

## تأثير عوامل گاززای کربنات کلسيم و سلولز در توليد فوم کامپوزيتی TiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به روش سنتز احتراقي

سیده فاطمه شمس<sup>۱</sup>، جلیل وحدتی خاکی<sup>۲</sup>، احد ضابط<sup>۳</sup>

### چکیده

در این پژوهش برای بدست آوردن فوم کامپوزیتی TiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با تخلخل بالا (حدود ۸۰٪) از روش افزودن عوامل گاززا به مخلوط پودرهای واکنش دهنده و سپس سنتز احتراقي نمونه های خام استفاده شده است. پودرهای اکسید تیتانیم (رتیل)، آلومینیوم فلزی و گرافیت به عنوان مواد اولیه به کار گرفته شده اند. پس از تهیه ترکیب استکیومتری از این مواد، مقادیر مختلفی از دو ماده کربنات کلسیم یا سلولز به عنوان عوامل گاززا به این مخلوط پودری افزوده شده و در فشارهای مختلف تحت پرس هیدرولیک قرار داده شده است. قرص های خام تهیه شده در فر مایکروویو خانگی (توان ۹۰۰ W) قرار داده شده است تا تحت سنتز احتراقي فعال شده با مایکروویو، فوم های کامپوزیتی مورد نظر حاصل شوند. مشاهده شد با افزایش میزان هر دو نوع ماده گاززا در یک فشار پرس ثابت، درصد تخلخل نمونه های سنتز شده افزایش یافته است. از طرفی با افزایش فشار پرس روی نمونه های خام اولیه، درصد تخلخل نمونه های سنتز شده کاهش پیدا کرده است. همچنین در یک فشار پرس ثابت، مقادیر تخلخل فوم های حاصل شده در حضور عامل گاززای سلولز بیشتر از کربنات کلسیم بوده است. نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، نشان دهنده تولید کامپوزیت های TiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در حین انجام آزمایشات بوده است. در ارزیابی میکروسکوپی نمونه های سنتز شده حاوی کربنات کلسیم با آنالیز SEM، به این نتیجه رسیدیم که با افزایش میزان این ماده گاززا علاوه بر افزایش درصد تخلخل نمونه ها، مورفولوژی حفرات به تدریج از حالت بسته به باز تغییر می یابند.

واژه های کلیدی: کامپوزیت TiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با تخلخل بالا، سنتز احتراقي، مواد گاززا، کربنات کلسیم، سلولز

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه فردوسی مشهد [hania.shams@yahoo.com](mailto:hania.shams@yahoo.com)

<sup>۲</sup> استاد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه فردوسی مشهد

<sup>۳</sup> استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه فردوسی مشهد

## مقدمه

سنتز احتراقی یا سنتز دمای بالای خود پیش رونده یک روش پیشنهادی برای تولید سرامیک های پیش رفته، کامپوزیت های سرامیکی و ترکیبات بین فلزی است و به یک واکنش شیمیایی بسیار گرمازا بستگی دارد که پس از اعمال یک پالس کوتاه انرژی برای شروع واکنش خود پیش رونده می شود. تخلخل در محصولات سنتز شده معمولاً توسط این عوامل تعیین می شود:

۱) دانسیته اولیه یا دانسیته خام قرص پودری

۲) تغییر در حجم بین مواد اولیه و محصولات

۳) تبخیر ناخالصی ها در دماهای بالا در طی فرایند

۴) مهاجرت الکترونی

مواد با تخلخل بالا (بیشتر از ۶۰٪) می توانند با بکارگیری سنتز احراقی هنگامی که مواد اولیه و محصولات در حالت جامد باقی بمانند تولید شوند و این به طور وسیعی نتیجه تخلخل اولیه در قرص پودری واکنش نکرده است. اگر دمای احتراق از دمای ذوب یکی یا تعدادی از مواد اولیه یا محصولات تجاوز کند، منجر به شدت بالای چگالش می شود. جریان مواد اولیه و/یا محصولات مذاب به خاطر اثر موینگی و جاذبه مخصوصاً اگر تفاوت چشمگیری در دانسیته قسمت های مذاب و جامد باشد، منجر به چگالش نمونه می شود به این معنا که حفرات با مذاب پر می شوند. یک عامل گاززا می تواند با ورود به جبهه احتراق به طور طبیعی بر وقوع چگالش برای چنین سیستم هایی غلبه کند. برای اینکه عامل گاززا در افزایش تخلخل محصول مؤثر واقع شود، باید ویسکوزیته مذاب تولید شده در موج احتراق دارای مقدار بهینه ای از مقاومت در برابر انتقال گاز درون فاز مایع باشد. اگر ویسکوزیته بسیار بالا باشد، گاز با مقاومت زیادی مواجه می شود و در حین انجماد در مایع گیر می افتد. این باعث ایجاد حفرات کشیده یا خیلی بزرگ و حفرات در هم ریخته نامطلوب در محصول می شود. بالعکس اگر ویسکوزیته بسیار پایین باشد، گاز با یک مقاومت کم مواجه می شود و به آسانی در میان مایع جریان می یابد. این باعث ایجاد افزایش ناچیز یا صفر در تخلخل محصول می شود. مقدار بهینه ای برای میزان مایع تولید شده در جبهه واکنش وجود دارد که باعث افزایش مؤثر در تخلخل محصولات می شود. مقدار بالای مایع تولید شده در جبهه واکنش منجر به چگالش شدید محصول می شود در صورتی که مقدار کم مایع، گاز روان را به دام نخواهد انداخت [۱]. در برخی موارد، در حین سنتز احتراقی تولید گاز به طور چشمگیری اتفاق می افتد که ناشی از گاززایی ناخالصی های بسیار فرار و گازهای جذب سطحی شده به پودر واکنش دهنده یعنی مخلوط تیتانیم و کربن سیاه است. در موارد دیگر عوامل گاززای جدید به طور هدفمند به مخلوط واکنش دهنده اضافه می شوند. عوامل گاززای ایده آل دارای دمای تجزیه ای در حدود دمای احتراق واکنش هستند، در نتیجه گازها به داخل جبهه ویسکوز واکنش آزاد می شوند تا به تشکیل حفرات کمک کنند. اگر گاز تولید شده جلوی جبهه واکنش به خاطر تفاوت چشمگیر دمای تجزیه و احتراق باشد، افزایش ناچیز یا صفر در تخلخل محصول خواهیم داشت. از آن جا که تجزیه معمولاً یک فرایند گرماگیر است عامل گاززای انتخابی نباید به طور چشمگیری در واکنش سنتز احتراقی دخالت کند یا آن را به تعویق بیندازد به این معنا که گرمای تولید شده از واکنش سنتز احتراقی گرمازا باید خیلی بیشتر از گرمای مورد نیاز برای تجزیه عامل گاززا باشد. واکنش در مواردی که عامل گاززا به عنوان یک رقیق کننده یا فروبرنده حرارت قابل توجه عمل می کند می تواند قبل از رسیدن به تبدیل کامل کوئچ شود. سیستم واکنش باید با یک سرعت سوختن نسبتاً بالا (موج احتراق صفحه ای و پایدار) پیشروی کند تا اثرات اتلاف حرارتی از جبهه واکنش مینیمم شود [۱]. مواد سنتز احتراقی شده متخلخل کاندیدای استفاده به عنوان تجهیزات پزشکی

در محدوده ایمپلنت‌های دندان‌انی تا استخوانی و ایمپلنت‌های جانشین مفاصل و همچنین کاربردهای دیگری چون مبدل‌های حرارتی، سیستم‌های نگهدارنده کاتالستی، میکروفیلترها و مواد استحکام بالای خیلی سبک وزن هستند [۱]. در این جا یک کاربرد نوین سنتز احتراقی مورد بررسی قرار گرفته است که شامل افزودن مقادیر خاصی مواد گاززا است. مواد گاززا به هدف افزایش بیشتر تخلخل کلی و تخلخل‌های متصل بهم محصولات واکنش SHS افزوده می‌شوند. پس از افزودن مواد گاززا، یک محصول واکنش SHS با تخلخل بسیار بیشتر یعنی سرامیک با تخلخل بالا که تخلخل‌های آن می‌تواند حدود ۸۰٪ باشد، بدست خواهد آمد.

## مواد و روش تحقیق

هدف این تحقیق تولید کامپوزیت  $TiC/Al_2O_3$  با تخلخل بالا (حدود ۸۰٪) است. مواد اولیه شامل پودرهای گرافیت ( $\mu m >$  ۴۵)، آلومینیوم فلزی (خلوص ۹۹/۹٪ و  $\mu m >$  ۴۵) و اکسید تیتانیوم (رتیل) هستند که در کنار آن‌ها در برخی نمونه‌ها از کربنات کلسیم و در برخی دیگر از خاک اره ( $\mu m >$  ۵۳) به عنوان عوامل گاززا استفاده شده است. ترکیبات تشکیل دهنده سلول چوب شامل: کربوهیدرات‌ها، لیگنین، مواد استخراجی و ترکیبات معدنی هستند. کربوهیدرات‌های موجود در چوب عمدتاً از سلولز و همی سلولزها تشکیل شده‌اند. دیواره سلولی اولیه گیاهان سبز عمدتاً از سلولز ساخته شده و دیواره ثانویه شامل سلولز با مقادیر متغیری از لیگنین است. بنابراین سلولز جزء اصلی چوب است. در اغلب گونه‌ها حدود ۴۰ تا ۴۵٪ چوب خشک، سلولز است. سلولز یک ترکیب آلی است که دارای فرمول شیمیایی  $C_6H_{10}O_5$  است [۲]. بنابراین در محاسبات ترمودینامیکی، برای خاک اره فرمول شیمیایی سلولز در نظر گرفته شده است. لازم به ذکر است قبل از انجام آزمایشات به منظور رطوبت زدایی، خاک اره به مدت ۷۲ ساعت در دمای ۱۰۳ درجه سانتیگراد قرار داده شده است [۲]. پس بر اساس آن چه از مروری بر منابع مطالعاتی حاصل شد، خاک اره همان سلولز در نظر گرفته شده است. به نسبت‌های استکیومتری واکنش مقابل  $3TiO_2 + 3C + 4Al \rightarrow 3TiC + 2Al_2O_3$  از پودرهای گرافیت، آلومینیوم و اکسید تیتانیوم وزن کرده و در یک محفظه پلاستیکی به همراه ۱۰ ساچمه فولادی با قطر ۵ میلی متر قرار داده و به صورت دستی آنقدر هم زده شد تا مخلوط پودری همگن حاصل شده است. مخلوط‌های پودری شامل مقادیر مختلف از مواد گاززای کربنات کلسیم یا خاک اره تهیه شده است. سپس مقادیر ۳ گرمی از این مخلوط‌های پودری که شامل یکی از عوامل گاززای کربنات کلسیم و خاک اره بودند، توسط دستگاه پرس هیدرولیک تحت چندین فشار پرس مختلف به قرص‌هایی از مواد اولیه تبدیل شده‌اند. سپس هر نمونه جداگانه در مرکز فرمایکروویو خانگی و در توان ثابت ۹۰۰ W قرار داده شده و میخ فولادی خمیده ای روی سطح نمونه جاسازی شده است تا به ایجاد جرقه در سطح نمونه کمک کند. پس از آن که نمونه مشتعل شده و سنتز احتراقی شروع شده، فرمایکروویو خاموش شده تا سنتز به صورت خود پیش رونده کل نمونه‌ها را در بر گیرد.

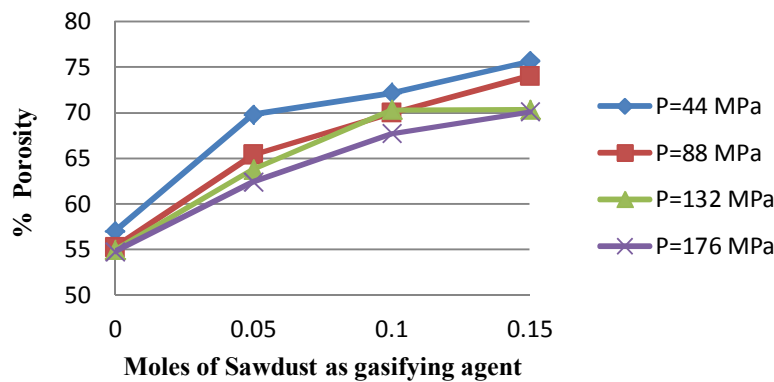
## نتایج و بحث

اعداد گزارش شده به عنوان درصد تخلخل، از میانگین داده‌های دو بار آزمایش حاصل شده است. در مورد ماده گاززای خاک اره ابتدا در فشارهای ۴۴، ۸۸، ۱۳۲ و ۱۷۶ مگاپاسکال نمونه‌هایی را با مقادیر محافظه کارانه ۰، ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۱۵ مول

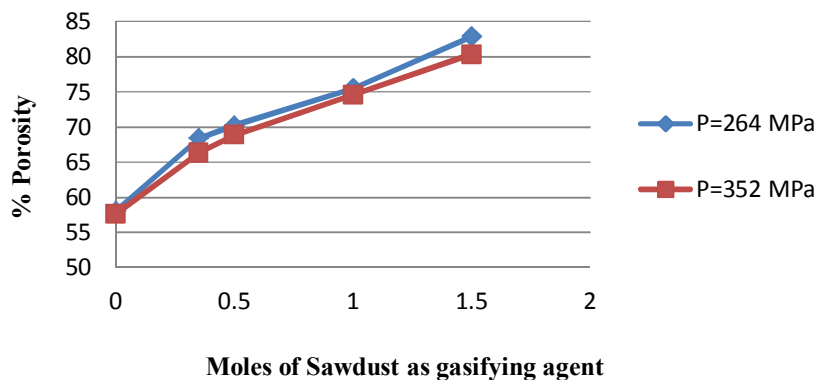
خاک اره تهیه کردیم سپس برای مشاهده تأثیر مقادیر بالای این ماده گاززا بر روی درصد تخلخل، نمونه هایی با مقادیر خیلی بیش تر خاک اره را آماده سازی کردیم. این مقادیر شامل: ۰/۳۵، ۰/۵، ۱ و ۱/۵ مول خاک اره بود. اما از آنجا که نمونه هایی با این مقادیر بالا از ماده خاک اره پس از فشرده شدن در فشارهای پرس ذکر شده، بهم پیوستگی لازم را دارا نبود، تصمیم گرفتیم از فشارهای پرس بالاتر استفاده کنیم که پس از سعی و خطا دو فشار ۲۶۴ و ۳۵۲ مگاپاسکال را انتخاب کردیم. در مورد ماده گاززای کربنات کلسیم هم ابتدا در فشارهای ۴۴، ۸۸، ۱۳۲ و ۱۷۶ مگاپاسکال نمونه هایی را با مقادیر محافظه کارانه ۰، ۰/۰۸، ۰/۱۶ و ۰/۲۴ مول کربنات کلسیم تهیه کردیم و سپس برای مشاهده دقیق تأثیر مقادیر بالای این ماده گاززا بر روی درصد تخلخل، نمونه هایی با مقادیر خیلی بیش تر کربنات کلسیم را مورد بررسی قرار دادیم. این مقادیر شامل: ۰/۵، ۱ و ۱/۵ مول کربنات کلسیم بود که پس از آماده سازی نمونه ها در چهار فشار ۱۷۶، ۲۶۴ و ۳۵۲ مگاپاسکال، پرس شدند. پس از سرد شدن قرص های کامپوزیتی حاصل، تخلخل نمونه ها را به کمک این رابطه محاسبه کردیم:

$$\%porosity = \frac{\rho_{th} - \rho_{exp}}{\rho_{th}} \times 100$$

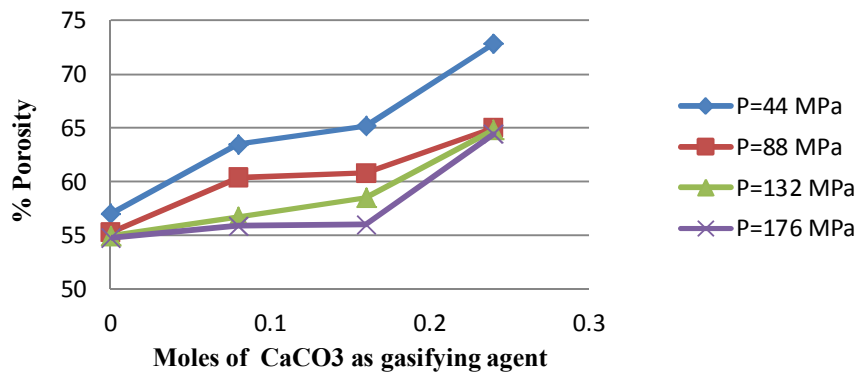
که در آن  $\rho_{th}$  دانسیته تئوری و  $\rho_{exp}$  دانسیته تجربی است.



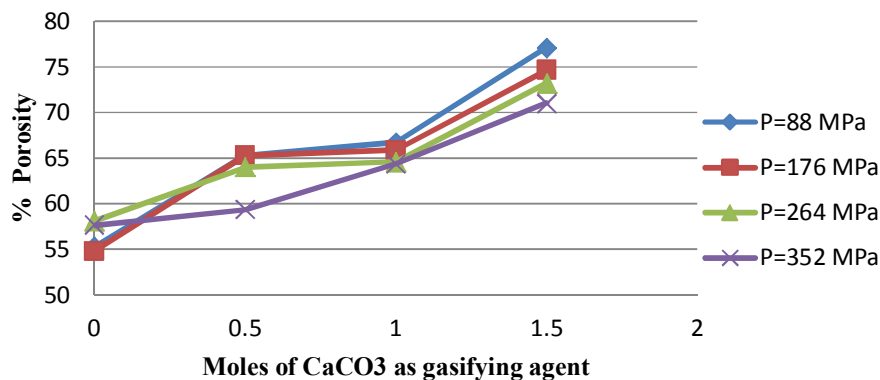
شکل ۱: منحنی های تغییرات درصد تخلخل بر حسب مقادیر کمتر از ۰/۱۵ مول خاک اره در فشارهای پرس مختلف.



شکل ۲: منحنی های تغییرات درصد تخلخل بر حسب مقادیر بیشتر از ۰/۵ مول خاک اره در فشارهای پرس مختلف

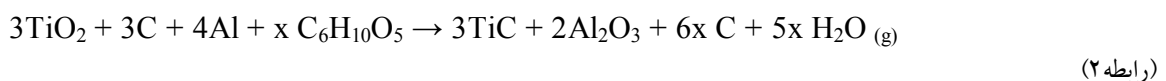
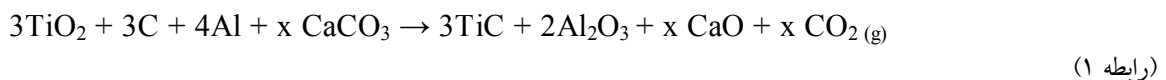


شکل ۳: منحنی های تغییرات درصد تخلخل بر حسب مقاديرهای کمتر از ۰/۲۵ مول کربنات کلسيم در فشارهای پرس مختلف.



شکل ۴: منحنی های تغییرات درصد تخلخل بر حسب مقاديرهای بیشتر از ۰/۵ مول کربنات کلسيم در فشارهای پرس مختلف.

به وضوح می بینیم که در یک فشار ثابت با افزایش میزان ماده گاززای کربنات کلسيم و خاک اره ، درصد تخلخل افزایش می یابد. در واقع افزایش در مقدار مول ماده گاززا منطبق با افزایش مولهای گازی آزاد شده در طی واکنش، بر طبق روابط زیر :



و در نتیجه افزایش تخلخل محصول سنتز شده است [1]. درصد تخلخل نهایی محصول سنتز احتراقی شده بستگی به دو عامل درصد تخلخل پیش ماده خام و تخلخل ناشی از آزاد شدن گازهای  $\text{CO}_2$ ،  $\text{H}_2\text{O}$  در طی واکنش SHS مشروط بر اینکه زمان زیادی برای فرار از مذاب قبل از انجمادش نداشته باشند، دارد [3]. همچنین مشاهده کردیم با افزایش فشار پرس، درصد تخلخل پس از واکنش احتراق، کاهش پیدا کرده است که این مسئله ناشی از این واقعیت است که تحت فشارهای بالاتر، تخلخل ابتدایی پیش ماده کم تر خواهد بود [3]. اما در مورد نمونه های بدون ماده گاززا مشاهده می شود که درصد تخلخل در

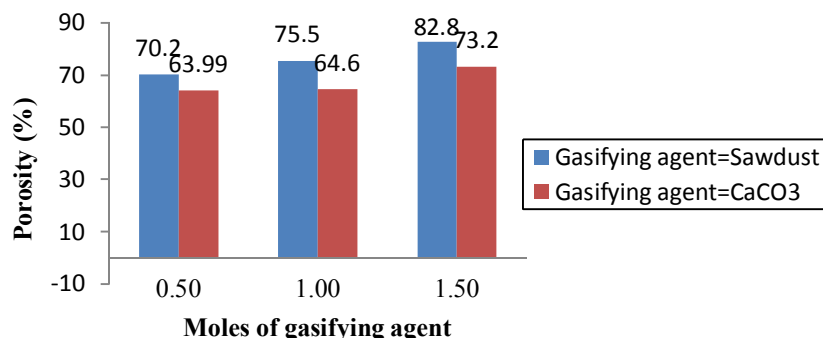
فشارهای بالا (۲۶۴ و ۳۵۲ مگاپاسکال) از فشارهای پایین بیش تر است. باید دانست که افزایش فشار پرس در یک مقدار ثابت ماده گاززا دارای دو اثر مخالف روی درصد تخلخل نهایی نمونه‌ها است. این عامل از یک طرف درصد تخلخل پیش ماده خام را کاهش داده که به نوبه خود منجر به کاهش درصد تخلخل محصول سنتز احتراقی شده می‌شود. از طرف دیگر منجر به افزایش نرخ بیرون روی حرارت از منطقه واکنش می‌شود که ناشی از افزایش درجه تماس بین دانه‌های پودری پیش ماده است، در نتیجه زمان انجماد موضعی فاز مایع کاهش یافته و زمان موجود برای فرار گازها از استخر مذاب کاهش یافته و بنابراین درصد تخلخل محصول نهایی افزایش می‌یابد [3]. در شکل ۵، نمونه سنتز شده حاوی ۰/۱۵ مول خاک اره و پرس شده در فشار ۴۴ مگاپاسکال که در زمره نمونه‌های با بالاترین درصد تخلخل (۷۵/۷٪) است به نمایش گذاشته شده است. در این شکل به وضوح تخلخل‌های ماکروسکوپی در سطح این نمونه و سطح مقطع شکست آن قابل مشاهده می‌باشد. حضور نوعی از ترک‌ها در سطح این نمونه و اکثر نمونه‌های سنتز شده حاوی مقادیر بالای ماده گاززا قابل مشاهده است که محتمل‌ترین دلیل برای حضور آن‌ها اینست که گازهای ناخالص تولید شده که عمدتاً ناشی از حضور عوامل گاززا هستند در دماهای بالا در جلو جبهه احتراق سبب ایجاد حفراتی می‌شوند که وقتی در فشار زیاد قرار می‌گیرند، سبب شکست نمونه در راستای صفحه جلویی موج احتراق می‌شوند [4].



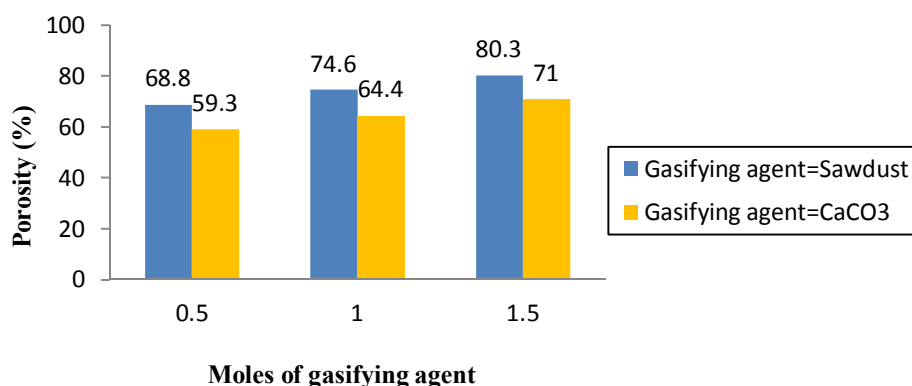
شکل ۵: تخلخل‌های ماکروسکوپی موجود در سطوح مختلف نمونه حاوی ۰/۱۵ مول خاک اره و پرس شده تحت فشار ۴۴ مگاپاسکال.

مشاهده کردیم که در یک میزان ثابت از ماده گاززا و به کار بردن یک فشار پرس ثابت برای فشردن نمونه‌ها، نمونه‌های سنتز شده حاوی خاک اره سالم تر از نمونه‌های سنتز شده حاوی کربنات کلسیم باقی می‌مانند. شاید بتوان دلیل این امر را در تفاوت مکانیزم ایجاد تخلخل در نمونه‌های سنتز شده حاوی این دو نوع ماده گاززا دانست. در مورد کربنات کلسیم ایجاد تخلخل به خاطر تولید گاز  $CO_2$  در حین انجام سنتز احتراقی است که به صورت انفجاری از نمونه حاوی این ماده خارج می‌شود و در نمونه‌هایی که حاوی مقادیر خیلی بالای این ماده باشند باعث تغییر شکل‌های زیاد می‌شوند. اما در مورد خاک اره با گرمایش نمونه توسط انرژی مایکروویو قبل از انجام سنتز، این ماده می‌سوزد و بیرون می‌رود و سبب به جای گذاشتن یک ساختار متخلخل می‌شود، پس خروج عوامل گاززا در این مورد حالت انفجاری نخواهد داشت و باعث تغییر شکل‌های زیاد نمونه‌های حاوی این ماده نمی‌شود. با در نظر گرفتن فشار ثابت و مقدار مول ثابت از ماده گاززا به مقایسه تأثیر دو نوع ماده گاززای خاک اره و کربنات کلسیم بر روی درصد تخلخل می‌پردازیم (شکل ۶ و ۷). به روشنی می‌توان دید که در هر دو فشار، با در نظر گرفتن یک مقدار ثابت برای ماده گاززا، درصد تخلخل نمونه‌های با ماده گاززای خاک اره بیش تر است از کربنات

كلسيم. با توجه به روابط ۱ و ۲ می توان گفت در يك مقدار مول ثابت از هر دو ماده گاززا، خاک اره به علت ايجاد تعداد مول گازی بيش تر نسبت به کربنات كلسيم، درصد تخلخل نمونه را بيش تر افزايش می دهد.



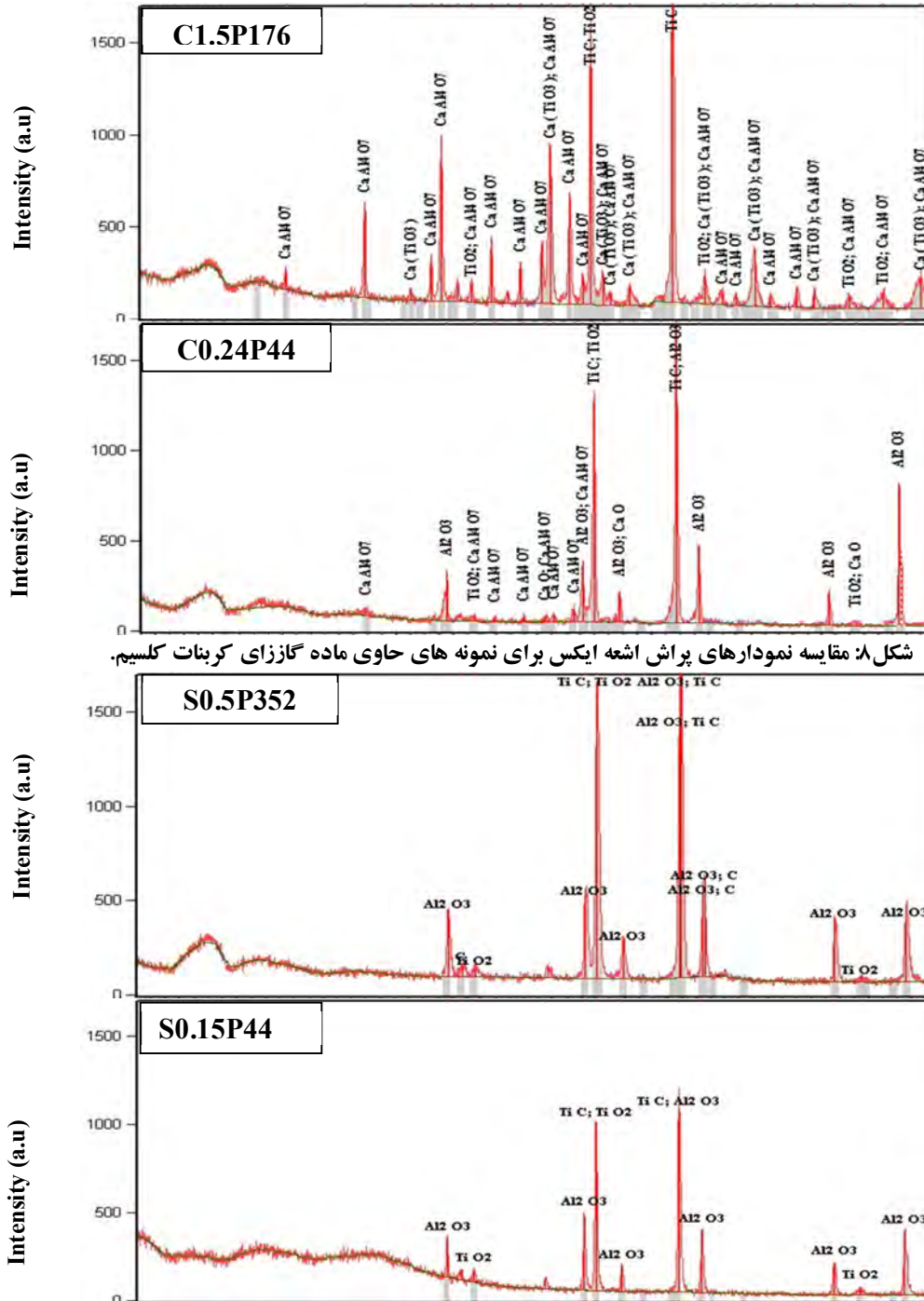
شکل ۶: توزيع درصد تخلخل به عنوان تابعی از مقدار ماده گاززا در فشار ثابت ۲۴۶ مگاپاسکال.



شکل ۷: توزيع درصد تخلخل به عنوان تابعی از مقدار ماده گاززا در فشار ثابت ۳۵۲ مگاپاسکال.

در میان نمونه های شکل ۱، نمونه حاوی ۰/۱۵ مول خاک اره که تحت فشار ۴۴ مگاپاسکال پرس شده است دارای بیش ترین تخلخل (۷۵/۷٪) می باشد. در آنالیز پراش اشعه ایکس این نمونه (شکل ۹) وجود پیک های  $TiC$  و  $Al_2O_3$ ، حاکی از دست یابی ما به کامپوزیت  $TiC/Al_2O_3$  است. اما حضور  $TiO_2$  در محصول سنتز شده حاکی از نقص در واکنش آلومینوترمیک احیاء  $TiO_2$  با  $Al$  است. چون سنتز در اتمسفر هوا انجام می شود، مقداری از  $Al$  موجود در مخلوط پودری اولیه در حضور اکسیژن هوا اکسید شده و بنابراین مقداری از  $TiO_2$  به صورت واکنش نکرده باقی خواهد ماند. در آنالیز XRD نمونه حاوی ۰/۲۴ مول کربنات كلسيم که تحت فشار ۴۴ مگاپاسکال پرس شده است (شکل ۸) و دارای ماکزیمم تخلخل (۷۲/۸٪) در میان نمونه های شکل ۳ است، وجود پیک های ضعیفی از ترکیب  $CaAl_4O_7$  جالب توجه است که به وضوح حضور مقادیر اندک  $CaO$  باقی مانده از رابطه ۱ را در محصول نشان می دهد. از آن جا که اثری از حضور کربنات كلسيم افزوده شده در نمودار پراش اشعه ایکس نیست، پر واضح است که کربنات كلسيم در حین سنتز تجزیه شده و  $CaO$  حاصل از آن با  $Al_2O_3$  ايجاد ترکیب  $CaAl_4O_7$  را کرده است. نمونه حاوی ۱/۵ مول کربنات كلسيم و پرس شده تحت فشار ۱۷۶ مگاپاسکال (شکل ۸)

شامل: TiC و ترکیبات  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  و  $\text{CaTiO}_3$  می باشد. پیک های  $\text{CaTiO}_3$  در این نمونه حاکی از حضور  $\text{TiO}_2$  باقی مانده به صورت ترکیب با CaO در محصول سنتز است که ناشی از افزودن مقادیر خیلی بالای  $\text{CaCO}_3$  به مخلوط اولیه است.



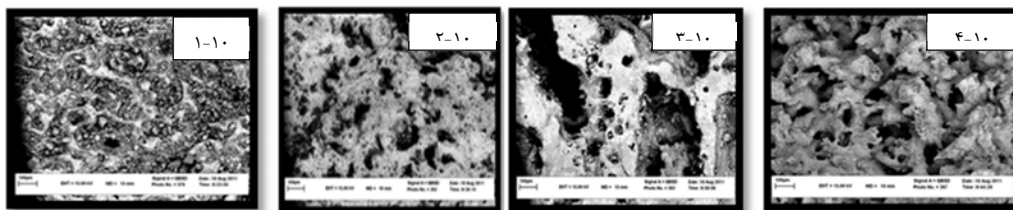
شکل ۸: مقایسه نمودارهای پراش اشعه ایکس برای نمونه های حاوی ماده گاززای کربنات کلسیم.

شکل ۹: مقایسه نمودارهای پراش اشعه ایکس برای نمونه های حاوی ماده گاززای خاک اره.



از آن جا که واکنش تجزیه  $\text{CaCO}_3$  به شدت گرماگیر است، افزودن مقادیر بالای آن به مخلوط واکنش باعث افت شدید دما شده و امکان احیای کامل  $\text{TiO}_2$  را از بین خواهد برد و بنابراین  $\text{TiO}_2$  باقی مانده را در محصول سنتز خواهیم داشت. در نمودار پراش اشعه ایکس برای نمونه حاوی ۰/۵ مول خاک اره و پرس شده تحت فشار ۳۵۲ مگاپاسکال (شکل ۹) حضور پیک های ضعیف کربن، مبین تجزیه سلولز و ایجاد کربن در محصول واکنش سنتز احتراقی است که به دلیل سرعت بالای واکنش و نداشتن فرصت کافی برای رسیدن اکسیژن به سطح نمونه نمی تواند در حین انجام واکنش بسوزد.

در شکل 10 تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع شکست نمونه هایی که در فشار ثابت 176 مگاپاسکال تحت پرس قرار گرفته اند ولی دارای مقادیر مختلفی از ماده گاززای کربنات کلسیم هستند را مشاهده می کنیم. نمونه بدون ماده گاززا دارای تعداد کمی حفره بسته با اندازه تقریبی ۸۰ میکرومتر است (شکل ۱۰-۱). در نمونه حاوی ۰/۲۵ مول کربنات کلسیم تعداد حفرات نسبت به نمونه قبلی به شدت افزایش یافته است که به علت گرفتار شدن گاز تولیدی ناشی از افزودن ماده گاززا ( $\text{CO}_2$ ) در داخل نمونه است. شایان ذکر است تخلخل ها حالت بسته دارند. نبودن زمان کافی برای حرکت گاز  $\text{CO}_2$  تولید شده در داخل مذاب باعث می شود حفرات با مورفولوژی بسته ظاهر شوند. مهمترین پارامترها برای کنترل مورفولوژی حفرات به دمای آدیباتیک و کسر فاز مذاب در حین واکنش مربوط می شود [5]. در این جا با کاهش دمای آدیباتیک در اثر افزودن کربنات کلسیم و بالتبع افزایش ویسکوزیته فاز مذاب، امکان رشد حفرات از بین رفته است و حفراتی با همان اندازه تقریبی ۸۰ میکرومتر را مشاهده می کنیم (شکل ۱۰-۲). در نمونه با ۰/۵ مول کربنات کلسیم به وضوح حضور همزمان تخلخل های بسته و تخلخل های باز را مشاهده می کنیم (شکل ۱۰-۳). در نمونه با ۱ مول کربنات کلسیم، حضور بسیار زیاد تخلخل های باز (با اندازه تقریبی بیش از ۱۰۰ میکرومتر) را شاهد هستیم (شکل ۱۰-۴). با افزایش میزان ماده گاززای کربنات کلسیم به ۱ مول، نه تنها مقدار گاز  $\text{CO}_2$  تولیدی افزایش می یابد بلکه دمای آدیباتیک تئوری هم به شدت کاهش می یابد. به علاوه هنگامی که نرخ پیشروی جبهه واکنش زیاد نباشد باید دمای واقعی در جبهه واکنش کمتر از دمای آدیباتیک تئوری باشد، بنابراین حرارت از آن به بیرون هدایت می شود. بنابراین زمان انجماد موضعی در جبهه واکنش کاهش می یابد و سیالیت مذاب کمتر می شود. این فشار گاز بالاتر به همراه سیالیت کمتر و زمان انجماد کوتاه تر (جریان مذاب را به داخل حفرات تولیدی که منجر به پر کردن آن ها می شود، محدود می کند) محتوای تخلخل نمونه ها را افزایش داده و مورفولوژی حفرات را از حفرات بسته به حفرات باز تغییر می دهد. به عبارتی هرگاه سرعت موج احتراق کم باشد، بسته های گاز موجود در جبهه احتراق ویسکوز زمان کافی برای به هم پیوستن و تشکیل حفرات بزرگتر را خواهند داشت و بالتبع چون اندازه کلی حفرات افزایش خواهند یافت اتصالات درونی حفرات افزایش می یابد و مورفولوژی حفرات از بسته به باز تغییر می یابد [6].



شکل ۱۰: تصاویر SEM از سطح مقطع شکست نمونه های با مقادیر متفاوت ماده گاززا، شکل ۱۰-۱: بدون ماده گاززای افزودنی، شکل ۱۰-۲: ۰/۲۵ مول کربنات کلسیم، شکل ۱۰-۳: ۰/۵ مول کربنات کلسیم، شکل ۱۰-۴: ۱ مول کربنات کلسیم.

## نتیجه گیری

در این پژوهش توانستیم کامپوزیت  $TiC/Al_2O_3$  با تخلخل بالای ۸۰٪ را به روش افزودن عوامل گاززای سلولز و کربنات کلسیم به مخلوط پودرهای واکنش دهنده اکسید تیتانیم (رتیل)، آلومینیوم فلزی و گرافیت و سپس سنتز احتراقی نمونه های خام در داخل فر مایکروویو خانگی تولید کنیم. کامپوزیت های حاوی ماده گاززای سلولز نسبت به کربنات کلسیم دارای ظاهر یکنواخت تری هستند، به عبارتی استفاده از سلولز به عنوان ماده گاززا نسبت به کربنات کلسیم، نمونه های سالم تری را ایجاد می کند که این ناشی از تفاوت مکانیزم ایجاد تخلخل توسط این دو ماده است. کربنات کلسیم به خاطر ایجاد گاز  $CO_2$  حین فرایند سنتز و خروج انفجار گونه آن سبب ایجاد تخلخل می شود، حال آن که خاک اره عمدتاً با ایجاد فضاهایی که پس از سوختن این ماده و خارج شدن آن از نمونه در حین گرمایش پیش از سنتز احتراقی شکل می گیرد، سبب ایجاد تخلخل در نمونه می شود. در نمونه های حاوی ماده گاززای کربنات کلسیم مورفولوژی حفرات با افزایش این عامل گاززا به تدریج از حالت بسته به باز تغییر یافته است.

## مراجع

- 1- D.E.Burkes, J.Milwid, G.Gotteli, J.Moore, "Effects of Calcium Nitride and Calcium Carbonate Gasifying Agents on the Porosity of  $Ni_3Ti-TiC$  Composites Produced by Combustion Synthesis", *Journal of Materials Science*, Vol.41, 2006, pp.7944-7953.
- 2- A. O'Sullivan, "Cellulose: The Structure Slowly Unravels", *Cellulose*, Vol.4, 1997, pp. 173-207.
- 3- A. Moloodi, R. Raiszadeh, J. Vahdati-Khaki, A.Babakhani, "An Assessment of the Process of Self-Propagating High-Temperature Synthesis for the Fabrication of Porous Copper Composite", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.487, 2009, pp.413-419.
- 4- A.S.Mukasyan, A.S.Ragachec and A.Varma, "Mechanisms of Pulsating Combustion during Synthesis of Advanced Materials", *Alche Journal*, Vol.45, No.12, 1999, pp.2580-2585.
- 5- A.Chrysanthou, A.Saidi, C.E.W.Aylott, J.V.Wood, "Preparation and Microstructure of  $Al_2O_3-TiC$  Composites by Self-Propagated High Temperature Synthesis", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.203, 1994, pp.127-132.
- 6- W. Zhou, W. B. Hu, D. Zhang, "Combustion Synthesis of Highly Porous Ceramics: The  $TiC-Al_2O_3$  System", *Journal of Materials Science*, Vol.34, 1999, pp.4469 – 4473.