فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۴، شماره‌ی ۴، زمستان ۱۳۹۴

اثر فعال سازی مکانیکی بر رفتار سنتز احتراقی پودر کامپوزیت Al_2O_3-B_4C 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

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۳۹۴/۱۰/۰۵

پذیرش: ۱۳۹۴/۱۲/۰۱

کلید واژه:

سنتز احتراقی، کامپوزیت، Al_2O_3-B_4C، ماکروویو، فعال سازی مکانیکی.

چکیده:

در پژوهش حاضر اثر فعال سازی مکانیکی بر رفتار سنتز احتراقی پودر کامپوزیتی Al_2O_3-B_4C در ماکروویو با استفاده از مواد اولیه پودر فلز Al، گرافیت و اسید بوریک مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج حاصل نشان داد که برای انجام واکنش های گرمازا به منظور سنتز احتراقی کامپوزیت سرامیکی Al_2O_3-B4C، انجام فرآیند پیش فعال سازی مکانیکی نقش بسزایی دارد. فرآیند پیش فعال سازی مکانیکی توانایی کاهش دمای انجام واکنش ها و افزایش شدت واکنش ها را بهمراه 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 حالی‌است 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.

۱- مقدمه

کاربید بور (B_4C) بواسطه ترکیبی از خواص ایده آل همچون سختی بالا (۲۹ GPa)، چگالی کم ($۲/۵۲ gr/cm^3$)، دمای ذوب بالا (۲۴۵۰ °C)، مدول الاستیسیته نسبتاً بالا (۴۴۸ GPa)، پایداری شیمیایی و خواص ترموالاستیک عالی، بعنوان ماده ای مناسب در بسیاری از کاربردهای دما بالا مطرح می باشد. در حال حاضر کاربید بور بصورت پودر، محصول زینتر شده و 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 نظیر جداره راکتورهای ذوب هسته‌ای کاربرد دارند. همچنین در بسیاری از کاربردهای الکتریکی در دمای بالا به عنوان یک نیمه هادی نوع P مطرح می‌باشد. علاوه بر این چگالی

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-22]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.2.1]

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 ایده آلی 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 بدنه‌های 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 Al_2O_3-B_4C به صورت درجا و به روش سنتز احتراقی (Self-Propagation High-Temperature Synthesis, SHS) بواسطه مزایایی همچون حفظ انرژی، زمان کوتاه واکنش، تجهیزات ساده و امکان استفاده از مواد ارزان قیمت تولید می‌شوند[۴و۵]. فرآیند سنتز احتراقی که بر اساس خاصیت واکنش‌های گرمازا 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 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 [۷ و ۸].

همچنین در فرآیند سنتز احتراقی، دمای آدیاباتیک احتراق (T_{ad}) عامل مهمی است که گرمازا بودن واکنش را مشخص می‌نماید. مطالعه و مشاهدات تجربی نشان داده است که تا زمانی‌که واکنش صورت گرفته به دمای آدیاباتیک بالاتر از ۱۸۰۰°K نرسد، بخودی خود پیش نخواهد رفت. همچنین ریزساختار 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 می گیرد[۸]. در تولید کامپوزیت سرامیکی Al_2O_3-B_4C به روش سنتز احتراقی، از آلومینیوم به عنوان عامل احیاء کننده به طور ثابت استفاده می شود. محققین بسیاری با استفاده از آلومینیوم و دیگر مواد لازم موفق به ساخت این کامپوزیت با ارزش شده‌اند. آن ها برای تأمین عنصر بور موجود در سیستم یا از بور خالص یا از اکسید بور (B_2O_3) و یا از اسید بوریک استفاده کرده‌اند [۹ و ۱۰]. ال یانگ و همکاران [۱۱] با بررسی ترمودینامیک سنتز احتراقی کامپوزیت سرامیکی آلومینا–کاربید بور، نشان دادند که دمای آدیاباتیک سنتز احتراقی این کامپوزیت با استفاده از

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-22]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.2.1]

مواد اولیه آلومینیوم، اکسید بور، و کربن به حدود ۲۰۷۵ درجه کلوین می‌رسد و گرمای محسوسی آزاد می‌شود. اچ سی وای و همکاران [۱۲] به بررسی واکنش سنتز احتراقی منجر به تولید کامپوزیت آلومینا- کاربید بور پرداخته و به این نتیجه رسیدند که در اثر واکنش میان آلومینیوم، اکسید بور و کربن، کامپوزیت کاربید بور و آلومینا قابلیت تشکیل خواهند داشت. آن‌ها مکانیزم تشکیل کامپوزیت را به ذوب اکسید بور در دمای ۷۲۳ درجه کلوین و ذوب آلومینیوم در دمای ۹۳۳ درجه کلوین و واکنش میان آن‌ها نسبت داده‌اند که منجر به تشکیل آلومینا 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 ۲۳۲۷ درجه کلوین می‌رسد.

همچنین اثر فعال‌سازی مکانیکی پودرها بر سنتز پودر کامپوزیتی Al_2O_3-B_4C 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 Al_2O_3-B_4C تاکنون هیچ گزارشی یافت نشده است که اثر انرژی مکانیکی را بر رفتار سنتز 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 فرآیند انفجار حرارتی. ۳- بررسی امکان ساخت کامپوزیت مزبور با استفاده از انرژی ماکروویو.

۲- فعالیت‌های تجربی

در این پژوهش، پودرهای آلومینیوم، 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 اکسید 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 Al_2O_3-B_4C مقدار مشخصی از پودر فلز آلومینیوم با اسید بوریک خشک شده و گرافیت بر اساس واکنش‌های زیر مخلوط گردید.

$$2H_3BO_3 = B_2O_3 + 3H_2O \qquad (۱$$

$$4Al + 2B_2O_3 + C = 2Al_2O_3 + B_4C \qquad (۲$$

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

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-22]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.2.1]

مربوطه و ارزیابی اثر فعال سازی مکانیکی پودرها قبل از انجام فرآیند سنتز احتراقی، نمونه های مختلفی در شرایط آسیاکاری مختلف تهیه شدند که در جدول (۱) آورده شده‌اند. همان‌طور که در جدول (۱) مشاهده می‌شود، اتمسفر 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 ۸۰°C به مدت ۴ ساعت خشک شده و آماده انجام فرآیند بعدی شدند. بعد از انجام فرآیند خشک کردن، پودرهای حاصل از الک مش ۱۰۰ عبور داده شدند. سپس نمونه‌های خشک شده به کمک دستگاه پرس سرد تحت نیروی ۲۰۰ 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 ۲۴۸۰ مگا هرتز استفاده شد.

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

نمونه	زمان آسیاب	سرعت آسیاب (rpm)	اتمسفر آسیاب	نسبت وزنی گلوله به 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 انرژی مکانیکی داده شده به پودرها بر روی 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. اتمسفر استفاده شده در این دستگاه، آرگون و نرخ حرارت دهی نیز ۱۰°C/min انتخاب شد. به منظور بررسی احتمال انجام واکنش بین واکنش‌دهنده‌ها 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 °۰/۰۲ انتخاب شد و دستگاه مجهز به لامپ مس با طول موج λ=0.15405 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 (SEM) مدل CamScan MV320 و مدل KYKY-EM3200 مورد بررسی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

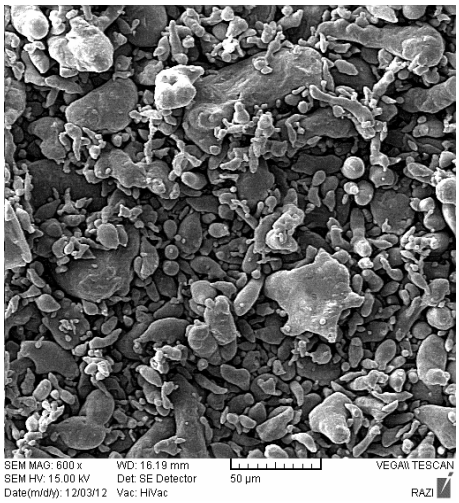
۳-۱- آنالیز پودرهای اولیه مورد استفاده

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 گوشه‌دار است. همچنین مشخص است که پودرها دارای سایزهای متفاوتی بوده و بندرت ذرات انبوهه وجود دارند. بررسی‌های صورت

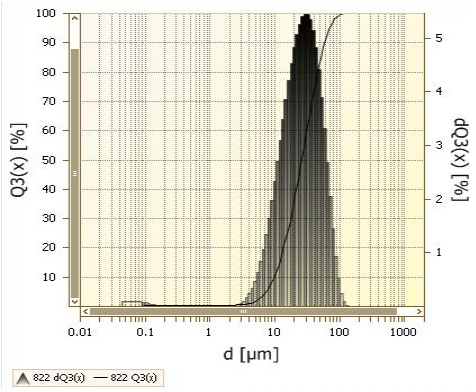
[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-22]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.2.1]

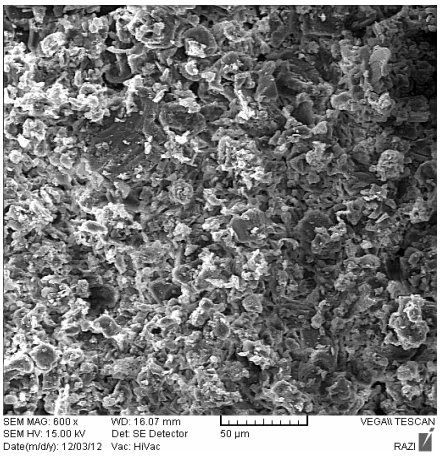
گرفته توسط دستگاه اندازه‌گیری توزیع ذرات (شکل ۲) نیز متوسط اندازه ذرات آلومینیوم اولیه را حدود ۲۵ میکرون نشان داده است. شکل (۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی از پودر خشک شده اسید بوریک در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت را نشان می‌دهد. به منظور جلوگیری از بهم چسبیدن ذرات، پودرها در حین گرمایش و خشک 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 انبوهه شده در آن‌ها دیده می‌شود. نکته مهم اینکه آنالیز اندازه ذره پودرهای خشک شده حضور دو توزیع اندازه ذرات را نشان می‌دهد (شکل ۴). همان گونه که مشاهده می‌گردد، مقدار کمی از پودرها در حدود ۱۰ میکرون و حجم قابل توجهی انبوهه شده و لذا متوسط اندازه ذرات در حدود یک میلی متر اندازه‌گیری شده است.



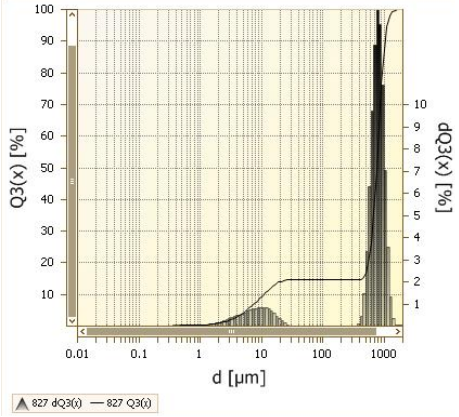
شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی از پودر فلز آلومینیوم.



شکل ۲- توزیع اندازه ذرات پودر فلز آلومینیوم.



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.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-22]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.2.1]

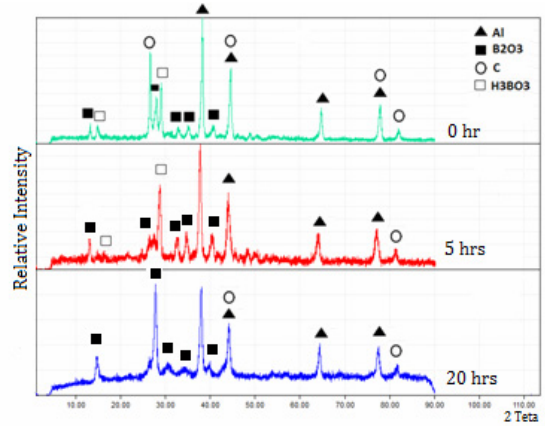
در شکل (۵) نیز تصویری از پولک‌های گرافیت استفاده شده در این پژوهش نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود پولک‌های گرافیت با ساختار هگزاگونال حالت ورقه‌ای داشته و علیرغم ضخامت کم ورقه‌ها ابعاد آن‌ها در جهت ورقه‌ها بزرگ بوده و همچنین ترکیبی از پولک‌های ریز و درشت در تصویر دیده می‌شود.



شکل ۵- مورفولوژی پودرهای گرافیت استفاده شده.

۳-۲- 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 اکسید بور، 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 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 احتراقی بوده و حتی در زمان‌های فعال سازی کم نیز ممکن است عمل سنتز احتراقی 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 شده است[۸]، یکی از معیارهای خود احتراقی بر اساس دمای آدیاباتیک است که چنانچه $T_{ad}< ۱۸۰۰^oK$ باشد واکنش 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 Al_2O_3-B_4C 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].

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-22]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.2.1]

$2Al + B_2O_3 = 2[B] + Al_2O_3$ (۳) ΔG^o_{298}= -404.70 kj/mol, ΔH^o_{298}= -420.5 kj/mol

$B_2O_3 + 3C = 2[B] + 3\ CO$ (۴) ΔG^o_{298}= +725.8 kj/mol, ΔH^o_{298}= +748.52 kj/mol

$4[B] + C = B_4C$ (۵) ΔG^o_{298}= -61.31 kj/mol, ΔH^o_{298}= -62.05 kj/mol

همان‌گونه که از مقادیر ΔG^o_{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 گرمازا بوده و بالعکس واکنش ۴ یک واکنش گرماگیر 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 دیفوزیونی 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 آدیاباتیک واکنش‌های ۲ و ۳ بسیار بالاتر از مقدار بحرانی ۱۸۰۰°K است، لذا می‌توان نتیجه گرفت که سازوکار سنتز در مخلوط استوکیومتری Al-B_2O_3-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 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 پودرها به طور کامل فعال شوند و هم واکنشی صورت نگیرد.

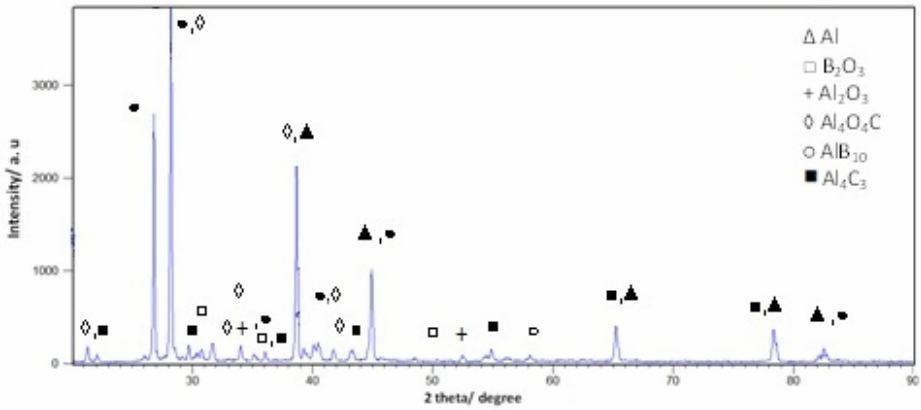
آنالیز فازی نمونه‌های S_2 و S_3 که به ترتیب بمدت ۱۰ و ۲۰ ساعت فعال سازی مکانیکی شده و سپس سنتز احتراقی در ماکروویو شده‌اند، در شکل‌های (۷) و (۸) نشان داده شده است. در نمونه S1 نتایج آنالیز فازی نشان داد فازهای Al_2O_3 و B_4C تشکیل نشده‌اند و تنها تا حدودی عرض پیک‌ها بیشتر و بعضی از پیک‌ها به ویژه برای اکسید بور و گرافیت حذف شده‌اند. همان گونه 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 محو 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 کاملا ناپدید خواهند 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،

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-22]

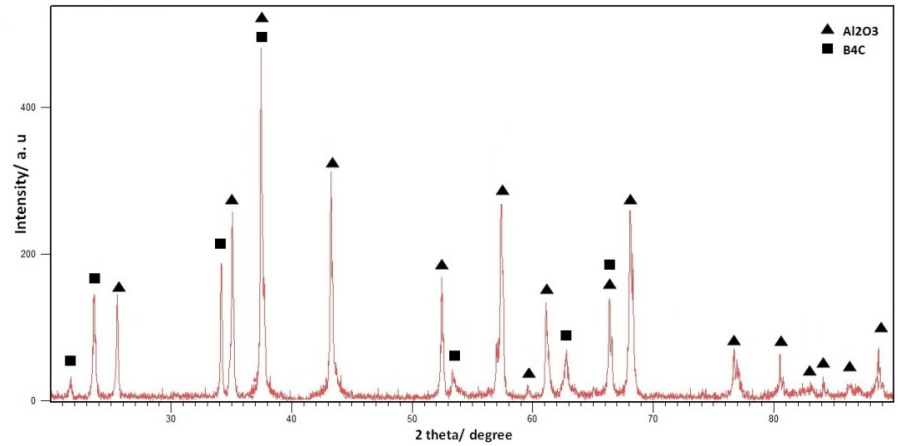
[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.2.1]

AlB_{10} و Al_4O_4C 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 سینتیکی و ترمودینامیکی ترکیبات میانی تشکیل شده‌اند که این مهم نشان از حداقل زمان لازم برای فعال سازی پودرهای اولیه قبل از سنتز احتراقی در ماکروویو دارد.



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

نتیجه سنتز احتراقی نمونه S_3 در ماکروویو نشان داد که بر خلاف 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 نتیجه‌ای متفاوت از حالات قبلی است. همان گونه که در شکل (۸) دیده می‌شود واکنش‌های لازم میان مواد اولیه در راستای تشکیل کامپوزیت Al_2O_3-B_4C اتفاق افتاده اند، به طوری که فازهای اصلی نمونه سنتز شده عمدتاً آلومینا 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.



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

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-22]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.2.1]

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 Al، H_2BO_3 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 گرماگیر به وجود آمده است که حاکی از تبدیل اسید بوریک به اکسید بور طی دو مرحله است (واکنش ۶).

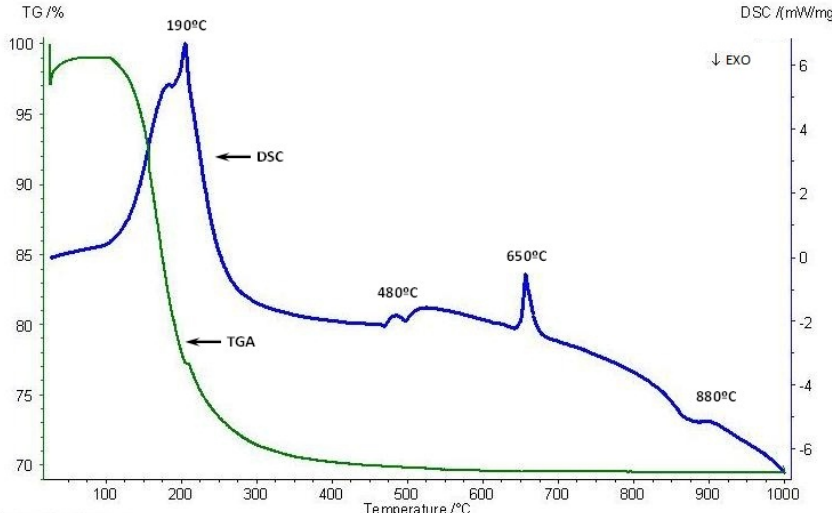
همان‌گونه که از منحنی TGA نیز ملاحظه می‌گردد این واکنش درکل همراه با حدود ۳۰٪ کاهش وزن است که مطابقت خوبی با منابع دارد[۱]. در دمای بین ۴۵۰ تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد یک پیک گرماگیر دیگر ایجاد شده است که می‌تواند مربوط به ذوب اکسید بور باشد. در واقع به دلیل اینکه اکسید بور ساختار نیمه بلوری و تا حدودی آمورف 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 گرمازا در زیر دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد (حدود ۸۸۰ درجه) دیده می‌شود که نشان از انجام واکنش‌هایی در سیستم مخلوط شده $Al\text{-}C\text{-}B_2O_3$ دارد که می‌تواند به انجام واکنش‌های احیاء اکسید بور در اثر واکنش با کربن و یا آلومینیوم (واکنش‌های ۳ و ۴) مربوط 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 کینتیکی توان گذر از انرژی فعال‌سازی برای انجام واکنش را ندارند، مشاهده می‌شود که تنها یک واکنش گرمازای 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 فراگیر 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 ماکروویو 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 آلومینا 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 پودرها و محفظه آسیای مکانیکی در حین فعال سازی رخ می‌دهد، فصل

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-22]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.2.1]

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

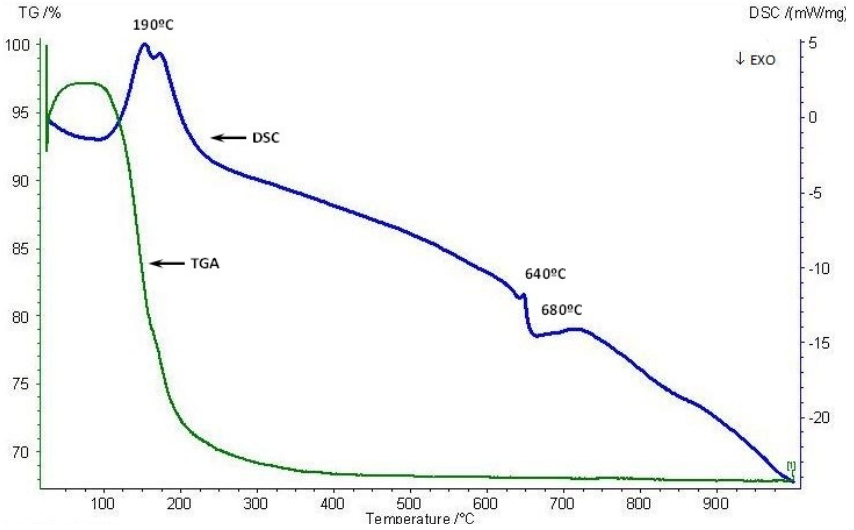


شکل ۹- آنالیز حرارتی پودرهای مخلوط شده قبل از فرآیند فعال سازی مکانیکی.

شکل (۱۰) منحنی آنالیز حرارتی نمونه $S_۴$ را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود گذشته از تشکیل دو پیک گرماگیر مربوط به خروج آب مولکولی از اسید بوریک، یک پیک بسیار خفیف ذوب آلومینیوم به فاصله چند درجه قبل از پیک بسیار شدید گرمازا که در دمای حدود ۶۵۰ درجه سانتیگراد تشکیل شده، رخ داده است. نکته قابل توجه در این زمینه کاهش دمای پیک گرمازا از دمای ۸۸۰ درجه به دمای حدود ۶۸۰ درجه بعد از فعال سازی مکانیکی طی مدت زمان ۲۰ ساعت است و اثری از پیک گرمازا ناشی از ذوب B_2O_3 دیده نمی‌شود. منحنی مربوط به TGA نیز 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 تشکیل کامپوزیت فراهم گردیده است. لذا فرآیند پیش فعال سازی مکانیکی به خوبی می‌تواند به تولید محصولات نهایی کمک نماید و دمای آغاز تشکیل کامپوزیت سرامیکی آلومینا- کاربید بور را به دماهای پایین‌تر انتقال دهد.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-22]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.2.1]



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

۳-۴- 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 ورقه‌ای و پولکی تا حد زیادی از بین می‌رود[۸ و ۹].

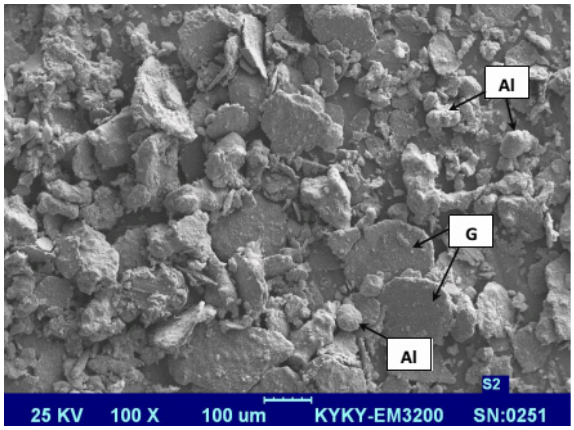
شکل (۱۲) تصویری از پودرهای کلوخه شده را در بزرگ نمایی بالاتر نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود در اثر فرآیند آسیاب ذرات بصورت توده‌های کیکی شکل و پولکی در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند و اختلاط بسیار مناسبی از ذرات اکسید بور در زمینه‌ای از آلومینیوم و گرافیت ایجاد شده است. نکته بسیار مهمی که بایستی 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 مانده‌ی 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 اگلومراسیون در داخل

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-22]

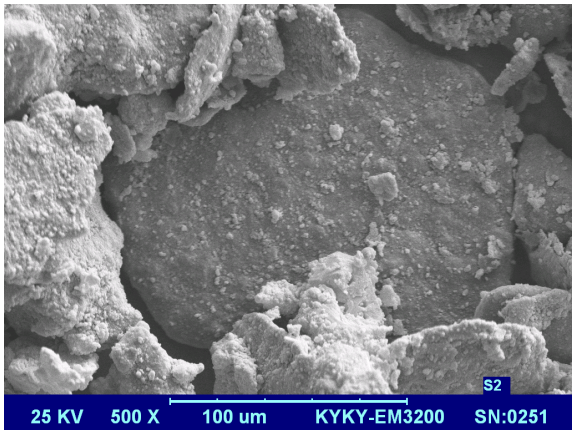
[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.2.1]

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 (۱۴) ریزساختار پودرهای اولیه پس از ۲۰ ساعت فعال‌سازی 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 انبوهه های 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 احتراقی را فراهم آورد. در این حالت نوع واکنش احتراقی 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 احتراقی ذرات بصورت انبوهه‌هایی به یکدیگر می‌چسبند[۹ و ۱۷].



شکل ۱۱- مورفولوژی پودرهای اولیه بعد از ۵ ساعت آسیاکاری (بزرگنمایی ۱۰۰x).



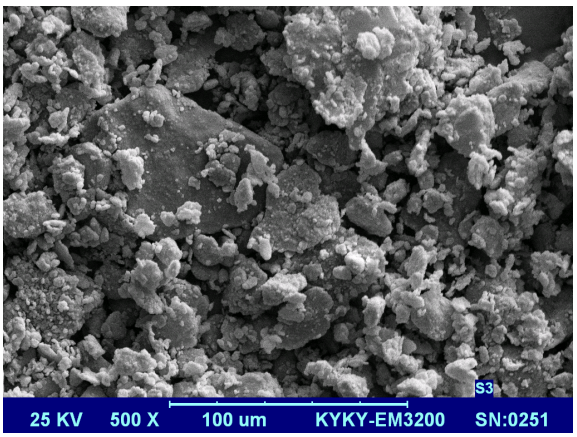
شکل ۱۲- مورفولوژی پودرهای اولیه با بزرگ نمایی بالاتر بعد از ۵ ساعت آسیاکاری (بزرگنمایی ۵۰۰x).

شکل (۱۵) تصویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه S_3 بعد از فرآیند سنتز احتراقی در ماکروویو را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، پودرها بعضاً دارای تخلخل می‌باشند که این پدیده در سنتز احتراقی دور از انتظار نیست. در فرآیند سنتز احتراقی به علت انفجار حرارتی و بالاتر رفتن شدید دما، ناخالصی‌ها به شکل گازی با شدت زیاد از سیستم خارج شده و لذا محصولات سنتز احتراقی به داشتن تخلخل معروف هستند[۵ و ۷]. همچنین همان‌گونه که انتظار

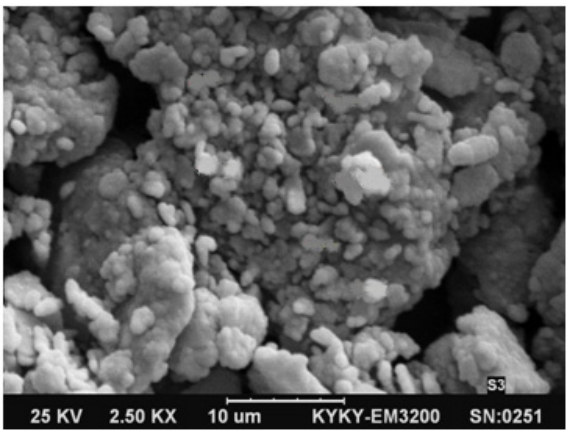
[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-22]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.2.1]

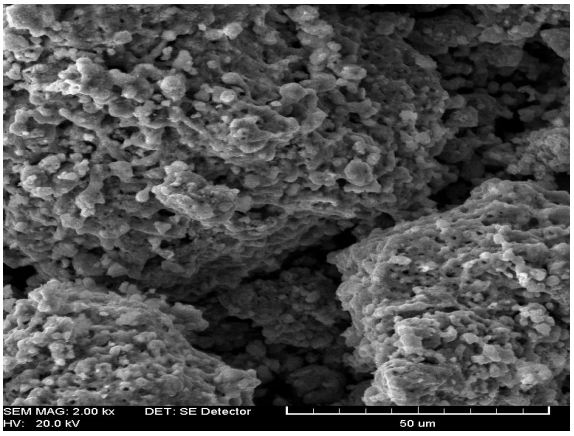
می‌رود بواسطه حرارت ناشی از واکنش احتراق و سطح ناپایدار ناشی از کاهش اندازه ذرات، ذرات پودر نهایی به یکدیگر چسبیده و انبوهه‌های سختی را تشکیل می‌دهند. از سوی دیگر آنالیز فازی و ریزساختاری صورت گرفته در این نمونه‌ها، بیانگر تشکیل ذرات ترد و سخت Al_2O_3-B_4C است.



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



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



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

۴- نتیجه‌گیری

- پودر کامپوزیت Al_2O_3-B_4C 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 فعال‌سازی 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 Al_2O_3-B_4C 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 Al_2O_3-B_4C را در طی مدت ۱۲ ثانیه در ماکروویو فراهم می‌سازد.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-22]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.2.1]

مراجع

[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 TiB_2-Al_2O_3 and NbB_2-Al_2O_3 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 Al_2O_3–TiB_2 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 A1-TiO_2-B_2O_3 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 TiO_2 (Ti)-Al-B (B_2O_3) 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–B_2O_3–C.", Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol 36, pp 90–96, 2013.

[10] R. E. Kahrizsangi, O. Torabi, Combination of mechanochemical activation and self-propagating behavior for the synthesis of nanocomposite Al_2O_3/B_4C 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 Al_2O_3/B_4C 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 B_4C-Al_2O_3 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 + Si_3N_4) powders during the synthesis of Si_3N_4–$MoSi_2$ *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. Manebino, Characteristics of porous B_4C-Al_2O_3 Composites fabricated by the Combustion Synthesis Technique., Journal of Porous Materials, Vol 11, pp 5–14, 2004.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-22]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1394.4.4.2.1]