

## اثر اندازه ذره و فعالسازی مکانیکی بر سنتز احتراقی کامپوزیت پایه آلومینا

دیناه پزشکی<sup>۱</sup>، محمد رجبی<sup>۱</sup>، سید محمود ربیعی<sup>۱</sup>، غلامرضا خیاطی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشگاه صنعتی بابل، <sup>۲</sup> دانشگاه شهید باهنر کرمان

[rabiee@nit.ac.ir](mailto:rabiee@nit.ac.ir)

**چکیده:** در این پژوهش، کامپوزیت آلومینا-دی بوراید زیرکونیم به روش سنتز احتراقی خودانتشار دمایی بالا فعال شده مکانیکی با استفاده از مخلوط حاوی آلومینیم، اکسید زیرکونیم و اسید بوریک تولید شد. اثر اندازه ذره آلومینیم و فعالسازی مکانیکی بر مشخصه‌های سنتز بررسی گردید. آنالیزهای پراش پرتو X و گرماسنجی احتراقی روشی نشان می‌دهد که اندازه ذره آلومینیم و فعالسازی مکانیکی بر مکانیزم و دمای احتراق سیستم تاثیرگذار است. بعنوان یک نتیجه، دمای احتراق نمونه‌های فعالسازی مکانیکی شده از ۱۱۱۴ درجه سانتیگراد به ۹۷۲ و ۶۵۰ درجه سانتیگراد بترتیب برای نمونه‌های حاوی آلومینیم درشت دانه و ریزدانه کاهش یافت.

**کلید واژه:** سنتز احتراقی، فعال سازی مکانیکی، کامپوزیت پایه آلومینا.

### ۱- مقدمه

آلومینا بدلیل دارا بودن خواصی نظیر هدایت حرارتی خوب، پایداری دمایی بالا و مقاومت به سایش مناسب، در تجهیزاتی نظیر توربین‌ها، ابزارهای برش و بوته‌های ذوب مورد استفاده قرار می‌گیرد. با این وجود، خواصی مانند چقرمگی شکست پایین، استحکام پایین، مقاومت به ضربه و شوک حرارتی ضعیف کاربردهای این ماده را در صنعت محدود می‌نماید [۱]. یکی از روش‌های موثر در بهبود خواص مکانیکی آلومینا، افزودن ذرات تقویت‌کننده سرامیکی نظیر کاربیدها، بورایدها و نیتريد‌ها و ساخت کامپوزیت است. دی بوراید زیرکونیم،  $ZrB_2$ ، یک ماده سرامیکی است که به علت دارا بودن خواصی نظیر نقطه ذوب بالا، سختی بالا، مدول الاستیک و هدایت الکتریکی بالا، همچنین مقاومت شیمیایی عالی در ساخت کامپوزیت‌های پایه آلومینا مورد توجه قرار گرفته است [۲، ۳]. تا کنون روش‌های مختلفی نظیر اختلاط اجزاء و تف جوشی، تف جوشی بدون فشار و پرس ایزواستاتیک گرم در تولید کامپوزیت آلومینا-دی بوراید زیرکونیم مورد استفاده قرار گرفته‌اند که هر یک از این روش‌ها از نظر دما، زمان و هزینه تولید دارای محدودیت‌هایی بوده‌اند [۴]. به طور کلی در انجام واکنش‌های مکانوشیمیایی در سنتز احتراقی به وسیله آسیاکاری، دو روش واکنش خود انتشار ناشی از عملیات مکانیکی (MSR) و سنتز احتراقی خود انتشار دما بالا (SHS) وجود دارد [۵]. در روش‌های MSR سنتز احتراقی در حین آسیاب و درون آسیاب گلوله‌ای و بعد از زمان فعال شونده‌گی مشخص انجام می‌شود. روش SHS یکی از روش‌هایی است که می‌توان بوسیله آن، کامپوزیت فوق را در قالب واکنش‌های ترمیت تولید کرد. سرعت بالای واکنش، هزینه پائین، دمای کم و خلوص بالای محصول از مهمترین مزایای این

روش است. با این وجود، بدلیل گرادیان دمایی و سرعت بالای واکنش، تشکیل ترکیبات غیر هموزن در این روش محتمل است [۶،۷]. بر این اساس، روش دیگری با عنوان سنتز احتراقی خودانتشار دمای بالا فعال شده مکانیکی (MASHS) مورد استفاده قرار گرفته است که در آن فعال سازی مکانیکی منجر به افزایش شدت واکنش های سنتز، تغییر قابل ملاحظه در دمای شروع واکنش ها و سنتز حالت جامد محصولات شده است [۵،۶]. در این روش، فعال سازی مکانیکی تنها برای افزایش سطح انرژی مواد و نه انجام واکنش استفاده می گردد. این روش معمولاً در مواردی که مقدار گرمایی واکنش ها برای انجام سنتز احتراقی بالا نباشد و یا افزایش شدت واکنش مورد نظر باشد، مورد استفاده قرار می گیرد. در روش مذکور، افزایش تعداد مکان های جوانه زنی مؤثر و قابلیت سنتز در حالت جامد، رشد کریستال ها را محدود می نماید. درجه پیش فعال سازی مکانیکی و اندازه ذره مواد اولیه از عوامل مؤثر در انجام این فرآیند به حساب می آیند. گزارش شده است که اندازه ذره مواد اولیه (واکنش دهنده ها) بر میزان کامل شدن واکنش، ترتیب انجام واکنش های مختلف، پروفیل دمایی منطقه احتراق و سرعت موج احتراق مؤثر است [۷]. تاکنون فعالیت های متنوعی در سیستم های مختلف از جمله  $Al-C$ ،  $[Al-TiO_2-H_3BO_3]$ ،  $[ZrO_2-B_2O_3-Mg]$  و  $[H_3BO_3]$  در مورد اثر فعال سازی مکانیکی بر سرعت انجام واکنش و کاهش اندازه دانه محصول انجام شده است. همچنین اثر اندازه ذره ماده اولیه در سنتز احتراقی خودانتشار دما بالای فعال شده مکانیکی در سیستم  $Ni-Ti-C$  توسط یانگ و همکارانش [۱۱] بررسی شده است.

هرچند که تشکیل نانوکامپوزیت  $ZrB_2-Al_2O_3$  به روش MSR و با استفاده از منبع  $B_2O_3$  توسط جلالی و همکاران [۱۲] بررسی شده است، اما استفاده از اسید بوریک به عنوان منبع تامین کننده بور و استفاده از روش سنتز احتراقی خودانتشار دمای بالا فعال شده مکانیکی که نسبت به روش MSR محدودیت های نظیر کنترل دشوار سنتز و امکان ورود ناخالصی به مخلوط مواد را ندارد از دلایل انجام این پژوهش بوده است. به طور کلی هدف از انجام این تحقیق، ساخت کامپوزیت آلومینا-دی بوراید زیرکونیم با استفاده از مواد اولیه شامل آلومینیوم، اکسید زیرکونیم و اسید بوریک به روش سنتز احتراقی خودانتشار دمای بالا فعال شده مکانیکی بوده که اثر پیش فعال سازی مکانیکی و اثر اندازه ذره آلومینیوم بر سنتز احتراقی کامپوزیت حاصل نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- روش تحقیق

در این پژوهش از پودر آلومینیوم (% ۹۹/۵، دو اندازه ذره متفاوت با میانگین اندازه ذرات  $50 \mu m$  و  $5 \mu m$ )، اسید بوریک (% ۹۹/۹، میانگین اندازه ذرات  $10 \mu m$ ) و اکسید زیرکونیم (% ۹۸/۵، اندازه ذرات  $4 \mu m$ ) به عنوان واکنش گرهای اولیه استفاده گردید. توزین مواد اولیه طبق نسبت استوکیومتری مطابق با واکنش (۱) انجام شد.

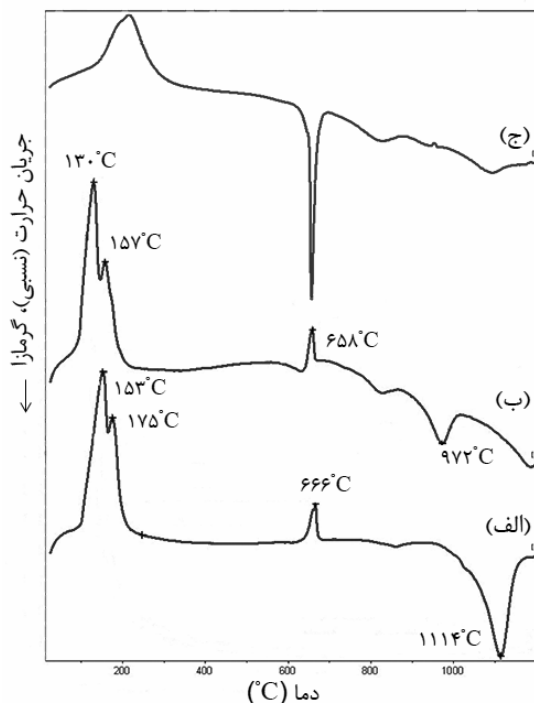


عملیات اختلاط و فعال سازی مکانیکی در آسیاب سیاره ای پرانرژی (Retsch, PM 100, Germany) با استفاده از گلوله های فولادی با قطرهای ۱۰ و ۲۰ میلی متر، با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰ به ۱ در سرعت چرخش ۴۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۵ ساعت انجام شد. جهت جلوگیری از آلودگی اتمسفری پودر، از گاز محافظ آرگن استفاده شد و کلیه مراحل توزین و نمونه برداری

در محفظه خلا (Glove Box) انجام گردید. لازم به ذکر است که پارامترهای آسیاکاری طبق نتایج محققان دیگر در سیستم‌های مشابه، بعنوان مثال مرجع [۸]، انتخاب شده است. به منظور بررسی رفتار حرارتی مخلوط پودری قبل و بعد از آسیاب مکانیکی، آنالیز حرارت‌سنجی افتراقی روبشی (NETZSCH STA409PC/PG)، در اتمسفر آرگن و با نرخ گرمایش ۳۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه تا دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد انجام شد. در ادامه، مخلوط پودری در یک قالب فولادی با قطر ۱۵ میلی‌متر تا حدود ۶۵٪ دانسیته تئوری متراکم گردید و نمونه‌های حاصل در یک کوره الکتریکی تیوبی (مدل YTF1450-30X8H، یاران بهگزین پارسا) با نرخ گرمایش ۳۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه و تحت اتمسفر آرگون حرارت داده شدند. دمای سنتز بر اساس نتایج حاصل از آنالیز حرارت‌سنجی افتراقی روبشی ۶۵۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد انتخاب شد. برای اطمینان از وجود زمان کافی برای انجام استحاله و رفع مسائل سینتیکی، نمونه‌ها در کوره به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ماکزیمم نگه‌داری شدند. مشخصه‌یابی ساختاری و فازی نمونه‌های حاصل از آسیاب کاری مکانیکی و سنتز شده توسط آنالیز پراش پرتو ایکس (Philips X'PERT MPD) انجام گرفت. مورفولوژی و توزیع ذرات تقویت کننده حاصل از سنتز در زمینه توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA/TESCAN همراه با آنالیزور EDS مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت.

### ۳- نتایج

نتایج حاصل از آنالیز گرماسنجی افتراقی روبشی ترکیبات مختلف پودری در شکل ۱ نشان داده شده است. در نمونه آسیاب نشده حاوی آلومینیم ریزدانه (شکل ۱-الف)، ۳ پیک گرم‌گیر و یک پیک گرم‌زا دیده می‌شود.

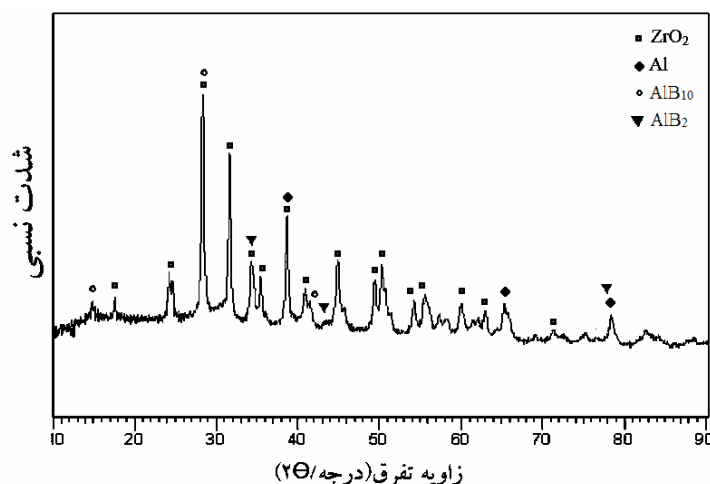


شکل ۱- آنالیز گرماسنجی افتراقی روبشی ترکیبات مختلف پودری:

الف) آسیاب نشده، ب) آسیاب شده حاوی آلومینیم درشت دانه، ج) آسیاب شده حاوی آلومینیم ریزدانه.

پیک‌های گرماگیر در دماهای ۱۵۳ و ۱۷۵ درجه سانتیگراد می‌توانند بترتیب مربوط به خروج رطوبت از سیستم و تجزیه اسید بوریک باشند [۱۳]. پیک گرماگیر در دمای ۶۶۶ درجه سانتیگراد مربوط به ذوب آلومینیم است. مشاهده تنها یک پیک گرمازا در دمای ۱۱۱۴ درجه سانتیگراد می‌تواند مربوط به واکنش سنتز احتراقی تشکیل محصول باشد. در نمونه آسیاب شده حاوی آلومینیم درشت دانه، پیک‌های گرماگیر و گرمازا مشابه نمونه آسیاب نشده هستند با این تفاوت که دمای پیک گرمازا از ۱۱۱۴ درجه سانتیگراد در نمونه آسیاب نشده به ۹۷۲ درجه سانتیگراد پس از آسیاب مکانیکی کاهش یافته است (شکل ۱-ب). در نمونه آسیاب شده حاوی آلومینوم ریز دانه (شکل ۱-ج)، پیک گرماگیر مربوط به تجزیه اسید بوریک و پیک‌های گرمازای مربوط به واکنش سنتز احتراقی دیده می‌شود. دمای پیک گرمازا در این نمونه، به ۶۵۰ درجه سانتیگراد کاهش یافته است. در این نمونه پیک گرماگیر مربوط به ذوب آلومینیم مشاهده نمی‌شود. لازم به ذکر است که در منحنی آنالیز گرماسنجی افتراقی هیچ یک از نمونه‌های مورد بررسی، پیک گرماگیر مربوط به ذوب اکسید بور (۴۵۰ درجه سانتیگراد) دیده نمی‌شود. دلیل این مساله پایین بودن درصد کریستالیت اکسید بور است که منجر به عدم مشاهده پیک هنگام ذوب آن می‌گردد [۱۴].

به منظور بررسی تشکیل احتمالی محصول قبل از سنتز، آنالیز پراش پرتو ایکس پس از فعال‌سازی مکانیکی انجام شد که نتایج آن در شکل ۲ آورده شده است. در این نمودار با توجه به کارت‌های مرجع XRD پیک‌های مربوط به آلومینیم<sup>۱</sup>، اکسید زیرکونیم<sup>۲</sup>، و همچنین ترکیبات آلومینیوم بورات (AIB<sub>10</sub> و AIB<sub>2</sub>)<sup>۳</sup> دیده می‌شود. عدم مشاهده پیک‌های مربوط به آلومینا و دی بوراید زیرکونیم در نتایج آنالیز نشان می‌دهد که در حین فعال‌سازی مکانیکی، محصول تشکیل نشده است. لازم به ذکر است که اکسید بور (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)، به دلیل آمورف بودن توسط آنالیز تفرق قابل شناسایی نیست.



شکل ۲- الگوی پراش پرتو X مخلوط پودری حاوی آلومینیم ریزدانه بعد از فعال‌سازی مکانیکی.

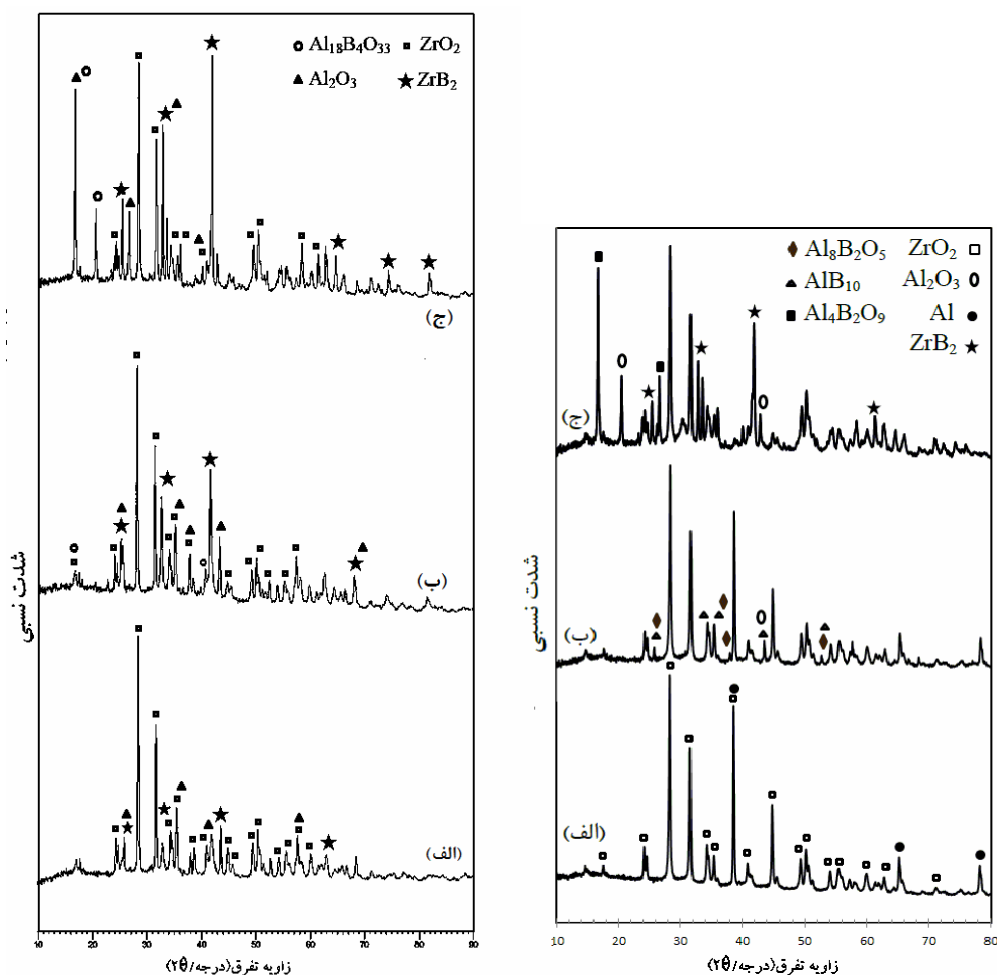
با توجه به پیک‌های گرمازای مشاهده شده در نتایج آنالیز گرماسنجی افتراقی روبشی، دو دمای ۶۵۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد برای سنتز ترکیبات پودری در کوره انتخاب گردید. لازم به ذکر است که جهت مقایسه و تعیین علت پیدایش پیک گرمازای

<sup>1</sup> (00-004-0787)

<sup>2</sup> (00-013-0307)

<sup>3</sup> (00-022-0002, 00-012-0639)

شدید در نمونه آسیاب شده حاوی آلومینیم ریزدانه، نمونه‌های آسیاب نشده و نمونه آسیاب شده حاوی آلومینیم درشت دانه نیز در دمای ۶۵۰ درجه سانتیگراد سنتز شدند. در شکل ۳ الگوهای پراش پرتو X مربوط به نمونه‌ها بعد از حرارت‌دهی در دو دمای متفاوت نشان داده شده است.



شکل ۳- نتایج پراش پرتو X مربوط به مخلوط‌های پودری سنتز شده در دو دمای متفاوت:

الف) آسیاب نشده حاوی آلومینیم ریزدانه، ب) آسیاب شده حاوی آلومینیم درشت دانه، ج) آسیاب شده حاوی آلومینیم ریزدانه (سمت راست دمای ۶۵۰ درجه سانتیگراد و سمت چپ دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد).

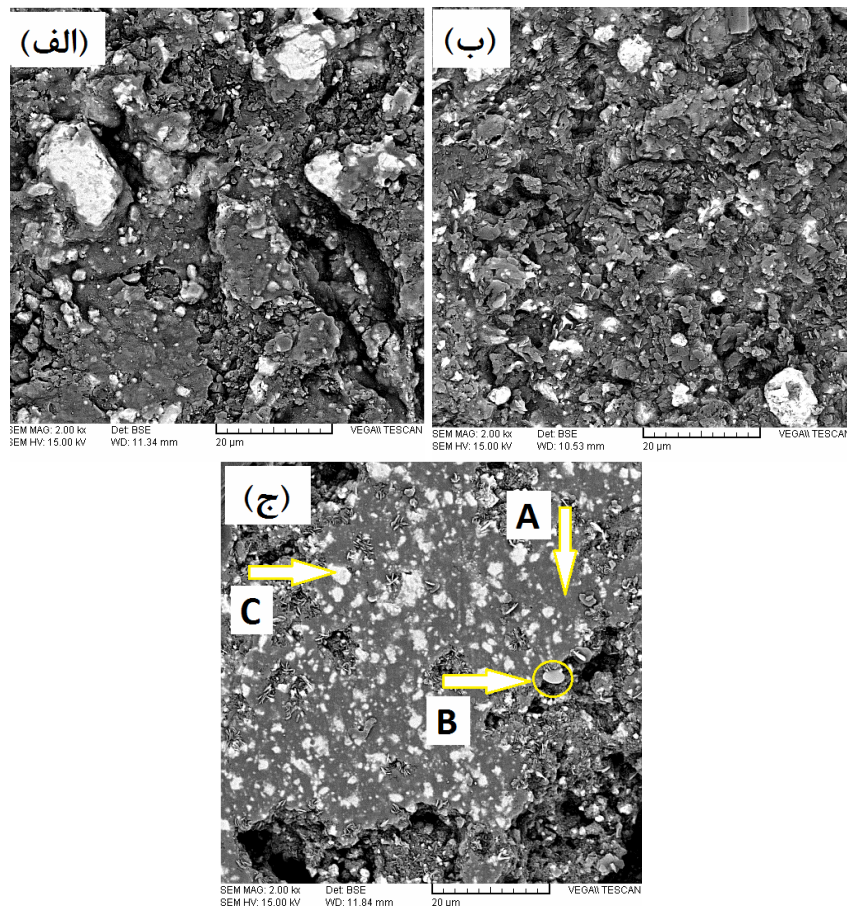
در دمای ۶۵۰ درجه سانتیگراد، در نمونه آسیاب نشده، محصولی تشکیل نشده و پیک‌های مربوط به مواد اولیه دیده می‌شوند. در نمونه آسیاب شده حاوی آلومینیم درشت دانه علاوه بر پیک‌های مربوط به مواد اولیه، بعضی ترکیبات بین فلزی نظیر  $Al_{18}B_4O_{33}$  و  $AlB_{10}$  دیده می‌شوند. در نمونه آسیاب شده حاوی آلومینیم ریزدانه، تشکیل ترکیبات  $ZrB_2$  و  $Al_2O_3$  مشاهده می‌گردد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که دمای تشکیل محصول در این نمونه نسبت به سایر نمونه‌ها کاهش یافته است. در

<sup>1</sup> (00-009-0248)

<sup>2</sup> (00-012-0639)

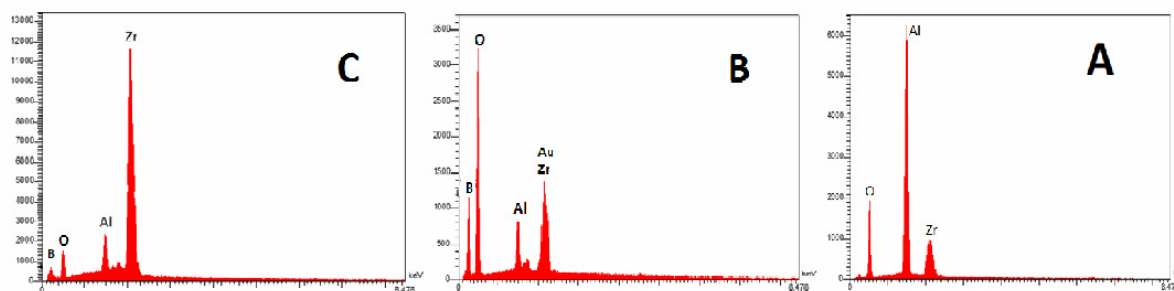
دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد، در هر سه نمونه مورد بررسی پیک‌های مربوط به محصولات ( $ZrB_2$  و  $Al_2O_3$ ) دیده می‌شوند. با وجود گرمایش تا دمای پیک گرمازا در نمونه آسیاب نشده و نمونه آسیاب شده حاوی آلومینیم درشت دانه، تشکیل محصول در این دو نمونه به صورت ضعیف دیده می‌شود. در مقابل، در نمونه آسیاب شده حاوی آلومینیم ریزدانه، افزایش دما تنها باعث تکمیل واکنش شده است. لازم به ذکر است که در این نمونه، پیک  $ZrO_2$  مشاهده می‌شود که علت آن پایداری بالای این اکسید در ضمن احیا می‌باشد [۱۵]. حضور این ماده در محصول نهایی توسط محققان دیگر [۱۳، ۱۵] نیز گزارش شده است. میسر و همکاران [۱۶] در سنتز احتراقی کامپوزیت آلومینا-دی بوراید زیر کونیم، با افزودن آلومینیم بیش از مقدار استوکیومتری موفق به حذف  $ZrO_2$  شدند. در تشکیل  $TiB_2$  به روش مشابه در سیستم  $TiO_2-H_3BO_3-Al$  هم، به علت پایداری بیشتر  $ZrO_2$  نسبت به  $TiO_2$ ، اکسید تیتانیم واکنش نداده گزارش نشده است [۸]. از آنجا که هدف از انجام این پژوهش، امکان استفاده از اسید بوریک به عنوان منبع بور بوده است، لازم است مقادیر بهینه اسید بوریک به منظور حذف کامل اکسید زیر کونیم تعیین شود که این امر در حال انجام است و نتایج آن در آینده ارائه خواهد شد.

در شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ترکیبات پودری پس از سنتز در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد نشان داده شده است.



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های سنتز شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد:  
 (الف) مخلوط پودری آسیاب نشده، (ب) مخلوط پودری آسیاب شده حاوی آلومینیم درشت دانه،  
 (ج) مخلوط پودری آسیاب شده حاوی آلومینیم ریز دانه.

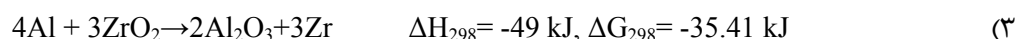
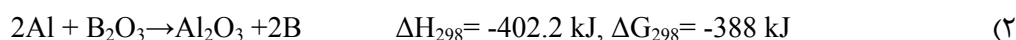
توزیع ذرات تقویت کننده در زمینه و کاهش اندازه آن‌ها در نمونه آسیاب شده در مقایسه با نمونه آسیاب نشده، اثر موثر آسیابکاری و پیش فعال سازی بر تولید کامپوزیت را نشان می‌دهد. همچنین، مقایسه نتایج مربوط به نمونه‌های آسیاب شده حاوی آلومینیم درشت دانه و ریز دانه، نشان می‌دهد که در یک زمان آسیاب برابر، محصول بیشتری در نمونه حاوی آلومینیم ریز دانه بوجود آمده است. آنالیز EDX از زمینه، فاز روشن و همچنین فازهای صفحه‌ای شکل (که در شکل ۴-ج مشخص شده‌اند) در شکل ۵ آورده شده است. با توجه به نتایج آنالیز، می‌توان نتیجه گرفت که ذرات  $ZrB_2$  در زمینه  $Al_2O_3$  تشکیل شده‌اند. لازم به ذکر است که بر اساس نتایج آنالیز EDX از نمونه‌های سنتز شده، ناخالصی آهن که می‌تواند ناشی از سایش گلوله‌ها باشد، دیده نمی‌شود.



شکل ۵- آنالیز EDX از فازهای مشاهده شده در شکل ۴-ج که با A، B و C مشخص شده‌اند.

#### ۴- بحث

در سیستم  $Al-ZrO_2-H_3BO_3$ ، آلومینیم بعنوان عامل احیا کننده عمل می‌نماید. بنابراین واکنش‌های کاهش اکسیدهای موجود در سیستم را می‌توان بصورت روابط زیر نشان داد:



بعبارت دیگر، مکانیزم سنتز اختراقی در این سیستم شامل دو مرحله است. در مرحله اول، اکسید زیرکونیم و اکسید بور احیاء می‌شوند و در مرحله دوم با تشکیل عناصر زیرکونیم و بور، شرایط برای تشکیل  $ZrB_2$  (که دارای گرمای تشکیل بیشتری نسبت به سایر ترکیبات است)، فراهم می‌گردد. منفی بودن مقادیر انرژی آزاد برای هر دو واکنش فوق، نشان می‌دهد شرایط ترمودینامیکی برای انجام خودبخودی واکنش‌ها فراهم است. همچنین مقدار پایین‌تر انرژی آزاد در واکنش ۲، وجود نیروی محرکه بیشتر در انجام واکنش احیاء اکسید بور را نسبت به احیاء اکسید زیرکونیم نشان می‌دهد.

در نمونه آسیاب نشده، مکانیزم سنتز مشابه مکانیزمی است که قبلاً توسط سایر محققان هم گزارش شده است [۱۳]. در شروع گرمایش، اسید بوریک تجزیه و تبدیل به اکسید بور می‌شود. در ادامه، آلومینوم ذوب شده و سطح مشترک آن با مواد واکنش دهنده افزایش می‌یابد. در مرحله بعد اکسید بور توسط آلومینیم احیا شده و بور و آلومینا تشکیل می‌شود (مطابق واکنش ۲). بطریق مشابه، از احیای اکسید زیرکونیم نیز زیرکونیم و آلومینا به وجود می‌آید. بور و زیرکونیم حاصل در دمای پیک گرمای

(۱۱۱۴ درجه سانتیگراد) واکنش داده و  $ZrB_2$  تشکیل می‌گردد. از آنجایی که  $ZrO_2$  ترکیب نسبتاً پایدار است، پیش‌بینی می‌شود که احیای آن و تشکیل  $ZrB_2$  در یک مرحله اتفاق می‌افتد. در نمونه آسیاب شده حاوی آلومینیم درشت دانه هم مکانیزم تشکیل کامپوزیت مشابه است با این تفاوت که آسیاکاری به مدت ۵ ساعت دمای شروع واکنش را از ۱۱۱۴ درجه سانتیگراد به ۹۷۲ درجه سانتیگراد کاهش داده است. در نمونه آسیاب شده حاوی آلومینیم ریزدانه، دمای شروع واکنش به ۶۵۰ درجه سانتیگراد کاهش یافته و شدت پیک گرمازا بطور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است. فعال‌سازی مکانیکی با افزایش مکان‌های جوانه‌زنی، موجب کاهش اندازه کریستالیت‌ها و تجمع عیوب در ذرات پودر می‌گردد که نتیجه آن افزایش انرژی مواد واکنش دهنده است [۱۷]. وجود عیوب کریستالی، همچنین نفوذ عناصر حل شونده در زمینه را افزایش می‌دهد. از آنجایی که واکنش‌های ترمیت به سطح تماس ذرات وابسته هستند، انتظار می‌رود کاهش اندازه ذرات و در نتیجه افزایش سطح تماس ناشی از آلیاژسازی مکانیکی، منجر به کاهش دمای انجام واکنش گردد. بنابراین، رشد دانه‌ها کاهش یافته و اندازه کریستالیت‌های محصول نهایی با کاهش دمای واکنش، کاهش می‌یابد.

مقایسه نتایج مربوط به نمونه‌های آسیاب شده حاوی آلومینیم درشت دانه و ریز دانه، نشان می‌دهد که در یک زمان آسیاب برابر، محصول بیشتری در نمونه حاوی آلومینیم ریز دانه بوجود آمده است. اثر اندازه ذره هنگامی که واکنش بین دو ماده با دمای ذوب متفاوت انجام می‌شود در دو حالت نفوذی و موئینگی بررسی می‌گردد [۷]. در حالت نفوذی، فرایند نفوذ بین واکنش‌دهنده‌ها کنترل کننده واکنش احتراق است در حالی که در حالت موئینگی، واکنش، توسط سرعت انتشار موئینگی فاز مذاب درون ذرات واکنش دهنده کنترل می‌شود. گزارش شده است که در هنگام استفاده از ذرات ریز، مکانیزم نفوذی غالب است [۷]. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت در نمونه حاوی آلومینیم درشت دانه، مکانیزم موئینگی غالب بوده و در این حالت علت انجام نشدن کامل واکنش، سرعت پایین موئینگی مذاب آلومینیم به درون ذرات  $ZrO_2$  و  $B_2O_3$  است. نکته‌ای که در اینجا باید به آن توجه شود این است که در نمونه حاوی آلومینیم درشت دانه آسیاکاری در زمان ۵ ساعت، قادر به کاهش موثر اندازه ذرات آلومینیم نبوده است و برای تکمیل واکنش و تشکیل محصولات، احتمالاً نیاز به زمان‌های بیشتر آسیاکاری می‌باشد.

نتایج مربوط به نمونه آسیاب شده حاوی آلومینیم ریز دانه نشان می‌دهد که سنتز قبل از ذوب آلومینیم (در حالت جامد) انجام شده است و در این حالت پیک ذوب آلومینیم حذف شده است. مشاهده چنین رفتاری در حین سنتز احتراقی را می‌توان به تشکیل ترکیبات میانی (نظیر  $AlB_{10}$ ،  $Al_8B_2O_5$  و  $AlB_2$  مطابق نتایج پراش پرتو x) در حین فعال‌سازی مرتبط دانست. بعنوان نمونه، طاهرزاده و همکارانش [۸] با بررسی مکانیزم سنتز کامپوزیت  $Al_2O_3-TiB_2$  نشان دادند قبل از ذوب آلومینیم، مقدار قابل توجهی از  $TiO_2$  با Al واکنش داده و ترکیب  $AlTi_3$  تشکیل می‌شود و سپس این دو محصول در دمای پیک گرمازای آخر با هم واکنش داده و  $TiB_2$  تشکیل می‌گردد. دریس و همکارانش [۱۳] نیز تشکیل ترکیبات میانی Al-B حین فعال‌سازی مکانیکی در سنتز کامپوزیت  $Al_2O_3-ZrB_2$  را گزارش کردند. در حقیقت، این محققان معتقدند بر خلاف دیدگاه ترمودینامیکی که در آن ابتدا اکسیدهای فلزی احیا شده و عناصر به وجود آمده مستقیماً واکنش می‌دهند، تشکیل ترکیبات میانی در حین آسیاب، واکنش را به سمت محصول هدایت می‌کنند. از دیدگاه سینتیکی نیز فرایند آسیاکاری سد فعال‌سازی واکنش‌ها را به طور مؤثری کاهش می‌دهد [۱۷]. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که تشکیل پیک شدید گرمازا در دمای ۶۵۰ درجه سانتیگراد در نمونه آسیاب شده



حاوی آلومینیم ریز دانه، منجر به انجام قسمت عمده واکنش شده است. مزیت این تغییر مکانیزم این است که واکنش قبل از تشکیل فاز مذاب و در دماهای پایین صورت گرفته است. در واقع سیستم هم از لحاظ سینتیکی و هم از لحاظ ترمودینامیکی به انجام واکنش در دماهای پایین تر تمایل دارد.

## ۵- نتیجه گیری

در این تحقیق، اثر اندازه ذره آلومینیم و فعال سازی مکانیکی بر سنتز احتراقی کامپوزیت آلومینا-دی بوراید زیرکونیم با استفاده از ترکیب پودری اولیه آلومینیم، اکسید زیرکونیم و اسید بوریک بررسی گردید. نتایج بدست آمده نشان داد مکانیزم سنتز در نمونه آسیاب نشده و آسیاب شده حاوی آلومینیم درشت دانه یکسان است در حالیکه در نمونه آسیاب شده حاوی آلومینیم ریز دانه، مکانیزم سنتز متفاوت بوده و سنتز قبل از ذوب آلومینیم (در حالت جامد) انجام می شود. نتایج آنالیز گرماسنجی افتراقی روبشی هم نشان داد که فعال سازی مکانیکی دمای سنتز را از ۱۱۱۴ درجه سانتیگراد به ۹۷۲ درجه سانتیگراد در نمونه حاوی آلومینیم درشت دانه و به ۶۵۰ درجه سانتیگراد در نمونه حاوی آلومینیم ریزدانه کاهش می دهد.

## مراجع

- [۱] م. کلانتر، سرامیک‌های سازه‌ای دما بالا، انتشارات دانشگاه یزد، نوبت اول، ۱۳۸۷.
- [2] K. Upadhyaya, J. M. Yang, W. P. Hoffman, Am. Ceram. Soc. Bull, 76, 1997, 51-56.
- [3] S. K. Mishra, S. K. Das, V. Sherbacov, Compos. Sci. Technol, 67, 2007, 2447-2453.
- [4] S. Postrch, J. Potschke, J. Eur. Ceram, 20, 2000, 1459-1468.
- [5] L. Takacs, Prog. Mater. Sci, 47, 2002, 355-414.
- [6] S. T. Aruna, A. S. Mukasyan, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci, 12, 2008, 44-50.
- [7] P. Mossino, Ceram. Int, 30, 2004, 311-332.
- [8] R. Taherzadeh Mousavian, S. Sharafi, M.H. Shariat, Int. J. Refract. Metals Hard Mater, 29, 2011, 281-288.
- [9] R. Ebrahimi-Kahrizangi, O. Torabi, J. Alloys Compd, 514, 2012, 54-59.
- [10] Nozari A., Ataie A, Heshmati-Manesh S. "Synthesis and characterization of nanostructured TiB<sub>2</sub> Processed by milling assisted SHS route", Material characterization 73 (2012) 96-103.
- [11] N. Setoudeh, N. J. Welham, J. Alloys Compd, 420, 2006, 225-228.
- [12] Y. F. Yang, H. Y. Wang, R. Y. Zhao, Y. H. Liang, L. Zhan, Q. C. Jiang, J. Alloys Compd, 460, 2008, 276-282.
- [13] M. Jalaly, M. Sh. Bafghi, M. Tamizifar, F. J. Gotor, J. Mater Sci, 48, 2013, 7557-7567.

- [14] L. Deris, S. Sharafi, G. H. Akbari, J. Therm. Anal. Calorim, 115, 2014, 401-407.
- [15] I. J. Melendez, A. Dominguez-Rodriguez, F. Monteverde, C. Melandri, G. Portub, J. Eur. Ceram, 22, 2002, 2543–2549.
- [16] A. K. Khanra, Mater. Res. Bull, 42, 2007, 2224–2229.
- [17] S. K. Mishra, S. K. Das, P. Ramachanndararao, D.YU. Belov, S. Mamyán, Metall Mater Trans A, 34, 2003, 1979-1986.
- [18] الف. عطایی، س. شیبانی، غ. خیاطی، س. اسدی کوهنجان، آلیاژسازی و فعال سازی مکانیکی فناوری تهیه نانومواد، انتشارات جهاد دانشگاهی، ۱۳۸۵.