

بررسی فرایند تولید نیمه صنعتی مواد مرکب $Al-TiB_2$ و $Al-ZrB_2$ به روش درجا، با استفاده از سرباره فعال

محمود فاضل نجف آبادی* و محمد علی گل‌عذار**
دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۸۱/۴/۱۱ - دریافت نسخه نهایی: ۸۲/۱۱/۷)

چکیده - در این پژوهش امکان تولید نیمه صنعتی مواد مرکب $Al-TiB_2$ و $Al-ZrB_2$ با استفاده از سرباره فعال بررسی شده است. به این منظور از آلومینیم خالص تجارسی، مخلوط ترکیبات TiO_2 ، ZrO_2 ، KBF_4 و Na_3AlF_6 و یک دستگاه کوره شعله‌ای حاوی بوتنه گرافیتی Al_2O_3 استفاده شد. نتایج به دست آمده نشان داد، با انتخاب نسبت مناسبی از ترکیبات یاد شده و استفاده از مقادیر اضافی آنها نسبت به مقادیر استوکیومتری لازم، امکان ساخت مواد مرکب $Al-TiB_2$ و $Al-ZrB_2$ با کیفیت مناسب توسط کوره‌های ذوب معمولی نظیر کوره شعله‌ای، در مقیاس نیمه صنعتی وجود دارد.

واژگان کلیدی: مواد مرکب، TiB_2 ، ZrB_2 ، روش درجا

Pilot In-situ Production of $Al-TiB_2$ and $Al-ZrB_2$ Composites Using Reactive Slag

M. F. Najafabadi and M. A. Golozar

Instructor and Professor, respectively, Department of Materials Engineering,
Isfahan University of Technology

Abstract: *In this research work, the possibility of semi industrial production of $Al-TiB_2$ and $Al-ZrB_2$ composites, using reactive slag in a flame furnace have been investigated. For this purpose, commercial pure aluminum and powder mixture of TiO_2 (ZrO_2), KBF_4 and Na_3AlF_6 were used. The results showed that using a proper ratio of slag forming materials as well as proper amounts of the above-mentioned compounds make it possible to produce good quality $Al-TiB_2$ and $Al-ZrB_2$ compounds employing the conventional melting equipment such as a flame furnace.*

Keywords: *composite, TiB_2 , ZrB_2 , In-situ*

**_استاد

*_مربی

بررسیها نشان داده است، خواص مواد مرکب تا حد زیادی به کیفیت فصل مشترک زمینه و فاز تقویت کننده بستگی دارد [۱]. از این رو به منظور بهبود تطابق زمینه و فاز تقویت کننده در فصل مشترک و جلوگیری از واکنشهای مخرب در این ناحیه روشهای تولید جدید توسعه یافته است. روش ساخت درجا (In situ) از جمله این روشهاست. در این روش فاز تقویت کننده در حین ساخت کامپوزیت درون زمینه ساخته می شود. تقویت کننده هایی که به این روش درون زمینه ایجاد می شوند عموماً از نظر ابعاد ریز و از نظر توزیع یکنواخت اند. به علاوه در این روش میان زمینه و فاز تقویت کننده اتصال مناسبی به وجود آمده، عوامل مخرب نظیر لایه های اکسیدی یا محصولات واکنش میان زمینه و تقویت کننده در فصل مشترک به وجود نمی آید [۲ و ۳]. یک یا چند فعل و انفعال منجر به تشکیل فاز تقویت کننده دلخواه بین اجزای زمینه یا زمینه و محیط پیرامون آن، لازمه ساخت یک ماده مرکب به روش درجا است [۴]. بنابراین فازهای تقویت کننده قابل تولید به روش درجا بسیار محدودتر از تقویت کننده های غیر درجا هستند [۱]. این در حالی است که در مواد مرکب ساخته شده به صورت درجا، رفتارهایی همچون استحکام گرم، سایش و خستگی بهتر از مواد مرکب غیر درجا بهبود یافته است [۵ و ۶]. در میان تقویت کننده هایی که تا کنون مورد بررسی قرار گرفته است TiB_2 یکی از موارد مورد توجه است [۱، ۳، ۴، ۷-۱۱]. همچنین ترکیب ZrB_2 که از نظر خواص تشابهات زیادی با TiB_2 دارد رفتار مشابهی را از خود نشان می دهد. در تحقیقات قبلی این امر به صورت آزمایشگاهی توسط مؤلفان مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۱، ۱۲]. اطلاعات ترمودینامیکی نشان می دهد، در دمای $1000^\circ C$ انرژی آزاد ناشی از تشکیل ترکیب TiB_2 برابر $34/307$ کیلو ژول بر مول و برای ZrB_2 برابر $301/93$ کیلو ژول بر مول است [۱۳]. بنابراین، از نظر ترمودینامیکی، ایجاد این ترکیبات به صورت درجا درون زمینه های فلزی نظیر آلومینیم امکانپذیر است.

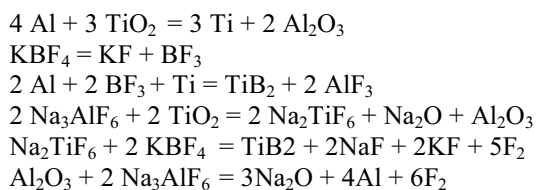
در سالهای ۸۷-۱۹۸۶ برای اولین بار ساخت ماده مرکب $Al-TiB_2$ به روش درجا و با استفاده از فرایند $Lanxide^{TM}$ گزارش شد [۱۴]. سپس در سالهای ۸۹-۱۹۸۸ این ماده مرکب با استفاده از فرایند XD^{TM} به صورت درجا ساخته شد [۱۴]. در هر دو روش مخلوط پودرهای تیتانیم، بور و آلومینیم فشرده شده و پس از فراهم شدن انرژی فعال سازی اولیه لازم، به کمک افزایش دما، امکان واکنش میان آنها فراهم می شود [۱۴]. در سالهای ۹۳-۱۹۹۲، ساخت این ماده مرکب به کمک تزریق ترکیبات K_2TiF_6 و KBF_4 به درون مذاب آلومینیم گزارش شد [۱۵]. استفاده از این روش علاوه بر فراهم کردن امکان تولید انبوه این ماده مرکب، هزینه تولید را به شدت کاهش داد. اما آلودگی شدید محیط زیست به دلیل آزاد شدن گاز فلئوئور آلودگی مذاب توسط محصولات جامد واکنشها از جمله مشکلات این روش بود. استفاده از روش سرباره ای این مشکل را تا حد زیادی حل کرد ولی مشکل آلودگی محیطی همچنان وجود داشت. از طرفی به کارگیری ترکیبات غیر فلئوئوری در روش سرباره ای موجب ویسکوز شدن سرباره و اختلال در انجام فرایند می شد [۱، ۶، ۱۴ و ۱۵].

در این تحقیق استفاده از فرایند سرباره فعال و بهره گیری از ترکیبات TiO_2 ، ZrO_2 ، KBF_4 و $NaAlF_6$ برای ایجاد ذرات TiB_2 و ZrB_2 درون زمینه آلومینیمی با استفاده از امکانات معمول و متداول کارگاهی موجود بررسی شده است. کاهش آلودگی محیط زیست با جایگزینی ترکیبات اکسیدی به جای ترکیبات فلئوئوری متداول، رفع مشکل ویسکوزیته سرباره و امکان استفاده از امکانات ساده کارگاهی از جمله اهداف این تحقیق بوده است.

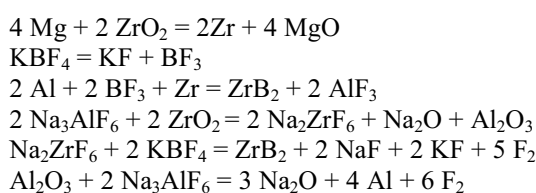
۲- روش تحقیق

الف- مواد اولیه مورد استفاده

در این تحقیق، آلومینیم خالص تجارتي (تولید شده توسط شرکت آلومینیم سازی ایران - ایرالکو)، پودر کریولیت تجارتي (Na_3AlF_6) با ابعاد کمتر از $80 \mu m$ ، اکسید تیتانیم (TiO_2)



با توجه به واکنشهای پیشنهاد شده فوق می توان گفت که در فرایند تولید ماده مرکب Al-ZrB₂ نیز واکنشهای احتمالی زیر می تواند انجام شود :



به علاوه گفته شده است، در فرایند تولید هر دو ماده مرکب، واکنشهای دیگری نیز ممکن است انجام شود [۶].

پس از آماده شدن مذاب، سرباره تخلیه شده و مذاب درون قالب فلزی به صورت شمش ریخته گری شد. در ادامه نمونه ها تحت بررسیهای ساختاری توسط میکروسکوپیهای نوری و الکترونی روبشی (SEM) و تحلیل فازی به کمک پراش اشعه ایکس (XRD) قرار گرفتند.

۳- نتایج

نتایج اندازه گیری تغییرات دما بر حسب زمان از مرحله شروع تا اتمام فرایند در شکل (۱) ارائه شده است. این نتایج نشان می دهد، در مراحل اولیه فرایند و هم زمان با اضافه شدن مواد سرباره ساز به سیستم، دما کاهش یافته است. با گذشت زمان دمای سیستم با نرخ نسبتاً بالایی افزایش یافته و سپس مدتی بدون تغییر باقی مانده است. در نهایت نیز به تدریج شاهد افت دما هستیم.

شکلهای (۲) و (۳) ریز ساختار نمونه هایی را نشان می دهند که در ساخت آنها از نسبت استوکیومتری مواد سرباره ساز استفاده شده است. این تصاویر نشانگر حضور فازهای تیغه ای شکل و برخی ذرات ریز در اطراف این فازها یا به صورت

تجارتی با خلوص ۹۸ درصد و ابعاد کمتر از ۶۰ μm و اکسید زیرکونیم (ZrO₂) تجارتی با خلوص ۹۸ درصد و ابعاد کمتر از ۶۰ μm خریداری شده از شرکت IMD استفاده شد. همچنین فلوربورید پتاسیم (KBF₄) تهیه شده در آزمایشگاه دانشکده به روش سنتز شیمیایی با ابعاد ذرات کمتر از ۸۰ μm در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت. به علاوه، در ساخت ماده مرکب Al-ZrB₂ مقدار کمی منیزیم خالص به منظور احیای ZrO₂ به مذاب آلومینیم اضافه شد.

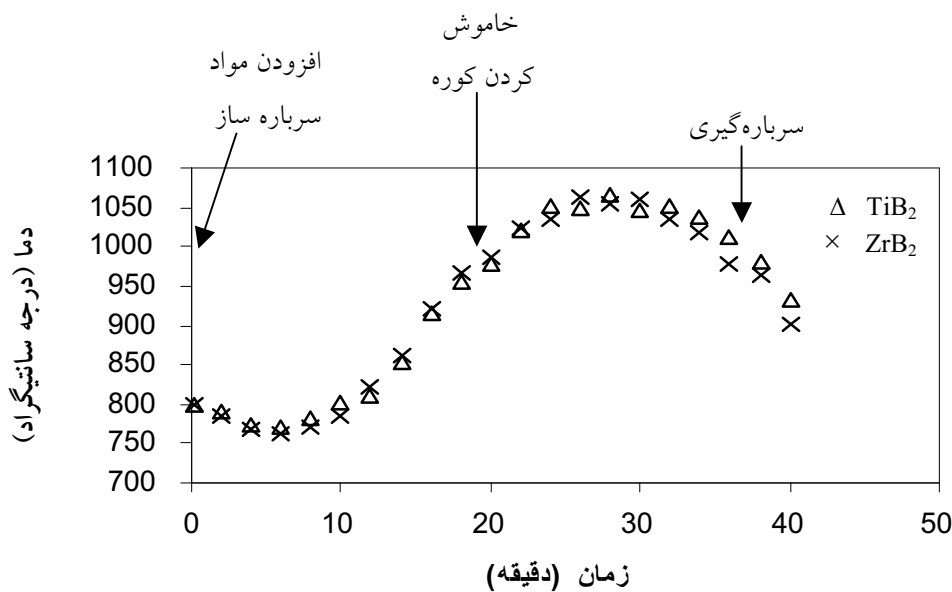
ب- ساخت ماده مرکب

در مرحله ساخت، با استفاده از کوره شعله ای، آلومینیم درون بوتله گرافیتی A۲۰۰ ذوب شده و دمای آن تا حدود ۸۰۰ °C بالا برده شد. سپس مخلوط پودری نمکهای مورد نیاز که قبلاً به خوبی مخلوط شده بود، بر سطح مذاب ریخته شد. این مخلوطها به ترتیب شامل ترکیبات زیر بودند:

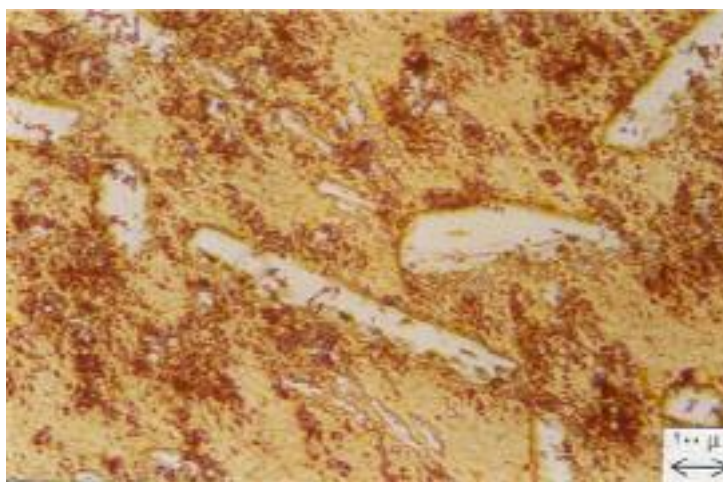
- برای ساخت ماده مرکب Al-TiB₂ مخلوط TiO₂، Na₃AlF₆، KBF₄
- برای ساخت ماده مرکب Al-ZrB₂ مخلوط ZrO₂، Na₃AlF₆، KBF₄

نسبت مواد سرباره ساز مورد استفاده در بخش اول آزمایشها نسبتهای استوکیومتری و در بخش دوم نسبتهای بهینه شامل مقادیر استوکیومتری ترکیبات سرباره ساز به اضافه ده درصد وزنی از ترکیبات اکسیدی TiO₂ یا ZrO₂، پانزده تا سی درصد وزنی از ترکیب KBF₄، پنجاه درصد وزنی کریولیت اضافی و نیز ده تا پانزده درصد ترکیب AIF₃ برای افزایش سیالیت سرباره بود.

پس از قرارگرفتن مخلوط نمکها بر سطح مذاب، این مواد به آرامی ذوب شده و واکنش بین مذاب و اجزای سرباره آغاز شد. برای تسهیل در انجام واکنشها و تماس مناسبتر مذاب و سرباره در حین فرایند، از یک همزن سرامیکی استفاده شد. اعتقاد بر این است که در حین فرایند تولید ماده مرکب Al-TiB₂ واکنشهای احتمالی زیر بین اجزای سرباره و مذاب رخ می دهد [۱] و [۶]:



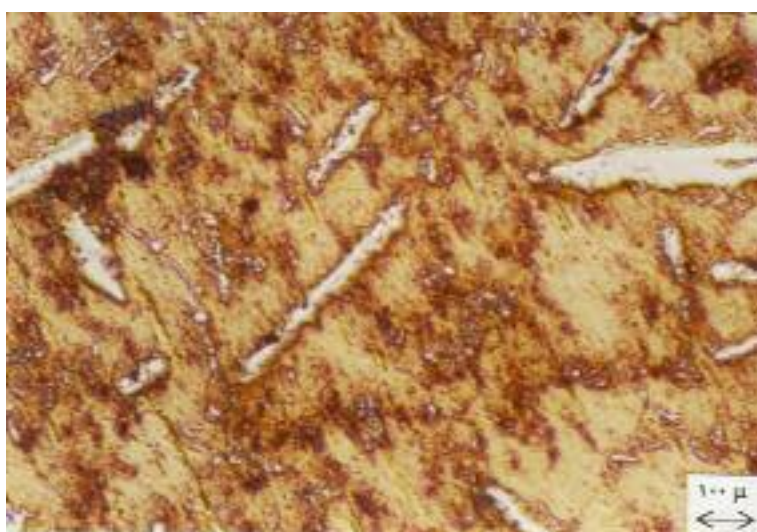
شکل ۱- تغییرات دمای مذاب برحسب زمان در فرایند ساخت مواد مرکب



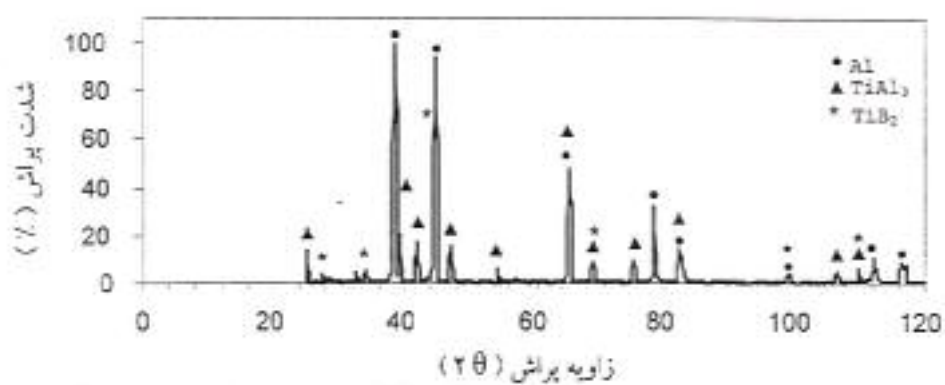
شکل ۲- تصویر میکروسکوپی ماده مرکب Al-TiAl₃-TiB₂

نتایج مربوط به بررسی ریز ساختار نمونه‌های ساخته شده با نسبت بهینه مواد سرباره ساز در شکل‌های (۸) و (۹) ارائه شده است. این تصاویر نشانگر آن است که در این نمونه‌ها تنها ذرات ریز با شکل هندسی عمدتاً شش وجهی درون زمینه توزیع شده و دیگر اثری از حضور فازهای تیغه‌ای شکل مشاهده نمی‌شود. همچنین نتایج تحلیل فازی ارائه شده در شکل‌های (۱۰) و (۱۱) نشان می‌دهد که در این نمونه‌ها به غیر از آلومینیم زمینه تنها ترکیبات TiB₂ یا ZrB₂ وجود دارد.

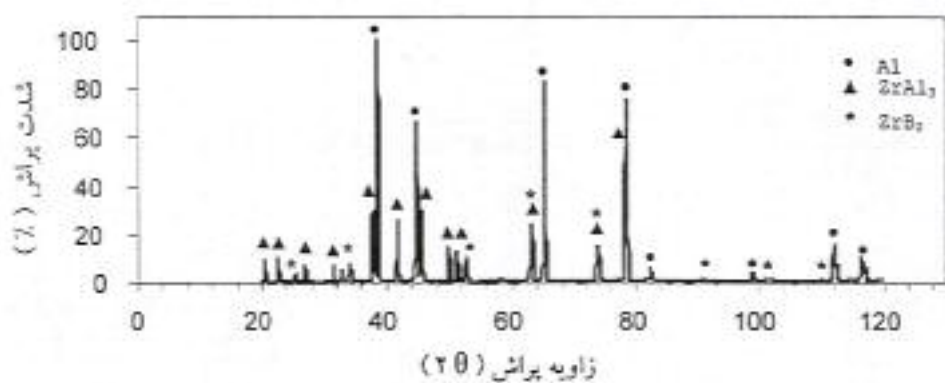
مجزا در زمینه‌اند. نتایج تحلیل فازی این نمونه‌ها به صورت الگوهای پراش اشعه ایکس در شکل‌های (۴) و (۵) ارائه شده است. بر اساس این الگوها علاوه بر آلومینیم در گروه اول ترکیبات TiAl₃ و TiB₂ و در گروه دوم ترکیبات ZrAl₃ و ZrB₂ وجود دارد. شکل‌های (۶) و (۷) ذرات ریز موجود در نمونه‌ها را در بزرگنمایی بالا نشان می‌دهند. در این تصاویر شکل شش وجهی این ذرات به خوبی مشاهده می‌شود.

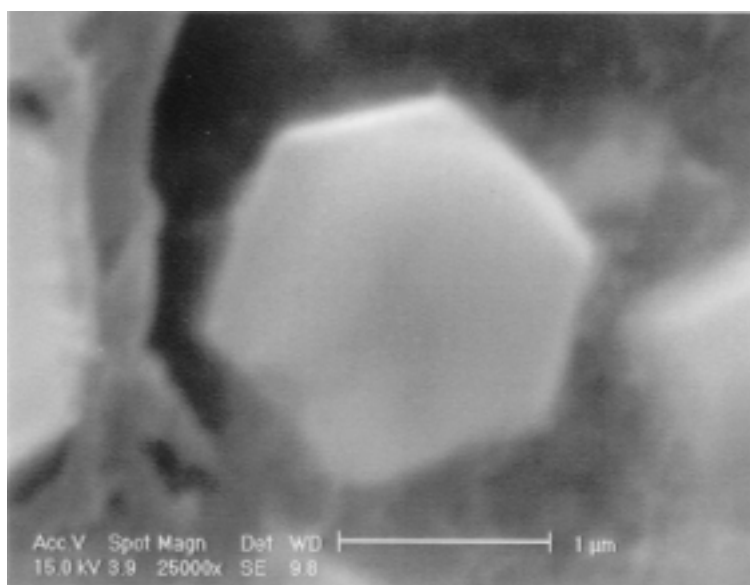


شکل ۳ - تصویر میکروسکوپی ماده مرکب $\text{Al-ZrAl}_3\text{-ZrB}_2$

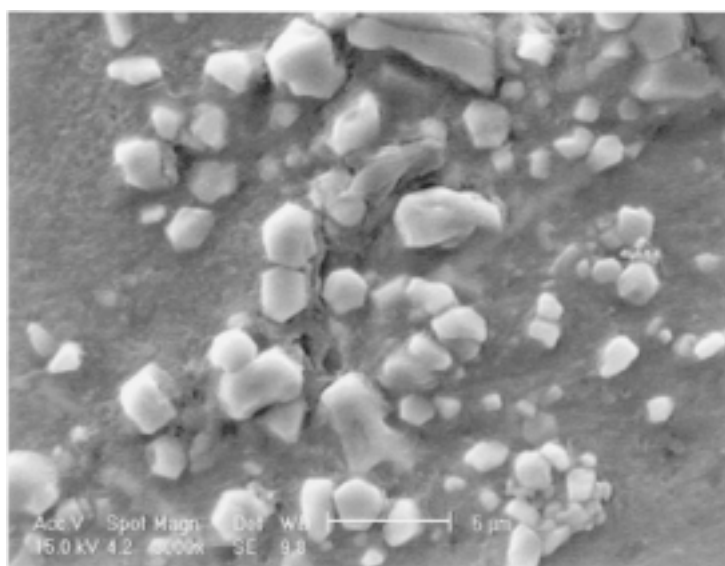


شکل ۴- الگوی تفرق اشعه ایکس ماده مرکب $\text{Al-TiAl}_3\text{-TiB}_2$





شکل ۶- تصویر میکروسکوپی الکترونی از یک ذره TiB_2

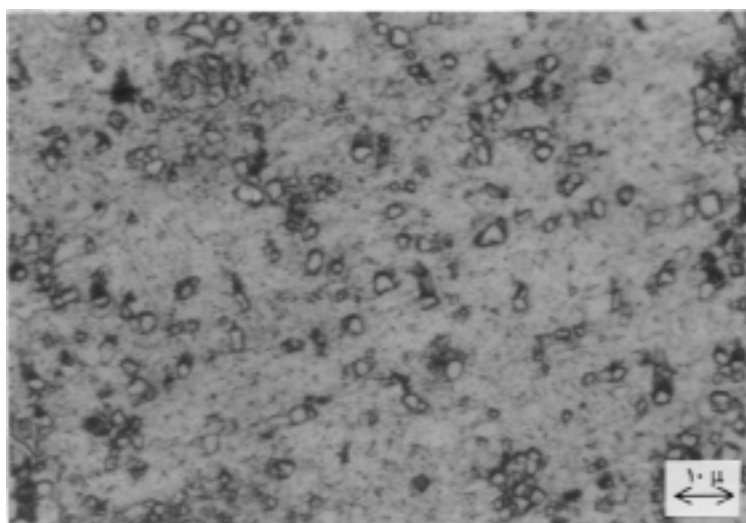


شکل ۷- تصویر میکروسکوپی الکترونی از ذرات ZrB_2

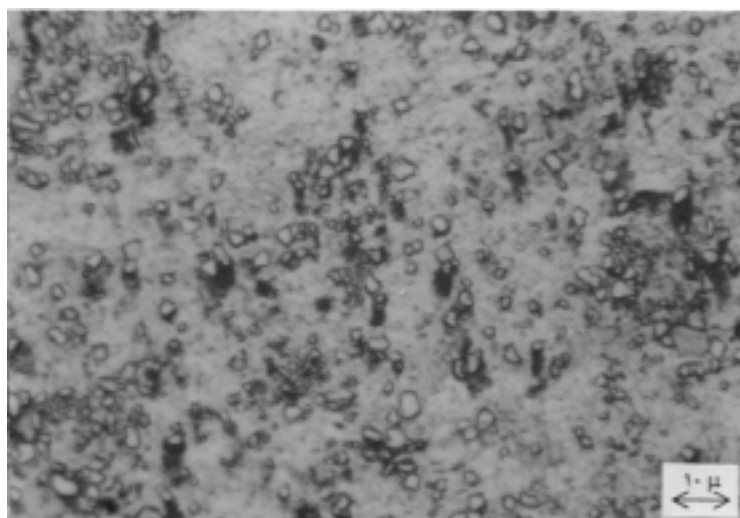
۴- بحث

شکل (۱) نشان می‌دهد که در مراحل اولیه فرایند دمای سیستم کاهش می‌یابد. این افت دما که امری طبیعی است را می‌توان به جذب گرمای سیستم توسط مواد سرباره ساز اضافه شده به مذاب نسبت داد. همچنین نمودارهای دما - زمان نشان می‌دهند که پس از افت اولیه دما، با گذشت زمان، دمای سیستم افزایش یافته است. این افزایش دما را می‌توان به دو عامل

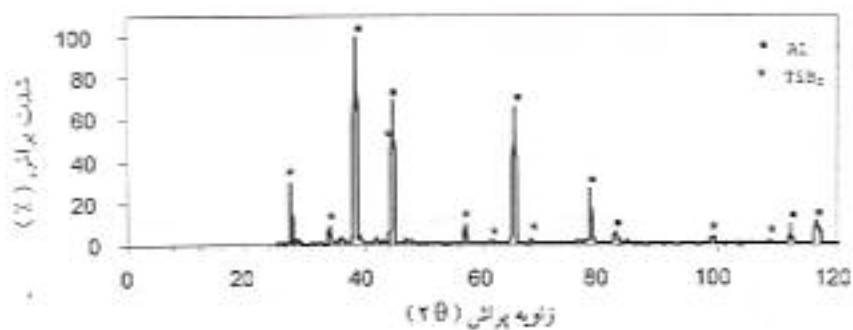
نسبت داد. یکی گرمای ناشی از کار کوره و دوم گرمای احتمالی که از انجام واکنشهای گرمایزا در طی فرایند حاصل می‌شود. گرمایش کوره امری تدریجی است و به دلیل محدودیت دمای شعله و اتلاف گرمایی کوره در سیستم باز، امکان افزایش سریع دمای ذوب در اثر گرمایش کوره وجود ندارد. با این وجود افزایش دمای سیستم قبل از ذوب شدن مواد سرباره ساز و شروع واکنشهای مورد نظر را تنها می‌توان به گرمایش



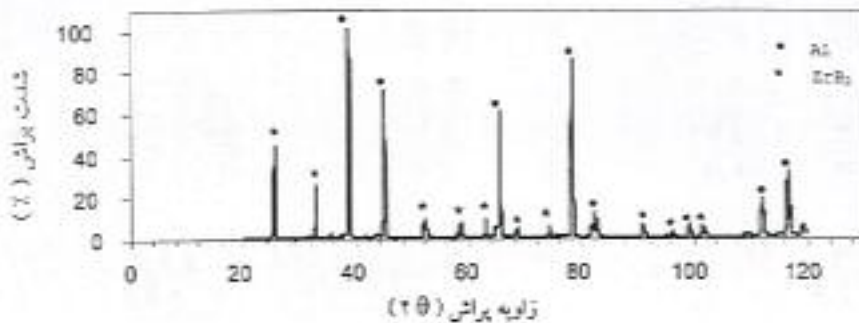
شکل ۸- تصویر میکروسکوپی ماده مرکب $Al-TiB_2$



شکل ۹- تصویر میکروسکوپی ماده مرکب $Al-ZrB_2$



شکل ۱۰- الگوی تفرق اشعه ایکس ماده مرکب $Al-TiB_2$



شکل ۱۱ - الگوی تفرق اشعه ایکس ماده مرکب Al-ZrB_2

توجه به تصاویر میکروسکوپی شکل‌های (۲)، (۳)، (۶) و (۷)، الگوهای تفرق اشعه ایکس شکل‌های (۴) و (۵) و این امر که ترکیبات TiB_2 و ZrB_2 دارای ساختمان بلوری شش وجهی‌اند، این احتمال را تقویت می‌کند که تیغه‌های مشاهده شده در ساختار نمونه‌ها از جنس ترکیبات TiAl_3 یا ZrAl_3 بوده و ذرات ریزی که در اطراف تیغه‌ها یا به صورت مجزا درون زمینه مشاهده می‌شود، ذرات سرامیکی TiB_2 یا ZrB_2 هستند. شکل هندسی شش وجهی ذرات (تصاویر میکروسکوپی شکل‌های (۶) و (۷)) و همچنین تحلیل این ذرات به کمک سیستم (EDAX) که نشانگر حضور عناصر تیتانیم و بور یا زیرکونیم و بور در این ذرات است این امر را تایید می‌کند که فاز تیغه‌ای شکل مشاهده شده در ساختار از جنس ترکیبات بین فلزی TiAl_3 یا ZrAl_3 و ذرات ریز اطراف آن ترکیبات TiB_2 یا ZrB_2 هستند.

با توجه به آنکه در ساختار مواد مرکب ساخته شده در این مرحله علاوه بر ذرات سرامیکی TiB_2 یا ZrB_2 مقداری ترکیبات TiAl_3 یا ZrAl_3 مشاهده می‌شود، چند فرضیه قابل طرح است. اول آنکه در حین فرایند عناصر تیتانیم یا زیرکونیم با نرخ بیشتری نسبت به بور احیا شده و به مذاب وارد شده باشند به گونه‌ای که در زمان یکسان مقدار تیتانیم یا زیرکونیم احیا شده بیش از مقدار بور احیا شده باشد. دوم آنکه عناصر مورد نظر یعنی تیتانیم و بور یا زیرکونیم و بور به مذاب وارد

کوره نسبت داد. در ادامه شاهد افزایش سریع دمای سیستم هستیم به نحوی که به منظور جلوگیری از افزایش بیش از حد دما، در این مرحله از فرایند، کوره خاموش شد. در این خصوص می‌توان گفت، تنها آزاد شدن مقدار زیادی گرما به صورت متمرکز در درون مذاب یا مجاورت آن (درون سرباره) می‌تواند دمای سیستم را چنین بالا ببرد. بنابر این می‌توان نتیجه گرفت برخی از واکنش‌های انجام شده در طی فرایند به شدت گرمازا هستند و همین امر باعث می‌شود تا با شروع و ادامه واکنش‌ها دمای سیستم به شدت بالا برود.

ثابت بودن دما با گذشت زمان و سپس افت دما را می‌توان این گونه توجیه کرد که در مرحله ثابت نسبی دما در سیستم، میزان گرمای تولید شده در اثر انجام واکنش‌های گرمازا با مقدار گرمای تلف شده به دلیل باز بودن سیستم، در یک تعادل نسبی قرار دارد بنابراین ثابت نسبی دما در سیستم مشاهده می‌شود. اما از آنجا که در این مرحله سیستم گرمایشی کوره خاموش است، گرمای تلف شده در سیستم توسط گرمای ناشی از انجام واکنش‌ها تأمین می‌گردد. افت دما در این مرحله به معنی آن است که نرخ انجام واکنش‌ها کند شده یا بعضاً متوقف شده‌اند. به همین دلیل تلفات گرما بیش از مقدار گرمای تولید شده بوده و موجب افت دمای سیستم شده است. از روی همین افت متناوب دما در سیستم می‌توان کامل شدن نسبی فرایند و زمان پایان آن را تعیین کرد.

زیرکونیم با استفاده از آنها، آزاد شدن گازهای آلاینده به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد.

قدردانی

بدینوسیله مولفان از حمایت‌های مالی معاونت محترم پژوهشی دانشگاه صنعتی اصفهان در جهت انجام این طرح تحقیقاتی تشکر و قدردانی می‌کنند.

بر کمک به کامل شدن فرایند، سیالیت سرباره را افزایش داده و بر مشکل ویسکوزیته سرباره فائق آمد.

۳- یکی از اشکالات و محدودیت‌های استفاده از ترکیبات K_2TiF_6 یا K_2ZrF_6 در این روش آلودگی محیط زیست در اثر آزاد شدن گاز فلئور است. با جایگزینی این ترکیبات توسط ترکیبات اکسیدی TiO_2 و ZrO_2 و تامین عناصر تیتانیوم و

مراجع

1. Chen Y., and Chung D. D. L., "In Situ Al-TiB Composite Obtained by Stir Casting," *Journal of Materials Science*, vol. 31, pp. 311-315, 1996
2. Lakshmi S., Lu L., and Gupta M., "In Situ Preparation of TiB_2 Reinforced Al Based Composites," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 73, pp. 160-166, 1998
3. Caracostas C. A., Chiou W. A., Fine M. E., Cheng H. S., "Tribological Properties of Aluminum Alloy Matrix TiB_2 Composite Prepared by in Situ Processing," *Metallurgical and Materials Transaction A*, vol. 28, pp. 491-502, 1997
4. Kobashi M., and Choh T., "Synthesis of Boride and Nitride Ceramics in Molten Aluminium by Reactive Infiltration," *Journal of Materials Science*, vol. 32, pp. 6283-6289, 1997
5. Ma Z. Y., Li J. H., Li S. X., Ning X. G., Lu Y. X., and Bi J., "Property-Microstructure Correlation in Situ Formed Al_2O_3 , TiB_2 and Al_3Ti Mixture-Reinforced Aluminum Composites," *Journal of Materials Science*, vol. 31, pp. 741-747, 1996
6. Tjong S. C., and Ma Z. Y., "Microstructural and Mechanical Characteristics of in Situ Metal Matrix Composites," *Materials Science and Engineering*, vol. 29, pp. 49-113, 2000
7. Fazel Najafabadi M., Golozar M. A., Edris H., and Saidi A., "Microstructural Characterization and Wear Behavior of Aluminum Matrix TiB_2 Composite, Prepared by in Situ Processing," *Proceeding of Materials 2001 conference*, Institute of metals, London, 26-27 Nov., 2001.
8. Tee K. L., Lu L., and Lai M. O., "Wear Performance of in-situ Al-TiB₂ Composite," *Wear*, vol. 240, pp. 59-64, 2000.
9. Tjong S. C., Lau K. C., "Properties and Abrasive Wear of $TiB_2/Al-4\%Cu$ Composites Produced by Hot Isostatic Pressing," *Composites Science and Technology*, vol. 59, pp. 2005-2013, 1999
۱۰. فاضل نجف آبادی، م. گل‌عذار م. ع.، "ساخت ماده مرکب $Al-TiB_2$ با استفاده از سرباره فعال،" مجموعه مقالات دوازدهمین سمینار سالانه جامعه ریخته گران ایران، صفحات ۲۱۱-۲۱۹، دانشکده فنی دانشگاه تهران، ۲۳ - ۲۵ خرداد ماه ۱۳۷۹
11. Fazel Najafabadi M., and Golozar M. A., "Comparative Study of in Situ Production of Al-TiB₂ and Al-ZrB₂ Composites by Reactive Slag Process," *THERMEC' 2000*, Las Vegas, USA, 4-8 Dec., 2000.
۱۲. فاضل نجف آبادی، م. گل‌عذار م. ع.، "ساخت ماده مرکب $Al-ZrB_2$ با استفاده از سرباره فعال،" مجموعه مقالات چهارمین کنگره سالانه انجمن مهندسين متالورژی ایران، صفحات ۴۹۵-۵۰۲، دانشکده فنی دانشگاه تهران، ۲۵ - ۲۷ مهر ماه ۱۳۷۹
13. Cutler R. A., "Engineering properties of Borides," pp. 787-803
14. Tee K. L., Lu L., and Lai M. O., "In Situ Processing of Al-TiB₂ Composite by the Stir-Casting Technique," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 89-90, pp. 513-519, 1999.
15. Wood J. V., Davies P., and Kellie J. L. F., "Properties of Reactively Cast Aluminum-TiB₂ alloys," *Material Science and Technology*, vol. 9, pp. 833-840, 1993.