

اثر فعال سازی مکانیکی بر رفتار سنتز احتراقی پودر کامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$

سنتز شده در ماکروویو

اویس نکیسا^۱، محمد باوند وندچالی^{*}^۱، حامد صمدی^۲

^۱ دانشکده مهندسی مواد، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی

^۲ دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد، دانشگاه ملایر

^{*}m-bavand@srbiau.ac.ir

چکیده:

در پژوهش حاضر اثر فعال سازی مکانیکی بر رفتار سنتز احتراقی پودر کامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ در ماکروویو با استفاده از مواد اولیه پودر فلنز Al گرافیت و اسید بوریک مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج حاصل نشان داد که برای انجام واکنش‌های گرمازا به منظور سنتز احتراقی کامپوزیت سرامیکی $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ انجام فرآیند پیش فعال سازی مکانیکی نقش بسزایی دارد. فرآیند پیش فعال سازی مکانیکی توانایی کاهش دمای انجام واکنش‌ها و افزایش شدت واکنش‌ها را به مراد داشته و اثر بسیار محسوسی بر مکانیزم انجام واکنش‌ها در سنتز احتراقی دارد. بگونه‌ای که پس از ۲۰ ساعت پیش فعال سازی، عملیات سنتز در ماکروویو به طور کامل طی مدت زمان ۱۲ ثانیه انجام شد. این در حالی است که این فرآیند در کوره حداقل به ۶۰ دقیقه زمان نیاز دارد که نشان از ارزش بالای استفاده از انرژی ماکروویو برای سنتز احتراقی دارد.

اطلاعات مقاله:

دربافت: ۱۳۹۴/۱۰/۰۵

پذیرش: ۱۳۹۴/۱۲/۰۱

کلید واژه:

سنتز احتراقی، کامپوزیت، $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ ماکروویو، فعال سازی مکانیکی.

۱- مقدمه

همچنین لایه‌های نازک مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. این ماده که به عنوان الماس سیاه نیز شناخته می‌شود، بعد از الماس و نیترید بور (BN) به عنوان سومین ماده سخت دنیا شناخته شده است. کامپوزیت‌های حاوی کاربید بور با هدایت حرارتی بالا و مقاومت به شوک حرارتی مناسب بعنوان محصولاتی مناسب جهت کاربرد در محیط‌های دما بالا نظری جداره راکتورهای ذوب هسته‌ای کاربرد دارند. همچنین در بسیاری از کاربردهای الکتریکی در دمای بالا به عنوان یک نیمه‌هادی نوع P مطرح می‌باشد. علاوه بر این چگالی

کاربید بور (B_4C) بواسطه ترکیبی از خواص ایده‌آل همچون سختی بالا (۲۹ GPa)، چگالی کم ($2/52 \text{ g/cm}^3$)، دمای ذوب بالا (2450°C ، مدول الاستیسیته نسبتاً بالا (۴۴۸ GPa)، پایداری شیمیایی و خواص ترموالاستیک عالی، بعنوان ماده‌ای مناسب در بسیاری از کاربردهای دما بالا مطرح می‌باشد. در حال حاضر کاربید بور بصورت پودر، محصول زینتر شده و



لذا واکنش در تمام نمونه در یک لحظه شروع می‌شود و در مدت کوتاهی حدود ۱ تا ۵ ثانیه خاتمه می‌یابد. با توجه به سرعت زیاد انجام واکنش، راندمان تولید در این روش بالاست و همچنین به دلیل بالا بودن دمای جبهه احتراق بسیاری از ناخالصی‌ها تبخیر شده و از محیط خارج می‌شوند. لذا محصول نهایی دارای درجه خلوص بالاتری نسبت به روش‌های دیگری است که در این راستا می‌تواند روش مناسبی برای تولید این نوع کامپوزیت‌ها مد نظر قرار گیرد [۸ و ۷].

همچنین در فرآیند سنتز احتراقی، دمای آدیباتیک احتراق (T_{ad}) عامل مهمی است که گرمایزا بودن واکنش را مشخص می‌نماید. مطالعه و مشاهدات تجربی نشان داده است که تا زمانی که واکنش صورت گرفته به دمای آدیباتیک بالاتر از 1800°K نرسد، بخودی خود پیش نخواهد رفت. همچنین ریزاساختار و خواص محصولات واکنش نیز تحت تأثیر دمای واکنش قرار دارد. لذا با افزودن مواد رقیق کننده واکنش و یا پیش گرمایش مواد اولیه واکنش کننده دمای T_{ad} تنظیم و فرآیند سنتز تحت کنترل قرار می‌گیرد [۸]. در تولید کامپوزیت سرامیکی $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_4\text{C}$ به روش سنتز احتراقی، از آلومینیوم به عنوان عامل احیاء کننده به طور ثابت استفاده می‌شود. محققین بسیاری با استفاده از آلومینیوم و دیگر مواد لازم موفق به ساخت این کامپوزیت با ارزش شده‌اند. آن‌ها برای تأمین عنصر بور موجود در سیستم یا از بور خالص یا از اسید بور (B_2O_3) و یا از اسید بوریک استفاده کردند [۹ و ۱۰].
ال یانگ و همکاران [۱۱] با بررسی ترمودینامیک سنتز احتراقی کامپوزیت سرامیکی آلومینا-کاربید بور، نشان دادند که دمای آدیباتیک سنتز احتراقی این کامپوزیت با استفاده از

کم، سختی بالا و انبساط حرارتی کم نیز باعث شده است تا در بسیاری از کاربردهای هوا فضا بعنوان کاندیدی مناسب مطرح گردد [۲]. آلومینا (Al_2O_3) بواسطه خواص ایده‌آلی همچون سختی و مقاومت سایشی بالا، هدایت و پایداری حرارتی مناسب و همچنین قیمت مناسب در بسیاری از کاربردهای مهندسی مورد استفاده قرار می‌گیرد. اما چقرمگی شکست و مقاومت به شوک حرارتی پایین باعث شده است تا آلومینا بندرت بصورت تک فاز مورد استفاده قرار گیرد. پژوهش و مطالعات انجام شده نشان داده است تقویت بدنده‌های آلومینایی با استفاده از انواع کاربیدها همچون کاربید بور، خواص مکانیکی بهتر، چقرمگی شکست بالاتر و همچنین سختی بالاتری از خود نشان می‌دهند و باعث گردیده است تا کامپوزیت‌های حاصله به عنوان یک ماده بسیار ارزشمند برای کاربردهای دمای بالا و مهندسی بحساب آیند [۳].

با توجه به دمای ذوب بسیار بالای این دسته از سرامیک‌ها، معمولاً کامپوزیت‌های $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_4\text{C}$ به صورت درجا و به Self-Propagation High- (Temperature Synthesis، SHS) همچون حفظ انرژی، زمان کوتاه واکنش، تجهیزات ساده و امکان استفاده از مواد ارزان قیمت تولید می‌شوند [۴ و ۵]. فرآیند سنتز احتراقی که بر اساس خاصیت واکنش‌های گرمایزا عمل می‌کند، روش جدید، اقتصادی و مهم جهت تولید محدوده وسیعی از مواد نظیر سرامیک‌های پیشرفته، ترکیبات بین فلزی و کامپوزیت‌ها می‌باشد [۶]. حالت خاصی از فرآیند سنتز احتراقی، فرآیند انفجار حرارتی است که در آن تمامی نمونه تا دمای شروع احتراق (T_{ig}) گرم می‌شود و

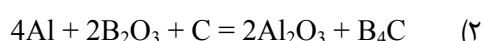


فرآیند انفجار حرارتی. ۳- بررسی امکان ساخت کامپوزیت مزبور با استفاده از انرژی ماکروویو.

۲- فعالیت‌های تجربی

در این پژوهش، پودرهای آلمینیوم، گرافیت و اسید بوریک با خلوص حداقل ۹۹٪ چینی به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفتند. به منظور تعیین مقدار متوسط اندازه ذرات، از دستگاه آنالیز لیزری، مدل Marvelan، Mastersizer 2000، استفاده شد. جهت منبع اسید بور از اسید بوریک که یک ماده بسیار ارزان قیمت است مورد استفاده قرار گرفته است. برای این منظور پودرهای اسید بوریک در یک بشر قرار داده شده و در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد به مدت زمان ۲ ساعت در خشک کن فرآیند خارج سازی رطوبت احتمالی جذب شده از محیط قرار داده شد.

جهت ساخت کامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ مقدار مشخصی از پودر فلز آلمینیوم با اسید بوریک خشک شده و گرافیت بر اساس واکنش‌های زیر مخلوط گردید.



مخلوط کردن و آسیاکاری مقدار ۱۰ گرم مجموع پودرهای آلمینیوم، گرافیت و اسید بوریک به همراه ۱wt.٪ اسید استارایک به عنوان عامل کنترل کننده فرآیند و جلوگیری کننده از چسبیدن ذرات پودر به یکدیگر، انبوه شدن و همچنین چسبیدن به جداره محفظه و سطح گلوله‌ها، بداخل محفظه فولادی آسیای سیارهای مجهز به گاز آرگون ریخته شدند. به منظور بررسی امکان تولید کامپوزیت سرامیکی

مواد اولیه آلمینیوم، اسید بور، و کربن به حدود ۲۰۷۵ درجه کلوین می‌رسد و گرمای محسوسی آزاد می‌شود. اج سی وای و همکاران [۱۲] به بررسی واکنش سنتر احتراقی منجر به تولید کامپوزیت آلمینیا-کاربید بور پرداخته و به این نتیجه رسیدند که در اثر واکنش میان آلمینیوم، اسید بور و کربن، کامپوزیت کاربید بور و آلمینیا قابلیت تشکیل خواهد داشت. آن‌ها مکانیزم تشکیل کامپوزیت را به ذوب اسید بور در دمای ۷۲۳ درجه کلوین و ذوب آلمینیوم در دمای ۹۳۳ درجه کلوین و واکنش میان آن‌ها نسبت داده‌اند که منجر به تشکیل آلمینیا و بور فلزی شده و در مرحله بعد واکنش میان بور فلزی با کربن منجر به تشکیل کاربید بور به عنوان تقویت کننده می‌گردد. آن‌ها نشان داده‌اند که دمای آدیاباتیک واکنش تولید این کامپوزیت به حدود ۲۳۳۷ درجه کلوین می‌رسد.

همچنین اثر فعال‌سازی مکانیکی پودرها بر سنتر پودر کامپوزیتی $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ توسط محققان زیادی مورد بررسی قرار گرفته و تقریباً نتایج مشابهی حاصل شده است [۱۶-۱۳]. نتایج حاصل نشان داده است که با افزایش انرژی مکانیکی وارد شده به پودرها شدت واکنش‌های سنتز بیشتر شده و در دمای شروع واکنش‌ها تغییرات محسوسی به وجود می‌آید. اما در مورد کامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ تاکنون هیچ گزارشی یافت نشده است که اثر انرژی مکانیکی را بر رفتار سنتر احتراقی این کامپوزیت در ماکروویو بررسی کند.

لذا در این پژوهش سه هدف مهم مورد بررسی قرار گرفته شده است: ۱- بررسی امکان ساخت کامپوزیت مزبور با استفاده از ماده ارزان قیمت اسید بوریک. ۲- بررسی اثر انرژی مکانیکی وارد شده به پودرهای واکنش دهنده قبل از



انرژی مکانیکی داده شده به پودرهای بروی رفتار سنتز احتراقی بعد از آسیاکاری، مقدار ۳۰ میلی گرم از پودرهای آسیاب شده و آسیاب نشده توزین و به کمک دستگاه Netzsch STA 409 ساخت کشور آلمان، مورد آنالیز حرارتی قرار گرفت. اتمسфер استفاده شده در این دستگاه، آرگون و نرخ حرارت دهی نیز $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ انتخاب شد. به منظور بررسی احتمال انجام واکنش بین واکنش دهنده‌ها در حین آسیاکاری قبل از سنتز احتراقی، از پودرهای آسیا شده آنالیز فازی XRD گرفته شد. همچنین محصول نهایی بعد از سنتز احتراقی در ماکروویو نیز مورد آنالیز فازی قرار گرفت. مقدار ولتاژ، آمپر و گام پراش برای آزمایش به ترتیب ۴۰ ولت، ۳۰ آمپر و 0.020° انتخاب شد و دستگاه مجهز به لامپ مس با طول موج $\lambda=0.15405 \text{ nm}$ بود. مورفولوژی پودرهای اولیه و متوسط اندازه ذرات قبل و بعد از فرآیند آسیاکاری و همچنین مورفولوژی پودرها بعد از سنتز احتراقی به وسیله دو میکروسکوپ الکترونی روبشی KYKY- KYKY- MV320 و مدل CamScan MV320 (SEM) مورد بررسی قرار گرفت.

EM3200 مورد بررسی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز پودرهای اولیه مورد استفاده

در شکل (۱) تصویر میکروسکوپ الکترونی از پودر آلومینیوم استفاده شده در این پژوهش نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌گردد، پودر آلومینیوم اولیه تلفیقی از ذرات کروی در اندازه‌های ریز و ذرات درشت‌تر گوشیدار است. همچنین مشخص است که پودرها دارای سایزهای متفاوتی بوده و بندرت ذرات انبوشه وجود دارند. بررسی‌های صورت

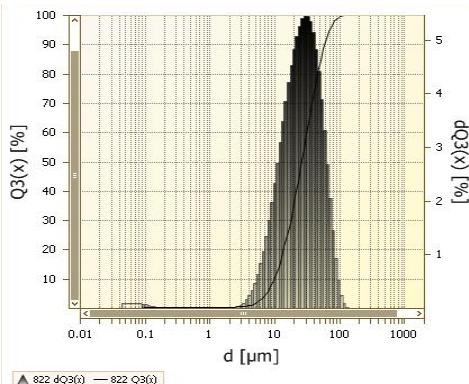
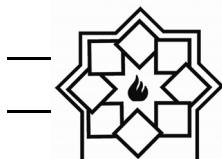
مربوطه و ارزیابی اثر فعال سازی مکانیکی پودرها قبل از انجام فرآیند سنتز احتراقی، نمونه‌های مختلفی در شرایط آسیاکاری مختلف تهیه شدند که در جدول (۱) آورده شده‌اند. همان‌طور که در جدول (۱) مشاهده می‌شود، اتمسfer آسیا، سرعت آسیاکاری و نسبت وزنی گلوله‌ها به پودر برای تمامی نمونه‌ها ثابت بوده و تنها اثر زمان آسیاکاری مورد بررسی قرار گرفته است.

در مرحله بعد، پودرهای خارج شده از فرآیند فعال سازی مکانیکی توسط خشک کن در دمای 80°C به مدت ۴ ساعت خشک شده و آماده انجام فرآیند بعدی شدند. بعد از انجام فرآیند خشک کردن، پودرهای حاصل از الک مشعبور داده شدند. سپس نمونه‌های خشک شده به کمک دستگاه پرس سرد تحت نیروی 200 MPa بصورت قرص شکل داده شدند. عملیات سنتز در ماکروویو و تحت فرآیند سنتز احتراقی بر روی نمونه‌های پرس شده، از یک ماکروویو خانگی با قدرت یک کیلووات و فرکانس 2480 مگا هرتز استفاده شد.

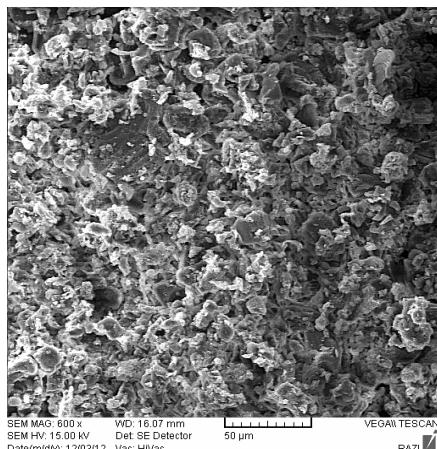
جدول ۱- شرایط آسیاکاری برای هر کدام از نمونه‌های آسیا شده.

نمونه	زمان	سرعت	اتمسفر	نسبت وزنی	آسیاب	آسیاب	آسیاب	پودر
S ₁	۵ ساعت	۲۵۰	آرگون	۱:۱۰				
S ₂	۱۰ ساعت	۲۵۰	آرگون	۱:۱۰				
S ₃	۲۰ ساعت	۲۵۰	آرگون	۱:۱۰				

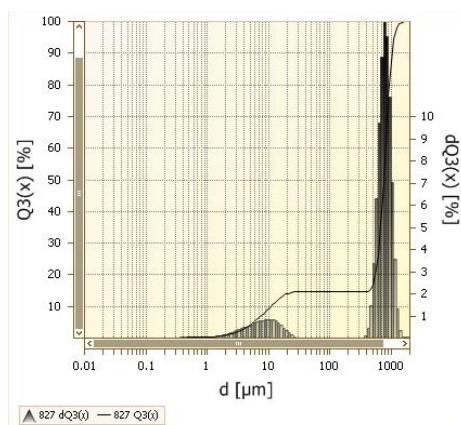
به منظور بررسی دقیق اتفاقات صورت گرفته در حین سنتز احتراقی کامپوزیت سرامیکی مربوطه و همچنین بررسی اثر



شکل ۲- توزیع اندازه ذرات پودر فلز آلمینیوم.



شکل ۳- ریزساختار پودر اسید بوریک بعد از فرآیند خشک شدن در خشک کن.

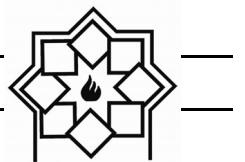


شکل ۴- توزیع اندازه ذرات پودرهای اسید بوریک خشک شده در خشک کن.

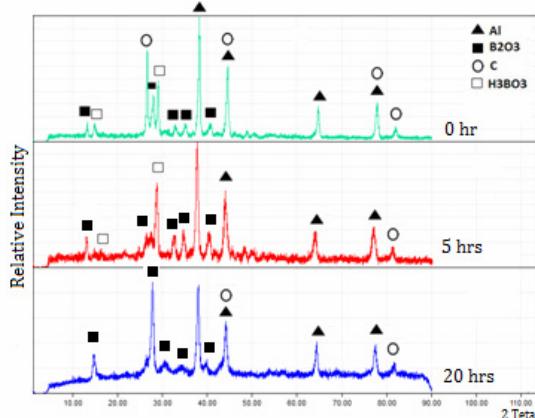
گرفته توسط دستگاه اندازه‌گیری توزیع ذرات (شکل ۲) نیز متوسط اندازه ذرات آلمینیوم اولیه را حدود ۲۵ میکرون نشان داده است. شکل (۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی از پودر خشک شده اسید بوریک در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت را نشان می‌دهد. به منظور جلوگیری از بهم چسبیدن ذرات، پودرها در حین گرمایش و خشک شدن مرتب هم زده شدند. چرا که حین خارج شدن رطوبت پودرهای حاصله تمایل بسیار شدیدی به چسبیدن به هم و به دیواره بشر دارند. همانطور که دیده می‌شود پودرهای حاصله علی‌رغم مرتب هم زده شدن، مورفولوژی نامنظمی داشته و هم ذرات ریز و هم ذرات انبوه شده در آن‌ها دیده می‌شود. نکته مهم اینکه آنالیز اندازه ذره پودرهای خشک شده حضور دو توزیع اندازه ذرات را نشان می‌دهد (شکل ۴). همان‌گونه که مشاهده می‌گردد، مقدار کمی از پودرها در حدود ۱۰ میکرون و حجم قابل توجهی انبوه شده و لذا متوسط اندازه ذرات در حدود یک میلی متر اندازه‌گیری شده است.



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی از پودر فلز آلمینیوم.



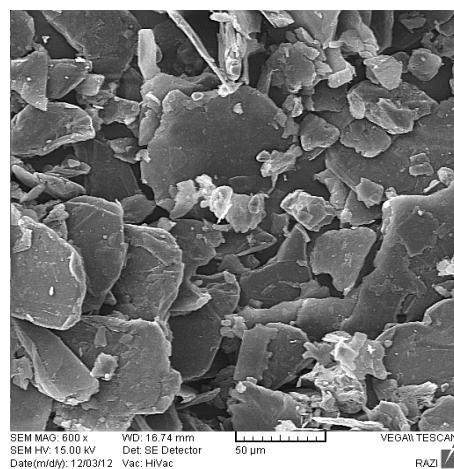
وجود دارد که ناشی از اثرات فعال سازی مکانیکی است [۹]. همان‌گونه که مطرح شد برای اینکه بتوان کامپوزیت سرامیکی آلومینا-کاربید بور را در ماکروویو سنتز کرد، به دلیل ایجاد انرژی فعال سازی برای شروع واکنش‌ها، نیازمند آسیاب مکانیکی پیش از سنتز احترافی بوده و حتی در زمان‌های فعال سازی کم نیز ممکن است عمل سنتز احترافی به طور کامل صورت نگیرد.



شکل ۶- آنالیز فازی پودرهای مخلوط شده و فعال‌سازی شده بمدت ۵ و ۲۰ ساعت.

همان‌گونه که در پژوهش‌ها نشان داده است [۸]، یکی از معیارهای خود احترافی بر اساس دمای آدیاباتیک است که چنانچه $K < T_{ad} - 1800^{\circ}\text{K}$ باشد و اکنش غیر خود پیشرونده بوده و در دماهای کمتر، چنانچه مخلوط واکنش‌گرها تا دمای مشخص پیش گرم شود، امکان انجام واکنش به صورت خود پیش رونده فراهم می‌گردد که در واقع هدف از فعال سازی مکانیکی نیز کاهش دمای پیش گرم لازم برای واکنش‌ها است. سنتز کامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_4\text{C}$ احتمالاً طی دو مرحله صورت می‌پذیرد. در مرحله اول B_2O_3 توسط Al و یا کربن احیاء شده و به بور عنصری تبدیل می‌گردد (واکنش‌های ۳ و ۴). در مرحله بعد نیز در اثر واکنش بور با کربن باقیمانده B_4C تشکیل می‌گردد [۹].

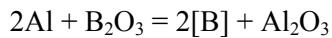
در شکل (۵) نیز تصویری از پولک‌های گرافیت استفاده شده در این پژوهش نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود پولک‌های گرافیت با ساختار هگزاگونال حالت ورقه‌ای داشته و علیرغم ضخامت کم ورقه‌ها ابعاد آن‌ها در جهت ورقه‌ها بزرگ بوده و همچنین ترکیبی از پولک‌های ریز و درشت در تصویر دیده می‌شود.



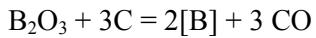
شکل ۵- مورفولوژی پودرهای گرافیت استفاده شده.

۲-۳- آنالیز فازی

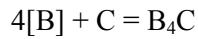
در شکل (۶) الگوهای XRD مخلوط پودرهای اولیه حاوی آلومینیوم، اسید بوریک و گرافیت قبل و بعد از ۵ و ۲۰ ساعت عملیات فعال سازی مکانیکی نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، در الگوی مخلوط اولیه اسید بوریک، Al ، کربن به عنوان فازهای اصلی و B_2O_3 موجود در اسید بوریک به عنوان فازها فرعی وجود دارند. همچنین ملاحظه می‌گردد که پس از ۵ و ۲۰ ساعت فعال سازی مکانیکی نیز اسید بوریک، Al و کربن به عنوان فازهای اصلی بوده و در اثر آسیای مکانیکی هیچ‌گونه واکنشی صورت نگرفته است. تنها مقداری پهن شدن پیک ناشی از کاهش اندازه دانه‌ها و کرنش شبکه‌ای در داخل پودرهای اولیه



$$(3) \quad \Delta G^\circ_{298} = -404.70 \text{ kJ/mol}, \quad \Delta H^\circ_{298} = -420.5 \text{ kJ/mol}$$



$$(4) \quad \Delta G^\circ_{298} = +725.8 \text{ kJ/mol}, \quad \Delta H^\circ_{298} = +748.52 \text{ kJ/mol}$$



$$(5) \quad \Delta G^\circ_{298} = -61.31 \text{ kJ/mol}, \quad \Delta H^\circ_{298} = -62.05 \text{ kJ/mol}$$

گیرند که در این صورت نوع فرآیند تغییر پیدا کرده و به سنتز مکانو شیمیایی مشهور است که از نظر اقتصادی به هیچ عنوان به صرفه نیست. بنابراین لازم است که زمان بهینه‌ای انتخاب شود که هم پودرهای به طور کامل فعال شوند و هم واکنشی صورت نگیرد.

آنالیز فازی نمونه‌های S_2 و S_3 که به ترتیب بمدت ۱۰ و ۲۰ ساعت فعال سازی مکانیکی شده و سپس سنتز احترافی در ماکروویو شده‌اند، در شکل‌های (۷) و (۸) نشان داده شده است. در نمونه S_1 نتایج آنالیز فازی نشان داد فازهای Al_2O_3 و B_4C تشکیل نشده‌اند و تنها تا حدودی عرض پیک‌ها بیشتر و بعضی از پیک‌ها به ویژه برای اکسید بور و گرافیت حذف شده‌اند. همان‌گونه که ذکر شد، این پدیده به دلیل ریز تر شدن دانه‌ها در حین فرآیند آسیاکاری است. در واقع در حین آسیاکاری احتمالاً عیوب کریستالی افزایش پیدا کرده و به مرور زمان دانه بندی ریزتری را با افزایش مرزهای فرعی شاهد خواهیم بود. این موضوع موجب محوس شدن بعضی از پیک‌ها می‌شود به طوری که اگر این فرآیند ادامه پیدا کند، بی نظمی در ساختار به حد آمورف رسیده و بسیار از پیک‌ها بسیار عریض و حتی کاملاً ناپدید خواهد شد. از سوی دیگر هیچ‌گونه انفجار حرارتی در ماکروویو برای پودر S_1 رویت نشد.

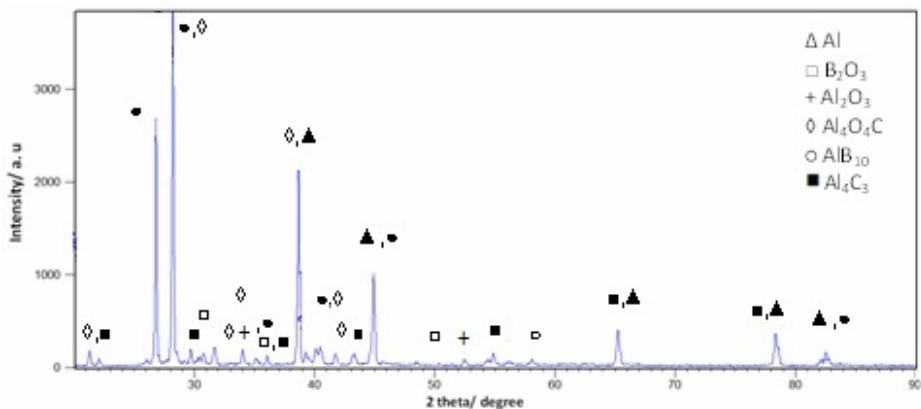
همان‌گونه که در شکل (۷) دیده می‌شود به جز فازهای اولیه آلومینیوم، گرافیت و اکسید بور، فازهایی همچون Al_4C_3

همان‌گونه که از مقادیر ΔG°_{298} مشخص است، در دمای محیط و در طی فعال سازی مکانیکی امکان انجام واکنش‌های ۳ و ۵ از لحاظ ترمودینامیکی وجود دارد. همچنین با توجه به منفی بودن آنتالپی در این دو واکنش می‌توان نتیجه گرفت که این واکنش‌ها گرمایزا بوده و بالعکس واکنش ۴ یک واکنش گرمایگیر است. لذا عدم انجام واکنش در دمای محیط و در اثر فعال سازی مکانیکی (نتایج حاصل از XRD در شکل ۶) را می‌توان به سرعت پایین واکنش ارتباط داد که سعی بر آن است تا با فعال سازی مکانیکی سرعت واکنش احیاء اکسید بور افزایش یابد. در حقیقت در حین فعال سازی مکانیکی سطح ویژه ذرات با کاهش اندازه آن‌ها افزایش یافته و مسیرهای دیفوژیونی به علت ایجاد عیوبی نظیر جاهای خالی، افزایش چگالی نابجایی‌ها و ایجاد مرز دانه‌های جدید کاهش می‌یابد. علاوه بر این افزایش موضعی درجه حرارت در محل تماس ذرات با یکدیگر در حین فرآیند اختلاط و آسیاب مکانیکی همزمان می‌تواند شدت واکنش را افزایش دهد [۱۰ و ۱۱]. بر اساس نتایج محققین دمای آدیباتیک واکنش‌های ۲ و ۳ بسیار بالاتر از مقدار بحرانی $K = 1800^\circ\text{K}$ است، لذا می‌توان نتیجه گرفت که سازوکار سنتز در مخلوط استوکیومتری $\text{Al}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{C}$ می‌تواند خود پیش رونده باشد [۱۱ و ۱۲]. از سوی دیگر ممکن است با افزایش بیش از حد زمان فعال سازی، واکنش‌ها به طور کامل در خود آسیای مکانیکی صورت



ترکیبات میانی تشکیل شده‌اند که این مهم نشان از حداقل زمان لازم برای فعال سازی پودرهای اولیه قبل از سنتز احترافی در ماکروویو دارد.

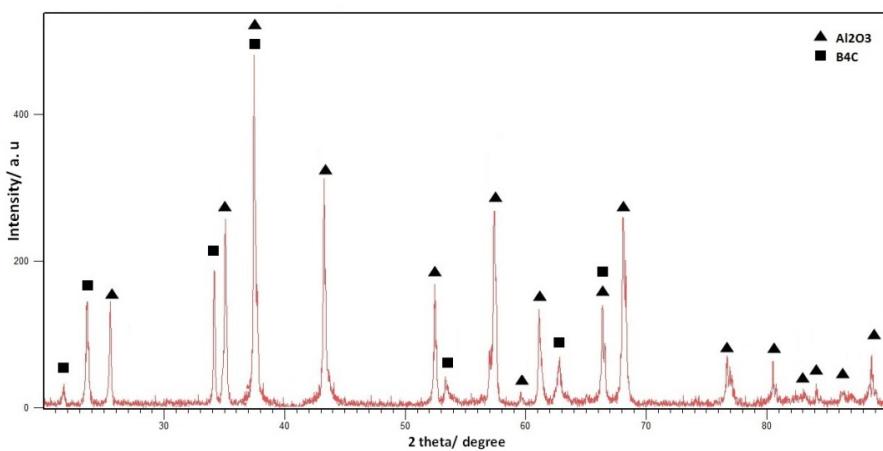
$\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ و AlB_{10} نیز تشکیل شده‌اند. در واقع این موضوع نشان می‌دهد که واکنش‌هایی به شکل ناقص انجام شده و به تشکیل ترکیباتی غیر مفید و با خواص نامطلوب منجر می‌شود. در واقع به دو دلیل سیستمیکی و ترمودینامیکی



شکل ۷- آنالیز فازی نمونه S_2 فعال سازی مکانیکی شده پس از گرمایش در ماکروویو.

کامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ اتفاق افتاده‌اند، به طوری که فازهای اصلی نمونه سنتز شده عمدتاً آلمینا و کاربید بور است و در الگوی حاصل حتی پیک‌های ریز ناشی از حضور فازهای دیگر و در حد شناسایی دستگاه اشعه X ملاحظه نمی‌گردد.

نتیجه سنتز احترافی نمونه S_3 در ماکروویو نشان داد که برخلاف نمونه‌های S_1 و S_2 ، در نمونه S_3 عمل انفجار حرارتی به شدت بعد از حدود ۱۲ ثانیه در ماکروویو اتفاق افتاد. نتایج آنالیز فازی صورت گرفته نیز بیانگر نتیجه‌های متفاوت از حالات قبلی است. همان‌گونه که در شکل (۸) دیده می‌شود واکنش‌های لازم میان مواد اولیه در راستای تشکیل



شکل ۸- آنالیز فازی پودرهای نمونه ۲۰ ساعت فعال سازی شده بعد از سنتز احترافی در ماکروویو.



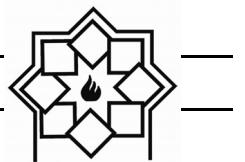
باشد. در حقیقت این موضوع تمایل بسیار شدید این سه فاز برای واکنش با هم حتی در شرایط مخلوط شده را نشان می‌دهد. در واقع عمل مخلوط کردن تنها باعث ایجاد اتصال‌های نقطه‌ای میان مواد اولیه شده و همچنین به دلیل اینکه مواد اولیه از نظر کیتیکی توان گذر از انرژی فعال‌سازی برای انجام واکنش را ندارند، مشاهده می‌شود که تنها یک واکنش گرمایی خفیف میان مواد اولیه که می‌تواند مربوط به واکنش‌های احیاء اکسید بور توسط Al و یا کربن باشد، صورت گرفته است. اما با توجه به منحنی TGA و عدم کاهش وزن ناشی از خروج CO و اعداد مربوط به انرژی آزاد و آنتالپی واکنش احیاء اکسید بور توسط کربن (واکنش ^۴)، احتمال انجام واکنش احیاء توسط Al بالاتر خواهد بود. طبق پژوهش محققان دیگر [۱۶ و ۱۷] چنین واکنش‌هایی منجر به تشکیل محصولات می‌شوند اما به دلیل اینکه این واکنش‌ها فرآگیر نبوده و ناقص می‌باشند، لذا مقدار زیادی مواد اولیه کماکان در محصولات نهایی بعد از حرارت‌دهی دیده می‌شود. در واقع شرط اینکه فرآیند سنتز احتراقی در کوره یا ماکرووبو موفقیت آمیز باشد صرفاً انجام واکنش نیست. بلکه واکنش‌ها باید کامل و به گونه‌ای انجام شوند که اثری از مواد اولیه باقی نماند و محصولات دیگری نیز به جز خود محصولات نهایی یعنی آلومینیا و کاربید بور حاصل نشده و یا در حداقل مقدار ممکن باشند [۱۵ و ۱۷]. با توجه به مسائل مطرح شده اهمیت فرآیند پیش فعال‌سازی مکانیکی به خوبی روشن می‌شود. در فرآیند پیش فعال‌سازی مکانیکی چندین اتفاق مثبت روی می‌دهد. در اثر برخورد شدیدی که میان گلوله‌ها با پودرهای و محفظه آسیای مکانیکی در حین فعال‌سازی رخ می‌دهد، فصل

۳-۳- آنالیز حرارتی

آنالیز حرارتی DSC و TGA ابزاری مناسب در راستای شناخت سازوکار واکنش‌ها است و در این پژوهش نیز می‌تواند جهت بررسی اثر زمان فعال‌سازی مکانیکی بر رفتار واکنش‌های احتراقی و دستیابی به دمای اولیه واکنش‌ها مورد استفاده قرار گیرد. بدین منظور مخلوط اولیه پودرهای H₂BO₃ و گرافیت و همچنین مخلوط آسیاب شده پس از ۲۰ ساعت مورد آنالیز قرار گرفت.

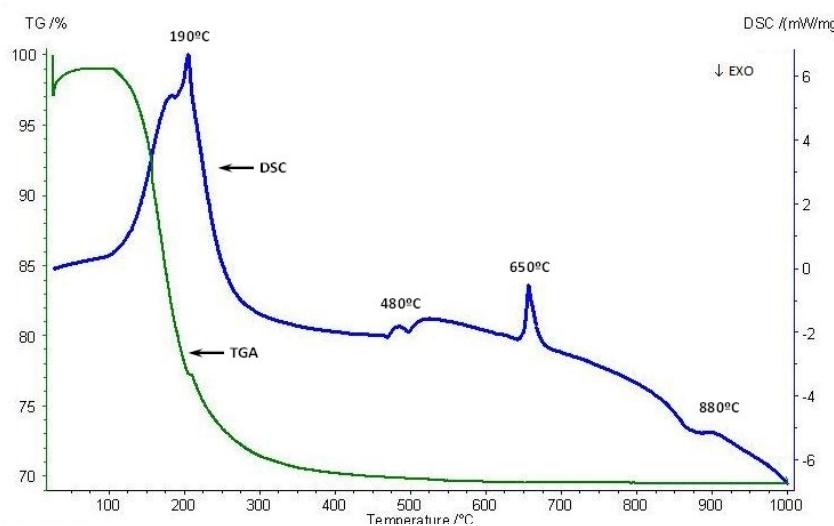
شکل (۹) نتیجه آنالیز همزمان DSC و TGA را برای مخلوط پودرهای اولیه نشان می‌دهد. همان گونه که دیده می‌شود در دمای حدود ۱۹۰ درجه سانتیگراد دو پیک گرمایکر به وجود آمده است که حاکی از تبدیل اسید بوریک به اکسید بور طی دو مرحله است (واکنش ۶).

همان‌گونه که از منحنی TGA نیز ملاحظه می‌گردد این واکنش در کل همراه با حدود ۳۰٪ کاهش وزن است که مطابقت خوبی با منابع دارد [۱]. در دمای بین ۴۵۰ تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد یک پیک گرمایکر دیگر ایجاد شده است که می‌تواند مربوط به ذوب اکسید بور باشد. در واقع به دلیل اینکه اکسید بور ساختار نیمه بلوری و تا حدودی آمورف دارد مقدار شدت پیک ذوب آن شدید نیست. با ادامه افزایش دما به پیک ذوب آلومینیوم در حدود ۶۵۰ درجه سانتیگراد مشاهده شد که در آن پیک نسبتاً شدیدی به وجود آمده است. با افزایش دما یک پیک گرمایزا در زیر دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد (حدود ۸۸۰ درجه) دیده می‌شود که نشان از انجام واکنش‌هایی در سیستم مخلوط شده Al-C-B₂O₃ دارد که می‌تواند به انجام واکنش‌های احیاء اکسید بور در اثر واکنش با کربن و یا آلومینیوم (واکنش‌های ۳ و ۴) مربوط



آمده می‌نماید. از این رو قبل از فرآیند سنتز احتراقی این پیش فرآیند لازم بوده و در این پژوهش عمل پیش فعال سازی مکانیکی همان‌گونه که قبلاً مطرح شده در ساعت‌های مختلف آسیاکاری انجام شده است.

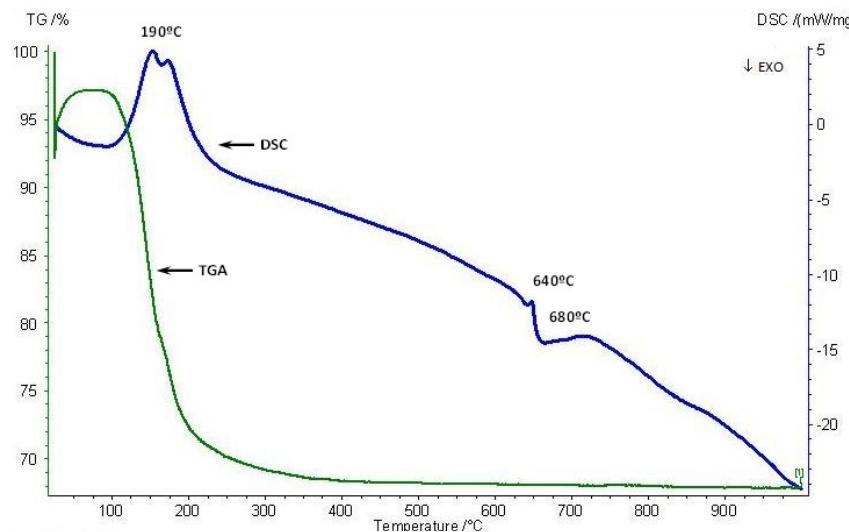
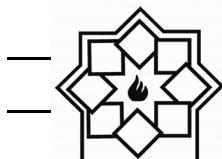
مشترک میان پودرهای به شدت بالا می‌رود و در واقع به نوعی می‌توان گفت پودرهای در هم‌دیگر فرو می‌روند. همچنین آن قسمت از انرژی مکانیکی که به شکل گرمادار می‌آید و به پودرهای وارد می‌شود، باعث افزایش سطح انرژی آن‌ها شده و گویی آن‌ها را برای انجام واکنش تحریک و



شکل ۹- آنالیز حرارتی پودرهای مخلوط شده قبل از فرآیند فعال سازی مکانیکی.

مقدار ۳۰٪ کاهش وزن همانند قبل را نشان می‌دهد. لذا می‌توان نتیجه گرفت که احتمالاً در اثر پیش فعال سازی مکانیکی بواسطه افزایش سطح تماس و مهیا شدن شرایط واکنش، قبل از ذوب B_2O_3 و سریعاً بعد از ذوب Al، امکان انجام واکنش و تشكیل کامپوزیت فراهم گردیده است. لذا فرآیند پیش فعال سازی مکانیکی به خوبی می‌تواند به تولید محصولات نهایی کمک نماید و دمای آغاز تشكیل کامپوزیت سرامیکی آلمینیا-کاربید بور را به دماهای پایین‌تر انتقال دهد.

شکل (۱۰) منحنی آنالیز حرارتی نمونه S₃ را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود گذشته از تشکیل دو پیک گرمائی مرربوط به خروج آب مولکولی از اسید بوریک، یک پیک بسیار خفیف ذوب آلمینیوم به فاصله چند درجه قبل از پیک بسیار شدید گرمaza که در دمای حدود ۶۵۰ درجه سانتیگراد تشکیل شده، رخ داده است. نکته قابل توجه در این زمینه کاهش دمای پیک گرمaza از دمای ۸۸۰ درجه به دمای حدود ۶۸۰ درجه بعد از فعال سازی مکانیکی طی مدت زمان ۲۰ ساعت است و اثری از پیک گرمaza ناشی از ذوب B_2O_3 دیده نمی‌شود. منحنی مرربوط به TGA نیز



شکل ۱۰- آنالیز حرارتی پودرهای فعال شده (S_3) در آسیای مکانیکی به مدت ۲۰ ساعت.

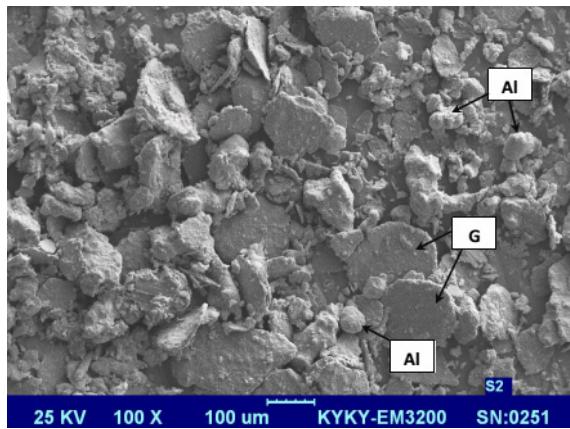
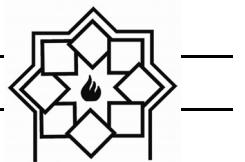
ورقهای و پولکی تا حد زیادی از بین می‌رود [۸ و ۹].

شکل (۱۲) تصویری از پودرهای کلوخه شده را در بزرگ نمایی بالاتر نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود در اثر فرآیند آسیاب ذرات بصورت توده‌های کیکی شکل و پولکی در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند و اختلاط بسیار مناسبی از ذرات اکسید بور در زمینه‌ای از آلومینیوم و گرافیت ایجاد شده است. نکته بسیار مهمی که بایستی بدان توجه شود این است که یکی از دو هدف اصلی فرآیند فعال سازی مکانیکی پیش از سنتز احتراقی ایجاد فصل مشترک مناسب میان مواد اولیه است به طوری که پودرهای اولیه بایستی درگیری کاملی در هنگام واکنش با یکدیگر داشته باشند. در غیر این صورت مسیر واکنش حین سنتز احتراقی به طور کامل در میان همه پودرها پیش نمی‌رود و در نتیجه مواد باقی مانده اولیه در محصولات نهایی وجود خواهد داشت.

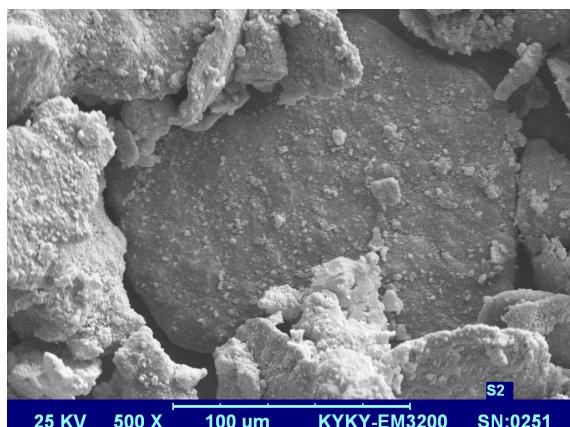
شکل (۱۳) تصویری از نمونه S_3 را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود با افزایش زمان آسیاب، پودرهای کلوخه شده تا حدی ریز تر شده و مقداری اکلومراسیون در داخل

۴-۳- ریزساختار

در شکل (۱۱) تصویری از مخلوط مواد اولیه پس از فعال‌سازی پودرهای اولیه به مدت ۵ ساعت با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰ به یک و سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه نشان داده شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌گردد، پودرهای آلومینیوم در اثر عملیات مکانیکی به حالت ورقهای و پولکی در آمده و ذرات ریز و ترد اکسید بور که در اثر ضربات گلوله‌ها شکسته می‌شوند را در بر می‌گیرند. در واقع به نوعی می‌توان گفت که زمینه‌ای انعطاف پذیر از آلومینیوم و گرافیت ذرات اکسید بور را در بر گرفته‌اند. همان‌گونه که دیده می‌شود پودرها حالت کلوخه‌ای شکل شدیدی به خود گرفته‌اند و حتی اندازه‌ی کلوخه‌ها از ۳۰۰ میکرون هم فراتر رفته است. این موضوع نشان می‌دهد که فرآیند کارسخت شدن و شکسته شدن پودرها در اثر افزایش چگالی نابجایی‌ها در حین تغییر فرم شدید پلاستیک در زمان ۵ ساعت اتفاق نیفتاده است. چرا که در صورت کارسخت شدن آلومینیوم، کلوخه‌های حاصل ترد و شکننده شده و حالت



شکل ۱۱ - مورفولوژی پودرهای اولیه بعد از ۵ ساعت آسیاکاری (بزرگنمایی $\times 100$).

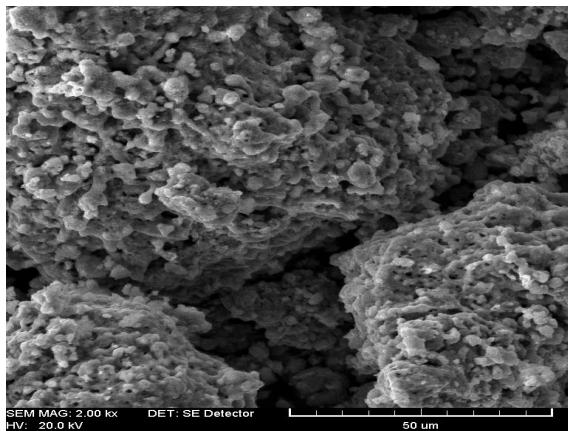
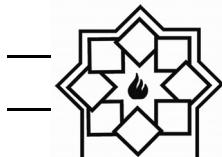


شکل ۱۲ - مورفولوژی پودرهای اولیه با بزرگ نمایی بالاتر بعد از ۵ ساعت آسیاکاری (بزرگنمایی $\times 500$).

شکل (۱۵) تصویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه S_۳ بعد از فرآیند سنتز احترافی در ماکروویو را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، پودرها بعضًا دارای تخلخل می‌باشند که این پدیده در سنتز احترافی دور از انتظار نیست. در فرآیند سنتز احترافی به علت انفجار حرارتی و بالاتر رفتن شدید دما، ناخالصی‌ها به شکل گازی با شدت زیاد از سیستم خارج شده و لذا محصولات سنتز احترافی به داشتن تخلخل معروف هستند [۵] و [۷]. همچنین همان‌گونه که انتظار

ذرات ریز ایجاد شده است. هر چند که در نقاطی کلوخه‌های بزرگ کماکان دیده می‌شوند، ولی به هر حال افزایش زمان فعال سازی هم موجب افزایش یکنواختی در توزیع مواد اولیه شده است.

شکل (۱۶) ریزساختار پودرهای اولیه پس از ۲۰ ساعت فعال سازی شده را در بزرگنمایی بالاتر نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود چنین به نظر می‌رسد که درگیری بسیار عمیقی میان پودرها اتفاق افتاده و حتی ممکن است واکنش‌هایی در مقیاس موضعی میان مواد اولیه رخ داده باشد. از سوی دیگر، تغییر شکل زیادی نسبت به حالت اولیه پودر بعد از عملیات آسیاب در ۲۰ ساعت صورت گرفته است و با شکسته شدن ذرات و انبوهه‌های درشت‌تر، ذرات ریزتری شکل گرفته است. در این مرحله بواسطه تغییر شکل شدید در ذرات، تنوع عیوب کریستالی همچون نابجایی‌ها، جاهای خالی و تعداد مرز دانه‌ها بشدت افزایش می‌یابد. حضور این عیوب همراه با تغییرات ریزساختاری می‌تواند باعث کاهش فواصل دیفوزیونی گردیده و انرژی مکانیکی لازم برای واکنش احترافی را فراهم آورد. در این حالت نوع واکنش احترافی باعث ایجاد ذرات بزرگ‌تر به علت انتقال سریع گرمای واکنش می‌گردد. علاوه بر این با افزایش زمان آسیاب، اندازه ذرات کاهش یافته و با افزایش تعداد عیوب ناپایداری سطحی در ذرات بیشتر می‌گردد و در نتیجه بعد از عملیات سنتز احترافی ذرات بصورت انبوهه‌هایی به یکدیگر می‌چسبند [۶ و ۷].

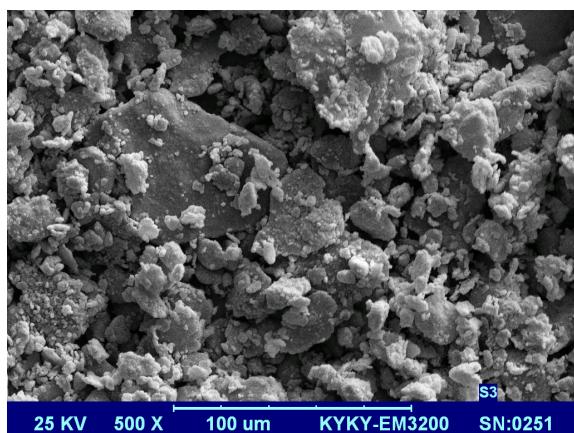


شکل ۱۵ - مورفولوژی پودرهای کامپوزیت سرامیکی سنتز شده در ماکروویو.

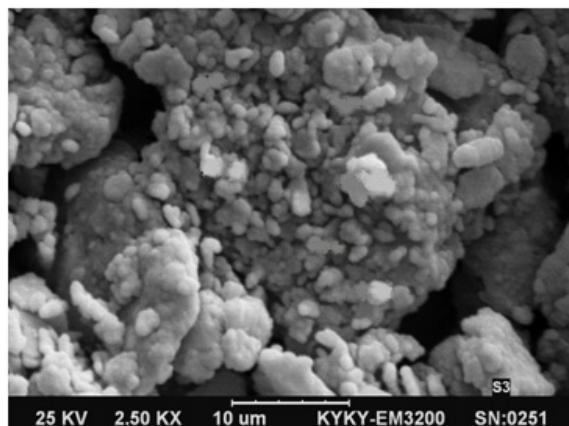
۴- نتیجه‌گیری

- پودر کامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ به روش احتراق در ماکروویو و پیش فعال سازی مکانیکی و با استفاده از مواد اولیه Al , H_3BO_3 و گرافیت سنتز شد.
- با توجه به مورفولوژی ذرات چنین بنظر می‌رسد که فعال سازی مکانیکی طی ۲۰ ساعت، بواسطه اختلاط بهتر مواد اولیه، امکان افزایش عیوب بلوری و کاهش فواصل دیفوزیونی، نقش قابل توجهی در پیشرفت واکنش سنتز احتراقی کامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ دارد.
- افزایش زمان آسیاب مکانیکی، باعث کاهش قابل توجه دمای انجام شروع واکنش بمقدار قابل توجهی گردیده است که افزایش شدت واکنش را بهمراه خواهد داشت.
- ۲۰ ساعت آسیاب مکانیکی امکان سنتز پودر کامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ را در طی مدت ۱۲ ثانیه در ماکروویو فراهم می‌سازد.

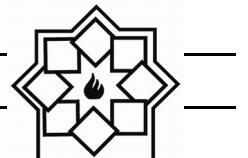
می‌رود بواسطه حرارت ناشی از واکنش احتراق و سطح ناپایدار ناشی از کاهش اندازه ذرات، ذرات پودر نهایی به یکدیگر چسبیده و انبوه‌های سختی را تشکیل می‌دهند. از سوی دیگر آنالیز فازی و ریزساختاری صورت گرفته در این نمونه‌ها، بیانگر تشکیل ذرات ترد و سخت $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ است.



شکل ۱۳ - مورفولوژی پودرهای اولیه بعد از ۲۰ ساعت آسیاکاری (بزرگنمایی ۵۰۰×).



شکل ۱۴ - مورفولوژی پودرهای اولیه بعد از ۲۰ ساعت آسیاکاری. (بزرگنمایی ۲۵۰۰×).



مراجع

- activation and self-propagating behavior for the synthesis of nanocomposite Al₂O₃/B₄C powder, Journal of Alloys and Compounds Vol 514, pp 54-59, 2012.
- [11] L. Yonghe, Y. Sheng, Z. Weijing and L. Hoyi, Thermodynamic analysis of the self-propagation high-temperature synthesis Al₂O₃/B₄C composite, Scripta Materialia, Vol 39 (9), pp 1237-1242, 1998.
- [12] H. C. Yi, J. Y. Guigne, L. A. Robinson, A. R. Manerbino, J. J. Moore, Characteristics of porous B₄C-Al₂O₃ composites fabricated by the combustion synthesis technique, Journal of Porous Materials Vol 11, pp 5–14, 2004.
- [13] S. Singh, M. M. Godkhindi, R.V. Krishnarao, B. S. Murty, Effect of milling energy on mechanical activation of (Mo + Si₃N₄) powders during the synthesis of Si₃N₄-MoSi₂ *in situ* composites, Journal of the European Ceramic Society, Vol 29, pp 2069–2077, 2009.
- [14] J. W. McCauley, J. A. Puszynski, Historical Perspective and Contribution of U.S. Researchers Into the Field of Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS)/Combustion Synthesis (CS): Personal Reflections, Army Research Laboratory, Aberdeen, July 2008.
- [15] T. Grigorieva, M. Korchagin and N. Lyakhov, Combination of SHS and Mechanochemical Synthesis for Nanopowder Technologies, KONA No.20 (2002).
- [16] P. Balaz, Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering, first edition, Springer, Berlin Heidelberg, Germany, 2008.
- [17] H. C. Yi, J. Y. Guigne, L. A. Robinson, A. R. Manerbino, Characteristics of porous B₄C-Al₂O₃ Composites fabricated by the Combustion Synthesis Technique., Journal of Porous Materials, Vol 11, pp 5–14, 2004.
- [1] K. Suri, C. Subramanian, J. K. Sonber, T. S. R. Ch. Murthy, Synthesis and consolidation of boron carbide: a review. Int Mater Rev, Vol 55, pp 4–40, 2010.
- [2] F. Thevenot: ‘Boron carbide- a comprehensive review’, J. Eur. Ceram. Soc, Vol 6, pp 205–225, 1990.
- [3] C. L. Yeh, R. F. Li, Formation of TiB₂-Al₂O₃ and NbB₂-Al₂O₃ composites by combustion synthesis involving thermite reactions, Chemical Engineering Journal, Vol 147, pp 405–411, 2009.
- [4] C. H. Jung, S. Lee, Machining of hot pressed alumina–boron carbide composite cutting tool. Int J Refract Met Hard Mater, Vol 23, pp 171-173, 2005.
- [5] H. C. Yi, J. J. Moore, Self-propagation high temperature (combustion) synthesis (SHS) of powder compacted materials, journal of Materials science,Vol 25, pp 1159-1168, 1990.
- [6] J. Li, Z. Cai, H. Guo, B. Xu, L. Li, Characteristics of porous Al₂O₃-TiB₂ ceramics fabricated by the combustion synthesis Journal of Alloys and Compounds, Vol 479, pp 803–806, 2009.
- [7] Z. Guo, W. Heng-Zhi, E. Liang, C. Shi, W. Shen-Ging, Formation of composites fabricated by exothermic dispersion reaction in Al-TiO₂-B₂O₃ system, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, Vol 17, pp 590-594, 2007.
- [8] Z. Y. Ma, S. C. Tjong, In situ ceramic particle-reinforced aluminum matrix composites fabricated by reaction pressing in the TiO₂ (Ti)-Al-B (B₂O₃) systems, Metall. Mater. Trans, A 28A, pp 1931-1942, 1997.
- [9] O. Torabi, R. E. Kahrizsangi, “Effect of the aluminum content on the mechanochemical behavior in ternary system Al-B₂O₃-C.”, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol 36, pp 90–96, 2013.
- [10] R. E. Kahrizsangi, O. Torabi, Combination of mechanochemical