

بررسی تأثیر سرعت آسیاکاری بر تولید نانوکامپوزیت در جای $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrB}_2$ با استفاده از

روش مکانوشیمیایی

لیلا دریس*^۱ و شهریار شرفی^۲

چکیده

در این پژوهش اثر سرعت آسیاکاری بر سامانه احتراقی $\text{Al/ZrO}_2/\text{H}_3\text{BO}_3$ مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور پودرهای خام اولیه با نسبت‌های استوکیومتری مشخص و نسبت گلوله به پودر ۱:۱۰ با سرعت‌های ۳۵۰، ۴۵۰ و ۵۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۵ ساعت تحت عملیات آسیاکاری قرار گرفتند. همچنین، آنالیز حرارتی افتراقی (DSC) با نرخ گرمایش $40^\circ\text{C}/\text{min}$ بر روی نمونه‌ها انجام شد. بمنظور بررسی فازهای تشکیل شده، آنالیز فازی XRD بر روی نمونه‌ها صورت پذیرفت و نتایج نشان دادند که در سرعت‌های پایین، کامپوزیت مورد نظر تشکیل نشده و تنها برخی از فازهای بین فلزی Al-B ظاهر شده است. همچنین، با افزایش سرعت آسیاکاری احتمال سنتز کامپوزیت در محفظه آسیاب بیشتر خواهد شد. در نمونه آسیا شده با سرعت ۵۰۰ rpm مشاهده شد که پس از ۷ ساعت آسیاکاری سنتز کامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrB}_2$ در محفظه آسیاب، طی یک واکنش انفجاری (به شدت گرمازا) انجام گرفت. ریخت شناسی کامپوزیت سنتز شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی، SEM، بررسی شد که ساختار کاملاً متخلخل را نشان داد. میانگین اندازه دانه‌ها برای دو جزء کامپوزیتی آلومینا و بورید زیرکونیم با استفاده از روش ویلیامسون-هال به ترتیب ۵۸ و ۴۲ نانومتر محاسبه شد.

واژه های کلیدی: بورید زیرکونیم، سنتز مکانوشیمیایی، آنالیز حرارتی افتراقی، کامپوزیت درجا.

۱- کارشناسی ارشد مواد، بخش مهندسی مواد، دانشگاه شهید باهنر کرمان

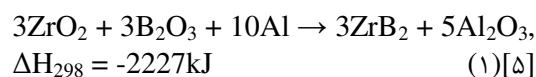
۲- استاد، بخش مهندسی مواد، دانشگاه شهید باهنر کرمان

*- نویسنده مسئول مقاله: leile_mmms@yahoo.com

پیشگفتار

تلفیق ذرات بورید دمای بالا برای بهبود خواص کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. در میان بوریدهای گوناگون، بورید زیرکونیم به دلیل دمای ذوب، سختی و مدول الاستیک بالا، هدایت الکتریکی خوب و مقاومت شیمیایی بسیار خوب در برابر HF ، HCl ، مذاب فلزات غیر آهنی و کربولیت، از اهمیت خاصی برخوردار است [۵-۱]. پراکندن ذرات بورید تیتانیوم در آلومینا خواص مکانیکی مانند استحکام، سختی، چقرمگی شکست، و مقاومت به ضربه، عالی را ایجاد می‌کند [۸-۶]. کامپوزیت بورید تیتانیوم-آلومینا دارای استحکام مکانیکی بالایی است و نتایج مشابهی از افزودن بورید زیرکونیم به آلومینا انتظار می‌رود. البته، افزودن ZrB_2 به دلیل نداشتن ترکیبات بین فازی گوناگون، با وجود چگالی بیش‌تر نسبت به TiB_2 ، مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۹].

به دلیل بالا بودن دمای ذوب این کامپوزیت‌ها، معمولاً از روش‌های درجا در تولید این کامپوزیت‌ها استفاده می‌شود. کامپوزیت در جای $\text{ZrB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ با استفاده از روش سنتز دمای بالای خود پیشرونده، SHS، به وسیله میشرها و همکارانش [۵] با استفاده از پودر آلومینیم، اکسید زیرکونیم و اکسید بور بر اساس واکنش (۱) تولید شده است.



هم‌چنین، این کامپوزیت به وسیله میشرها و همکارانش [۹] به روش SHS همراه با اعمال فشار دینامیکی با موفقیت تولید شده است.

در این مطالعات استفاده از اکسید بور به جای عنصر بور به گونه قابل ملاحظه‌ای باعث صرفه جویی در هزینه‌ها شده است، اما استفاده از اسیدبوریک به جای اکسیدبور نیز جالب به نظر می‌رسد [۲ و ۷-۶]. محصول سنتز سامانه احتراقی $\text{Al/TiO}_2/\text{H}_3\text{BO}_3$ ، نسبت به زمانی که از B_2O_3 استفاده می‌شود دارای تخلخل بیش‌تر، به دلیل تبخیر آب موجود در اسید، است [۳].

روش مکانوشیمیایی (که یکی از روش‌های تولید درجاست) نیز باعث ایجاد روش‌های دمای پایین بدون نیاز

به انحلال و هم‌چنین سنتز در یک مرحله شده است [۱۰]. در واقع، در مورد سامانه‌های متالورژیکی احتمال انحلال عناصر در زمینه وجود دارد، اما در روش‌های مکانوشیمیایی با استفاده از اعمال نیرو به وسیله آسیاب، امکان تولید مواد جدید در اثر واکنش‌های شیمیایی وجود خواهد داشت. معمولاً واکنش‌های خود انتشار در سامانه‌های پودری به شدت گرمازا رخ می‌دهد. فرآیند آسیاکاری باعث تماس بیش‌تر مواد واکنش‌کننده با یک‌دیگر می‌شود، اندازه ساختارهای کریستالی را کاهش می‌دهد و عیوب ساختاری را در ذرات افزایش می‌دهد که روی هم رفته باعث القاء انرژی اضافه به صورت انرژی فصل مشترک و انرژی تنش به سامانه می‌شود [۱۱]. یکی از مزایای روش مکانوشیمیایی نسبت به روش‌های احتراقی این است که در روش احتراقی به دلیل نبود امکان اختلاط ایده‌آل واکنشگرها نمی‌توان انتظار انجام واکنش‌های گرمازا را داشت [۱۲]. هم‌چنین، در روش‌های احتراقی افزایش دمای زیاد سامانه رشد دانه‌ها را در پی خواهد داشت و ساختار را به شدت از حالت نانو دور می‌سازد، اما در روش مکانوشیمیایی، آسیاکاری افزون بر افزایش اختلاط سامانه، اندازه دانه‌ها و حتی ذرات را تا حد چند ده نانومتر کاهش می‌دهد.

از آن‌جا که در اغلب پژوهش‌های صورت گرفته شده در زمینه فعال سازی مکانیکی، به پارامتر زمان آسیاکاری توجه شده و کم‌تر سرعت آسیاکاری مورد بررسی قرار گرفته است، در این پژوهش به اثر سرعت آسیاکاری پرداخته شده است. روی هم رفته، با افزایش سرعت چرخش آسیاب انرژی منتقل شده به پودر افزایش می‌یابد، اما بسته به نوع آسیاب محدودیت‌هایی در انتخاب بیش‌ترین سرعت وجود دارد. هم‌چنین، به دلیل افزایش دما در سرعت‌های بالاتر، باعث تسریع فرآیندهای تغییر فاز شده و در نتیجه تجزیه محلول‌های جامد فوق اشباع یا دیگر فازهای شبه پایدار را به دنبال دارد.

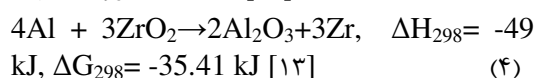
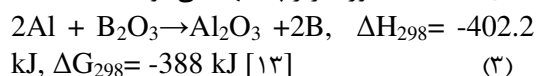
تغییرات ایجاد شده به علت انجام واکنش شیمیایی و یا تغییر ساختار حین آسیای مکانیکی پودر، با آنالیز حرارتی آشکار می‌شود. اساس این روش اندازه‌گیری اختلاف دمای ایجاد شده بین نمونه مورد نظر و نمونه

جریان گاز آرگون خالص بررسی شد. هم‌چنین، اندازه دانه آلومینا و بورید زیرکونیم در نمونه نهایی (S_{32})، با استفاده از روش ویلیامسون- هال و با محاسبه مقدار عرض پیک در نصف ارتفاع به کمک نرم‌افزار Sigma Plot محاسبه شد.

نتایج و بحث

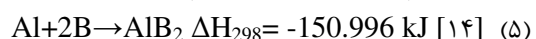
داده‌های ترمودینامیکی

در سامانه پودری $Al/H_3BO_3/ZrO_2$ که پس از خروج آب اسید بوریک به صورت $Al-B_2O_3-ZrO_2$ در می‌آید، فصل مشترک‌هایی بین $Al-ZrO_2$ ، $Al-B_2O_3$ و $ZrO_2-B_2O_3$ به وجود می‌آید. با توجه به داده‌های ترمودینامیکی [۱۳ و ۱۴] و این‌که Al یک عامل احیایی بشمار می‌آید، واکنش‌های احیا اکسیدبور و اکسید زیرکونیم و تغییرات آنتالپی و انرژی آزاد گیبس آن‌ها، در دمای محیط، به صورت زیر پیشنهاد می‌شود.



مقادیر منفی مربوط ΔH و ΔG نشان می‌دهد که هر دو واکنش از نوع واکنش‌های خودبه‌خودی هستند. با توجه به پایداری فاز ZrO_2 و مقدار منفی تر ΔH واکنش (۳) نسبت به (۴)، واکنش (۳) تمایل بیشتری به انجام شدن خواهد داشت.

با وقوع واکنش (۳) و تشکیل بور، به دلیل این‌که تنها ماده فعال در سامانه (که امکان واکنش با بور آزاد شده را دارد) آلومینیم است، واکنش (۵) انجام خواهد شد.

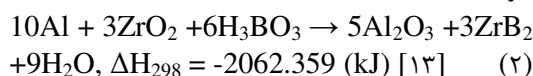


در نتیجه Al ، AlB_2 و ZrO_2 می‌توانند سامانه واکنش سه تایی جدیدی را تشکیل دهند (Al_2O_3) به دلیل پایداری بالا نقشی در واکنش‌ها نخواهد داشت).

افزون بر این، روشن است که اگر یک واکنش، بشدت گرم‌تر باشد، برخورد گلوله‌های آسیا می‌تواند آغازگر یک واکنش تحریک شده مکانیکی خودپیشرونده (MSR^2) باشد. احتراق در سامانه‌های MSR، معمولاً پس از یک

شاهد است، بنابراین هرگونه حرارت جذب یا آزاد شده از نمونه مورد نظر ثبت می‌شود [۱۱].

در این پژوهش تلاش شده است تا با استفاده از ترکیب مواد ارزانی مانند اکسید زیرکونیم (ZrO_2)، آلومینیم (Al) و اسید بوریک (H_3BO_3) (بر اساس واکنش ۲) و با روش سنتز مکانوشیمیایی کامپوزیت $Al_2O_3-ZrB_2$ تهیه شود.



مواد و روش پژوهش

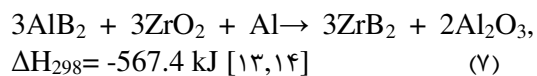
مشخصات مواد بکار رفته در پژوهش در جدول ۱ آورده شده است. مخلوط پودری جهت فعال سازی مکانیکی براساس نسبت استوکیومتری واکنش (۲)، برای تولید کامپوزیت $Al_2O_3-ZrB_2$ تهیه شد. بمنظور کاهش چسبندگی پودرها در هنگام آسیاکاری، مخلوط پودرهای اکسیدزیرکونیم و اسید بوریک به مدت ۳ ساعت در دمای $110^\circ C$ رطوبت زدایی شد. هم‌چنین، به مقدار یک درصد وزنی اتانول به عنوان عامل کنترل کننده فرآیند (PCA^1) هنگام آسیاکاری به مخلوط خشک شده اضافه شد. فرآیند آسیاکاری با سرعت‌های متفاوت (350 ، 450 و 500 دور بر دقیقه) به مدت ۱۵ ساعت به وسیله یک آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای با محفظه فولادی و ترکیبی از گلوله‌های فولادی سخت شده (با قطر 10 و 20 میلی‌متر) و با نسبت گلوله به پودر $10:1$ و تحت اتمسفر آرگون انجام شد. جدول ۲ سرعت و زمان آسیاکاری نمونه‌ها را مشخص می‌کند. هم‌چنین، بمنظور مقایسه نمونه‌ها پیش و پس از آسیاکاری، از یک نمونه آسیانشده استفاده شد. بررسی میکروساختار و آنالیز فازی نمونه‌ها به ترتیب به وسیله میکروسکوپ الکترونی (SEM) Camscan مدل MV2300 و دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل X'Pert (با تابش تک موج $Cu \text{ } K\alpha$ با طول موج 1.5402 \AA) انجام شد. تغییرات گرمایی نمونه‌های مورد مطالعه، در طول گرمایش از دمای محیط تا دمای 1200 درجه سانتی‌گراد با استفاده از یک کالریمتر Netzsch STA 409 با نرخ گرمایش $40^\circ C/min$ و در شرایط

² Mechanically -induced self-Sustaining Reactions

¹ Process Control Agent

ترمودینامیکی، نتایج آنالیز فاز XRD و هم‌چنین، به دلیل پایداری ترمودینامیکی بیش‌تر ZrB_2 نسبت به ترکیبات Al-Zr و Al-B [۹]، می‌توان این پیک را مربوط به تشکیل ZrB_2 دانست. در واقع، به نظر می‌رسد که تمام واکنش‌های احیایی هم‌زمان صورت می‌گیرد. باید توجه شود که به طور قطع، گرمایش مخلوط پودری اولیه، منجر به واکنش‌های گرم‌زای دیگر نیز می‌شود که به دلیل نرخ بالای گرمایش ($40^\circ\text{C}/\text{min}$) و هم‌چنین، میزان کم گرمای آزاد شده از این واکنش‌ها (به دلیل پیشرفت ناچیز واکنش)، در گراف رسم شده توسط دستگاه نمایان نشده است.

به طور جمع‌بندی شده می‌توان بیان داشت که در طی گرمایش ابتدا رطوبت از سامانه خارج شده و اسید بوریک به اکسید بور تبدیل می‌شود. در ادامه اکسید بور به وسیله عامل احیایی، Al ، واکنش داده، بور آزاد شده و Al_2O_3 حاصل می‌شود. از سوی دیگر، بخشی از آلومینیم همراه با بور ترکیباتی مانند AlB_2 تولید می‌کند. در پایان طی واکنش کلی (۷) ZrB_2 سنتز می‌شود. البته، امکان دارد مقدار جزئی از ZrO_2 در طول گرمایش احیا شود، ولی روی هم رفته، ZrB_2 در مرحله آخر سنتز می‌شود.

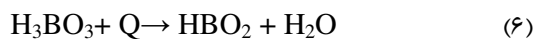


همان گونه که در شکل ۲ نشان داده شده است، روی هم رفته، پیک‌های آشکار شده در الگوی XRD نمونه‌های آسیاشده به مدت ۱۵ ساعت و با سرعت‌های ۳۵۰ و ۴۵۰، اغلب همان پیک مواد واکنش‌دهنده هستند. در الگوها اثری از احیای ZrO_2 به وسیله Al دیده نمی‌شود. شدت پیک‌های مربوط به اسید بوریک به دلیل رطوبت زدایی و هم‌چنین، تشکیل AlB_2 ، قاعدتاً کاهش می‌یابد، اما به دلیل همپوشانی این پیک‌ها با پیک‌های مربوط به اکسیدزیرکونیم به روشنی قابل پیگیری نیستند. با مقایسه الگوی XRD این نمونه‌ها، دیده می‌شود که تقریباً در تمام زوایای تفرق، پیک‌های نمونه S_2 در پایین‌ترین سطح، و پیک‌های نمونه S_1 در بالاترین سطح قرار دارد، به جز در مورد پیکی که در محل زاویه ۴۵ درجه نمایان شده است. در این زاویه شدت پیک نمونه S_2 افزایش داشته، که مربوط به تشکیل AlB_2

زمان فعال‌سازی معین رخ می‌دهد که در طول آن مخلوط پودری به دلیل آسیاکاری، دچار تغییرات فیزیکی و شیمیایی شده و به یک حالت بحرانی می‌رسد [۷]. این زمان فعال‌سازی به گونه عمده، به مقدار گرم‌زایی فرآیند، شرایط آسیاکاری و خواص مکانیکی مواد اولیه وابسته است. نشان داده شده است [۱۱] که یک واکنش زمانی می‌تواند به صورت MSR انتشار یابد که نسبت گرمای واکنش به ظرفیت گرمایی محصولات، $\Delta H/C$ ، در دمای محیط بالاتر از 2000K باشد. محاسبه برای سامانه $\text{Al/B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ بر اساس واکنش (۱) نشان می‌دهد که مقدار $\Delta H/C$ حدود $4122,4\text{K}$ است. بنابراین، انجام واکنش MSR در هنگام آسیاکاری در یک مخلوط $\text{Al/H}_3\text{BO}_3/\text{ZrO}_2$ ، با نسبت استوکیومتری واکنش (۲)، قابل پیش‌بینی است.

تحلیل نتایج آنالیزهای DSC، XRD و SEM

منحنی TG/DSC نشان داده شده در شکل ۱a برای فهم استحاله‌هایی که در سامانه $\text{Al/H}_3\text{BO}_3/\text{ZrO}_2$ رخ می‌دهد، استفاده شده است. همان گونه که دیده می‌شود، منحنی TG تا حدود دمای 400°C روند کاهشی دارد که بیش‌تر به از دست دادن آب جذب شده به وسیله سامانه نسبت داده می‌شود [۷]. در منحنی DSC سه پیک گرماگیر در دماهای ۱۹۰، ۲۲۳ و 661°C درجه سانتی‌گراد و یک پیک گرم‌زای در دمای حدود 1113°C رؤیت‌پذیر است. دمای ذوب اسید بوریک که از آن به عنوان دمای استحاله به حالت HBO_2 یاد شده، حدود 168°C می‌باشد که نشان می‌دهد پیک گرماگیر نخست مربوط به دهیدراته شدن اسیدبوریک است، واکنش (۶).



متابوریک اسید، HBO_2 ، یک ماده سفید رنگ با ساختار کریستالی مکعبی است و دمای ذوب آن حدود 236°C است [۷]. از این رو، می‌توان نتیجه گرفت که دومین پیک گرماگیر مربوط به ذوب HBO_2 است. افزون بر این، نتایج آنالیز حرارتی اسیدبوریک خالص نیز پیک‌هایی در همین محدوده نشان داده است که این موضوع را تأیید می‌کند. پیک گرماگیر سوم نیز مربوط به ذوب آلومینیم فلزی است. با توجه به داده‌های

شدن بیش‌تر، در سرعت‌های بالا ندارد. در واقع ریزساختار نمونه‌های S_1 و S_2 تفاوت چندانی را نشان نمی‌دهد. همان‌گونه که اشاره شد، احتراق در سامانه‌های MSR، معمولاً پس از یک زمان فعال سازی معین رخ می‌دهد که در طول آن مخلوط پودری، به دلیل آسیاکاری، دچار تغییرات فیزیکی و شیمیایی شده و به یک حالت بحرانی می‌رسد [۷]. برای سامانه پودری این پژوهش با استفاده از آسیاکاری با سرعت ۵۰۰ rpm، زمان رسیدن به حالت بحرانی ۷ ساعت بود. به دلیل عدم استفاده از آسیایی که توانایی ثبت دما را دارا باشد، این زمان به گونه اتفاقی و به دلیل حضور در محل بدست آمده است (با استفاده از ثبت دما حین آسیاکاری، زمان بحرانی، زمان پیش از افزایش ناگهانی دماست). از آن‌جا که اغلب بلافاصله پس از فرآیند خود احتراقی، واکنش کامل نشده است، برای تکمیل واکنش، آسیا کاری تا زمان ۱۵ ساعت ادامه یافت. تصویر SEM تهیه شده از نمونه آسیاشده به مدت ۷ ساعت، شکل ۵a، که اثر جوش خوردن ذرات در آن به وضوح دیده می‌شود، دلیلی بر انجام واکنش به صورت MSR و هم‌چنین، بالا رفتن شدید دماست. تخلخل دیده شده نیز ناشی از خروج رطوبت از سامانه است.

شکل ۶ به خوبی با مراحل پیشرفت واکنش‌های MSR مطابقت نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با وجود رخداد واکنش MSR، هنوز مقادیری از مواد اولیه در سامانه باقی مانده، که به احتمال زیاد، نیاز به زمان‌های بالاتر آسیاکاری (مرحله سوم واکنش MSR (شکل ۷) و استفاده از مقادیر بیش‌تر آلومینیم و اسید بوریک است. با توجه به شکل ۸ به روشنی مشاهده می‌شود که پراش اشعه ایکس در نمونه آسیاشده به مدت ۷ ساعت، در زوایای کم‌تری تفرق یافته است. این واقعه را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که: به دلیل گرمای بسیار زیادی که در اثر واکنش MSR آزاد می‌شود، ذرات پودری مورد نوعی فرآیند شبه بازبایی و آنیل قرار می‌گیرند [۱۰]. دریافت این گرما به وسیله مخلوط پودری موجب آزاد شدن تنش ذخیره شده در ذرات می‌گردد. در مقابل، هنگامی که آسیاکاری به اندازه کافی ادامه می‌یابد، محصولات پس از تشکیل، تحت انرژی مکانیکی قرار گرفته و تنش زیادی در آن‌ها ذخیره می‌شود. افزون بر آزاد شدن تنش و آنیلینگ

است. از سوی دیگر، کاهش شدت پیک‌های مربوط به Al در نمونه S_2 نیز، تأییدی بر تشکیل AIB_2 است. با توجه به شکل ۱b-c مشاهده می‌شود که با افزایش سرعت آسیاکاری، دما و شدت پیک گرمای آشکار شده به گونه قابل توجهی تغییر کرده است. از نظر ترمودینامیکی و سینتیکی، فرآیند آسیاکاری، سد فعال سازی واکنش‌ها را به گونه‌ای مؤثر کاهش می‌دهد [۱۱]. در منحنی نمونه‌های S_1 و S_2 تنها یک پیک گرمای تیز، به ترتیب در ۶۲۱ و ۶۴۴ °C آشکار شده است. با توجه به آنالیز فازی تهیه شده از نمونه S_1 پس از گرمایش (شکل ۳)، این پیک قطعاً مربوط به سنتز کامپوزیت $Al_2O_3-ZrB_2$ است. این امر حاکی از آن است که آسیاکاری با سرعت ۳۵۰ rpm به گونه جدی بر مکانیزم سنتز احتراقی اثرگذار بوده، اما کامپوزیت مورد نظر در هنگام آسیاکاری تشکیل نشده است. دمای شروع احتراق، در واقع دمای آغاز افت منحنی است، مشاهده می‌شود که این دما (حدود ۶۰۰ °C) کم‌تر از دمای ذوب آلومینیم (۶۶۰ °C) است. از این‌رو تمام واکنش‌هایی که منجر به تشکیل کامپوزیت می‌شود، در یک مرحله و پیش از دمای ذوب Al رخ می‌دهد. این تغییر در مکانیزم واکنش به دلیل وقوع واکنش (۳)، آزاد شدن مقدار قابل ملاحظه‌ای گرما از تشکیل Al_2O_3 (مؤثر در تأمین انرژی فعال‌سازی سایر واکنش‌ها) و تشکیل مقدار قابل توجه AIB_2 طی آسیاکاری است. افزایش سرعت آسیاکاری به ۴۵۰ rpm، با وجود کاهش دمای شروع احتراق (نسبت به حالت آسیانشده) به حدود ۶۴۰ °C و هم‌چنین، تغییر مکانیزم واکنش به حالتی مشابه با حالت آسیاکاری ۳۵۰ rpm، افزایش اندکی در دمای پیک گرمای آشکار و کاهش در شدت پیک را نشان می‌دهد. در این باره می‌توان گفت، به سبب پیشرفت برخی واکنش‌ها در محفظه آسیاب و تشکیل محصولات مانند Al_2O_3 و در نتیجه کاهش نسبت $\Delta H/C$ از میل احتراقی سامانه کاسته شده است. افزون بر این، اضافه شدن یک محصول خنثی به سامانه باعث کاهش سطح تماس مؤثر بین سایر واکنش‌گرها شده و نرخ وقوع واکنش کاهش می‌یابد. بررسی تصاویر SEM نمونه S_2 ، شکل (۴b)، نشان می‌دهد که افزایش دمای احتراق در این نمونه ارتباطی به تغییر ریخت‌شناسی پودرها و یا آگلومره

نتیجه گیری

- امکان ساخت کامپوزیت در جای $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrB}_2$ با استفاده از روش آسیاکاری مکانیکی بررسی شد و در نتیجه، این کامپوزیت طی یک واکنش انفجاری (به شدت گرمازا) در محفظه آسیاب تولید شد.
- امکان ساخت کامپوزیت در جای $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrB}_2$ با استفاده از اسید بوریک به جای اکسید بور وجود دارد.
- نتایج آنالیزهای حرارتی DSC و فازی XRD نشان داد که آسیاکاری با سرعت‌های ۳۵۰ rpm و بالاتر، باعث تغییر مکانیزم واکنش‌های گرمازا شده و واکنش‌ها پیش از ذوب Al رخ می‌دهد. در واقع واکنش‌های رخ داده در سامانه به واکنش‌های حالت جامد تبدیل می‌شوند، اما به هرحال کامپوزیت در محفظه آسیاب تشکیل نمی‌شود.
- آسیاکاری با شدت بیش‌تر امکان تولید کامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrB}_2$ را در زمانی کم‌تر فراهم می‌کند. به دلیل افزایش میزان ناخالصی‌ها ی آهنی در سرعت‌های بالاتر، که ناشی از کنده شدن ذرات آهنی از محفظه آسیاب است، استفاده از محفظه و گلوله‌های از جنس آلومینا و یا زیرکونیا محصولی با خلوص بالاتر ایجاد می‌کند.

عیوب تشکیل شده فراوان نیز موجب جابه‌جایی پیک‌های پراش یافته در الگوی پراش می‌شود.

هم‌چنین، به نظر می‌رسد که استفاده از آسیاب‌های راندمان بیش‌تر امکان تولید کامپوزیت را در زمان‌های فعال‌سازی کم‌تر فراهم کند. نکته جالب توجه این است که پس از رخداد سنتز در محفظه و ادامه آسیاکاری، اکسید زیرکونیم باقی‌مانده از فاز دمای پایین مونوکلینک، به فاز تتراگونال که در دماهای بالا پایدار است، تبدیل شده است. دلیل استحاله رخ داده را می‌توان ریز شدن اندازه ذرات اکسید زیرکونیم و افزایش دما در اثر آسیاکاری شدید دانست.

محاسبه میانگین اندازه دانه‌های آلومینا و بوریدزیرکونیم در نمونه S_{32} ، مقادیر ۵۸ و ۴۲ نانو متر محاسبه شده است. هم‌چنین، شکل ۹ نشان می‌دهد که افزون بر اندازه دانه‌ها، میانگین اندازه ذرات نیز به زیر میکرون کاهش یافته است (کلوخه‌های مشاهده شده در تصویر ناشی از به هم چسبیدن ذرات ریزتر است).

هم‌چنین، مقایسه منحنی TG/DSC نمونه آسیاشده با سرعت ۵۰۰ rpm (شکل (d)) با سایر منحنی‌ها به روشنی نشان می‌دهد که در این منحنی هیچ پیک گرمازایی وجود ندارد. در واقع، این مسئله بیان می‌کند که واکنش‌های ممکن در این محدوده دمایی ($1200\text{-}2500^\circ\text{C}$) در محفظه آسیاب رخ داده و کامپوزیت $\text{ZrB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ به روش مکانوشیمیایی سنتز شده است.

Ceramic Composite”, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 29, pp. 1485–1492, 2009.

4- N. Setoudeh and N.J. Welham, “Formation of Zirconium Diboride (ZrB_2) by Room Temperature Mechanochemical Reaction Between ZrO_2 , B_2O_3 and Mg”, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 420, pp. 225–228, 2006.

5- S.K. Mishra (Pathak), S.K. Das, P. Ramachandrarao, D.YU Belov, and S. Mamyran, “Synthesis of Zirconium Diboride-Alumina Composite by the Self-Propagating, High-Temperature Synthesis Process”, Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 34A, September 2003.

References

- 1- G.J. Zhang, M. Ando, JF. Yang, T. Ohji and S. Kanzaki, “Boron Carbide and Nitride as Reactant for In Situ Synthesis of Boride- Containing Ceramic Composites”, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 24, pp. 171-178, 2004.
- 2- R. Taherzadeh Mousavian, S. Sharafi, M.R. Roshan and M.H. Shariat, “Effect of Mechanical Activation of Reagents’ Mixture on the High- Temperature Synthesis of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$ Composite Powder”, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, V104-Num 3,2011, 1063-1070.
- 3- W. Deqing, “Effects of Additives on Combustion Synthesis of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$

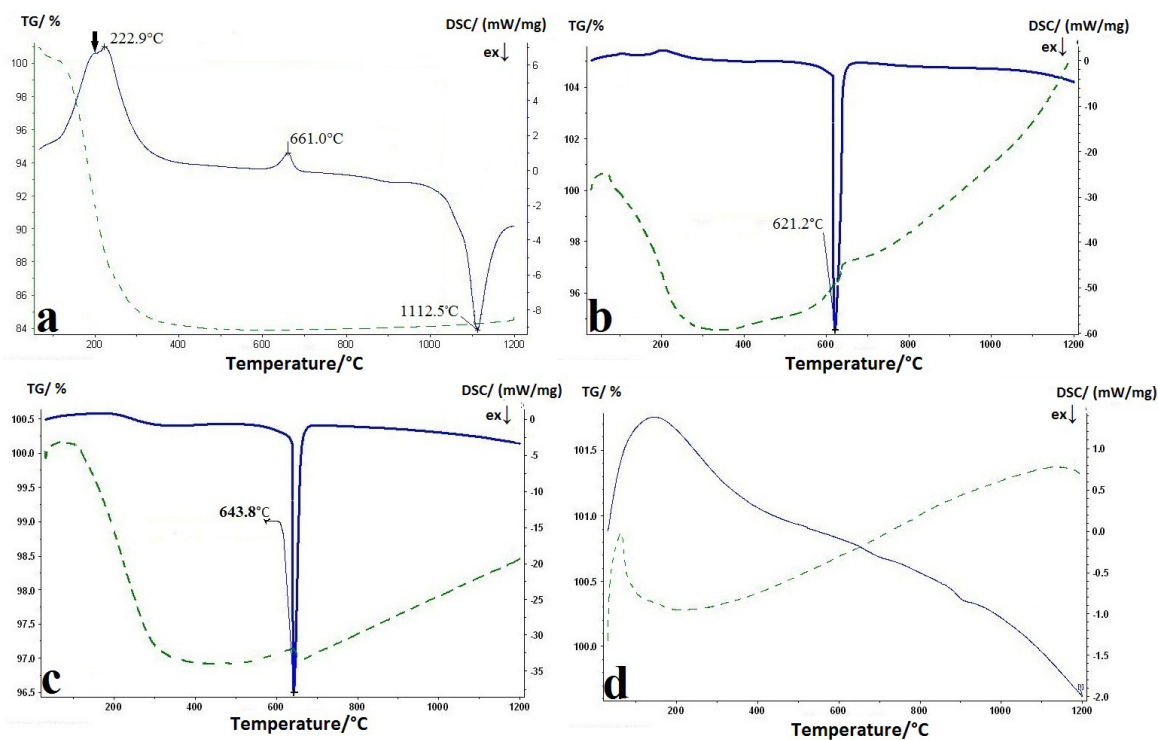
- 6- R. Taherzadeh Mousavian, S. Sharafi and M.H. Shariat, "Microwave-Assisted Combustion Synthesis in a Mechanically activated Al-TiO₂-H₃BO₃ System", Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 29, pp. 281-288, 2011.
- 7- M.A. Khaghani-Dehaghani, R. Ebrahimi-Kahrizsangi, N. Setoudeh and B. Nasiri-Tabrizi, "Mechanochemical Synthesis of Al₂O₃-TiB₂ Nanocomposite Powder from Al-TiO₂-H₃BO₃ Mixture", Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 29, pp. 244-249, 2011.
- 8- Yeh CL and Li RF. "Formation of TiB₂-Al₂O₃ and NbB₂-Al₂O₃ Composites by Combustion Synthesis Involving Thermite Reactions". Chemical Engineering journal, Vol. 147, pp. 405-411, 2009.
- 9- S.K. Mishra, S.K. Das and V. Sherbacov, "Fabrication of Al₂O₃- ZrB₂ in Situ Composite by SHS Dynamic Compaction: A Novel Approach", Composites Science and Technology, 67, pp. 2447-2453, 2007.
- 10- P. McCormick and F. Froes, "The Fundamentals of Mechanochemical Processing", JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, Vol. 50(11), pp. 61-65, 1998.
- ۱۱- ا. عطایی، س. شیبانی، غ. خیاطی و س. اسدی کوهنجان، آلیاژسازی و فعال سازی مکانیکی، فناوری تهیه نانومواد، ۱۳۸۵، تهران، انتشارات جهاد دانشگاهی واحد تهران.
- ۱۲- ر. طاهرزاده موسویان، م. روشن، ش. شرفی و م. شریعت، "ساخت کامپوزیت سرامیکی Al₂O₃-TiB₂ با مقدار تخلخل و اعوجاج پایین به روش سنتز احتراقی و بدون اعمال فشار،" مجله مواد نوین، جلد ۳، شماره ۲، ص ۱۲-۱، زمستان ۱۳۹۱.
- 13- M.W. Chase Jr., C.A. Davies, J.R. Downey Jr., D.J. Frurip, R.A. McDonald, A.N. Syverud, JANAF Thermochemical Tables (3rd ed.), 1985.
- 14- N. Ooi, J. B. Adams and U. Singiseti, "Reaction Enthalpies as Selection Criteria for Tribological Cotings", Physica Status Solidi (b) 239 No. 1, pp. 44-47, 2003.
- ۱۵- غفار محمدی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شهید باهنر کرمان، ۱۳۸۹.

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه.

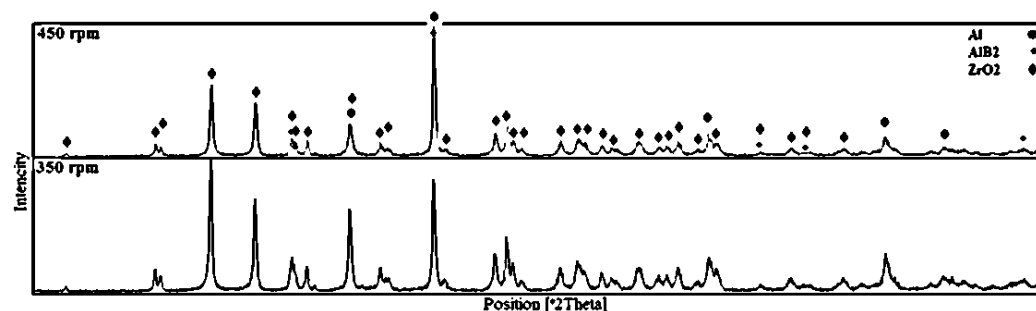
پودر	میانگین اندازه دانه (میکرون)	خلوص (%)
Al	۱۰۰-۲۰۰	۹۷/۵
ZrO ₂	۵	۹۹
H ₃ BO ₃	۱۰۰	۹۹

جدول ۲- نامگذاری نمونه‌ها.

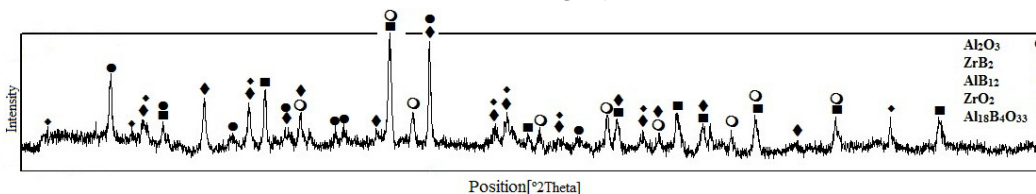
نمونه	سرعت آسیاکاری (دور بر دقیقه)	زمان آسیاکاری (ساعت)
S ₁	۳۵۰	۱۵
S ₂	۴۵۰	۱۵
S ₃₁	۵۰۰	۷
S ₃₂	۵۰۰	۱۵



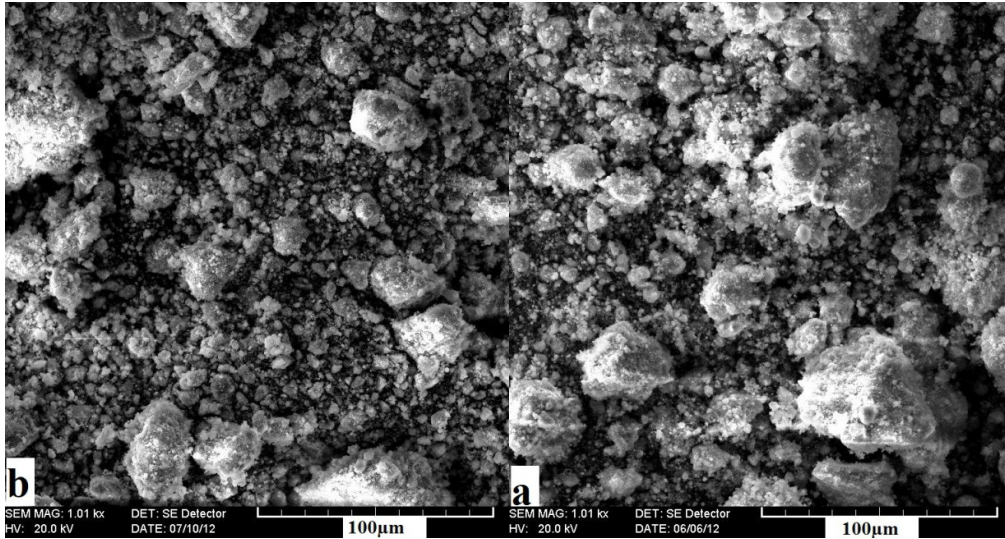
شکل ۱- نمودار TG/DSC نمونه‌های: (a) آسیانشده، و آسیاشده به مدت ۱۵ ساعت و با سرعت‌های: (b) ۳۵۰ rpm، (c) ۴۵۰ rpm و (d) ۵۰۰ rpm.



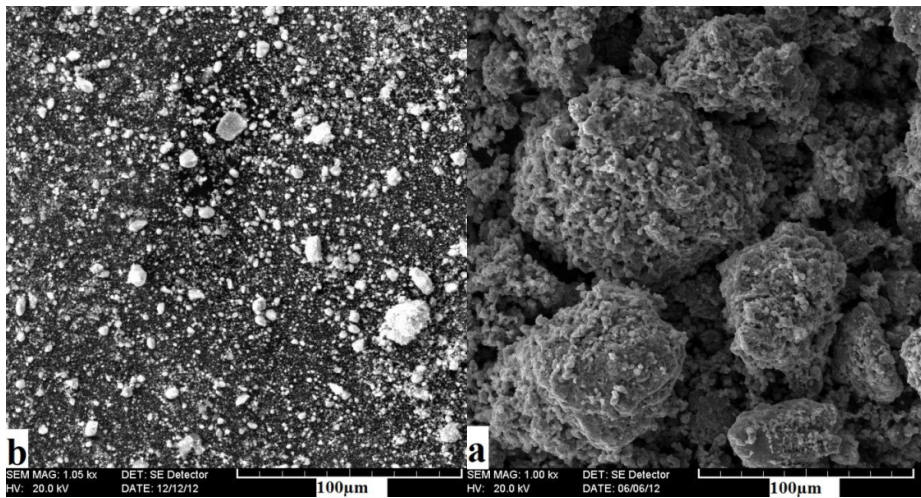
شکل ۲- الگوی پراش اشعه X مربوط به نمونه‌های S_1 و S_2 .



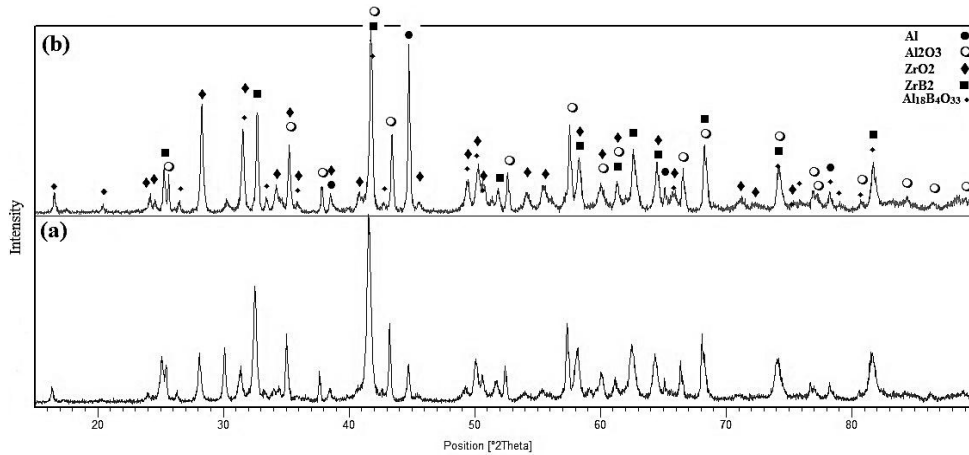
شکل ۳- الگوی پراش اشعه X مربوط به نمونه S_1 پس از حرارت دادن در گرماسنج.



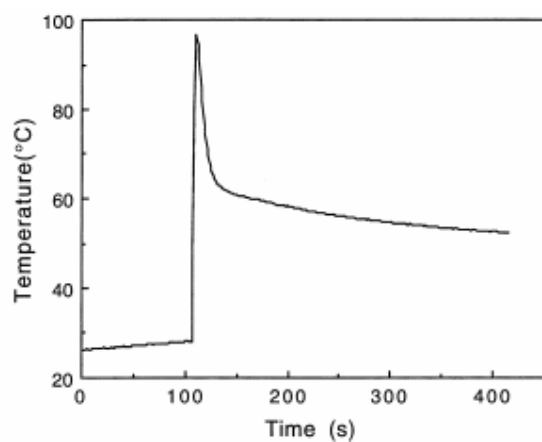
شکل ۴- تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های: (a) S₁ و (b) S₂.



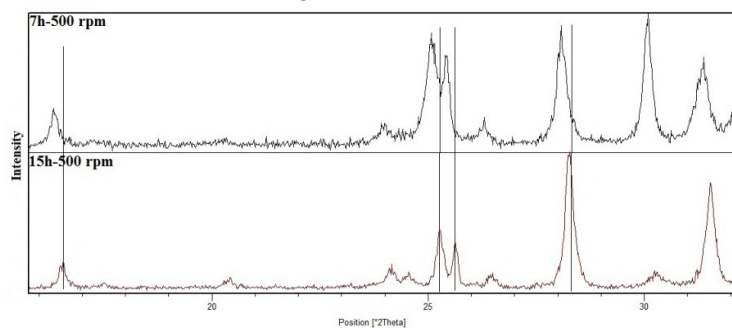
شکل ۵- تصاویر SEM نمونه (a) S₃₁ و (b) همان نمونه پس از آسیاکاری تا ۱۵ ساعت (S₃₂).



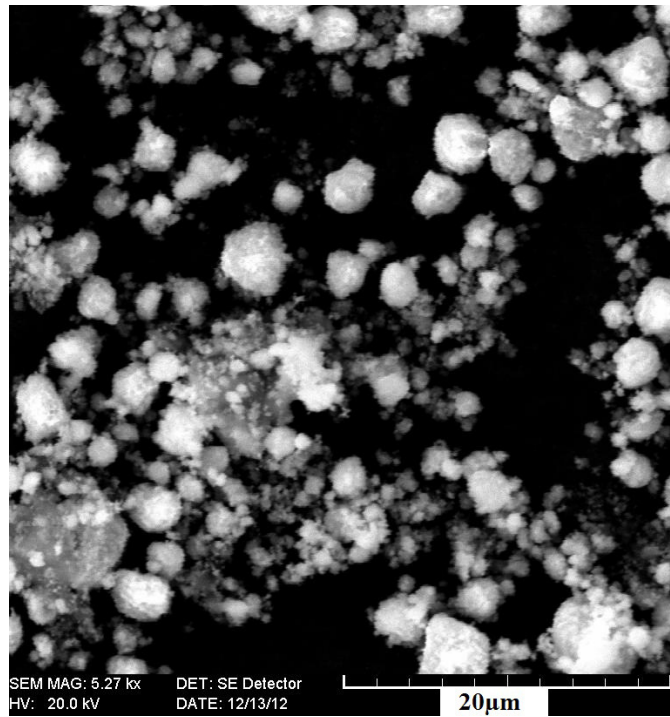
شکل ۶- الگوی پراش اشعه X مربوط به: (a) نمونه S₃₁ و (b) S₃₂.



شکل ۷- تغییرات دمای محفظه آسیا حین فرآیندهای MSR [۱۱].



شکل ۸- اثر آسیاکاری بر موقعیت قرارگیری پیکها، پس از رخداد واکنش گرمازا در نمونه آسیاشده با سرعت ۵۰۰ rpm



شکل ۹- تصویر SEM پودر کامپوزیتی تولید شده.

