

بررسی فرآیند سنتز پودر کامپوزیتی $(\text{Al}_2\text{O}_3-\text{W}_x\text{Si}_y-\text{W}_x\text{B}_y)$ در سیستم احتراقی آلمینوترومیک $(\text{Al}+\text{B}_2\text{O}_3+\text{Si}+\text{WO}_3)$ با استفاده از آنالیز حرارتی

حرارتی

افشین امیری مقدم، مهدی کلانتر*

دانشکده‌ی مهندسی متالورژی، دانشگاه یزد

* mkalantar@yazd.ac.ir

چکیده:

کامپوزیت‌های شامل ترکیبات بین فلزی سیلیسیبدی و بوراییدی تنگستن دارای سختی بالا، مقاومت نسبتاً خوب در برابر شوک حرارتی، خنثای شیمیایی و استحکام بالا در دمای بالا هستند. هدف از این تحقیق ارزیابی ترکیب فازی و آنالیز حرارتی پودر کامپوزیتی زمینه آلمینا با استحکام دهنده‌های بوراییدی و سیلیسیبدی تنگستن در سیستم‌های $\text{Al}+\text{Si}+\text{B}_2\text{O}_3+\text{WO}_3-3\text{Al}+\text{B}_2\text{O}_3+2\text{WO}_3$ به روشن سنتز احتراقی در آزمایش‌های مختلف آنالیز حرارتی است. در این مطالعه پودر مواد اولیه مطابق نسبت استوکیومتری در یک آسیایی گلوله‌ای ماهواره‌ای، با گاز محافظ آرگون به مدت ۱۰ ساعت مورد مخلوط سازی قرار گرفتند. آزمایش‌های مختلف آنالیز حرارتی افتراقی و وزن سنجی حرارتی در شرایط مختلف دمایی بر روی مخلوط‌های پودری آسیاکاری شده انجام گرفت. تسامی آنالیز فازی و مطالعات ریزساختاری بر روی نمونه‌های عملیات حرارتی شده نشان می‌دهد که بعد از احیای اکسیدهای تنگستن و بور توسط آلمینیم، ابتدا سیلیسیبدی و سپس بورایید تنگستن ($\text{W}_x\text{B}_y+\text{WSi}_2$) به عنوان فازهای ثانویه در کنار فاز زمینه‌ی آلمینا شکل می‌گیرند به طوری که به طور فشرده در هم غلاف شده‌اند. حضور Si در سیستم $(\text{Al}+\text{B}_2\text{O}_3+\text{WO}_3)$ شکل گیری بوراییدهای تنگستن را تسهیل می‌نماید. دانه‌های بوراییدی در مقایسه با دانه‌های سیلیسیبدی درشت دانه‌تر بوده و حالت کشیده‌تری دارند.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۴ اسفند ۱۳۹۷

پذیرش: ۱ مرداد ۱۳۹۸

کلید واژه:

فرآیند احتراقی آلمینوترومیک،
سیستم $\text{Al}+\text{B}_2\text{O}_3+\text{Si}+\text{WO}_3$ ،
ترکیب فازی، آنالیز حرارتی افتراقی،
مطالعات ریزساختاری

۱ - مقدمه

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

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



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

فروین^۴ و فنگ^۵ سرمت (Al-Al₂O₃-ZrB₂) را با استفاده از روش پرس داغ تولید نمودند که نتایج نشان دهنده کامپوزیتی با استحکام کششی در حدود ۳۰۰ مگا پاسکال می‌باشد [۲۱]. کامپوزیت‌های (WSi₂-Al₂O₃) و (Al-Si-WO₃-WB) به ترتیب در سیستم‌های (Al₂O₃-WB)^۶ و کامپوزیت (مولایت-WB₂)^۷ در سیستم (Al-SiO₂-WO₃-B₂O₃)^۸ با روش سنتز خود احتراقی دما بالا تولید شده که از آن‌ها در ساخت ابزارآلات برشی، قطعات و سازه‌های دما بالا استفاده می‌شود.

از مزایای روش سنتز احتراقی (درجایا درون‌جا) نسبت به روش‌های دیگر می‌توان به ساده بودن، عدم نیاز به تجهیزات پیچیده، زمان کوتاه و صرفه جویی در انرژی، همگنی و اتصال قوی تر فاز ثانویه با زمینه نسبت به حالت متالورژی پودر (برون‌جا) اشاره نمود. از عیوب روش سنتز احتراقی می‌توان به قابلیت پایین کنترل فرآیند به دلیل سریع بودن، احتمال انجام واکنش‌های ناخواسته و شکل‌گیری ریز تخلخل‌ها و یا ریزترک‌ها در ضمن فرآیند ساخت کامپوزیت اشاره نمود. در این مطالعه از روش سنتز احتراقی در سیستم (Al+Si+WO₃+B₂O₃) برای سنتز پودر کامپوزیتی با فازهای ثانویه WSi₂ و WB₂ در زمینه

پیشرفته می‌توان به مقاومت بالای آن‌ها در برابر اکسیداسیون، پایداری شیمیایی و حرارتی بالا، مقاومت به سایش و خواص ترمومکانیکی مطلوب اشاره نمود. با توجه به ضریب انبساط کم، عدم تغییرات فازی و رسانایی حرارتی نسبتاً بالا برای سرامیک‌های غیر اکسیدی و ترکیبات بین فلزی، این گروه از مواد از مقاومت به شوک حرارتی بالایی در مقایسه با سایر سرامیک‌ها بخوردارند. به طوری که امروزه به عنوان پوشش‌های مقاوم بر روی سطح فلزات و آلیاژها و یا به شکل انواع سرمت و کامپوزیت مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱-۲]. یکی از مهمترین سرامیک‌های شناخته شده آلومینا می‌باشد که دارای خواص مکانیکی و فیزیکی ویژه‌ای است. نتایج مطالعات نیهارا^۹ و همکارانش نشان داد که اگر در کنار Al₂O₃ که به عنوان فاز زمینه قرار می‌گیرد فازهای ثانویه‌ی نیتریدی، بورایدی، کاربیدی و سیلیسیدی، آن هم به شکل ترکیبات بین فلزی قرار بگیرند، خواص مکانیکی و فیزیکی به طور چشمگیر افزایش می‌یابند [۳-۵]. لازم به ذکر است ترکیبات بین فلزی از نظر خواص فیزیکی نزدیک به فلزات و از نظر خواص ترمومکانیکی نزدیک به سرامیک‌ها عمل می‌نمایند. در بین ترکیبات بین فلزی بورایدهای تنگستن و سیلیسیدهای تنگستن با ترکیبات WB₂, WB₄, WB₁₂, W₂B₅, W₂B, WSi₂ و W₅Si₃ به دلیل استحکام دهنگی فوق العاده بالایی که در زمینه‌های فلزی یا سرامیکی ایجاد می‌کنند مورد توجه قرار گرفته‌اند. چرا که علاوه بر مزایای گفته شده از مدول الاستیک و سختی بالایی بخوردارند [۱۳-۶]. روش‌های مختلفی برای ساخت کامپوزیت‌های

² Combustion Synthesis

³ Self-propagating High temperature Synthesis

⁴ Froyen

⁵ Feng

¹ Niihara



۲- فعالیت‌های تجربی

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

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

جدول ۱- خصوصیات مهم مواد اولیه.

نام	نقشه‌ی ذوب	نقشه‌ی ذوب	نقشه‌ی تبخیر	استاندارد	جرم مولی	چگالی	اندازه ذرات	خلوص (%)	شرکت تولید کننده
Al	۶۶۰	۲۴۷۰	-	-	۲۷	۲/۷	۲۰۰-۳۰۰	۹۹/۹	آلدریچ آمریکا
B_2O_3	۴۵۰	۱۸۶۰	-۱۲۵۳/۵۰	-	۷۰	۲/۵	۳۰۰-۴۰۰	۹۹/۹	مرک آلمان
WO_3	۱۴۷۳	۱۷۰۰	-۸۴۲/۷۰	-	۲۳۲	۷/۲	۴۰۰-۵۰۰	۹۹/۹	مرک آلمان
Si	۱۴۱۴	۳۲۶۵	-	-	۲۸	۲/۳	۲۰۰-۳۰۰	۹۹/۹	آلدریچ آمریکا

اتمسفر گاز آرگون، بدون توقف و زمان نگهداری با دستگاه STA 504 بر روی مخلوط‌های پودری آسیاکاری شده انجام گرفت. از نرم افزار HSC برای محاسبات و پیش‌بینی‌های ترمودینامیکی استفاده شد [۲۴] و از آزمون پراش پرتوی ایکس (XRD)^۳ (آن دسی، ۴۰ کیلوولت، ۳۰ میلی آمپر، زمان شمارش ۵/۰ ثانیه، اندازه‌ی گام ۰/۰۲، ۰/۲۰ درحدودهی ۱۰ تا ۸۰ درجه) به منظور تعیین ترکیبات فازی در محدوده‌ی ۱۰ تا ۸۰ درجه به زیر استفاده شده است.

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

³ X Ray Diffraction

⁴ Scanning electron microscope

¹ Thermal Gravity Analysis Thermal Gravity Analysis

² Differential Thermal Analysis



$$\begin{aligned} \text{B}_2\text{O}_3 &: (0.00-0.13-0.57) , \text{WO}_3 : (0.1-0.72-1.46) , \text{Al} : (0.00-0.1-1.18) (0.00-0.43-1.38) \\ \text{WSi}_2 &: (0.00-0.11-0.19) (0.00-0.44-1.08) , \text{W}_5\text{Si}_3 : (0.00-0.16-0.26) , \text{W} : (0.00-0.4-0.8) \\ \text{WB} &: (0.00-0.35-0.73) , \text{WB}_2 \text{ یا } \text{W}_2\text{B}_5 : (0.00-0.43-1.38) , \text{W}_2\text{B} : (0.00-0.25-0.99) \\ \text{Al}_2\text{O}_3 &: (0.1-0.71-1.12) (0.00-0.05-0.71) (0.00-0.42-1.46) (0.1-0.17-1.12) , \text{Si} : (0.1-0.77-2.10) \\ \text{B(OH)}_3 &: (0.00-0.30-0.19) , \text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33} : (0.00-0.32-0.00) , \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} : (0.0-1.5-0.77) \end{aligned}$$

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

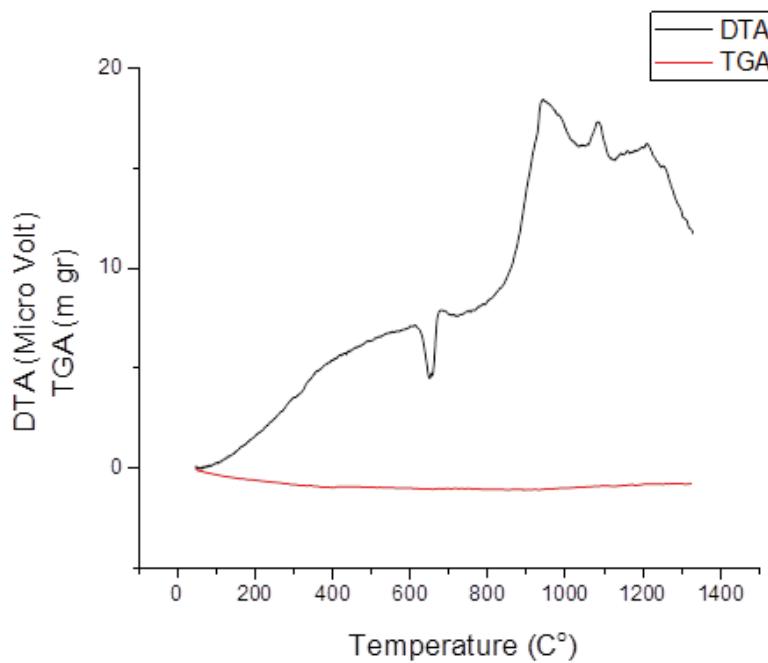
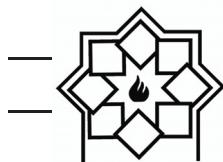
ترکیب وزنی کامپوزیت حاصله			ترکیب وزنی مخلوط اولیه				
WB ₂	WSi ₂	Al ₂ O ₃	Si	WO ₃	B ₂ O ₃	Al	نام مخلوط
-	70/18	29/82	16/37	67/84	-	15/79	ASW
50/24	-	49/76	-	56/58	17/08	26/34	ABW
27/39	31/92	40/69	7/44	61/71	9/31	21/54	ABSW

خود می‌رسد، در این شرایط انجام واکنش احیای اکسید تنگستن (واکنش ۱) به دلیل داشتن تغییرات انرژی آزاد منفی‌تر (شکل ۳) غالباً می‌باشد. در همین دامنه‌ی دما ای واکنش ۴ نیز بطور همزمان انجام گرفته و سیلیسیدهای تنگستن تشکیل می‌شوند. لازم به ذکر است که در تمام محدوده‌ی دما ای تغییرات انرژی آزاد تشکیل W₅Si₃ نسبت به WSi₂ منفی‌تر است به همین دلیل پیک گرمایشی شکل گرفته در دماهای ۱۱۰۰°C و ۱۲۵۰°C مربوط به تشکیل W₅Si₃ و پیک گرمایشی در دماهای ۱۲۵۰°C و ۱۱۰۰°C مربوط به تشکیل WSi₂ می‌باشد. نتایج XRD در شکل ۲ نشان دهنده‌ی فاز غالب WSi₂ می‌باشد که با ترکیب درصد وزنی محاسبه شده بر اساس ضرایب استوکیومتری در سیستم ASW مطابقت دارد (جدول ۲).

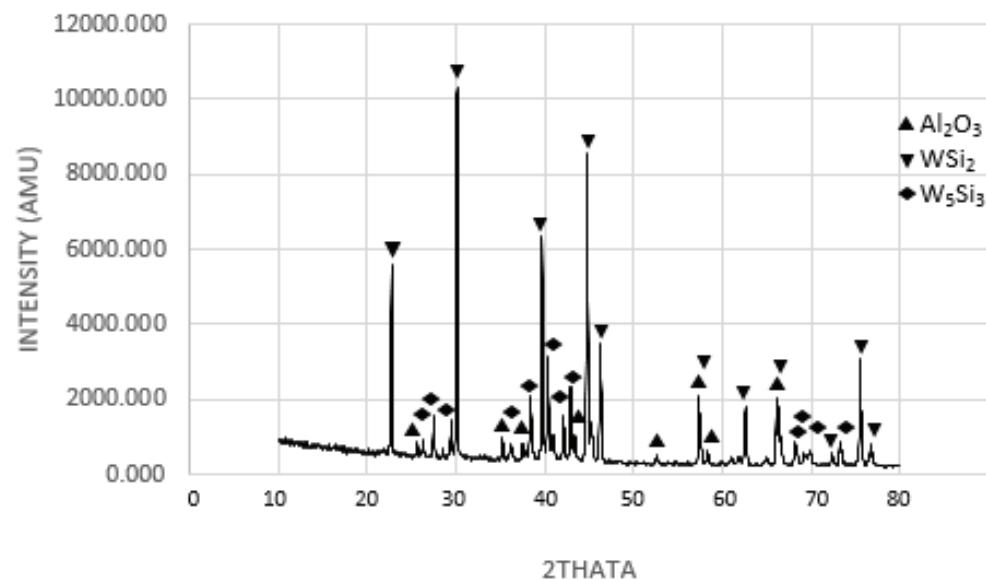
۳- نتایج و بحث

۱-۳- سیستم ASW

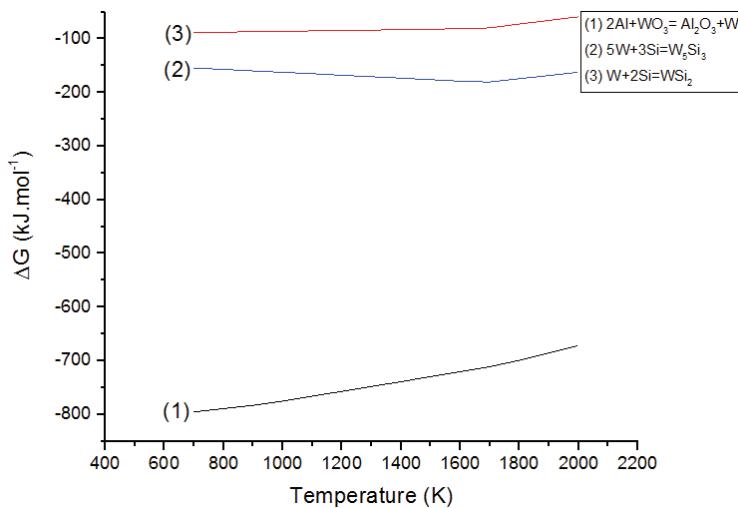
شکل ۱ و ۲ که به ترتیب نتایج آنالیز حرارتی و نتایج XRD برای سیستم ASW را نشان می‌دهد، نشان دهنده‌ی شکل گیری سیلیسیدهای تنگستن (W₅Si₃ و WSi₂) در کنار فاز آلمینا می‌باشد. منحنی DTA بطور کلی شبیه مثبت را نشان داده که حاکی از انجام واکنش گرمایشی آلمینوترومیک و احیاء اکسید تنگستن و شکل گیری سیلیسیدهای تنگستن مطابق واکنش‌های ۱ تا ۴ داده شده در جدول ۳ می‌باشد. شدت گرمایشی بعد از ذوب آلمینیم (پیک گرمایشی در ۶۶۰°C) شدیدتر می‌شود بطوریکه در حدود ۱۰۰۰°C به اوج



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



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



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

جدول ۳- اطلاعات ترمودینامیکی واکنش‌ها

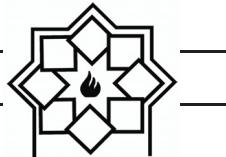
شماره	واکنش	$\Delta G^{\circ}_{\text{T}}$ (تقریبی) (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta G^{\circ}_{1973\text{K}}$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta G^{\circ}_{1773\text{K}}$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta G^{\circ}_{1573\text{K}}$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta G^{\circ}_{1273\text{K}}$ (kJ.mol ⁻¹)
۱	$2\text{Al} + \text{WO}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{W}$	-۸۵۰/۲۰۰+۰/۰۸۹T	-۶۷۵/۶۴۱	-۷۰۳/۱۸۰	-۷۲۳/۰۲۲	-۷۵۰/۶۶۸
۲	$5\text{W} + 3\text{Si} = \text{W}_5\text{Si}_3$	-۲۳۱/۱۸۰+۰/۰۵۱T	-۱۶۴/۰۸۵	-۱۷۶/۰۴۲	-۱۷۸/۲۲۹	-۱۶۹/۸۹۱
۳	$\text{W} + 2\text{Si} = \text{WSi}_2$	-۱۵۱/۰۶۰+۰/۰۵۷T	-۶۰/۷۸۳	-۷۴/۴۴۷	-۸۱/۴۶۵	-۸۳/۹۹۹
۴	$12\text{Al} + 6\text{WO}_3 + 5\text{Si} = \text{W}_5\text{Si}_3 + \text{WSi}_2 + 6\text{Al}_2\text{O}_3$	-۵۴۸۳/۴۰۰+۰/۶۴۴T	-۴۲۷۸/۷۱۲	-۴۴۶۹/۵۷۲	-۴۵۹۷/۸۲۵	-۴۷۵۷/۹۰۰
۵	$2\text{Al} + \text{B}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{B}$	-۳۵۴/۳۷۰+۰/۰۴۷T	-۲۲۶/۰۶۰	-۲۵۰/۱۰۵	-۲۷۴/۱۷۱	-۳۱۰/۰۹۳
۶	$2\text{W} + \text{B} = \text{W}_2\text{B}$	-۷۵/۹۷۷-۰/۰۰۱T	-۷۹/۶۳۱	-۷۸/۶۶۲	-۷۷/۵۵۶	-۷۵/۶۵۱
۷	$\text{W} + \text{B} = \text{WB}$	-۷۵/۴۲۲+۰/۰۰۲T	-۷۶/۱۰۵	-۷۵/۱۰۶	-۷۴/۰۳۵	-۷۲/۳۰۷
۸	$\text{W} + 2\text{B} = \text{WB}_2$	-۳۳/۴۵۰-۰/۰۰۲T	-۳۷/۳۹۶	-۳۶/۹۹۶	-۳۶/۵۹۶	-۳۵/۹۹۶
۹	$10\text{Al} + 4\text{WO}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 = 5\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{WB} + \text{WB}_2$	-۳۱۲۰/۲۹۷+۰/۳۴۴T	-۲۴۴۱/۵۸۵	-۲۵۱۰/۳۸۵	-۲۵۷۹/۱۸۵	-۲۶۸۲/۳۸۵
۱۰	$1.5 \text{Si} + \text{WO}_3 = 1.5 \text{SiO}_2 + \text{W}$	-۶۰۳/۸۲۰+۰/۰۸۵T	-۴۶۸/۳۶۷	-۴۹۰/۲۴۳	-۴۹۹/۳۷۲	-۵۰۴/۹۳۷
۱۱	$1.5\text{Si} + \text{B}_2\text{O}_3 = 1.5\text{SiO}_2 + 2\text{B}$	-۱۰۷/۹۹۰+۰/۰۴۳T	-۱۸/۷۸۶	-۳۷/۱۶۸	-۵۰/۰۵۲۲	-۶۴/۳۶۲
۱۲	$3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 = \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	۶۷/۶۰۰-۰/۲۷۵T	-۴۷۴/۹۷۵	-۴۱۹/۹۷۵	-۳۶۴/۹۷۵	-۲۸۲/۴۷۵
۱۳	$28\text{Al} + 12\text{WO}_3 + 6\text{B}_2\text{O}_3 + 12\text{Si} = 5\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} + 3\text{WSi}_2 + 6\text{WB} + 3\text{WB}_2$	-۱۲۱۴۶/۷۶۲+۱/۴۶T	-۹۲۶۶/۱۸۲	-۹۰۵۸/۱۸۲	-۹۸۵۰/۱۸۲	-۱۰۲۸۸/۱۸۲
۱۴	$\text{B}(\text{OH})_3 = \text{HBO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	۱۷/۱۱۹-۰/۰۴۴T	-	-	-	-
۱۵	$2\text{HBO}_2 = \text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	۶۱/۱۰۸-۰/۰۳۵T	-	-	-	-



دما 1300°C با سرعت گرمایش 20 min^{-1} نتوانسته است شرایط لازم برای تشكیل بورایدهای تنگستن را فراهم کند و تنها مقادیر خیلی جزئی از فازهای W_2B و WB را شکل می‌دهد که نشان دهنده اکتیویتهای پایین بور و عدم نفوذ پذیری لازم آن برای انجام واکنش‌های بورات جامد با تنگستن می‌باشد مخصوصاً برای WB_2 که نیاز به $66/0$ مولی بور برای تشكیل شدن دارد به همین دلیل اصلاً شکل نگرفته است. در ضمن مقداری از اکسیدهای بور احیا نشده با اکسید آلومینیم اسپینل $(9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3)\text{A}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ را تشكیل داده (شکل ۵) به همین دلیل پیک‌های مربوط به Al_2O_3 آزاد ضعیف هستند. با انجام مجدد تست آنالیز حرارتی در دما 1650°C (شکل ۷) یک پیک در حدود دما 1650°C مربوط به واکنش‌های بور و تنگستن و WB شکل‌گیری بورایدهای تنگستن بخصوص WB_2 و WB مطابق واکنش‌های ۷ و ۸ ظاهر می‌شود. آنالیز XRD در شکل ۸ تاییدکننده این موضوع است به طوری که نشان دهنده حذف کامل تنگستن و شکل‌گیری بورایدهای تنگستن است. بدین ترتیب می‌توان به خوبی نقش افزایش دما و زمان در بهبود واکنش‌های نفوذی بین اتم‌های بور و تنگستن و شکل‌گیری کامل تر بورایدهای تنگستن را نتیجه گرفت در ضمن فاز میانی W_2B با واکنش با بور به طور کامل، تبدیل به WB و (W_2B_5) شده است. وجود DTA یک پیک گرمایشی کوچک در 200°C در منحنی (شکل ۴ و ۷) مربوط به خروج آب مولکولی و تجزیه $\text{B}(\text{OH})_3$ به B_2O_3 است. لازم به ذکر است که $\text{B}(\text{OH})_3$ طی انجام دو واکنش ۱۴ و ۱۵ در دما 400°C کمتر از

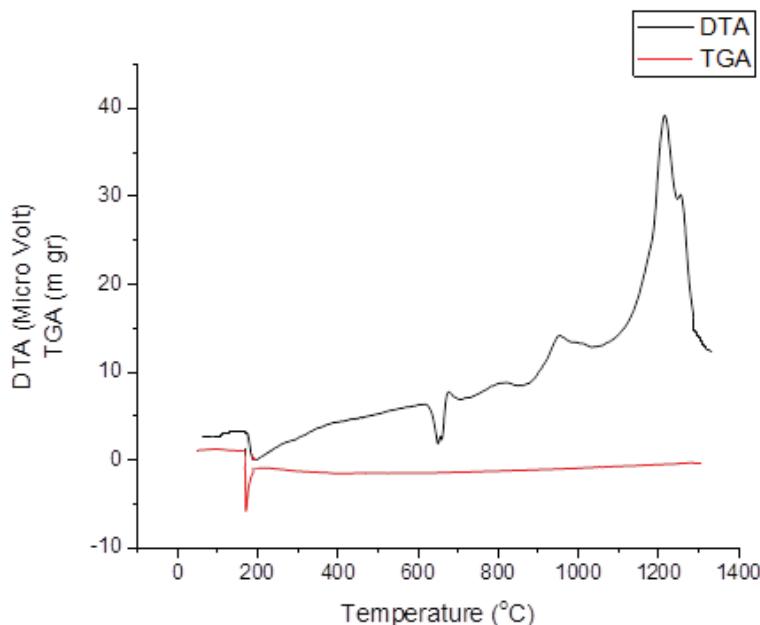
۲-۳- سیستم ABW

شکل‌های ۴ و ۵ که به ترتیب نتایج آنالیز حرارتی و XRD برای نمونه ABW را نشان می‌دهند، نشان دهنده حضور فاز تنگستن به عنوان فاز اصلی بوده و مقدار بورایدهایی که شکل می‌گیرند ناچیز است. دلیل این موضوع مربوط به عدم احیای بور توسط آلومینیم تا دما 1200°C است. بنابر این نیاز به انجام عملیات حرارتی در دماهای بالاتر جهت شکل‌گیری بورایدهای تنگستن است. لازم به ذکر است که ظاهر نشدن اکسید بور در طیف XRD محصولات بدست آمده می‌تواند به دلیل آمورف بودن آن باشد. نتایج ترمودینامیکی در شکل ۶ نشان می‌دهند که واکنش آزاد شدن تنگستن بواسطه احیاء آلومینوترمیک در دما 1000°C دارای تغییرات انرژی آزاد منفی تری نسبت به احیاء بور (واکنش‌های ۱ و ۵) می‌باشد به همین دلیل در طی واکنش‌های آلومینوترمیک ابتدا احیاء WO_3 شروع شده (پیک گرمایشی در دما 1000°C و سپس B_2O_3 شروع به احیاء می‌نماید (پیک گرمایشی در دما 1200°C). احیاء همزمان اکسید بور و اکسید تنگستن توسط Al و شکل‌گیری مقداری بورایدهای تنگستن (واکنش‌های ۱، ۵ و ۹) باعث شده تا در دما 1200°C یک پیک نسبتاً قوی ظاهر شود. لازم به ذکر است که ترمودینامیک تنها احتمال انجام واکنش‌ها را پیش‌بینی می‌کند اما راجع به سینتیک واکنش‌ها بحثی ندارد. بررسی‌ها نشان داده است که سینتیک پیشرفت واکنش‌های موجود در سیستم دوتایی (B-W)، بر حسب زمان به صورت S شکل بوده که نشان دهنده وابستگی واکنش‌ها به نفوذ اتم‌ها طی دما و زمان مشخص می‌باشد [۲۵]. بنابر این عملیات حرارتی تا

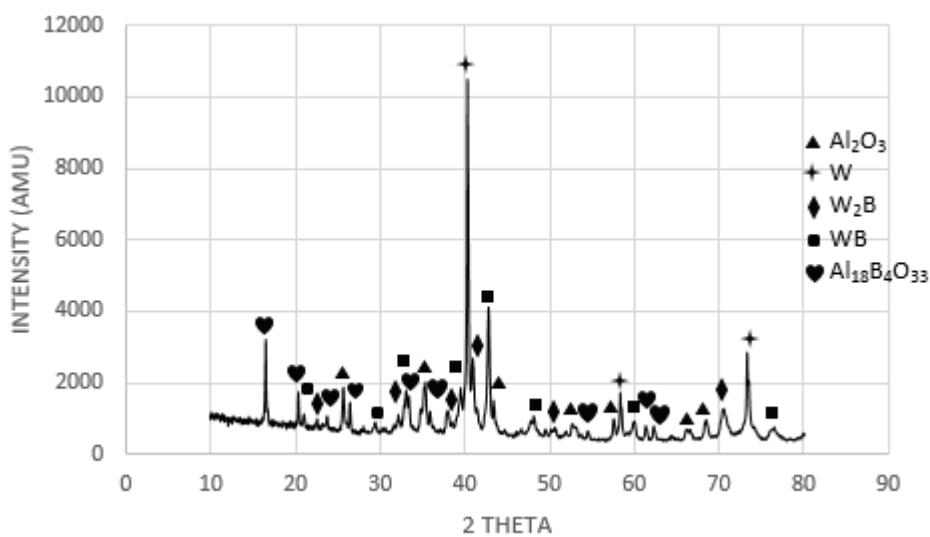


آسیاکاری است که در ضمن عملیات حرارتی DTA تجزیه می‌شود. وجود یک کاهش وزن در منحنی TG در شکل‌های ۴ و ۷ دلیل بر خروج آب است.

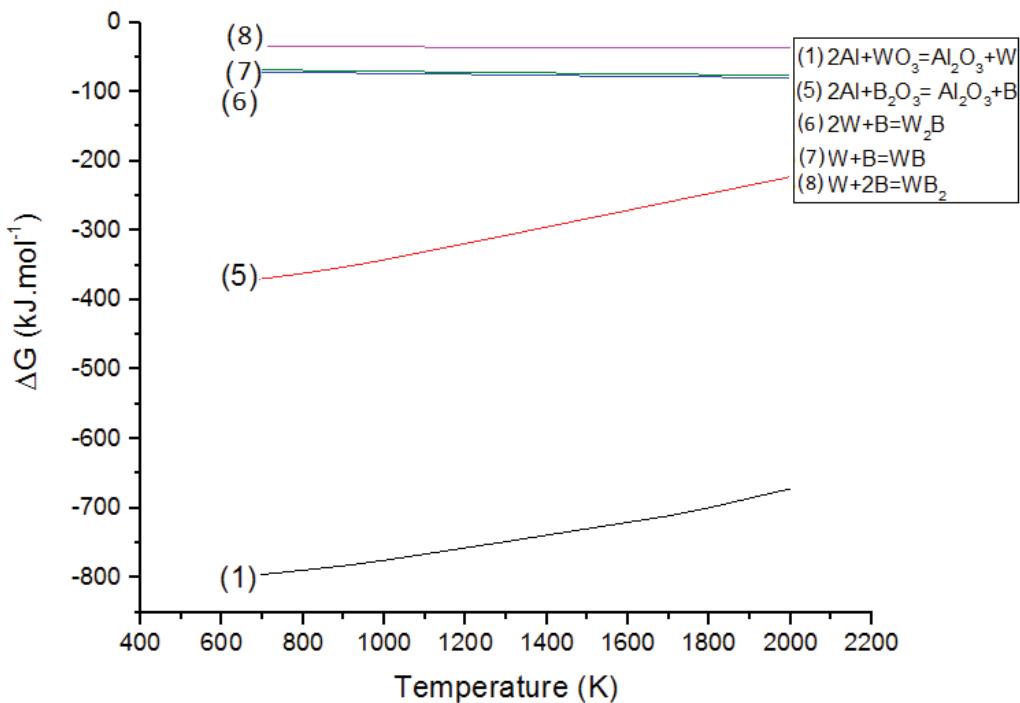
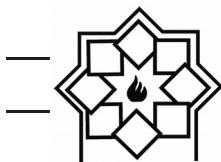
تبدیل به B_2O_3 می‌شود [۲۶]. نتایج XRD از مخلوط اولیه‌ی آسیاکاری شده در ۱۰ ساعت (شکل ۹) تایید کننده‌ی تشکیل هیدرواکسید بور (OH)₃B در ضمن



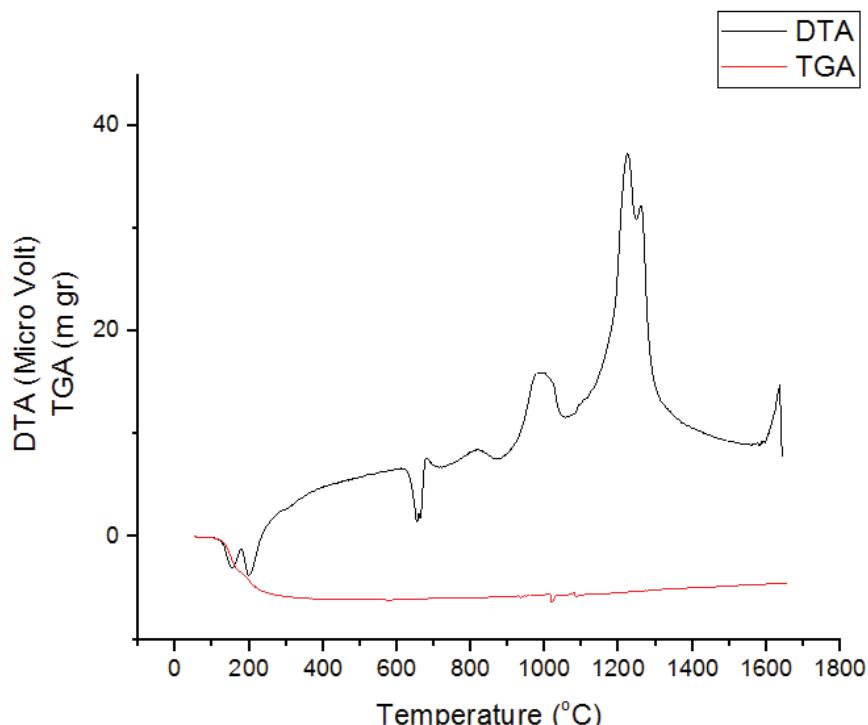
شکل ۴- آنالیزهای DTA و TGA تا دمای $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ و سرعت گرمایشی $20\text{ }\text{min}^{-1}$ تحت اتمسفر آرگون در سیستم ABW



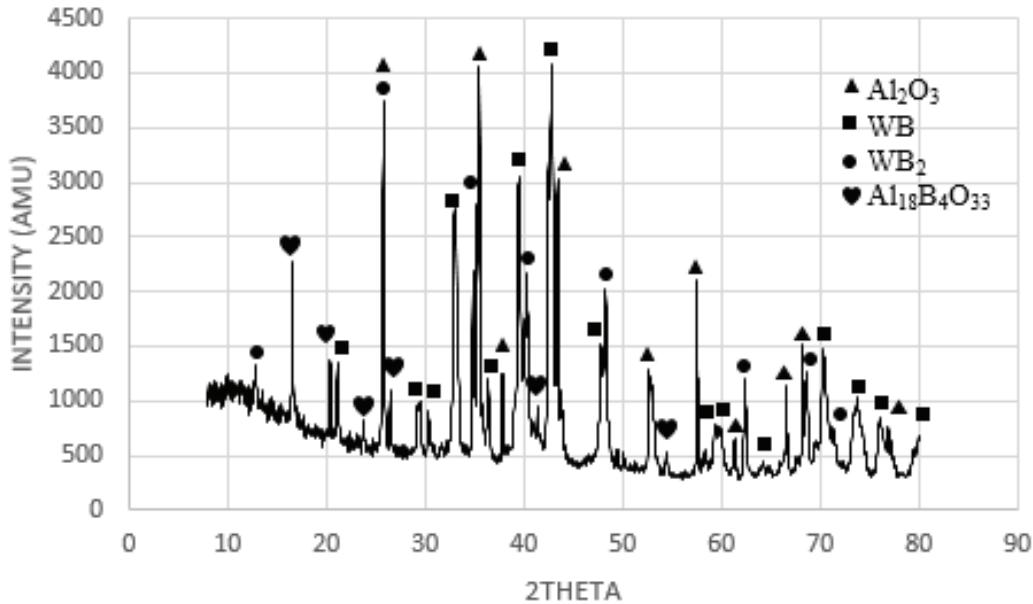
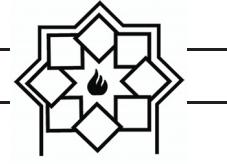
شکل ۵- آنالیز XRD نمونه DTA و TGA تا دمای $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ و سرعت گرمایشی $20\text{ }\text{min}^{-1}$ تحت اتمسفر آرگون در سیستم ABW



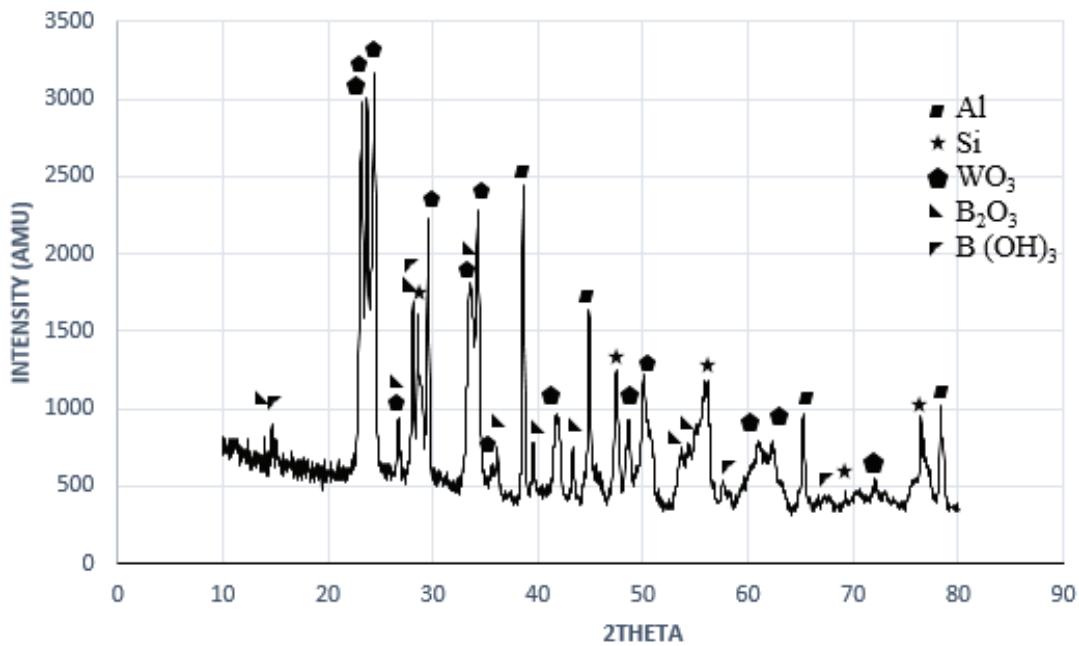
شکل ۶- تغییرات انرژی آزاد واکنش‌ها در سیستم سه تایی ABW به عنوان تابعی از دما.



شکل ۷- آنالیزهای DTA و TGA تا دمای 1650°C و سرعت گرمایشی $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ تحت اتمسفر آرگون در سیستم ABW



شکل ۸- آنالیز XRD نمونه DTA و TGA تا دمای 1650°C . min $^{-1}$ و سرعت گرمایش $20^{\circ}\text{C}.$ min $^{-1}$ تحت اتمسفر آرگون در سیستم ABW



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

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

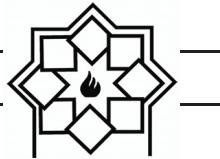
مطابق نتایج XRD برای مخلوط ABSW آسیاکاری

۳-۳- سیستم ABSW



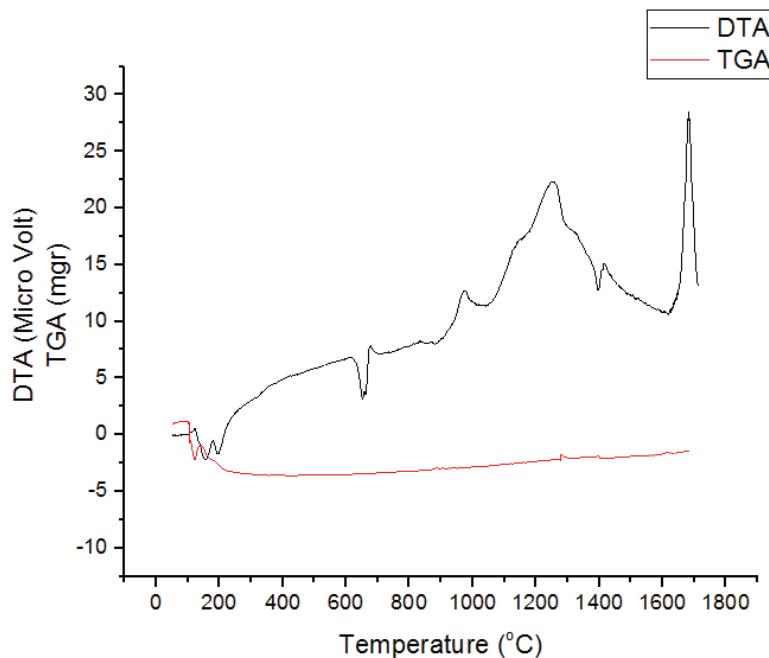
همین دلیل پیک شکل گرفته در این محدوده دمایی (1400°C - 1100°C) دارای شدت بالا و نسبتاً گسترده می‌باشد. پیک گرمایگیر در حدود دمایی 1450°C می‌تواند مربوط به شکل‌گیری فاز مولایت باشد. پیک گرمایی شکل گرفته در دمای حدود 1650°C مربوط به شکل‌گیری بورایدهای تنگستن بخصوص WB_2 و WB مطابق واکنش‌های ۷ و ۸ است. علت قوی‌تر بودن این پیک نسبت به سیستم ABW می‌تواند به دو دلیل باشد. ۱- بالاتر بودن دما در سیستم ABSW (1700°C) درحالی که در سیستم ABW سیستم از 1650°C بالاتر نرفته و قطع شده است. (لازم به ذکر است حداً کثر دمای قابل دسترس در سیستم آنالیز حرارتی 1700°C می‌باشد). ۲- می‌توان گفت با حضور Si در سیستم ABSW شرایط ترمودینامیکی و سینتیکی احیای بور و شکل‌گیری بورایدهای تنگستن آسانتر می‌شود و به همین دلیل دیگر شکل‌گیری فاز $\text{A}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ را نداریم در حالیکه برای سیستم ABW حتی تا دمای 1650°C هنوز فاز اسپینل $\text{A}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ پایدار است و طیف XRD آن را نشان می‌دهد (شکل ۸). با توجه به شکل ۱۲ که آنالیز XRD نمونه‌ی آنالیز حرارتی شده را نشان می‌دهد. فازهای WB_2 , WSi_2 , WB , Al_2O_3 و $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (مولایت) در ضمن حرارت دهی شکل گرفته‌اند. مطابق منحنی DTA در شکل ۱۰ با افزایش دما، مرتب شیب منحنی DTA افزایش می‌یابد که می‌تواند مربوط به شدت گرفتن واکنش‌های آلمینوترمیک و سیلیسیوترمیک و شکل‌گیری همزمان فاز آلمینا، مولایت و فازهای سیلیسید و بوراید تنگستن

مقدار خیلی جزئی از B_2O_3 در اثر جذب رطوبت به $\text{B}(\text{OH})_3$ تبدیل شده است. مطابق نتایج بدست آمده می‌توان دریافت که انرژی اکتیواسیون بالاتری برای شروع واکنش‌ها لازم است (انرژی اکتیواسیون حرارتی). در حقیقت با آسیاکاری علاوه بر همگن سازی پودر، ناپایداری ترمودینامیکی آن به واسطه‌ی ذخیره سازی انرژی‌های کرنشی الاستیکی و پلاستیکی و تنش‌دار شدن ذرات، افزایش می‌یابد که زمینه‌ساز انجام بهتر واکنش‌های آلمینوترمیک و واکنش‌های تشکیل بورایدها و سیلیسیدهای تنگستن در مرحله‌ی بعدی می‌باشد. در حقیقت دمای لازم برای انجام واکنش‌ها به دلیل ایجاد شرایط سینتیکی بهتر، کاهش می‌یابد. برای اینکه کامپوزیت بتواند از مزیت‌های سیلیسیدها و بورایدهای تنگستن به طور همزمان برخوردار باشد مخلوط ABSW با ترکیب درصد وزنی داده شده در جدول ۲ تهیه گردید. شکل ۱۰ نتایج آنالیزهای DTA-TGA انجام شده بر روی مخلوط فوق بعد از آسیاکاری ASW را نشان می‌دهد که نتایج مربوط به سیستم‌های ABW و ABW را تایید می‌نماید. با در نظر گرفتن داده‌های ترمودینامیکی جدول ۳ و شکل ۱۱ تا 1000°C واکنش آزاد شدن تنگستن (واکنش‌های ۱ و ۱۰) و از 1100°C تا 1400°C هم پوشانی واکنش‌های آلمینوترمیک مربوط به آزاد شدن بور (واکنش‌های ۵ و ۱۱)، شکل‌گیری مقداری بورایدهای تنگستن بخصوص W_2B و WB مطابق واکنش‌های ۶ و ۷، واکنش‌های حالت جامد بین تنگستن و سیلیسیم (واکنش‌های ۲ و ۳) و شکل‌گیری سیلیسیدها مطابق واکنش ۴ را داریم. به

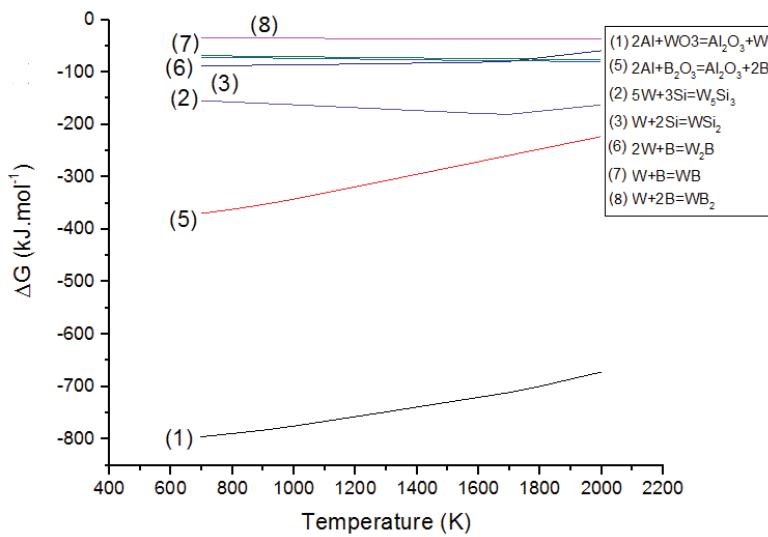
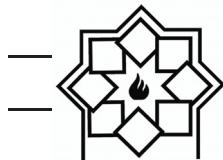


دخالت سیلیسیم در احیاء اکسید تنگستن یا اکسید بور و شکل‌گیری SiO_2 و در مرحله‌ی بعدی واکنش با Al_2O_3 باشد (واکنش‌های ۱۰ تا ۱۲). در سیستم ABSW نیز مشابه سیستم ABW به دلیل وجود هیدرواکسید بور در داخل مخلوط اولیه و تجزیه‌ی آن باعث ایجاد یک پیک گرمگیر در 200°C و یک کاهش وزن در منحنی TG شده است. لازم به ذکر است که میزان کاهش وزن در اینجا به دلیل کاهش غلظت $\text{B}(\text{OH})_3$ در داخل مخلوط مواد اولیه کمتر است.

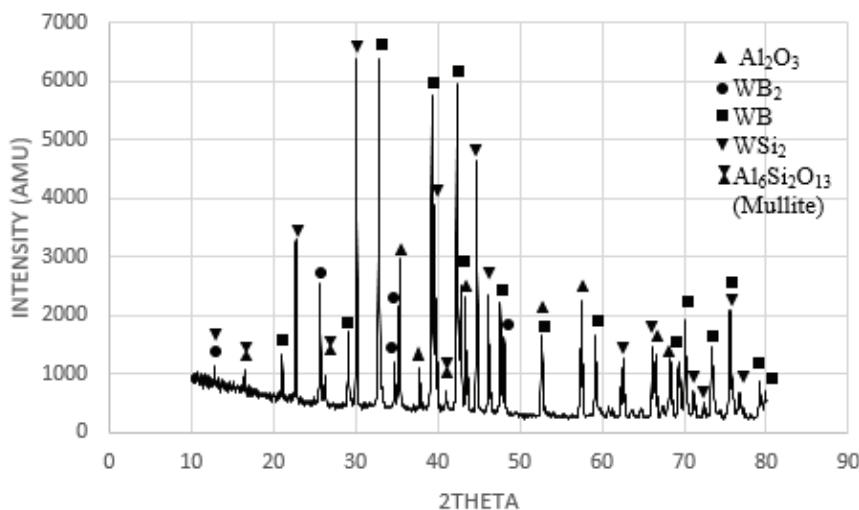
توسط واکنش‌های ۹، ۱۲ و ۱۳ برای رسیدن به واکنش DTA و XRD با مقایسه نتایج XRD و ASW و نتایج ترمودینامیکی در دو سیستم سه تایی ASW و ABSW با سیستم چهارتایی ABSW می‌توان دریافت که پیک‌های گرمایشی در محدوده دمایی 900°C تا 1300°C در شکل‌های ۱ و ۱۰ مربوط به شکل‌گیری سیلیسیدهای تنگستن و محدوده دمایی 1100°C تا 1650°C مطابق شکل‌های ۷ و ۱۰ می‌تواند مربوط به شکل‌گیری بوراییدهای تنگستن باشد. لازم به ذکر است که تشکیل مولایت در این سیستم می‌تواند به دلیل



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



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

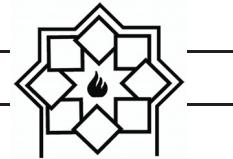


شکل ۱۲- آنالیز XRD نمونه DTA و TGA تا دمای $20^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ و سرعت گرمایش 1700°C در سیستم ABSW

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

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

¹⁰ Merzhanov
¹¹ Munir
¹² Anselmi



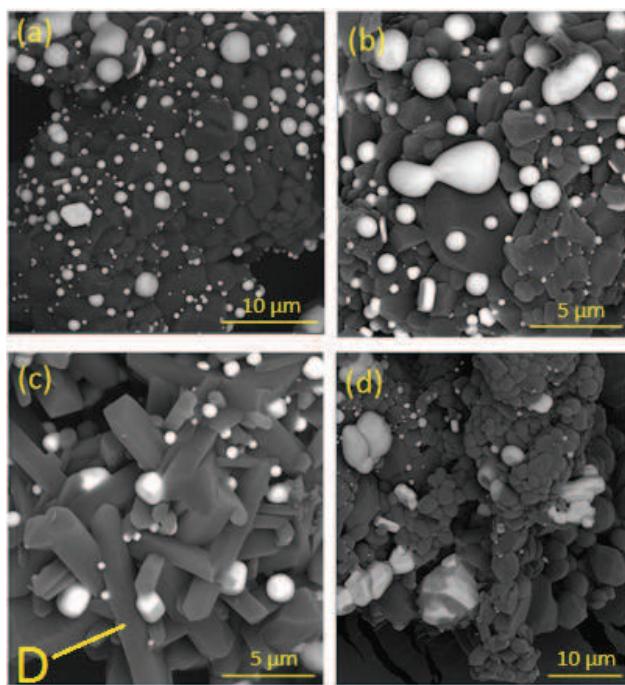
$$\Delta H^\circ_{298} = (\Delta H^\circ_{WB2} + \Delta H^\circ_{WSi2} + 3\Delta H^\circ_{Al2O3}) - (2\Delta H^\circ_{WO3} + \Delta H^\circ_{B2O3}) \quad (1)$$

$$\Delta H^\circ_{298} = \int_{298}^{T_{ad}} C_p^S dT_{WB2} + \int_{298}^{T_{ad}} C_p^S dT_{WSi2} + 3 \int_{298}^{T_{ad}} C_p^S dT_{Al2O3} \quad (2)$$

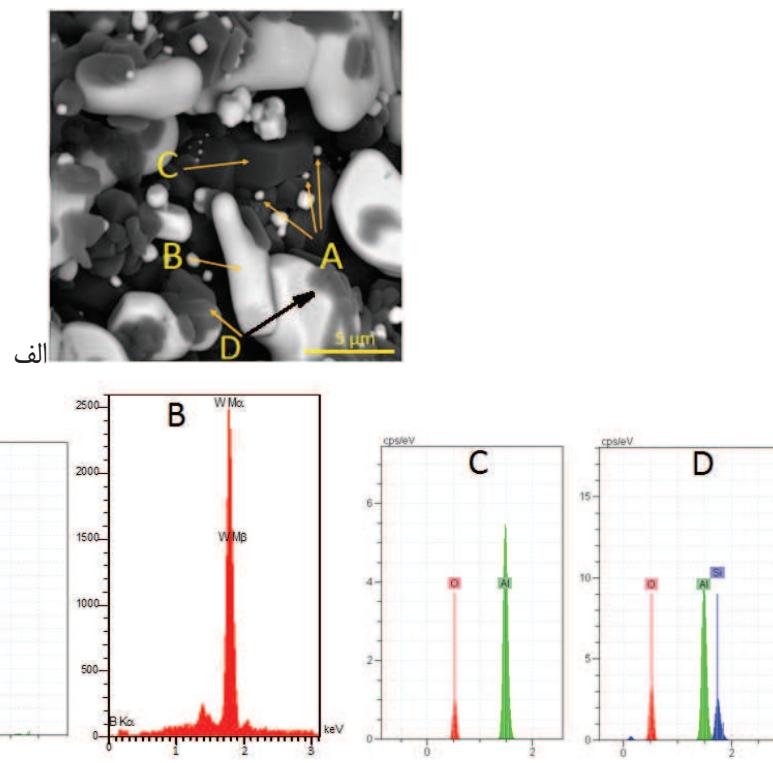
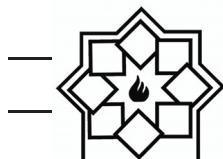
$$438.04T + 0.034T^2 + 10730000T^{-1} = 2387963.0 \quad (3)$$

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

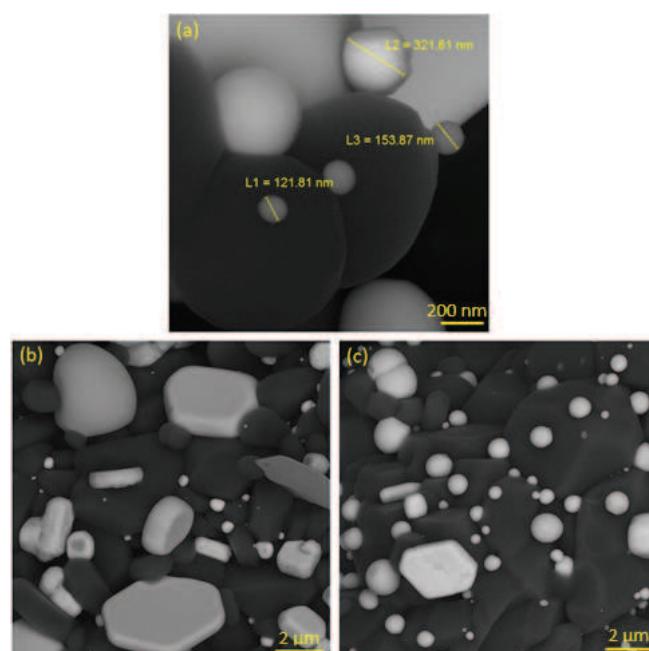
شکل ۱۳ تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های ABSW که مورد آنالیز حرارتی قرار گرفته است را نشان می‌دهد. مطابق شکل فوق توزیع یکنواختی از فازهای استحکام دهنده در زمینهٔ آلومینا و مولایت مشاهده می‌شود. نتایج آنالیز EDS (شکل ۱۴ و جدول ۶) نشان دهندهٔ این است که ذرات ریز و کروی، سیلیسید تنگستن بوده (نقاط A) اما دانه‌های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



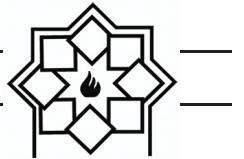
شکل ۱۳- تصاویر SEM از ریزساختار قسمت‌های مختلف کامپوزیت تولید شده طی عملیات حرارتی تا دمای ۱۷۰۰ °C و سرعت گرمایش $20 \text{ }^{\circ}\text{C. min}^{-1}$ تحت اتمسفر آرگون در سیستم ABSW.



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



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



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

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

مراجع

- [۱] سرامیک‌های سازه‌ای دما بالا، دکتر مهدی کلانتر، ۱۳۸۷، انتشارات دانشگاه یزد.
- [۲] مواد مرکب بر پایه‌ی سرامیک‌ها (فرآیندهای ساخت، خواص و کاربرد)، دکتر مهدی کلانتر، ۱۳۹۴، انتشارات دانشگاه یزد.
- [۳] K. Nihara, J. Ceram. Soc. Jpn. 99, 1991, Pages 974–982.
- [۴] William D. Callister, David G. Rethwisch, “Materials science and engineering”, 9th edition, 2013.
- [۵] S. K. Mishra, V. Gokul, S. Paswan, “Alumina-titanium diboride in situ composite by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) dynamic compaction: Effect of compaction pressure during synthesis”, Materials, Volume 43, 2014, Pages 19–24.

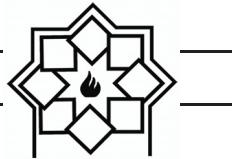
۴- نتیجه‌گیری

- در ضمن فرآیند آسیاکاری تا ۱۰ ساعت هیچ گونه فاز جدیدی برای هیچ کدام از نمونه‌ها شکل نمی‌گیرد.
- در سیستم ASW، طی فرآیند احتراقی آلومینوترومیک، تحت اتمسفر آرگون، سیلیسیدهای تنگستن در کنار فاز آلومینا، در محدوده‌ی دمایی ($900-1300^{\circ}\text{C}$) شکل می‌گیرند.
- در سیستم ABW، تا دمای 1300°C ، طی فرآیند احتراقی آلومینوترومیک، تنگستن فاز اصلی بوده و مقدار تشكیل بورایدهای تنگستن محدود می‌باشد. با افزایش دما تا 1650°C ، بورایدهای تنگستن در کنار فاز آلومینا، شکل گرفته و فاز تنگستن به طور کامل حذف می‌شود.
- نوع ترکیبات بورایدی تنگستن نسبت به سیلیسید تنگستن بالاتر است.
- در سیستم ABSW طی فرآیند سنتر احتراقی تا دمای 1700°C ، تحت اتمسفر آرگون و سرعت گرمایشی $(\text{Al}_2\text{O}_3 + 20^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$ $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} + \text{WSi}_2 + \text{WB}_2 + \text{WB}$ می‌گیرد و دانه‌های بوراید و سیلیسیدهای تنگستن بخوبی توسط آلومینا و مولایت غلاف شده اند و دانه‌های بوراید تنگستن نسبت به سیلیسید تنگستن درشت‌تر بوده و حالت کشیده‌تری دارند. محدوده‌ی دمایی شکل گیری سیلیسیدهای تنگستن $(900-1300^{\circ}\text{C})$ کمتر از بورایدهای تنگستن $(1300-1650^{\circ}\text{C})$ می‌باشد.

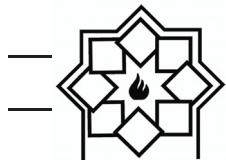
- مطابق نتایج محاسبات ترمودینامیکی برای سیستم‌های ABSW و ABW دمای جبهه‌ی احتراق در شرایط بی درو به ترتیب حدود K ۴۲۴۰، ۴۰۷۰ و



- second edition 1998 in California, USA.
- [12] Jonathan Salem, Greg Hilmas, William Fahrenholtz "Mechanical properties and processing of ceramic binary, ternary, and composite Systems", Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 29, Issue 2, 2008.
- [13] V. I. Zmii, A. P. Patokin, V. L. Khrebtov and B. M. Shirokov, "Molybdenum-based oxidation-resistant $\text{MoSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{WSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ coatings.", Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 47, No. 11-12, 2008, Pages 693-697.
- [14] J. Lapin, M. Štamborská, T. Pelachová, O. Bajana, "Fracture behaviour of cast in-situ TiAl matrix composite reinforced with carbide particles", Materials Science and Engineering: A, Volume 721, 2018, Pages 1-7.
- [15] Hamed Roghani, Seyed Ali Tayebifard, Asghar Kazemzadeh, Leila Nikzad, "Phase and morphology studies of $\text{B}_4\text{C}\text{-SiC}$ nanocomposite powder synthesized by MASHS method in B_2O_3 , Mg, C and Si system", Advanced Powder Technology, Volume 26, Issue 4, 2015, Pages 1116–1122.
- [6] Shigeki Otani, Yoshio Ishizawa, "Preparation of WB_{2-x} single crystals by the floating zone method", Journal of Crystal Growth, Volume 154, Issues 1–2, 1995, Pages 81-84.
- [7] Reza Mohammadi, Andrew T. Lech, Miao Xie, Beth E. Weaver, Michael T. Yeung, Sarah H. Tolbert, and Richard B. Kaner, "Tungsten tetraboride, an inexpensive superhard material", Proc Natl Acad Sci U S A, Vol 108, No. 27, 2011, Pages 10958–10962.
- [8] C. L. Yeh, J. A. Peng, "Fabrication of $\text{WSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{W}_5\text{Si}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ composites by combustion synthesis involving thermite reduction", Ceramics International, Volume 42, Issue 12, 2016, Pages 14006–14010.
- [9] P. J. Meschter, D. S. Schwartz, Silicide-matrix materials for high temperature applications, J. Miner. Met. Mater. Soc, Vol 41, 1989, Pages 52–55.
- [10] J. J. Petrovic, A. K. Vasudevan, Key developments in high temperature structural silicides, Mater. Sci. Eng. A, Vol 261, 1999, Pages 1–5.
- [11] S. T. Peters, "Handbook of composites",



- Zhang, Tingshun Jiang, Cangsheng Li, "Effect of carbon nanotube addition on friction coefficient of nanotubes/hydroxyapatite composites.", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Volume 20, Issue 2, 2014, Pages 544-548.
- [21] C. F. Feng and L. Froyen, "In situ P/M Al/(ZrB₂+Al₂O₃) MMCs : Processing, Microstructure and Mechanical Characterization," Acta Mater, Vol 47, No. 18, 1999, Pages 4571–4583.
- [22] Tawat Chandee, Jessada Wannasin and Sutham Niyomwas, "Synthesis of WSi₂ and W₂B intermetallic compound by in-situ self-propagating high-temperature synthesis reaction", Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol 122 ,No. 6,Pages 496-501, 2014.
- [23] C. L. Yeh, C. H. Kang, "Formation of WB₂/mullite composites by reduction-based combustion synthesis with Al and Si as reductants and excess B₂O₃ addition", Ceramics International, Volume 43, Issue 13, 2017, Pages 9968-9972.
- [24] Outokumpu HSC Chemistry® for windows, version HSC 4.1. Finland, Outokumpu Research Oy, 1999.
- [16] F. Farhadinia, A. Sedghi, and M. T. Nooghani, "properties of an Al/(Al₂O₃+TiB₂+ZrB₂) hybrid composite manufactured by powder metallurgy and hot pressing.", Journal of Applied Mechanics and Technical Physics, Vol. 58, No. 3, 2017,Pages 454–460.
- [17] A. Amiri-Moghaddam, M. Kalantar, "In-situ synthesis of WC-X%Co composite in the WO₃-Co₃O₄-C system by carbothermal reduction method." Journal of the Australian Ceramic Society, Volume 53, Issue 2, 2017, Pages 839–845.
- [18] N. M. Rendtorff, G. Suárez, Y. Sakka, E. F. Aglietti, "Dense mullite zirconia composites obtained from the reaction sintering of milled stoichiometric alumina zircon mixtures by SPS" , Ceramics International, Volume 40, Issue 3, 2014, Pages 4461-4470.
- [19] S. Hasani, M. Panjepour, M. Shamanian, "A study of the effect of aluminum on MoSi₂ formation by self-propagation high-temperature synthesis", Journal of Alloys and Compounds, Volume 502, Issue 1, 2010, Pages 80–86.
- [20] Qian Zhao, Yalong Shen, Meiru Ji, Lei



- [25] J. Ghorbantabar Omran, M. Shariftabar, M.Shafiee Afarani, “On the self-propagating high-temperature synthesis of tungsten boride containing composite powders from $\text{WO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ system” Ceramics International, Vol 44, Issue 12, 2018, Pages 14355-14362.
- [26] F. Sevim, F. Demir, M. Bilen, H. Okur, Kinetic analysis of thermal decomposition of boric acid from thermogravimetric data, Korean J. Chem. Eng, Vol 23, 2006, Pages 736-740.
- [27] A. G. Merzhanov, “combustion processes that synthesize materials”, Journal of Materials Processing Technology, Vol 56, 1996, Pages 222-241.
- [28] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, “Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Hard Materials”, Handbook of Ceramic Hard Materials, 2000, Pages 322-373.