (Ti-W)C تایید می کند.

چنانچه مقدار W در مخلوط اولیه از حد حلالیت W در TiC کمتر شود طبق شکل (۵-ج) ساختار میکروسکوپی نمونه فقط شامل ذرات کروی شکل خواهد بود که همان کاربید مضاعف تنگستن و تیتانیم است. نتایج پراش اشعه X نیز وجود یک فاز کاربیدی را در این نمونه ها نشان می دهد و تحلیل نقطه ای این فاز کاربیدی توسط EDX وجود Ti و W در آن را تایید کرد.

#### ۴- نتیجه گیری

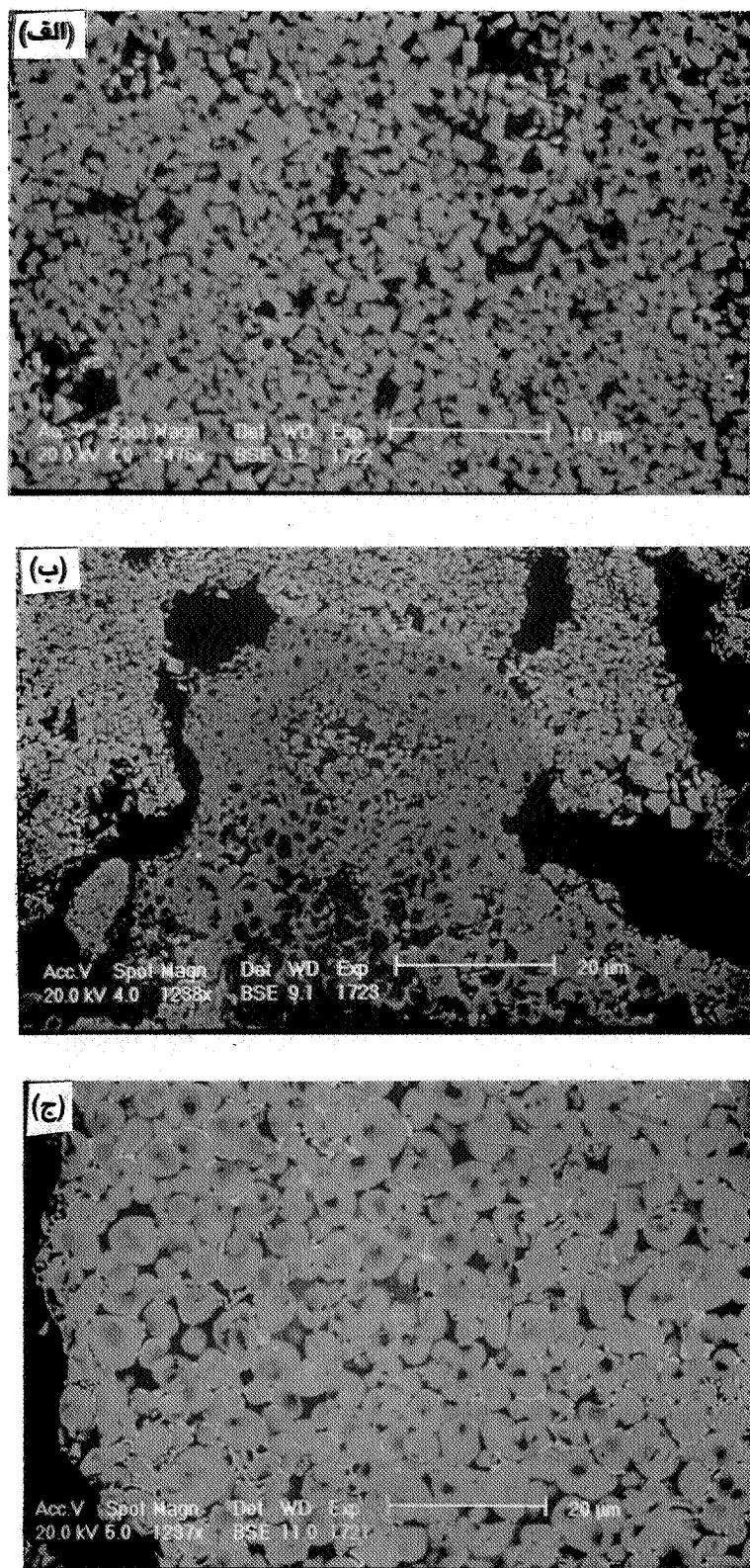
یک راکتور ساده برای سنتز احتراقی کامپوزیتهاي ذره ای طراحی و ساخته شد و تولید کاربید مضاعف تنگستن و تیتانیم در زمینه آهن با استفاده از روش سنتز احتراقی مورد بررسی قرار گرفت. احتراق اولیه توسط جرقه الکتریکی شروع شده و واکنش در آتمسفر آرگون صورت پذیرفت. در حالی که واکنش بین پودرهای آهن، تنگستن و کربن به صورت خود انتشاری میسر نیست، افزایش مقداری Ti به مخلوط امکان انجام واکنش را به صورت خود انتشاری فراهم می آورد. کاربید تنگستن تولید شده به این روش دارای ساختار بلوری است که در نمونه پرداخت شده به صورت ذرات زاویه دار دیده می شود. بر عکس کاربید تیتانیم و کاربید مضاعف تیتانیم و تنگستن در زمینه آهن به صورت ذرات کروی شکل ظاهر می شوند. با تغییر نسبت  $\frac{W}{Ti}$  در مخلوط اولیه می توان

روش دیگر محاسبه پارامتر شبکه کاربید با استفاده از پراش اشعه X کاربید تیتانیم دارای ساختار مکعبی مشابه NaCl است و پارامتر شبکه آن  $a = ۰/۴۳۲۹\text{nm}$  است [۹]. با وارد شدن W در شبکه TiC پارامتر شبکه آن افزایش می باید که مقدار آن توسط قانون براگ قابل محاسبه است.

$$a = d \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (5)$$

اثر حل شدن W در TiC و افزایش پارامتر شبکه به صورت جایه جا شدن قله  $TiC$  در نتایج پراش اشعه X قابل مشاهده است. همان طور که در بالا ذکر شد و با توجه به نتایج تحلیل فازی ملاحظه می شود در مواردی که نسبت وزنی  $\frac{W}{Ti}$  کمتر از  $7/6$  باشد همواره فاز زمینه از Fe تشکیل شده است که این می تواند دلیل بر عدم وجود Ti و W و واکنش نکرده بوده و نمایانگر کامل شدن واکنشها باشد، ولی تحلیل نقطه ای فاز زمینه توسط میکروسکوپ الکترونی نشان داد که فاز زمینه آهن خالص نبوده و همواره مقدار جزئی تنگستن و تیتانیم در آن حل می شود. بنابراین برخلاف نتایج به دست آمده از بررسی توسط پراش اشعه X به نظر می رسد واکنش کامل نشده و مقدار کمی Ti و W و واکنش نکرده به صورت 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 می باید. علت این موضوع را می توان به افزایش دمای احتراق در اثر کاهش نسبت  $\frac{W}{Ti}$  نسبت داد. با کاهش مقدار تنگستن در مخلوط، انتالپی واکنش منفی تر شده (واکنش بیشتر گرمایش می شود) و لذا گرمای آزاد شده در اثر واکنش افزایش خواهد یافت، بنابراین دمای احتراق نیز افزایش می باید. افزایش دمای احتراق باعث می شود مواد مدت بیشتری در حداقل دمای مورد نیاز برای انجام واکنش باقی بمانند و واکنش کامل شود.

نمونه های تولیدی برای اطمینان از نتایج به دست آمده توسط پراش اشعه X و نیز مطالعه ساختار میکروسکوپی و مورفولوژی فازهای تولید با میکروسکوپ الکترونی نیز مورد مطالعه قرار گرفتند. برای این منظور نمونه ها توسط مانند سرد ابتدا مانند و سپس طی چندین مرحله پرداخت شدند. بررسیهای ابتدایی نشان داد برای ظاهر ساختن فازها نیازی به اج کردن نمونه ها نیست. شکل (۵)



شکل ۵- تصاویر میکروسکپ الکترونی برای سه نمونه کامپوزیت با نسبتهای وزنی مختلف  $\frac{W}{Ti}$   
 الف -  $\frac{W}{Ti} = 0/96$       ب -  $\frac{W}{Ti} = 7/6$       ج -  $\frac{W}{Ti} = 15/3$

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

محصولهای مختلفی شامل کامپوزیت WC در زمینه Fe-Ti و یا مخلوط WC+(Ti,W)C در زمینه Fe و بالاخره کامپوزیت  $\frac{W}{Ti} C$  (Ti,W)C در زمینه 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

### واژه نامه

- |  |                           |
|--|---------------------------|
| 1. combustion synthesis                              | 3. thermal explosion mode |
| 2. self-propagating high temperature synthesis (SHS) | 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 Temperature 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. Schwarzkopf, 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.