

**SUMMARY
&
CONCLUSIONS**

SUMMARY AND CONCLUSIONS

Advanced materials with new applications and functions are of vital importance to industry development. It is not easy to produce advanced materials without introducing new synthesis processes. One of the most recent and important techniques is known as combustion synthesis or self-propagating high temperature synthesis (SHS) which used mainly to produce advanced materials. Titanium carbide/aluminum oxide TiC/Al₂O₃ composites have become an important class of the cutting tools materials and have a wide range of applications.

The present investigation aims to synthesize titanium carbide/aluminum oxide TiC/Al₂O₃ composites by self-propagating combustion technique. The dependence of microstructure, composition and density of products, as well as combustion temperature and the wave velocity, on the Al grain size, Al content and initial temperature of the reaction were studied. The work was extended to Study the thermodynamics and kinetics of the different reactions occurring during the combustion process. The adiabatic temperature and the activation energy of the combustion reactions using the wave velocity measurements method were calculated.

The thesis comprises of three parts as follows:

1-LITERATURE

The literature review covered the previous works applied for the synthesis of TiC and its composites with Al₂O₃ with special emphasis on the synthesis with self-propagation combustion technique.

2-EXPERIMENTAL

This part consists of:

- i- About raw materials, there types, sizes and purity.

- ii- Synthesis procedure, which included mixing, briquetting, combustion synthesis reactor and synthesis.
- iii- Characterization of the products using x-ray diffraction analysis (X-ray), optical microscope (OM), scanning electron microscope investigation (SEM), Archimedean method and oxidation behavior.

3- RESULTS AND DISSCUSIONS

The results obtained from these studies are summarized as follows:

- i. **Thermodynamic clarifications for Combustion Synthesis of TiC/Al₂O₃**
 - The adiabatic temperature T_{ad} of a combustion reaction was the maximum achievable combustion temperature in case of adiabatic conditions and increased linearly with increasing the initial temperature of the reaction. The adiabatic temperature of the reaction at 298 K was 2403 K which was higher than that of the empirical value 1800 K which means that the reaction between TiO₂, Al and C can proceed in a self-sustaining manner.
 - The effect of the presence of excess Al, x, mol (per one mole of TiC) on the T_{ad} of the combustion reaction at 298 K was calculated. Increasing value of x to 0.159 reduces T_{ad} to the melting point of Al₂O₃ (2323 K) and then T_{ad} becomes constant at this value over a wide range of excess Al to x = 1.164. Further Al additions beyond 1.164 mol lead to a stepwise decrease in the value of T_{ad} . On the other hand, at $x \leq 0.159$, the calculations show that 100 % of Al₂O₃ is in the molten state. However, at $x > 0.159$, fraction of molten Al₂O₃ decreases gradually and become zero at $x \geq 1.164$.

ii. Combustion synthesis of TiC/Al₂O₃ composite at room temperature

Combustion synthesis of TiC/Al₂O₃ from its starting materials at room temperature produced only TiC/Al₂O₃ where no raw materials were detected in the products by x-ray analysis. The combustion wave propagated in non-steady state (pulsating mode) and its combustion wave velocity was relatively low (1.56 mm s⁻¹). The measured combustion temperature was 1857 °C and The maximum heating rate during the combustion synthesis was 3464 °C/s. Optical microscopy (OM) of the microstructure for the product (longitudinal section) showed the formation of laminated structure of alternatively large pores and ceramic of different sizes. The volume fraction of the pores was measured by Archimedean method and equal to 43 %. Scanning electron microscopy (SEM) showed the existence of two different phases, dark phase (Al₂O₃) and colorless phase (TiC).

iii. Synthesis of TiC/Al₂O₃ composites at different Al grain sizes

- Five different samples containing aluminum powder with different grain sizes less than (20, 36, 53, 71, 93 μm) were successfully synthesized by SHS process except at < 93 μm where, the reaction failed to propagate.
- The combustion wave velocities were inversely proportional to the aluminum grain sizes and propagated in pulsating mode. The measured wave velocities for different grain sizes less than (20, 36, 53, 71, μm) were (1.63, 1.56, 1.44, 0.89 mm/s) respectively. No significant change in the combustion temperature was observed with increasing the grain size of Al.

- Microscopic investigations of the combustion products showed that at less than 20 μm Al grain size, dark and colorless phases formed more homogeneous structure with interpenetrating phases, while, at higher grain sizes the produced microstructures were composed of two separate phases (dark and colorless), where the dark phase form bigger grain than the colorless phase.

iv. Effect of aluminum (Al) addition

- Excess aluminum addition up to 15.83 wt % (4 mol) reduce the combustion wave velocity to 1.1 mm/s, and the reaction fails to propagated at excess aluminum of 21.38 wt % (6 mol). Where, the relative density of the products increased to 66 %. XRD analyses of the products revealed understandably the presence of $\text{TiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ as the main phase beside a moderate intensity peaks corresponding to aluminum metal.
- Microscopic investigation of these materials showed that the structure of the products changes from separated phases to a homogenous structure with increasing the aluminum addition.

iv. Effect of preheating on the combustion synthesis of $\text{TiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$

- Combustion synthesis of $\text{TiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite was carried out at different initial temperatures of (192, 299, 415, 501 and 597 $^{\circ}\text{C}$).
- The calculated adiabatic temperatures under these conditions were 2260.27, 2339.38, 2440.93, 2511.95 and 2583.77 $^{\circ}\text{C}$, respectively.
- The measured combustion temperatures of these reactions were 1887, 1917, 1967, 2002 and 2179 $^{\circ}\text{C}$, respectively.

- The combustion wave velocities of these reactions were 1.88, 3.26, 3.84, 4.67 and 5.99 mm/s, respectively.
 - Generally, the rate of heating dT/dt increased with increasing the initial temperature of the reactants and equaled 3616, 4210, 4860, 5227 and 5644 °C/s, respectively.
 - XRD of product carried out at 415 °C as preheating temperature, showed, no difference between this product and that one carried out at room temperature where, TiC and Al₂O₃ peaks were present, and no peaks corresponding to the starting materials were observed.
 - As the initial temperature increased, the microstructure of the products tended to form interpenetrating phases. Al₂O₃ seems to be more sintered with increasing the initial temperature.
- v. **Activation energy calculations**
- Activation energy of the different combustion reactions was calculated by wave velocity measurements and was found to be 316.34 kJ/mol for the combustion synthesis of TiO₂ + 4/3Al+C reaction.
 - The determined activation energy in case of adiabatic conditions was 348.36 kJ/mol, which was higher than that in case of non-adiabatic condition.

REFERENCES

References

1. www.mtc.engr.siu.edu/mtc/docs/research/koc.htm., Rasit Koc "New method of metal carbides, nitrides, and borides, Mechanical engineering and energy processes.
2. P. F. Becher, G. C. Wei, Toughening "Behavior in SiC-whisker-reinforced alumina", *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (12) C267–C269 (1984).
3. D. Jianxin, A. Xing, "Wear behavior and mechanisms of alumina-based ceramic tools in machining of ferrous and non-ferrous alloys", *Tribol. Int.* 30 (11) 807–813 (1988).
4. E. D. Whitney, P. N. Vaidyanathan, "Microstructural engineering of ceramic cutting tools", *Ceram. Bull.* 67 (6) 1010–1014 (1988).
5. S. F. Wayne, S. T. Buljan, "The role of thermal shock on tool life of selected ceramic cutting tool material", *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (5) 754–760 (1989).
6. T. Sornakumar, "Advanced ceramic–ceramic composite tool materials for metal cutting application", *Key Eng. Mater.* 114 173–188 (1996).
7. M. Sternitzke, Review: "Structural ceramic nanocomposites", *J. Eur. Ceram. Soc.* 17, 1061–1082 (1998).
8. A. Krell, P. Blank, L. M. Berger, V. Richter, "Alumina tools for machining chilled cast iron, hardened steel", *Am. Ceram. Soc. Bull.* 78 (12) 65–73 (1999).
9. B. Kerkwijk, J. J. C. Buizert, H. Verweij, "Tribological tests verify wear resistance", *Am. Ceram. Soc. Bull.* 79 (1) 49–53 (2000).
10. D. Jianxin, A. Xing, "Wear resistance of Al₂O₃/TiB₂ ceramic cutting tools in sliding wear tests and in machining processes", *J. Mater. Process. Tech.* 72, 249–255 (1997).

11. Y. W. Kim, J. G. Lee, "Pressureless sintering of alumina-titanium carbide composites", *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (8) 1333-1337 (1989).
12. S. B. Bhaduri, R. Radhakrishnan, and Z. B. Qian, *Scripta Met. et Mater.* 29, 1089, (1993).
13. C. R. Bowen, and B. Derby, "Self-propagating high temperature synthesis of ceramic materials", *British Ceram. Trans.* 96, 1, 25-31, (1997).
14. N. P. Novikov, I.P. Borovinskaya, and A. G. Merzhanov, "Combustion processes in chemical technology and metallurgy", (ed. A. G. Merzhanov), 174, Chernogolovka, (1975).
15. Z. A. Munir, and U. Anselmi-Tamurini, *Mater. Sci. Rep.*, 3, (7-8), 277, (1982).
16. Z. A. Munir, *Ceram. Bull.*, 67 (2), 342, (1988).
17. C. R. Bowen and B. Derby, *Acta Metall. Mater.*, 43, (10), 3903-3913, (1995).
18. B. I. Khaikin, and A. G. Merzhanov, "Theory of thermal propagating of a chemical reaction front", *Comb. Explos. Shock Wave.*, 2, (3), 22-27, (1966).
19. S. Dunmead and Z. Munir, "Temperature profile analysis in combustion synthesis: I, Theory and background", *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, (1), 175-179, (1992).
20. T. Boddington, P. Laye, H. Moris, C. Rosser, E. Charsley, M. Ford and D. Tolhurst, "A study of pyrotechnic reactions by temperature profile analysis and differential thermal analysis", *Combust. Flame*, 24, 137-138, (1975).
21. T. Boddington, P. Laye, J. Tipping and D. Whalley, "Kinetic analysis of temperature profiles for pyrotechnic systems", *Combust. Flame*, 63, 359-368, (1986).

- 22.S. Krapf, "Process Using Heat of reaction", *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 31, 1, 18-21, (1954).
- 23.J. D. Walton, Jr. and N. E. Poulos, "Cermets from thermite reactions", *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 1, 40-49, (1959)
- 24.R. Abramovici, and M. Enache, "Alumino-thermal production and study of mixed ceramic bodies in the system Al_2O_3 - $MoSi_2$ ", *Keram. Zeits.*, 19, (11) 699-702, (1967).
- 25.A. G. Merzhanov, and I. P. Borovinskaya, "Self-propagating high temperature synthesis of refractory inorganic compounds" *Dokl. Acad. Nauk. SSSR (Engl. Transl.)*, 204, 2, 429, (1972).
- 26.J. W. McCauley, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 11, 1137 (1990).
- 27.W. F. Henshaw, A. Niiler and T. Leete, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 4, 634 (1983).
- 28.J. W. McCauley, N. D. Corbin, T. Resetar and P. Wong, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 3, 538 (1982).
- 29.G. Y. Richardson, R. W. Rice, W. J. McDonough, J. M. Kunetz and T. Schroeter, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 7,761 (1986).
- 30.R. W. Rice, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 11, 1226 (1990).
- 31.K. V. Logan and J. D. Dalton, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 5, 712 (1984).
- 32.K. V. Logan. J. T. Sparrow and W. J. S. McLemore, "Combustion and Plasma Synthc. Materials" (edited by Z. A. Munir and J. B. Holt) p. 219. VCH. Weinheim (1990).
- 33.J. B. Holt and Z. A. Munir, *J. Mater. Sci.* 21, 251 (1986).
- 34.S. D. Dunmead, Z. A. Munir and J. B. Holt, *Solid State Ionics* 32/33, 474 (1989).
- 35.Y. Miyamoto. M. Koizumi and O. Yamada, *J. Am. Ceram. Soc.* 67(11), C-224 (1984).

- 36.M. Koizumi and Y. Miyamoto, "Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials" (edited by Z. A Munir and J. B. Holt) p. 54. VCH, Weinheim (1990).
- 37.O. Odawara and J. Ikeuchi, *J. Jpn. Inst. Metals*, 45, 316 (1981).
- 38.O. Odawara and J. Ikeuchi, *J. Am. Ceram. Soc.* 64(4), C-86 (1984).
- 39.J. John Moore and H. J. Feng, "Combustion synthesis of advanced materials: part I. Reaction Parameters" *Progress in Materials Science*, Vol. 39, pp. 243-273. (1995).
- 40.www.ism.ac.ru/handbook/0photo.htm.
- 41.A. Makino, "Fundamental aspects of the heterogeneous flame in the self-propagation high temperature synthesis (SHS) process", *Progress in Energy and Combustion Science*, 27, 1-74, (2001).
- 42.L. M. Sheppard, *Adv. Mater. Processes*, 2, p. 25, (1986).
- 43.A. R. Sarkisiyan, *Comb. Expl. Shock Waves*, 15, p. 310, (1979).
- 44.T. S. Azatyan, et al., *Comb. Expl. Shock Waves.*, 15, p. 35, (1979).
- 45.A. Makino, and C. Law, "SHS Combustion characteristics of several ceramics and intermetallic compounds", *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, (3), 778-786, (1994).
- 46.C. R. Bowen, B. Derby, *J. of Materials Science*, vol. 31, 3791-3803, (1996).
- 47.R. W. Rice, G. Y. Richardson, J. Kunetz, T. Schroeter, and W. J. McDonough, "Effects of self-propagation synthesis reactant compact character on ignition, propagation, and microstructure", *Adv. ceram. Mater.*, Vol. 2, NO. 3A, (1987).
- 48.D. Horvitz, I. Gotman, E.Y. Gutmanas, N. Claussen, " In situ processing of dense Al₂O₃-Ti aluminide interpenetrating phase composites", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, 947-954, (2002).
- 49.K. S. Kumar, J. A. Puszynski, and V. Hlavacek, "Combustion and plasma synthesis of high temperature materials", (ed.Munir Z. A

- and J. B. Holt), *Proc. 1st Int. Symp. On Combustion and Plasma Synthesis* 23-26 October (1988), San Francisco, CA, New York, NY, VCH.
50. H. J. Feng, J. J. Moore, "High temperature materials", (ed. W. Johnston and R. A. Rapp), 132, (1990), Pennington, NJ, *The Electrochem. Soci.*
51. R. W. Rice: *J. Mater. Sci.*, 24, 6533-6541, (1991).
52. H. J. Feng, J. J. Moore, and D. G. Wirth, *Metall. Trans.* 23A, 2373, (1992).
53. T. Kottke, L. J. Kecskes, and A. Niler: *AIChE J.*, 36, (10), 1581, (1990).
54. T. Kottke, L. J. Kecskes and A. Niler, *J. Aiche* 36, 1581(1990).
55. S. D. Dunmead, D. W. Ready and C. E. Semier, *J. Am. Ceram. Soc.* 72, 2318 (1989).
56. A. Varma and J. Lebrat, "Combustion synthesis of advanced materials", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 47, No. Y-11, 2179-2194, (1992).
57. Z. Y. Fu, R. Z. Yuan, Z. A. Munir and Z. L. Wang, *Int. J. SHS* 1, 119 (1992).
58. W. R. Wrzesinski, and J. C. Rawers: *J. Mater. Sci. Lett.*, 9, 432, (1990).
59. S. D. Dunmead, D. W. Rready, and C. E. Semier: *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, (12), 2318, (1989).
60. W. J. Botta, V. C. Pandolfelli, J. A. Rodrigues, R. Tomasi, R. Stevens, B. Derby and R. J. Brook, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 9, 67, (1992).
61. J. H. Lee, S. K. Ko, C. W. Won, "Combustion characteristics of TiO₂/Al/C system", *Mater. Research Bull.*, 36, 1157-1167 (2001).
62. S. C. Deevi, "Self-propagating high temperature synthesis of molybdenum disilicide", *J. Mater. Sci.*, 26, p. 3343. (1991).

63. J. B. Holt and Z. A. Munir, *J. Mater. Sci.*, 21, 251, (1986).
64. A. H. Advani, N. N. Thadhani, H. A. Gerbe, R. Heaps, C. Coffin, and T. Kottke, *J. Mater. Sci.*, 27, 3309, (1992).
65. Z. A. Munir and U. Anselmi-Tamburini, *Mater. Sci. Rep.* 3, 277 (1989).
66. A. Zuhair Munir and Umberto Anselmi-Tamburini, " Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion", *Mater. Sci. Rep.*, 3, 277-365(1989)
67. C. Yi, A. Petric, and J. J. Moore, *J. Mater. Sci.*, 27, 6797, (1992).
68. D. Halverson, B. Y. Lum and Z. A. Munir, "In symposium on High-Temperature Materials IV at the 172nd Meeting of the Electrochemical Society", Honolulu, edited by Z. A. Munir et al., *Electrochem. Soc.*, p. 613, (1987).
69. Z. A. Munir, *Ceram. Bull.*, 67, 342, (1988).
70. Z. A. Munir and V. Anselmi, *Mater. Sci. Rep.*, 3, 277, (1989).
71. A. G. King, "Ceramics for cutting metals", *Bull. Am. Ceram. Soc.*, 43 (5) 395-401, (1965).
72. J. G. Baldoni, S. T. Buljan, "Ceramics for machining", *Am. Ceram. Soc. Bull.* 76 (2) 381-387 (1988).
73. N. Ichinose, K. Komeya, N. Ogino, A. Tsuge, Y. Yokomizo, "Introduction fine ceramics applications in engineering", Translated by K. Hisatake and C. Oaschmann, p 52,53.
74. T. B. Massalki, H. Okamoto, P. R. Subramanian and C. Kacprzak (editors), *Binary Alloy Phase Diagrams*. William W. Scott, Jr (1990).
75. H. G. Kjhf, E. Wiedemann Sturzenegger, O. Bayer and R. Wersicken, *Naturwissenschaften* 61, 65 (1974).

- 76.P. V. Ananthapadmanabhan, R. Patrick Taylor, "Titanium carbide–iron composite coatings by reactive plasma spraying of Ilmenite", *J. Alloys and Compounds*, 287, 121–125, (1999).
- 77.S. R. Qi, X. T. Huang, Z. W. Gan, X. X. Ding, Y. Cheng, "Synthesis of titanium carbide nanowires", *J. Crystal Growth*, 219, 485-488 (2000).
- 78.D. Han, P. K. Song, K. Cho, Y. H. Park, K. H. Kim, "Synthesis and mechanical properties of Ti–Si–C films by a plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Surface and Coatings Technology*, 446– 451 (2004).
- 79.R. Licheri, R. Orru, G. Caoa, A. Cripp, R. Scholz, "Self-propagating combustion synthesis and plasma spraying deposition of TiC–Fe powders", *Ceram. International* 29, 519–526 (2003).
- 80.S. Tondu, T. Schnick, L. Pawlowski, B. Wielage, S. Steinhauser, L. Sabatier, "Laser glazing of FeCr–TiC composite coatings", *Surface and Coatings Technology* 123, 247–251 (2000).
- 81.E. Storms, *Refractory Carbides*, Atomizdat, Moscow, (1970).
- 82.Y. A. Kotov, O. M. Samatov, *Acta Metallurg.* 12, 119 (1999).
- 83.A. G. Merzhanov, Twenty years of search and findings, in: Z.A. Munir, J. B. Holt (Eds.), "Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials", VCH Publications Inc., New York, p. 1, (1990).
- 84.A. G. Merzhanov, *J. Mat. Proc. Tech.* 56, 222 (1996).
- 85.J. J. Moore, H. J. Feng, *Prog. Mater. Sci.* 39, 275 (1995).
- 86.L. A. Dobrzański, "Fundamentals of Materials Science and Physical Metallurgy Engineering Materials with the Fundamentals of Materials Design", *WNT, Warszawa*, 2002 (in Polish).

- 87.L. A. Dobrzanski, E. Hajduczek, J. Marciniak, R. Nowosielski, "Physical Metallurgy and Heat Treatment of Tool Materials, *WNT, Warszawa, 1990* (in Polish).
- 88.J. Miku, "Structure and properties of Al₂O₃ based on tool oxide ceramics with wear resistant PVD and CVD coatings", Ph.D. Thesis, Silesian University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering, Gliwice, **2004** (in Polish).
- 89.L. A. Dobrzanski, K. Goombek, J. Kopa, M. Sokovi, *Mater. Sci. Forum* 437 (4) 41–44 (**2003**).
- 90.L. A. Dobrzanski, J. Miku, "Proceedings of the 13th International Conference on Processing and Fabrication of Advanced Materials", Singapore, December 6–8, (**2004**).
- 91.L. A. Dobrzanski, D. Paku, K. Goombek, J. Miku, "Proceedings of the 11th Scientific International Conference AMME03", Gliwice-Zakopane, **2002**, pp. 131–134 (in Polish).
- 92.L. A. Dobrzanski, J. Miku, D. Paku, J. Kopa, M. Sokovi, "Proceedings of the 11th Scientific International Conference AMME'03", Gliwice-Zakopane, **2003**, pp. 249–252.
- 93.V. Ucakar, K. Dreyer, W. Lengauer, "Near-surface microstructural modification of (Ti,W)(C,N)/Co hardmetals by nitridation", *International J. Refractory Metals & Hard Materials*, 20, 195–200 (**2002**)
- 94.L. A. Dobrzanski, J. Miku, "Proceedings of the 11th. International Conference on Composites/Nano Engineering (ICCE - 11)", South Carolina, **2004**, pp. 137–138.
- 95.M. Sokovi, J. Miku, L.A. Dobrza nski, J. Kopa, W. Kosec, P. Panjan, J. Madejski, A. Piech, "The Worldwide Congress of Materials and Manufacturing Engineering and Technology COMMENT", Wis, the same issue.

96. Y. Choi, M.E. Mullins, K. Wijayathilleke, and J. K. Lee, "Fabrication of metal matrix composites of TiC-Al through self-propagation synthesis reaction", *Metall. Trans. A*, vol. 23A, 2387-2392, September (1992).
97. P. Li, E. G. Kandalova, V. I. Nikitin, A. G. Makarenko, A. R. Luts, Z. Yanfei, "Preparation of Al-TiC composites by self-propagating high-temperature synthesis", *Scripta Materialia* 49, 699-703, (2003).
98. W. Lee and S. Chung, "Ignition phenomena and reaction mechanisms of the self-propagating high-temperature synthesis reaction in the titanium-carbon-aluminum system", *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (1), 53-61, (1997).
99. I. Song, D. K. Kim, Y. Hahn, H. Kim, "Investigation of Ti_3AlC_2 in the in situ TiC-Al composite prepared by the exothermic reaction process in liquid aluminum", *Materials Letters* 58, 593-597 (2004).
100. N. Zarrinfar, P. H. Shipway, A. R. Kennedy, A. Saidi, "Carbide stoichiometry in TiC_x and Cu- TiC_x produced by self-propagating high-temperature synthesis", *Scripta Materialia* 46, 121-126, (2002).
101. C. Curfs, I. G. Cano, G. B. M. Vaughan, X. Turrillas, A. Kvick, M. A. Rodriguez, "TiC-NiAl composites obtained by SHS: a time-resolved XRD study", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, 1039-1044, (2002).
102. Z. Y. Fu, H. Wang, W. M. Wang, R. Z. Yuan, "Composites fabricated by self-propagating high-temperature synthesis", *J. Mater. Processing Technology*, 137, 30-34 (2003).
103. C. Deidda, F. Delogu, F. Maglia, U. Anselmi-Tamburini, G. Cocco, "Mechanical processing and self-sustaining high-

- temperature synthesis of TiC powders", *Mater. Sci. En.*, 1–4 (2004).
104. R. Licheri, R. Orru, G. Cao, A. Crippa, R. Scholz, "Self-propagating combustion synthesis and plasma spraying deposition of TiC–Fe powders", *Ceram. International*, 29, 519–526, (2003).
105. H. Y. Wang, Q. C. Jiang, X. L. Li, J. G. Wang, "In situ synthesis of TiC/Mg composites in molten magnesium", *Scripta Met.* 48, 1349–1354, (2003).
106. H. Y. Wang, Q. C. Jiang, X. L. Li, F. Zhao, "Effect of Al content on the self-propagating high-temperature synthesis reaction of Al–Ti–C system in molten magnesium", *J. Alloys and Compounds* 366, L9–L12, (2004).
107. H. Jie-Cai, X. Zhang, J. V. Wood, "In-situ combustion synthesis and densification of TiC–xNi cermets", *Mater. Sci. En.*, A280, 328–333 (2000).
108. Z. Xinghong, Z. Chunchen, Q. Wei, H. Xiaodong, V. L. Kvanin, "Self-propagating high temperature combustion synthesis of TiC/TiB₂ ceramic–matrix composites", *Composites Science and Technology* 62, 2037–2041, (2002).
109. H. B. Rabin, E. G. Korth, and L. R. Williamson, "Fabrication of titanium carbide-alumina composites by combustion synthesis and subsequent dynamic consolidation", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (7), 2156-2157, (1990).
110. H. J. Feng, John J. Moore, and D. G. Wirth, "Combustion synthesis of ceramic-metal composite materials: the TiC–Al₂O₃–Al system", *Metall. Trans. A*, 23A, 2373-2379, September (1992).
111. C. R. Bowen and B. Derby, "Differential thermal analysis of ignition temperatures in a self-propagating high-temperature synthesis reaction", *J. Thermal Analysis*, 42, 731-719, (1994).

112. H. J. Feng and J. J. Moore, "High temperature materials" edited by W. Johnston and R. A. Rapp, *Electrochem. society*, 123, (1990).
113. D. Atong, D. E. Clark, "Ignition behavior and characteristics of microwave-combustion synthesized $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ powders", *Ceram. International* 30, 1909–1912 (2004).
114. Q. Dong, Q. Tang, W. C. Li, D. Y. Wu, "The effect of ZrO_2 nanoparticles on $\text{TiO}_2\text{-Al-C}$ combustion synthesis system", *Mat. Letters* 55, 259–264 (2002).
115. L. Zhang, R. V. Koka, "A study on the oxidation and carbon diffusion of TiC in alumina-titanium carbide ceramics using XPS and Raman spectroscopy", *Mat. Chem. Phys.*, 57, 23-32 (1998).
116. X. N. Zhang, C. Li, X. C. Li, L. J. He, "Oxidation behavior of in situ synthesized TiC/Ti-6Al composite", *Mater. Letters*, 57, 3234–3238 (2003).
117. Z. Li, W. Gao, J. Liang, D. L. Zhang, "Oxidation behaviour of $\text{Ti}_3\text{Al-TiC}$ composites", *Mater. Letters*, 57, 1970–1976 (2003).
118. A. Onuma, H. Kiyono, S. Shimada, M. Desmaison, "High temperature oxidation of sintered TiC in an H_2O -containing atmosphere", *Solid State Ionics* 172, 417–419 (2004).
119. R. David, E. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", Internet Version (2005), <http://www.hbcpnetbase.com>.
120. Z. I. Mohamed, M. B. Morsi, "Preparation of some Silicides by Self-propagating Combustion technique", Ph.D. Thesis, Cairo University, Faculty of Science, (2004).
121. I. Barin and O. Knacke, "Thermal properties of inorganic substances" Springer-Verlag, New York, (1973).

Arabic Summary



جامعة الأزهر

كلية العلوم

رسالة عن

"تحضير بعض متراكبات كربيد التيتانيوم

بطريقة الانتشار الذاتي للاشتعال"

مقدمة من

محمد محمد يونس سليمان قاسم

بكالوريوس علوم - قسم الكيمياء - جامعة الأزهر الشريفه

الى

قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة الأزهر الشريفه

لنيل

درجة الماجستير فى العلوم (كيمياء غير عضوية)

تحت إشراف

أ. د/ محمد بخيت مرسى

رئيس معمل الميتالورجيا الحرارية

مركز بحوث وتطوير الفلزات

أ. د/ محمود سراج الدين محمد عفيفى

أستاذ الكيمياء غير العضوية المتفرغ (أطيفاف)

كلية علوم- جامعة الأزهر الشريف



جامعة الأزهر – كلية العلوم (بنين)

الدراسات العليا والبحوث

اسم مقدم الرسالة : محمد محمد يونس سليمان

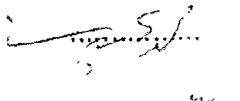
فى موضوع : تحضير بعض متراكبات كبريد التيتانيوم

بطريقة الانتشار الذاتى للاشتعال

لجنة الاشراف :

- ١- أ.د/ محمود سراج الوظيفة: استاذ الكيمياء غير العضوية المتفرغ التوقيع: 
الدين محمد عفيفى (أطيف) – علوم الأزهر
- ٢- أ.د/ محمد بخيت الوظيفة: رئيس معمل الميتالورجيا الحرارية – التوقيع: 
مرسى مركز بحوث وتطوير الفلزات

أعضاء لجنة التحكيم:

- ١- أ.د/ محمود سراج الوظيفة: استاذ الكيمياء غير العضوية المتفرغ التوقيع: 
الدين محمد عفيفى (أطيف) – علوم الأزهر
- ٢- أ.د/ محمد بخيت الوظيفة: رئيس معمل الميتالورجيا الحرارية – التوقيع: 
مرسى مركز بحوث وتطوير الفلزات
- ٣- أ.د/ طارق عبد الله محمد الوظيفة: استاذ بعلوم الأزهر التوقيع: 
- ٤- أ.د/ بهجت عزت الوظيفة: استاذ بعلوم القاهرة التوقيع: 
الأنضولى

مدير ادارة الكلية

شئون التعليم

المختص

() () ()

عميد الكلية

()



جامعة الأزهر – كلية العلوم (بنين)

الدراسات العليا والبحوث

اسم مقدم الرسالة : محمد محمد يونس سليمان
فى موضوع : تحضير بعض متراكبات كبريد التيتانيوم
بطريقة الانتشار الذاتى للاشتعال

لجنة الاشراف :

- ١- أ.د/ محمود سراج الوظيفة: استاذ الكيمياء غير العضوية المتفرغ التوقيع:
الدين محمد عفيفى (أطيف) - علوم الأزهر
- ٢- أ.د/ محمد بخيت الوظيفة: رئيس معمل الميتالورجيا الحرارية - التوقيع:
مرسى مركز بحوث وتطوير الفلزات

أعضاء لجنة التحكيم:

- ١- أ.د/ محمود سراج الوظيفة: استاذ الكيمياء غير العضوية المتفرغ التوقيع:
الدين محمد عفيفى (أطيف) - علوم الأزهر
- ٢- أ.د/ محمد بخيت الوظيفة: رئيس معمل الميتالورجيا الحرارية - التوقيع:
مرسى مركز بحوث وتطوير الفلزات
- ٣- أ.د/ طارق عبد الله محمد الوظيفة: استاذ بعلم الأزهر التوقيع:
- ٤- أ.د/ بهجت عزت الوظيفة: استاذ بعلم القاهرة التوقيع:

الأنضولى

مدير ادارة الكلية

شئون التعليم

المختص

() () ()

عميد الكلية

()

المخلص العربى

أصبحت المواد المتقدمة ذات التطبيقات الحديثة و الوظائف الجديدة من العناصر الأساسية التى تساهم فى نمو و تطور الصناعة. و يعد استنباط تقنيات حديثة غير تقليدية من المتطلبات الضرورية لتحضير و تطوير المواد المتقدمة. تعتبر طريقة الانتشار الذاتى للاشتعال من أهم التقنيات الحديثة المستخدمة لتحضير المواد المتقدمة و التى تعتمد بشكل أساسى على استخدام الطاقة الحرارية المنطلقة من التفاعلات الكيميائية فى إتمام تلك التفاعلات بطريقة ذاتية. يعتبر كربيد التيتانيوم و متراكباته خاصة مع أكسيد الألومنيوم، من المواد المهمة التى تدخل فى كثير من التطبيقات الصناعية كبديل للماس كمادة للقطع و الثقب نظراً لشدته صلادة هذا المتراكب و كذلك يدخل فى المبدلات الحرارية عند الحرارة العالية وذلك لمقاومته العالية لدرجات الحرارة المرتفعة اضافة الى ذلك فإنه يستخدم كطلاء لبعض المعادن ومحركات السفن.

اهتمت هذه الرسالة بدراسة تحضير متراكب كربيد التيتانيوم مع أكسيد الألومنيوم من أكسيد التيتانيوم النقى بتقنية الانتشار الذاتى للاشتعال. كما اهتمت الرسالة أيضاً بدراسة مدى تأثير نسبة فلز الألومنيوم، وكذلك حجمه الحبيبي، درجة الحرارة الابتدائية للمواد المتفاعلة على كل من التركيب المجهرى و الكيميائى والكثافة و المسامية للمواد الناتجة، وأيضاً قياس كل من سرعة الموجة الحرارية وكذلك درجة حرارة الاحتراق المنطلقة من التفاعل. و امتدت الرسالة لتشمل دراسة كينيتيكية وميكانيكية للتفاعلات التى تحدث أثناء عملية التحضير، كما تم حساب طاقات التنشيط للتفاعلات المختلفة. و أحتوت هذه الرسالة على ثلاثة أبواب رئيسية:

١- الأبحاث المنشورة سابقاً فى هذا المجال

أشتمل هذا الباب على عرض ما سبق نشره من معلومات فى المراجع و الأبحاث العالمية عن التقنيات المختلفة لتحضير متراكب كربيد التيتانيوم مع أكسيد الألومنيوم مع التركيز على تحضيره بتقنية الانتشار الذاتى للاشتعال.

٢- الجزء العملى

أحتوى هذا الباب على الأتى:

- أ- تحضير متراكب كربيد التيتانيوم مع أكسيد الألومنيوم باستخدام أكسيد التيتانيوم (منخفض التكلفة)، وإضافة كل من فلز الألومنيوم، وعنصر الكربون حيث كانت أحجام فلز الألومنيوم أقل من ٩٣ ميكرومتر وذلك بتقنية الانتشار الذاتي للاشتعال.
- ب- وتم تحضير متراكب كربيد التيتانيوم مع أكسيد الألومنيوم من تفاعل أكسيد التيتانيوم (منخفض التكلفة)، وفلز الألومنيوم، وعنصر الكربون مع زيادات إضافية مختلفة من فلز الألومنيوم (من ١ الى ٦ مول) باستخدام تقنية الانتشار الذاتي للاشتعال.
- ت- وتم كذلك تحضير متراكب كربيد التيتانيوم مع أكسيد الألومنيوم من المواد الأولية الموضحة سابقا عند درجات حرارة ابتدائية مختلفة (من درجة حرارة الغرفة-الى درجة ٥٩٧°م) بتقنية الانتشار الذاتي للاشتعال.
- ث- توصيف المواد الناتجة من عملية التحضير وذلك باستخدام تحاليل الأشعة السينية، الفحوصات الميكروسكوبية، تعيين الكثافة و المسامية، اختبارات مقاومة المواد التي تم تحضيرها لعملية الأكسدة.

٣- النتائج و المناقشات

تتلخص النتائج التي تم التوصل إليها فيما يلي:

١. حسابات الديناميكا الحرارية للتفاعلات المختلفة من الناحية النظرية

- وجد أن درجة الحرارة الاديباتيكية تزيد بزيادة درجة الحرارة الابتدائية للمواد المتفاعلة، وكانت قيمتها عند ٢٩٨ كلفن هي ٢٤٠٣ كلفن وهذه القيمة أعلى بكثير من القيمة الافتراضية لبدء تفاعلات الانتشار الذاتي لموجة الاحتراق والتي تبلغ ١٨٠٠ كلفن . وهذا يعني أن التفاعل بين أكسيد التيتانيوم ، وفلز الألومنيوم ، وعنصر الكربون سوف يتم بطريقة النمو الذاتي لموجة الاحتراق بمجرد البدء.
- وقد تم حساب درجة الحرارة الاديباتيكية مع زيادة اضافات من فلز الألومنيوم (س . مول من الألومنيوم/ مول من كربيد التيتانيوم) عند ٢٩٨ كلفن و كما نجحت دراسة تأثير ذلك على نسبة انصهار أكسيد الألومنيوم ، ووجد أنه بزيادة قيمة س الى ٠,١٥٩ ، تقل درجة الحرارة الاديباتيكية إلى ٢٣٢٣ كلفن وهي درجة انصهار أكسيد الألومنيوم، ثم تظل هذه الدرجة ثابتة بالرغم من زيادة نسبة الألومنيوم حتى تصل قيمة س الى ١,١٦٤ ، وباستمرار الزيادة تقل درجة الحرارة الاديباتيكية تدريجيا. ومن ناحية أخرى، أوضحت الحسابات أنه عند س

$\geq 0,159$ يكون أكسيد الألومنيوم الموجود منصهر بنسبة 100 % ، بينما عند $< 0,159$ ، تقل نسبة أكسيد الألومنيوم المنصهرة تدريجياً حتى تصل إلى الصفر عند $0,164$.

٢. تحضير متراكب كربيد التيتانيوم مع أكسيد الألومنيوم بتقنية الانتشار الذاتي

للاشتعال

أظهرت حيود الأشعة السينية أنه عند تفاعل أكسيد التيتانيوم ، وفلز الألومنيوم ، وعنصر الكربون عند درجة حرارة الغرفة باستخدام تقنية الانتشار الذاتي للاشتعال يتكون فقط متراكب كربيد التيتانيوم / أكسيد الألومنيوم ولا يوجد بقايا من المواد المتفاعلة. وتنتقل موجة الاحتراق أثناء التفاعل بسرعة $1,56$ م/ث على شكل نبضات متتالية بينما كانت درجة حرارة الاحتراق التي تم قياسها هي 1857°C ، وكان أعلى معدل تسخين قدره $3464^{\circ}\text{C}/\text{m}$. وبعد تصوير النواتج باستخدام الميكروسكوب الضوئي دلت نتائج الفحص على تكون طبقات متتالية من المتراكب مع فجوات مختلفة الحجم والتي تم تعيينها من خلال قياس الكثافة بطريقة أرشميدس ووصلت إلى 43 % . كما دلت نتائج الفحص الميكروسكوبي للمتراكب على تكون طور عديم اللون (كربيد التيتانيوم) و آخر رمادي اللون (أكسيد الألومنيوم).

٣. تحضير المتراكب باستخدام أحجام حبيبية مختلفة من فلز الألومنيوم

- غطت الرسالة دراسة التفاعل لخمس أحجام من فلز الألومنيوم وهي ما يقل عن (٢٠ ، ٣٦ ، ٥٣ ، ٧١ ، ٩٣ ميكرومتر) غير أن التفاعل لم يبدأ فقط عند استخدام حجم حبيبي أقل من ٩٣ ميكرومتر.
- وتتناسب سرعة موجة الاحتراق عكسياً مع الحجم الحبيبي لفلز الألومنيوم وكانت قيمتها (١,٦٣ ، ١,٥٦ ، ١,٤٤ ، ١,٨٩ م/ث) على التوالي.
- أوضحت الفحوصات المجهرية للنواتج أنه عند استخدام حجم حبيبي من فلز الألومنيوم قدره (٢٠ ميكرومتر أو أقل) كون كلا من كربيد التيتانيوم (الطور عديم اللون) وأكسيد الألومنيوم (الطور الرمادي) شكلاً أكثر تجانساً ، بينما عند استخدام الأحجام الحبيبية الأخرى الأعلى من ٢٠ ميكرون أدى ذلك إلى أن كون الطور الرمادي حبيبات منفصلة عن الطور عديم اللون وأكبر منه.

٤. تحضير المتراكب باستخدام إضافات مختلفة زائدة من فلز الألومنيوم

- بزيادة نسبة فلز الألومنيوم المضافة للمواد المتفاعلة إلى 15,83 % من الوزن الكلي (٤ مول) ، قلت سرعة موجة الاحتراق إلى 1,1 م/ث ، بينما زادت قيمة الكثافة النسبية إلى 66 % ، ثم لم ينجح التفاعل عند زيادته من فلز الألومنيوم وصلت إلى

٢١,٣٨ % من الوزن الكلى (٦ مول)، ودلت حيود الأشعة السينية على أنه بجانب وجود كربيد التيتانيوم و أكسيد الألومنيوم ، ظهر الجزء الزائد من فلز الألومنيوم مع النواتج.

- وبزيادة نسبة فلز الألومنيوم المضافة للمواد المتفاعلة تغير الشكل المجهرى تدريجيا من الأطوار المنفصلة الى الأطوار المتداخلة ذات الشكل المتجانس.

٥. تحضير المتراب عند درجات حرارة ابتدائية مختلفة

- اهتمت الرسالة بدراسة تفاعل تكوين (كربيد التيتانيوم و أكسيد الألومنيوم) بعد تسخين المواد المتفاعلة عند درجات حرارة مختلفة (١٩٢ ، ٢٩٩ ، ٤١٥ ، ٥٠١ ، ٥٩٧°م) قبل بدء التفاعل.

- كانت درجات الحرارة الادياباتيكية المحسوبة هي (٢٢٦٠,٢٧ ، ٢٣٣٩,٣٨ ، ٢٤٤٠,٩٣ ، ٢٥١١,٩٥ ، ٢٥٨٣,٧٧°م) على الترتيب.

- ودرجات حرارة الاحتراق المقاسة هي (١٨٨٧ ، ١٩١٧ ، ١٩٦٧ ، ٢٠٠٢ ، ٢١٧٩°م) على الترتيب.

- وقيم سرعات الموجة الحرارية هي (١,٨٨ ، ٣,٢٦ ، ٣,٨٤ ، ٤,٦٧ ، ٥,٩٩ مم/ثانية) على الترتيب.

- وأعلى معدلات تسخين هي (٣٦١٦ ، ٤٢١٠ ، ٤٨٦٠ ، ٥٢٢٧ ، ٥٦٤٤°م/ث) على الترتيب.

- وبالرغم من زيادة درجة الحرارة الابتدائية للمواد المتفاعلة لم يؤثر ذلك على التركيب الكيميائى للمواد الناتجة وظلت مشابه لتلك النواتج المحضرة عند درجة حرارة الغرفة كما هو واضح من نتائج التحليل باستخدام حيود الأشعة السينية.

- لوحظ زيادة تلبيد أكسيد الألومنيوم بزيادة درجة الحرارة الابتدائية للمواد المتفاعلة ، ويتحول الشكل المجهرى لشكل أكثر تجانسا.

٦. الدراسة الكيناتيكية و حسابات طاقة التنشيط

- تم حساب طاقة التنشيط اللازمة لتحضير كربيد التيتانيوم و أكسيد الألومنيوم بطريقة قياس سرعة الموجة الحرارية و درجة حرارة التفاعل عند درجات حرارة ابتدائية مختلفة و وجد أنها تساوى ٣١٦,٣٤ كيلو جول/مول.

- و عند حساب طاقة التنشيط بنفس الطريقة السابقة ولكن باستخدام درجات الحرارة الادياباتيكية المحسوبة بدلا من درجات الحرارة الفعلية المقاسة المنطقة ، أصبحت قيمة طاقة التنشيط ٣٤٨,٣٦ كيلو جول/مول أى اتجهت للارتفاع.