فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۸، شماره‌ی ۲، تابستان ۱۳۹۸

بررسی فرآیند سنتز پودر کامپوزیتی (Al_2O_3-W_XSi_Y-W_XB_Y) در سیستم احتراقی آلومینوترمیک ($Al+B_2O_3+Si+WO_3$) با استفاده از آنالیز حرارتی

افشین امیری مقدم، مهدی کلانتر*

دانشکده‌ی مهندسی متالورژی، دانشگاه یزد

* mkalantar@yazd.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۴ اسفند ۱۳۹۷

پذیرش: ۱ مرداد ۱۳۹۸

کلید واژه:

فرآیند احتراقی آلومینوترمیک، سیستم $Al+B_2O_3+Si+WO_3$، ترکیب فازی، آنالیز حرارتی افتراقی، مطالعات ریزساختاری

چکیده:

کامپوزیت‌های شامل ترکیبات بین فلزی سیلیسیدی و بورایدی تنگستن دارای سختی بالا، مقاومت نسبتا خوب در برابر شوک حرارتی، خنثایی شیمیایی و استحکام بالا در دمای بالا هستند. هدف از این تحقیق ارزیابی ترکیب فازی و آنالیز حرارتی پودرکامپوزیتی زمینه آلومینا با استحکام دهنده‌های بورایدی و سیلیسیدی تنگستن در سیستم‌های ۱- $Al+Si+WO_3$ ۲- $Al+B_2O_3+WO_3$ ۳- $Al+Si+B_2O_3+WO_3$ به روش سنتز احتراقی در آزمایش‌های مختلف آنالیز حرارتی است. در این مطالعه پودر مواد اولیه مطابق نسبت استوکیومتری در یک آسیای 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. نتایج آنالیز فازی و مطالعات ریزساختاری بر روی نمونه‌های عملیات حرارتی شده نشان می‌دهد که بعد از احیای اکسیدهای تنگستن و بور توسط آلومینیم، ابتدا سیلیسید و سپس بوراید تنگستن (W_xB_y+WSi_2) به عنوان فازهای ثانویه در کنار فاز زمینه‌ی آلومینا شکل می‌گیرند به طوری‌که به طور فشرده در هم غلاف شده‌اند. حضور Si در سیستم ($Al+B_2O_3+WO_3$) شکل‌گیری بورایدهای تنگستن را تسهیل می‌نماید. دانه‌های بورایدی در مقایسه با دانه‌های سیلیسیدی درشت دانه‌تر بوده و حالت کشیده‌تری دارند.

۱- مقدمه

سرامیک‌های مهندسی دارای مزیت‌های ویژه‌ای نسبت به فلزات و آلیاژها هستند. این سرامیک‌ها به دلیل پیوندهای قوی کووالانسی از دیرگدازی و مقاومت حرارتی بالایی برخوردارند. اکثر سرامیک‌های سازه‌ای دما بالا از چگالی کمتری نسبت به فلزات و آلیاژهای با ویژگی‌های مشابه برخوردار هستند، به طوری که در کاربردهای هوافضا در اولویت انتخاب قرار دارند. از دیگر مزایای سرامیک‌های

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.1.4]

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 نسبتا بالا برای سرامیک‌های غیر اکسیدی و ترکیبات بین فلزی، این گروه از مواد از مقاومت به شوک حرارتی بالایی در مقایسه با سایر سرامیک‌ها برخوردارند. به طوری که امروزه به عنوان پوشش‌های مقاوم بر روی سطح فلزات و آلیاژها و یا به شکل انواع سرمت وکامپوزیت مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲-۱]. یکی از مهمترین سرامیک‌های شناخته شده آلومینا می‌باشد که دارای خواص مکانیکی و فیزیکی ویژه‌ای است. نتایج مطالعات نیهارا[1] و همکارانش نشان داد که اگر در کنار Al_2O_3 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 [۵-۳]. 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 W_2B، WB_{12}، WB_4، W_2B_5، WB_2، WB، W_5Si_3 و WSi_2 به دلیل استحکام دهندگی فوق‌العاده 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 برخوردارند [۱۳-۶]. روش‌های مختلفی برای ساخت کامپوزیت‌های زمینه آلومینا با استحکام دهنده‌ی بوراید و سیلیسید تنگستن وجود دارد که از جمله می‌توان به آلیاژ سازی مکانیکی، پرس داغ، زینترینگ واکنشی، سنتز احتراقی (CS)[2]، سنتز خود احتراقی دما بالا (SHS)[3] و متالورژی پودر اشاره نمود [۲۰-۱۴].

فروین[4] و فنگ[5] سرمت ($Al-Al_2O_3-ZrB_2$) را با استفاده از روش پرس داغ تولید نمودند که نتایج نشان دهنده‌ی کامپوزیتی با استحکام‌کششی در حدود ۳۰۰ مگا پاسکال می‌باشد [۲۱]. کامپوزیت‌های ($WSi_2-Al_2O_3$) و (Al_2O_3-WB) به ترتیب در سیستم‌های ($Al-Si-WO_3$)، ($Al-WO_3-B_2O_3$) [۲۲] وکامپوزیت (مولایت-WB_2) در سیستم ($Al-SiO_2-WO_3-B_2O_3$) [۲۳] 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 (درجا یا درون‌جا) نسبت به روش‌های دیگر می‌توان به ساده بودن، عدم نیاز به تجهیزات پیچیده، زمان کوتاه و صرفه جویی در انرژی، همگنی و اتصال قوی‌تر فاز ثانویه با زمینه نسبت به حالت متالورژی پودر (برون جا) 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 ($Al+Si+WO_3+B_2O_3$) برای سنتز پودرکامپوزیتی با فازهای ثانویه WSi_2 و WB_2 در زمینه‌ی

[1] Niihara

[2] Combustion Synthesis
[3] Self-propagating High temperature Synthesis
[4] Froyen
[5] Feng

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.1.4]

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

۲- فعالیت‌های تجربی

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

جدول ۱- خصوصیات مهم مواد اولیه.

نام ترکیب	نقطه‌ی ذوب (°C)	نقطه‌ی تبخیر (°C)	گرمای تشکیل استاندارد ($KJ.mol^{-1}$)	جرم مولی ($gr.mol^{-1}$)	چگالی ($gr.cm^{-3}$)	اندازه ذرات (nm)	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

مخلوط مواد اولیه بر اساس ترکیب استوکیومتری مطابق واکنش‌های انجام شده در سیستم‌های مختلف ASW، ABW و ABSW (جدول ۲)، در آسیای ماهواره‌ای (Nano shot-Ar- ۳۰۰ دور بر دقیقه-PBM-۲۱۰) 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، بورایدی و سیلیسیدی، آزمون وزن‌سنجی حرارتی (TGA)[1] و آزمون حرارتی افتراقی (DTA)[2] با سرعت گرمایش ۲۰ $°C.\ min^{-1}$ در محدوده‌ی دمایی ۲۵°C تا ۱۷۰۰ تحت 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)[3] (آند مسی، ۴۰ کیلوولت، ۳۰ میلی آمپر، زمان شمارش ۰/۵ ثانیه، اندازه‌ی گام ۰/۰۲، 2θ در محدوده‌ی ۱۰ تا۸۰ درجه) به منظور تعیین ترکیبات فازی و از میکروسکوپ الکترونی جاروبی (SEM)[4] برای چگونگی توزیع فازها و مطالعات ریزساختاری استفاده گردید. در شناسایی فازها در طیف‌های XRD از کارت‌های استاندارد زیر استفاده شده است.

[1] Thermal Gravity Analysis Thermal Gravity Analysis
[2] Differential Thermal Analysis
[3] X Ray Diffraction
[4] Scanning electron microscope

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.1.4]

(۰۰-۰۴۳-۱۳۸۶) (۰۰-۰۰۱-۱۱۸۰) : Al، (۰۱-۰۷۲-۱۴۶۵) : WO_3، (۰۰-۰۱۳-۰۵۷۰) : B_2O_3

(۰۰-۰۴-۰۸۰۶) : W، (۰۰-۰۱۶-۰۲۶۱) : W_5Si_3، (۰۰-۰۴۴-۱۰۸۵) (۰۰-۰۱۱-۰۱۹۵) : WSi_2

(۰۰-۰۲۵-۰۹۹۰) : W_2B، (۰۰-۰۴۳-۱۳۸۶) : W_2B_5 یا WB_2، (۰۰-۰۳۵-۰۷۳۸) : WB

(۰۱-۰۷۷-۲۱۰۸) : Si، (۰۱-۰۱۷-۱۱۲۶) (۰۰-۰۴۲-۱۴۶۸) (۰۰-۰۰۵-۰۷۱۲) (۰۱-۰۷۱-۱۱۲۵) : Al_2O_3

(۰۰-۱۵-۰۷۷۶) : $Al_6Si_2O_{13}$، (۰۰-۰۳۲-۰۰۰۳) : $Al_{18}B_4O_{33}$، (۰۰-۰۳۰-۰۱۹۹) : $B(OH)_3$

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

ترکیب وزنی مخلوط اولیه					ترکیب وزنی کامپوزیت حاصله		
نام مخلوط	Al	B_2O_3	WO_3	Si	Al_2O_3	WSi_2	WB_2
ASW	۱۵/۷۹	-	۶۷/۸۴	۱۶/۳۷	۲۹/۸۲	۷۰/۱۸	-
ABW	۲۶/۳۴	۱۷/۰۸	۵۶/۵۸	-	۴۹/۷۶	-	۵۰/۲۴
ABSW	۲۱/۵۴	۹/۳۱	۶۱/۷۱	۷/۴۴	۴۰/۶۹	۳۱/۹۲	۲۷/۳۹

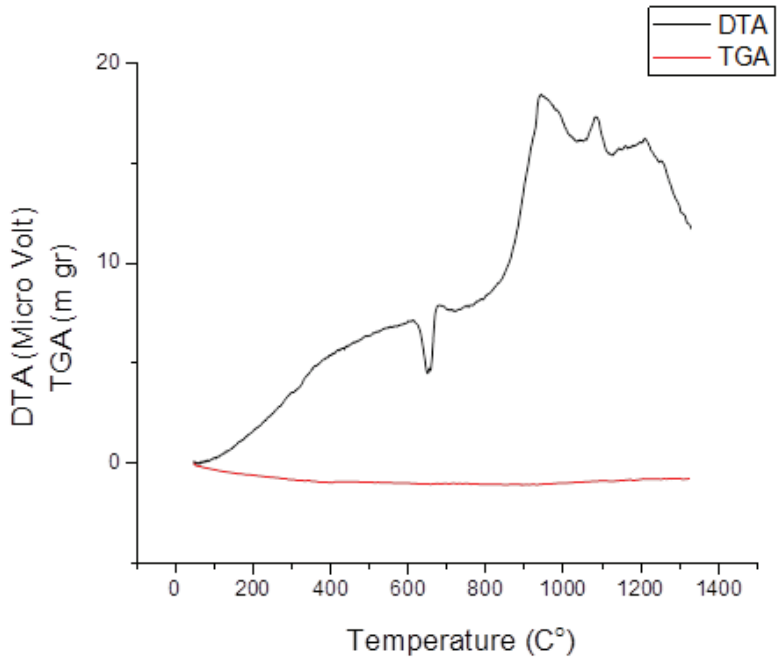
۳- نتایج و بحث

۳-۱- سیستم ASW

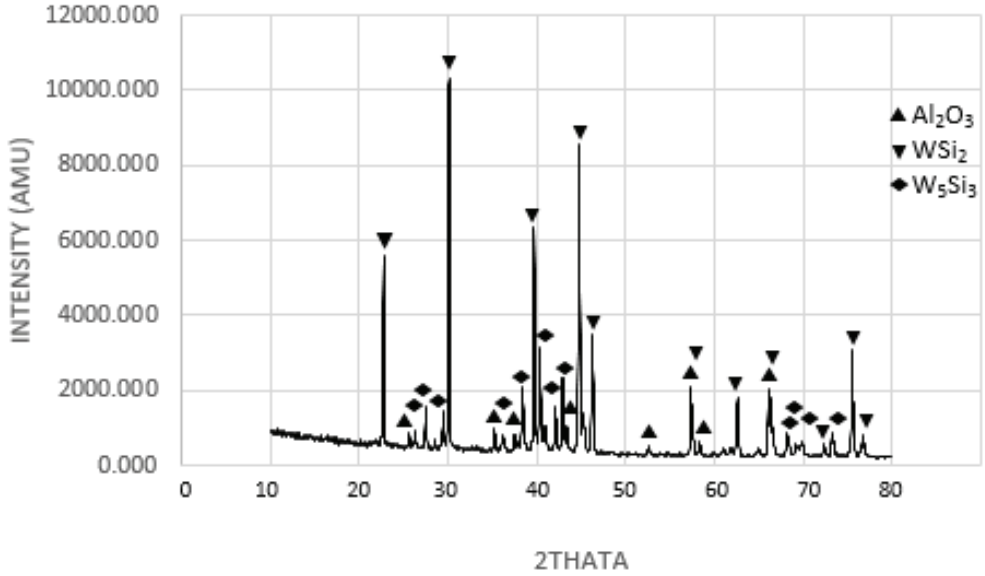
شکل ۱ و ۲ که به ترتیب نتایج آنالیز حرارتی و نتایج XRD برای سیستم ASW را نشان می‌دهد، نشان دهنده‌ی شکل‌گیری سیلیسیدهای تنگستن (W_5Si_3 و WSi_2) در کنار فاز آلومینا می‌باشد. منحنی DTA بطور کلی شیب مثبت را نشان داده که حاکی از انجام واکنش گرمازای آلومینوترمیک و احیاء اکسید تنگستن و شکل‌گیری سیلیسیدهای تنگستن مطابق واکنش‌های ۱ تا ۴ داده شده در جدول ۳ می‌باشد. شدت گرمازایی بعد از ذوب آلومینیم (پیک گرماگیر در ۶۶۰°C) شدیدتر می‌شود بطوریکه در حدود ۱۰۰۰°C به اوج خود می‌رسد، در این شرایط انجام واکنش احیای اکسید تنگستن (واکنش ۱) به دلیل داشتن تغییرات انرژی آزاد منفی‌تر (شکل ۳) غالب می‌باشد. در همین دامنه‌ی دمایی واکنش ۴ نیز بطور همزمان انجام گرفته و سیلیسیدهای تنگستن تشکیل می‌شوند. لازم به ذکر است که در تمام محدوده‌ی دمایی تغییرات انرژی آزاد تشکیل W_5Si_3 نسبت به WSi_2 منفی‌تر است به همین دلیل پیک گرمازای شکل گرفته در دمای ۱۱۰۰°C مربوط به تشکیل W_5Si_3 و پیک گرمازای در ۱۲۵۰°C مربوط به تشکیل WSi_2 می‌باشد. نتایج XRD در شکل ۲ نشان دهنده‌ی فاز غالب WSi_2 می‌باشد که با ترکیب درصد وزنی محاسبه شده بر اساس ضرایب استوکیومتری در سیستم ASW مطابقت دارد (جدول ۲).

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.1.4]



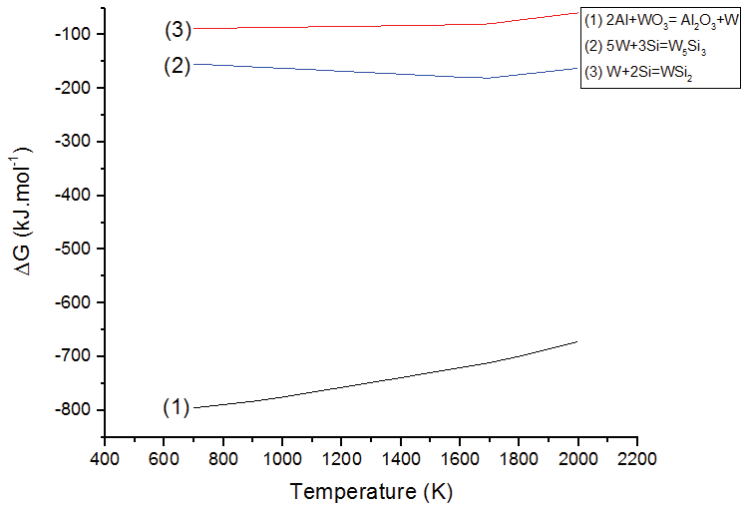
شکل ۱- آنالیزهای DTA و TGA تا دمای ۱۳۰۰ °C و سرعت گرمایشی ۲۰ $^{\circ}C.\ min^{-1}$ تحت اتمسفر آرگون در سیستم ASW.



شکل ۲- آنالیز XRD نمونه‌ی DTA و TGA تا دمای ۱۳۰۰°C و سرعت گرمایش ۲۰ $^{\circ}C.\ min^{-1}$ تحت اتمسفر آرگون در سیستم ASW.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.1.4]



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

جدول ۳- اطلاعات ترمودینامیکی واکنش‌ها

شماره	واکنش	ΔG^o_{1273K} (kJ.mol^{-1})	ΔG^o_{1573K} (kJ.mol^{-1})	ΔG^o_{1773K} (kJ.mol^{-1})	ΔG^o_{1973K} (kJ.mol^{-1})	ΔG^o_T (تقریبی) (kJ.mol^{-1})
۱	$2Al+WO_3=Al_2O_3+W$	-۷۵۰/۶۶۸	-۷۲۳/۰۲۲	-۷۰۳/۱۸۰	-۶۷۵/۶۴۱	-۸۵۰/۲۰۰+۰/۰۸۹T
۲	$5W+3Si=W_5Si_3$	-۱۶۹/۸۹۱	-۱۷۸/۲۲۹	-۱۷۶/۰۴۲	-۱۶۴/۰۸۵	-۲۳۱/۱۸۰+۰/۰۵۱T
۳	$W+2Si=WSi_2$	-۸۳/۹۹۹	-۸۱/۴۶۵	-۷۴/۴۴۷	-۶۰/۷۸۳	-۱۵۱/۰۶۰+۰/۰۵۷T
۴	$12Al+6WO_3+5Si= W_5Si_3+ WSi_2+ 6Al_2O_3$	-۴۷۵۷/۹۰۰	-۴۵۹۷/۸۲۵	-۴۴۶۹/۵۷۲	-۴۲۷۸/۷۱۲	-۵۴۸۳/۴۰۰+۰/۶۴۲T
۵	$2Al+B_2O_3=Al_2O_3+2B$	-۳۱۰/۰۹۳	-۲۷۴/۱۷۱	-۲۵۰/۱۰۵	-۲۲۶/۰۶۰	-۳۵۴/۳۷۰+۰/۰۴۷T
۶	$2W+B=W_2B$	-۷۵/۶۵۱	-۷۷/۵۵۶	-۷۸/۶۶۲	-۷۹/۶۳۱	-۷۵/۹۷۷-۰/۰۰۱T
۷	$W+B=WB$	-۷۲/۳۰۷	-۷۴/۰۳۵	-۷۵/۱۰۶	-۷۶/۱۰۵	-۷۵/۴۲۲+۰/۰۰۲T
۸	$W+2B=WB_2$	-۳۵/۹۹۶	-۳۶/۵۹۶	-۳۶/۹۹۶	-۳۷/۳۹۶	-۳۳/۴۵۰-۰/۰۰۲T
۹	$10Al+4WO_3+B_2O_3 =5Al_2O_3+2WB+ WB_2$	-۲۶۸۲/۳۸۵	-۲۵۷۹/۱۸۵	-۲۵۱۰/۳۸۵	-۲۴۴۱/۵۸۵	-۳۱۲۰/۲۹۷+۰/۳۴۴T
۱۰	$1.5\ Si+WO_3=1.5\ SiO_2+W$	-۵۰۴/۹۳۷	-۴۹۹/۳۷۲	-۴۹۰/۲۴۳	-۴۶۸/۳۶۷	-۶۰۳/۸۲۰+۰/۰۸۵T
۱۱	$1.5Si+B_2O_3=1.5SiO_2+2B$	-۶۴/۳۶۲	-۵۰/۵۲۲	-۳۷/۱۶۸	-۱۸/۷۸۶	-۱۰۷/۹۹۰+۰/۰۴۳T
۱۲	$3Al_2O_3+2SiO_2=Al_6Si_2O_{13}$	-۲۸۲/۴۷۵	-۳۶۴/۹۷۵	-۴۱۹/۹۷۵	-۴۷۴/۹۷۵	۶۷/۶۰۰-۰/۲۷۵T
۱۳	$28Al+12WO_3+6B_2O_3+12Si= 5Al_2O_3 +3Al_6Si_2O_{13}+3WSi_2+6WB+3WB_2$	-۱۰۲۸۸/۱۸۲	-۹۸۵۰/۱۸۲	-۹۵۵۸/۱۸۲	-۹۲۶۶/۱۸۲	-۱۲۱۴۶/۷۶۲+۱/۴۶T
۱۴	$B(OH)_3 = HBO_2 + H_2O$	-	-	-	-	۱۷/۱۱۹-۰/۰۴۴T
۱۵	$2HBO_2 = B_2O_3 + H_2O$	-	-	-	-	۶۱/۱۰۸-۰/۰۳۵T

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.1.4]

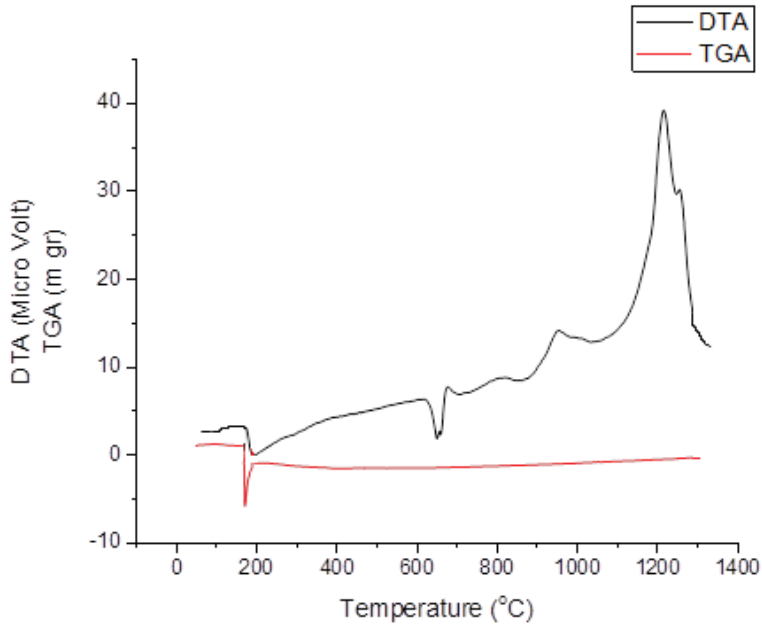
۳-۲- سیستم ABW

شکل‌های ۴ و ۵ که به ترتیب نتایج آنالیز حرارتی و XRD برای نمونه‌ی ABW را نشان می‌دهند، نشان دهنده‌ی 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 دمای ۱۲۰۰ °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 بواسطه‌ی احیاء آلومینوترمیک در دمای ۱۰۰۰°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 گرمازا در دمای ۱۰۰۰°C) و سپس B_2O_3 شروع به احیا می‌نماید (پیک گرمازا در دمای ۱۲۰۰°C). احیاء همزمان اکسید بور و اکسید تنگستن توسط Al و شکل‌گیری مقداری بورایدهای تنگستن (واکنش‌های ۱، ۵ و ۹) باعث شده تا در دمای ۱۲۰۰°C یک پیک نسبتا 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 نشان‌دهنده‌ی وابستگی واکنش‌ها به نفوذ اتم‌ها طی دما و زمان مشخص می‌باشد [۲۵]. بنابر این عملیات حرارتی تا دمای ۱۳۰۰°C با سرعت گرمایش $^{\circ}C.\ min^{-1}$ ۲۰، نتوانسته است شرایط لازم برای تشکیل بورایدهای تنگستن را فرآهم کند و تنها مقادیر خیلی جزئی از فازهای W_2B و WB را شکل می‌دهد که نشان دهنده‌ی اکتیویته‌ی پایین بور و عدم نفوذ پذیری لازم آن برای انجام واکنش‌های حاات جامد با تنگستن می‌باشد مخصوصا برای WB_2 که نیاز به ۰/۶۶ مولی بور برای تشکیل شدن دارد به همین دلیل اصلا شکل نگرفته است. در ضمن مقداری از اکسیدهای بور احیا نشده با اکسید آلومینیم اسپینل ($9Al_2O_3.2B_2O_3$)$A_{18}B_4O_{33}$ را تشکیل داده (شکل ۵) به همین دلیل پیک‌های مربوط به Al_2O_3 آزاد ضعیف هستند. با انجام مجدد تست آنالیز حرارتی در دمای بالاتر تا ۱۶۵۰°C (شکل ۷) یک پیک در حدود دمای ۱۶۵۰°C مربوط به واکنش‌های حالت جامد بین بور و تنگستن و شکل‌گیری بورایدهای تنگستن بخصوص WB_2 و WB مطابق واکنش‌های ۷ و ۸ ظاهر می‌شود. آنالیز XRD در شکل ۸ تاییدکننده‌ی این موضوع است به طوری که نشان‌دهنده‌ی 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 کامل‌تر بورایدهای تنگستن را نتیجه گرفت در ظمن فاز میانی W_2B با واکنش با بور به طور کامل، تبدیل به WB و $WB_2(W_2B_5)$ شده است. وجود یک پیک گرماگیر کوچک در ۲۰۰°C در منحنی DTA (شکل ۴ و ۷) مربوط به خروج آب مولکولی و تجزیه‌ی $B(OH)_3$ به B_2O_3 است. لازم به ذکر است که $B(OH)_3$ طی انجام دو واکنش ۱۴ و ۱۵ در دمای کمتر از ۴۰۰°C

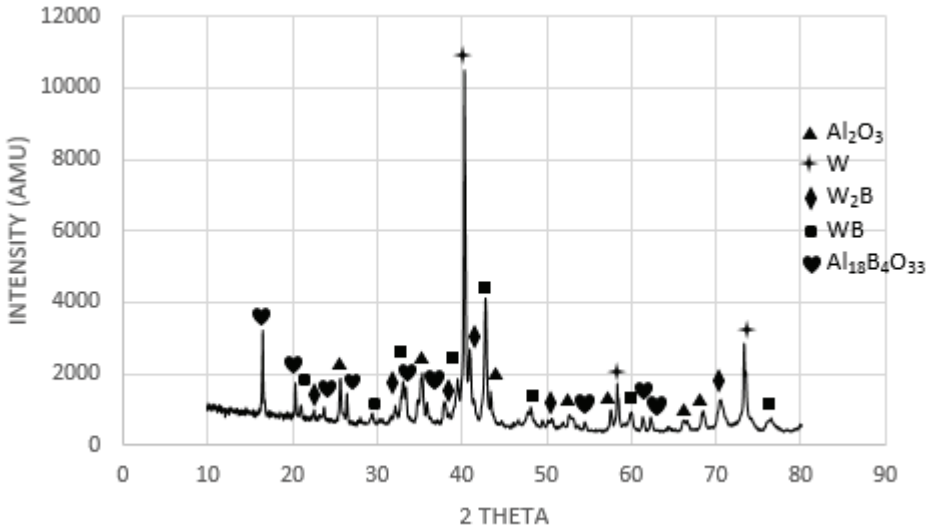
[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.1.4]

تبدیل بـه B_2O_3 مـی‌شـود [۲۶]. نتـایج XRD از مخلـوط اولیـه‌ی آسـیاکاری شـده در ۱۰ سـاعت (شـکل ۹) تاییـد کننـده‌ی تـشکیل هیدرواکـسید بـور $B(OH)_3$ در ضـمن آسیاکاری است که در ضمن عملیات حرارتی DTA تجزیـه مـی‌شـود. وجـود یـک کـاهش وزن در منحنـی TG در شکل‌های ۴ و ۷ دلیل بر خروج آب است.



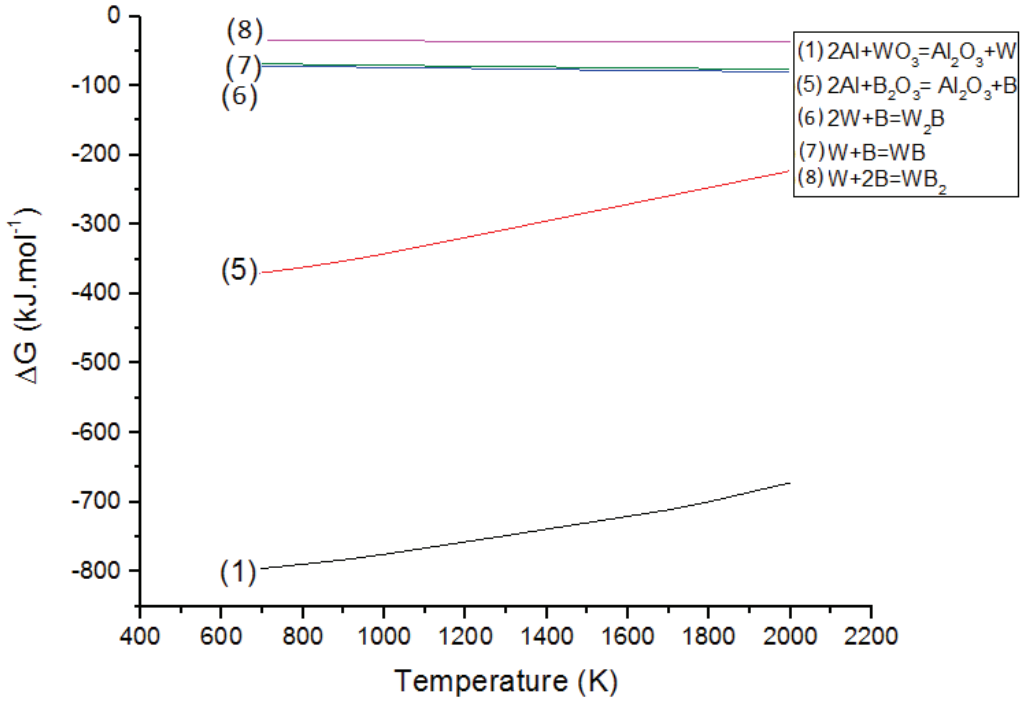
شکل ۴- آنالیزهای DTA و TGA تا دمای ۱۳۰۰°C و سرعت گرمایشی ۲۰ $^{\circ}C.\ min^{-1}$ تحت اتمسفر آرگون در سیستم ABW.



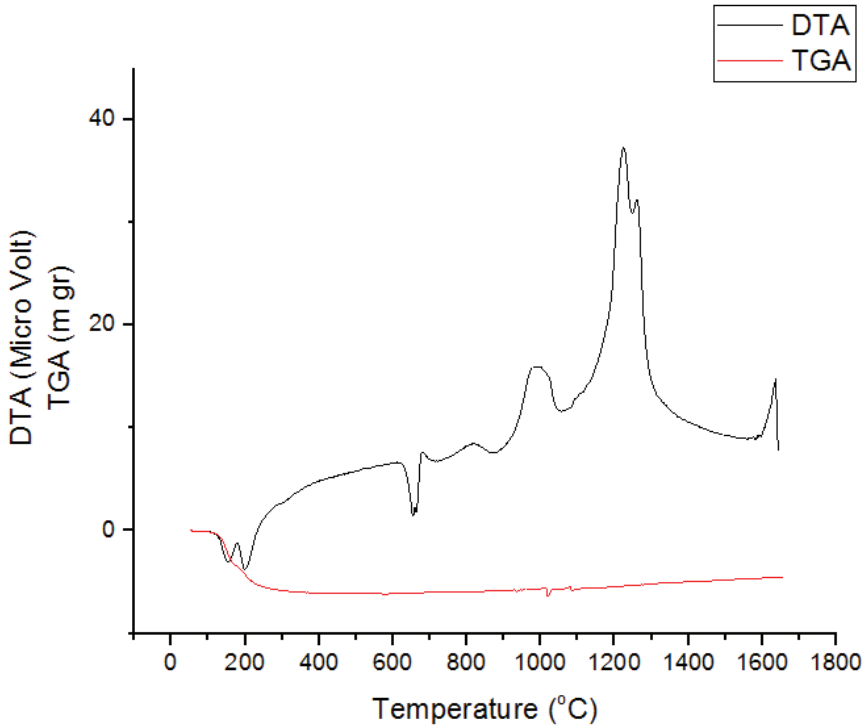
شکل ۵- آنالیز XRD نمونه DTA و TGA تا دمای ۱۳۰۰ °C و سرعت گرمایش ۲۰ $^{\circ}C.\ min^{-1}$ تحت اتمسفر آرگون در سیستم ABW.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.1.4]



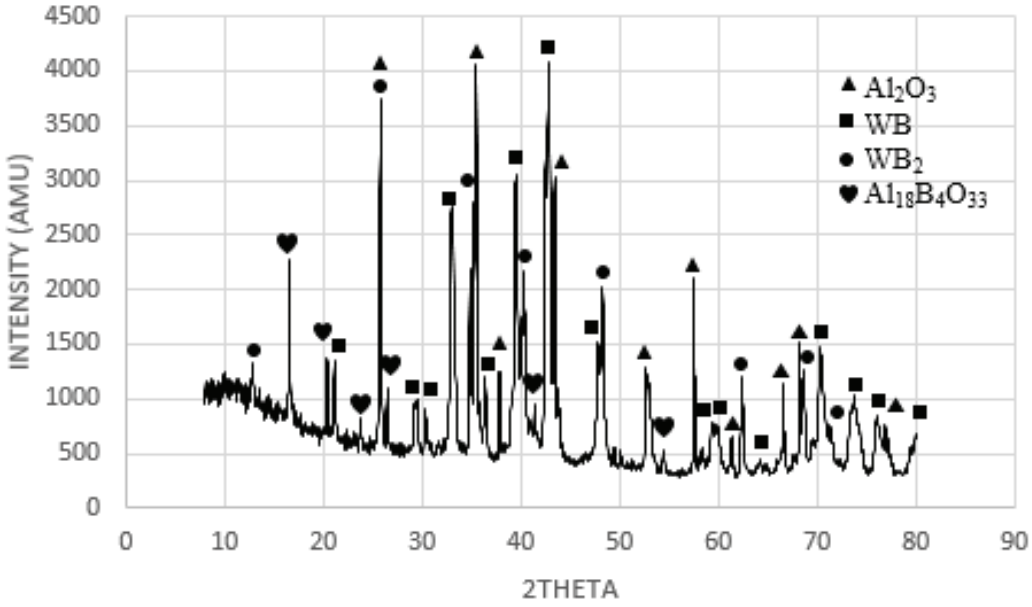
شکل ۶- تغییرات انرژی آزاد واکنش‌ها در سیستم سه تایی ABW به عنوان تابعی از دما.



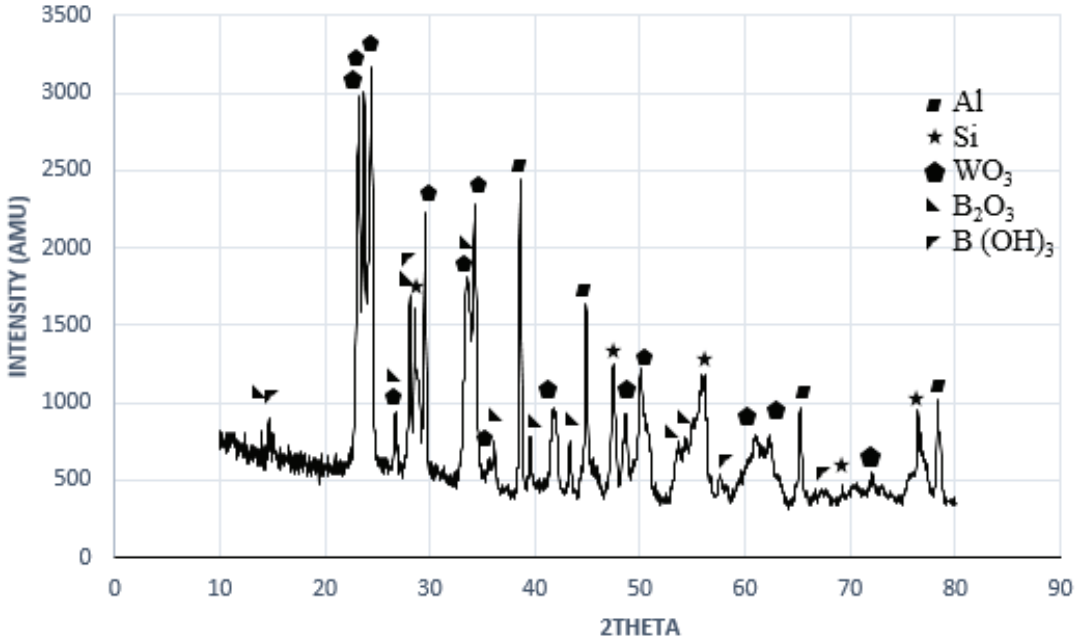
شکل ۷- آنالیزهای DTA و TGA تا دمای ۱۶۵۰ °C و سرعت گرمایشی ۲۰ °C. min^{-1} تحت اتمسفر آرگون در سیستم ABW.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.1.4]



شکل ۸- آنالیز XRD نمونه DTA و TGA تا دمای ۱۶۵۰ °C و سرعت گرمایش $^{\circ}C.\ min^{-1}$ ۲۰ تحت اتمسفر آرگون در سیستم ABW.



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

۳-۳- سیستم ABSW

مطابق نتایج XRD برای مخلوط ABSW آسیاکاری شده تا ۱۰ ساعت (شکل ۹) هیچ گونه واکنش خاصی مشاهده نشده و فاز جدیدی شکل نگرفته است تنها

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

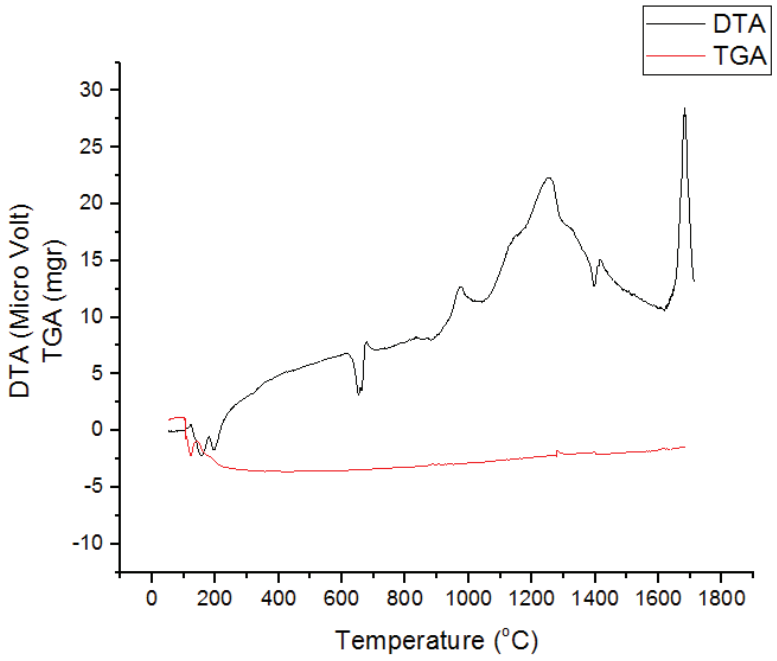
[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.1.4]

مقدار خیلی جزئی از B_2O_3 در اثر جذب رطوبت به $B(OH)_3$ 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 آلومینوترمیک 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 را نشان می‌دهد که نتایج مربوط به سیستم‌های ASW وABW را تایید می‌نماید. با در نظر گرفتن داده‌های ترمودینامیکی جدول ۳ و شکل ۱۱ تا ۱۰۰۰°C واکنش آزاد شدن تنگستن (واکنش‌های ۱ و ۱۰) و از ۱۱۰۰°C تا ۱۴۰۰°C هم پوشانی واکنش‌های آلومینوترمیک 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 همین دلیل پیک شکل‌گرفته در این محدوده‌ی دمایی (۱۱۰۰-۱۴۰۰°C) دارای شدت بالا و نسبتا گسترده می‌باشد. پیک گرماگیر در حدود دمایی ۱۴۵۰°C می‌تواند مربوط به شکل‌گیری فاز مولایت باشد. پیک گرمازای شکل‌گرفته در دمای حدود ۱۶۵۰°C مربوط به شکل‌گیری بورایدهای تنگستن بخصوص WB و WB_2 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 (۱۷۰۰°C) درحالی‌که در سیستم ABW سیستم از ۱۶۵۰°C بالاتر نرفته و قطع شده است. (لازم به ذکر است حداکثر دمای قابل دسترس در سیستم آنالیز حرارتی ۱۷۰۰°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 $A_{18}B_4O_{33}$ را نداریم در حالیکه برای سیستم ABW حتی تا دمای ۱۶۵۰°C هنوز فاز اسپینل $A_{18}B_4O_{33}$ 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، WB_2، WSi_2، Al_2O_3 و $Al_6Si_2O_{13}$ (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 آلومینوترمیک و سیلیسیوترمیک و شکل‌گیری همزمان فاز آلومینا، مولایت و فازهای سیلیسید و بوراید تنگستن

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.1.4]

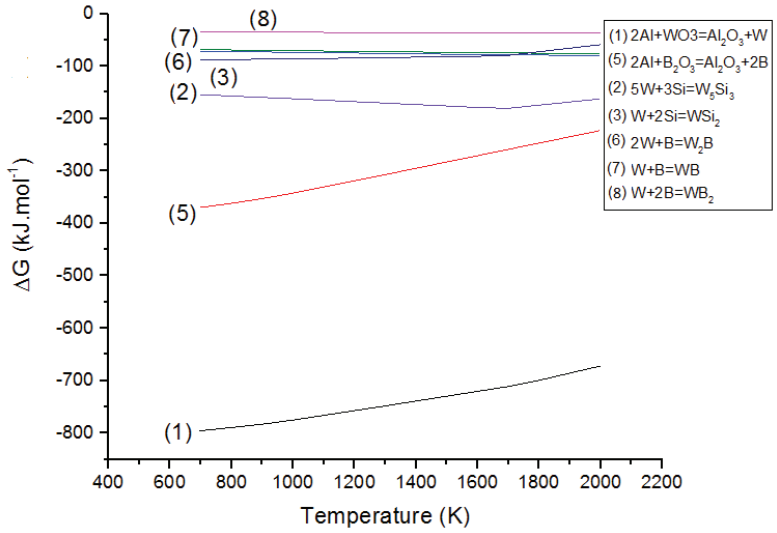
توسط واکنش‌های ۴، ۹ و ۱۲ برای رسیدن به واکنش ۱۳ باشد. به این ترتیب با مقایسه نتایج XRD و DTA و نتایج ترمودینامیکی در دو سیستم سه تایی ASW و ABW با سیستم چهارتایی ABSW می‌توان دریافت که پیک‌های گرمازا در محدوده دمایی ۹۰۰°C تا ۱۳۰۰ در شکل‌های ۱ و ۱۰ مربوط به شکل گیری سیلیسیدهای تنگستن و محدوده‌ی دمایی ۱۱۰۰°C تا ۱۶۵۰ مطابق شکل‌های ۷ و ۱۰ می‌تواند مربوط به شکل‌گیری بورایدهای تنگستن باشد. لازم به ذکر است که تشکیل مولایت در این سیستم می‌تواند به دلیل 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 گرماگیر در ۲۰۰°C و یک کاهش وزن در منحنی TG شده است. لازم به ذکر است که میزان کاهش وزن در اینجا به دلیل کاهش غلظت $B(OH)_3$ در داخل مخلوط مواد اولیه کمتر است.



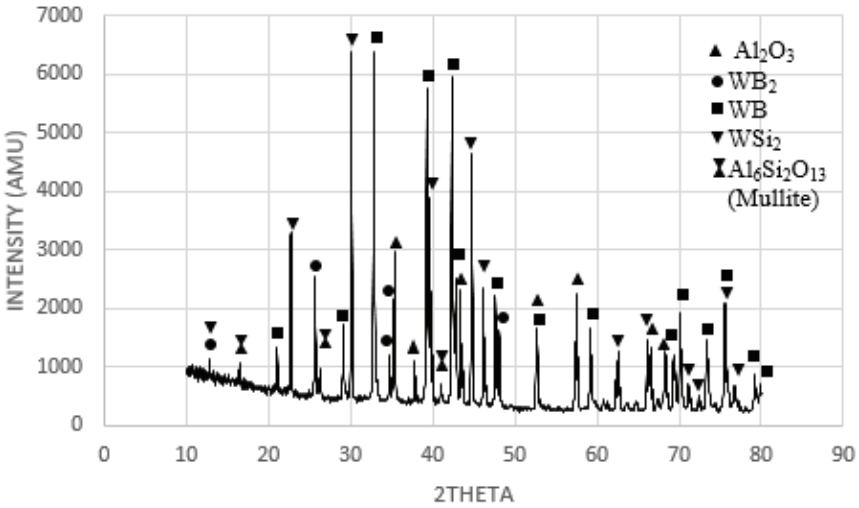
شکل ۱۰- آنالیزهای DTA و TGA تا دمای ۱۷۰۰ °C و سرعت گرمایشی ۲۰ °C. min^{-1} تحت اتمسفر آرگون در سیستم ABSW.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.1.4]



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



شکل ۱۲- آنالیز XRD نمونه‌ی DTA و TGA تا دمای ۱۷۰۰ °C و سرعت گرمایش ۲۰ °C. min^{-1} تحت اتمسفر آرگون در سیستم ABSW.

مرزانوف[10] مطرح کرد که اگر در واکنش احتراقی، دمای جبهه احتراق بزرگتر یا مساوی ۱۸۰۰K باشد واکنش احتراقی می‌تواند به صورت خود احتراقی (SHS) انجام شود [۲۷]. همچنین منیر[11] و انسلمی[12] دمای ۲۰۰۰K را دمای بحرانی برای واکنش‌های SHS ذکر کردند [۲۸]. نتایج محاسبه‌ی دمای آدیاباتیک 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 ۴۱۲۵K را می‌دهد (جدول ۵) که نشان دهنده‌ی خود پیشرونده بودن این واکنش است.

[10] Merzhanov
[11] Munir
[12] Anselmi

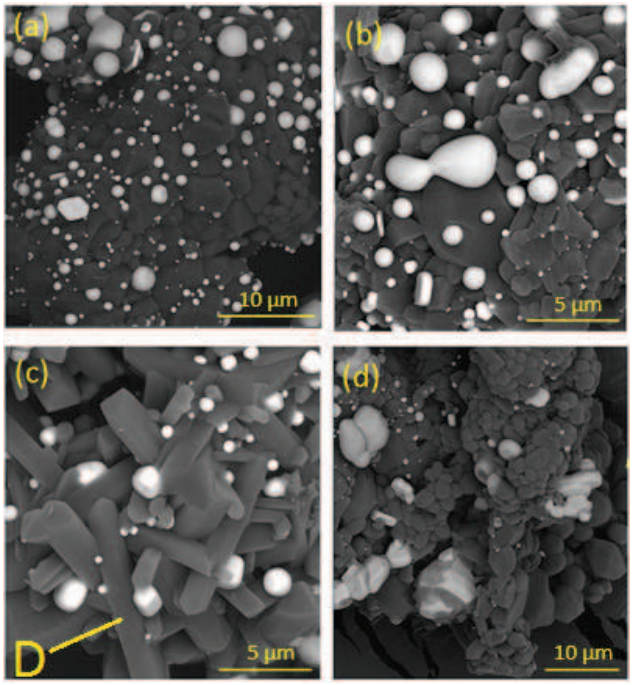
[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.1.4]

$$\Delta H^\circ_{298} = (\Delta H^\circ_{WB2} + \Delta H^\circ_{WSi2} + 3\Delta H^\circ_{Al2O3}) - (2\Delta H^\circ_{WO3} + \Delta H^\circ_{B2O3}) \quad (۱)$$

$$\Delta H^\circ_{298} = \int_{298}^{T_{ad}} C_p^S \, dT_{WB2} + \int_{298}^{T_{ad}} C_p^S \, dT_{WSi2} + 3\int_{298}^{T_{ad}} C_p^S \, dT_{Al2O3} \quad (۲)$$

$$438.04T + 0.034T^2 + 10730000T^{-1} = 2387963.0 \quad (۳)$$

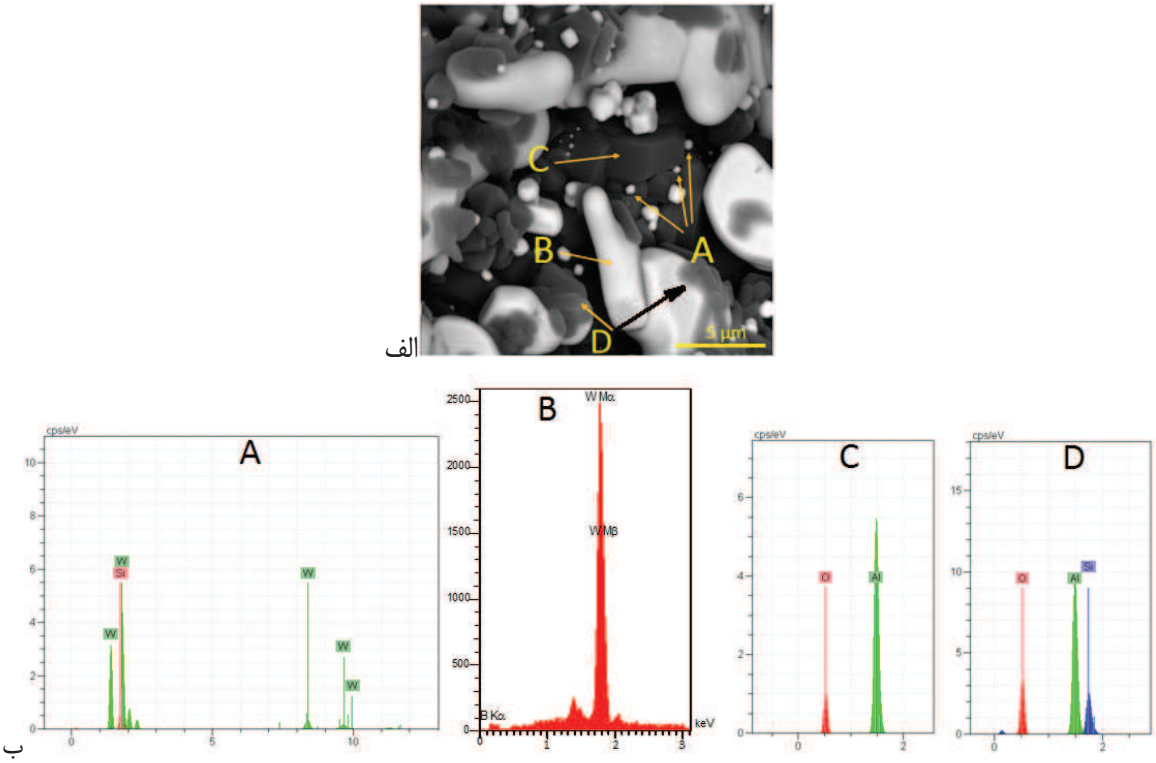
شکل ۱۳ تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های ABSW که مورد آنالیز حرارتی قرار گرفته است را نشان می‌دهد. مطابق شکل فوق توزیع یکنواختی از فازهای استحکام‌دهنده در زمینه‌ی آلومینا و مولایت مشاهده می‌شود. نتایج آنالیز EDS (شکل ۱۴ و جدول ۶) نشان‌دهنده‌ی این است که ذرات ریز و کروی، سیلیسید تنگستن بوده (نقاط A) اما دانه‌های بوراید تنگستن درشت‌تر و کشیده‌تر می‌باشد (نقاط B) و تیغه‌های سوزنی شکل (نقاط D) فاز مولایت می‌باشد. تصویر ۱۳c به خوبی قرار گرفتن ذرات استحکام دهنده‌ی سیلیسید تنگستن در بین تیغه‌های مولایت را نشان می‌دهد. تصویر ۱۳d نشان دهنده‌ی غلاف شدن دانه‌های کریستال استحکام دهنده توسط فاز آلومینا می‌باشد که بهبود چقرمگی کامپوزیت را به دنبال دارد. اندازه‌گیری دانه‌های ریز سیلیسیدی بر روی تصاویر FE-SEM میانگین ۲۰۰nm را نشان می‌دهد (شکل ۱۵a). تصاویر b و c در شکل ۱۵ به خوبی حالت هگزاگونالی بودن کریستال‌های بورایدی را نشان می‌دهند. لازم به ذکر است که بورایدهای تنگستن ساختار کریستالی هگزاگونال دارند.



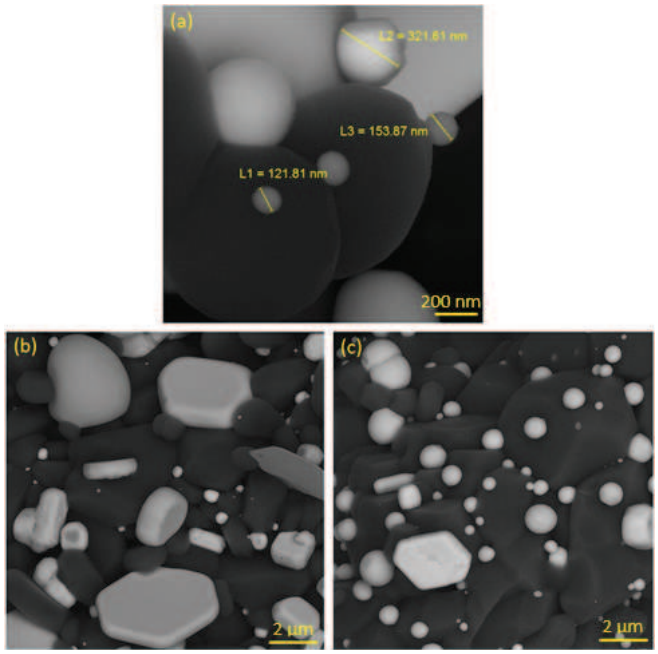
شکل ۱۳- تصاویر SEM از ریزساختار قسمت‌های مختلف کامپوزیت تولید شده طی عملیات حرارتی تا دمای ۱۷۰۰ °C و سرعت گرمایش ۲۰ °C. min^{-1} تحت اتمسفر آرگون در سیستم ABSW.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.1.4]



شکل ۱۴- (الف) تصویر SEM و (ب) تصاویر EDS نمونه‌ی حرارت داده‌شده تا دمای ۱۷۰۰°C و سرعت گرمایش $20°C.min^{-1}$ 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 ۱۷۰۰°C و سرعت گرمایش $20°C.min^{-1}$ تحت اتمسفر آرگون در سیستم ABSW.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.1.4]

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 آلومینوترمیک، تحت اتمسفر آرگون، سیلیسیدهای تنگستن در کنار فاز آلومینا، در محدوده‌ی دمایی (۹۰۰–۱۳۰۰°C) شکل می‌گیرند.
- در سیستم ABW، تا دمای ۱۳۰۰°C، طی فرآیند احتراقی آلومینوترمیک، تنگستن فاز اصلی بوده و مقدار تشکیل بوراید‌های‌تنگستن محدود می‌باشد. با افزایش دما تا ۱۶۵۰°C، بوراید‌های تنگستن در کنار فاز آلومینا، شکل‌گرفته و فاز تنگستن به طور کامل حذف می‌شود.
- تنوع ترکیبات بورایدی تنگستن نسبت به سیلیسید تنگستن بالاتر است.
- در سیستم ABSW طی فرآیند سنتز احتراقی تا دمای ۱۷۰۰°C، تحت اتمسفر آرگون و سرعت گرمایشی ۲۰ °C. min^{-1}، پودر کامپوزیتی (Al_2O_3+ $Al_6Si_2O_{13}$+ WSi_2+WB_2+WB) به خوبی شکل 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 شکل‌گیری سیلیسیدهای تنگستن (۹۰۰–۱۳۰۰°C) کمتر از بوراید‌های تنگستن (۱۳۰۰–۱۶۵۰°C) می‌باشد.
- مطابق نتایج محاسبات ترمودینامیکی برای سیستم‌های ASW، ABW و ABSW دمای جبهه‌ی احتراق در شرایط بی درو به ترتیب حدود ۴۲۴۰ K، ۴۰۷۰ K و ۴۱۲۵K می‌باشد که مطابق استانداردهای مرزانوف و منیر و انسلمی هر سه سیستم قابلیت این را دارند که بصورت خود پیشرونده انجام شوند.
- شرایط سخت‌تری برای احیای اکسید بور و تشکیل بورایدهای تنگستن نسبت به شکل‌گیری سیلیسیدهای تنگستن وجود دارد (شکل‌گیری فاز $A_{18}B_4O_{33}$ در 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.

[3] K. Nihara, J. Ceram. Soc. Jpn. 99, 1991, Pages 974–982.

[4] William D. Callister, David G. Rethwisch, "Materials science and engineering", 9th edition, 2013.

[5] S. K. Mishra, V. Gokuul, 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.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.1.4]

[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 WSi_2-Al_2O_3 and W_5Si_3-Al_2O_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", 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 $MoSi_2$–Al_2O_3 and WSi_2–Al_2O_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 B_4C-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.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.1.4]

[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 WO_3–Co_3O_4–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 $MoSi_2$ 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 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/(ZrB_2+Al_2O_3) 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 WSi_2 and W_2B 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 WB_2/mullite composites by reduction-based combustion synthesis with Al and Si as reductants and excess B_2O_3 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.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.1.4]

[25] J. Ghorbantabar Omran, M. Sharifitabar, M.Shafiee Afarani, “On the self-propagating high-temperature synthesisof tungsten boride containing composite powdersfrom WO3−B2O3−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.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.1.4]